



HAL
open science

Développement d'une filière de production de bio-GNV à partir de biogaz agricole à l'échelle individuelle

Laura Sarperi

► **To cite this version:**

Laura Sarperi. Développement d'une filière de production de bio-GNV à partir de biogaz agricole à l'échelle individuelle. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2014. Français. NNT : 2014EMNA0169 . tel-01077969

HAL Id: tel-01077969

<https://theses.hal.science/tel-01077969>

Submitted on 27 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Laura SARPERI

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : *Science pour l'Ingénieur, Géoscience, Architecture (SPIGA)*

Discipline : *Energétique, Génie des procédés (Section CNU 62)*

Spécialité : *Génie des procédés et de l'environnement*

Unité de recherche : *GEPEA – UMRS CNRS 6144 – Ecole des Mines de Nantes*

Soutenu le 28 mai 2014

Thèse N° 2014 EMNA 0169

Développement d'une filière de production de bio-GNV à partir de biogaz agricole à l'échelle individuelle

JURY

Rapporteurs : **Patrick GERMAIN**, *Professeur, LGIE, INSA de Lyon*
Johan JACQUEMIN, *Lecturer in Chemical Engineering, Queen's University Belfast*

Examineurs : **Jack LEGRAND**, *Professeur, GEPEA, Université de Nantes*
Jean-Louis FANLO, *Professeur, LGEI, Ecoles des Mines d'Alès*

Invités : **Laurence LE COQ**, *Professeure, Ecole des Mines de Nantes*
Anthony KERIHUEL, *PDG, S3d*

Directeur de Thèse : **Albert SUBRENAT**, *Maître Assistant - HDR, GEPEA, Ecole des Mines de Nantes*

Encadrant de Thèse : **Florent CHAZARENC**, *Maître Assistant - HDR, GEPEA, Ecole des Mines de Nantes*

Remerciements

En premier lieu, je tiens tout naturellement à remercier la société S3d et l'Ecole des Mines de Nantes sans qui ces travaux de thèse n'auraient jamais vu le jour. Je m'adresse plus particulièrement à Albert Subrenat et Florent Chazarenc, respectivement directeur et encadrant de cette thèse. Tous deux ont su me laisser l'autonomie dont j'avais besoin pour m'approprier ces travaux de recherche tout en restant disponible en cas de besoin. Leurs conseils et leur expérience ont bien souvent contribué à me redonner confiance en mon travail.

Mes remerciements vont ensuite à Patrick Germain et Johan Jacquemin qui ont accepté de juger mon travail en qualité de rapporteurs. Les professeurs Jack Legrand, Jean-Louis Fanlo et Laurence Le Coq trouveront également ici l'expression de ma gratitude pour leur présence dans le jury.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Je veux bien sûr parler des techniciens du laboratoire, François Xavier Blanchet, Eric Chevrel et Yvan Gouriou et des secrétaires Dominique Briand et Marie Laure Lefèvre. Je pense également à tous mes collègues, nouveaux et anciens thésards : Audrey, Vaness', Sary, Olivier, Ernesto, Shiva, Cristian (avec une mention spéciale pour la visite guidée sarde), Charlotte, Luisa, Nadine, Nadia, Fred, Djihad, Kevin, Ivan, et José. Mais cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans le soutien de mes deux ex-collègues de bureau Carolina et Younes qui m'ont particulièrement manqué ces derniers mois. Merci à vous deux pour tous les fous rires, les cafés crème (Merci à Carole et Véro de la cafeteria pour ça) et les pauses clopes que l'ont a eu ensemble.

Et puis, il y a les collègues de S3d bien sûr qui après 4 années sont devenus des amis. Merci à Paul, Audrey, Germain, François, Anthony et David et je vous dis « POWER ». Mais j'accorde une mention spéciale à Erell et Adrien avec qui j'ai partagé bien plus que des problèmes de fichiers Excel.

Je ne saurais oublier ma famille sans laquelle je ne serai pas arrivée jusque là et qui a largement contribué à faire de moi celle que je suis aujourd'hui. Merci à tous mes amis qui ont su sans vraiment le savoir me soutenir dans les moments de doute. Je réserve d'ailleurs une spéciale dédicace à mes amies les plus proches Lulu, Cora, Clem, Laure, Mag et Gino qui

me manquent tous les jours de plus en plus.

Enfin, c'est avec un gros pincement au cœur que je conclus ces remerciements par le plus important des soutiens que j'ai eu ces dernières années. Je pense bien sûr à Julien avec qui je partage ma vie depuis 8 ans. Je te remercie pour tout : d'être ce pilier dans ma vie, de m'avoir supporté dans les bons comme dans les mauvais moments (surtout les mauvais) et de m'avoir toujours soutenue ...

Résumé et mots-clés

L'objectif de cette thèse sous contrat cifre entre la société S3d et l'Ecole des Mines de Nantes a été de développer une solution innovante et rentable de production de bio-GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) à l'échelle d'une exploitation agricole. Les solutions testées pour capter le CO₂ et l'H₂S se sont respectivement basées sur les réactions de carbonatation accélérée et la sulfuration du fer sur matériaux alcalins. Pour cela, un co-produits industriels à faible valeur ajoutée a été identifié : les laitiers sidérurgiques issus de four de conversion à oxygène (laitiers BOF pour Basic Oxygen Furnace). Des essais ont été menés à l'échelle du laboratoire sur le CO₂ et l'H₂S en réacteurs statiques puis en colonne dynamique. L'étude de la carbonatation accélérée du CO₂ sur les laitiers BOF et la chaux a permis d'estimer les capacités de capture du CO₂ à 49 g_{CO2}/kg_{BOF} pour les BOF contre 265,4 g_{CO2}/kg_{chaux} pour la chaux. La sulfuration des laitiers par H₂S a conduit à une capacité de capture de $7,0 \pm 1,0$ g_{H2S}/kg_{BOF}. Suite à ces résultats, la faisabilité technique a été évaluée sur un biogaz réel produit sur une exploitation agricole vendéenne. Des tests sur site dans une colonne garnie de 200 g de laitiers en lit fixe pendant 46 jours ont permis de valider la faisabilité de la désulfuration par les laitiers BOF en conditions réelles. Cependant, les réflexions menées sur la carbonatation du CO₂ ont conduit à l'introduction d'une solution alternative à savoir la filtration membranaire. Enfin, le bilan économique sur la filière complète a montré que la rentabilité de cette unité était contrainte par un investissement de 75 000 € subventionné à 30% et la consommation d'au moins 6 pleins/semaine.

Mots- clés : Biogaz, Carbonatation accélérée, Sulfuration du fer, Laitiers sidérurgiques, Bio-GNV

Abstract and keywords

Bio-NGV (bio- Natural Gas for Vehicles) is a bio-fuel based on the biogas in which components such as CO₂ and H₂S are removed. But the economical feasibility of available and commercial technologies to perform these removals is limited to 80 Nm³/h of treated biogas. Regarding farm scale biogas plant, fuel needs of 1 fill-up per day would represent the treatment of only 1 Nm³/h of raw biogas. The aim of our work was to develop a solution economically adapted to farm scale to produce bio-NGV from biogas. An alternative and low cost material, BOF slag (Basic Oxygen Furnace slag), was then identified to perform CO₂ removal by accelerated carbonation and H₂S removal by iron sulfidation. The accelerated carbonation feasibility was evaluated in batch and dynamic reactors under laboratory conditions. But, removal capacities obtained were insufficient to be used under real conditions. Lime was then tested and CO₂ removal capacities observed were higher than BOF slag ones but still insufficient. Iron sulfidation by H₂S was also tested under laboratory conditions. Batch reactor and dynamic column investigations led to an interesting H₂S removal capacity of 7,0 . 1,0 g_{H₂S}/kg_{BOF}. Based on this result, performances were also validated under real conditions on the biogas produced on site field. According to the whole experimental data, the complete process of bio-NGV production was designed including the H₂S removal performed by BOF slag, CO₂ removal achieved in two membranes and the 200 bars compression. Finally, the overall economical balance has showed that a total investment of 75 000 € with a subsidy rates of 30% and a weekly fuel consumption between 6 and 28 fill-up/week will lead to a profitable project.

Key-words: Biogas, Accelerated carbonation, Iron sulfidation, steel slag, Bio-NGV

Tables des matières

<u>REMERCIEMENTS.....</u>	<u>3</u>
<u>RÉSUMÉ ET MOTS-CLÉS</u>	<u>5</u>
<u>ABSTRACT AND KEYWORDS.....</u>	<u>6</u>
<u>TABLES DES MATIÈRES</u>	<u>7</u>
<u>PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES</u>	<u>13</u>
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	<u>15</u>
<u>LISTE DES FIGURES.....</u>	<u>19</u>
<u>LISTE DES ANNEXES</u>	<u>24</u>
<u>NOMENCLATURE</u>	<u>26</u>
<u>ABBREVIATIONS</u>	<u>28</u>
<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	<u>30</u>
1. CONTEXTE ET ENJEUX	30
2. UNE PROBLÉMATIQUE CONCRÈTE	34
<u>CHAPITRE 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>38</u>
1. LE BIOGAZ, UNE RESSOURCE ET DES BESOINS	39

1.1. LE BIOGAZ : UNE ÉNERGIE ISSUE DES DÉCHETS	39
1.1.1 La production biologique du biogaz	39
1.1.2 Les modes de production du biogaz	40
1.1.3 De la biomasse au biogaz : qualité et quantité	41
1.2. LA PRODUCTION D'ÉNERGIE À PARTIR DU BIOGAZ	43
1.2.1 La valeur énergétique du biogaz	43
1.2.2 Les voies de valorisation du biogaz	45
1.3. LA PRODUCTION DE BIO-GNV : LES TRAITEMENTS NÉCESSAIRES ET LES SOLUTIONS TECHNIQUES	48
1.3.1 L'enrichissement en méthane du biogaz pour la production de bio-GNV	49
1.3.2 La désulfuration du biogaz	52
1.4. CONCLUSION	56
1.4.1 Bilan technico-économique sur les solutions d'enrichissement	56
1.4.2 Bilan technico-économique sur les solutions de désulfuration	60
2. L'ENRICHISSEMENT DU BIOGAZ PAR CARBONATATION ACCÉLÉRÉE DU CO₂ SUR MATÉRIAUX ALCALINS	62
2.1. LE MÉCANISME RÉACTIONNEL DE CARBONATATION ACCÉLÉRÉE DIRECTE EN MILIEU AQUEUX	63
2.1.1 La solubilisation des ions métalliques dans l'eau	63
2.1.2 La solubilisation du CO ₂ dans l'eau	64
2.1.3 La réaction de précipitation	66
2.2. LES MATÉRIAUX RÉACTIFS : DES MINÉRAUX NATURELS AUX CO-PRODUITS INDUSTRIELS	68
2.3. LES PARAMÈTRES INFLUENTS LA RÉACTION DE CARBONATATION DIRECTE EN MILIEU AQUEUX	71
2.3.1 Le taux d'humidification	71
2.3.2 Les conditions opératoires	72
2.3.3 La granulométrie du matériau	73
2.3.4 Le pH	74
2.3.5 La nature du gaz	74
2.4. LES PERFORMANCES DE CAPTURE DU CO ₂ PAR CARBONATATION SUR MATÉRIAUX ALCALINS	74
2.4.1 La carbonatation en lit fixe	75
2.4.2 La carbonatation sur particules en suspension	78

2.4.3 Aspect régénératif de la réaction de carbonatation	80
2.5. CONCLUSION SUR LA CARBONATATION ACCÉLÉRÉE DU CO ₂	81
3. LA DÉSULFURATION DU BIOGAZ PAR SULFURATION DU FER SUR MATÉRIAUX INDUSTRIELS	85
3.1. LE MÉCANISME RÉACTIONNEL DE LA SULFURATION DU FER	85
3.1.1 La solubilisation du fer	85
3.1.2 La solubilisation du sulfure d'hydrogène	87
3.1.3 La réaction de précipitation	88
3.2. LES MATÉRIAUX RÉACTIFS RICHES EN FER	89
3.3. PARAMÈTRES INFLUENTS LA RÉACTION DE SULFURATION EN MILIEU HÉTÉROGÈNE	90
3.3.1 Le taux d'humidification	91
3.3.2 La granulométrie du matériau	91
3.3.3 La nature du gaz	92
3.4. LES PERFORMANCES DE CAPTURE D'H ₂ S PAR SULFURATION SUR CO-PRODUITS RICHE EN FER	93
3.4.1 Sulfuration hétérogène en lit fixe	94
3.4.2 Sulfuration hétérogène en suspension	95
3.4.3 Aspect régénératif de la sulfuration du fer	96
3.5. CONCLUSION SUR LA SULFURATION DU FER PAR H ₂ S	97
4. CONCLUSION BIBLIOGRAPHIQUE	100
<u>CHAPITRE 2 ETUDE EXPÉRIMENTALE DU POTENTIEL DE CAPTURE DU CO₂ PAR CARBONATATION ACCÉLÉRÉE SUR MATÉRIAUX ALCALINS EN LIT FIXE POUR L'ENRICHISSEMENT DU BIOGAZ</u>	<u>103</u>
1. MATÉRIELS ET MÉTHODE.....	104
1.1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	104
1.2. BANC D'ESSAIS EN RÉACTEURS STATIQUES	107
1.2.1 Conditions de référence et gamme d'étude	108
1.2.2 Méthodes de mesure	110
1.2.3 Exploitation des résultats	110
1.2.4 Modélisation cinétique en conditions statiques	111

1.3. BANC D'ESSAIS EN COLONNE DYNAMIQUE	112
1.3.1 Mode d'humidification	114
1.3.2 Conditions de référence et gamme d'étude	115
1.3.3 Méthodes de mesure	116
1.3.4 Exploitation des résultats	117
2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	118
2.1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX BRUTS	118
2.1.1 Les laitiers BOF	118
2.1.2 La chaux éteinte	119
2.1.3 Conclusion	120
2.2. ESSAIS EN RÉACTEURS STATIQUES	121
2.2.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence	121
2.2.2 Modélisation cinétique en conditions de référence	122
2.2.3 Influence du volume de lit	124
2.2.4 Influence du type de matériau	125
2.2.5 Influence du taux d'humidification	125
2.2.6 Influence de la composition initiale du gaz	127
2.2.7 Conclusion sur les essais en réacteurs statiques	128
2.3. ESSAIS EN COLONNE DYNAMIQUE	129
2.3.1 Réactivité des laitiers BOF et de la chaux en conditions de référence	129
2.3.2 Influence du temps de séjour sur la chaux	132
2.3.3 Influence de la composition initiale du gaz sur la chaux	132
2.3.4 Influence du taux d'humidification sur la chaux	133
2.3.5 Influence du mode d'humidification sur la chaux et les laitiers BOF	134
2.3.6 Conclusion sur les essais en colonne dynamique	136
3. CONCLUSION SUR LA CARBONATATION ACCÉLÉRÉ DU CO₂ SUR MATÉRIAUX ALCALINS	137
<u>CHAPITRE 3 ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SULFURATION HÉTÉROGÈNE</u>	
<u>DE LAITIERS SIDÉRURGIQUE PAR H₂S EN LIT FIXE</u>	
<u>139</u>	
1. MATÉRIELS ET MÉTHODE.....	140
1.1. BANC D'ESSAIS EN RÉACTEURS STATIQUES	140

1.1.1 Conditions de référence et gamme d'étude	141
1.1.2 Méthodes de mesure	142
1.1.3 Exploitation des résultats	142
1.1.4 Modélisation cinétique en réacteurs statiques	143
1.2. BANC D'ESSAIS EN COLONNE DYNAMIQUE	144
1.2.1 Conditions de référence et gamme d'étude	145
1.2.2 Méthodes de mesure	146
1.2.3 Exploitation des résultats	147
2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	148
2.1. ESSAIS EN RÉACTEURS STATIQUES	148
2.1.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence	148
2.1.2 Modélisation cinétique en conditions de référence	149
2.1.3 Influence du taux d'humidification	151
2.1.4 Conclusion sur les essais en réacteurs statiques	152
2.2. ESSAIS EN COLONNE DYNAMIQUE	153
2.2.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence	153
2.2.2 Influence de la granulométrie	155
2.2.3 Influence du taux d'humidification	156
2.2.4 Influence du temps de séjour	158
2.2.5 Influence du sens de circulation du mélange de gaz	159
2.2.6 Conclusion sur les essais en colonne dynamique	160
3. CONCLUSION SUR LA SULFURATION DU FER PAR H₂S SUR LAITIERS BOF	161
<u>CHAPITRE 4 FAISABILITÉ ET BILAN TECHNIQUE-ÉCONOMIQUE D'UNE</u>	
<u>FILIÈRE DE PRODUCTION DE BIO-GNV : APPLICATION À UN CAS RÉEL.....</u>	
<u>163</u>	
1. CAS D'ÉTUDE : LE BIOGAZ DU GAEC DU BOIS JOLY	164
1.1. PRÉSENTATION DU CAS D'ÉTUDE	164
1.2. OBJECTIFS DE TRAITEMENT AU GAEC DU BOIS JOLY	165
2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉSULFURATION DU BIOGAZ PAR DES LAITIERS BOF EN	
CONDITIONS RÉELLES	166

2.1. MATÉRIELS ET MÉTHODE DES ESSAIS EN CONDITIONS RÉELLES	166
2.2. RÉSULTATS DES ESSAIS EN CONDITIONS RÉELLES	169
2.3. CONCLUSIONS	172
3. CONCEPTION D'UNE FILIÈRE COMPLÈTE DE PRODUCTION DE BIO-GNV À L'ÉCHELLE INDIVIDUELLE : APPROCHE THÉORIQUE	172
3.1. LA DÉSULFURISATION PAR SULFURATION DES LAITIERS BOF	173
3.2. L'ENRICHISSEMENT DU BIOGAZ EN MÉTHANE	174
3.2.1 Etude de l'applicabilité de la carbonatation accélérée sur matériaux alcalins	174
3.2.2 Solution alternative à la carbonatation accélérée	175
3.3. CONDITIONNEMENT DU BIOMÉTHANE EN BIO-GNV	177
3.3.1 L'odorisation	177
3.3.2 La compression HP	178
3.4. BILAN TECHNIQUE SUR LA FILIÈRE DE PRODUCTION DE BIO-GNV	179
4. BILAN ET ANALYSE ÉCONOMIQUES DE LA FILIÈRE DE PRODUCTION DE BIO-GNV	183
4.1. LES INVESTISSEMENTS	183
4.2. FLUX DE TRÉSORERIE : LES PRODUITS ET LES CHARGES	184
4.3. INDICATEURS ÉCONOMIQUE ET FINANCIER	185
5. CONCLUSION SUR LA FAISABILITÉ TECHNICO-ÉCONOMIQUE	187
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	<u>189</u>
<u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>194</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>204</u>

Productions scientifiques

Publication

Sarperi L., Subrenat A., Kerihuel A., Chazarenc F., The use of an internal by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 2, Issue 2, June 2014, Pages 1207-1213

Communisations orales internationales

Sarperi L., Pellerano M. Subrenat A., Kerihuel A., Chazarenc F., The use of an internal by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas. The 11th International Waste Management and Landfill Symposium. Octobre 2011, Sardaigne.

Sarperi L., Subrenat A., Kerihuel A. Chazarenc F., Technical and economical study of bio-NGV production from agricultural biogas at farm scale, ASABE and CSBE | SCGAB Annual International Meeting, Juillet 2014, Montréal.

Chazarenc F., Sarperi L., Subrenat A., Kerihuel A. Use of steel slag in a fixed bed reactor to remove H₂S from biogas, 4th International Conference Industrial and Hazardous Waste Management, Septembre 2014, Crête.

Communisations orales nationales

Sarperi L., Kerihuel A., Subrenat A., Chazarenc F., Petite épuration à l'échelle individuelle et biométhane carburant: Du laboratoire au pilote semi-industriel, Expo Biogaz, Avril 2012, Paris.

Sarperi L., Subrenat A., Kerihuel A., Chazarenc F., Production de biométhane-carburant à l'échelle individuelle: Approche technique et perspectives, Biogaz Europe, Mars 2013, Nantes.

Sarperi L., Subrenat A., Kerihuel A., Chazarenc F., Production de Bio-GNV à l'échelle individuelle: Approche technico-économique, Biogaz Europe, Mars 2014, Saint-Brieuc.

Liste des tableaux

Tableau 1. Synthèse des compositions et potentiels méthanes de divers déchets dans la littérature	42
Tableau 2. Composition moyenne du biogaz dans la littérature	43
Tableau 3. Bilan molaire sur la combustion du méthane	44
Tableau 4. Propriétés thermiques en fonction du CH ₄ dans le biogaz	45
Tableau 5. Rendement électrique, thermique et total de différentes machines thermique de cogénération consommant du biogaz (RECORD, 2009)	45
Tableau 6. Spécifications techniques à respecter en fonction de la valorisation (RECORD, 2009, GrDF, 2011, Rojas Devia, 2013).....	46
Tableau 7. Diamètres cinétiques molécules du biogaz (Centeno and Fuertes, 1999, Yampolskii et al., 2006).....	51
Tableau 8. Synthèse des solutions d'enrichissement du biogaz.....	59
Tableau 9. Synthèse des solutions de traitement d'H ₂ S (Wheeler et al., 2003, Ryckebosch et al., 2011).....	61
Tableau 10. Composition massique moyenne en % _{mass.} des co-produits industriels utilisables en carbonatation accélérée du CO ₂ (IPTS and JRC, 2008, Lam et al., 2010, Baciocchi et al., 2009a).....	69
Tableau 11. Teneur en chaux libre des laitiers BOF dans la littérature	70
Tableau 12. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature sur la carbonatation de matériaux alcalins.....	83
Tableau 13. Equation des équilibres de précipitation	86
Tableau 14. Equation des potentiels redox.....	86

Tableau 15. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature sur la sulfuration de différents matériaux.....	98
Tableau 16. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la carbonatation en statique	109
Tableau 17. Conditions opératoires de référence et gamme d'étude paramétrique de la carbonatation en dynamique.....	116
Tableau 18. Caractérisation et propriétés physico-chimiques de l'échantillon de BOF testés	119
Tableau 19. Caractérisation et propriétés physico-chimiques de la chaux du bâtiment testée	120
Tableau 20. Modélisation cinétique de la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique (courbe en Annexe 6 p. 211).....	123
Tableau 21. Résultats de la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre et la chaux en dynamique (conditions de référence)	130
Tableau 22. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la sulfuration des BOF en statique.....	142
Tableau 23. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la sulfuration des BOF en dynamique.....	146
Tableau 24. Modélisation cinétique de sulfuration du fer par H ₂ S sur les BOF en réacteurs statiques (courbe en Annexe 4)	149
Tableau 25. Correspondances débit volumique, temps de séjour et vitesse de passage	158
Tableau 26. Objectif de traitement de la filière de production de bio-GNV au GAEC du Bois Joly.....	164
Tableau 27. Les stations de compression GNV distribuées par GNDrive	178
Tableau 28. Bilan matière sur l'enrichissement en méthane (déshydratation, compression et membrane).....	182
Tableau 29. Bilan des investissements de la filière de production de bio-GNV au GAEC ...	183
Tableau 30. Bilan des charges et produits de la filière de production de bio-GNV au GAEC	184

Tableau 31. Indicateurs économiques en fonction de l'investissement et du taux de subvention	186
Tableau 32. Indicateurs économiques en fonction de la consommation de bio-GNV	187
Tableau 33. Indicateurs économiques en conditions favorables à la rentabilité du projet.....	188
Tableau 34. Teneur en eau à l'équilibre en fonction de T, P et de l'application	206

Liste des figures

Figure 1. Production d'énergie primaire de biogaz dans les pays de l'union européenne fin 2011 (EurObserv'Er, 2012)	33
Figure 2. Répartition des consommations énergétiques sur une exploitation agricole (adaptée du rapport de l'AGRESTE (2012)).....	34
Figure 3. Mécanisme biologique de digestion anaérobie	40
Figure 4. Filière de production de bio-GNV (adaptée de Ryckebosch et al. (2011))	48
Figure 5. Solubilité du CO ₂ par rapport au CH ₄ dans l'eau (d'après les fiches de données sécurités).....	49
Figure 6. Solubilité d'H ₂ S par rapport au CH ₄ dans l'eau (d'après les fiches de données sécurités).....	53
Figure 7. Coûts d'enrichissement en fonction du débit de biogaz brut à traiter (Urban et al., 2007).....	57
Figure 8. Voies de carbonatation : direct ou indirect – Cas de la wollastonite CaSiO ₂ (Eloneva, 2010)	63
Figure 9. Domaine de prépondérance du CO ₂ (Pan et al., 2012)	66
Figure 10. Représentation schématique du Unreacted Core Model UCM : évolution de la concentration en réactif en fonction de la position radiale en fonction du temps (Castellote et Andrade, 2008).....	68
Figure 11. Utilisation des laitiers en France en 2010 (en kt) (Domas, 2011)	69
Figure 12. Montage expérimental pour le traitement en continu du CO ₂ sur lit fixe d'ALC (Liu et al., 2001).....	76
Figure 13. Procédé BABIU : Représentation schématique du pilote de laboratoire et exemple de résultats obtenus (Mostbauer et al., 2012)	77

Figure 14. Procédé BABIU sur site en cours de fonctionnement (Mostbauer et al., 2012).....	78
Figure 15. Procédé de carbonatation de BOF en suspension (Chang et al., 2011a) (1) Bouteille de CO ₂ pur (2) Bain de recirculation (3) Débitmètre (4) Réacteur (5) Thermocouple.....	79
Figure 16. Procédé de carbonatation de BOF en suspension dans un autoclave (Chang et al., 2011b) (1) Bouteille de CO ₂ pur (2) Bain de recirculation (3) Pompe (4) Agitateur chauffant (5) Réacteur (autoclave) (6) Thermocouple (7) Vannes	80
Figure 17. Procédé de carbonatation de BOF en suspension dans un « high-gravity rotating packed bed reactor » (Chang et al., 2012)(1) Bouteille de CO ₂ pur (2) débitmètre (3) Rotor (4) HG-RPB (5) Agitateur chauffant (6) Cuve de stockage de la solution (7) Pompe (8) Débitmètre (9) pHmètre (10) Thermomètre	80
Figure 18. Cycle de production de chaux à partir de calcaire et régénération	81
Figure 19. Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C et [Fe ²⁺]=[Fe ³⁺]=0,1 mol.L ⁻¹	87
Figure 20. Domaine de prépondérance du H ₂ S	87
Figure 21. Effet couplé de la granulométrie et de l'humidification sur la capture d'H ₂ S par sulfuration sur des déchets verts imprégnés (Cherosky et Li, 2013).....	92
Figure 22. Capacité de capture de boues rouges (mg _{H₂S} /g _{BouesR.}) en fonction des cycles de régénération (Re _i) (Huynh et al., 2011).....	97
Figure 23. Réacteur statique de laboratoire.....	107
Figure 24. Système de balayage du réacteur de carbonatation en statique	108
Figure 25. Banc d'essai pour l'étude de la carbonatation en conditions dynamiques.....	113
Figure 26. Table de mélange de gaz.....	113
Figure 27. Les différents systèmes d'humidification utilisés.....	115
Figure 28. Répartition granulométrique de la poudre de BOF.....	118
Figure 29. Répartition granulométrique de la chaux du bâtiment testée.....	120

Figure 30. Evolution au cours du temps de la composition volumique en CH ₄ et CO ₂ de l'atmosphère du réacteur statique en conditions de référence.....	121
Figure 31. Taux de conversion massique des BOF en poudre au cours du temps en statique.....	122
Figure 32. Modélisation de la cinétique de capture massique du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	124
Figure 33. Influence de la quantité de matériau sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	124
Figure 34. Influence du type de matériau sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	125
Figure 35. Influence du taux d'humidification sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	126
Figure 36. Influence de la présence de CH ₄ sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	127
Figure 37. Influence de la teneur initiale en CO ₂ dans N ₂ /CO ₂ sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en statique.....	127
Figure 38. Courbe de percée de la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en dynamique (conditions de référence)	129
Figure 39. Courbe de percée de la carbonatation du CO ₂ sur la chaux en dynamique (conditions de référence).....	130
Figure 40. Suivi du front thermique dans la colonne	131
Figure 41. Influence du temps de séjour sur la carbonatation du CO ₂ sur la chaux en dynamique	132
Figure 42. Influence de la teneur initiale en CO ₂ sur la carbonatation du CO ₂ sur la chaux en dynamique	133
Figure 43. Influence du taux d'humidification sur la carbonatation du CO ₂ sur la chaux en dynamique	134

Figure 44. Influence du design d’humidification sur la carbonatation du CO ₂ sur la chaux en dynamique	135
Figure 45. Influence du design d’humidification sur la carbonatation du CO ₂ sur les BOF en poudre en dynamique	135
Figure 46. Système de remplissage en mélange de gaz N ₂ /H ₂ S du réacteur en statique.....	141
Figure 47. Banc d’essai pour l’étude de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire.....	144
Figure 48. Système d’alimentation (a) et de sortie gaz (b) du banc d’essai pour l’étude de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire.....	145
Figure 49. Colonne du banc d’essai de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire.....	145
Figure 50. Evolution au cours du temps de la composition volumique en H ₂ S de l’atmosphère du réacteur statique en conditions de référence.....	148
Figure 51. Taux de conversion massique des BOF au cours du temps	149
Figure 52. Modélisation de la cinétique de capture massique du H ₂ S sur les BOF.....	151
Figure 53. Influence du taux d’humidification sur la sulfuration du fer par H ₂ S sur les BOF en statique.....	152
Figure 54. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique (conditions de référence).....	154
Figure 55. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique – Influence de la granulométrie.....	155
Figure 56. Influence du la granulométrie sur la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique	156
Figure 57. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique – L/S = 0 L/kg	157
Figure 58. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique – L/S = 0,35 L/kg	157

Figure 59. Influence du taux d'humidification sur la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique	157
Figure 60. Influence du temps de séjour sur la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique	159
Figure 61. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique – Circulation ascendante	159
Figure 62. Influence du sens de circulation du gaz sur la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique	160
Figure 63. Filière de production de bio-GNV au GAEC du Bois Joly	166
Figure 64. Banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions réelles sur site	167
Figure 65. Banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions réelles.....	168
Figure 66. Suivi des concentrations en H ₂ S en entrée et en sortie de la désulfuration sur site au cours du temps	170
Figure 67. Suivi de la température au cours du temps sur site.....	172
Figure 68. Synoptique de l'opération de désulfuration sur la filière de production de bio-GNV	174
Figure 69. Synoptique de l'opération d'enrichissement sur la filière de production de bio-GNV	177
Figure 70. Configuration de la filière complète de production de bio-GNV	181
Figure 71. Spectre de DRX sur la chaux réalisé et analysé par Tomo Suzuki du laboratoire SUBATECH.....	208

Liste des annexes

Annexe 1 - Spécifications pour l'injection sur le réseau de gaz autre que le gaz naturel (GrDF, 2011).....	205
Annexe 2 - Procédé de déshumidification du biogaz.....	206
Annexe 3 - Corrélation de Gergwater : « Natural gas – Correlation between water content and water dew point » (Norme ISO 18 453)	207
Annexe 4 - Spectre DRX de la chaux pour le bâtiment	208
Annexe 5 - Calcul de la vitesse minimale de fluidisation	209
Annexe 6 - Modèle cinétique de carbonatation Régressions linéaires.....	210
Annexe 7 - Modèle cinétique de sulfuration – Régressions linéaires	213
Annexe 8 - Courbes de percée sur la sulfuration des BOF par H ₂ S en dynamique pour différents débits volumiques totaux	214
Annexe 9 - Q45S pour l'analyse d'H ₂ S en milieu humide (Documentation technique).....	215
Annexe 10 - Compresseur avec déshydratation primaire intégrée (Documentation technique)	218
Annexe 11 - Station de compression HP StationGaz 2® de GNDrive (Documentation technique)	222

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
α et β	Ordre partiel de la réaction de carbonatation du CO ₂	-
α' et β'	Ordre partiel de la réaction de sulfuration du fer par H ₂ S	-
ρ_i	Masse volumique du composé i	g/L ou kg/m ³
$\delta_{CO_2 \text{ ou } H_2S}$	Rendement de capture massique de CO ₂ ou H ₂ S	% _{mass.}
ϕ_i	Diamètre de tamis	mm
$\tau_{Ca/Fe}$	Taux massique de conversion du calcium ou du fer	% _{mass.}
$\tau_{CO_2 \text{ ou } H_2S}$	Taux massique de capture du CO ₂ ou H ₂ S	% _{mass.}
$b_{i/j}^{mol}$	Molalité en i dans j	mol/kg
C_{CO_2}	Constante pour le calcul de la constante de Henry	-
$C_{i/mat}$	Capacité de capture du composé i par un matériau donné	g/kg _j
d_{eq}^{mat}	Diamètre équivalent du matériau	mm
H_i	Constante de Henry du composé i	Pa
I_w	Indice de Wobbe	
$k_{\pm i}$	Constante cinétique de la réaction i par unité de volume	-
k_m	Constante cinétique de la réaction de carbonatation par unité de masse	-
k'_m	Constante cinétique de la réaction de sulfuration par unité de masse	-
L_v	Chaleur latente de vaporisation de l'eau	kWh/kg
N	Durée de vie du projet	années
N_{tamis}	Quantité de tamis utilisé	-
m_i	Masse du composé i	g

M_i	Masse molaire du composé i	g/mol
PCI_i	Pouvoir calorifique inférieur du composé i	kWh/Nm ³
PCS_i	Pouvoir calorifique supérieur du composé i	kWh/Nm ³
P_i	Pression partielle du composé i	Pa
Q_i	Débit volumique de i	Nm ³ /h
r	Cinétique de réaction par unité de volume	mol/L/h
r_m	Cinétique de réaction par unité de masse	mol/kg/h
S_i	Solubilité du composé i dans l'eau	mg/L _{eau}
T	Température	°C ou K
V_{eq}	Volume équivalent	L
v_i	Teneur ou concentration volumique du composé i en phase gaz	% vol. ou ppmv
$w_{i/mat}$	Fraction massique du composé i dans le matériau mat	% _{mass.}
x_i	Fraction molaire du composé i en phase liquide	% _{mol.}
y_i	Fraction molaire du composé i en phase gaz	% _{mol.}
[Xi]	Concentration molaire en Xi	mol/L

Abbréviations

AGV	Acide Gras Volatile
CET	Centre d'Enfouissement Technique
COV	Composé Organique Volatil
FFOM	Fraction Fermentiscible des Ordures Ménagères
GNV	Gaz Naturel pour Véhicules
GrDF	Gaz réseau Distribution France
GRTgaz	Gestionnaire du Réseau de Transport de gaz naturel
ktep	KiloTonne d'Équivalent Pétrole
MIOM	Machefer d'Incinération d'Ordures Ménagères
MO/MS	Matière Organique / Matière Sèche
ND	Non Déterminé
PBM	Potentiel Bio-Méthanogène
S.O.	Sans objet
STEP	STation d'Épuration
THT	Tétra HydroThiophène
UE	Union Européenne

Introduction Générale

Le biogaz brut est un gaz combustible issu de la fermentation anaérobie de la matière organique. Ce processus biologique naturel a été découvert par Alessandro Volta en 1776 qui, lors d'une promenade, constata la présence de gaz s'échappant d'un marais. Ce scientifique mis alors en évidence l'existence du « gaz des marais » et de son inflammabilité. Mais c'est bien plus tard que l'on attribua la production de ce gaz à l'activité microbienne présente dans les marais. C'est ainsi qu'au début du XX^{ème} siècle, la première installation de méthanisation vu le jour à Exeter en Grande-Bretagne permettant l'éclairage des rues de la ville.

1. Contexte et enjeux

En 1973, le choc pétrolier entraîna un premier engouement pour la méthanisation. De nombreuses installations furent alors construites pour la production d'énergie à partir d'effluents industriels et agricoles. Mais le contre-choc pétrolier des années 80 inversa cette tendance en rendant obsolète la valorisation énergétique par méthanisation. Après quelques années de latence, les énergies renouvelables connaissent aujourd'hui un nouvel essor face au contexte énergétique de diminution des ressources fossiles associée à une prise de conscience écologique internationale.

En décembre 2008, le Parlement Européen sous présidence française adoptait le Plan Climat en accord avec les 27 chefs d'états et gouvernements de l'union européenne. Ce plan d'action a pour objectifs d'ici 2020 :

- ▶ de réduire de 20 % les émissions de gaz à effet de serre des pays de l'Union par rapport à 1990 ;
- ▶ d'augmenter à 20% la part d'énergie renouvelable dans le mix énergétique de l'UE ;
- ▶ d'améliorer de 20% l'efficacité énergétique.

Avec des objectifs variables d'une nation à l'autre, la France est tenue d'ici 2020 de consommer 23% d'énergies renouvelables sur la totalité des énergies (Directive européenne 28/CE/2009). Dans le « plan d'action de la France en matière d'efficacité énergétique », le ministère de l'écologie, du développement durable, du transport et du logement estime qu'à l'horizon 2020 la consommation énergétique finale française sera de 135 000 ktep par an. Ramené aux objectifs environnementaux nationaux, cela signifie que 31 000 ktep de l'énergie finale consommée en France devra être d'origine renouvelable (MEDDTL, 2013).

Pour réaliser cette transition énergétique, le gouvernement français a décidé la mise en place de fond de financement afin d'aider les projets de R&D sur toutes les ressources quelles soit de type hydraulique, solaire, éolienne ou biomasse. Cette dernière désigne l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale composée principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Lorsque la biomasse est produite par l'activité humaine, elle constitue un déchet ou un résidu. Son pouvoir énergétique peut alors être exploité pour produire des énergies dites « vertes » tout en contribuant à une démarche de gestion et de traitement des déchets. On distingue trois catégories de biomasse conduisant chacune à des voies de valorisation énergétique distinctes (hors incinération) :

- ▶ la biomasse ligno-cellulosique : il s'agit de la matière organique sèche riche en lignine (bois, paille, sciures, ...). Elle est convertie en énergie par voie thermo-chimique (combustion en chaudière, gazéification) ;
- ▶ la biomasse oléagineuse : il s'agit de la matière organique riche en lipide pouvant être convertie en biocarburant. Elle peut être d'origine animale (grasses) ou végétale (huile de friture, extraction du colza) ;
- ▶ la biomasse fermentescible : il s'agit de la matière organique humide et biodégradable par les microorganismes (déjections animales, boues de station d'épuration). Elle est riche en protéines, glucose et lipides et peut être valorisée par voie biologique en méthanisation pour produire du biogaz.

Plus particulièrement, la biomasse fermentescible peut provenir de différents secteurs tels que : le traitement des eaux usées (boues de station d'épuration urbaines ou industrielles), de l'industrie agro-alimentaire, de l'agriculture (déjections animales et résidus de culture), des collectivités (déchets verts et fraction fermentescible des déchets ménagers), de la grande distribution (invendus organiques à déconditionner) ou encore de la restauration collective (restes de repas).

Le potentiel de production d'énergie à partir de ces déchets à l'horizon 2030 a été étudié par SOLAGRO et INDDIGO pour le compte de l'ADEME en avril 2013. L'étude a montré que le gisement français mobilisable en méthanisation en 2030 pourrait atteindre 132 millions de tonnes de matières fermentescibles. Cela correspondrait à un potentiel énergétique de 4 800 ktep représentant 15% de l'objectif de 2020. Cette part non négligeable est d'autant plus intéressante que l'écart entre ce potentiel à l'horizon 2030 et la production actuelle (350 ktep en 2011) est important (EurObserv'Er, 2012). Fort de ce constat, les politiques publiques ont mis en place diverses mesures tel que l'arrêté du 19 mai 2011 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz revalorisant ainsi les tarifs de rachat précédent (Arrêté du 10 juillet 2006). Ces nouveaux tarifs attractifs ont alors donné un nouvel essor à la filière française faisant passer la production d'électricité à partir de biogaz de 45 ktep en 2006 à 96 ktep en 2011. Cette mesure a également été suivie par la mise en place de conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel fixées par l'arrêté du 23 novembre 2011. La France, encore loin derrière l'Allemagne, est ainsi passée du 5^{ème} au 4^{ème} rang européen en terme de production de biogaz (Figure 1).

Un bilan sur la production de biogaz au niveau européen, réalisé par l'EurObserv'Er (2012), a montré qu'en 2011, 83% du biogaz produit en France provenait de Centre d'Enfouissement Technique (CET) (249 ktep) et de stations d'épuration (STEP) (42 ktep). Seulement 17% (58 ktep) ont ainsi été produits par méthanisation agricole et décentralisée cette année là. Or, dans l'évaluation du gisement potentiellement mobilisable en 2030, la part de déchets agricoles représente 90% du gisement total permettant la production de 4 400 ktep sur les 4 800 ktep totaux estimés. Il est donc fort probable que la méthanisation agricole connaisse, d'ici 2030, une croissance importante suivant deux modèles (Boulinguez, 2010) :

- ▶ la méthanisation individuelle (modèle allemand) : l'unité de méthanisation est rattachée à l'exploitation agricole. Elle est alimentée par les déchets de la structure agricole et éventuellement complétée par des déchets locaux (boues d'IAA, de STEP, déchets vert, graisse de flottation, ...)
- ▶ La méthanisation collective (modèle danois) : elle se caractérise par le regroupement de plusieurs exploitations agricoles pour la création d'une unité commune. Chaque partenaire du projet apporte ses matières sur le site, généralement à proximité, et des déchets extérieurs sont souvent ajoutés à la ration d'alimentation du digesteur. Ce modèle est de taille plus importante que la version individuelle.

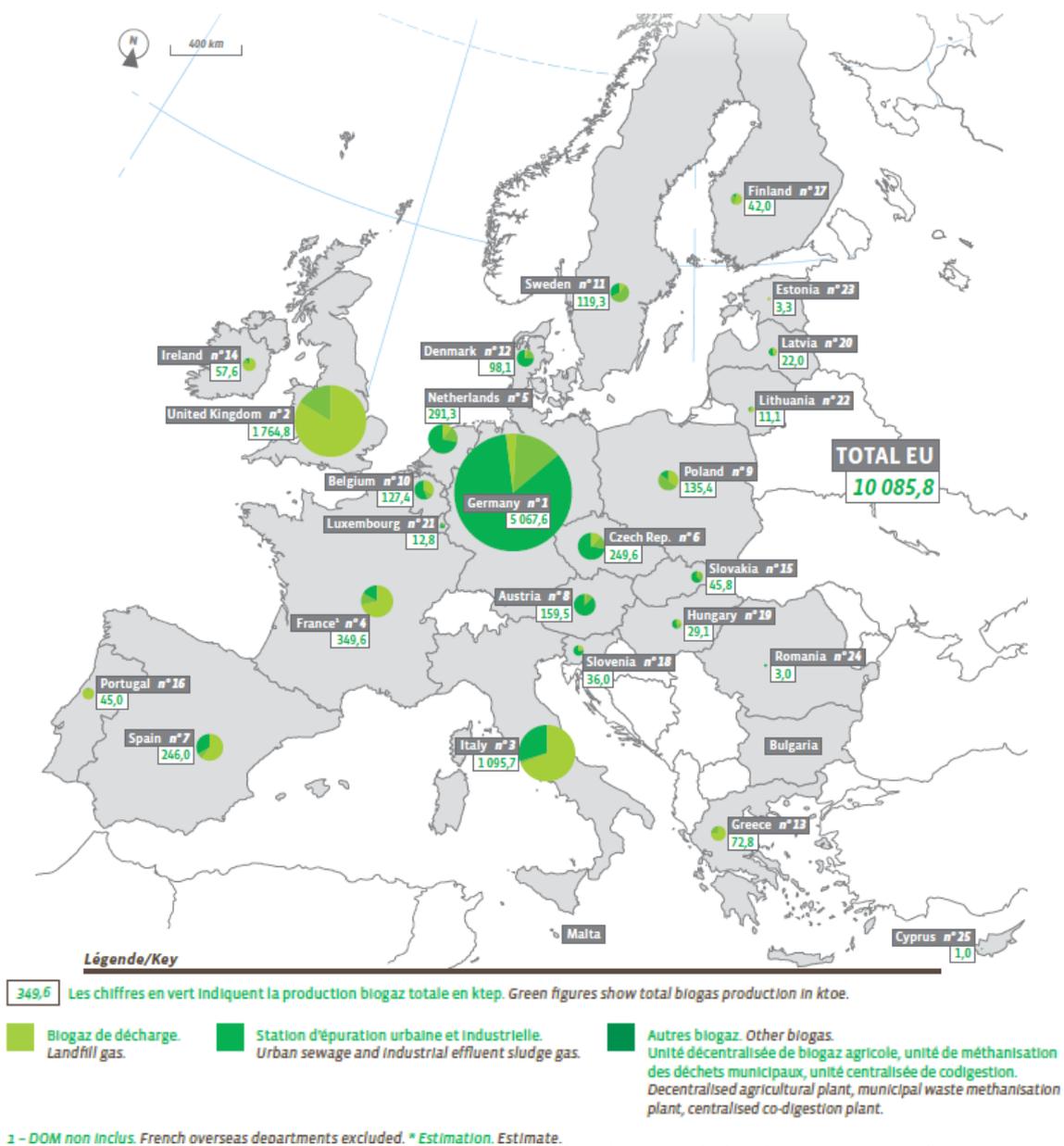


Figure 1. Production d'énergie primaire de biogaz dans les pays de l'union européenne fin 2011 (EurObserv'Er, 2012)

Depuis la parution des tarifs de rachat de l'électricité, le biogaz est généralement valorisé en cogénération permettant de produire de l'électricité revendue sur le réseau et de la chaleur consommée localement. Cependant, l'offre thermique dépassant souvent la demande, cette voie de valorisation devient problématique pour la rentabilité des projets. C'est notamment le cas des unités individuelles pour qui le choix de valorisation énergétique est limité par la taille de l'installation. A titre d'exemple, la choix de l'injection de biométhane sur le réseau de gaz naturel ne peut être rentable que pour des installations produisant plus 75 Nm³/h de biogaz (Maillard, 2012). En équivalent cogénération, cette capacité limite correspond à une puissance installée de 130 à 140 kWe ce qui correspond à la puissance installée moyenne des projets français. Ce constat est lié aux surcoûts d'investissement et d'exploitation générés par le traitement supplémentaire du biogaz et des frais de raccordement aux canalisations de gaz

naturel élevés, et ce, quelque soit le débit produit ($> 130\,000\text{ €/an}$). Ainsi, la cogénération est, à ce jour, la seule solution rentable de valorisation du biogaz pour les installations de méthanisation agricole française produisant moins de $75\text{ Nm}^3/\text{h}$.

Cependant, d'après le bilan réalisé par l'AGRESTE (2012), 62% de l'énergie consommée sur une exploitation agricole vient du transport (Figure 2). La production de bio-GNV, désignant le GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) produit à partir de biogaz, semble alors représenter une voie de valorisation intéressante en milieu agricole.

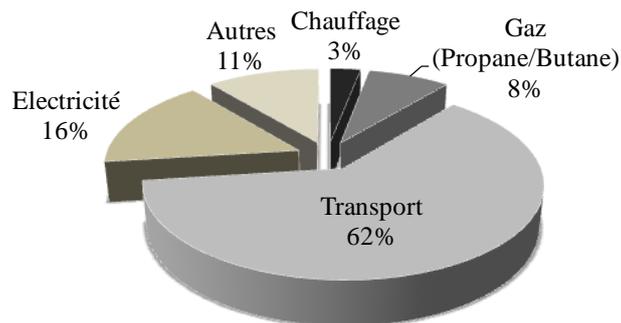


Figure 2. Répartition des consommations énergétiques sur une exploitation agricole (adaptée du rapport de l'AGRESTE (2012))

Avec une solution adaptée à l'échelle individuelle, la production de bio-GNV d'une partie du biogaz pourrait donc venir compléter une valorisation en cogénération afin de répondre aux besoins concrets d'une exploitation.

2. Une problématique concrète

C'était le souhait de deux exploitants agricoles, Denis Brosset et Jean-Louis Vrignaud, sur le GAEC du Bois Joly implanté à la Verrie en Vendée. Ces éleveurs de lapin et bovin possèdent leur propre unité de méthanisation. Elle a été mise en service en Avril 2008 et est



alimentée d'une part par les déjections animales de la ferme et d'autre part par des déchets extérieurs (déchets de marché, déchets horticoles, ...). Les quatre digesteurs en voie sèche fonctionnent en discontinu. Le biogaz produit contient entre 55 et 65% de méthane et permet d'alimenter un moteur de cogénération de 28 kW électrique. Mais, surdimensionnés au départ, les méthaniseurs du GAEC peuvent aujourd'hui produire plus de biogaz que prévu. Les agriculteurs se trouvent alors contraint de faire fonctionner leur installation à demi-charge

bien que la matière organique soit disponible. En effet, fort de son expérience de terrain, les éleveurs estiment à 600 Nm³/jour la production de biogaz qu'il pourrait atteindre quand le cogénérateur n'en consomme qu'environ 400 Nm³/jour. La perspective de produire du bio-GNV avec le surplus de biogaz est alors devenu une évidence pour ces deux exploitants agricoles.

Mais comment produire du bio-GNV à partir de biogaz agricole à cette échelle tout en assurant une rentabilité économique à l'unité ?

Voici tout l'enjeu du programme de recherche entre S3d et l'école des mines de Nantes dont le but a été de trouver une solution adaptée à la problématique de ces agriculteurs.

Afin d'établir l'état actuel des recherches sur le sujet, un premier chapitre a été consacré à la synthèse bibliographique sur les technologies de traitement du biogaz pour la production de bio-GNV. Ainsi, la problématique économique que pose la filière de production de bio-GNV à l'échelle individuelle a été mise en évidence. Ce constat a conduit à la nécessité de proposer une solution innovante et peu coûteuse permettant l'accès à ce carburant quelle que soit la taille de l'unité de méthanisation. Afin de réduire les coûts d'investissement et d'exploitation, ces travaux ont porté sur l'étude de la possibilité d'utiliser les réactions de :

- ▶ carbonatation accélérée pour enrichir le biogaz en biométhane : La capture du CO₂ serait assurée par réaction de précipitation avec des oxydes métalliques pour produire des carbonates ;
- ▶ sulfuration du fer pour désulfurer le biogaz brut : La capture d'H₂S serait réalisée par réaction de précipitation avec des oxydes de fer conduisant à la formation de sulfure de fer.

Les deuxième et troisième parties de ce chapitre bibliographique ont alors été consacrées à ces deux réactions. Elles ont tout d'abord été abordées du point de vue mécanistique et technologique. Puis, les travaux de la communauté scientifique sur l'utilisation de différents matériaux alcalins, déchets ou co-produits industriels, pour capter le CO₂ atmosphérique par carbonatation ont été analysés. Cet état de l'art a permis d'identifier les matériaux les plus réactifs ainsi que le design de réacteur le plus pertinent pour l'enrichissement du biogaz.

Concernant la désulfuration du biogaz, la sulfuration du fer par l' H_2S a semblé présenter deux avantages : des performances de capture élevées et la possibilité d'utiliser des déchets ou co-produits à faible valeurs ajoutées contenant du fer. La conclusion de cette synthèse bibliographique a permis de mettre en lumière les techniques et les matériaux intéressants pour la mise en œuvre de la carbonatation accélérée et de la sulfuration du fer.

Les deuxième et troisième chapitres de ce manuscrit ont ensuite porté sur les études expérimentales menées en laboratoire sur, respectivement, la carbonatation accélérée et la sulfuration du fer. Dans les deux cas, la méthode employée a consisté en la mise en place de deux approches expérimentales :

- ▶ en réacteur statique : les mélanges de gaz contenant le gaz à traiter ont été placés dans des réacteurs fermés en contact avec le matériau alcalin sélectionné. Les résultats obtenus ont permis la modélisation cinétique de la réaction mise en jeu et une pré-étude paramétrique ;
- ▶ en colonne dynamique : le matériau alcalin sélectionné a été placé en lit fixe dans une colonne à l'échelle du laboratoire par rapport au cas d'étude. Le suivi en dynamique de la composition du gaz traité en sortie du lit a permis d'établir et d'optimiser les performances de capture du matériau vis-à-vis du CO_2 et d' H_2S .

Suite aux résultats obtenus en laboratoire et en conditions contrôlés, une étude de faisabilité technique et économique a été réalisée sur la base du cas réel du GAEC du Bois Joly. Présentée dans le quatrième chapitre, cette étude s'est découpée en trois temps :

- ▶ une partie expérimentale : la capture de l' H_2S par sulfuration du fer sur les matériaux alcalins sélectionnés a été testée en conditions réelles sur le biogaz du GAEC. Cette étape a permis de valider la faisabilité d'utiliser les dits matériaux à l'échelle individuelle ;
- ▶ la conception théorique d'une filière complète de production de bio-GNV comprenant la désulfuration sur le matériau alcalin sélectionné, l'enrichissement du biogaz en biométhane et le conditionnement du biométhane en bio-GNV ;
- ▶ cette filière a ensuite fait l'objet d'une évaluation économique. Les investissements et les flux de trésorerie ont été estimés pour réaliser l'analyse économique du cas d'étude. Plusieurs scénarios ont été imaginés pour aider à conduire à la rentabilité d'un tel projet.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

La première partie de cette revue bibliographique a pour but d'introduire le biogaz comme une ressource pour la production d'énergie renouvelable. L'accent sera mis sur la valorisation en tant que carburant avec un état de l'art « technologique » des procédés de production de bio-GNV. Nous verrons alors en quoi les solutions présentées ne sont pas adaptées à la capture du CO₂ et d'H₂S à l'échelle individuelle.

La seconde partie de ce chapitre se focalisera sur la réaction de carbonatation du CO₂ sur matériaux alcalins. Les mécanismes réactionnels mis en jeu seront présentés ainsi que les paramètres pouvant influencer la réaction et les matériaux pouvant être mis en œuvre. Une étude comparative des résultats de la littérature conduira ensuite à l'identification des conditions les plus favorables à la capture du CO₂.

Enfin, la troisième et dernière partie de cet état de l'art concernera la désulfuration du biogaz sur matériaux alcalins par sulfuration du fer. Les réactifs, les mécanismes réactionnels et les paramètres influant les taux de capture de l'H₂S seront présentés. Une analyse des résultats obtenus par la communauté scientifique sera ensuite faite et permettra de déterminer la solution la plus adaptée à notre projet.

1. Le biogaz, une ressource et des besoins

Le biogaz est une ressource énergétique produite par méthanisation dont la qualité et la quantité varient en fonction de la matière fermentescible traitée. Il en résulte différents types de biogaz pouvant être directement valorisés en électricité et/ou chaleur ou bien substituer au gaz naturel après traitement. Cette dernière voie de valorisation, que ce soit pour l'injection sur le réseau gazier ou une utilisation en bio-GNV, nécessite un traitement poussé du biogaz. Tous ces aspects seront présentés ici et permettrons de situer la problématique de recherche dans son contexte.

1.1. Le biogaz : une énergie issue des déchets

1.1.1 La production biologique du biogaz

La digestion anaérobie est un processus biologique de dégradation de la biomasse fermentescible. En l'absence d'oxygène, différentes familles de bactéries anaérobies consomment la matière organique et la restituent sous forme de gaz riche en méthane (CH_4) appelé biogaz. La matière résiduelle est appelée digestat.

Le processus se déroule en quatre phases consécutives mettant en jeu différents groupes de bactéries (Figure 3) (Moletta, 2008) :

- ▶ l'hydrolyse : dégradation enzymatique de la matière organique composée de molécules complexes en monomères. Cette étape est généralement la plus lente et donc cinétiquement limitante ;
- ▶ l'acidogénèse : consommation des monomères produits lors de l'étape précédente pour produire des Acides Gras Volatiles (AGV) tels que l'acide acétique, propionique, butyrique et valérique ;
- ▶ l'acétogénèse : dégradation des AGV pour produire les précurseurs directs de l'étape suivante: les acétates et l'hydrogène ;
- ▶ la méthanogénèse : production de méthane par consommation de l'acétate (voie acétoclaste) et de l'hydrogène (voie hydrogénotrophe).

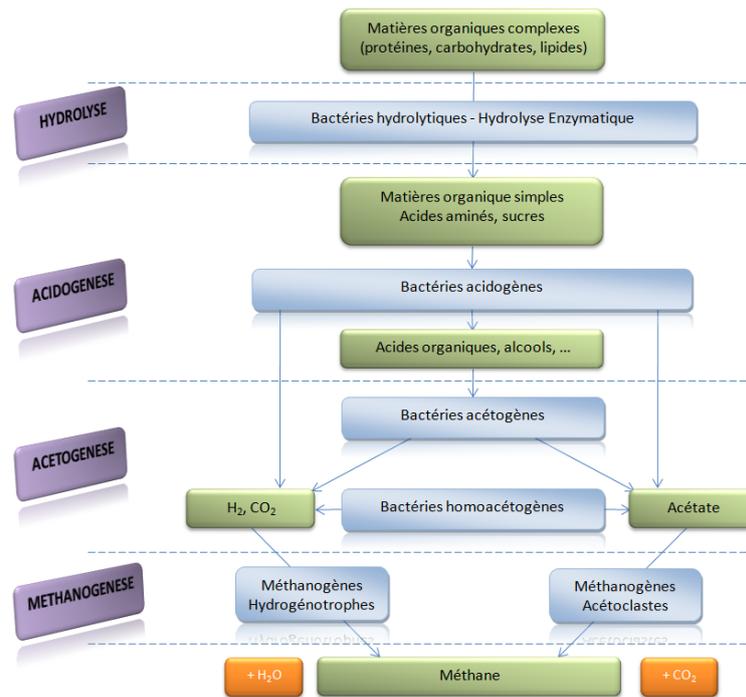


Figure 3. Mécanisme biologique de digestion anaérobie

1.1.2 Les modes de production du biogaz

La fermentation anaérobie est un processus qui peut se produire de façon naturelle mais également en conditions contrôlées afin d'optimiser la production de biogaz. On distingue alors deux types de biogaz : le biogaz de décharge et le biogaz de méthanisation.

Le biogaz de décharge est issu de la fermentation anaérobie des ordures ménagères en Centre d'Enfouissement Technique (CET). La fermentation de ces matières se réalise en deux étapes. Une première phase aérobie qui consomme l'oxygène présent dans le gisement suivie d'une seconde phase anaérobie dès lors que la matière organique se trouve en absence d'oxygène. Le biogaz est alors produit spontanément.

Le biogaz de méthanisation est issu de la digestion anaérobie de matières organiques dans une cuve de méthanisation en conditions contrôlées. Les déchets utilisés proviennent principalement de l'agriculture (déjections animales, résidus de culture), de l'agro-industrie (boues industrielles, sous-produits animaux, jus de cuisson, graisses, ...) ou des municipalités (boues de station d'épuration (STEP), déchets de tonte, Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères (FFOM), ...). Différentes technologies peuvent être mises en place : elles peuvent être continues (infiniment mélangée ou piston) ou discontinues (batch). Le choix se fait principalement en fonction de la quantité de matière sèche des produits. Les produits secs (type fumier ou ordures ménagères) seront plutôt valorisés par voie sèche (réacteur batch ou

piston) alors que les autres produits (type lisier, boues de STEP,...) seront méthanisés par voie liquide (infiniment mélangé). Les paramètres dimensionnants d'une unité de digestion anaérobie sont le volume de déchet à traiter et le temps de séjour hydraulique appliqué à la matière. En pratique, la digestion anaérobie est généralement mésophile (autour de 38°C) car elle assure un compromis intéressant entre rendement et consommation de chaleur (Kim et al., 2006).

1.1.3 De la biomasse au biogaz : qualité et quantité

Il existe autant de biogaz que de sources de matières organiques. La biomasse fermentescible, d'origine végétale ou animale, se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ces atomes se trouvent sous forme de glucides ($C_6H_{12}O_6$), lipides ($C_{12}H_{24}O_6$) et protéines ($C_{11}H_{25}O_7N_3S$) dont les proportions varient d'une biomasse à l'autre. La dégradation par les micro-organismes de ces molécules, notées $C_cH_hO_oN_nS_s$, entraîne alors la production d'un gaz riche en CH_4 et CO_2 dont les proportions dépendent de la stœchiométrie de la réaction (éq. 1). D'autres molécules peuvent également se trouver dans le biogaz tels que NH_3 et H_2S dans le cas d'utilisation de matière contenant des protéines (Deublein and Steinhauser, 2011).



$$\text{Avec } \begin{cases} \gamma = \frac{1}{4}(4c - h - 2o + 3n + 2s) \\ x = \frac{1}{8}(4c + h - 2o - 3n - 2s) \end{cases}$$

Chaque biomasse ayant une composition organique bien définie, le biogaz résultant de sa fermentation anaérobie se caractérise par :

- ▶ son potentiel de production de méthane, exprimé en $Nm^3_{CH_4}/t_{MO}$, qui correspond au volume de méthane produit par tonne de matière organique ;
- ▶ sa composition volumique, exprimé en $\%_{vol.}$, qui correspond à la teneur en unité de volume en chacune des molécules présentes dans le biogaz.

Cependant, la caractérisation élémentaire de la matière ne permet pas de déterminer le potentiel réel de production de méthane d'un déchet en raison de la complexité du processus qui dépend notamment des inhibitions et de l'accessibilité de la matière.

La meilleure façon de déterminer le potentiel de production de méthane d'un substrat reste

l'expérience. En effet, cette production peut être estimée à l'aide de tests dit de potentiel méthanogène biologique (PMB). Ils permettent de déterminer le volume de méthane produit par unité de masse de matière brute ou organique et sa teneur en méthane. Le test consiste à incuber une petite quantité caractérisée de matière à l'aide d'un inoculum anaérobie. La production de biogaz totale est quantifiée par mesure de la pression et l'analyse de la composition permet de connaître la teneur en méthane du biogaz (Hansen et al., 2004). Comme le montrent le potentiel méthane de quelques déchets agricoles, urbains ou d'agro-industries (Tableau 1), la production de méthane est très variable pour un seul et même substrat. A titre d'exemple, les potentiels méthane des déjections animales, des boues de STEP ou des graisses d'abattoirs peuvent varier du simple au triple. Ceci peut être dû à la fois à la matière elle-même (alimentation des animaux, origine des effluents épurés, ...) mais également à la méthode d'échantillonnage, les conditions de réalisation des tests PBM, ...

Tableau 1. Synthèse des compositions et potentiels méthanés de divers déchets dans la littérature

Biomasse	%MS	%MO/MS	Potentiel méthane $m^3_{CH_4}/t_{MO}$	Références
Déchets agricoles	Fumier bovin	16-25%	80-88%	125-450 (Al Seadi, 2008, Moletta, 2011, Amon et al., 2007)
	Lisier bovin	5-12%	80-82%	150-400 (Al Seadi, 2008, Moletta, 2011)
	Lisier porcin	3-8%	65-80%	260-550 (Moletta, 2011)
	Cannes de maïs	82-88%	78-96%	196-419 (Raposo et al., 2012)
	Sorgho	-	-	260-538 (Raposo et al., 2012)
Déchets urbains	Boues de STEP	15%	75%	240-1200 (Moletta, 2011)
	FFOM *	32-60%	32-63%	60-573 (Raposo et al., 2012, Moletta, 2008)
	Tonte de pelouse	-	-	280-970 (Moletta, 2011)
Déchets d'agro-industries	Déchets de table	-	-	245-525 (Raposo et al., 2012)
	Papier cartons	65%	80%	144-369 (Raposo et al., 2012, Moletta, 2008)
	Graisses d'abattoirs			700-1600 (Moletta, 2011)

* FFOM = Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères

La matrice gazeuse du biogaz est complexe (Tableau 2). On constate notamment que le biogaz de méthanisation peut être plus riche en méthane que le biogaz de décharge. Ce phénomène est essentiellement dû à l'optimisation des paramètres de digestion mis en place dans les méthaniseurs tels que la régulation de la température, le temps de séjour hydraulique ou encore l'homogénéisation par agitation.

Les autres éléments chimiques résultent directement de la composition de la matière digérée.

On peut ainsi trouver dans le biogaz de l' H_2S , du NH_3 , du H_2 , de l' O_2 et du N_2 en quantité variable. En revanche, les siloxanes sont principalement observés à l'état de traces dans les biogaz de décharge. Ils proviennent des cosmétiques, des détergents, des emballages plastifiés ou encore de la pâte à papier pouvant se trouver dans les ordures ménagères (Dewil et al., 2007, Ricaurte Ortega, 2009). Par augmentation de la température, les siloxanes se volatilisent et sont transférés dans le biogaz (Rojas Devia, 2013). De façon générale, le biogaz est également saturé en eau à la température du digesteur ce qui correspond à une teneur en eau de $50 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{Nm}^3$ dans un biogaz mésophile (38°C).

Tableau 2. Composition moyenne du biogaz dans la littérature

Gaz	Biogaz de décharge		Biogaz de méthanisation	
Méthane	30-75 %	(Moletta, 2008)	50-75 %	(Al Seadi, 2008, Moletta, 2008)
Dioxyde de carbone	30-50 %	(Moletta, 2008)	25-50 %	(Al Seadi, 2008, Moletta, 2008)
Eau	Saturé	(Moletta, 2008)	Saturé	(Al Seadi, 2008, Moletta, 2008)
Hydrogène sulfuré (H_2S)	< 3 000 ppmv	(Moletta, 2008)	< 10 000 ppmv	(Al Seadi, 2008)
Azote ammoniacal	0-20 ppmv	(Tirnoveanu, 2004)	< 1%	(Ryckebosch et al., 2011)
Hydrogène	< 5 %	(Moletta, 2008)	< 1 %	(Al Seadi, 2008)
Oxygène	3-5%	(Moletta, 2008)	< 2 %	(Al Seadi, 2008)
Azote	< 3%	(Moletta, 2008)	< 2 %	(Al Seadi, 2008)
Siloxanes ($COVSi$)	< 400 mg/Nm^3	(Rojas Devia, 2013)	-	(Rojas Devia, 2013)

1.2. La production d'énergie à partir du biogaz

Le pouvoir combustible du biogaz vient du méthane qu'il contient. Sa combustion permet de produire de l'énergie thermique et/ou électrique. Dans cette partie, nous définirons la valeur énergétique du biogaz ainsi que les différentes voies de valorisation possibles.

1.2.1 La valeur énergétique du biogaz

Le méthane est le plus simple des hydrocarbures dans la famille des alcanes (un seul atome de carbone) et sa combustion avec de l'oxygène forme du CO_2 et de l'eau (éq. 2) (Guibet, 2000).



La quantité de chaleur dégagée lors de la combustion complète du méthane est caractérisée par son pouvoir calorifique. On parle du PCS et PCI d'un combustible respectivement pouvoir calorifique supérieur et inférieur. Ils s'expriment en quantité d'énergie par mètre cube de

combustible dans les conditions normales de température et pression. La différence entre ces deux grandeurs vient de la prise en compte de la chaleur de vaporisation de l'eau (contenu dans le fluide et formé lors de la combustion). On définit le PCS comme la somme du PCI et de la chaleur de vaporisation de l'eau (éq. 3).

$$PCS = PCI + (m_{H_2O} + m'_{H_2O}) \times L_V \quad \text{éq. 3}$$

où m_{H_2O} correspond à la quantité d'eau vaporisée, m'_{H_2O} à la quantité d'eau présente dans le fluide et L_V la chaleur latente de vaporisation de l'eau qui vaut $2\,257,9 \text{ kJ/kg} = 0,627 \text{ kWh/kg}$ à 20°C .

Pour obtenir le PCS, il faut donc calculer la quantité d'eau qui est vaporisée lors de la réaction de combustion complète du méthane (Tableau 3).

Tableau 3. Bilan molaire sur la combustion du méthane

CH ₄	+	2 O ₂	→	CO ₂	+	2 H ₂ O
16 g		64 g		44 g		36 g
1 g/g _{CH₄}		4 g/g _{CH₄}		2,75 g/g _{CH₄}		2,25 g/g _{CH₄}
-		-		-		1,60 kg H ₂ O/Nm ³ _{CH₄}

Le bilan massique (Tableau 3) montre que la combustion du méthane entraîne la formation de $2,25 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{CH}_4}$ soit $m_{H_2O} = 1,60 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Nm}^3_{\text{CH}_4}$ (avec une masse volumique de méthane à $0,71 \text{ kg}/\text{Nm}^3$ à 1 atm et 0°C). Dans le cas du biogaz, la teneur en eau m'_{H_2O} est considérée comme nulle étant donné que le biogaz, initialement saturé en eau, doit être déshydraté avant valorisation :

$$(m_{H_2O} + m'_{H_2O}) \times L_V = m_{H_2O} \times L_V = 1,60 \times 0,655 = 1,05 \text{ kWh}/\text{Nm}^3 \quad \text{éq. 4}$$

Les PCI et PCS globaux d'un mélange de gaz sont proportionnels à la quantité de gaz combustible qu'il contient. Dans le cas du biogaz, ils se calculent comme le produit de la teneur volumique de méthane par son PCI ou PCS avec:

$$PCI_{\text{Biogaz}} = PCI_{\text{CH}_4} \times \nu_{\text{CH}_4} \quad \text{éq. 5}$$

$$PCS_{\text{Biogaz}} = PCS_{\text{CH}_4} \times \nu_{\text{CH}_4} \quad \text{éq. 6}$$

Où ν_{CH_4} représente la teneur volumique en méthane dans le biogaz

Ainsi, le PCI du méthane étant de 9,95 kWh/Nm³, un biogaz classique contenant entre 50 et 70% de CH₄ aurait un PCI de 4,98 à 6,97 kWh/Nm³ (Tableau 4)

Tableau 4. Propriétés thermiques en fonction du CH₄ dans le biogaz

Teneur volumique en CH ₄ dans le biogaz	PCI	PCS
	kWh/Nm ³	kWh/Nm ³
50 - 70 %	4,98 - 6,97	6,03 – 8,02
96 %	9,55	10,60
100 %	9,95 (Eyglunent, 1997)	11,00

1.2.2 Les voies de valorisation du biogaz

De part son contenu énergétique, le biogaz peut être brûlé dans un équipement dédié pour produire de l'énergie thermique et/ou électrique :

- ▶ la valorisation thermique en chaudière à gaz : la combustion du biogaz conduit à la production de chaleur. Le rendement thermique est généralement autour de 90% (Tableau 5);
- ▶ la valorisation électrique et thermique par cogénération : le biogaz est consommé par un groupe électrogène (moteur, turbine ou microturbine) pour produire de l'électricité qui sera majoritairement injectée sur le réseau national électrique et de la chaleur récupérée par des échangeurs sur le groupe. Le rendement énergétique total est généralement inférieur à 90% (Tableau 5);
- ▶ la valorisation en biométhane : le biogaz est traité et enrichi en méthane pour atteindre une composition chimique équivalente à celle du gaz naturel (Annexe 1). Le biogaz devient alors du biométhane et peut être injecté sur le réseau de gaz naturel ou utilisé en tant que carburant sous le nom de bio-GNV (ou bio-Gaz Naturel pour Véhicule). Dans ce cas, le rendement énergétique est total.

Tableau 5. Rendement électrique, thermique et total de différentes machines thermique de cogénération consommant du biogaz (RECORD, 2009)

Machine thermique	Rendement électrique	Rendement thermique	Rendement total
Chaudière	-	90%	90%
Moteur	33-40%	45-50%	78-90%
Turbine	30-38%	40-50%	70-88%
Microturbine	25-30%	40-50%	65-80%

La mise en place de ces valorisations est possible à condition que la composition du biogaz respecte les recommandations des constructeurs. En effet, le biogaz brut contient, en plus du méthane, de nombreux composés pouvant avoir un effet indésirable lors de sa valorisation. C'est notamment le cas du sulfure d'hydrogène, H_2S , et de l'ammoniac, NH_3 , qui sont des produits fortement corrosifs et peuvent altérer les équipements. L'eau doit également être retirée afin d'éviter les phénomènes de condensation. Concernant les siloxanes, leur teneur doit être très faible car leur combustion conduit à la formation de silice, et constitue un risque pour les machines. Au même titre, la présence de particules telles que les poussières doit être évitée.

Tableau 6. Spécifications techniques à respecter en fonction de la valorisation (RECORD, 2009, GrDF, 2011, Rojas Devia, 2013)

Composés chimiques	Moteur	Turbine	Microturbine	Biométhane	
				Injection Gaz de type H	Bio-GNV Norme ISO 15403
CH_4	> 38-50%	> 32%	> 35%	> 97%	> 86 %
PCS (0°C et 1 atm)	S.O.	S.O.	S.O.	10,7 à 12,8 kWh/Nm ³	> 8, 55 kWh/Nm ³
H_2S	< 200 ppmv	N.S.	< 13,6 ppmv	< 3,3 ppmv	
NH_3	< 20-44 ppmv	N.S.	N.S.	< 4,3 ppmv	
Humidité relative	< 60-80%	N.S.	Pas de condensat	Point de rosée < -5°C à P_{max} du réseau	Point de rosée < -25°C à 200 bars
Siloxanes	< 1,5-8,4 mg/Nm ³	N.S.	< 0,01 mg/Nm ³	N.S.	
Poussières	< 0,3-3µm < 3-20 mg/Nm ³	N.S.	< 10 µm < 20 ppm	< 5 mg/Nm ³	
O_2	S.O.	S.O.	S.O.	< 100 ppmv ⁽¹⁾	< 3%
H_2	S.O.	S.O.	S.O.	< 6%	

N.S. pour « Non Spécifié » ; S.O. pour « Sans Objet »

⁽¹⁾ Des dérogations sont possibles pour cette valeur en fonction de la teneur en eau dans le biogaz. GrDF étudie au cas par cas et peut augmenter la spécification jusqu'à 7%_{vol.} d'oxygène.

Dans le cas de la valorisation en machines thermiques, les constructeurs exigent alors des teneurs en polluants limites dans le biogaz afin de garantir le bon fonctionnement de leurs équipements (Tableau 6).

Concernant le biométhane, l'enrichissement en CH_4 vient s'ajouter au traitement des polluants. En France, les caractéristiques physico-chimiques du biométhane destiné à l'injection sur le réseau sont établies par le gestionnaire de réseau de distribution, GrDF, en accord avec GRTgaz, gestionnaire du réseau de transport. Ces spécifications techniques sont présentées dans un « cahier des charges fonctionnels du contrôle des caractéristiques du biogaz injecté » (Annexe 1). On constate alors qu'en plus d'exiger des teneurs en composés polluants plus drastiques que pour les machines thermiques, la teneur en CH_4 doit être importante. En effet, le biométhane injecté sur un réseau contenant un gaz naturel de type H (c'est-à-dire un gaz naturel à haut pouvoir calorifique circulant sur la quasi-totalité du réseau français à l'exception du nord de la France) doit avoir un PCS compris entre 10,7 et 12,8 kWh/Nm³ soit au moins 97% de CH_4 . Cet enrichissement en méthane est réalisé par la capture du CO_2 qui est le second composé majoritaire du biogaz brut.

En revanche pour une application carburant directe, la norme ISO 15403 fixant les spécifications de qualité du GNV exige un PCS supérieur à 8,55 kWh/Nm³. Sachant que dans le bio-GNV les calories sont apportées exclusivement par le méthane, cela correspond à une teneur minimal en CH_4 de 86%.

Concernant les autres composés du biogaz, la spécification sur la teneur en eau est la plus rigoureuse dans le cas de la production de bio-GNV à partir de biogaz. A la différence du biométhane injectable qui circule dans des canalisations souterraines où la température est autorégulée par géothermie, le bio-GNV est destiné à être stocké et consommé sous haute pression à température ambiante dans le réservoir du véhicule. Le point de rosée de ce carburant doit donc être inférieur aux températures ambiantes extérieures probables à la pression d'utilisation afin d'éviter tout problème de condensation ou de gel.

Enfin, la teneur en oxygène tolérée dans la matrice gazeuse du bio-GNV est plus souple que dans celle du biométhane pour l'injection. Fixée à 3%, elle se place en dessous de la limite inférieure d'explosivité du méthane qui est à 4,4%.

Dans la pratique, le choix du mode de valorisation se justifie principalement par les besoins énergétiques des producteurs. Dans le secteur agricole, la production d'électricité et de chaleur par cogénération est la plus répandue. Elle permet aux agriculteurs de vendre l'électricité au fournisseur de leur choix à un tarif réglementé et d'utiliser la chaleur sur leur exploitation. La chaleur excédentaire peut également être vendue sous forme d'eau chaude sanitaire à des usagers environnants via un réseau de chaleur (particuliers pour le

chauffage, industries consommatrices de chaleur, infrastructures municipales type piscines collectives,...).

Mais, avec 62% des consommations énergétiques liées au transport (Figure 2 – p. 34), la production de bio-GNV à partir du biogaz permettrait de répondre à un besoin réel. De plus, au-delà de l'aspect énergétique, le bio-GNV présente également l'avantage de réduire significativement les émissions de gaz à effet de serre (GES) par rapport à un véhicule diesel. Dans le cas de GNV d'origine fossile, 17% d'émissions en moins ont été constatées. Concernant le bio-GNV, Bordelanne et al. (2011) rapportent que les émissions de GES peuvent être réduites de 80% par rapport à celles du gazole si l'on s'intéresse à la chaîne complète de production (analyse en cycle de vie de la production de biogaz). En couplant le bio-GNV à un moteur électrique, les auteurs montrent que cette réduction de rejet de GES atteint 87%.

1.3. La production de bio-GNV : les traitements nécessaires et les solutions techniques

La filière de production de bio-GNV (Figure 4) se décompose en trois étapes (Ryckebosch et al., 2011) :

- ▶ le traitement des composés tels que l' H_2S , l' H_2 , l' H_2O , O_2 ou encore les poussières qui peut avoir lieu en amont ou en aval de l'enrichissement en fonction des technologies employées ;
- ▶ l'enrichissement du biogaz en méthane par séparation du CO_2 permettant d'atteindre le pouvoir calorifique souhaité ;
- ▶ le conditionnement consistant en l'odorisation du biométhane à l'aide de THT (TétraHydroThiophène) puis à la compression HP (Haute Pression) pour le stockage du bio-GNV en bouteille (250 bars) ou l'alimentation directe d'un véhicule (200 bars).

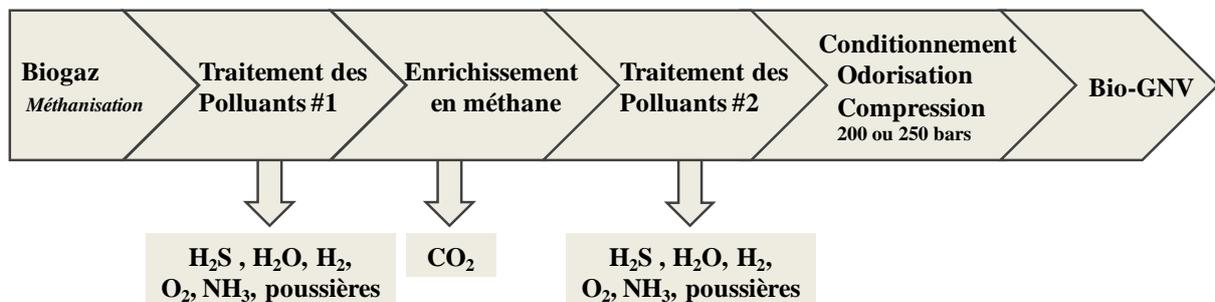


Figure 4. Filière de production de bio-GNV (adaptée de Ryckebosch et al. (2011))

Au delà de la déshumidification du biogaz (dont les procédés sont présentés en Annexe 2 et les objectifs de traitement sont calculés par la corrélation de Gergwater en Annexe 3), seules les teneurs en CO_2 et H_2S doivent être abaissées dans le cas de l'utilisation d'un biogaz agricole standard (Tableau 2 – p. 43) pour respecter les spécifications techniques du bio-GNV. Un état de l'art portant sur les solutions technologiques existantes sur le marché du bio-GNV pour la réalisation de ces deux étapes a été réalisé.

1.3.1 L'enrichissement en méthane du biogaz pour la production de bio-GNV

L'enrichissement en CH_4 constitue l'étape clé de la filière de production de bio-GNV et de nombreuses solutions peuvent être mise en œuvre. Les techniques présentées ici mettent en jeu des phénomènes physiques, chimiques ou biologique et permettent de produire un biométhane à la teneur en CH_4 généralement élevée ($> 98\%$). Chacune d'elles présente un niveau de maturité différent allant du stade de laboratoire aux applications industrielles.

L'absorption ou le lavage physique est un procédé basé sur le transfert de matière d'un fluide vers un autre (gaz/liquide ici). Il est lié à la solubilité d'un gaz dans un solvant tel que l'eau ou les glycols (PolyEthylène Glycol, Selexol (Hagen et al., 2001)). Par différence de solubilité, le CH_4 reste en phase gaz quand le CO_2 est transféré en phase liquide (Figure 5). Afin d'augmenter les performances épuratoires des solvants, l'opération de lavage est généralement réalisées sous pression (8-10 bars). Une fois chargé en CO_2 , le solvant peut être régénéré par dépressurisation ou stripping à l'air. Le lavage à l'eau ou aux glycols est la technologie la plus mature sur le marché de la production de biométhane avec 38 installations en fonctionnement dont 3 en France en 2007 (Dirkse, 2007). Elle permet de produire un biométhane contenant plus de 97% de méthane avec des pertes en CH_4 estimées à 2% (Ryckebosch et al., 2011).

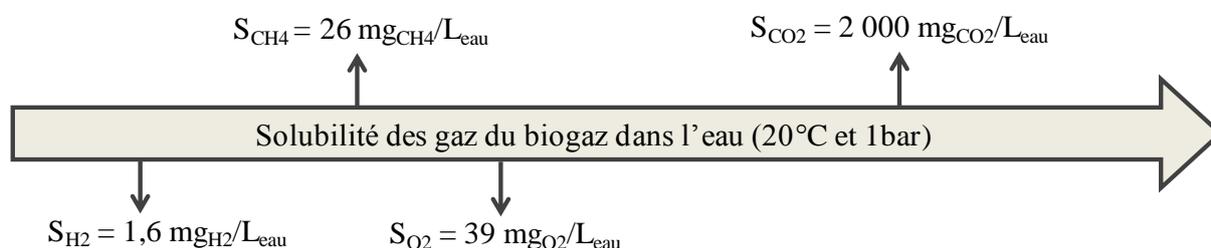
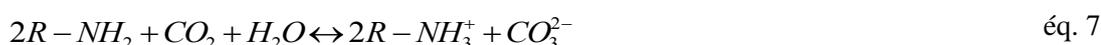


Figure 5. Solubilité du CO_2 par rapport au CH_4 dans l'eau (d'après les fiches de données sécurités)

L'absorption chimique se base sur le même principe à la différence que le transfert d'une phase vers l'autre se réalise avec une réaction chimique (éq. 7). Plusieurs réactifs peuvent être utilisés tels que les aminoalcools ou des solutions de carbonate de potassium (K_2CO_3). Un des

amines les plus employés pour réaliser l'absorption du CO₂ est le monoethanolamine (MEA) (éq. 7) (Godini and Mowla, 2008). Les amines ayant réagit avec le CO₂ sont ensuite régénérées dans une colonne de stripping ou de distillation. Les amines chargées y sont chauffées pour permettre l'évaporation du CO₂ qui est récupéré en tête de colonne. Les amines purifiées sont ensuite renvoyées vers la colonne de lavage du biogaz. Avec cette technique, les pertes en méthane sont très faibles puisqu'elle permet de récupérer 99,9% du CH₄ contenu dans le biogaz brut (Hagen et al., 2001). Cette solution chimique est assez peu utilisée dans la purification du biogaz avec une seule installation recensée en Espagne (Dirkse, 2007). Cependant, le lavage aux amines est une technologie qui a fait ses preuves en pétrochimie notamment pour la capture des gaz acides du gaz naturel, CO₂ et H₂S.



L'adsorption physique est un procédé de traitement sélectif qui se base sur l'affinité d'une ou plusieurs molécules vis-à-vis d'un matériau poreux. Aussi appelé tamis moléculaire, ce mécanisme surfacique met en jeu des liaisons faibles de van der Waals entre les composés liquides ou gazeux à traiter et le solide (Pellerano, 2010). Les matériaux classiquement utilisés sont les charbons actifs et les zéolites puisque ce sont des solides ayant des surfaces spécifiques très importantes en raison de leur porosité (respectivement 400-2500 m²/g et 500-800 m²/g (Pellerano, 2010)). En pratique, l'adsorption se fait par modulation de pression ou PSA pour Pressure Swing Adsorption. La variation de pression entre les phases d'adsorption et de désorption permet la régénération du matériau. Pour assurer un fonctionnement continu, la mise en œuvre de cette technique se fait généralement dans 4 cuves en parallèle. La technologie PSA est la deuxième solution la plus employée pour l'enrichissement du biogaz avec 19 installations à travers le monde (Dirkse, 2007).

La séparation membranaire du CO₂ peut se baser sur :

- ▶ les différences de diamètres cinétiques des molécules à séparer. La membrane se compose alors de matières inorganiques (métal ou céramique) et on parle d'ultrafiltration (Le Cloirec, 2008);
- ▶ la perméabilité des molécules en jeu vis-à-vis du matériau constituant la membrane (Margareta, 2003). La membrane est alors constituée de polymères (polyimide ou d'acétate de cellulose).

Dans le cas de la séparation du couple CO₂/CH₄, les membranes en polymères ayant une

sélectivité perméative sont généralement employées notamment en raison de différences de diamètre cinétique trop faibles entre ces deux composés (Tableau 7). Dans la pratique, les membranes en polymère se constituent d'une multitude de fibres creuses dans lesquelles circule le gaz à traiter. La séparation est alors régie à la fois par la sélectivité des molécules pour le matériau constituant la membrane mais également par un gradient de pression. Les différences de pression entre l'intérieur et l'extérieur des fibres conduisent à un processus en trois temps. Les molécules ayant une affinité avec le matériau sont alors adsorbées à la surface interne de la membrane avant de se dissoudre et de diffuser vers la surface externe d'où elles sont ensuite désorbées (Hagen et al., 2001). Le gaz circule au cœur des fibres membranaires à une pression autour de 10 bars afin d'assurer une différence de pression suffisante pour permettre la séparation. Le biogaz sortant des fibres est alors enrichi en CH₄ et est appelé retentât. Les molécules de gaz ayant traversées la membrane constituent quant à elles le perméat qui, dans le cas du biogaz, se compose principalement de CO₂.

Tableau 7. Diamètres cinétiques molécules du biogaz (Centeno and Fuertes, 1999, Yampolskii et al., 2006)

Molécules	Diamètre cinétique
H ₂ O (vapeur)	2,65 Å
CO ₂	3,30 Å
O ₂	3,46 Å
H ₂ S	3,60 Å
N ₂	3,64 Å
CH ₄	3,80 Å

La distillation cryogénique est une solution basée sur les différences de température de liquéfaction des différents constituants (Ryckebosch et al., 2011). Le dioxyde de carbone, gazeux dans les conditions normales de température et de pression, se liquéfie à une température de -170°C pour une pression de l'ordre de 80 bars. Un des inconvénients de cette méthode est le risque de formation d'hydrates. Il est donc nécessaire d'éliminer totalement l'eau saturant le biogaz en sortie de méthaniseur. Le biogaz est dans un premier temps comprimé avant d'être refroidit en plusieurs étages par des échanges avec le biométhane. Afin d'atteindre la température de -110°C, une détente de 80 à 8 bar est opérée ce qui entraîne la liquéfaction du CO₂ dans un réacteur flash. La phase gaz récupérée contient alors plus de 97% de méthane (Hagen et al., 2001). Cette technologie, très consommatrice d'énergie, n'a pas à ce jour d'application industrielle connue. Toutefois, elle présente un intérêt pour la production de bio-GNL c'est-à-dire de Gaz Naturel Liquéfié à partir de biogaz.

Enfin, **des procédés biologiques** peuvent être opérés pour l'enrichissement en méthane. Comme l'ont montré les travaux de Strevett et al. (1995), des micro-organismes autotrophes consommateurs de CO₂ et d'H₂ peuvent être utilisés. Placées dans une fibre creuse, les bactéries sont mises en contact avec un gaz dont le ratio molaire H₂ :CO₂ est de 0,79 :0,21 et résulte du mélange entre un biogaz de synthèse (50-60%CH₄, 30-40%CO₂ et 1-23%H₂S) et de l'H₂. Les auteurs ont ainsi démontré que, en condition thermophile (65-70°C), les bactéries méthanogènes, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, permettaient d'enrichir le gaz de synthèse en méthane à hauteur de 96% par conversion biologique du CO₂ et du H₂ en CH₄. A la différence de toutes les autres techniques d'enrichissement, cette approche biologique permettrait donc de convertir le CO₂ en CH₄ plutôt que de simplement le séparer (Strevett et al., 1995). Toutefois, elle n'a toujours pas trouvé de débouché industriel et reste au stade expérimental.

1.3.2 La désulfuration du biogaz

Les techniques d'abattement de la concentration en H₂S en méthanisation agricole sont généralement in-situ et réalisées par oxydation biologique ou réactions avec des oxydes métalliques tels que le fer ou le zinc (Hagen et al., 2001).

L'oxydation biologique de l'H₂S est réalisée par des microorganismes de la famille des thiobacilles. En présence d'oxygène, la population microbienne oxyde l'H₂S pour produire du soufre élémentaire et de l'eau (éq. 8) (RECORD, 2009). De l'air est donc directement injecté dans le ciel gazeux du digesteur pour apporter l'oxygène nécessaire aux bactéries. Le soufre élémentaire solide est alors évacué avec le digestat. Ce traitement biologique permet de réduire jusqu'à 20 ppmv la quantité d'H₂S dans le biogaz avec une efficacité de l'ordre de 80 à 99 % (Schomaker et al., 2000). L'apport d'air varie entre 2 et 8% du débit de biogaz produit en fonction de la stœchiométrie de la réaction (Krich et al., 2005, RECORD, 2009).



La précipitation sur des oxydes de fer de l'H₂S peut également être réalisée à l'intérieur du digesteur. Les cations ferreux Fe²⁺ et ferriques Fe³⁺ réagissent avec les ions sulfures pour former un précipité insoluble FeS (éq. 9 et éq. 10) (Ryckebosch et al., 2011). Ces cations de fer (II) et (III) sont généralement introduits sous forme de chlorure, FeCl₂ et FeCl₃. Une teneur de 10 ppmv d'H₂S peut ainsi être obtenue (Wheeler et al., 2003).



Appliquées à la production de bio-GNV, ces deux techniques in-situ ne permettent pas d'atteindre la spécification sur l' H_2S à 3,3 ppmv. Peu coûteuses à l'investissement, elles peuvent cependant constituer un prétraitement pour abattre l' H_2S du biogaz avant un traitement plus poussé. Plusieurs solutions d'affinage de la concentration en H_2S pour la production de bio-GNV peuvent être mises en place qu'elles soient d'ordres biologique, physique ou chimique.

Le traitement biologique s'appuie sur le même principe que l'oxydation in-situ. Le biogaz en sortie de digesteur est mélangé à de l'air avant d'entrer dans un biofiltre contenant des microorganismes fixés sur un garnissage organique (tourbe, écorces, compost, bagasse de canne à sucre, coquilles de noix) ou minéral (céramique, cristobalite calcinée, perlite) (Dumont et al., 2008). De l'eau s'écoulant de la tête vers le pied de la colonne de filtration permet d'absorber l' H_2S qui est ensuite oxydé par les bactéries (éq. 8) (Ryckebosch et al., 2011).

L'absorption ou lavage physique de l' H_2S est lié à la solubilité de l'hydroxyde de soufre dans un solvant tel que l'eau (Figure 6). Le procédé est équivalent à celui mis en œuvre pour la capture du CO_2 . Cependant, les composés soufrés sont difficiles à extraire du solvant ce qui limite sa régénération et oblige une circulation du solvant en boucle ouverte (Ryckebosch et al., 2011). En effet, comme le souligne Wheeler et al. (2003) et Margareta et al. (2003) :

- ▶ il est très difficile de retirer complètement l' H_2S dissous dans l'eau par dépressurisation,
- ▶ l'oxygène de l'air lors du stripping présente le risque de réagir avec l' H_2S pour former du soufre solide et colmater les équipements.

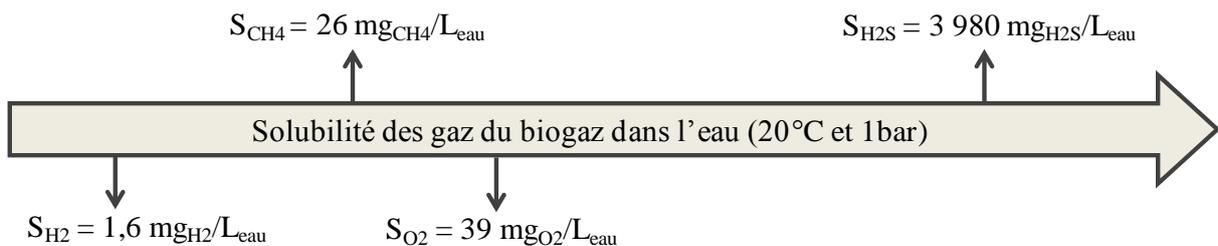
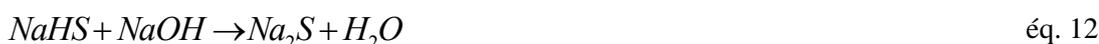


Figure 6. Solubilité d' H_2S par rapport au CH_4 dans l'eau (d'après les fiches de données sécurités)

L'absorption chimique de l' H_2S peut également se faire par réaction acido-basique sur un solvant tel que de la soude en solution. Deux réactions consécutives entraînent la formation de deux sels, le sulfhydrate de sodium, $NaHS$ et le sulfure de sodium, Na_2S (éq. 11 et éq. 12) (Ryckebosch et al., 2011). L'utilisation de soude permet d'augmenter le transfert entre phase en comparaison de l'absorption physique à l'eau. Conduisant à de meilleures performances de traitement, la quantité de solvant nécessaire et la demande en pompage sont réduites. Toutefois, le mélange eau/soude chargé en sel ne peut pas être régénéré ce qui induit un débit d'alimentation en eau important et le rejet du solvant contaminé.



Les travaux récents de Krischan et al. (2012) ont montré que la réaction avec le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , en solution en milieu basique permettait également la capture d' H_2S sous forme de soufre élémentaire (éq. 13). En excès de H_2O_2 , le soufre formé réagit pour produire des sulfites SO_3^{2-} (éq. 14). En tant qu'intermédiaire réactionnel instable, les sulfites se combinent à l'eau oxygénée pour former des sulfates, SO_4^{2-} (éq. 15) ou à un atome de soufre pour former des thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ (éq. 16). Les essais sur pilote en conditions réelles ont montré une efficacité de séparation moyenne de 97%.

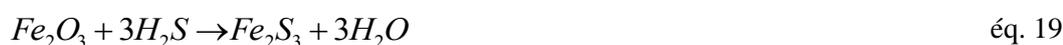


L'adsorption chimique de l' H_2S se base sur la réaction d'oxydation pour former du soufre élémentaire solide et de l'eau (éq. 8). Elle est réalisée sur un matériau poreux (charbon actif ou zéolites) qui joue alors le rôle de catalyseur et dont l'activité est augmentée en l'imprégnant de KOH ou KI . Le taux d'oxydation dépend des pressions partielles des deux réactifs, H_2S et O_2 et des caractéristiques de l'adsorbant. Le charbon actif est le matériau généralement utilisé. Ses performances varient de 4,2 $g_{H_2S}/kg_{mat.}$ pour un charbon activé brut à 23,2 $g_{H_2S}/kg_{mat.}$ pour un charbon activé imprégné de KOH en conditions atmosphérique

(Rojas Devia, 2013). La régénération du matériau peut ensuite être assurée par chauffage à 450°C (Klein and Henning, 1984). Cette technique permet d'abattre la concentration en H₂S sous 3 ppmv.

La réaction de sulfuration du fer peut également être mise en œuvre pour capter l'H₂S du biogaz dans un filtre sec en sortie de digesteur. Il s'agit de la réaction de précipitation entre l'hydroxyde de soufre et le fer produisant du sulfure de fer (II ou III). Le fer est apporté sous forme de chlorure, FeCl₂ (éq. 17), ou d'oxyde, FeO et Fe₂O₃, ou d'hydroxyde, Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃ (éq. 18, éq. 19, éq. 20, éq. 21, éq. 22). Il peut s'agir de limaille de fer oxydée (rouille), de média imprégné (copeaux de bois ou pellets) ou encore de l'adsorbant commercial Sulfatreat® composé de différents oxydes métalliques. L'efficacité de ce procédé peut atteindre 99% (Ryckebosch et al., 2011) avec des capacités de capture de 200 g_{H₂S}/kg_{copeaux}, 500 g_{H₂S}/kg_{pellets} et 120 g_{H₂S}/kg respectivement pour les copeaux imprégnés, les pellets (Wheeler et al., 2003) et Sulfatreat®. Légèrement exothermique (McKinsey Zicari, 2013), ces réactions sont optimales pour des températures entre 25 et 50°C (Ryckebosch et al., 2011) et un taux d'humidité autour de 40% (0,4 L/kg (Kohl and Nielsen, 1997)).

Cette technique présente également l'avantage d'être régénérative à l'oxygène (éq. 22). Cependant, en raison de la forte exothermicité de cette réaction ($\Delta H_r = -198 \text{ kJ/mol}_{H_2S}$ (McKinsey Zicari, 2013)), la mise en œuvre de cette étape doit être soigneusement contrôlée en température et proportion d'oxygène afin d'éviter l'auto-inflammation du media (Schomaker et al., 2000).



1.4. Conclusion

Dans un contexte favorable au développement des énergies renouvelables, la méthanisation agricole, et le biogaz qu'elle produit, représente une part non négligeable des ambitions du plan climat français. De plus, avec en moyenne 62% des consommations énergétiques dédiées au transport sur une exploitation agricole, la production de biocarburant à partir de biogaz constitue un débouché énergétique pertinent au regard des besoins. Couplé à des avantages environnementaux (réduction des émissions polluantes) et l'amélioration des rendements énergétiques par rapport à la cogénération, le développement de la production de bio-GNV à l'échelle individuelle pour une utilisation interne pourrait contribuer à atteindre les objectifs nationaux et européens.

La production de bio-GNV passe par plusieurs étapes de traitement. Dans le cas de l'utilisation de biogaz agricole, les deux composés à capter sont le CO₂ et l'H₂S. L'état de l'art des solutions d'enrichissement et de désulfuration dressé ici a montré que de nombreuses technologies pouvaient techniquement être mises en place.

Mais sont-elles pour autant économiquement adaptées à la production de bio-GNV à l'échelle individuelle ?

Afin de répondre à cette question, des bilans technico-économiques sur les solutions d'enrichissement que de désulfuration ont été réalisés.

1.4.1 Bilan technico-économique sur les solutions d'enrichissement

La capture du CO₂ permettant l'enrichissement en méthane du biogaz en augmentant son pouvoir calorifique peut se faire par voies :

- ▶ physique avec le lavage à l'eau ou aux glycols, l'adsorption sur charbon activé ou la cryogénie ;
- ▶ chimique avec le lavage aux amines ;
- ▶ biologique avec la dégradation du CO₂ par des micro-organismes autotrophes ;
- ▶ mécanique avec la filtration membranaire.

Chacune de ces solutions présentes des avantages et inconvénients et le choix technologique se fait au cas par cas (Tableau 8). Dans son rapport scientifique, Dirkse (2007) dénombrait 65 exemples d'applications industrielles dont les plus répandues semblent être le lavage à l'eau

(30 unités) et le PSA (19 unités).

Concernant les échelles de ses applications industrielles, on constate que ces solutions se destinent à une production de bio-GNV importante ($> 80 \text{ Nm}^3_{\text{BG}}/\text{h}$). Bien que techniquement performantes quel que soit le débit traité, cette observation est principalement liée à l'aspect économique de telles installations. En effet, Urban et al. (2007) ont ainsi mis en évidence dans leur étude technico-économique des solutions de production de biométhane que les coûts d'enrichissement connaissent une augmentation franche pour des débits inférieurs à $500 \text{ Nm}^3_{\text{BG}}/\text{h}$ (Figure 7). Cette économie d'échelle est principalement due à la présence d'équipements indispensables au fonctionnement du procédé et qui ne dépendent pas du débit traité (organes de sécurité, système de contrôle, matériaux moyenne et haute pression,...).

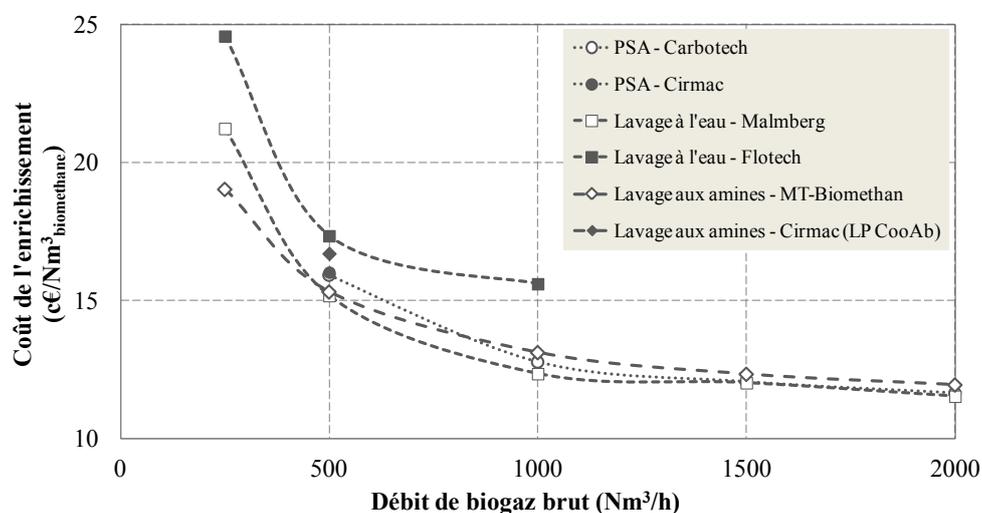


Figure 7. Coûts d'enrichissement en fonction du débit de biogaz brut à traiter (Urban et al., 2007)

Mais, à l'échelle d'une exploitation agricole, les besoins en carburant sont bien en deçà de ces débits. En effet, considérant un besoin d'une dizaine de pleins par jour, l'unité d'enrichissement devrait traiter seulement $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de biogaz¹. A ce jour, aucune technologie ne présente de rentabilité économique à cette échelle. Il existe donc un vide technico-économique pour les producteurs de biogaz agricole souhaitant valoriser quelques mètres cubes de leur biogaz en bio-GNV en complément d'une cogénération pour tendre vers l'autonomie énergétique sur leurs exploitations.

¹ Sachant qu'environ 25 Nm^3 de biogaz brut à $60\%_{\text{CH}_4}$ sont nécessaires à la production d'un plein de 80 L de bio-GNV à $95\%_{\text{CH}_4}$ à 200 bars

Le développement d'une solution à moindre coût d'investissement et d'exploitation permettrait donc d'élargir le champ de valorisation pour le biogaz. C'est dans ce contexte de limitation des coûts et de simplification technique que ces travaux de recherche se sont orientés vers l'étude du potentiel de capture du CO₂ par carbonatation accélérée sur matériaux alcalins pour l'étape d'enrichissement.

Tableau 8. Synthèse des solutions d'enrichissement du biogaz

Procédés	Débits de biogaz brut traités (Nm ³ _{BG} /h)	Avantages (Ryckebosch et al., 2011, De Hullu et al., 2008)	Inconvénients (Ryckebosch et al., 2011, De Hullu et al., 2008)	Coûts (pour 100 Nm ³ _{BM} /h) (Bio-methane Regions, 2012)		Unité en fonctionnement en 2007 (Dirkse, 2007)			
				Investissement €/Nm ³ _{BM} /h	Exploitation €/Nm ³ _{BM}	Quantité	Maturité		
Absorption physique	Lavage à l'eau	> 80	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de produits chimiques - Faible pertes en CH₄ (< 2%) - Traitement H₂S simultané 	<ul style="list-style-type: none"> - Ne sèche pas le gaz - Faible adaptabilité aux variations de composition du biogaz 	10,1	0,140	30	Industrielle	
	Lavage au solvant organique	-	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement simultané d'H₂S, NH₃, HCN et H₂S - Faible pertes en CH₄ 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation d'un produit chimique 	9,5	0,148	8 (Solvant PEG)	Industrielle	
Traitement physique	Adsorption physique	PSA	> 200	<ul style="list-style-type: none"> - Haute performance (95-98% CH₄) - Permet de traiter simultanément plusieurs constituants (N₂, O₂) 	<ul style="list-style-type: none"> - Empoisonnement par H₂S - Nécessité d'un système de contrôle conséquent 	10,4	0,128	19	Industrielle
	Membrane		> 200	<ul style="list-style-type: none"> - Pas d'utilité (hors électricité) - Unité compacte - Pas de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Risque de colmatage des pores - Conflit entre pureté et taux de récupération du CH₄ 	7,3-7,6	0,108-0,158	7	Industrielle
	Distillation cryogénique		-	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de produits chimiques - Taux de récupération grand 	<ul style="list-style-type: none"> - CAPEX ET OPEX importants (nombreuses technologies et forte demande énergétique) 	ND	ND	ND	En cours
Traitement chimique	Absorption chimique	Lavages aux amines	-	<ul style="list-style-type: none"> - Taux de récupération élevé (99,9%) - Très faible pertes en CH₄ (< 0,1%) 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'investissement important - Ne sèche pas le gaz 	9,5	0,144	1	Industrielle
Traitement biologique			-	<ul style="list-style-type: none"> - Conversion biologique du CH₄ en CO₂ (Augmentation de la quantité de CH₄ et réduction des rejets de CO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajout de H₂ - Pas mature 	ND	ND	ND	Recherche

1.4.2 Bilan technico-économique sur les solutions de désulfuration

Dans la pratique, la technique la plus employée en méthanisation agricole est l'oxydation biologique in-situ. Elle est mise en place dans le but d'abattre l' H_2S dans des biogaz à destination de moteurs de cogénération dont la teneur limite en H_2S est plus élevée que pour le bio-GNV (< 200 ppmv). Dans le cas de la production de bio-GNV (Tableau 6 – p.46), les procédés in-situ doivent être complétés par une étape d'affinage ayant les performances épuratoires suffisantes pour assurer le respect de la spécification sur la concentration en H_2S qui doit être inférieure à 3,3 ppmv.

La filtration sur charbon actif imprégné est la technique la plus répandue pour l'affinage de la concentration en H_2S à grande échelle. L'utilisation de charbon imprégné appliqué à la production de bio-GNV à l'échelle individuelle reviendrait de 3 200 à 4 400 €/an². Bien que raisonnable, ce coût d'exploitation pourrait être abaissé par l'utilisation de la réaction de sulfuration du fer qui présente des performances 10 à 20 fois plus importantes que celles du charbon actif imprégné de KOH. De plus, des déchets ou co-produits à faible valeur ajoutée peuvent être source de réactif à savoir le fer. C'est pour ces deux raisons que nous avons choisi d'étudier la faisabilité technique d'utiliser des matériaux industriels pour réaliser l'étape de désulfuration de la filière de production de bio-GNV.

² Calculé sur la base de 10 Nm³/h de biogaz prétraité contenant 100 ppmv d' H_2S , d'une capacité de capture d' H_2S du charbon imprégné de 23,2 g/kg et d'un coût au kilogramme de 2,2 à 3 €/kg hors livraison.

Tableau 9. Synthèse des solutions de traitement d'H₂S (Wheeler et al., 2003, Ryckebosch et al., 2011)

	Procédés	Avantages	Inconvénients	
Techniques d'abattement in-situ	Oxydation biologique	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coûts d'investissement et d'exploitation - Pas de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Abattement insuffisant pour bio-GNV - Présence O₂ dans le biogaz en conflit avec bio-GNV 	
	Ajout de sels de fer	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coûts d'investissement - Pas d'air dans le biogaz 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'exploitation élevé - Présence de fer dans le digestat 	
Techniques d'affinage ex-situ	Biofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coûts d'exploitation - Pas de produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficile à maîtriser - Risque de présence de micro-organisme dans le biogaz 	
	Absorption physique	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement simultané avec le CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'exploitation élevé - Procédé non régénératif 	
	Absorption chimique	NaOH FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Plus compact que lavage à l'eau - Faible perte en méthane 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'investissement et d'exploitation élevés - Procédé non régénératif - Produits chimiques
		Fe(OH) ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de traitement > 95% - Procédé régénératif en conditions ambiantes - Faible perte en méthane 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle poussé de la régénération - Produits chimiques
	Adsorption chimique sur charbon actif imprégné	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité suffisante pour la production de bio-GNV (< 3 ppmv) - Procédé régénératif 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût d'investissement et d'exploitation élevés - Perte en méthane - Présence d'O₂ dans le biogaz en conflit avec bio-GNV 	
	Précipitation sur oxydes de fer	<ul style="list-style-type: none"> - Faible coûts d'investissement - Haute efficacité de traitement > 99% - Procédé régénératif en conditions ambiantes - Possibilité d'utiliser des déchets ou co-produits riches en FeO 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle poussé de la régénération 	

2. L'enrichissement du biogaz par carbonatation accélérée du CO₂ sur matériaux alcalins

Dans le but de développer une solution d'enrichissement innovante et à moindre coût pour la production de bio-GNV, ces travaux de recherche se sont orientés sur la faisabilité technico-économique de la carbonatation accélérée du CO₂ du biogaz sur matériaux alcalins.

La carbonatation est l'un des principaux mécanismes naturel contribuant au cycle géochimique du carbone. Il s'agit de la réaction acido-basique entre le CO₂ atmosphérique et les oxydes métalliques alcalino-terreux (MeO), principalement contenus dans les minéraux, formant un précipité thermo-chimiquement stable appelé carbonate (MeCO₃) (Huijgen and Comans, 2003).

Devant la possibilité de capter et stocker du CO₂ durablement au sein d'un solide stable (Metz et al., 2005), de nombreux travaux ont été réalisés sur la carbonatation accélérée dont le temps de réaction est réduit de l'échelle de temps géologique à quelques heures (Lim et al., 2010). Ainsi, le calcium et le magnésium ont été identifiés comme étant les métaux alcalino-terreux les plus réactifs vis-à-vis du CO₂ (Takaba et al., 1995, Bonenfant et al., 2009) conduisant à la formation de carbonates de calcium, CaCO₃, et de magnésium, MgCO₃, stables et insolubles dans l'eau (Lackner et al., 1995).

La réaction de carbonatation peut avoir lieu suivant deux voies (Figure 8) (Eloneva, 2010) :

- ▶ la carbonatation directe : elle consiste en la mise en contact directe du CO₂ avec les minéraux riches en oxydes métalliques CaO ou MgO pour une réaction en une seule étape. Elle peut se faire en milieu aqueux ou sec (gaz-solide) ;
- ▶ la carbonatation indirecte : elle passe par une étape intermédiaire d'extraction des métaux alcalino-terreux réactifs avant de les mettre en contact avec les CO₂. Différents solvants peuvent être utilisés tels que des acides (chlorhydrique, acétique ou sulfurique) ou des sels (MgCl₂(H₂O)_n). Cette voie permet de produire des carbonates purs par séparation du dioxyde de silicium (Figure 8).

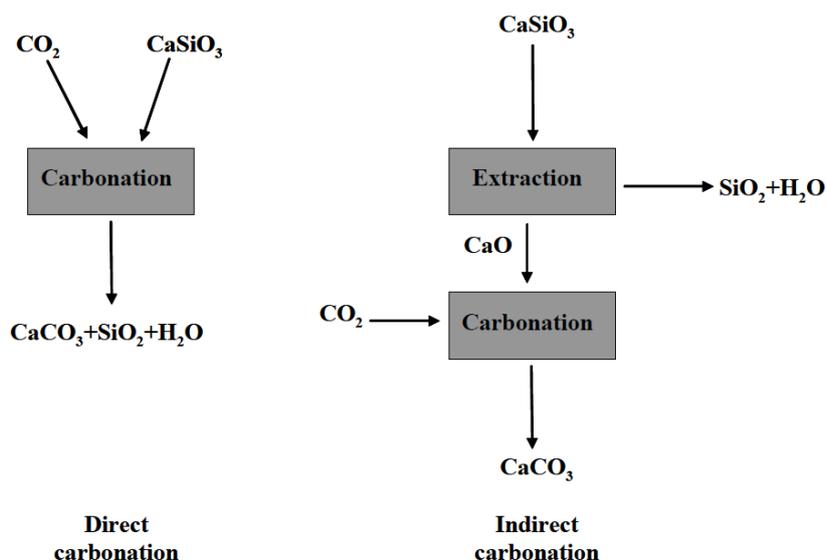


Figure 8. Voies de carbonatation : direct ou indirect – Cas de la wollastonite CaSiO_2 (Eloneva, 2010)

La voie indirecte, mettant en jeu des produits chimiques et des étapes intermédiaires, est plus complexe que la voie directe. De plus, comme le montre le mécanisme naturel qui se produit grâce aux eaux de ruissèlement, la réaction de précipitation directe entre le CO_2 et les métaux alcalino-terreux semble être favorisée en milieu aqueux (Huijgen and Comans, 2003). C'est pourquoi, dans un souci de limitation des coûts, de simplification de procédé et d'optimisation de performances, seule la carbonatation directe en milieu aqueux a été étudiée. Nous verrons donc le mécanisme réactionnel de cette réaction, les matériaux industriels potentiellement utilisables, les paramètres influents ainsi que les résultats expérimentaux publiés dans la littérature sur la capacité de capture du CO_2 de divers matériaux industriels.

2.1. Le mécanisme réactionnel de carbonatation accélérée directe en milieu aqueux

S'agissant d'une réaction entre un gaz et un solide en milieu aqueux, plusieurs étapes sont nécessaires à la formation du milieu réactionnel. Le processus se décompose en trois phases :

- ▶ la solubilisation des ions métalliques ;
- ▶ la solubilisation du CO_2 dans l'eau ;
- ▶ la réaction de précipitation en carbonates en milieu aqueux basique.

2.1.1 La solubilisation des ions métalliques dans l'eau

La première étape de la carbonatation est la dissolution des ions métalliques Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau. Généralement sous forme d'oxydes, ils sont transférés en phase aqueuse par

lixiviation avec des ions hydroxydes ce qui entraîne une augmentation du pH de l'eau.



Les travaux de Wu et al. (2001) sur la carbonatation artificielle de la wollastonite (minéral riche en calcium sous forme $CaSiO_2$) ont montré que la dissolution des ions Ca^{2+} dans l'eau constituait l'étape cinétiquement limitante dans le processus de carbonatation. Cette observation a également été faite par Huijgen et al. (2004, 2005) qui explique ce phénomène par une diffusion du calcium en deux temps :

- ▶ le calcium surfacique est rapidement dissout dans l'eau pour permettre la réaction de carbonatation avec le CO_2 créant ainsi des sites pauvres en calcium et riche en SiO_2 ;
- ▶ le calcium contenu au cœur du matériau diffuse au travers des zones riches en SiO_2 vers la surface du matériau pour réagir à son tour avec le CO_2 . Cette étape de transfert a alors été identifiée comme cinétiquement limitante.

2.1.2 La solubilisation du CO_2 dans l'eau

Le dioxyde de carbone est un gaz acide soluble dans l'eau.



Les travaux d'Ishida et Maekawa (2000) sur la modélisation des profils de pH lors de la carbonatation du ciment ont montré que la solubilité du CO_2 pouvait être approchée par la loi de Henry telles que :

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} \times H_{CO_2/solvant} \quad \text{éq. 25}$$

Avec P_{CO_2} , la pression partielle de CO_2 dans la phase gaz (Pa)

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{solvant}}, \text{ la fraction molaire de } CO_2 \text{ dans le solvant liquide,}$$

$$H_{CO_2/solvant}, \text{ la constante de Henry du } CO_2 \text{ dans un solvant donné (Pa)}$$

La constante de Henry est une grandeur empirique caractérisant un gaz et dépendant de la température (eq. 26). Dans le cas du CO_2 , à $25^\circ C$, la constante de Henry vaut $H_{CO_2/eau} = 1,5.10^8$ Pa (Ishida and Maekawa, 2000, Roustan, 2004, Majer et al., 2008).

Toutefois, à une température donnée, la constante de Henry peut se définir comme suit (Pan et al., 2012):

$$H(T) = H(298K) + \exp\left(C_{CO_2} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad \text{éq. 26}$$

Avec C_{CO_2} , une constante égale à 2 400 K pour le CO_2 dans l'eau et T, la température opératoire en Kelvin.

Du point de vue chimique, la dissolution du CO_2 se fait par les réactions suivantes où $k_{\pm i}$ désignent les constantes cinétiques de chacune d'elles (Stumm and Morgan, 2012):



La formation d'acide carbonique (éq. 27) entraîne une acidification de la solution par la dissociation en ions H^+ et HCO_3^- (éq. 29). La cinétique de dissolution de ces trois réactions d'hydratation et déshydratation simultanées (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001) peut s'écrire comme suit :

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = (k_{+1} + k_{+2})[CO_2] - k_{-1}[H_2CO_3] - k_{-2}[HCO_3^-][H^+] \quad \text{éq. 30}$$

Sachant que la constante d'équilibre noté Ka_1 s'écrit comme le rapport des concentrations molaires en réactif par celles en produit (éq. 31), cela donne les équations cinétiques suivantes (éq. 32 et éq. 33) :

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{éq. 31}$$

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = (k_{+1} + k_{+2})[CO_2] - (k_{-1} - k_{-2}Ka_1)[H_2CO_3] \quad \text{éq. 32}$$

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{CO_2}[CO_2] - k_{H_2CO_3}[H_2CO_3] \quad \text{éq. 33}$$

Où $k_{CO_2} = k_{+1} + k_{+2}$ et $k_{H_2CO_3} = k_{-1} - k_{-2}Ka_1$ sont des constantes cinétiques et sont

respectivement égale à $0,032 \text{ s}^{-1}$ et $26,6 \text{ s}^{-1}$ à 25°C (Edsal and Wyman, 1958).

Lorsque le pH augmente jusqu'à 6,3, la forme dissoute prédominante devient HCO_3^- (Figure 9) par la réaction ci-dessous (éq. 34). Enfin, à pH basique c'est-à-dire en excès d'ion OH^- , le CO_2 et les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- réagissent pour former des ions carbonates CO_3^{2-} qui prédominent lorsque le pH atteint 10,3 (Figure 9).

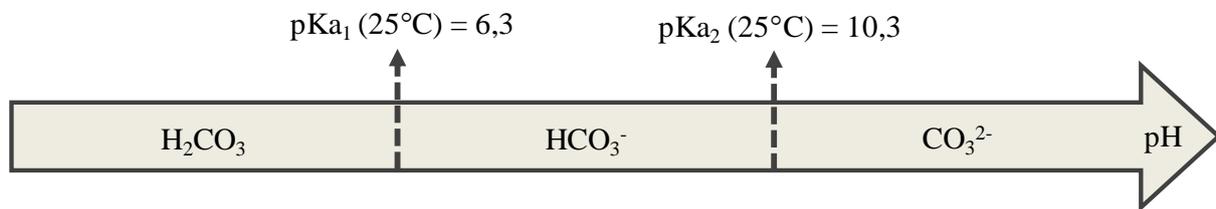
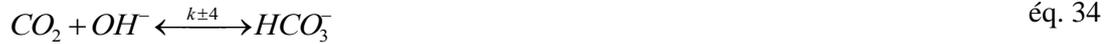
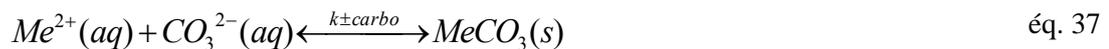


Figure 9. Domaine de prépondérance du CO_2 (Pan et al., 2012)

2.1.3 La réaction de précipitation

La carbonatation directe du CO_2 en milieu aqueux est une réaction de précipitation entre du CO_2 dissous et des ions métalliques notés Me^{2+} , où Me désigne Ca ou Mg (éq. 37). D'après Arickx et al. (2006), cette réaction a une cinétique, notée r_{CO_2} , du deuxième ordre où $k_{+\text{carbo}}$ est la constante cinétique de production de carbonate de calcium.



$$r_{\text{CO}_2} = \frac{d[\text{MeCO}_3]}{dt} = k_{+\text{carbo}}[\text{Me}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{éq. 38}$$

On constate alors que pour que la réaction ait lieu, le CO_2 doit se trouver sous forme d'ion carbonates CO_3^{2-} . Or, nous avons vu que cette forme était prédominante pour des pH basique. Le milieu réactionnel doit donc être alcalin pour assurer la précipitation du CO_2 .

Le potentiel de capture du CO_2 par carbonatation de MeO peut être approché à l'aide d'un bilan molaire sur la réaction. En effet, la stœchiométrie veut qu'une mole de MeO (CaO ou MgO) consomme une mole de CO_2 pour produire une mole de MeCO_3 . Dans le cas d'une réaction totale, un kilogramme de CaO et de MgO peut respectivement capter $785 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{CaO}}$

et 1 100 g_{CO₂}/kg_{MgO} (éq. 39).

$$C_{CO_2/MeO}^{Théorique} \left(g_{CO_2} / kg_{MeO} \right) = \frac{m_{CO_2}}{m_{MeO}} = \frac{n_{CO_2} \times M_{CO_2}}{n_{MeO} \times M_{MeO}} = \frac{M_{CO_2}}{M_{MeO}} \quad \text{éq. 39}$$

avec $n_{CO_2} = n_{MeO}$

La carbonatation est également exothermique. En effet, chaque mole de CaO et de MgO consommées dégage respectivement 179 kJ et 118 kJ de chaleur (Lackner et al., 1995, Chang et al., 2012).

Concernant le mécanisme moléculaire, Bonenfant et al. (2009) ont publié leurs travaux sur l'étude des mécanismes d'adsorption du CO₂ sur les oxydes métalliques alcalins, CaO et MgO. Ils précisent que des phénomènes simultanés de physisorption et de chimisorption du MgO ont été observés à basse température conduisant à la formation de diverses formes de carbonate :

- ▶ la physisorption sur MgO se traduit par des liaisons entre un des atomes d'oxygène du CO₂ solubilisé dans l'eau et un atome de magnésium. Ces liaisons, qui peuvent être linéaires ou perpendiculaires, sont de natures électrostatiques ce qui donne lieu à des complexes instables (Bonenfant et al., 2009) ;
- ▶ la chimisorption du CO₂ permet la formation d'un complexe stable par réaction (Pacchioni, 1993) et la formation de liaisons entre les atomes de carbone et de magnésium.

Au niveau particulaire, la carbonatation peut être décrite par le modèle à cœur rétrécissant appelé « Unreacted Core Model » et noté UCM (Castellote et Andrade, 2008). Appliqué à la carbonatation, ce modèle permet de traduire la consommation du Ca et Mg en surface entraînant la diminution de la concentration en réactif dans cette zone (Figure 10). Au cours du temps, elle est appauvrie en réactif et enrichie en produit de la réaction (Castellote and Andrade, 2008). Ce modèle a été validé par Yu et al. (2012) qui ont montré l'adéquation entre le modèle et l'expérience dans le cas de la carbonatation du CO₂ sur CaO.

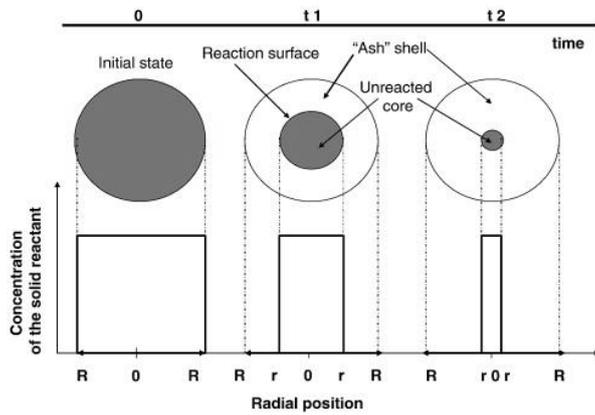
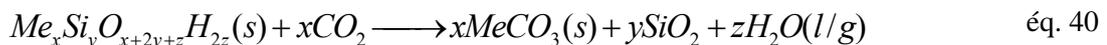


Figure 10. Représentation schématique du Unreacted Core Model UCM : évolution de la concentration en réactif en fonction de la position radiale en fonction du temps (Castellote et Andrade, 2008)

2.2. Les matériaux réactifs : des minéraux naturels aux co-produits industriels

En plus des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , les matériaux réactifs doivent permettre d'assurer une certaine alcalinité au milieu réactionnel afin d'assurer la dissolution du CO_2 (Huijgen and Comans, 2003). Dans la nature, les silicates alcalins sont présents sous forme, entre autres, d'olivine (Mg_2SiO_4 et Fe_2SiO_4), de serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), de wollastonite (CaSiO_2) ou encore de talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Par le ruissellement des eaux de pluies, le calcium et le magnésium sont lixiviés conduisant à la dissolution d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le contact avec le CO_2 atmosphérique dissous dans l'eau conduit alors à la production de carbonates de calcium et de magnésium, respectivement CaCO_3 et MgCO_3 (éq. 40 avec Me désignant Ca ou Mg (Goldberg et al., 2011). D'après les recherches de Wu et al. (2001), un kilogramme de wollastonite, contenant 43,7 %CaO et 0,78 %MgO, permet la fixation de 140 g de CO_2 après 22 jours d'expérimentation.



Mais, au-delà de ce que propose la nature, l'industrie peut également être source de matériaux alcalins riche en calcium et/ou magnésium. De nombreux travaux ont d'ailleurs été réalisés sur le sujet et ont permis de mettre en évidence leur réactivité vis-à-vis du CO_2 dans différentes conditions. Dans leur revue de littérature, Pan et al. (2012) ont ainsi répertorié les déchets ou co-produits alcalins ayant été testés pour la séquestration du CO_2 . On retrouve alors principalement les laitiers sidérurgiques, les cendres d'incinérateur de déchets municipaux (mâchefers), les résidus de système de contrôle de pollution de l'air (APC) et les poussières de four à ciment.

Parmi ces matériaux, les plus riches en oxyde de calcium sont les laitiers d'aciérie de

conversion ou Basic Oxygen Furnace (BOF) en anglais (Tableau 10). Ce sont des co-produits de l'industrie sidérurgique produit lors de la conversion de la fonte en acier par injection d'oxygène.

Tableau 10. Composition massique moyenne en %_{mass.} des co-produits industriels utilisables en carbonatation accélérée du CO₂ (IPTS and JRC, 2008, Lam et al., 2010, Baciocchi et al., 2009a)

% _{mass.} (équivalent oxydes)	Laitiers sidérurgiques			Mâchefers	APC
	BF (Blast Furnace)	BOF (Basic Oxygen Furnace)	EAF (Electrical Arc Furnace)		
CaO	40	48	28	29	35
Fe ₂ O ₃	-	24	32	6	0,1
SiO ₂	37	16	19	26	10
Al ₂ O ₃	11	2	7	8	0,2
MgO	9	2,5	7	2	0,8
MnO	-	3	5	-	0,003
Reste	3 (S _{total} , TiO ₂ , K ₂ O, MnO, Na ₂ O, FeO, F, Ba)	4,5 (P ₂ O ₅ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , Na ₂ O, F)	2 (Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, S _{total} , Ba, V)	29 (K ₂ O, Na ₂ O, SO ₃ , P ₂ O ₅ , TiO ₂)	46 (Na, Ni, Pb, Cr, Cd, Cu, K, Zn)

En moyenne, entre 2010 et 2012, les aciéristes français ont produit 61% de l'acier français via cette filière dite « fonte » ce qui représente 9 657 000 t/an d'acier (FFA, 2013). Sachant qu'une tonne d'acier produit occasionne la formation de 85 à 110 kg de BOF (IPTS and JRC, 2008), ce sont entre 820 000 et 1 065 000 de tonnes de BOF qui sont produits chaque année en France. Mais le CTPL (Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques) a constaté qu'entre 28% et 35% des BOF produit en France entre 2007 et 2010 n'avaient pas trouvé de débouchés et ont été stockés (Domas, 2011) (Figure 11). Ce qui, en 2010, représente 459 000 tonnes de BOF placés en décharge et en attente de valorisation éventuelle.

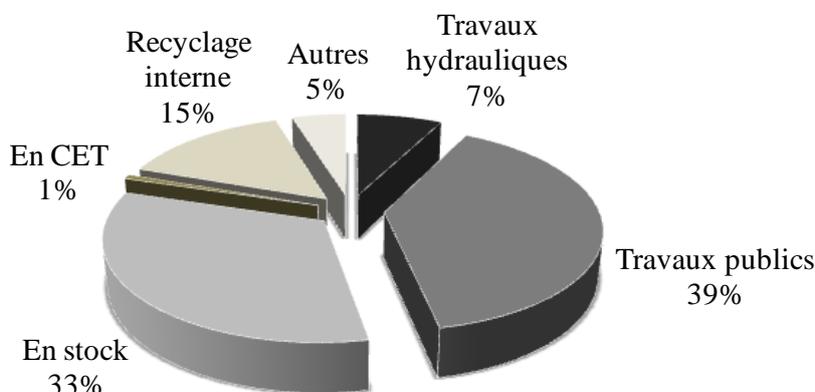


Figure 11. Utilisation des laitiers en France en 2010 (en kt) (Domas, 2011)

Ce placement en décharge est dû notamment à la nature expansive des BOF pouvant entraîner des dommages, par exemple, sur les ouvrages routiers avec recouvrement (Baciocchi et al., 2009b, Wang et al., 2010). En effet, l'hydratation des oxydes au contact de l'humidité de l'air couplée à la carbonatation naturelle de CaO et MgO au contact du CO₂ atmosphérique entraîne une augmentation de volume de plus de 10% (Emery, 1982). L'hydratation de CaO en Ca(OH)₂ augmente le volume de 1,93 m³/m³_{CaO} et la carbonatation en CaCO₃ de 2,14 m³/m³_{CaO} (CETE, 1999).

Bien qu'observé sur tous les laitiers, les BOF sont les plus expansifs en raison de leur teneur en CaO importante (Tableau 10) mais également de la forte disponibilité de cet oxyde. Dans les laitiers, le calcium se trouve sous forme de minéraux tels que la srebrodolskite (Ca₂Fe₂O₅), la wollastonite (CaSiO₃), la belite (Ca₂SiO₄) ou encore l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈) (Santos et al., 2012, Baciocchi et al., 2009b). Mais, contrairement aux autres laitiers, les BOF contiennent également de la chaux dite libre qui est directement accessible pour réagir avec le CO₂. Cette propriété vient du fait que, lors du procédé de production de l'acier, une importante quantité de chaux est introduite dans le convertisseur afin de favoriser la séparation des impuretés (Yildirim and Prezzi, 2011). La fraction de chaux libre dépend du mode de fonctionnement du convertisseur et peut représenter de 2,5% à 20% de la masse totale des BOF (Tableau 11).

Tableau 11. Teneur en chaux libre des laitiers BOF dans la littérature

Référence	%CaO _{libre}	Diamètre particules
(Motz et Geiseler, 2001)	< 10	-
(Doucet, 2010)	4,5	< 150 μm
	5,9	< 150 μm
(Santos et al., 2012)	10,6	< 6 mm
	20,6	< 30 mm
(Miraoui et al., 2012)	6,6 -13,9	> 63μm
	13,9	> 63μm
(Belhadj et al., 2012)	6,8 - 7,8	< 100 mm
	5,5 - 10,3	
(Juckes, 2003)	2,5 - 12	-

En plus de la possibilité de capturer durablement du dioxyde de carbone sur un déchet ou co-produits à faible valeur ajoutée, la carbonatation permet également la stabilisation de ces matériaux. Destinés à des valorisations en génie civil ou en travaux publics, ils doivent respecter des valeurs limites de lixiviation sur certains métaux. Les travaux de Baciocchi et al.

(2009a) ont notamment montré que la carbonatation des résidus d'APC permettait la stabilisation du cuivre et donc la réduction de son potentiel lixiviant. Ce résultat a également été obtenu par Arickx et al. (2006) sur des mâchefers d'incinérateur de déchets municipaux. En effet, ils constatent une réduction significative des quantités de Cu, Zn, Pb, Mo, Sb et Ba dans les lixiviats de cendres carbonatées. Ce phénomène est expliqué par la diminution du pH engendrait par la carbonatation qui passe de 12,5 à 8,5. Concernant les laitiers, Santos et al. (2012) ont observé une diminution de quelques métaux dans les lixiviats de BOF (barium, cobalt et nickel) mais une augmentation du vanadium et Chromium.

2.3. Les paramètres influents la réaction de carbonatation directe en milieu aqueux

Certains paramètres, tels que la quantité d'eau, la température ou la granulométrie, peuvent avoir une influence importante sur les taux de dissolution des ions ou sur leur accessibilité (Pan et al., 2012). L'évaluation de l'impact de ces paramètres peut être faite à l'aide de la capacité de capture du CO₂ par un matériau, $C_{CO_2/mat}$, (éq. 41) et des taux massiques de conversion du calcium, τ_{Ca} , (éq. 42) et de capture du CO₂, τ_{CO_2} (éq. 43).

$$C_{CO_2/mat} \left(\frac{g_{CO_2}}{kg_{mat}} \right) = \frac{m_{CO_2 \text{ capté}}}{m_{matériau}} \quad \text{éq. 41}$$

$$\tau_{Ca} \left(\%_{mass} \right) = \frac{m_{CaO \text{ réactif}}}{m_{CaO \text{ initial}}} \times 100 = \frac{m_{CO_2 \text{ capté}}}{m_{CaO \text{ initial}}} \times \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \times 100 \quad \text{éq. 42}$$

$$\tau_{CO_2} \left(\%_{mass} \right) = \frac{m_{CO_2 \text{ capté}}}{m_{CO_2 \text{ initial}}} \times 100 \quad \text{éq. 43}$$

2.3.1 Le taux d'humidification

L'eau constitue le milieu réactionnel dans lequel les ions vont pouvoir réagir pour former des carbonates (Fernández Bertos et al., 2004). Toutefois, cette eau peut être apportée sous formes de vapeur ou de liquide.

Santos et al. (2012) dans son étude de la stabilisation des BOF à haute température a mis en évidence l'impact positif de la vapeur d'eau sur le taux de capture de CO₂. Dans le meilleur des cas, τ_{CO_2} connaît une amélioration de 16% grâce à la vapeur d'eau soit un taux de conversion de la chaux libre passant de 85 à près de 100%. Zeman (2008) montre également

qu'une étape d'hydratation de la chaux permet d'augmenter de 60% le taux de capture molaire de CO₂ soit 7,20 mol_{CO2}/mol_{mat}.

Dans le cas d'utilisation d'eau liquide, on peut distinguer deux régimes d'hydratation en fonction du taux d'humidification L/S (Liquide/Solide) :

- ▶ **la carbonatation humide** qui correspond à un taux d'humidification L/S < 1 L/kg (Zingaretti et al., 2013). Dans ce cas, Baciocchi et al. (2009b) ont montré qu'une augmentation du taux d'humidification L/S jusqu'à un optimum permettait de tripler le taux de capture du CO₂ en voie humide. A 3 bars, 30°C et sur des laitiers SSS (Stainless Steel Slag) < 105 μm, le taux d'humidification L/S optimal se situait entre 0,3 et 0,4 L_{eau}/kg_{mat}. Ils observent également qu'au delà de cet optimum, τ_{CO_2} diminue. Ceci semble du au fait qu'un excès d'eau diminue la perméabilité du CO₂ ce qui freine sa diffusion jusqu'aux sites réactifs à la surface des particules (Fernández Bertos et al., 2004, Liu et al., 2001). De plus, l'exothermicité de la réaction de carbonatation peut engendrer une chute du taux d'humidification L/S au cours du temps. C'est ce qu'ont constaté Santos et al. (2013) lors de leurs essais en continu sur des laitiers en lit fixe. Initialement à L/S = 0,25 L/kg, une chute de ce ratio est observée après 26h passant à 0,178 L/kg pour des laitiers de type AOD (Argon Oxygen Decarburization) et 0,141 L/kg pour le laitiers de type CC (Continuous Casting) ;
- ▶ **la carbonatation sur particules en suspension** qui correspond à un taux d'humidification L/S > 1 L/kg. L'effet de la quantité d'eau sur le taux de capture du CO₂ suit la même tendance que celle de la voie humide. En effet, Huijgen et al. (2005) ont montré que l'augmentation du taux d'humidification L/S de 1 à 20 L/kg entraîne un chute du taux de capture du CO₂ de 16% et concluent à un taux d'humidification L/S optimal de 2 L/kg.

2.3.2 Les conditions opératoires

L'effet de la température et de la pression sur la capacité de capture du CO₂ ont largement été étudiées. Il en ressort que la température peut avoir un effet significatif sur le taux de capture de CO₂. En effet, il a été démontré par Huijgen et al. (2005) qu'il existait une température optimale (T_{opt}) de réaction de carbonatation égale à 200°C sous 19 bars de pression permettant de convertir près de 70% du calcium et capté 15% du CO₂. Lorsque T > T_{opt}, le taux de conversion du calcium (τ_{CO_2}) et le taux de capture du CO₂ (τ_{CO_2}) chutent. Ce résultat a également été observé à pression atmosphérique par Santos et al. (2012) qui précise que la

température optimale est comprise entre 650 et 750°C. Cela permet d'atteindre au mieux $\tau_{CO_2} = 60\%$ et $\tau_{CO_2} = 6\%$. Cette tendance est due à la compétition entre la solubilité dans l'eau des ions Ca^{2+} qui augmente avec la température alors que celle du CO_2 diminue lorsque la température augmente. D'après les auteurs ils existent donc deux régimes de température :

- ▶ quand $T < T_{opt}$: la solubilité des ions Ca^{2+} est cinétiquement limitante ;
- ▶ quand $T > T_{opt}$: la diffusion du CO_2 dissous est cinétiquement limitante.

De plus, les travaux de Liu et al. (2001) ont montré qu'à pression atmosphérique une température de réaction à 60°C permettait d'atteindre un taux de capture du CO_2 de $\tau_{CO_2} = 14\%$. Il en est de même pour Baciocchi et al. (2009b) qui atteignent un τ_{CO_2} maximum de 12% à 50°C et 3 bars en 1 heure.

La température a un impact sur la cinétique de carbonatation comme l'ont montré les résultats de Baciocchi et al. (2009a) sur des résidus d'APC. Ils constatent que le même taux de capture du CO_2 est atteint à différentes températures ($\tau_{CO_2} = 25\%$) mais qu'il est obtenu après 10 h à 50°C et 24 h à 30°C.

La pression a un effet limité comme l'ont montré certains auteurs (Baciocchi et al., 2009b, Huijgen et al., 2005, Santos et al., 2012, Baciocchi et al., 2009a).

2.3.3 La granulométrie du matériau

L'impact de la granulométrie a été étudié par Baciocchi et al. (2009b) qui publie leurs résultats sur l'étude de la carbonatation de laitiers SSS. Les auteurs constatent une nette diminution du taux de capture du CO_2 lorsque la taille des particules augmente. En effet, τ_{CO_2} passe de 1,2% de CO_2 capter pour des laitiers de diamètre apparent compris entre $0,425 \text{ mm} < \theta_{part} < 2 \text{ mm}$ à 10,8% pour des laitiers de $\theta_{part} < 105 \text{ }\mu\text{m}$. Egalement observée par Santos et al. (2012) et Huijgen et al. (2004), cette tendance est attribuée au fait que la surface spécifique est inversement proportionnel au diamètre apparent des particules. Ainsi une diminution de θ_{part} induit une augmentation de la surface spécifique se traduisant par une augmentation de la réactivité par unité de masse. Ce constat peut être appuyé par les travaux de Stolaroff et al. (2005) qui ont mis en évidence la dépendance de la dissolution du calcium dans l'eau avec la taille des particules. En effet, la diminution du diamètre apparent des particules de laitiers sidérurgiques de $74 < d_p < 300 \text{ }\mu\text{m}$ à $45 < d_p < 74 \text{ }\mu\text{m}$ permet d'augmenter la dissolution des ions Ca^{2+} dans l'eau de 85 à 230 $\text{g}_{Ca}/\text{kg}_{\text{laitiers}}$.

2.3.4 Le pH

L'influence du pH sur la réaction porte sur les solubilités des réactifs et notamment le calcium. Huijgen et al. (2005) montrent que pour un pH supérieur à 9,6, la solubilité du calcium est de $6\,450\text{ mg}_{\text{Ca}}/\text{L}_{\text{eau}}$ ce qui correspond à seulement 29,6% du calcium total contenu dans les laitiers testés. Lorsque le pH diminue de 9,6 à 3,5, 32% supplémentaires de calcium se retrouvent dissout soit 62% du calcium total. La dissolution du calcium est donc favorisée à pH acide. Ce constat a également été fait par Stolaroff et al. (2005) qui ont observé qu'une diminution du pH entraînait l'augmentation de la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau qui est la forme dominante du calcium dans les laitiers.

Cependant, Back et al. (2011) ont montré que la cinétique de capture du CO_2 était favorisée à pH élevé. En effet, la dissolution du CO_2 dans l'eau sous forme HCO_3^- et CO_3^{2-} étant favorisée à pH basique, la cinétique de dissolution est maximale à $\text{pH} > 9$.

2.3.5 La nature du gaz

Dans la littérature, les essais réalisés sur la carbonatation du CO_2 ont principalement été menés sur du CO_2 pur ou un mélange avec du N_2 considéré comme un gaz inerte.

Seulement deux études réalisées sur du biogaz de synthèse et/ou réel en décharge ont été recensées dans la littérature. Bien que Mostbauer et al. (2012) ne tirent pas de conclusion sur les éventuelles interactions avec le méthane, ils montrent tout de même que la teneur en CH_4 atteint 98-99 % CH_4 pendant la filtration du CO_2 sur des mâchefers d'incinération.

De plus, Daniela Tirnoveanu (2004) dans son étude du potentiel épuratoire d' H_2S des mâchefer, montre que la teneur en CH_4 est identique en entrée et en sortie du filtre mis en place sur un biogaz de décharge.

Cependant, aucune conclusion sur une éventuelle inhibition de la carbonatation du CO_2 due au CH_4 n'a pu être faite. Il en est de même pour l'effet de la teneur initiale en CO_2 dans un mélange de gaz.

2.4. Les performances de capture du CO_2 par carbonatation sur matériaux alcalins

La littérature offre une multitude de travaux sur la détermination de la capacité de capture du CO_2 ($C_{\text{CO}_2/\text{mat}}$) par carbonatation sur des matériaux alcalins. Notamment ceux de Doucet

(2010) qui présente en 2010 ses observations sur des laitiers sidérurgiques BOF et EAF. Du point de vue théorique, il considère que 100% du Ca et du Mg présents dans les matériaux peut potentiellement réagir avec le CO₂. Ainsi, il conclut, par stœchiométrie et l'équation éq. 44 où $w_{MeO/mat}$ représente la fraction massique en oxydes métallique MeO dans le matériau, qu'au maximum les BOF testés peuvent capter entre 402 et 475 gCO₂/kgBOF en raison de leur teneur en CaO et MgO variant respectivement de 38 à 50 %_{mass.} et de 7,7 à 9,4 %_{mass.}.

$$C_{CO_2/mat}^{Théorique\ max} \left(g_{CO_2} / kg_{mat} \right) = \sum_{MeO} C_{CO_2/MeO}^{Théorique} \times w_{MeO/mat} \quad \text{éq. 44}$$

Les expérimentations réalisées ont montré qu'entre 72 et 88 % de la capacité théorique $C_{CO_2/BOF}^{Théorique}$ pouvait être obtenue en pratique. Ces résultats expérimentaux, issus de calculs théoriques à partir des quantités de Ca et Mg mesurées dans les lixiviats de BOF, correspondent à des capacités expérimentales $C_{CO_2/BOF}^{Expé}$ de 288 à 384 gCO₂/kgBOF (Doucet, 2010).

Toutefois, on constate dans la littérature que les performances d'un matériau à capter le CO₂ sont étroitement liées au choix technologique. Les réacteurs de carbonatation directe en milieu aqueux peuvent être :

- ▶ en lit fixe : le matériau humide est placé dans un réacteur au travers duquel le CO₂ circule ;
- ▶ en suspension : le matériau est immergé dans une colonne d'eau dans laquelle on fait buller le CO₂.

Cette revue technologique sur la carbonatation accélérée du CO₂ sera donc faite suivant ces deux techniques et concernera uniquement les résultats obtenus à partir de déchets ou de co-produits, à savoir principalement les laitiers sidérurgiques et les mâchefers d'incinération.

2.4.1 La carbonatation en lit fixe

Les performances de capture du CO₂ en lit fixe ont été étudiées en batch par Baciocchi et al. sur différents matériaux :

- ▶ les résidus d'APC (35%_{mass.} de CaO) ont ainsi montré un taux de capture du CO₂ maximal de $\tau_{CO_2} = 22,9\%$ soit un $\tau_{Ca} = 63,2\%$ (Baciocchi et al., 2009a). Ce résultat

correspond à une capacité de capture $C_{CO_2/APC}$ de 140 g_{CO2}/kg_{APC} avec un taux d'humidification L/S de 0,2 L/kg, une température de 30°C et une pression de 3 bars ;

- un mélange de laitiers EAF et AOD noté SSS permet de capter 130 g_{CO2}/kg_{SSS}. Cette valeur, ayant été obtenue avec des laitiers de diamètre apparent < 105 mm contenant 50%_{mass.} de CaO, correspond à un taux de conversion du calcium τ_{Ca} de 33%. Les conditions optimales ont été établies à L/S = 0,4 L/kg, T = 50°C et P = 3 bars (Bacocchi et al., 2009b).

Les travaux récents de Santos et al. (2013) sur l'effet des paramètres de procédé sur les propriétés géologiques des laitiers les a conduit à déterminer la capacité de capture maximale des laitiers AOD et CC en batch. Ces laitiers humidifiés (L/S = 0,25 L/kg), contenant respectivement 54,8 et 50,0% de CaO, ont été placés dans un incubateur à 30°C dans lequel la pression partielle en CO₂ a été maintenue à 0,2 atm. Le suivi au cours du temps de la capture du CO₂ montre qu'après 144h de mise en contact, les laitiers AOD et CC ont capté respectivement 242 g_{CO2}/kg_{AOD} et 370 g_{CO2}/kg_{CC}.

En 2001, Liu et al. (2001) publiaient leur résultat sur la carbonatation du CO₂ en continu sur des poussières d'ALC (Autoclaved Lightweight Concrete soit béton léger autoclavé). Le matériau est tout d'abord humidifié à L/S = 0,5 L/kg avant d'être compacté à 40 MPa. La pastille est ensuite placée en lit fixe dans un réacteur à 60°C pendant 24h sous 1,5 NL/min de flux de CO₂ pur (Figure 12). Dans ces conditions, le taux optimal de capture du CO₂ obtenue était de 14%.

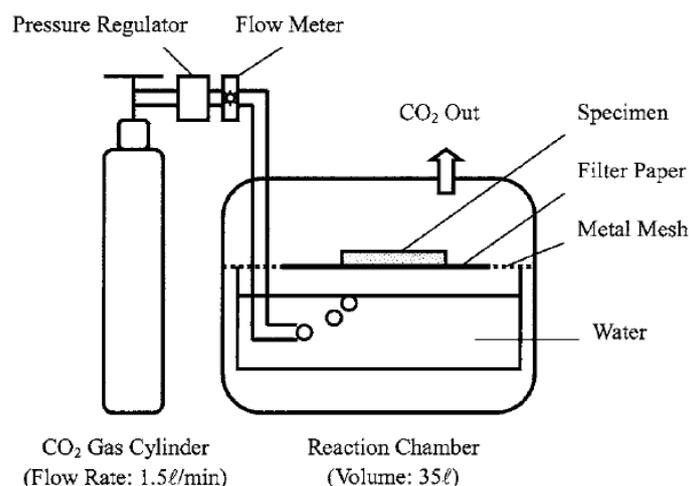


Figure 12. Montage expérimental pour le traitement en continu du CO₂ sur lit fixe d'ALC (Liu et al., 2001)

Par la suite, Daniela Tirnoveanu (2004) a montré qu'en condition réelle, des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) humidifiés à 15% (0,15 L/kg) pouvaient capter 10,6 $g_{CO_2}/kg_{mat.}$ dans un biogaz de décharge réel contenant entre 24 et 39%_{vol.} de CO_2 .

Cet ordre de grandeur a également été obtenu par Mostbauer et al. (2012) dans le cadre de l'étude du procédé BABIU, pour Bottom Ash Biogas Upgrading. Il fait partie d'un programme de recherche européen LIFE+ baptisé « UPGASlowCO2 ». Des mâchefers d'incinérations en lit fixe ont été testés pour le traitement simultané des gaz acides, CO_2 et H_2S , du biogaz de décharge. Actuellement à l'état de recherche, un pilote de laboratoire et un pilote à taille réelle a été construit puis suivi.

- **Pilote de laboratoire** : Entre 75 et 90 kg de mâchefers humides (MH à environ 0,22 L_{eau}/kg_{MH}) tamisés à 100 mm ont été placés en lit fixe dans un réacteur de carbonatation à pression atmosphérique et température ambiante (Figure 13). Ils ont ensuite été mis en contact avec un débit de 1,97 $m^3/h/t_{MH}$ de gaz de synthèse contenant 43,1%_{vol.} de CO_2 et 56,9%_{vol.} de CH_4 . Les résultats obtenus après 7h d'expérience ont montré que 10,5 à 11,3 g_{CO_2}/kg_{MH} pouvaient être captés par les mâchefers humides avant la percée. Les auteurs précisent que d'autres tests ont été réalisés par les laboratoires partenaires du programme européen sur d'autres mâchefers. La capacité de capture du CO_2 maximale obtenue a alors été de $C_{CO_2/MIOM} = 25,9 g_{CO_2}/kg_{MH}$. Une augmentation de 20°C de la température a été constatée principalement du à l'exothermicité de la réaction de carbonatation.

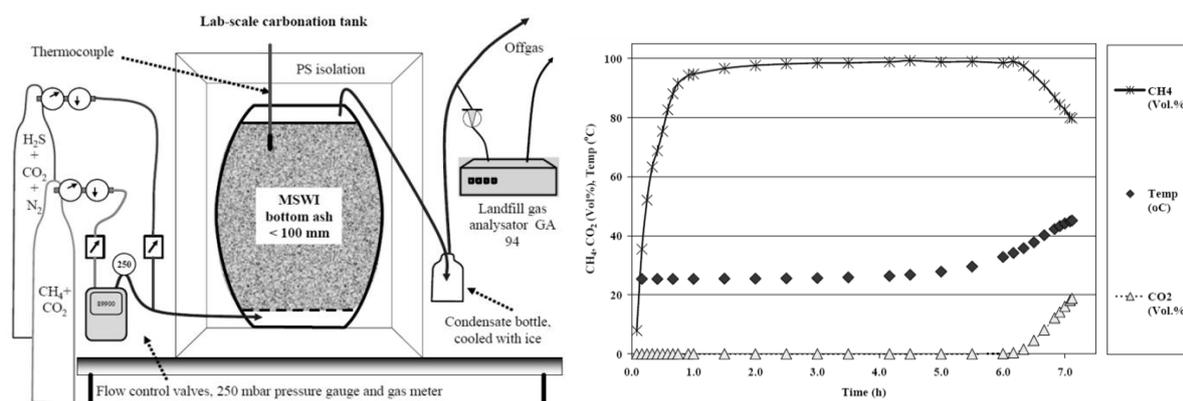


Figure 13. Procédé BABIU : Représentation schématique du pilote de laboratoire et exemple de résultats obtenus (Mostbauer et al., 2012)

- **Pilote sur site** : Le procédé pilote a été construit en 2011 sur le site de Podere Rota en Toscane par le département énergétique « Sergio Stecco » de l'université de Florence.

Il consiste en deux étages de réacteur de carbonatation en lit fixe pour traiter un biogaz de décharge réel dont la composition est analysée en entrée et en sortie. Les deux réacteurs chargés d'une tonne de mâchefer ont ainsi été mis en contact avec $3 \text{ m}^3/\text{h}$ de gaz de décharge contenant en moyenne 60% de CH_4 et 40% de CO_2 pendant 7h (Figure 14). Au mieux, la teneur en CH_4 du gaz en sortie de carbonatation était de 97%. Au bilan, les cendres ont montrées une capacité de capture du CO_2 de $14,6 \text{ gCO}_2/\text{kgMH}$.



Figure 14. Procédé BABIU sur site en cours de fonctionnement (Mostbauer et al., 2012)

2.4.2 La carbonatation sur particules en suspension

En 2005, Huijgen et al. (2005) obtenaient une capacité de capture du CO_2 de laitiers LD (Linz-Donawitz) de $183 \text{ gCO}_2/\text{gLD}$ soit un taux de conversion du calcium de 74%. Ce résultat optimal a été mesuré à 30°C après 30 min de temps de contact entre le CO_2 sous 19 bars de pression et des laitiers LD $< 38\mu\text{m}$ en suspension à 10 L/kg (Huijgen et al., 2005). Ces essais ont été réalisés dans un autoclave maintenu en température sur toute la durée des expériences. Le gaz a été directement injecté dans la solution par bullage.

Enfin, Santos et al. (2013) se sont penchés sur la carbonatation de laitiers AOD et CC en suspension ($L/S = 1,6 \text{ L/kg}$) dans un réacteur de 1,1 L placé dans une autoclave. Les capacités de capture optimale du CO_2 obtenues sont de $264 \text{ gCO}_2/\text{kgAOD}$ et $312 \text{ gCO}_2/\text{kgCC}$ respectivement pour les laitiers AOD et CC.

Concernant les résultats obtenus en continu, Bonenfant et al. (2008) ont étudié en laboratoire le potentiel de séquestration du CO_2 sur des laitiers EAF et LF en conditions atmosphérique (T_{ambiante} et P_{atm}) sur un volume réduit (250 mL). Immérgés dans l'eau pour atteindre un taux d'humidification L/S de 10 L/kg , les laitiers ont été mis en contact en continu avec 5 mL/min

d'un mélange de gaz N_2/CO_2 à 85/15 %_{vol.} pendant 72h. Les capacités maximales de capture du CO_2 des EAF et des LF ont respectivement été de 17,4 g_{CO_2}/kg_{EAF} et 247 g_{CO_2}/kg_{LF} . Ces résultats correspondent à des taux de conversion du calcium de 6,7% pour les EAF à 32,8 %_{mass.} de CaO et 96% pour les LF à 58,1 %_{mass.} de CaO.

A plus grande échelle, Chang et al. ont étudié plusieurs designs de réacteur de carbonatation de matériaux en suspension. Ces premiers essais ont consisté en une colonne au travers de laquelle du CO_2 pur est mis en contact avec une solution de laitiers en suspension (Figure 15). Le débit de CO_2 fixé à 0,1 L/min et la température maintenue à 70°C ont conduit à des capacités de capture totale de 290 g_{CO_2}/kg_{BOF} ($\tau_{Ca} = 72\%$) sur des BOF à 51%CaO (Chang et al., 2011a). Une deuxième campagne d'expériences réalisée en 2013 par les mêmes auteurs sur un procédé similaire à 1,0 L/min, 10 bars et 25°C a conduit à $C_{CO_2/BOF} = 283 g_{CO_2}/kg_{BOF}$ ($\tau_{Ca} = 89,4\%$) sur des BOF à 41%_{mass.} de CaO (Chang et al., 2013).

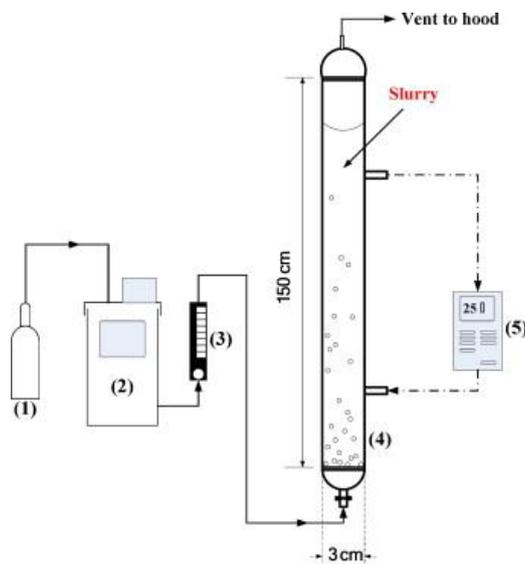


Figure 15. Procédé de carbonatation de BOF en suspension (Chang et al., 2011a) (1) Bouteille de CO_2 pur (2) Bain de recirculation (3) Débitmètre (4) Réacteur (5) Thermocouple

Le deuxième design permet de quantifier les performances de capture du CO_2 à plus haute température. Placé dans un autoclave (Figure 16), le réacteur contient une solution 10 L/kg de laitiers UF (Ultra-Fine), de cendres volantes (FA) et de BHC (Blended Hydraulic Cement). A 160°C, les taux de conversion du calcium pour chacun de ces matériaux alcalins a respectivement été de 38,1%, 34,7% et 68,3%. Ces résultats correspondent à des taux de capture du CO_2 de 127 g_{CO_2}/kg_{UF} , 106 g_{CO_2}/kg_{FA} et 283 g_{CO_2}/kg_{BHC} (Chang et al., 2011b).

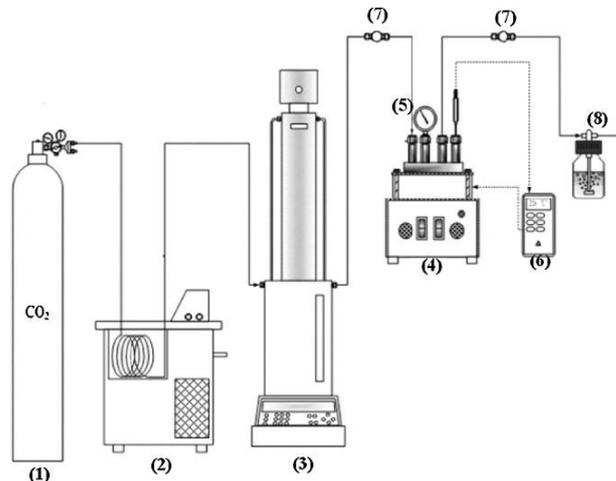


Figure 16. Procédé de carbonatation de BOF en suspension dans un autoclave (Chang et al., 2011b) (1) Bouteille de CO₂ pur (2) Bain de recirculation (3) Pompe (4) Agitateur chauffant (5) Réacteur (autoclave) (6) Thermocouple (7) Vannes

Le troisième et dernier design étudié par Chang et al. (2012) est plus complexe. Il permet de mettre en contact le CO₂ avec une solution de BOF en suspension dans un « high-gravity rotating packed bed reactor » (HG-RPB) (Figure 17). La solution à base d'eau distillée est préparée avec des BOF de diamètre moyen de 62 µm pour un taux d'humidification L/S de 20 L/kg et est maintenue à 65°C. Le CO₂ pur circule à 1,2 L/min dans le réacteur rotatif. Dans ces conditions, le taux de conversion du calcium contenu dans les BOF testés est alors à $\tau_{Ca} = 93,5\%$ soit 312 gCO₂/kgBOF.

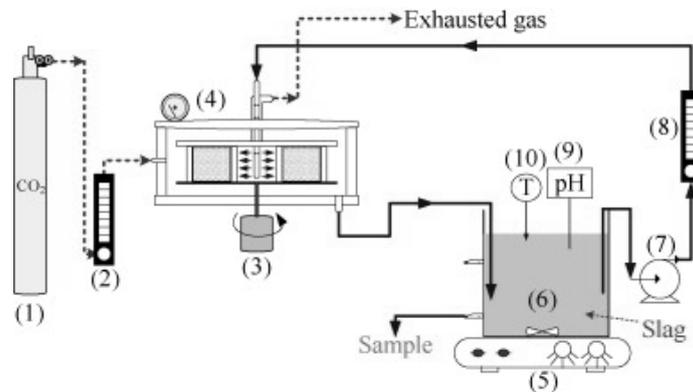


Figure 17. Procédé de carbonatation de BOF en suspension dans un « high-gravity rotating packed bed reactor » (Chang et al., 2012) (1) Bouteille de CO₂ pur (2) débitmètre (3) Rotor (4) HG-RPB (5) Agitateur chauffant (6) Cuve de stockage de la solution (7) Pompe (8) Débitmètre (9) pHmètre (10) Thermomètre

2.4.3 Aspect régénératif de la réaction de carbonatation

La carbonatation est une réaction réversible à haute température : c'est la calcination du carbonate de calcium (éq. 45). Il s'agit d'ailleurs du procédé de production de chaux vive à partir de roche calcaire. La température de dissociation de la réaction mise en jeu est de 780°C et requiert $\Delta Hr^0 = 3,08 \text{ MJ/kg}_{CaO}$.

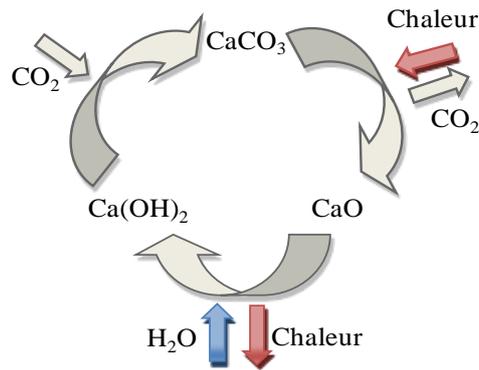


Figure 18. Cycle de production de chaux à partir de calcaire et régénération

Les systèmes régénératifs couplant carbonatation et calcination sont généralement étudiés en lit fixe sur de la chaux. Les travaux de Vieille et al. (2012) ont montré que le taux de conversion du calcium δ_{Ca} contenu dans la roche calcaire testée par ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique) passait de 75 à 46% après six cycles de carbonatation/calcination. Cette observation a été attribuée à la réduction significative de la surface spécifique du matériau (de 7,2 m²/g à 0,4 m²/g) due à la modification de la structure lors des cycles successifs. D'après Li et al. (2011), le taux de conversion du calcium se stabilise à partir d'une soixantaine de cycles autour de $\tau_{Ca}=17\%$. Toutefois, les essais de Yang et al. (2013) sur les cycles de carbonatation à 650°C en lit fluidisé utilisant du CaCO₃ et calcination à 850°C ont mis en évidence une stabilité de la capacité de capture du CO₂ pour atteindre 285 gCO₂/kg_{matériau} après 9 cycles.

2.5. Conclusion sur la carbonatation accélérée du CO₂

Concernant la carbonatation du CO₂, les points à retenir de cette revue bibliographique sont :

1. La voie de carbonatation directe en milieu aqueux semble être la plus adaptée à notre objectif de simplicité de mise en œuvre de l'enrichissement du biogaz.
2. Les matériaux industriels compatibles avec la carbonatation du CO₂ doivent être source de calcium et assurer l'alcalinité du milieu réactionnel. Parmi ceux identifiés, les laitiers sidérurgiques BOF sont les plus riches en oxyde de calcium et contiennent de la chaux libre directement réactive.
3. La réaction de carbonatation dépend de différents paramètres :

- ▶ la quantité d'eau : elle constitue le milieu réactionnel favorise la réaction. Cependant, le taux d'humidification L/S doit être optimisé car un excès d'eau peut avoir un effet inhibiteur ;
 - ▶ les conditions opératoires : la température a un effet cinétique alors que la pression n'impacte pas la réaction. A pression atmosphérique, la température optimale semble être autour des 60°C ;
 - ▶ la granulométrie : plus les particules sont petites, plus il y a de sites réactifs disponibles ce qui augmentent les performances de capture ;
 - ▶ le pH : il y a compétition entre la solubilité du calcium qui augmente à pH acide et celle du CO₂ qui augmente à pH basique.
4. En règle générale, les laitiers sidérurgiques sont les plus performants vis-à-vis de la capture du CO₂ et notamment les BOF, les BHC et les CC.
 5. En batch, les matériaux ayant montré la plus grande capacité de capture du CO₂ sont les laitiers CC (Tableau 12). Dans ces mêmes matériaux, les performances de capture sont légèrement plus élevées en lit fixe (370 gCO₂/kg_{mat}) qu'en suspension (312 gCO₂/kg_{mat}).
 6. Seulement trois essais ont été réalisés sur des biogaz, de synthèse ou réel en décharge. Les résultats obtenus en lit fixe et en continu sont d'ailleurs relativement faibles ce qui est probablement dus à la faible teneur en CaO des mâchefers étudiés. En effet, la majeure partie des travaux de recherche ont été réalisés dans le but de capter le CO₂ atmosphérique et se sont intéressés au CO₂ pur.
 7. À notre connaissance, aucune étude précise ne permet de conclure sur l'effet de la matrice gazeuse du biogaz sur les performances de carbonatation sur des laitiers.
 8. Concernant l'effet du design, seuls les travaux en batch de Santos et al. (2013) permettent de comparer les performances des laitiers AOD et CC en lit fixe et en suspension. On constate qu'en contact avec du CO₂ pur, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur quelque soit la technologie. En revanche, les conditions opératoires sont différentes. En effet, les capacités de capture optimale du CO₂ utilisant une solution en lit fixe ont été obtenues en condition atmosphérique (1 - 1,2 atm et 30°C) contrairement à la solution avec suspension de particules qui est optimale sous 10 - 15 bars et 90°C.

Tableau 12. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature sur la carbonatation de matériaux alcalins

Matériaux	Teneur en CaO % _{mass.}	Conditions				Résultats	Références
		Gaz	L/S (L/kg)	T, P	θ_{part}		
LIT FIXE – Résultats obtenus en batch							
APC	35 (Ca)	100% CO ₂	0,2	30°C 3bars	-	$\tau_{Ca} = 63,2\%$ 140 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Baciocchi et al., 2009a)
SSS (EAF+AOD)	50 (Ca)	100% CO ₂	0,4	50°C 3 bars	< 105 μ m	$\tau_{Ca} = 33\%$ 130 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Baciocchi et al., 2009b)
AOD	54,8	100% CO ₂	0,25	30°C 1,2 atm	-	$\tau_{Ca} = 56\%$ 242 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Santos et al., 2013)
CC	50,0	100% CO ₂	0,25	30°C 1 atm	-	$\tau_{Ca} = 94\%$ 370 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Santos et al., 2013)
ALC	25,2	1,5 Nl/min 100% CO ₂	0,5	60°C P _{atm}	-	$\tau_{Ca} = 14\%$	(Liu et al., 2001)
LIT FIXE – Résultats obtenus en continu sur des biogaz							
MIOM	16,3	898 L/h Biogaz décharge 24 - 39% CO ₂	0,15	ND	< 30 mm	$\tau_{CO_2} = 8,3\%$ 10,6 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Tirnovéanu, 2004)
Mâchefers	-	148-178 L/h Biogaz 43,1% CO ₂	0,22	T _{amb} P _{atm}	< 100 mm	11,3 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Mostbauer et al., 2012)
Mâchefers	-	3 m ³ /h Biogaz décharge 40% CO ₂	0,22	T _{amb} P _{atm}	< 100 mm	14,6 g _{CO₂} /kg _{mat}	(Mostbauer et al., 2012)
PARTICULES EN SUSPENSION – Résultats obtenus en batch							
LD	31,7	100% CO ₂	10	100°C 19 bars	< 38 μ m	$\tau_{Ca} = 74\%$	(Huijgen et al., 2005)

AOD	54,8	99,5%CO ₂	1,6	90°C 10 bars	ND	$\tau_{Ca} = 50\%$ 264 gCO ₂ /kg _{mat}	(Santos et al., 2013)
CC	50,0	99,5%CO ₂	1,6	90°C 15 bars	ND	$\tau_{Ca} = 60\%$ 312 gCO ₂ /kg _{mat}	(Santos et al., 2013)
EAF	32,8	5mL/min 15%CO ₂ 85%N ₂	10	20°C 1bars	36-106 µm	$\tau_{Ca} = 6,7\%$ 17,4 gCO ₂ /kg _{mat}	(Bonenfant et al., 2008)
LF	58,1	5mL/min 15%CO ₂ 85%N ₂	10	20°C 1bars	36-106 µm	$\tau_{Ca} = 96\%$ 247 gCO ₂ /kg _{mat}	(Bonenfant et al., 2008)

PARTICULES EN SUSPENSION – Résultats obtenus en continu

BOF	51,11	0,1 L/min 100%CO ₂	10	70°C 10 bars	< 44µm	$\tau_{Ca} = 72\%$ 290 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2011a)
BOF	41,15	1 L/min 100%CO ₂	20	25°C 10 bars	< 44µm	$\tau_{Ca} = 89,5\%$ 283 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2013)
UF	ND	100%CO ₂	10	Autoclavé	ND	$\tau_{Ca} = 38,1\%$ 127 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2011b)
FA	ND	100%CO ₂	10	Autoclavé	ND	$\tau_{Ca} = 34,7\%$ 106 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2011b)
BHC	ND	ND	10	Autoclavé	ND	$\tau_{Ca} = 68,3\%$ 283 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2011b)
BOF (HP-RPB)	ND	1,2 L/min 100%CO ₂	20	65°C P _{atm}	62 µm	$\tau_{Ca} = 93,5\%$ 312 gCO ₂ /kg _{mat}	(Chang et al., 2012)

3. La désulfuration du biogaz par sulfuration du fer sur matériaux industriels

Dans le cas du biométhane, la teneur en soufre correspond à la concentration en H_2S qui est le seul composé soufré contenu dans le biogaz brut agricole. Il est produit lors de la dégradation des sulfates (SO_4^{2-}) et des composés organiques contenant du soufre par des bactéries sulfato-réductrices en condition anaérobie (Moletta, 2008). La concentration en H_2S dépend donc directement de la composition des déchets et varie généralement entre 0 et 10 000 ppmv (Tableau 2 - p.43).

L'hydroxyde de soufre est un produit corrosif déjà largement traité dans les installations de méthanisation classiques. Contrairement aux valorisations électrique et/ou thermique, la concentration en H_2S dans le bio-GNV doit être très faible afin de respecter les spécifications sur ce composé ($5 \text{ mgS}/\text{Nm}^3 = 5,3 \text{ mg}(\text{H}_2\text{S})/\text{Nm}^3 = 3,5 \text{ ppmv}(\text{H}_2\text{S})$). Il est donc nécessaire de le traiter efficacement afin de respecter la spécification et d'assurer la pérennité des véhicules.

La réaction de sulfuration du fer par l' H_2S a été identifiée comme potentiellement intéressante pour réaliser l'étape de désulfuration sur la chaîne de production de bio-GNV. Cette partie sera donc dédiée à la présentation du mécanisme réactionnel, des matériaux réactifs et des paramètres influant la réaction. Enfin, un état de l'art des technologies et des résultats associés sur les performances de capture d' H_2S par des matériaux industriels, déchets ou co-produits, sera exposé.

3.1. Le mécanisme réactionnel de la sulfuration du fer

3.1.1 La solubilisation du fer

Le fer fait parti de la famille des métaux lourds de transition dont on distingue le fer (II) et le fer (III). De part ces deux valences possible, l'oxydation du fer peut conduire à la formation de précipités en milieu sec : ce sont des oxydes ferreux, FeO , ferrique, Fe_2O_3 , et magnétique, Fe_3O_4 .

En solution aqueuse, le fer peut se présenter sous différentes formes dont les domaines peuvent être décrits par le diagramme potentiel-pH ou de Pourbaix à une température donnée. Les formes cationiques du fer, l'ion fer (II) ou ferreux, Fe^{2+} et l'ion fer (III) ou ferrique, Fe^{3+} peuvent s'associer à des ions hydroxydes OH^- en milieu aqueux basique pour former deux

précipités : l'hydroxyde de fer (II), $Fe(OH)_2$, et de fer (III), $Fe(OH)_3$. Leur formation dépend de la quantité d'ion OH^- c'est-à-dire du pH de la solution (éq. 46 et éq. 47).

Tableau 13. Equation des équilibres de précipitation

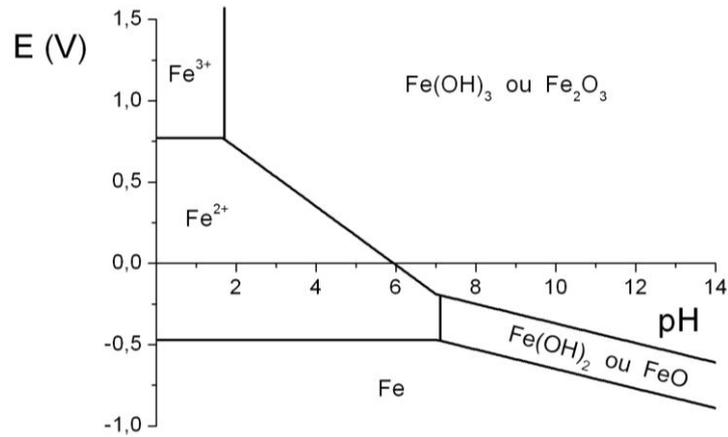
Couple	Bilan	Equation aux frontières	
1 $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3$	$pH_1 = pKe - \frac{1}{3} pKs_1 - \frac{1}{3} \log([Fe^{3+}])$	éq. 46
2 $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2$	$pH_2 = pKe - \frac{1}{2} pKs_2 - \frac{1}{2} \log([Fe^{2+}])$	éq. 47

En tant que réducteurs, les domaines de présence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution dépendent également du potentiel redox E_i des différents couples que peuvent former les formes dissoutes ou précipités du fer. Les équations de Nernst permettent de décrire les équations aux frontières entre chaque domaine du diagramme de Pourbaix (Tableau 14 - éq. 48, éq. 49, éq. 50, éq. 51, éq. 52)

Tableau 14. Equation des potentiels redox

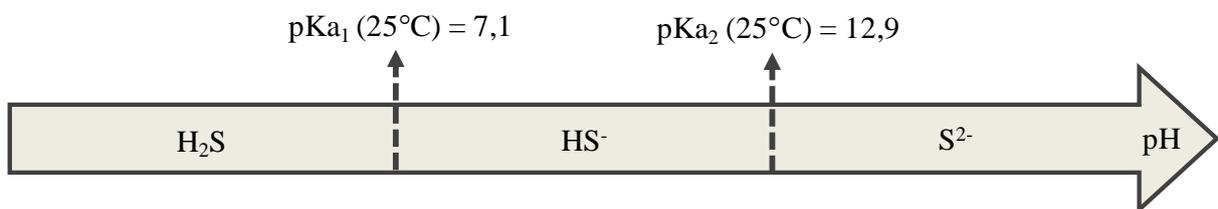
Couple	Bilan	Equation aux frontières	
1 Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe(s)$	$E_1 = E_1^0 + 0,03 \cdot \log([Fe^{2+}])$	éq. 48
2 Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	$E_2 = E_2^0 + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$	éq. 49
3 $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	$E_3 = E_3^0 - 0,18 \cdot pH - 0,06 \log([Fe^{2+}])$	éq. 50
4 $Fe(OH)_2/Fe$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Fe(s) + 2H_2O$	$E_4 = E_4^0 - 0,06 \cdot pH$	éq. 51
5 $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$	$E_5 = E_5^0 - 0,06 \cdot pH$	éq. 52

Ces équations permettent de tracer le diagramme potentiel-pH à une température et une concentration données. La Figure 19 présente un exemple du diagramme de Pourbaix à 25°C et pour une concentration en $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ces conditions, il est donc impossible d'avoir des ions fer (II) ou (III) en solution pour des pH supérieurs à 7.

Figure 19. Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C et $[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

3.1.2 La solubilisation du sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est un gaz acide pouvant se dissocier en milieu aqueux en ions hydrosulfure HS^- et sulfure S^{2-} en fonction du pH. En effet, à pH basique c'est-à-dire supérieur à 7,1 (pK_{a1} - Figure 20), les ions HS^- représentent la forme prédominante de l' H_2S en solution par la libération d'un ion H^+ (éq. 53). Lorsque le pH augmente et dépasse 12,9 (pK_{a2} - Figure 20), la forme prédominante devient S^{2-} (éq. 55) (Tirmoveanu, 2004). Afin d'assurer la réaction de précipitation entre les ions sulfure S^{2-} et le fer, le milieu doit donc être fortement basique.

Figure 20. Domaine de prépondérance du H_2S

Au même titre que le CO_2 , la solubilité de l' H_2S dans l'eau peut être décrite par la loi de Henry (éq. 25) dont la constante H_{H_2S} définit pour un solvant donné varie en fonction de la température. Vinel et Bouallou (2004) ont mis en évidence que cette constante pouvait être décrite à la fois par les deux corrélations établies par Lee et Mather (éq. 56) et Edward et al. (éq. 57) pour des températures allant de 273 à 423 K. Dans ce cas, H_{H_2S} vaut entre $5,4 \cdot 10^7$ et $5,6 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

$$\ln(H_{H_2S}(T)) = 18,1937 - \frac{2808,5}{T} + 2,5629 * \ln(T) - 1,01868T \quad \text{éq. 56}$$

$$\ln(H_{H_2S}(T)) = 358,138 - \frac{13236,8}{T} - 55,0551 * \ln(T) + 0,059565T \quad \text{éq. 57}$$

Les réactions successives de déprotonation de l'H₂S en ions HS⁻ et S²⁻ sont considérées comme rapides et l'hypothèse de pré-équilibre peut être faite (Nagy et al., 2013). Cela signifie qu'à tout instant, les concentrations en réactifs et produits sont régies par les constantes d'équilibre (éq. 58).

$$K_a^{H_2S} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S(aq)]} \text{ et } K_a^{HS^-} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} \quad \text{éq. 58}$$

3.1.3 La réaction de précipitation

La réaction de capture de l'H₂S par sulfuration du fer peut avoir lieu :

- **En milieu homogène** : La sulfuration du fer résulte de la réaction en milieu aqueux d'ion de fer (II) ou (III) en solution avec des ions sulfures (HS⁻ et S²⁻). Cependant la solubilité du fer est très faible et dépend fortement du pH de la solution. Celui-ci doit être acide pour assurer la présence des cations Fe²⁺ et Fe³⁺. Afin de pallier à ce problème, les travaux de Saelee et al. (2009) ont mis en évidence la pertinence de l'utilisation de fer chélaté catalysé par du Fe(III)EDTA pour capter l'H₂S du biogaz. Ainsi, la réaction en milieu aqueux peut avoir lieu selon les réactions de précipitation des éq. 59 et éq. 60. En procédé, cette réaction constitue de l'absorption chimique.



- **En milieu hétérogène aqueux** : La réaction se produit entre un solide contenant des oxydes de fer et l'H₂S à l'état de gaz ou en solution dans l'eau. Ce mécanisme réactionnel se réalise en phase aqueuse et se décompose en 3 étapes (Poulton et al., 2002). La première consiste en la formation de complexe suivi d'un échange d'électron entre les éléments Fe et S (éq. 61). Il s'en suit le largage du radical libre S•⁻ (éq. 62) et la dissolution du Fe (II) (éq. 63) qui conduit à la formation de

nouveaux sites réactifs sur le solide. Enfin, les ions ferreux et ferrique se combinent à des radicaux libres pour produire du soufre élémentaire (éq. 64) et du sulfure de fer, FeS (éq. 65).



- **En milieu hétérogène sec** : Elle consiste en la réaction entre un oxyde de fer solide et de l'H₂S à l'état gazeux. Elle conduit à la production d'eau et d'un précipité, le sulfure de fer Fe₂S₃, qui vient se déposer à la surface du matériau réactif (éq. 19 et éq. 21 - p.56). La condensation de l'eau est à éviter car elle peut occasionner un colmatage du matériau utilisé et de fait la réduction de la surface réactive (Wheeler et al., 2003, Kertamus, 1976).



La sulfuration en milieu homogène requiert l'utilisation de produits chimiques. Afin de limiter les coûts d'investissement et d'exploitation, ces travaux se sont orientés vers la mise en œuvre de la sulfuration en milieu hétérogène qui met en jeu un solide contenant des oxydes de fer.

3.2. Les matériaux réactifs riches en fer

La mise en œuvre de la réaction de sulfuration en milieu hétérogène passe par l'utilisation d'un solide contenant des oxydes de fer. Dans la littérature, on distingue deux catégories de matériaux : les produits commerciaux et les co-produits ou déchets.

Les produits commerciaux peuvent se présenter sous forme de médias imprégnés d'oxyde de fer tels que des copeaux de bois, des pellets ou des résidus divers (Cherosky and Li, 2013, Ryckebosch et al., 2011). Leur surface spécifique et leur teneur en réactif sont alors maîtrisées optimisées. L'adsorbant commercial Sulfatreat® fait également partie de cette catégorie et se

compose d'un mélange d'oxydes métalliques dont le composant actif est une combinaison d'oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (Truong and Abatzoglou, 2005).

Les co-produits ou déchets utilisables en désulfuration par sulfuration doivent être des matériaux riches en oxyde de fer. C'est notamment le cas laitiers sidérurgiques évoqués dans la partie de ce chapitre destinée à la carbonatation contenant entre 24 et 32% de Fe_2O_3 (Tableau 10 – p.69). Mais, il peut également s'agir de mâchefers ou de cendres volantes d'incinération, de boues de station d'épuration utilisant du fer en tant que flocculant ou encore de boues dites rouges issues de l'industrie de production d'alumine et d'aluminium.

3.3. Paramètres influents la réaction de sulfuration en milieu hétérogène

La réaction chimique de précipitation d' H_2S avec le fer en milieu hétérogène dépend de divers paramètres. Le taux d'humification constitue un paramètre important dans la mise en œuvre qui peut se faire en milieu aqueux ou bien sec. La granulométrie du matériau utilisé semble également être un facteur influent en raison de la nature surfacique du mécanisme réactionnel. En plus de ces deux paramètres, l'effet de la composition du gaz traité, et notamment de la présence de CO_2 et de CH_4 , sera également abordé.

Afin d'évaluer l'impact de ces paramètres sur les performances épuratoires, la capacité de capture d' H_2S par un matériau, $C_{H_2S/mat}$, (éq. 66) et les taux massiques de conversion du fer en équivalent FeO , τ_{Fe} , et de capture de l' H_2S , τ_{H_2S} , ont été utilisés (éq. 67 et éq. 68).

$$C_{H_2S/mat} (g_{H_2S} / kg_{mat}) = \frac{m_{H_2S \text{ capté}}}{m_{mat}} \quad \text{éq. 66}$$

$$\tau_{Fe} (\%_{mass}) = \frac{m_{FeO \text{ réactif}}}{m_{FeO \text{ initial}}} \times 100 = \frac{m_{H_2S \text{ réactif}}}{m_{FeO \text{ initial}}} \times \frac{M_{FeO}}{3.M_{H_2S}} \times 100 \quad \text{éq. 67}$$

$$\tau_{H_2S} (\%_{mass}) = \frac{m_{H_2S \text{ capté}}}{m_{H_2S \text{ initial}}} \times 100 \quad \text{éq. 68}$$

3.3.1 Le taux d'humidification

Les travaux de Seredych et al. (2008) ont mis en évidence que l'eau permettait d'augmenter de plus de 10% la capacité de capture d'H₂S dans l'air sur le matériau adsorbant testé (des boues d'épuration).

Truong et Abatzoglou (2005) ont également constaté que l'eau avait un effet positif sur la sulfuration d'un adsorbant commercial appelé Sulfatreat 410-HP ®. Lorsque le biogaz reconstitué en laboratoire est saturé en eau (20-30 geau/m³_{BG}³), les performances de capture d'H₂S augmentent significativement avec un temps de percée doublé par rapport au test réalisé avec du biogaz sec.

De plus, Cherosky et Li (2013) ont étudié l'effet de l'humidification sur la sulfuration de différents médias imprégnés de Fe(OH)₃ (des déchets verts séchés et broyés (résidus d'élagage), des déchets verts méthanisés et des résidus de tabac). Quatre taux d'humidification L/S ont été appliqués à ces médias (0,15, 0,25, 0,35 et 0,45 L/kg). La mise en contact avec 1,0 L/min d'un biogaz récolté sur site contenant entre 700 et 1000 ppmv d'H₂S a permis d'établir que le ratio optimum était compris entre 0,15 et 0,35 L/kg en fonction des propriétés absorbantes du média. Des ratios plus importants entraînent la diminution significative du taux de capture de l'H₂S en raison de problème de colmatage.

3.3.2 La granulométrie du matériau

La granulométrie du matériau joue un rôle important dans la réaction de sulfuration étant donné l'aspect surfacique du mécanisme. C'est ce que soulève Sahu et al. (2011) dans leurs travaux sur la capture d'H₂S par des boues dites rouges, boues issues de la production d'alumine à partir de bauxite. Mais ce sont Cherosky et Li (2013) qui ont étudié l'effet de la taille des particules sur la capacité de capture d'H₂S. Pour cela, les auteurs ont utilisé des déchets verts préalablement séchés, broyés et imprégnés d'hydroxyde de fer, Fe(OH)₃. Différentes granulométries de ce media à 12,5%_{mass.} de fer ont ensuite été humidifiées à des ratios L/S avant d'être mis en contact avec 1,0 L/min d'un biogaz à 700 et 1000 ppmv d'H₂S. Cela a permis d'établir que les conditions optimales de capture d'H₂S étaient obtenues pour

³ Teneur en eau calculée à partir de la corrélation de Gergwater à 25°C et 1 bar (Annexe 3).

une granulométrie moyenne du media comprise entre 2,4 et 4,8 mm avec un taux d'humidification L/S de 0,15 L/kg (Figure 21). Cependant, il semble ici que les effets de l'humidification et de la granulométrie soient liés aux propriétés absorbantes du média végétal utilisé. En effet, les auteurs précisent que, pour une granulométrie plus petite (0,5 - 2,4 mm), la surface spécifique est maximale ce qui induit un potentiel absorbant de l'eau plus important et donc réduit le taux de capture d' H_2S lorsque la granulométrie et l'humidification diminuent conjointement. Cependant, ce résultat ne sera probablement pas observé sur des matériaux inertes tels que les laitiers sidérurgiques. Mais, à notre connaissance, aucun autre résultat concernant l'effet de la granulométrie sur la sulfuration du fer sur des matériaux alcalins n'a été publié à ce jour. C'est pourquoi, sur la base des travaux de Cherosky et Li (2013), nous pouvons considérer que pour le ratio constant et maximal de $L/S = 0,35$ L/kg (où les propriétés absorbantes du média ne limite pas le taux de capture), l'augmentation de la granulométrie entraîne une diminution du taux de capture d' H_2S (Figure 21). Ceci résulte de la diminution de la surface spécifique et donc des sites réactifs en surface.

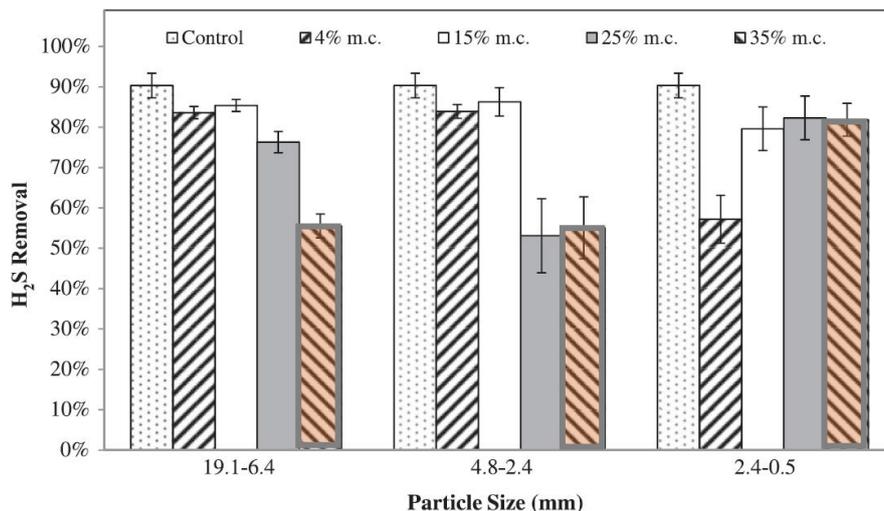


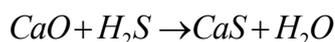
Figure 21. Effet couplé de la granulométrie et de l'humidification sur la capture d' H_2S par sulfuration sur des déchets verts imprégnés (Cherosky et Li, 2013)

3.3.3 La nature du gaz

Seredych et al. (2008) ont montré dans leurs travaux sur l'utilisation de mélanges de boues d'épuration et de cendres volantes pour la capture d' H_2S que la présence de CO_2 avait un impact sur les performances. Les auteurs ont établi que la capacité de capture d' H_2S dans l'air est de 20 à 60% plus grande que dans le biogaz en fonction de l'adsorbant utilisé. A titre d'exemple, la capacité de capture à la percée des boues d'épuration testée passe de 42 g_{H_2S}/kg_{boues} dans l'air humide à 23 g_{H_2S}/kg_{boues} dans le biogaz sec. Cette tendance est notamment expliquée par la réaction de carbonatation du CO_2 par CaO qui entre en

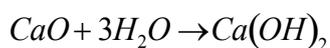
compétition avec les réactions surfaciques entre H_2S et CaO . En effet, l' H_2S réagit avec l'oxyde de calcium pour former en milieu sec des sulfures de calcium, CaS (éq. 69), et en milieu aqueux des hydrosulfures de calcium, $Ca(HS)_2$ (éq. 70 et éq. 71). Cependant, la présence d'eau dans l'air humide pourrait également expliquer ces différences de performances.

Milieu sec :

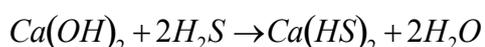


éq. 69

Milieu aqueux :



éq. 70



éq. 71

Daniela Tirnoveanu (2004), qui a étudié le potentiel épuratoire des mâchefers sur un biogaz de décharge réel, a mis en évidence que le CH_4 et le CO_2 n'avait pas d'impact sur les performances à long terme. Concernant le méthane, aucune différence de teneur en CH_4 n'a été observée entre l'amont et l'aval du filtre. Pour ce qui est du CO_2 , la carbonatation rapide sur le matériau a été constatée sur les premières heures de fonctionnement du filtre (environ 3h). Après saturation du calcium, la teneur volumique en CO_2 en entrée et en sortie du filtre est restée constante sur le reste du test (47h). L'auteur précise qu'aucune chute des performances de capture de l' H_2S , réalisée simultanément, n'a été constatée.

3.4. Les performances de capture d' H_2S par sulfuration sur co-produits riche en fer

Avec pour objectif principal de développer un système de production de bio-GNV à moindre coût, cette revue technologique portera sur les résultats obtenus avec des déchets ou co-produits à faible valeur ajoutée contenant du fer.

Les performances épuratoires seront abordées par mode de mise en œuvre de la sulfuration du fer. La première section sera consacrée aux résultats obtenus en lit fixe correspondant à de la sulfuration en milieu hétérogène sec. La deuxième présentera les résultats obtenus sur la sulfuration hétérogène en suspension c'est-à-dire en milieu aqueux. Au même titre que pour la carbonatation du CO_2 , la distinction entre ces deux modes réside dans le taux d'humidification L/S qui doit être supérieur à 1 L/kg pour considérer la suspension des

matériaux utilisés.

3.4.1 Sulfuration hétérogène en lit fixe

Wang et Pei (2012) se sont penchés sur le potentiel d'utilisation de matériaux riches en fer pour la capture de l' H_2S dissous dans l'eau de mer. Ils ont ainsi testé des résidus issus d'une station de traitement des eaux usées utilisant du fer et de l'aluminium en tant que coagulants. L'échantillon a été séché, broyé et tamisé à 0,18 mm et 35 g ont été placés dans une colonne en lit fixe. Ce matériau a été mis en contact avec un débit de 3 mL/min d'une solution à 400 mgS/L. L'analyse de la composition de ce résidu après traitement montre que la teneur massique en soufre est passée de 1,7 à 14,2 $\text{g}_\text{S}/\text{kg}_{\text{mat}}$, soit une capture de 12,5 $\text{g}_\text{S}/\text{kg}_{\text{mat}}$.

Les performances de sulfuration de boues de station d'épuration ont également été étudiées par Seredych et al. (2008). Le matériau a été placé dans une colonne en lit fixe traversée par soit de l'air humide chargé à 3000 ppmv d' H_2S soit du biogaz sec reconstitué contenant 1000 ppmv d' H_2S . Ces tests ont conduit à des capacités de capture respectives à la percée de 42 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$ et 23 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$. Cet écart a été attribué à la présence de CO_2 (Chapitre 1 - 3.3.3) mais la présence d'eau (humidité à 80%) et d'oxygène dans l'air peut également l'expliquer.

Huynh et al. (2011) ont choisi de comparer les performances de capture d' H_2S de cinq adsorbants : les boues rouges (issues de la production d'alumine à partir de bauxite), le charbon actif, le gel de silice, la limaille de fer et les zéolites. Il en est ressorti qu'en milieu hétérogène sec dans un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ à 90/10%_{vol.}, ce sont les boues rouges, contenant 43%_{mass.} de Fe_2O_3 , qui permettent la capture maximale avec 12,6 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$ contre 7,1 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$ pour le charbon actif et 5,9 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$. (Huynh et al., 2011). Testé sur un biogaz contenant 2 500 ppmv d' H_2S , la performance épuratoire de ces mêmes boues chute à 5,45 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$.

Dans ses travaux, Tinoveanu (2004) a étudié le potentiel épuratoire de Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) sur les composés soufrés contenus dans un biogaz de décharge (H_2S et mercaptans). Malgré des soucis techniques liés à des températures extérieures trop basses (gel dans les canalisations), les expériences sur site ont montré une capacité de capture des MIOM de 2,97 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$.

Les mâchefers d'incinération ont également été testés dans le cadre du projet européen BABIU présentés plus haut (Chapitre 1 - 2.4.1). Mostbauer et al. (2012) ont alors établi en laboratoire des capacités de capture de l' H_2S entre 0,037 et 0,9 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat}}$. Ce potentiel a

également été validé sur un biogaz de décharge réel qui passe de 39-90 ppmv à moins de 2 ppmv d'H₂S après filtration.

Enfin, Cherosky et Li (2013) ont étudié différents supports organiques imprégnés d'hydroxyde de fer III, Fe(OH)₃ à 12,5%_{mass.} de fer, pour traiter du biogaz réel. Le taux de capture d'H₂S optimal de 89-92% a alors été obtenu avec des déchets verts méthanisés pour support, une granulométrie comprise entre 0,5 et 2,4 mm et un taux d'humidification L/S de 0,25 L/kg. Cependant, en raison du manque de certaines données dans leur publication, il n'est pas possible de convertir ce taux en capacité de capture d'H₂S et donc difficile à comparer aux autres résultats.

3.4.2 Sulfuration hétérogène en suspension

Entre 2009 et 2013, Asoaka et al. ont publié leurs résultats sur l'étude en batch du potentiel de capture de l'H₂S sédimentaire en milieu marin de plusieurs matériaux. Dans tous les cas, 50 mL d'une solution d'H₂S dissous dans l'eau à une concentration donnée est introduite dans un réacteur de 100 mL. Le matériau y est ajouté, l'atmosphère est balayé par du N₂ et la suspension est mise sous agitation.

Dans leurs premiers tests, Asaoka et al. (2009b) ont montré que des coquilles d'huitres concassées entre 7 et 12 mm peuvent capter 12,2 g_S/kg_{mat.}. Pour cela, une solution à 800 mg_S/L a été testée et mélangée à 1,0 g de coquilles contenant 40,4 %_{mass} de calcium, 0,002 %_{mass.} de manganèse et seulement 0,0009 %_{mass.} de fer. Il semble donc que dans ce cas, la capture d'H₂S soit principalement réalisée par sulfuration du calcium. Les mêmes auteurs ont ensuite étudié des cendres de charbon granulées contenant 5,54 %_{mass.} de CaO et 2,25 %_{mass.} de Fe₂O₃ (Asaoka et al., 2012, Asaoka et al., 2009a). La capacité de capture maximale obtenue a été de 108 g_S/kg_{mat.} sur 0,2 g de cendres granulées dans 50 mL d'une solution à 200 mg_S/L.

Mais en 2013, Asaoka et al. ont introduit les laitiers sidérurgiques comme source de fer pour réaliser la sulfuration avec l'H₂S. Ils utilisent des laitiers sidérurgiques carbonatés issus de four de conversion japonais et naturellement carbonatés par stockage à l'air libre pendant 2 mois (Asaoka et al., 2013). Ils se composent de 29,9 %_{mass.} de CaCO₃, 18,7 %_{mass.} de CaO et 18,8 %_{mass.} de fer total. Une quantité de 0,2 g de laitiers a ensuite été placée en suspension dans une solution à 100 mg_S/L. La capacité de capture obtenue en batch est alors de 7,5 g_S/kg_{mat.}. Les auteurs ont montré que le mécanisme de sulfuration est alors décomposé en deux étapes : la formation de pyrite (FeS₂) suivie de l'oxydation d'H₂S en soufre élémentaire

couplé à la réduction des oxydes de manganèse, MnO, en MnSO₄. Cet oxyde présent dans les laitiers semble donc contribuer aux performances de capture d'H₂S.

Les seuls travaux disponibles à notre connaissance sur l'utilisation de laitiers pour la capture d'H₂S sont ceux de Takahashi et Yabuta (2002). Ces auteurs ont montré que les laitiers permettaient de réduire par 100 la concentration en H₂S dissous dans les eaux interstitielles sous marines.

Enfin, les seuls résultats publiés sur la sulfuration hétérogène en suspension en continu portent sur les boues rouges issues de l'industrie de l'aluminium. Sahu et al. (2011) ont alors travaillé sur des boues séchées, broyées (< 160 µm) et placées en suspension dans de l'eau distillée pour un taux d'humidification L/S de 15 L/kg. Contenant 47,6% de fer, elles sont mises en contact avec un flux d'H₂S pur circulant à 50 mL/min. Dans ces conditions, la capacité de capture d'H₂S par ces boues a été de 21 g_{H₂S}/kg_{mat}.

3.4.3 Aspect régénératif de la sulfuration du fer

Les sulfures de fer produits lors de la sulfuration peuvent réagir avec l'oxygène pour former à nouveau des oxydes de fer (éq. 72).



La faisabilité technique de régénération de matériaux réactifs riches en fer a été étudiée par Poulton et al. (2002). Ils ont montré tout d'abord que la régénération de zéolites imprégnées de ferrihydrite (Fe₂O₃.0,5H₂O) entraîne une diminution de la cinétique de réaction. Par la suite, Huynh et al. (2011) ont mis en évidence l'effet de la régénération sur la capacité de capture d'H₂S de boues rouges issus de l'industrie de l'aluminium (Figure 22). Ils constatent une baisse des performances de -28% dès le premier cycle pour atteindre -99,3% après cinq cycles. Ce résultat montre que, dans les conditions de l'étude c'est-à-dire avec un flux d'air à 15 mL/min, la régénération de ces boues rouges est effective mais pas complète.

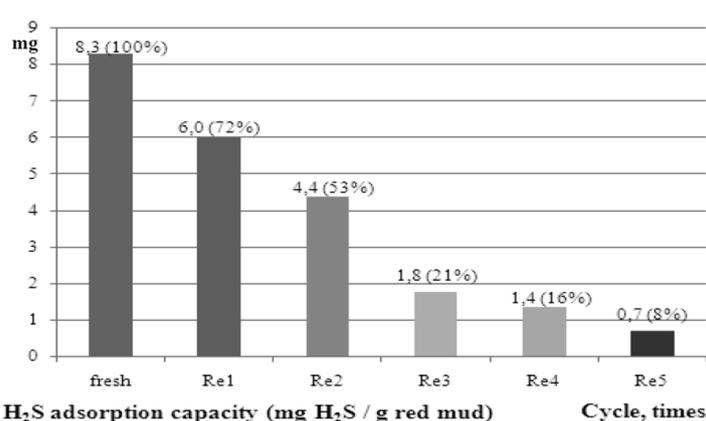


Figure 22. Capacité de capture de boues rouges ($\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{BouesR.}}$) en fonction des cycles de régénération (Re_i) (Huynh et al., 2011)

3.5. Conclusion sur la sulfuration du fer par H_2S

Bien que de nombreuses solutions de désulfuration existe, la sulfuration sur le fer présente de nombreux avantages et notamment la possibilité d'utiliser des déchets ou co-produits industriels contenant des oxydes de fer. Du point de vue mécanistique, l'accent a été mis sur la sulfuration en milieu hétérogène qui présente l'avantage de ne nécessiter aucun produit chimique, contrairement au milieu homogène.

L'étude bibliographique a alors permis de mettre en évidence l'importance de la présence d'eau et de la granulométrie dans le mécanisme de capture d' H_2S par sulfuration en milieu hétérogène. Un taux d'humidification L/S optimum a ainsi été observé par Cherosky et Li (2013) situé entre 0,15 et 0,25 L/kg. L'effet de la granulométrie se traduit, quant à lui, par la quantité de réactifs disponibles en surface du matériau qui augmente lorsque le diamètre apparent diminue induisant la diminution de la surface spécifique.

Le bilan sur les deux techniques de mise en œuvre de la sulfuration hétérogène montre que l'utilisation de matériau en suspension a principalement été étudiée dans le but de traiter de l' H_2S dissous dans l'eau. Dans le cas de la désulfuration du biogaz, les nombreuses études réalisées sur la solution en lit fixe laisse penser qu'il s'agit de l'approche la plus pertinente. En effet, du point de vue technologique, les équipements requis se limitent à une colonne chargée de matériau réactif humidifié au travers de laquelle circule un biogaz légèrement comprimé afin de pallier aux éventuelles pertes de charge du lit. La simplicité et la rusticité de mise en œuvre de la sulfuration en lit fixe est en adéquation avec les objectifs d'adaptabilité à l'échelle individuelle agricole. Globalement, les résultats publiés dans la littérature sur les performances de capture d' H_2S oscillent entre 0,037 et 110 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{mat.}}$, tous paramètres confondus (Tableau 15). Cependant, aucune tendance ne peut être dégagée de cette grande

disparité en raison de la diversité des conditions mises en œuvre.

Concernant les matériaux, la perspective de pouvoir traiter simultanément le CO₂ par carbonatation et l'H₂S par sulfuration font des laitiers un matériau intéressant pour notre application. Bien qu'aucun résultat ne semble avoir été publié à ce jour sur le traitement du biogaz en lit fixe par des laitiers, les résultats de Takahashi et Yabuta (2002) et Asaoka et al. (2013) sur la capture de l'H₂S sédimentaire permettent tout de même de mettre en évidence la réactivité de l'H₂S vis-à-vis de ce matériau.

Tableau 15. Récapitulatif des résultats obtenus dans la littérature sur la sulfuration de différents matériaux

Matériaux	Teneur en FeO % _{mass.}	Solution/Gaz	Conditions			Résultats	Références
			L/S (L/kg)	T, P	θ_{part}		
LIT FIXE – Résultats obtenus en continu pour le traitement d'H₂S dissous							
Résidus des eaux usées	10%Fe	3 mL/min 400 mg _S /L	ND	T _{amb} P _{atm}	< 0,18 mm	12,44 g _S /kg _{mat}	(Wang and Pei, 2012)
LIT FIXE – Résultats obtenus en continu pour le traitement d'H₂S en phase gaz							
Boues d'épuration	7,23% Fe ₂ O ₃	0,5 L/min Air 80% humidité 3 000 ppmv _{H₂S}	-	T _{amb} P _{atm}	0,6-1 mm	42 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Seredych et al., 2008)
Boues rouges	43%Fe ₂ O ₃	50 mL/min CO ₂ /H ₂ S (90/10% _{vol.})	Séchées	T _{amb} P _{atm}	ND	12,6 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Huynh et al., 2011)
LIT FIXE – Résultats obtenus en continu pour le traitement d'H₂S dans le biogaz							
Boues d'épuration	7,23%Fe ₂ O ₃	0,15 L/min Biogaz sec 1 000 ppmv _{H₂S}	-	T _{amb} P _{atm}	0,6-1 mm	23 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Seredych et al., 2008)
Boues rouges	43%Fe ₂ O ₃	20 m ³ /jour Biogaz 2 500 ppmv _{H₂S}	ND	ND	ND	5,45 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Huynh et al., 2011)
MIOM	7,6%Fe ₂ O ₃	895 L/h Biogaz décharge 65-100 ppmv _{H₂S}	0,15	14°C	< 30 mm	2,97 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Tirnovéanu, 2004)

MIOM + 10% Coke	7,6%Fe ₂ O ₃	823 L/h Biogaz décharge 65-100 ppmv _{H₂S}	ND	T _{amb} P _{atm}	< 30 mm	5,7 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Tirnoveau, 2004)
Mâchefers	-	1,97 m ³ /h/t _{MH} Biogaz de décharge 237 ppmv _{H₂S}	0,22	T _{amb} P _{atm}	< 100 mm	0,037-0,9 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Mostbauer et al., 2012)
Déchets verts méthanisés imprégnés	12,5%Fe	1,0 L/min Biogaz 700-1 000 ppmv _{H₂S}	0,25	T _{amb} P _{atm}	0,5-2,4 mm	 = 89-92%	(Cherosky and Li, 2013)

PARTICULES EN SUSPENSION – Résultats obtenus en batch

Coquilles d’huitres conçassées	0,0009% Fe	50 mL à 800 mg _S /L	50	T _{amb} P _{atm}	ND	12,2 g _S /kg _{mat}	(Asaoka et al., 2009b)
Cendres de charbon granulées	2,25%Fe	50 mL à 200 mg _S /L + 4 ajouts	250	T _{amb} P _{atm}	ND	108 g _S /kg _{mat}	(Asaoka et al., 2009a, Asaoka et al., 2012)
Laitiers sidérurgiques	18,8%Fe	50 mL à 100 mg _S /L	250	T _{amb} P _{atm}	0,8-5 mm	7,5 g _S /kg _{mat}	(Asaoka et al., 2013)

PARTICULES EN SUSPENSION – Résultats obtenus en continu

Boues rouges	47,6%Fe	50 mL/min 100% _{H₂S}	15	T _{amb} P _{atm}	<160 μm	21 g _{H₂S} /kg _{mat}	(Sahu et al., 2011)
---------------------	---------	---------------------------------------------	----	--------------------------------------	---------	---------------------------------------------------	------------------------

4. Conclusion bibliographique

Dans le contexte énergétique et environnemental français, le biogaz constitue une alternative intéressante à ne pas négliger dans le mix des énergies renouvelables. Produit à partir de déchets issus de l'activité humaine, la part que représente le potentiel de production de cette énergie en milieu agricole est considérable au regard du gisement méthanisable à l'horizon 2030. Le biogaz, dont la composition et la quantité varie fortement d'une biomasse à l'autre, peut alors être valorisé :

- ▶ directement avec un léger prétraitement (abattement de l' H_2S et de l'eau) en chaudière ou en cogénération ;
- ▶ en biométhane pour l'injecter dans le réseau de gaz naturel ou l'utiliser en carburant appelé bio-GNV après traitement poussé.

Sachant que 60% des consommations énergétiques à la ferme sont dues au transport, la production de bio-GNV sur un site de méthanisation agricole permettrait aux exploitants de tendre vers leur autonomie énergétique. La filière de production de bio-GNV se décompose en trois étapes : le traitement de polluant, l'enrichissement du biogaz et le conditionnement.

Concernant l'enrichissement qui constitue l'étape clé de la filière, la capture du CO_2 peut se faire par voies physique, chimique, biologique ou mécanique. Mais bien que de nombreuses solutions techniques soient disponibles sur le marché, les coûts élevés d'investissement et d'exploitation de ces procédés les rendent inadaptés à l'échelle individuelle. Ce constat économique a donc conduit aux présents travaux de recherche visant à trouver une solution techniquement et économiquement viable à petite échelle ($< 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

Le traitement des polluants dans le cas d'un biogaz agricole se limite à la déshydratation et la désulfuration. L'état de l'art technologique sur la désulfuration a montré que la solution la plus employée pour l'affinage de la concentration en H_2S du biogaz était la filtration sur charbon actif imprégné. Cependant, les coûts d'exploitation important dus à la grande quantité de consommable laissent penser qu'une solution plus économique peut être trouvée. La sulfuration du fer par l' H_2S semble à ce titre présenter de meilleures performances de capture que le charbon activé imprégné de KOH classiquement utilisé.

Cette étude s'est alors orientée vers la faisabilité technico-économique d'utiliser des matériaux réactifs pour la capture :

- ▶ du CO₂ par carbonatation accélérée sur des matériaux réactifs contenant du calcium ;
- ▶ de l'H₂S par sulfuration du fer sur des matériaux réactif contenant du fer.

* * *

Dans sa version accélérée, la carbonatation est une réaction de précipitation entre le calcium et le CO₂ formant un solide stable : le carbonate de calcium. Un état de l'art sur les mécanismes mis en jeu, les matériaux réactifs, les paramètres influents ainsi que les technologies étudiées et les performances associées a donc été réalisé. Il en ressort que les matériaux réactifs doivent contenir une quantité suffisante de calcium tout en apportant de l'alcalinité au milieu. Divers matériaux réunissent ces conditions et peuvent être naturels ou issus de l'industrie. C'est le cas notamment des laitiers sidérurgiques dont les BOF sont les plus riches en CaO. La revue bibliographique sur les résultats obtenus sur ce type de matériaux montre d'ailleurs que les laitiers BOF, CC et BHC sont les plus performants avec des capacités de capture de l'ordre de 300 gCO₂/kg_{mat.}. De plus, à condition équivalente, la mise en œuvre en lit fixe permet d'obtenir de meilleurs résultats de capture du CO₂ qu'en suspension (+19%).

* * *

Avec un objectif de réduction à 3,3 ppmv de la concentration en H₂S, les technologies employées classiquement en méthanisation agricole ne sont pas suffisantes et/ou peuvent entrer en compétition avec les spécifications requises pour le bio-GNV. C'est notamment le cas de l'oxydation biologique par injection d'air dans le ciel gazeux. En revanche, la réaction de sulfuration du fer permet d'atteindre les objectifs de désulfuration tout en restant simple. Cette réaction est d'autant plus intéressante qu'elle peut être réalisée avec des déchets ou des co-produits contenant du fer. On peut alors citer les mâchefers d'incinération, les boues de station dépuración ou encore les laitiers sidérurgiques. Ces derniers, riche en fer et déjà identifiés pour réaliser l'étape d'enrichissement du biogaz, pourrait permettre d'assurer le traitement simultané du CO₂ et de l'H₂S du biogaz. Concernant la mise en œuvre de la réaction de sulfuration, le choix s'est orienté vers un milieu hétérogène humide alliant performance et simplicité.

Chapitre 2

Etude expérimentale du potentiel de capture du CO₂ par carbonatation accélérée sur matériaux alcalins en lit fixe pour l'enrichissement du biogaz

Le potentiel de capture du CO₂ par carbonatation accélérée sur matériaux alcalins a été étudié pour l'enrichissement du biogaz en méthane pour la production de bio-GNV à l'échelle individuelle. Cette solution, permettant l'utilisation de déchets ou de co-produits à moindre coût, est apparue comme intéressante du point de vue économique. Cependant, les capacités de capture du CO₂ des différents matériaux alcalins testés sont variables et dépendent de la teneur en calcium et de son accessibilité au regard des résultats d'ores et déjà obtenus par la communauté scientifique (Chapitre 1 - 2). Les laitiers sidérurgiques de type BOF pour Basic Oxygen Furnace (laitiers issus de la transformation de la fonte en acier dans des convertisseurs à oxygène) ont alors été identifiés comme potentiellement intéressants en tant que co-produit à faible valeur ajoutée. L'utilisation de chaux éteinte à destination du secteur du BTP a également semblé être une alternative pertinente de part sa forte concentration en hydroxyde de calcium. La faisabilité technique de l'utilisation de ces deux matériaux pour la capture du CO₂ du biogaz a donc été étudiée expérimentalement en laboratoire. Les matériels et la méthode employés suivis de la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux obtenus seront présentés dans ce chapitre.

1. Matériels et méthode

Les performances de capture du CO₂ de matériaux alcalins placés en lit fixe ont été évaluées expérimentalement en laboratoire. Le choix de mise en œuvre de la carbonatation accélérée en lit fixe a été motivé par les résultats de Santos et al. (2013). Les auteurs ont montré qu'en régime statique, les capacités de capture du CO₂ de deux types de laitiers (laitiers de type AOD pour Argon Oxygen Decarburization et CC pour Continuous Casting) étaient du même ordre de grandeur en lit fixe et en suspension. Cependant, une différence majeure de conditions opératoires a été soulignée. En effet, la solution en lit fixe présente l'avantage d'être optimale en condition atmosphérique contrairement à la suspension de particules qui s'opère à 10-15 bars et 90°C et consomme de l'eau. Dans un souci de minimisation des coûts, l'approche en lit fixe en condition atmosphérique a donc été sélectionnée.

Une approche en trois étapes a été menée:

- ▶ **la caractérisation des matériaux** en termes de composition en équivalent oxydes, de répartition granulométrique, de masse volumique et de porosité. La connaissance des teneurs en oxydes a permis de définir les capacités de capture du CO₂ théoriques des deux matériaux testés à savoir les laitiers BOF et la chaux ;
- ▶ **l'étude expérimentale de la carbonatation accélérée en statique** sur un lit fixe de matériaux en conditions atmosphériques. Cette approche a permis d'identifier les mécanismes réactionnels par modélisation de la cinétique sur les laitiers BOF. Une pré-étude paramétrique a également été menée afin d'observer les effets des conditions opératoires sur les performances de capture du CO₂. Les résultats obtenus ont ensuite été exploités pour le dimensionnement et la conception de la colonne en dynamique ;
- ▶ **l'étude expérimentale de la carbonatation accélérée en dynamique** sur un lit fixe de matériaux en conditions atmosphériques. La colonne pilote conçue a été dimensionnée à l'échelle 1/150^{ème} par rapport aux dimensions du cas d'étude (présenté en introduction générale). Les performances de capture ont ainsi été évaluées pour les laitiers et la chaux placés en lit fixe dans une colonne pilote de 0,94 L. Les études sur les paramètres et le design ont été menées dans le but d'optimiser les performances de capture des matériaux en conditions contrôlées.

1.1. Caractérisation des matériaux

La capture du CO₂ du biogaz par carbonatation accéléré en lit fixe nécessite l'utilisation de

matériaux apportant des composés réactifs (calcium et magnésium) et de l'alcalinité au milieu réactionnel. Comme il l'a été présenté dans le chapitre précédent (Chapitre 1 - 2.2), certains déchets ou co-produits industriels tels que les laitiers sidérurgiques présentent ces propriétés. On distingue plusieurs types de laitiers. Riches en oxydes métalliques, leur composition varie en fonction de la filière sidérurgique durant laquelle ils sont produits. D'après la littérature, les laitiers BOF sont ceux contenant la plus grande proportion de calcium (Tableau 10 – p.69). De plus, une partie de ce calcium des BOF se trouve directement sous forme d'oxydes et est appelé « chaux libre », contrairement aux autres laitiers qui contiennent majoritairement des silicates. Cette chaux libre est alors directement accessible pour la réaction de carbonatation du CO₂. Les laitiers BOF testés dans ces travaux sont produits sur un site de transformation de la fonte en acier du groupe Arcelor Mittal situé à Fos sur Mer. L'échantillon de BOF brut utilisé provient de la coupe la plus fine réalisée à 6 mm sur le site de production. Ce choix a été motivé par les observations de la littérature qui montre que les performances de carbonatation augmentent lorsque le diamètre particulaire diminue.

Le calcium et l'alcalinité peuvent également être apportés par la chaux. Il s'agit d'un matériau généralement utilisé dans le secteur du bâtiment et issu de la calcination de roche calcaire.

La caractérisation de ces deux matériaux a consisté en la détermination de leur répartition granulométrique, leurs compositions massiques en équivalents oxydes, leurs masse volumique et leur porosité.

La répartition granulométrique a été réalisée par tamisage mécanique pendant 10 min à une amplitude de 60 unités. Différents tamis ont été utilisés pour les deux matériaux :

- ▶ les laitiers BOF : l'échantillon a été divisé en deux : la « poudre » pour les BOF de diamètre inférieur à 1 mm et les « grains » pour ceux de diamètre supérieur à 1 mm. La répartition granulométrique de la poudre a été réalisée avec des tamis à 0,125, 0,224, 0,355 et 0,5 mm. Les grains ont quant à eux été tamisés à 2,5, 4 et 5 mm ;
- ▶ la chaux : étant sous forme de poudre fine, le tamisage a été fait à 0,125, 0,224 et 0,5 mm.

La répartition granulométrique obtenue pour les BOF en poudre, en grains et la chaux a permis de définir leurs diamètres équivalents d_{eq}^{mat} . Ceux-ci ont été calculés par la moyenne des fractions massiques $w_{i/mat}$ de chaque tamis N_{tamis} pondérée par le diamètre de tamis ϕ_i (éq. 73).

$$d_{eq}^{mat} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N_{am\acute{s}}} (w_{i/mat} \times \phi_i)}{\sum_{i=1}^{i=N_{am\acute{s}}} (w_{i/mat})} \quad \text{éq. 73}$$

La caractérisation semi quantitative des deux matériaux a été réalisée afin de définir la teneur massique en chaque oxyde métallique $w_{MeO/mat}$ et notamment les oxydes de calcium (CaO et Ca(OH)₂) et de magnésium (MgO). Cette mesure a permis de calculer la capacité de capture théorique totale du CO₂ par l'équation éq. 44 (définie dans le chapitre 1 - 2.4 – p.74) avec $C_{CO_2/CaO}^{Théorique} = 785 \text{ g}_{CO_2} / \text{kg}_{CaO}$, $C_{CO_2/Ca(OH)_2}^{Théorique} = 594 \text{ g}_{CO_2} / \text{kg}_{Ca(OH)_2}$ et $C_{CO_2/MgO}^{Théorique} = 1100 \text{ g}_{CO_2} / \text{kg}_{MgO}$ (définie par bilan stœchiométrique molaire sur la réaction de carbonatation).

$$C_{CO_2/mat}^{Théorique\ max} = \sum_{MeO} C_{CO_2/MeO}^{Théorique} \times w_{MeO/mat} \quad \text{éq. 44}$$

Les méthodes de mesures employées ont été :

- ▶ la fluorescence de rayon X pour la composition des laitiers BOF sur trois échantillons de poudre. Cette analyse permet de connaître les proportions massique des principaux constituants en équivalent oxydes ($w_{eqOxyde/BOF}$) ;
- ▶ la diffractométrie de rayon X pour la caractérisation de la chaux réalisée sur trois échantillons bruts. Cette technique a permis de connaître la répartition massique entre l'hydroxyde de calcium et le carbonate de calcium.

La quantité de chaux libre a également été mesurée sur les laitiers BOF afin de définir la capacité de capture théorique du CO₂ de la fraction de chaux libre (éq. 74).

$$C_{CO_2/BOF}^{Théorique\ CaOlibre} = C_{CO_2/CaO}^{Théorique} \times w_{CaOlibre/BOF} \quad \text{éq. 74}$$

Cette mesure a été réalisée par le test de Leduc qui se base sur un dosage acido-basique (Belhadj et al., 2012, Waligora et al., 2010). Une masse définie de laitiers a été placée dans une solution de glucose à 10%_{mass.} pendant 30 min sous agitation (300 rpm). La solution a été ensuite filtrée à 50 µm sous vide à trois reprises afin d'éliminer les particules de solides. La solution ainsi obtenue a été titrée avec de l'acide sulfurique à 0,2 mol.L⁻¹ dont le volume ajouté pour atteindre un pH neutre V_{eq} a permis de déduire la teneur en chaux libre (éq. 75). Le résultat de ce dosage est exprimé en équivalent CaO (CaO + Ca(OH)₂).

$$w_{CaOlibre/BOF} = \frac{V_{eq} \times 0,2}{m_{BOF}} \times M_{CaO} \quad \text{éq. 75}$$

La masse volumique et la porosité ont été déterminées expérimentalement. Quatre volumes de matériau (250, 500, 750, 1000 g) ont été pesés pour donner une masse volumique moyenne. La porosité a été définie par la mesure du volume d'eau nécessaire pour occuper l'espace disponible au sein du lit de matériau.

1.2. Banc d'essais en réacteurs statiques

Un réacteur utilisé en verre d'une capacité de $V_R = 2$ L et munie de deux orifices (Figure 23) a été utilisé. L'ouverture supérieure a servi dans un premier temps pour introduire le mélange de gaz. Le réacteur a ensuite été fermé à l'aide d'un bouchon équipé d'un crochet permettant de suspendre le panier contenant le matériau dans l'enceinte réactive. Sur le côté, le bouchon septum a permis de faire les prélèvements de gaz pour les analyses chromatographiques.

Un agitateur a été ajouté au fond du réacteur afin d'assurer un mouvement permanent du gaz autour du panier situé au centre. Le panier a été conçu avec du tissu métallique en acier inoxydable ayant des mailles de 100 μ m.

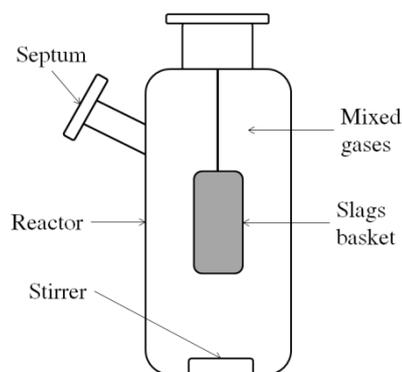


Figure 23. Réacteur statique de laboratoire

Les mélanges de gaz étudiés ont été préparés à partir de gaz pur à l'aide d'un système de mélange commandé par des débitmètres massiques via une interface numérique (Figure 24). Le réacteur a été balayé par le mélange de gaz avec un débit de 10 NL/min pendant 5 min soit un taux de renouvellement de l'atmosphère du réacteur de 25.

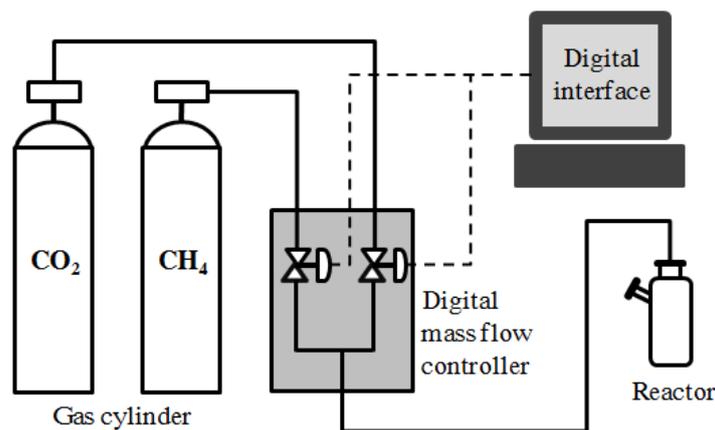


Figure 24. Système de balayage du réacteur de carbonatation en statique

En parallèle du balayage, l'eau nécessaire à la réaction de carbonatation a été apportée à l'aide d'une seringue. L'humidification des laitiers a été réalisée avec de l'eau de distribution. Ce choix a été fait en raison des objectifs de rusticité et de simplicité du procédé de capture du CO₂ pour la production de bio-GNV à l'échelle individuelle. Cette eau a été aspergée sur le lit de matériau à l'aide d'une seringue. Cette opération a été réalisée juste avant l'introduction dans le réacteur du panier contenant les BOF humidifiés afin de limiter le temps de contact avec le CO₂ atmosphérique. Une homogénéisation rapide et naturelle de la totalité de l'eau apportée a été observée par gravité.

A la fin du balayage, le réacteur a été hermétiquement fermé à l'aide du bouchon adapté auquel le panier contenant les laitiers préalablement humidifiés a été suspendu. Après fermeture, le chronomètre a été déclenché et le réacteur placé sous agitation pendant toute la durée des expériences (maximum 24h). Les expériences ont été réalisées dans une salle thermostatée à 20°C.

1.2.1 Conditions de référence et gamme d'étude

L'étude paramétrique a porté sur l'identification des effets de chaque variable sur les performances de capture du CO₂. Les variables identifiées concernant la phase solide ont été le taux d'humidification, le type et la quantité de matériau. Concernant la phase gaz, la teneur initiale en CO₂ et la présence de méthane ont été déterminées comme pouvant avoir un effet sur les performances. Tous ces paramètres étant indépendants les uns des autres, un plan d'expérience dit « en étoile » a été mis en œuvre. Il s'est agi de faire varier un seul paramètre tout en conservant les autres à leur valeur de référence.

Les conditions de référence fixées pour les essais en réacteur statique et les gammes d'étude paramétrique ont été (Tableau 16) :

- ▶ le mélange de gaz : CH₄/CO₂ contenant 50% en volume de CO₂ ce qui représente 1,87 g de CO₂ à capter par réacteur. Cette valeur a été choisie afin de se placer dans un cas extrême où la teneur en CO₂ du biogaz est maximale (Tableau 2 – p.43). L'effet lié à la présence de CH₄ a été mis en évidence par comparaison avec le binaire N₂/CO₂, l'azote se substituant au CH₄. L'influence de la teneur initiale en CO₂ a également été étudiée sur cinq binaires N₂/CO₂ contenant entre 30 et 80% de CO₂ initial ;
- ▶ le matériau : 25 g de laitiers BOF en poudre. Cette quantité a été définie par rapport à la capacité de capture du CO₂ théorique des BOF (définie dans la partie 2.1.1 de ce chapitre). Ainsi, 49,6 g de BOF sont nécessaires à la capture de la totalité du CO₂ présent dans le réacteur (1,87 g). La quantité introduite a été réduite à 25 g dans le but de ce placer en excès de CO₂ pour pouvoir observer la saturation des BOF. Les performances des BOF en grain et de la chaux ont ensuite été comparées à celle des BOF en poudre et l'influence du volume de lit a été étudiée sur cinq masses de BOF en poudre (*cette étude a été réalisée sur un binaire CH₄/CO₂ contenant 80% de CO₂ pour assurer l'excès de CO₂*) ;
- ▶ le taux d'humidification : 0,2 L/kg. Ce choix a été motivé d'après la bibliographie (Chapitre 1 - 2.3.1 – p.71) qui a montré que l'humidification du matériau connaissait un optimum pour un ratio L/S compris entre 0,3-0,4 L/kg. Les effets de l'eau ont été déterminés à l'aide de six ratios L/S allant des laitiers séchés au four (24h à l'étuve à 100°C) à L/S = 0,5 L/kg.

Tableau 16. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la carbonatation en statique

Paramètres	Valeur de référence	Gamme d'étude
Température	Ambiante (20°C)	-
Pression	Atmosphérique (1,013 bar)	-
La composition du biogaz	CH ₄ /CO ₂ 50/50 % _{vol.}	Binaires CH ₄ /CO ₂ et N ₂ /CO ₂ 30, 40, 50, 60 et 80 %CO ₂ avec N ₂
Le type de matériau	BOF en poudre	BOF en poudre, en grain et Chaux éteinte
Le taux d'humidification	0,2 L/kg _{BOF} (5 mL)	0, 0,05, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 L/kg
La quantité de laitiers BOF	25 g	25, 20, 15, 10, 8 et 4 g (sur CH ₄ /CO ₂ à 20/80% _{vol.})

1.2.2 Méthodes de mesure

En réacteur statique, chaque expérience a été répétée sur trois réacteurs identiques et chaque prélèvement a été fait en triplicat. Ainsi, les résultats présentés correspondent à la moyenne des mesures obtenues.

Les prélèvements ont été effectués à intervalles de temps déterminés ($t = 0, 1, 3, 6$ et 24 h) à l'aide d'une seringue étanche au gaz de $100\mu\text{L}$ via un septum. Ces échantillons ont ensuite été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Une colonne d'analyse Carboxen 1010 a été utilisée et la détection a été faite à 230°C par un détecteur de conductivité thermique (TCD pour Thermal Conductivity Detector). L'analyse par chromatographie a permis de connaître la composition du gaz restant dans l'atmosphère du réacteur au cours du temps.

1.2.3 Exploitation des résultats

L'analyse des résultats a conduit à la définition de trois grandeurs. Elles seront présentées au cours du temps pour la mise en évidence de la réactivité et la modélisation cinétique puis à $t = 1$ h et $t = 6$ h pour l'étude paramétrique :

- **la capacité de capture du CO₂ d'un matériau:** Elle représente la masse de CO₂ captée par kilogramme de matériau (éq. 41). Cette donnée traduit le potentiel de capture du CO₂ par un matériau et a été utilisée pour l'analyse des résultats en conditions de références (Chapitre 1 - 2.3 – p.71) ;

$$C_{CO_2/mat} \left(\frac{g_{CO_2}}{kg_{mat}} \right) = \frac{m_{CO_2 \text{ capté}}}{m_{matériau}} \quad \text{éq. 41}$$

- **le rendement de capture massique du CO₂ :** Il a été défini comme le rapport entre la capacité de capture effective déterminée expérimentalement et la capacité de capture théorique d'un matériau définie par bilan matière (éq. 76). Cette grandeur adimensionnelle a permis d'analyser les résultats de l'étude paramétrique en s'affranchissant des données variables ;

$$\delta_{CO_2/mat} (\%_{mass.}) = \frac{C_{CO_2/mat}^{Expé}}{C_{CO_2/mat}^{Théorique}} \times 100 \quad \text{éq. 76}$$

- **le taux de conversion massique d'un matériau :** Il traduit la masse de matériau ayant réagi par unité de masse de matériau (éq. 77). La quantité de matériau réactif a été calculée par bilan molaire sur la réaction de carbonatation du CO₂ (éq. 37). Pour

cela, seule la réaction de carbonatation du CO₂ sur CaO a été prise en compte étant donné que la teneur en MgO est négligeable devant celle en CaO dans les laitiers étudiés (voir plus bas Chapitre 22.1.1 – p. 118).

$$\tau_{mat}(\%_{mass}) = \frac{m_{MeO \text{ réactif}}}{m_{mat}} \times 100 = \frac{m_{CO_2 \text{ réactif}}}{m_{mat}} \times \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}} \times 100 \quad \text{éq. 77}$$

1.2.4 Modélisation cinétique en conditions statiques

La modélisation cinétique de la réaction de carbonatation a été réalisée sur les résultats expérimentaux obtenus sur trois réacteurs statiques mis en œuvre en conditions de référence. Cela a permis d'identifier les étapes cinétiquement limitantes du mécanisme réactionnel de carbonatation accélérée en lit fixe. Notons que la réaction de carbonatation du CO₂ avec MgO a également été négligée dans cette partie étant donnée sa faible dans les laitiers étudiés.

Pour cela, la loi cinétique générale exprimée en mol.kg⁻¹_{BOF}.h⁻¹ a été considérée comme une fonction des molalité des deux composés réactifs $b_{CO_2/BOF}^{mol}$ et $b_{CaO/BOF}^{mol}$ admettant respectivement des ordres de réaction partiels α et β (éq. 78).

$$r_m = k_m \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^\alpha (b_{CaO/BOF}^{mol})^\beta \quad \text{éq. 78}$$

Le bilan matière sur le réacteur statique en système fermé permet également d'établir que la molalité de CO₂ s'écrit comme l'équation (éq. 79).

$$\frac{d(n_{CO_2})}{dt} = -r_m \cdot m_{BOF} \quad \text{éq. 79}$$

Sachant que la quantité molaire en CO₂ s'écrit comme le produit de la molalité par la masse de matériau, $n_{CO_2} = b_{CO_2/BOF}^{mol} \times m_{BOF}$, l'équation (éq. 79) devient l'équation (éq. 80). A masse de matériaux m_{BOF} constante, on obtient l'équation (éq. 81).

$$\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol} \times m_{BOF})}{dt} = -r_m \times m_{BOF} \quad \text{éq. 80}$$

$$\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{dt} = -r_m \quad \text{éq. 81}$$

D'après l'expression de r_m (éq. 78), l'équation cinétique peut s'écrire comme l'équation (éq. 82).

$$\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{dt} = -k_m \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^\alpha (b_{CaO/BOF}^{mol})^\beta \quad \text{éq. 82}$$

La détermination de la constante cinétique k_m et des ordres partiels de réactions α et β a été réalisée par régressions linéaires de la fonction affine « $y = a.x$ » sur les trois réacteurs telles que :

$$\begin{cases} y = \frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{dt} \\ x = (b_{CO_2/BOF}^{mol})^\alpha (b_{CaO/BOF}^{mol})^\beta \end{cases}$$

La méthodologie employée a consisté à comparer les coefficients de corrélation obtenus pour des ordres α et β fixés respectivement à 0, 1, 2 et 3.

L'intégration de l'équation cinétique (éq. 82) permet également de modéliser l'évolution de la molalité en CO₂ en fonction du temps par l'équation (éq. 84). Le tracé de la fonction obtenue $b_{CO_2/BOF}^{mol}(t)$ a ensuite permis d'ajuster k_m aux résultats expérimentaux.

$$-\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{(b_{CO_2/BOF}^{mol})^\alpha (b_{CaO/BOF}^{mol})^\beta} = k_m \cdot dt \quad \text{éq. 83}$$

$$\int_{b_{CO_2/BOF}^{mol}(t_0)}^{b_{CO_2/BOF}^{mol}(t)} -\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{(b_{CO_2/BOF}^{mol})^\alpha (b_{CaO/BOF}^{mol})^\beta} = \int_0^t k_m \cdot dt \quad \text{éq. 84}$$

1.3. Banc d'essais en colonne dynamique

La colonne pilote étudiée a été conçue à l'échelle 1/150^{ème} par rapport au cas étudié du GAEC du Bois Joly décrit dans l'introduction générale. Le diamètre de colonne de 55 mm a été défini de façon à ce que la vitesse de passage reste inférieure à la vitesse minimale de fluidisation pour préserver les conditions du lit fixe ($U_{mf} = 0,0096$ m/s – voir Annexe 5). La vitesse de passage de référence a alors été fixée à 0,004 m/s. Cela a permis de conserver de la souplesse pour étudier les effets de l'augmentation de la vitesse de passage sur les

performances de capture du CO₂. Il en a résulté une section de 25 cm² correspondant à un diamètre de 56 mm. Pour des raisons techniques, le diamètre effectif de la colonne pilote a été de 55 mm. Avec une section réelle de 0,0024 m² et une hauteur fixée à 400 mm, la colonne a un volume utile de 0,94 L (Figure 25).

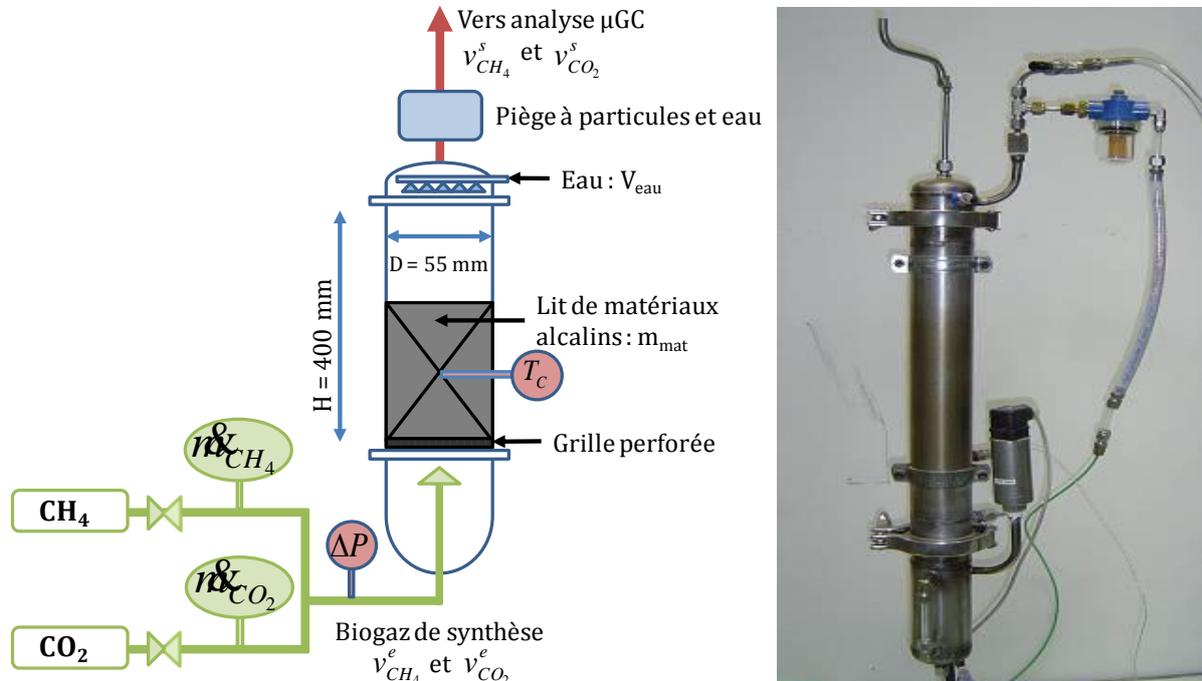


Figure 25. Banc d'essai pour l'étude de la carbonatation en conditions dynamiques

Le lit de matériaux a été maintenu en lit fixe par une grille perforée en acier inoxydable de maille 100 μm placée en pied de colonne. Un mélange de gaz CH₄ et CO₂ circulant de façon ascendante a été réalisé à partir de bouteilles de gaz pur raccordées à une table de mélange par des vannes manuelles. La composition et le débit ont été assurés par des débitmètres massiques contrôlés en débit volumique. Une interface numérique a permis de fixer les débits partiels de ces deux gaz avant d'être envoyés dans un mélangeur de quelques millilitres pour assurer une composition homogène du gaz en entrée de la colonne.

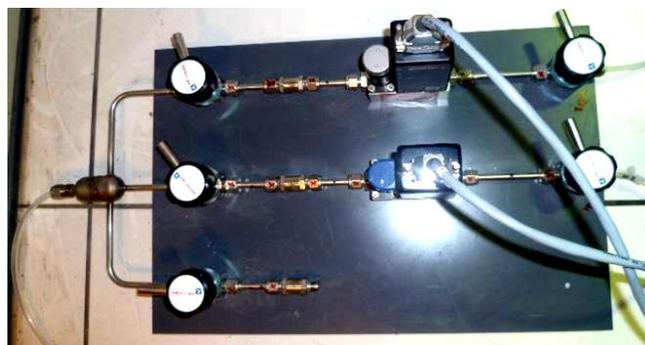


Figure 26. Table de mélange de gaz

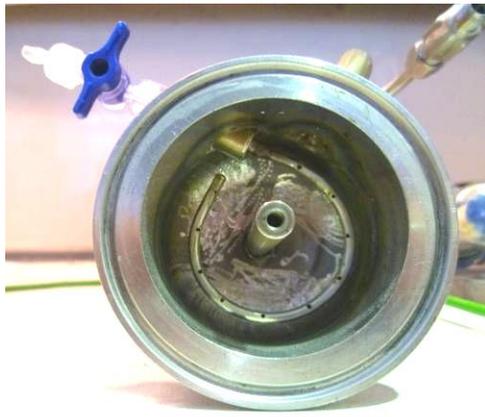
En sortie du lit, le gaz a été analysé après passage dans des pièges à particules et à eau

permettant de protéger l'appareil placé en aval. La température au centre du lit et la perte de charge totale de la colonne ont été mesurées en continu (Figure 25).

1.3.1 Mode d'humidification

Dans le processus de carbonatation accéléré en milieu aqueux, l'eau représente le milieu réactionnel. Au-delà de la quantité apportée, la méthode d'humidification a été identifiée comme pouvant avoir un effet sur les performances de capture du CO₂. Trois systèmes clos pour éviter tout contact avec le CO₂ atmosphérique, simples et reproductibles à l'échelle individuelle ont ainsi été conçus :

- ▶ le système d'Humidification Interne (H.I. - Figure 27 (a)) : il s'agit de la méthode d'humidification la plus simple. Une fois la colonne chargée en matériau et hermétiquement fermée, l'eau a été injectée directement sur le lit de matériau via une douchette intégrée au couvercle. La répartition au cœur du lit s'est faite par gravité ;
- ▶ le système d'Humidification Interne avec Homogénéisation (H.I.H. - Figure 27(b)) : il correspond au système précédent HI auquel un système d'homogénéisation interne a été ajouté. Il s'agit d'un mélangeur à pales fixé en tête de colonne. Les rotations ont été assurées à la main à l'aide d'une manivelle avant la mise sous flux de gaz à raison de 10 tour par minutes pendant 5 min. Notons que dans ce cas, le mélangeur est resté dans la colonne pendant toute la durée des expériences ;
- ▶ un système d'Humidification Externe avec Homogénéisation (H.E.H. (Figure 27(c) et (d)) : il a permis la préparation du matériau avant son introduction dans la colonne. Ce mélangeur indépendant de la colonne s'est basé sur le même principe que le HIH. Le matériau a été humidifié via une douchette puis un système de pales a assuré l'homogénéisation de l'humidification. Cette approche a permis d'éviter la présence des pales dans la colonne lors des expériences. L'agitation a été réalisée par un moteur Heidolph régler pour réaliser 158 tours par minutes pendant 5 minutes.



(a) H.I.



(b) Mélangeur à pales du H.I.H.



(c) H.E.H.



(d) Mélangeur à pales du H.E.H.

Figure 27. Les différents systèmes d'humidification utilisés

1.3.2 Conditions de référence et gamme d'étude

En régime dynamique, les conditions de références ont été déterminées selon les résultats obtenus en statique (Tableau 17). C'est le cas du taux d'humidification, de la teneur initiale en CO₂ et du type de matériau respectivement fixés à 0,2 L/kg, 50%_{vol.} de CO₂ et les BOF en poudre (< 1 mm).

Le débit total et le mode d'humidification ont été ajustés sur les conditions du cas d'étude à l'échelle réelle décrit dans l'introduction générale. Ainsi le débit total a été fixé à 36 NL/h soit 0,6 NL/min correspondant au 150^{ème} du débit de 5,48 Nm³/h⁴ de biogaz à enrichir sur la chaîne de production de bio-GNV. Le mode d'humidification interne H.I., le système le plus

⁴ La définition de ce débit est détaillée dans le chapitre 4 dans la partie relative à la conception d'une filière de production de bio-GNV à l'échelle individuelle (voir Tableau 28). Il a principalement été conditionné par le matériel sélectionné pour le débit d'admission de la station de compression HP sélectionnée de 3,17 Nm³/h.

rustique, a été sélectionné comme référence.

Par ailleurs, la masse de matériaux a été fixée à 1 000 g pour les BOF et 250 g pour la chaux. Ces deux volumes de lit représentant respectivement 0,51 L_{BOF} et 0,63 L_{Chaux} ont permis d'assurer des temps de séjour TS du même ordre de grandeur, à savoir TS_{BOF} = 51 s et TS_{Chaux} = 63 s.

L'étude de l'influence du temps de séjour sur les performances de capture du CO₂ a été réalisée par variation du débit total autour de la valeur de référence.

Les effets de la diminution de la teneur initiale en CO₂ ont été mis en évidence sur des binaires contenant 33%_{vol.} puis 16%_{vol.} de CO₂. Les teneurs supérieures à 50%_{vol.} n'ont pas été étudiées car elles s'éloignaient trop de la composition réelle d'un biogaz agricole.

Enfin, le taux et le mode d'humidification ont été étudiés afin de maximiser les performances de capture du CO₂. Le taux d'humidification de référence a ainsi été comparé à trois autres taux L/S = 0, 0,1 et 0,4 L/kg. L'effet du mode d'humidification a été analysé du système le plus simple (H.I.) au plus complexe (H.E.H.).

Tableau 17. Conditions opératoires de référence et gamme d'étude paramétrique de la carbonatation en dynamique

Paramètres	Valeur de référence	Gamme d'étude
Température	Ambiante (20°C)	-
Pression	Atmosphérique (1,013 bar)	-
Débit volumique total	0,6 NL/min	0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,2 NL/min
La composition initiale en CO ₂	50 % _{vol.}	16% / 33% / 50% _{vol.}
Le taux d'humidification	0,2 L/kg	0 / 0,1 / 0,2 / 0,4
Mode d'humidification	H.I.	H.I. / H.I.H. / H.E.H.
La quantité de matériaux	BOF en poudre	1 000 g
	Chaux du bâtiment	250 g

1.3.3 Méthodes de mesure

La composition du gaz en sortie a été suivie au cours du temps par analyse microchromatographique sur un échantillon de gaz prélevé automatiquement toutes les 90 secondes. L'appareil utilisé a été un M200 commercialisé par MTI Analytical Instruments équipé d'une colonne Poraplor U de 6 mètres et chauffée à 45°C. L'hélium en tant que gaz vecteur a permis d'analyser un échantillon de 5 µL à l'aide d'un TCD (détecteur à conductivité thermique). Les

débites volumiques partiels en CO₂ et CH₄ initiaux ainsi que la température T_C et la perte de charge de la colonne ont été enregistrés sur toute la durée de la campagne de mesures. Un suivi thermique a été réalisé à l'aide d'un camera thermique de la marque Flir System ayant une précision à 0,1°C près. Six clichés thermiques de la paroi de la colonne ont ainsi été réalisés au cours du temps (t = 0, 5, 40, 60, 150 minutes et en fin de réaction).

1.3.4 Exploitation des résultats

Les grandeurs utilisées pour la présentation et l'interprétation des résultats en dynamique ont été la capacité de capture du CO₂ par un matériau donnée, $C_{CO_2/mat}$, et le rendement de capture du CO₂, $\delta_{CO_2/mat}$, définis pour les essais en statique (éq. 41 et éq. 76). Ces grandeurs seront données à deux temps caractéristiques correspondant à des teneurs volumiques en CO₂ en sortie du lit de matériaux telles que :

- ▶ $v_{CO_2}^s = 5\%_{vol.}$: cette valeur seuil a été fixée en raison de l'objectif épuratoire pour la production de bio-GNV qui a été fixé à 95% de méthane. En effet, bien que la spécification technique fasse état d'une teneur en CH₄ minimale de 86%_{vol.} (Tableau 6), l'enrichissement à 95% de méthane offre un bon compromis entre exigence épuratoire et valeur énergétique du bio-GNV. Les résultats à ce temps ont permis de connaître les performances effectives du matériau nécessaires au dimensionnement de l'unité réelle.
- ▶ $v_{CO_2}^s = v_{CO_2}^e$: il s'agit de l'instant où la saturation du matériau est atteinte ($v_{CO_2}^s/v_{CO_2}^e = 0,95$). Cette donnée est utile à l'interprétation des résultats du point de vue mécanistique.

2. Résultats et discussion

2.1. Caractérisation des matériaux bruts

2.1.1 Les laitiers BOF

La répartition granulométrique de cet échantillon a montré que 62% de la masse totale de l'échantillon est sous forme de poudre et possède un diamètre équivalent moyen de 0,31 mm. Quant aux BOF en grains, le diamètre équivalent est de 4,8 mm.

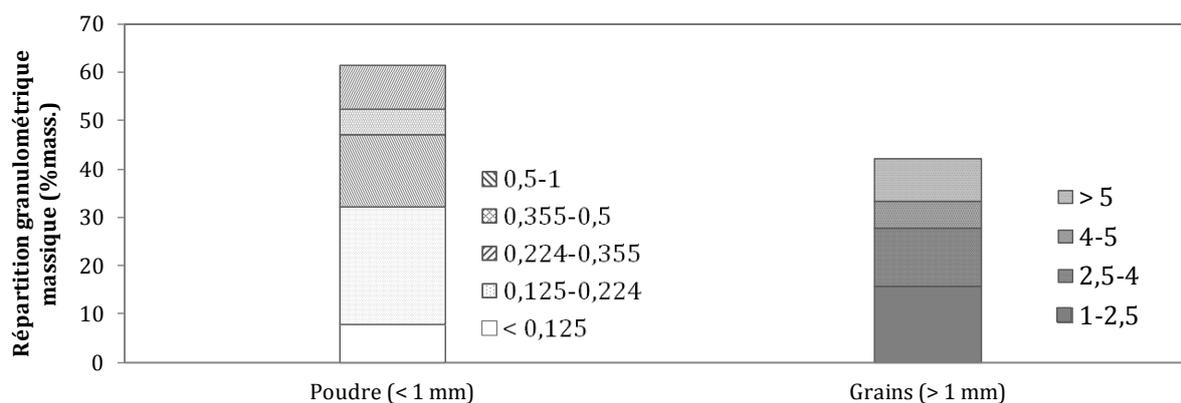


Figure 28. Répartition granulométrique de la poudre de BOF

L'analyse de la composition des BOF montre que le calcium représente $49,5 \pm 0,6\%$ de la masse totale de l'échantillon (Tableau 18). Cette teneur en CaO permet de dire que la capacité de capture théorique du CO₂ est de $C_{CO_2/BOF}^{Théorique\ Ca\ Total} = 389 \pm 5 \text{ gCO}_2/\text{kg}_{BOF}$ pour un taux de conversion total du calcium. Le magnésium retrouvé à hauteur de $4,4 \pm 0,6 \%$ peut également interagir avec le CO₂ pour former du MgCO₃ comme présenté dans la bibliographie (Chapitre 1 - 2 – p.62). La capacité de capture théorique du magnésium représenterait alors $C_{CO_2/BOF}^{Théorique\ Mg\ Total} = 48,4 \pm 5 \text{ gCO}_2/\text{kg}_{BOF}$. Cela ramène la capacité de capture théorique totale du CO₂ par les BOF à $C_{CO_2/BOF}^{Théorique\ Total} = 437 \pm 10 \text{ gCO}_2/\text{kg}_{BOF}$. Notons tout de même que la faible teneur en MgO au regard de celle en CaO a conduit à négliger la réaction de carbonatation du magnésium pour la modélisation cinétique.

Le teneur en chaux libre a été de $4,5 \pm 0,7 \%$. Ce résultat permet de dire que, dans le cas où seule la fraction libre des laitiers serait réactive, $C_{CO_2/BOF}^{Théorique\ Ca\ Libre}$ est égale à $37,7 \pm 5 \text{ gCO}_2/\text{kg}_{BOF}$. Il semble toutefois que l'échantillon de laitiers BOF utilisé soit relativement pauvre en chaux libre par rapport au BOF testé dans la littérature (Tableau 11 – p. 70). Ce résultat peut être dû au mode de production des laitiers et au mode de stockage sur

site pouvant participer à la carbonatation atmosphérique des laitiers.

Le fer est présent majoritairement avec $26,5 \pm 0,3$ %. Notons également que la proportion de silicium représente $9,6 \pm 0,1$ % de la masse totale des laitiers. Ce minéral inerte pourrait constituer une barrière à la progression du CO₂ au cœur des laitiers.

Les mesures sur les trois échantillons montrent également la constance de la composition avec des écarts types faibles représentant entre 1,0 et 1,2 % de la moyenne pour les trois principaux composés. L'échantillon de BOF testé a alors pu être considéré comme homogène.

La masse volumique des laitiers BOF a été évaluée entre 1 300 et 1 950 kg/m³ en raison de l'hétérogénéité des laitiers. Cette densité élevée est due à la présence de métaux lourds tels que le fer ou le chrome. La porosité de 0,45 signifie que 45% du volume total occupé par les laitiers BOF correspond à du vide.

Tableau 18. Caractérisation et propriétés physico-chimiques de l'échantillon de BOF testés

Propriétés physico-chimiques	BOF	
Composition massique (% en équivalent oxyde)	CaO	$49,5 \pm 0,6$
	dont Cao libre	$4,5 \pm 0,7$
	Fe ₂ O ₃	$26,5 \pm 0,3$
	SiO ₂	$9,6 \pm 0,1$
	MgO	$4,4 \pm 0,6$
	MnO	$3,4 \pm 0,1$
	P ₂ O ₃	$2,6 \pm 0,04$
	Al ₂ O ₃	$1,7 \pm 0,2$
	SO ₃	$1,7 \pm 0,5$
	TiO ₂	$0,4 \pm 0,02$
	Cr ₂ O ₃	$0,2 \pm 0,01$
	Reste (NbO, SrO, ZnO)	0,06
Masse volumique (kg/m ³)	1 300 - 1 950	
Porosité	0,45	

2.1.2 La chaux éteinte

La chaux éteinte utilisée dans les essais a été une chaux commerciale achetée en magasin de bricolage (Point P). Il s'agit de chaux calcique éteinte CL90 destinée aux activités du BTP. Elle a été produite par la société française CESA (Chaux et Enduits de Saint Astier) à St Astier en Dordogne. La répartition granulométrique de la chaux étudiée a montré un diamètre apparent moyen de 0,18 mm.

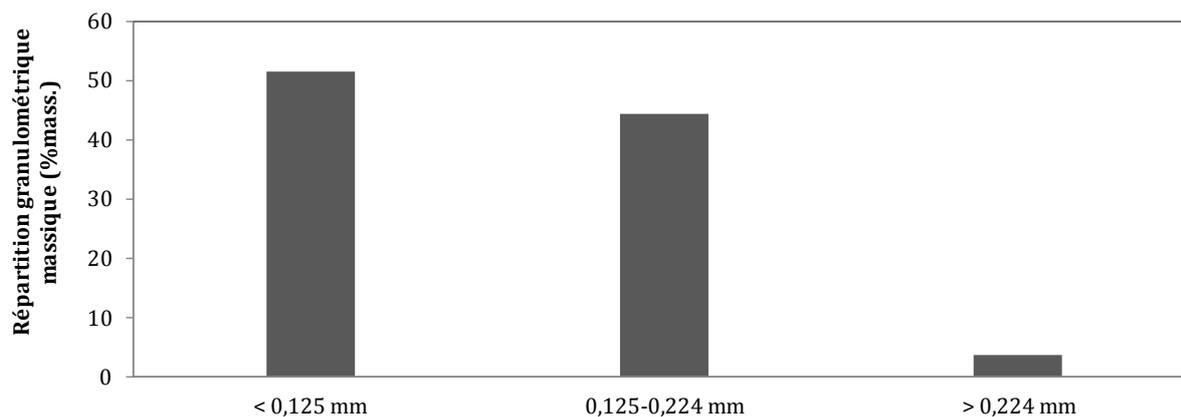


Figure 29. Répartition granulométrique de la chaux du bâtiment testée

L'analyse de la composition a mis en évidence la présence de deux composés (spectre en Annexe 4) : la calcite, CaCO₃ et la portlandite, Ca(OH)₂. Une étude quantitative des résultats, réalisé par le laboratoire SUBATECH, a permis d'évaluer la teneur en CaCO₃ à 12 ± 5 % et Ca(OH)₂ à 88 ± 2 %. Ces proportions massiques sont en adéquation avec la composition théorique de la chaux calcique CL90 qui doit être autour de 90% de Ca(OH)₂. Il en résulte une capacité théorique de capture du CO₂ pour un taux de conversion total du calcium de $C_{CO_2/Chaux}^{Théorique Ca(OH)_2} = 523 \pm 12 \text{ gCO}_2/\text{kg}_{Chaux}$.

Avec un écart-type à ± 2 %, la composition de la chaux éteinte peut être considérée comme homogène (Tableau 19).

Tableau 19. Caractérisation et propriétés physico-chimiques de la chaux du bâtiment testée

Propriétés physico-chimiques		Chaux
Composition massique (% en équivalent oxyde)	Ca(OH) ₂	88 ± 2
	CaCO ₃	12 ± 5
Masse volumique		585

2.1.3 Conclusion

La caractérisation des deux matériaux testés dans ces travaux de recherche a permis :

- ▶ D'établir la répartition granulométrique : les laitiers BOF en poudre présente un diamètre apparent moyen de 0,31 mm considéré comme étant du même ordre de grandeur que celui de la chaux (0,18 mm) en comparaison des laitiers en grains (4,8mm)
- ▶ D'identifier les composés réactifs ainsi que leurs proportions massiques : Cette étape a permis de calculer les capacités de capture théoriques de chaque matériau en

fonction des différents oxydes présent. Ainsi, les laitiers BOF et la chaux présentent respectivement des $C_{CO_2}^{Théorique\ Total}$ de 437 ± 10 gCO₂/kg_{BOF} et de 523 ± 12 gCO₂/kg_{Chaux}. Ces calculs ont permis de mettre en évidence que la chaux ne permettrait de capturer que 86 gCO₂/kg_{Chaux} (+20%) de plus que les BOF, bien que largement plus riche en réactif.

- De connaître la forme sous laquelle se trouvent les réactifs : les laitiers BOF se constituent à hauteur de 4,5% de calcium sous forme libre c'est-à-dire CaO. Le reste du calcium et le magnésium sont sous forme de silicates. Dans la chaux, le calcium réactif est exclusivement présent sous forme d'oxydes de calcium.

2.2. Essais en réacteurs statiques

2.2.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence

Cette première campagne d'expériences a permis de mettre en évidence la diminution de la teneur volumique en dioxyde de carbone au cours du temps pour atteindre 7,9% après 24h de contact avec les laitiers BOF (Figure 30). La réactivité des laitiers avec le CO₂ a été démontrée.

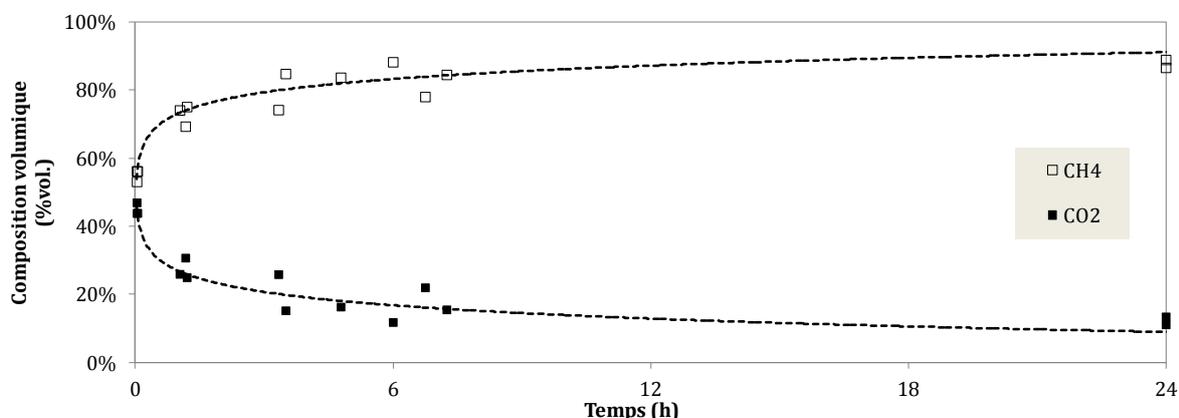


Figure 30. Evolution au cours du temps de la composition volumique en CH₄ et CO₂ de l'atmosphère du réacteur statique en conditions de référence

Sur toute la durée de l'expérience (24h), 1,57 g de CO₂ ont réagi dont 1,26 g à t = 6 h soit 80% du CO₂ capté total. Ramené à la quantité de laitier contenu dans le réacteur, cela donne une capacité de capture totale du CO₂ de $C_{CO_2/BOF}^{batch} = 62,9$ gCO₂/kg_{BOF} correspondant à un rendement de capture moyen du CO₂ de 14,4%. A t = 6 h, cette capacité de capture a été de 50,5 gCO₂/kg_{BOF} représentant le rendement de capture de 11,5%.

La courbe moyenne réalisée sur les points issus de trois réacteurs identiques en conditions de référence a présenté un coefficient de corrélation satisfaisant de $R^2 = 0,92$. Ce résultat a

permis de démontrer une homogénéité acceptable des échantillons de poudre de laitiers BOF testés.

Le bilan sur la réaction de carbonatation a permis d'estimer que 2,0 g de CaO ont réagi. Cela correspond à un taux de conversion massique des BOF en poudre total de 8,0 (Figure 31). On constate toutefois que le taux de conversion des BOF a été égal à la teneur en chaux libre des BOF à $t = 1,1$ h, correspondant à un ralentissement de la cinétique. Ce résultat montre que le calcium a été consommé en deux temps. En effet, une première phase, rapide, correspond à la réaction de carbonatation du CO₂ avec la chaux libre. Elle est ensuite suivie d'une phase plus lente probablement liée à la consommation du calcium au cœur des laitiers BOF. Cette observation tend à confirmer le modèle réactionnel à cœur rétrécissant tel que validé par Yu et al. (2012) pour la modélisation de la carbonatation du CO₂.

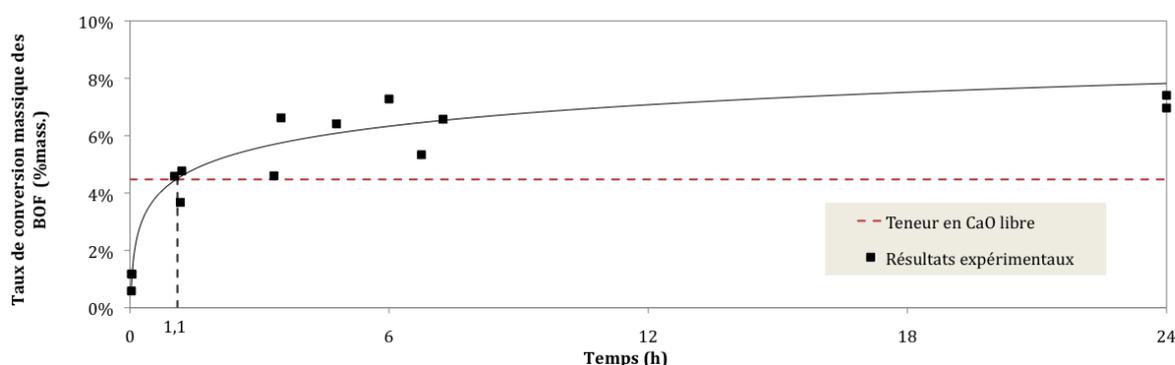


Figure 31. Taux de conversion massique des BOF en poudre au cours du temps en statique

2.2.2 Modélisation cinétique en conditions de référence

La définition de l'ordre de réaction global a montré que la réaction de carbonatation suit une cinétique du troisième ordre par rapport au CO₂ avec un coefficient de corrélation élevé $R^2 = 0,984$ (éq. 85 et Tableau 20). Cette expression traduit la trimolécularité de la réaction globale de carbonatation vis-à-vis du CO₂. Il semble donc que l'étape cinétiquement déterminante de la carbonatation du CO₂ sur les BOF corresponde à la phase de dissolution/diffusion du CO₂ et ce, contrairement aux observations de Huijgen et al. (2005). En effet, les auteurs supposaient alors que la cinétique globale de carbonatation du CO₂ sur des laitiers était régie par la diffusion du calcium.

Le mécanisme identifié se constitue donc d'une première étape rapide de dissolution et diffusion du CO₂ entraînant la consommation de la fraction libre de CaO et produisant du carbonate de calcium à la surface des particules. L'accumulation de ce précipité constitue ensuite une barrière à la diffusion du CO₂ limitant la cinétique de réaction de carbonatation

dans un deuxième temps.

$$r_m = -\frac{d(b_{CO_2/BOF}^{mol})}{dt} = k_m \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^3 \quad \text{éq. 85}$$

Tableau 20. Modélisation cinétique de la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique (courbe en Annexe 6 p. 210)

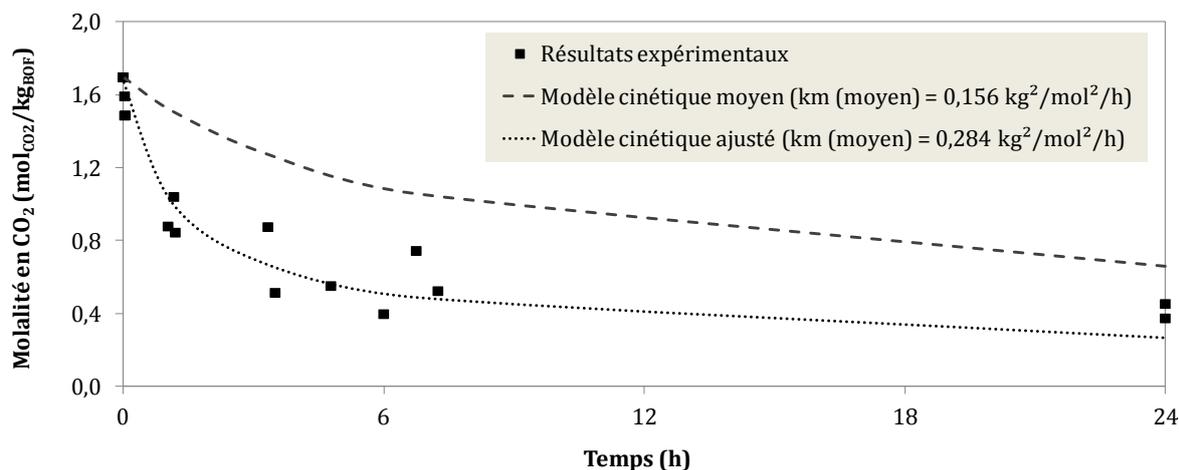
Ordre de réaction		Equations cinétiques	Régression linéaire		
α	β		Constante cinétique k_{mi} moyenne		R ² moyen
	1	$k_{m-ordre-1/CaO} \cdot (b_{CaO/BOF}^{mol})$	0,029 ± 0,01	h ⁻¹	0,181 ± 0,03
0	2	$k_{m-ordre-2/CaO} \cdot (b_{CaO/BOF}^{mol})^2$	0,004 ± 0,001	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,347 ± 0,05
	3	$k_{m-ordre-3/CaO} \cdot (b_{CaO/BOF}^{mol})^3$	0,001 ± 0,000	kg ² .mol ⁻² .h ⁻¹	0,489 ± 0,06
	1	$k_{m-ordre-1/CO_2} \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})$	0,256 ± 0,07	h ⁻¹	0,596 ± 0,13
2	0	$k_{m-ordre-2/CO_2} \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^2$	0,219 ± 0,06	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,903 ± 0,08
	3	$k_{m-ordre-3/CO_2} \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^3$	0,156 ± 0,04	kg ² .mol ⁻² .h ⁻¹	0,984 ± 0,02
1	1	$k_{m-ordre-1+1} \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol}) \times (b_{CaO/BOF}^{mol})$	0,033 ± 0,01	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,711 ± 0,11

Le tracé de la fonction $b_{CO_2/BOF}^{mol}(t)$ définie à partir de l'intégration de l'équation (éq. 84) avec $\alpha=3$ et $\beta=0$ permet alors de mettre en évidence que la constante de vitesse peut être ajustée. Pour $k_{m-ajustée} = 0,284 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{h}^{-1}$, la correspondance entre le modèle et les points expérimentaux est optimale et se traduit par un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,93$.

$$b_{CO_2/BOF}^{mol}(t) = \frac{(b_{CO_2/BOF}^{mol})^{t_0}}{\sqrt{2 \cdot k_m \cdot ((b_{CO_2/BOF}^{mol})^{t_0})^2 \cdot t + 1}} \quad \text{éq. 86}$$

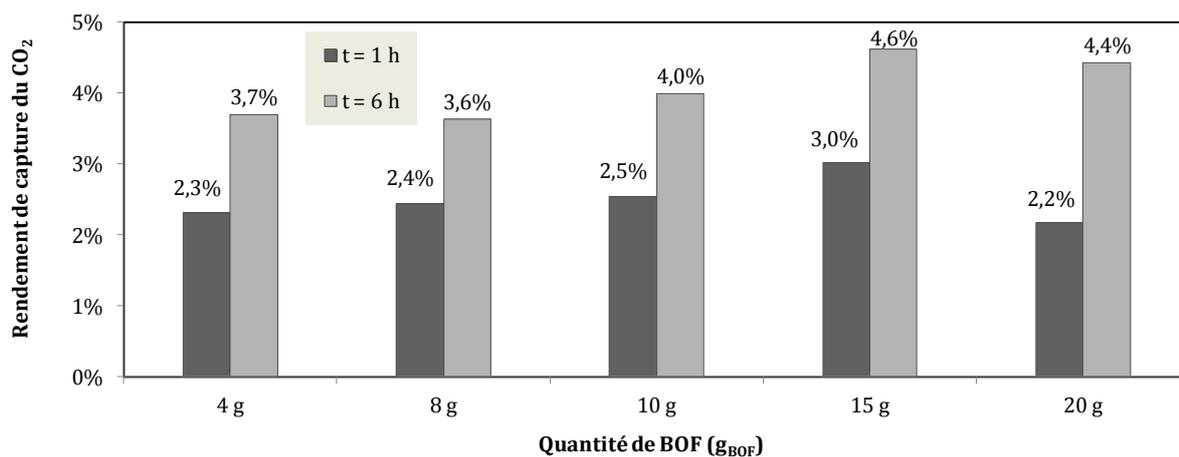
La cinétique globale de carbonatation en lit fixe s'écrit donc comme l'équation (éq. 87).

$$r_m = 0,284 \cdot (b_{CO_2/BOF}^{mol})^3 \quad \text{éq. 87}$$

Figure 32. Modélisation de la cinétique de capture massique du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

2.2.3 Influence du volume de lit

Les rendements de capture du CO₂ obtenus avec les 5 quantités de BOF testés ont été du même ordre de grandeur après 6 h de temps de contact (Figure 33). En moyenne, cela correspond à un rendement de capture du CO₂ de $4,1 \pm 0,4\%$. Nous pouvons d'ailleurs noter la même tendance sur les capacités de capture à $t = 1h$ dont la valeur moyenne représente 61% des capacités à $t = 6h$. Les performances de capture du CO₂ par les BOF en poudre sont donc indépendantes de la quantité de BOF à tout instant. Cela traduit l'absence d'effet de bord aux parois du panier de matériau et une diffusion homogène du CO₂ dans le lit. Ce constat indique donc qu'il n'y a pas de chemin préférentiel au cœur du lit de matériau ce qui permet de valider l'approche en lit fixe.

Figure 33. Influence de la quantité de matériau sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

2.2.4 Influence du type de matériau

Les résultats obtenus après 6 h de temps de contact ont montré que le rendement de capture du CO₂ par les BOF en poudre (11,5%) était nettement supérieur à celui des BOF en grain (3,0%) (Figure 34) et, ce, malgré des masses identiques de CaO et MgO dans les deux cas. Ce résultat montre que la diminution de la taille des particules induisant une augmentation de la surface réactive totale a entraîné une augmentation de l'accessibilité des oxydes de calcium et de magnésium. Cette observation est en adéquation avec la littérature (Chapitre 1 - 2.3.3) et permet de dire que plus la granulométrie est petite, plus la réaction de carbonatation est rapide.

Les expériences sur la chaux ont conduit à un rendement de capture à t = 1h de 10,2%. Ce résultat montre que la cinétique de carbonatation de la chaux est plus rapide que celle des BOF en poudre qui atteignent un taux équivalent à t = 6 h. Cette tendance pourrait traduire l'effet de la forme des composés réactifs dans les matériaux. La chaux contenant du calcium sous forme d'hydroxyde a réagi plus rapidement avec le CO₂ que les BOF contenant du calcium sous forme libre et de cristaux. De plus, la cinétique de carbonatation étant limitée par la dissolution et diffusion du CO₂, il semble que les cristaux au coeur des laitiers agissent comme des barrières à la progression du CO₂.

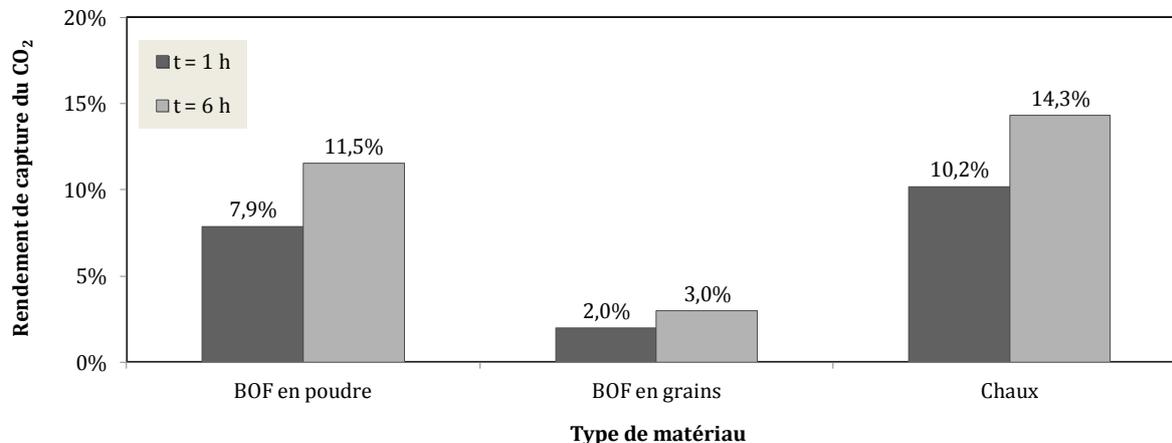


Figure 34. Influence du type de matériau sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

2.2.5 Influence du taux d'humidification

Les laitiers séchés au four ont présenté un rendement de capture du CO₂ nul après 1h de temps de contact (Figure 35). En revanche, il semble que l'eau intrinsèque aux laitiers permette d'assurer la réaction de carbonatation avec un rendement de capture du CO₂ de 3,8%.

L'introduction d'eau d'humidification pour des taux L/S allant de 0,05 à 0,2 L/kg a permis d'augmenter le rendement de capture du CO₂. Cette tendance est en effet cohérente avec le

fait que l'augmentation de la quantité d'eau augmente les quantités de réactifs dissous et notamment de CO₂ qui est limitant. Dans ces conditions, la capacité de capture moyenne obtenue à t = 6 h a été de $56,4 \pm 7,4$ g_{CO₂}/kg_{BOF} et les rendements de capture moyens ont été de $8,7 \pm 0,8\%$ à t = 1 h et $12,7 \pm 1,7\%$ à t = 6 h. Les résultats obtenus avec les taux L/S de 0,05, 0,1 et 0,2 L/kg ont en effet été considérés comme étant du même ordre de grandeur puisque les écart-types sur les mesures représentent entre 9 et 13% de la moyenne.

L'augmentation du taux d'humidification L/S au-delà de 0,2 L/kg conduit à la chute des rendements de capture et atteignent des valeurs nulles pour L/S = 0,4 et L/S = 0,5 L/kg. Ce phénomène a d'ores et déjà été observé sur la carbonatation du ciment et présenté dans la revue technologique réalisée par Fernández Bertos et al. (2004). Les auteurs expliquent que ce phénomène provient de l'obstruction des pores du matériau lorsque la quantité d'eau est trop grande. Cela a pour effet de diminuer la perméabilité du CO₂ ce qui impacte le rendement de capture.

Notons que l'existence d'une gamme de taux d'humidification optimum a été constatée par Baciocchi et al. (2009b) lors de leurs travaux sur un mélange de laitiers EAF et AOD (Chapitre 1 - 2.3.1). Les auteurs ont alors observé un taux L/S optimal compris entre 0,3 et 0,4 L/kg après 2h de temps de contact avec du CO₂ pur et les matériaux en lit fixe. L'écart entre les résultats de Baciocchi et al. (2009b) et ceux présentés ici peut être dû au type de matériaux utilisés, au fait que le gaz traitait soit du CO₂ pur ou encore à la pression mise en place de 3 bars.

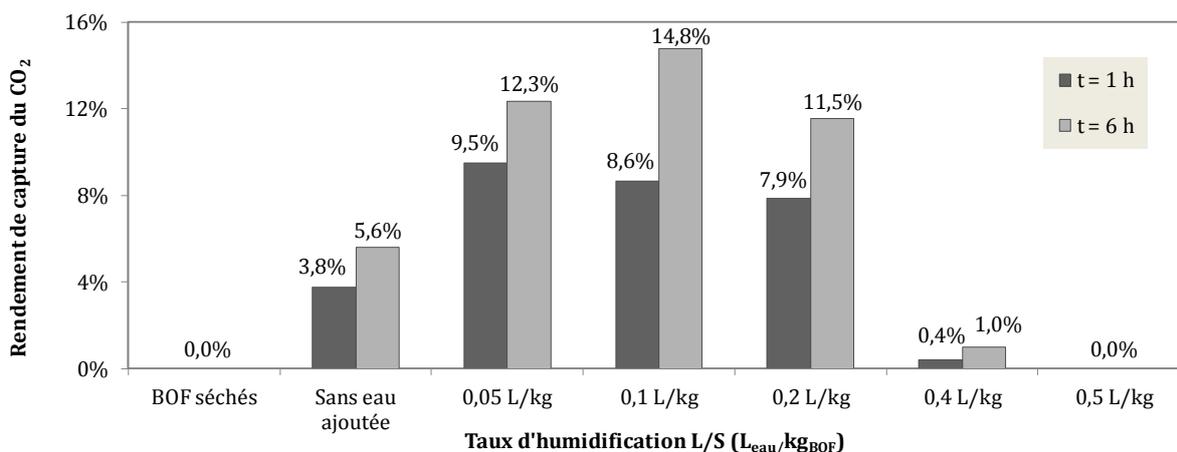


Figure 35. Influence du taux d'humidification sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

2.2.6 Influence de la composition initiale du gaz

Les rendements de capture à $t = 1$ h et $t = 6$ h pour les deux binaires montre que le méthane a eu un effet limitant sur la réaction de carbonatation du CO₂. En effet, on constate qu'après 6 h, le rendement de capture du CO₂ a été de 11,5% en présence de CH₄ contre 16,8% pour le binaire N₂/CO₂. Il est probable que cette diminution de la cinétique de capture du CO₂ en présence de CH₄ vienne de l'encombrement à l'échelle moléculaire. En effet, le diamètre cinétique du méthane à 3,80 Å est plus élevé que celui du N₂ à 3,64 Å (Tableau 7).

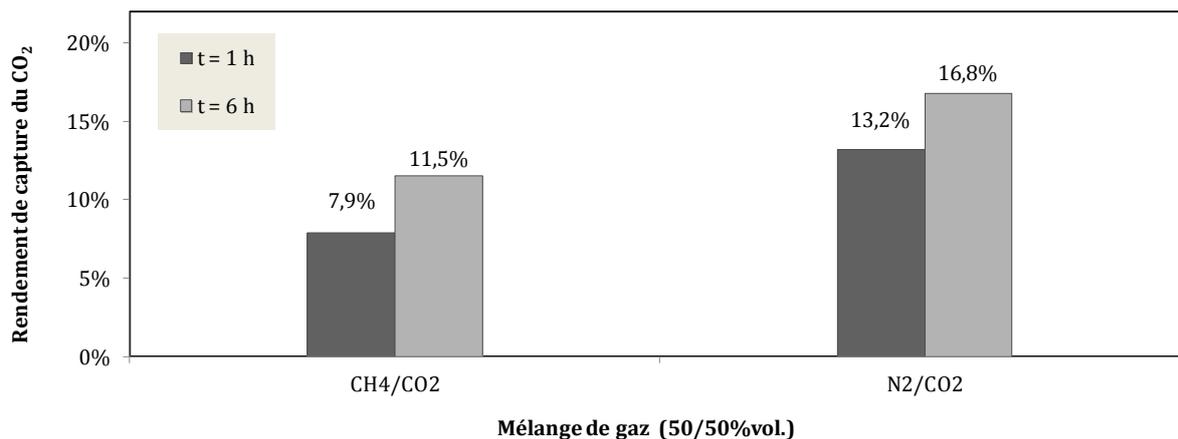


Figure 36. Influence de la présence de CH₄ sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

La variation des teneurs en CO₂ dans le mélange de gaz N₂/CO₂ a permis de mettre en évidence que les rendements de capture du CO₂ ne dépendaient pas de la quantité de CO₂ initiale dans le réacteur (Figure 37). Le rendement de capture moyen obtenu à alors été de $11,8 \pm 1,1\%$ à $t = 1$ h et $14,3 \pm 1,9\%$ à $t = 6$ h.

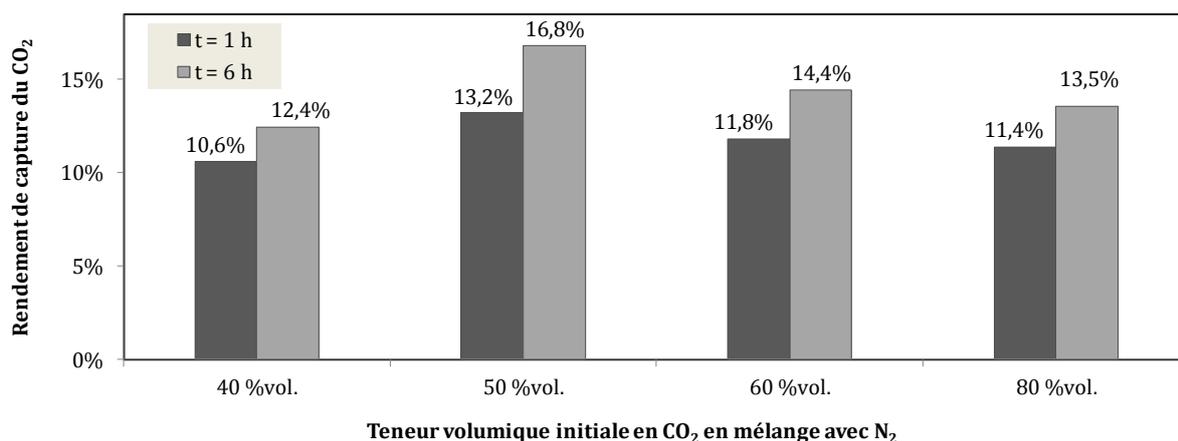


Figure 37. Influence de la teneur initiale en CO₂ dans N₂/CO₂ sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en statique

2.2.7 Conclusion sur les essais en réacteurs statiques

Dans un premier temps, les expérimentations en statique ont permis de confirmer le mécanisme de capture du CO₂ par carbonatation sur des laitiers BOF. La modélisation cinétique de la réaction a conduit à la définition d'une loi d'ordre 3 vis-à-vis du CO₂. Ce résultat a montré que la cinétique de capture du CO₂ est régit par les étapes de dissolution et de diffusion de ce gaz conduisant à un mécanisme en deux temps :

- ▶ une première étape de dissolution et diffusion rapide du CO₂ entraîne la consommation de la fraction de chaux libre dans les premières heures de temps de contact. Il en résulte une accumulation progressive de carbonates à la surface des particules ;
- ▶ lorsque la fraction libre de CaO est consommée, la capture du CO₂ se fait alors par la consommation du calcium et du magnésium sous forme de silicates au cœur des laitiers. La dissolution et la diffusion du CO₂ étant ralenties par la présence de CaCO₃, la cinétique globale de capture du CO₂ est diminuée. Lorsque la couche de carbonates devient trop importante, la diffusion du CO₂ devient quasi-nulle.

Dans un deuxième temps, l'étude paramétrique menée a mis en lumière les conditions pouvant impacter les capacités des captures. Il a ainsi été démontré que :

- ▶ le mécanisme de capture ne présente pas de dépendance à la masse de matériau mis en œuvre ;
- ▶ l'accessibilité des oxydes de calcium et de magnésium a un effet sur la cinétique de carbonatation. Plus la granulométrie est faible, plus la capture du CO₂ est rapide. La chaux a permis d'obtenir un rendement de capture à t = 1 h équivalent à celui des BOF en poudre à t = 6 h. La forme sous laquelle se trouvent les réactifs a un effet cinétique sur la réaction de carbonatation ;
- ▶ le taux d'humidification optimal a été défini comme étant compris dans la gamme allant de 0,05 à 0,2 L/kg ;
- ▶ la présence de CH₄ dans le mélange diminue la cinétique de réaction par rapport au binaire N₂/CO₂. Il semble que ce résultat soit dû à l'encombrement du méthane qui est plus élevé que celui de l'azote ;
- ▶ la teneur en CO₂ du gaz n'a pas eu d'effet limitant sur la réaction de carbonatation.

L'observation de la réactivité des BOF vis-à-vis du CO₂ et la modélisation cinétique ont permis de confirmer la faisabilité technique de la capture du CO₂ par les laitiers BOF. Afin de connaître les performances épuratoires de ce matériau en condition contrôlées, les essais en dynamique ont été réalisés en laboratoire. La pré-étude paramétrique menée en régime statique a conduit au dimensionnement de la colonne et à la définition des conditions de référence pour l'étude et l'optimisation de la capacité des BOF à capter le CO₂ en lit fixe et en dynamique.

2.3. Essais en colonne dynamique

2.3.1 Réactivité des laitiers BOF et de la chaux en conditions de référence

La courbe de percée obtenue pour les laitiers BOF a confirmé la faisabilité technique de la capture du CO₂ sur ce matériau en lit fixe et en conditions dynamiques (Figure 38). Le temps de saturation de 283,2 minutes traduit la capture de 44,2 g_{CO2}/kg_{BOF} par les BOF en poudre soit un rendement de capture de 10,1%. A la valeur seuil de 5%CO₂ en sortie observé après 10,5 minutes, la capacité de capture a été de 6,2 g_{CO2}/kg_{BOF} soit un rendement de capture du CO₂ de 1,4% (Tableau 21).

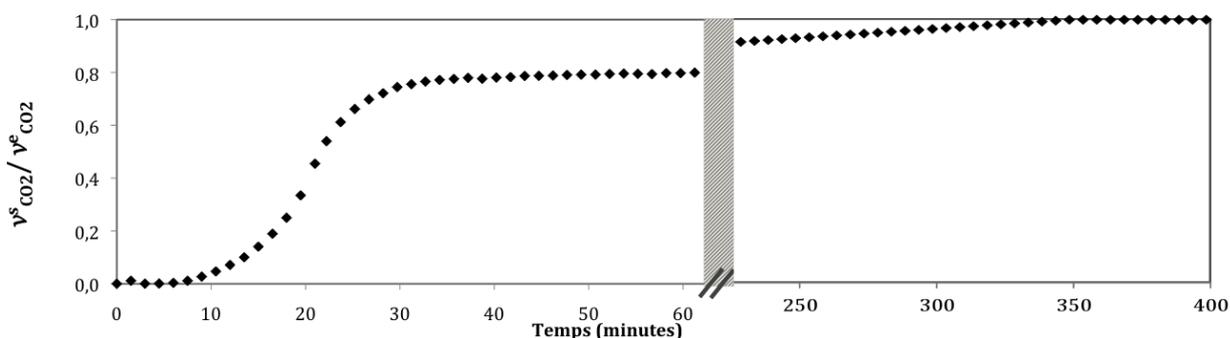


Figure 38. Courbe de percée de la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en dynamique (conditions de référence)

Sur la base de $C_{CO_2/BOF}^{5\%} = 6,2 \text{ g}_{CO_2}/\text{kg}_{BOF}$, la production d'un plein de bio-GNV résulterait de la consommation de 2 500 kg de BOF. Bien que techniquement possible, l'utilisation de BOF pour la réalisation de l'enrichissement du biogaz n'est pas faisable à l'échelle de la ferme. Il a donc été décidé de ne pas poursuivre les investigations sur les laitiers BOF et de consacrer la suite des travaux expérimentaux à l'étude du potentiel de capture du CO₂ par la chaux.

Avec la chaux, la percée est observée après 67,5 minutes contre 10,5 minutes pour les BOF (Figure 39). Il en résulte une capacité de capture à 5% de 154,2 g_{CO₂}/kg_{Chaux} (Tableau 21). Ce résultat correspond à un rendement de capture du CO₂ de 29,5% puis atteint 43,6% à la saturation. En comparaison, le taux maximal de capture du CO₂ par les BOF a été de seulement 10,1%. Au même titre qu'en réacteur statique (Chapitre 2 - 2.2.4), ce résultat montre que les rendements de capture des matériaux dépendent de la forme sous laquelle se trouve le calcium. En effet, la caractérisation des matériaux (Chapitre 2 - 2.1.3) a montré que la capacité de capture théorique de la chaux était seulement 20% supérieure à celle des laitiers BOF bien que plus riche en composés réactifs. Or, ici, le rendement de capture du CO₂ a été multiplié par quatre à saturation entre les BOF et la chaux. Il semble donc que ce résultat soit lié non pas à la quantité mais à la forme sous laquelle se trouve le calcium. En effet, les laitiers BOF se constituent de calcium sous forme libre et sous forme de silicates contrairement à la chaux qui ne contient que des oxydes de calcium. Or, la cinétique globale de carbonatation des BOF semble être limitée par la seconde étape du mécanisme à savoir la diffusion du CO₂ au travers des silicates des laitiers. Le temps de séjour appliqué à la colonne chargée de BOF a donc été insuffisant pour assurer la consommation de ce calcium au cœur.

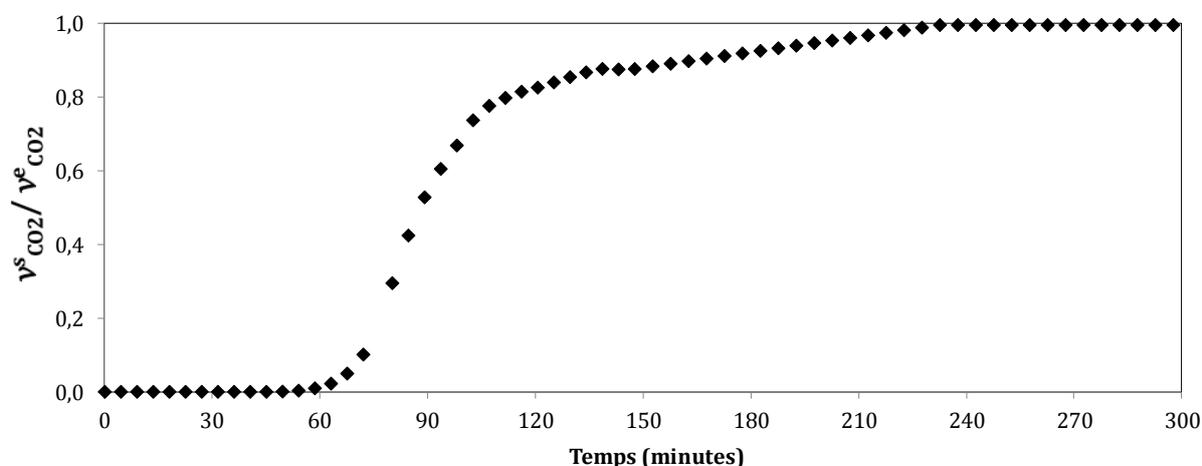


Figure 39. Courbe de percée de la carbonatation du CO₂ sur la chaux en dynamique (conditions de référence)

Tableau 21. Résultats de la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre et la chaux en dynamique (conditions de référence)

Matériau	Résultats à $[CO_2]_s = 5\%_{vol.}$			Résultats à la saturation		
	$C_{CO_2/mat}^{5\%}$ (g _{CO₂} /kg _{mat})	$\delta_{CO_2/mat}^{5\%}$	Temps pour $[CO_2]_s = 5\%_{vol.}$ (minutes)	$C_{CO_2/mat}^{saturation}$ (g _{CO₂} /kg _{mat})	$\delta_{CO_2/mat}^{saturation}$	Temps de saturation (minutes)
BOF	6,2	1,4%	10,5	44,2	10,1%	283,2
Chaux	154,2	29,5%	67,5	228,1	43,6%	202,6

La perte de charge sur la colonne est restée très faible et constante tout au long de l'expérience (égale à 0,03 bars) dans ces conditions opératoires. Cette $\Delta P_{colonne}$ s'écrit comme la somme des pertes de charge liées au lit et à la colonne vide résultant de son design (grille de soutien du matériau, sonde température) (éq. 88). La mesure de la perte de charge à vide a alors montré un $\Delta P_{vide}=0,03$ bars. Il semble donc que la perte de charge liée au matériau soit négligeable devant la perte de charge de la colonne vide.

$$\Delta P_{colonne} = \Delta P_{vide} + \Delta P_{lit} \quad \text{éq. 88}$$

$$\Delta P_{lit} = \rho_{mat} \cdot g \cdot (1 - \varepsilon(t)) \cdot \Delta h_{lit}(t) \quad \text{éq. 89}$$

La réaction de carbonatation étant exothermique, un dégagement de chaleur a été observé avec un pic de température à 76°C. La température au cœur du lit a ensuite diminué résultant probablement d'une diminution de la réactivité à hauteur de la sonde de température. Afin de vérifier cette hypothèse, l'expérience a été suivie thermiquement à l'aide d'une caméra thermique qui mesure la température à la paroi. Les photographies réalisées (Figure 40) permettent de voir que la carbonatation se fait suivant un front de réaction évoluant à une vitesse de 0,32 cm/min.

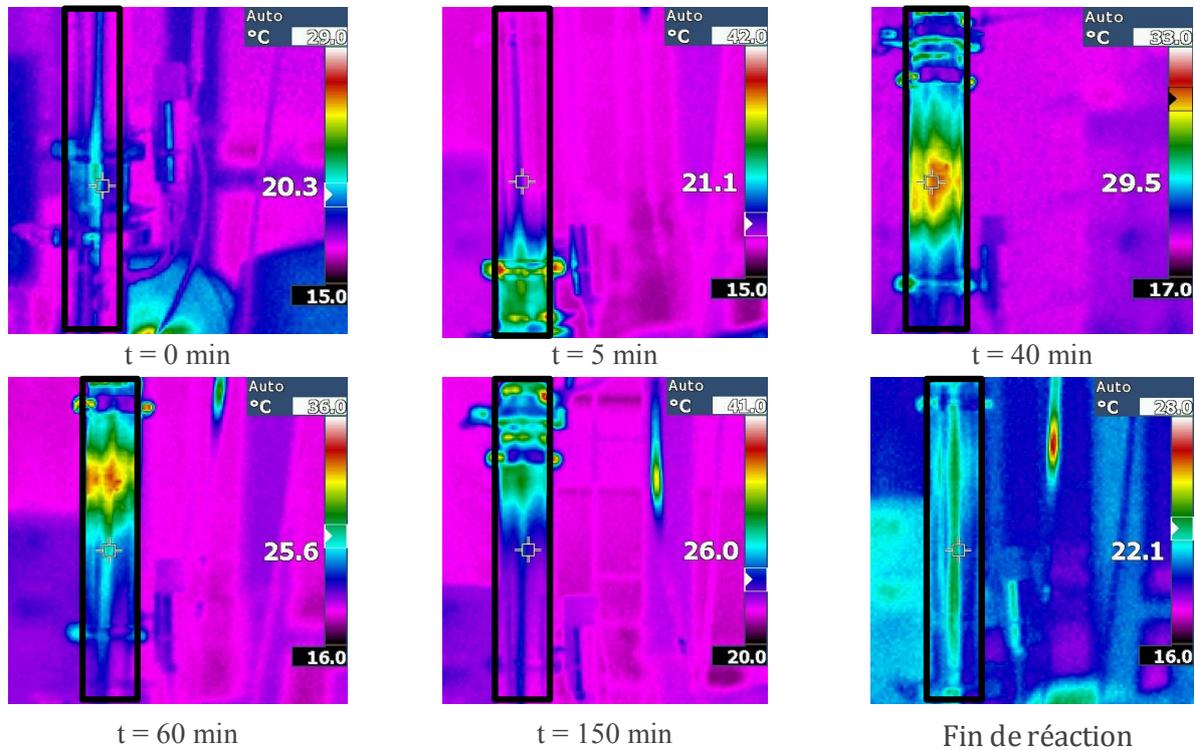


Figure 40. Suivi du front thermique dans la colonne

Avec $C_{CO_2/Chaux}^{5\%} = 154,2 \text{ g}_{CO_2}/\text{kg}_{Chaux}$, la quantité de chaux nécessaire à la production d'un plein serait d'environ 101 kg. Cette quantité de chaux, toujours importante, peut toutefois être réduite par l'optimisation de paramètres tels que le temps de séjour, le taux d'humidification L/S et le design de la colonne.

2.3.2 Influence du temps de séjour sur la chaux

L'influence du temps de séjour sur les performances de capture du CO₂ a été étudiée par variation du débit volumique entrant total. Les rendements de capture du CO₂ obtenus à la valeur seuil de 5% ont montré l'existence d'un optimum à 0,6 NL/min. Cela correspondant à une vitesse de passage de 0,0042 m/s et un temps de séjour de 42,7 secondes.

La mise en place d'un débit inférieur à 0,4 NL/min a entraîné la réduction du rendement de capture du CO₂ à 5% et à saturation à respectivement 9,7 et 20,3%. Ces résultats peuvent être expliqués par une vitesse de passage trop faible augmentant la création de passage préférentiel du gaz au sein du lit.

L'augmentation des débits à 0,8 et 1,2 NL/min a conduit à la diminution du rendement de capture du CO₂ à 5%. Ce résultat est dû à des temps de séjour insuffisant de respectivement 32 et 22 secondes. Cette observation est appuyée par le fait que les rendements de capture du CO₂ sont du même ordre de grandeur à la saturation.

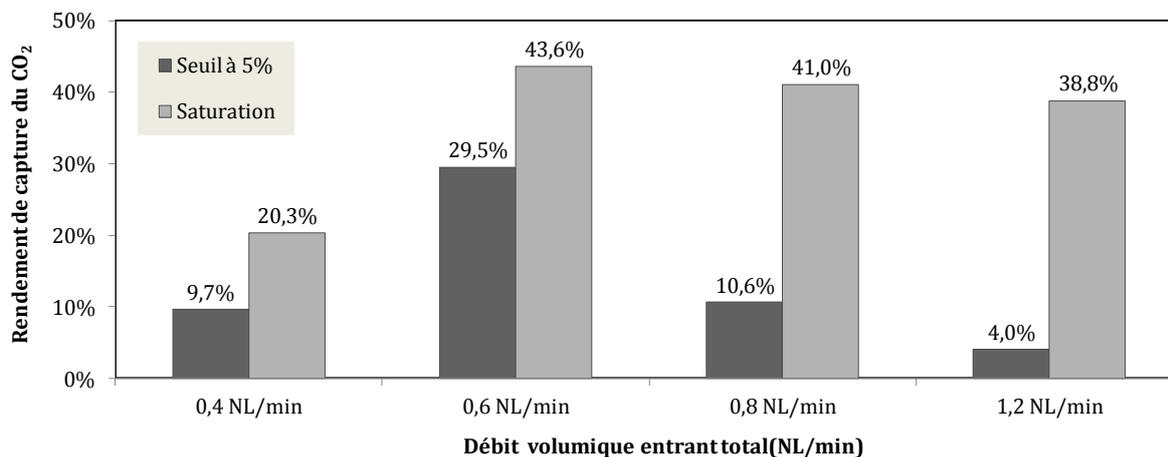


Figure 41. Influence du temps de séjour sur la carbonatation du CO₂ sur la chaux en dynamique

2.3.3 Influence de la composition initiale du gaz sur la chaux

La diminution de la teneur initiale en CO₂ a eu un effet positif sur les performances de capture du CO₂. Le rendement de capture du CO₂ à 5% sur un gaz contenant 16%_{vol.} de CO₂ est de 50,2% ce qui correspond à une capacité de capture de 262,6 g_{CO₂}/kg_{Chaux} (Figure 42). Cette

augmentation de $\delta_{CO_2}^{5\%}$ peut s'expliquer par le fait que la cinétique de carbonatation est régie par la diffusion du CO₂. En effet, la diminution de la teneur volumique en CO₂ induit une diminution de la quantité de moles devant diffuser de la phase gaz vers la surface des particules à l'instant t. L'encombrement autour des particules de chaux est alors réduit ce qui facilite la diffusion du CO₂ vers le calcium. Les rendements de capture du CO₂ à 5% et à saturation s'en trouvent augmentés.

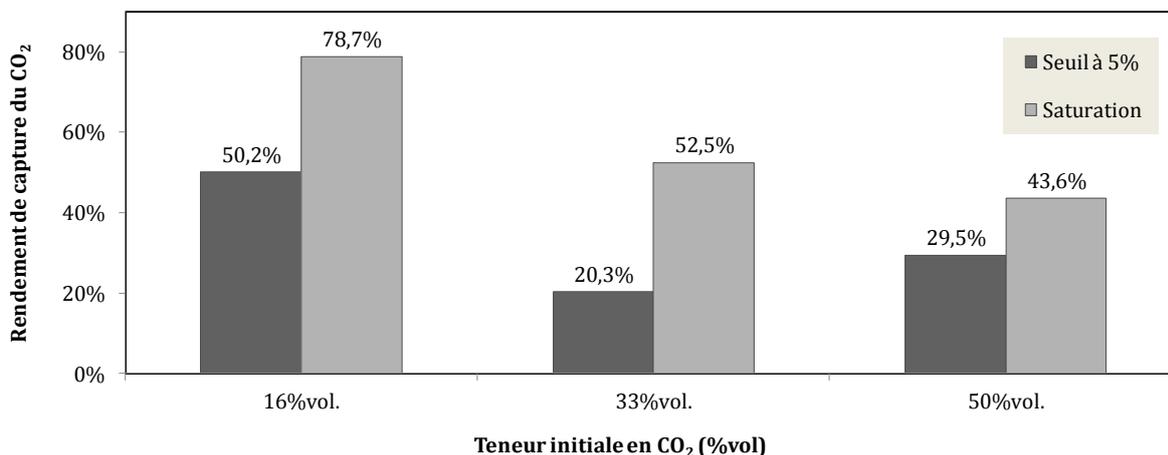


Figure 42. Influence de la teneur initiale en CO₂ sur la carbonatation du CO₂ sur la chaux en dynamique

Ce résultat permet de dire qu'en condition réelle, la mise en place de colonne de traitement en cascade pourrait permettre d'améliorer les performances globales d'abattement du CO₂. A titre d'exemple, un système comprenant deux colonnes pourrait fonctionner en trois temps :

- ▶ la première colonne capte le CO₂ du gaz brut jusqu'à la percée ;
- ▶ la deuxième colonne prend alors le relai pour capter le CO₂ résiduel de la première ;
- ▶ lorsque la première colonne est saturée, la deuxième se retrouve à traiter le CO₂ du gaz brut. La chaux carbonatée de la première colonne peut alors être remplacée.

2.3.4 Influence du taux d'humidification sur la chaux

A la valeur seuil de 5%, le rendement de capture du CO₂ obtenu avec L/S = 0,2 L/kg a été maximal $\tau_{CO_2/Chaux}^{5\%} = 29,5\%$ alors que les autres taux L/S ont conduit à un rendement de capture moyen de $9,5 \pm 0,5\%$. Ce taux d'humidification a donc été identifié comme la valeur optimale à mettre en place pour la capture du CO₂ du biogaz en lit fixe et en continu.

Cependant, à saturation, le rendement de capture du CO₂ moyen pour L/S < 0,2 L/kg a représenté $35,9 \pm 2,7\%$ alors que pour L/S > 0,2 L/kg, il a été de 56,6%. En accord avec les résultats en réacteur statique, ces observations permettent de valider que :

- ▶ un défaut d'eau constituant le milieu réactionnel ne permet pas d'assurer la dissolution de tous les réactifs limitant ainsi le taux de conversion de la réaction de carbonatation ;
- ▶ un excès d'eau se traduit par une limitation sur la cinétique mais permet d'obtenir un taux de conversion de la réaction plus élevé ce qui améliore le rendement de capture à saturation. Or, le modèle cinétique global d'ordre 3 vis-à-vis du CO₂ (2.2.5) a montré que la cinétique de carbonatation était limitée par la diffusion du CO₂. Cela induit donc qu'un surplus d'eau limite la diffusion du CO₂ de la phase gaz vers la surface réactive. Cette observation permet alors de valider l'approche de Fernández Bertos et al. (2004) déjà évoquée pour les résultats en statique. En présence d'un excès d'eau, les auteurs justifient la réduction de la réactivité de matériaux alcalins par l'obstruction des pores limitant ainsi la diffusion du CO₂. Le taux d'humidification a donc un effet sur la cinétique de carbonatation en lit fixe.

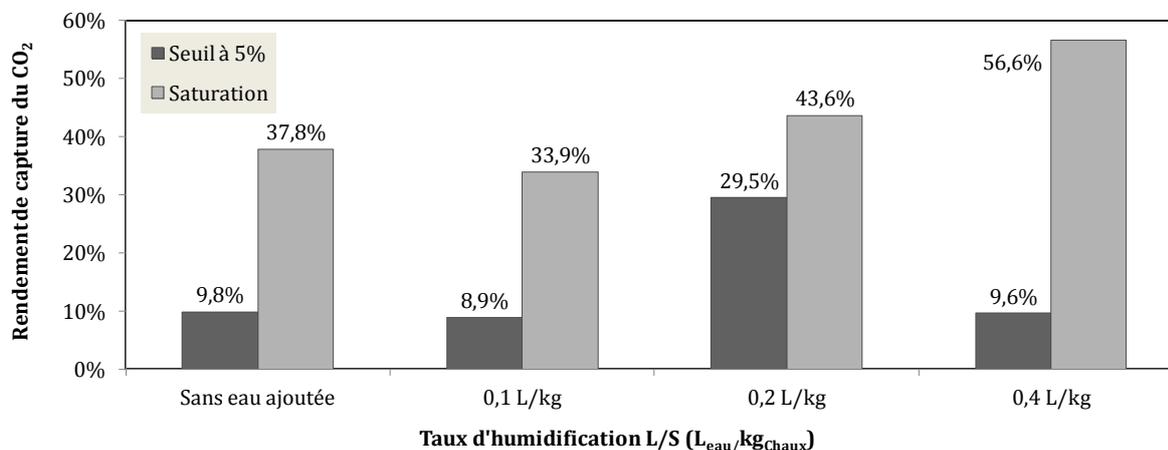


Figure 43. Influence du taux d'humidification sur la carbonatation du CO₂ sur la chaux en dynamique

2.3.5 Influence du mode d'humidification sur la chaux et les laitiers BOF

Les systèmes d'Humidification avec Homogénéisation Interne, H.I.H, et Externe, H.E.H, ont été confrontés aux résultats de référence obtenue avec le système H.I.. On constate alors que le système H.E.H. a présenté des performances bien plus importantes que les deux autres systèmes. En effet, le rendement de capture du CO₂ à 5% a alors atteint 50,7 % ce qui représente près du double de celle obtenue avec le système de référence H.I.. Le mode d'humidification a donc un impact important sur les performances de capture du CO₂. Ce résultat est probablement dû à une amélioration de l'homogénéité de l'humidification limitant les chemins préférentiels au sein du lit.

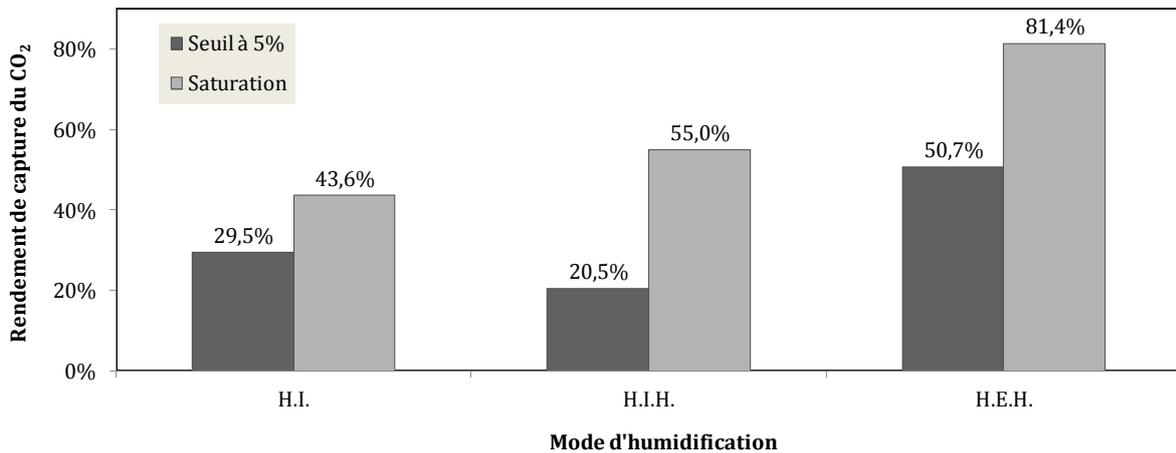


Figure 44. Influence du design d'humidification sur la carbonatation du CO₂ sur la chaux en dynamique

Concernant le H.I.H., la mise en place d'un système d'agitation interne n'a pas apporté d'amélioration et semble même diminuer les performances par rapport au système de référence. Cette tendance peut s'expliquer par la présence du mélangeur à pales dans le lit qui crée des passages préférentiels pour le gaz.

Après avoir constaté ces améliorations sur les performances de capture de la chaux, le H.E.H. a été testé avec les BOF. Le rendement de capture du CO₂ à 5% a alors été multiplié par 8 avec le système de mélange externe en atteignant 11,2%. Ce taux, du même ordre de grandeur que le rendement de capture maximal observé en statique ($12,9 \pm 1,7\%$), correspond à une capacité de capture de $49 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{BOF}}$ (Figure 45). Cependant, bien que le système permette d'améliorer significativement les performances de capture des BOF, celles-ci sont restées fortement en deçà des résultats atteints avec la chaux.

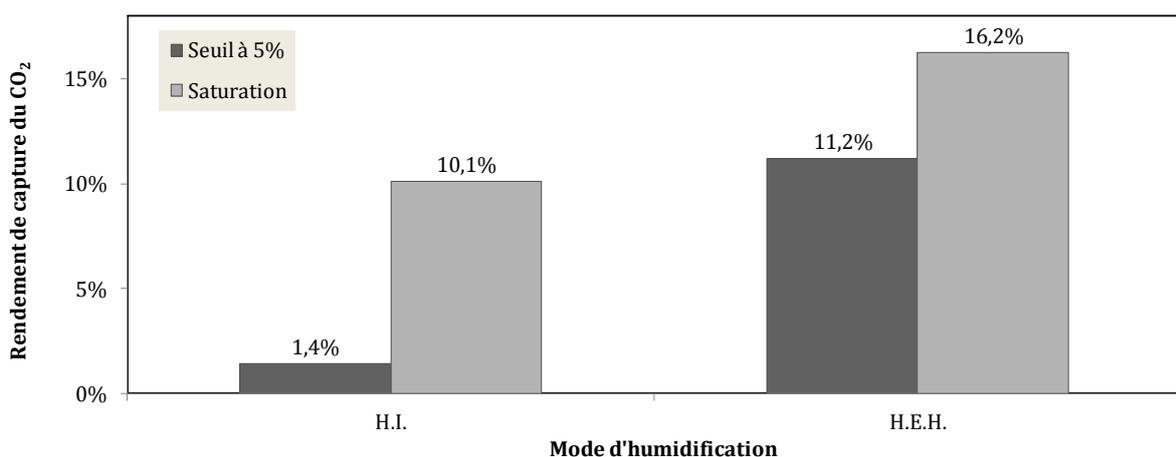


Figure 45. Influence du design d'humidification sur la carbonatation du CO₂ sur les BOF en poudre en dynamique

2.3.6 Conclusion sur les essais en colonne dynamique

Les laitiers BOF et la chaux ont tous deux montré leur réactivité en dynamique vis-à-vis du CO₂. Cependant, des différences significatives sur les rendements de capture du CO₂ entre les BOF et la chaux ont été constatées. Il a été démontré que cela était dû à la forme sous laquelle se trouvent les composés réactifs. Ainsi, le rendement de capture du CO₂ par les BOF qui contiennent 4,4% de MgO et 49,5% de CaO dont 4,5 % sous forme de chaux libre a été de 10,1% contre 43,6% pour la chaux qui contient 88% de Ca(OH)₂. Les meilleures performances de capture de la chaux sont à la fois dues à sa forte teneur en calcium mais également à la disponibilité de Ca(OH)₂.

Devant les faibles performances des laitiers BOF à capter le CO₂, l'étude de ce matériau n'a pas été poursuivie dans ces travaux de recherche. La chaux a donc été choisie pour la réalisation de l'étude paramétrique et d'optimisation et a permis de mettre en évidence que :

- ▶ le temps de séjour optimal à appliquer est autour de 43 secondes ;
- ▶ la mise en place de colonne en cascade pourrait permettre d'augmenter les performances de capture du CO₂ par la chaux.

Un taux d'humidification à 0,2 L/kg mis en place dans un système dédié à l'homogénéisation de l'humidification permet de maximiser le rendement de capture du CO₂ à 5% et total par la chaux en dynamique (respectivement 50,7 et 81,4%).

Dans ces conditions optimales, un kilogramme de chaux en lit fixe peut capter au mieux 265,4 g de CO₂ avant que la teneur en CO₂ en sortie de la colonne n'atteigne 5%_{vol.}

3. Conclusion sur la carbonatation accéléré du CO₂ sur matériaux alcalins

Dans un premier temps, les expériences menées au laboratoire en réacteur statique ont permis de mettre en évidence la faisabilité technique de la carbonatation accélérée du CO₂ sur des laitiers BOF. Il a ainsi été démontré que la cinétique globale de capture du CO₂ se faisait suivant une cinétique d'ordre 3 vis-à-vis du CO₂. Ce modèle cinétique a permis d'identifier un mécanisme réactionnel en deux temps :

- ▶ la première étape se traduit par une réaction de précipitation rapide du CO₂ avec l'oxyde de calcium surfacique dit libre. Il s'en suit une accumulation progressive de carbonate de calcium à la surface des BOF ;
- ▶ cette accumulation entraîne ensuite une diminution de la cinétique de dissolution et diffusion du CO₂ se traduisant par une diminution de la cinétique globale.

L'étude paramétrique a permis de déterminer les conditions favorables à la carbonatation du CO₂. Ainsi, la capacité de capture optimale de $56,4 \pm 7,4$ g_{CO₂}/kg_{BOF} a été obtenue pour un taux d'humidification compris entre 0,05 et 0,2 L/kg, une granulométrie inférieure à 1 mm et un gaz contenant initialement 50% CO₂.

Dans un deuxième temps, une colonne pilote a été dimensionnée et conçue à l'échelle 1/150^{ème} sur la base des résultats obtenus en statique. Elle permet la mise en place d'un lit fixe de matériau traversé de façon ascendante par un mélange de gaz CH₄/CO₂.

Les premiers essais sur les BOF ont conduit à une capacité de capture du CO₂ de 6,2 g_{CO₂}/kg_{BOF} correspondant à la consommation de 2 500 kg de laitiers BOF pour la production d'un plein de bio-GNV. Cette quantité bien trop importante a conduit à étudier la chaux, plus riche en calcium. La capacité de capture de 154,2 g_{CO₂}/kg_{chaux} a ainsi été obtenue. L'optimisation du design d'humidification a ensuite permis d'augmenter cette capacité de 72% avec le système d'humidification H.E.H. pour atteindre la capacité de capture de 265,4 g_{CO₂}/kg_{chaux} sur un gaz contenant 50% CO₂. Ramené au cas réel, la production d'un plein de bio-GNV nécessiterait la consommation de 66 kg de chaux. La production d'un plein par jour correspondrait alors à la carbonatation de 24 tonnes de chaux par an.

Chapitre 3

Etude expérimentale de la sulfuration hétérogène de laitiers sidérurgique par H₂S en lit fixe

La quantité d'hydrogène sulfuré contenue dans un biogaz dépend directement de la composition de la matière organique méthanisée (Chapitre 1 - 1.1.3). Dans le cas d'un biogaz agricole, elle peut atteindre jusqu'à 10 000 ppmv. Cependant, l'utilisation du biogaz en tant que carburant impose une concentration maximale en H₂S de 3,3 ppmv tel qu'exigée par la norme ISO 15403 (Tableau 6 - p.46). Cette spécification peut être atteinte par diverses techniques telles que l'adsorption sur charbon actif ou la sulfuration du fer. La sulfuration du fer correspond à la réaction de précipitation l'hydrogène sulfuré avec des oxydes de fer pour former des sulfures de fer. Les oxydes de fer nécessaires à la réaction peuvent être apportés par des matériaux imprégnés, des déchets ou des co-produits tels que les laitiers sidérurgiques. Les laitiers BOF étudiés dans le chapitre précédent pour la carbonatation du CO₂ ont montré une teneur en oxydes de fer Fe₂O₃ à hauteur de 26,5 ± 0,3% en masse (Tableau 18 - p.119). Une étude de leur potentiel pour la capture de l'H₂S du biogaz a donc été menée et sera présentée dans ce chapitre. Des essais en réacteurs statiques puis en colonne dynamique ont été conduits en laboratoire afin d'évaluer les performances de capture d'H₂S par les laitiers BOF en conditions contrôlées. Ce chapitre présente la méthodologie suivie pour l'obtention des résultats expérimentaux discutés en dernière partie.

1. Matériels et méthode

Deux approches ont été mises en place successivement au laboratoire en conditions contrôlées :

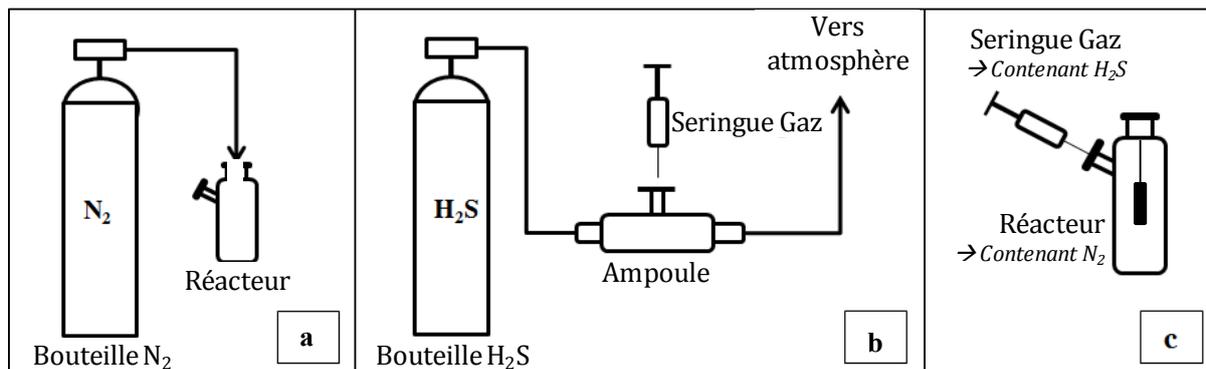
- ▶ des réacteurs statiques permettant d'estimer la réactivité et de modéliser la cinétique de sulfuration des BOF par H₂S ;
- ▶ une colonne dynamique à l'échelle pilote de 1/ 100^{ème} conduisant à la définition des conditions opératoires optimales pour la maximisation de la capacité de capture des BOF.

Dans ce chapitre, les bancs d'essai mis en place au laboratoire seront présentés. Puis, les conditions de référence et les gammes d'étude seront détaillées. Enfin, les méthodes de mesure et d'exploitation des résultats seront décrites.

1.1. Banc d'essais en réacteurs statiques

La mise en place des essais en statique a reposé sur le même protocole que pour l'étude de la carbonatation (Chapitre 2 - 1.2). Cette approche a permis la modélisation de la cinétique de sulfatation des BOF par H₂S.

Chaque réacteur de 2 L a été rempli d'un mélange de gaz N₂/H₂S ayant une composition donnée. Dans un premier temps, l'azote a été substitué aux autres gaz du biogaz étant donné qu'il ne semble pas influencer les performances de capture (chapitre 1 - 3.3.3). Pour des raisons de sécurité liées à la toxicité d'H₂S, le mélange de gaz N₂/H₂S a été réalisé en trois temps. Dans un premier temps, le réacteur a été balayé par de l'azote avec un débit de 10 NL/min pendant 5 min (Figure 46.a). En parallèle, un volume défini d'H₂S a été prélevé à la seringue dans une ampoule placée dans une enceinte ventilée (Figure 46.b). A la fin du balayage avec N₂, le réacteur a été fermé hermétiquement avec le bouchon auquel le panier de laitiers préalablement humidifiés a été suspendu. De la même façon que pour l'étude de la carbonatation du CO₂, l'eau a été apportée à la seringue. Un fois fermé, l'H₂S a pu être injecté dans le réacteur et mélangé au N₂. A cet instant, le chronomètre a été déclenché et le réacteur placé sous agitation pendant toute la durée des expériences (6 heures). Les expériences ont été réalisées dans une salle thermostatée à 20°C.

Figure 46. Système de remplissage en mélange de gaz N₂/H₂S du réacteur en statique

1.1.1 Conditions de référence et gamme d'étude

La première phase expérimentale en statique a consisté en la mise en évidence de la réaction entre les BOF et l'H₂S et ce, dans des conditions de référence (Tableau 22). Dans une logique initiale de combiner capture de CO₂ et H₂S sur les laitiers, les conditions de référence ont été fixées conformément aux résultats obtenus sur la carbonatation en statique. Ainsi, les conditions opératoires de température et de pression ont été fixées aux conditions ambiantes, la granulométrie de laitiers BOF sélectionnée a été de 0 à 1 mm, désignée par le terme de « la poudre » comme cela a été défini dans le chapitre 2, et le taux d'humidification a été pris égal à 0,2 L/kg.

La concentration de référence en H₂S dans le binaire de synthèse N₂/H₂S étudié a été fixée à 200 000 ppmv (20%). Dans ce cas, les réacteurs contiennent initialement 0,4 L_{H₂S} soit 0,46 g d'H₂S. Cette concentration en H₂S élevée par rapport à celle d'un biogaz agricole réel a été choisie en raison de la limite de détection de l'appareil d'analyse utilisé en réacteur statique mesurée à 5 000 ppmv.

La capacité de capture théorique des laitiers BOF étudiée a été évaluée à partir de leur teneur en Fe₂O₃ mesurée et présentée dans le chapitre précédent (Tableau 18). Sachant que la réaction de sulfuration consomme 3 moles d'H₂S par mole de Fe₂O₃ (éq. 19) soit 638,7 g_{H₂S}/kg_{Fe₂O₃} et que les BOF contiennent 26,5 ± 0,3% de Fe₂O₃, cela conduit à $C_{\text{théorique}}^{\text{BOF}} = 169, \pm 2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{BOF}}$. Afin d'évaluer les performances de capture des laitiers, la quantité d'H₂S doit être en excès vis-à-vis du fer. La masse de référence introduite dans le réacteur a ainsi été de 2 g.

Seule l'influence du taux d'humidification en lit fixe a été étudiée dans l'étude paramétrique. Deux taux L/S centrés sur la valeur de référence de 0,2 L/kg ont été mis en place :

- ▶ L/S = 0 L/kg correspondant à un ajout d'eau nul,
- ▶ L/S = 0,35 L/kg qui est le taux maximal possible avant écoulement d'eau hors du lit de laitiers. Il n'est donc pas possible de tester des taux d'humidification plus élevé.

Tableau 22. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la sulfuration des BOF en statique

Paramètres	Valeur de référence	Gamme d'étude
Température	Ambiante (20°C)	-
Pression	Atmosphérique (1,013 bar)	-
La composition du biogaz	N ₂ /H ₂ S 80/20 % vol.	-
Le type de matériau	BOF en poudre	-
Le taux d'humidification	0,2 L/kg _{BOF} (5 mL)	0, 0,2, 0,35
La quantité de laitiers BOF	2 g	-

1.1.2 Méthodes de mesure

Les prélèvements ont été faits en triplicat à un temps de réaction donnés. Chaque point présenté a résulté de la moyenne de ces trois prélèvements. Les échantillons prélevés à l'aide d'une seringue gaz de 100µL via un septum ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Une colonne d'analyse Carboxen 1006 a été utilisée et la détection a été faite à 230°C dans un détecteur de conductivité thermique (TCD pour Thermal Conductivity Detector). L'analyse par chromatographie a permis de connaître la composition du gaz restant dans l'atmosphère du réacteur au cours du temps.

1.1.3 Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats expérimentaux obtenus a été réalisée sur la base de trois grandeurs caractéristiques :

- ▶ **la capacité de capture d'H₂S** : Elle représente la masse d'H₂S captée par kilogramme de laitiers BOF (éq. 66). Cette donnée traduit la capture effective d'H₂S par les BOF et a été utilisée pour l'analyse des résultats en conditions de références ;

$$C_{H_2S/BOF} \left(g_{H_2S} / kg_{BOF} \right) = \frac{m_{H_2S \text{ capté}} (g)}{m_{BOF} (kg)} \quad \text{éq. 66}$$

- **le rendement de capture massique d'H₂S** : Il a été défini comme le rapport entre la capacité de capture effective déterminée expérimentalement et la capacité de capture théorique d'un matériau définie par bilan matière (éq. 90). Cette grandeur adimensionnelle $\delta_{H_2S/BOF}$ a permis d'analyser les résultats de l'étude paramétrique sur le taux d'humidification à t = 1 h et t = 6 h en s'affranchissant des données variables ;

$$\delta_{H_2S/BOF} (\%_{mass}) = \frac{C_{H_2S/BOF}^{Expé}}{C_{H_2S/BOF}^{Théorique}} \times 100 \quad \text{éq. 90}$$

- **les taux de conversion massique des BOF** : cette grandeur représente la quantité d'oxyde de fer ayant été convertie en sulfure de fer par gramme de BOF (éq. 91). La masse de Fe₂O₃ ayant réagi a été calculée par bilan molaire sur la réaction de sulfuration (éq. 19).

$$\tau_{BOF} (\%_{mass}) = \frac{m_{Fe_2O_3 \text{ réagit}}}{m_{BOF}} \times 100 = \frac{m_{H_2S \text{ réagit}}}{m_{BOF}} \times \frac{M_{Fe_2O_3}}{3 \cdot M_{H_2S}} \quad \text{éq. 91}$$

1.1.4 Modélisation cinétique en réacteurs statiques

La modélisation cinétique de la réaction de sulfuration du fer par H₂S sur les BOF s'est basée sur les résultats obtenus en conditions de référence. Elle a été réalisée suivant la même méthode que pour la carbonatation (Chapitre 2 - 1.2.4) conduisant à l'équation (éq. 78).

$$r_m = -\frac{1}{2} \frac{d(b_{H_2S/BOF}^{mol})}{dt} = -\frac{d(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})}{dt} = k_m \cdot (b_{H_2S/BOF}^{mol})^{\alpha'} (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^{\beta'} \quad \text{éq. 92}$$

La définition de la constante cinétique k_m et des ordres de réaction α' et β' de la loi cinétique de l'équation (éq. 92) a été réalisée par régressions linéaires telles que $y = k_m \cdot x$ avec :

$$\begin{cases} y = \frac{1}{3} \frac{d(b_{H_2S/BOF}^{mol})}{dt} \\ x = (b_{H_2S/BOF}^{mol})^{\alpha'} (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^{\beta'} \end{cases}$$

Les ordres partiels α' et β' ont été respectivement pris égaux à 0, 1, 2 et 3. Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation obtenues pour chaque régression ont été analysés et comparés. Les valeurs de α' et β' conduisant au coefficient de corrélation R² le

plus élevé ont été retenues. La molalité $b_{H_2S/BOF}^{mol}$ a alors pu être exprimé par l'intégration de l'équation (éq. 92) avec $b_{Fe.O./BOF}^{mol}$ définie en fonction de $b_{H_2S/BOF}^{mol}$.

1.2. Banc d'essais en colonne dynamique

Des essais ont été menés sur une colonne en condition dynamique à l'échelle 1/100. La colonne a été conçue avec un diamètre de 30 mm et une hauteur utile de 50 mm conduisant à un volume utile de 35 mL (Figure 47). Le lit de matériau a été maintenu en lit fixe à l'aide d'une grille perforée en acier inoxydable de maille 100 µm. Il est traversé de façon descendante par le binaire N₂/H₂S dont la composition est fixée par des débitmètres massiques (\dot{m}_{N_2} et \dot{m}_{H_2S}), l'azote se substituant aux autres gaz du biogaz qui ne semble pas impacter la réaction de sulfuration (chapitre 1 - 3.3.3). En sortie, une partie du gaz est envoyée vers l'analyseur par pompage. Le gaz restant passe par une cartouche de garde captant l'H₂S résiduel avant d'être rejeté dans l'atmosphère. De l'air du réseau d'air comprimé a été ajouté pour permettre l'analyse d'H₂S qui a nécessité un apport d'oxygène.

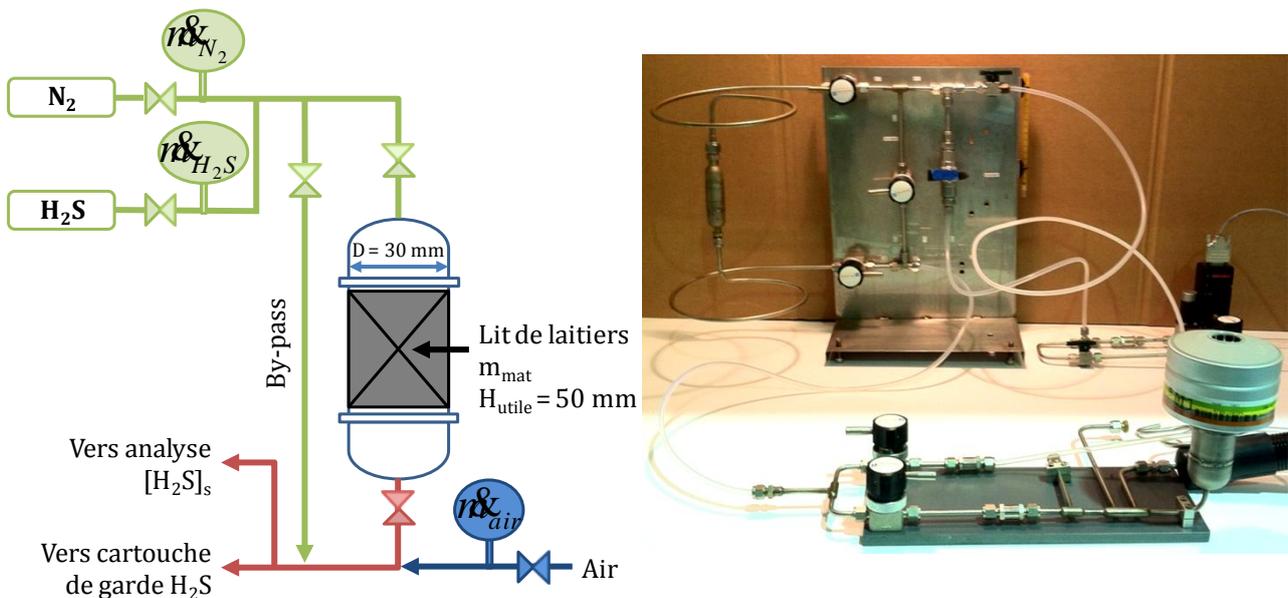


Figure 47. Banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire

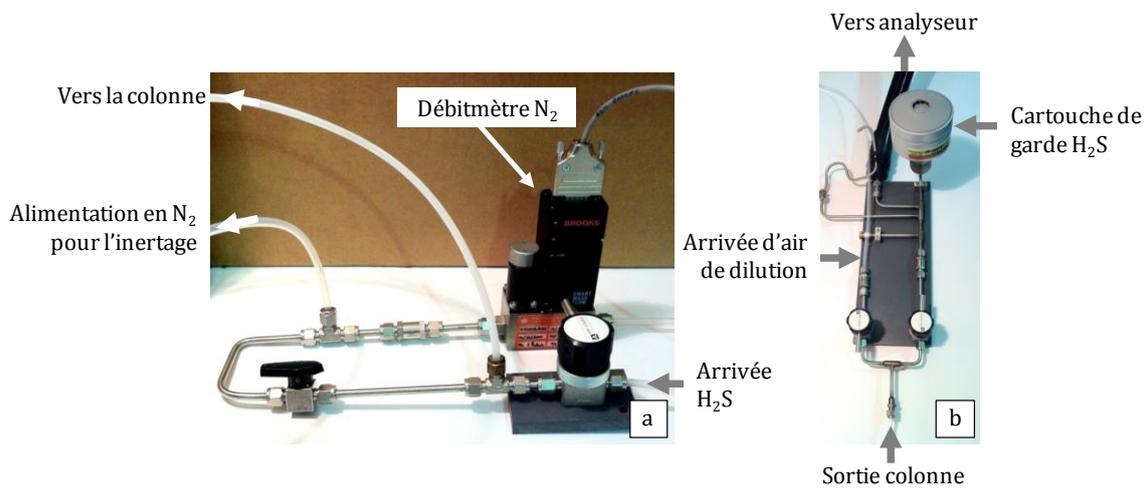


Figure 48. Système d'alimentation (a) et de sortie gaz (b) du banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire

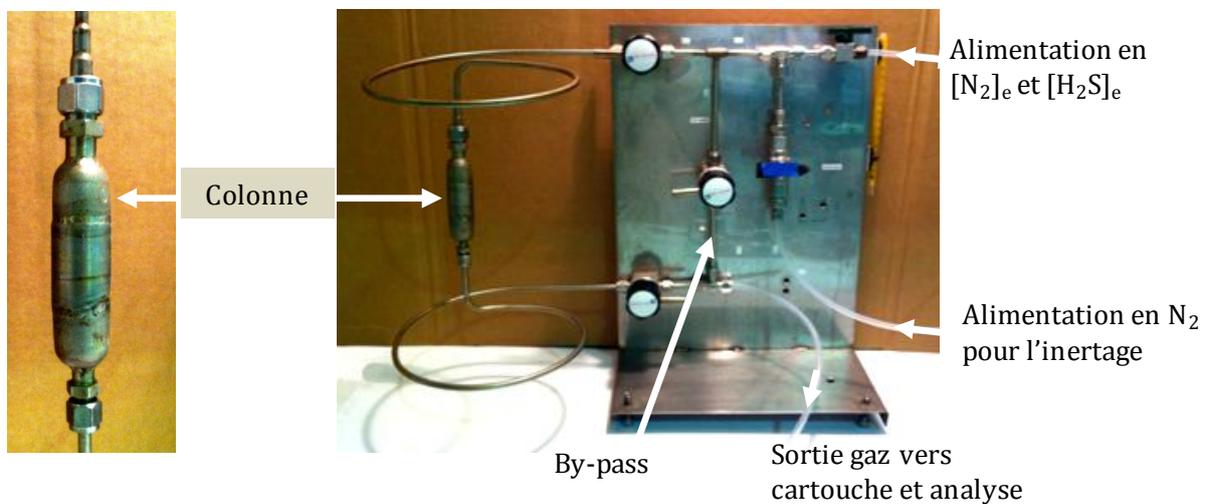


Figure 49. Colonne du banc d'essai de la sulfuration des BOF en conditions dynamiques au laboratoire

1.2.1 Conditions de référence et gamme d'étude

Le débit total entrant a été fixé au 100^{ème} du débit de biogaz brut qui serait appliqué en entrée de désulfuration dans le cas d'étude à savoir 5,58 Nm³/h⁵. Ramené à l'échelle du laboratoire, ce débit réel correspond à 51 NL/h soit 0,85 NL/min. Dans ces conditions, la vitesse de passage du gaz a été de 0,02 m/s.

La concentration en H₂S initiale a été fixée à 400 ppmv. Cette valeur supérieure au cas réel (100 ppmv en moyenne) a été choisie afin de réduire par quatre la durée des expériences tout

⁵ La définition de ce débit est détaillée dans le chapitre 4 dans la partie relative à la conception d'une filière de production de bio-GNV à l'échelle individuelle (voir Tableau 28). Il a principalement été conditionné par le matériel sélectionné pour le débit d'admission de la station de compression HP sélectionnée de 3,17 Nm³/h.

en restant dans le même ordre de grandeur.

Le taux d'humidification de référence a été fixé à $L/S = 0,2$ L/kg afin de positionner le taux de référence au centre de l'étude paramétrique. Le taux $L/S = 0$ L/kg a permis d'étudier l'effet de la présence d'eau additionnelle et le taux $L/S = 0,35$ L/kg correspond à la quantité maximale d'eau qui a pu être ajoutée au lit de matériau.

Les 20 g de laitiers BOF en poudre correspondent à la quantité maximale pouvant être introduite dans la colonne. Cela a permis de maximiser la hauteur de lit afin de limiter la création de chemins préférentiels pouvant être engendrés par une hauteur de lit trop faible. La hauteur de lit de référence a alors été de 30 mm conduisant à un temps de séjour de 1,5 secondes. Deux granulométries plus importantes que celle de référence (poudre < 1 mm) ont également été testées.

Dans un premier temps, il a été décidé de faire circuler le gaz de façon descendante au travers du lit de laitiers. Ce choix de circulation a été motivé par les préconisations reportées par McKinsey Zicari (2013) pour la mise en œuvre de la désulfuration sur média imprégné de fer. Les résultats en conditions de référence ont ensuite été comparés à ceux obtenus avec un écoulement du gaz ascendant.

Tableau 23. Conditions de référence et gamme d'étude paramétrique de la sulfuration des BOF en dynamique

Paramètres	Valeur de référence	Gamme d'étude
Température	Ambiante (20°C)	-
Pression	Atmosphérique (1,013 bar)	-
Débit volumique total	0,85 NL/min	0,42 / 0,64 / 0,85 / 1,70 NL/min
La composition initiale en CO₂	400 ppmv	-
Le taux d'humidification	0,2 L/kg	0 / 0,2 / 0,35
Quantité de BOF	20 g	-
Granulométrie des BOF	En poudre (< 1 mm)	1 - 2,5 mm et 2,5 - 4 mm
Sens de circulation du gaz	Descendant	Ascendant et descendant

1.2.2 Méthodes de mesure

L'analyse de la composition du gaz en sortie de la colonne pilote a été réalisée par la mesure du SO₂ total avec un ONYX 5250 couplé à un four catalytique COSMA convertissant l'H₂S en SO₂ :

- ▶ le four catalytique COSMA a permis d'oxyder à 900°C l'H₂S en SO₂ en présence d'oxygène par la réaction (éq. 93). C'est pour cette raison qu'un flux d'air de dilution a été ajouté sur le gaz sortant de la colonne et avant analyse (Figure 47). Le débit a été fixé en large excès à 0,5 NL/h quelque soit le débit circulant dans la colonne. En effet, d'après la réaction d'oxydation mise en place, le bilan molaire a permis de déterminer que 1,49 NL_{O₂}/NL_{H₂S} sont nécessaire à la réaction soit un débit de 0,54 mL/min en conditions de référence ;



- ▶ la partie analyse ONYX 5250 a permis la mesure en continu de la concentration en SO₂ total, $v_{SO_2}^S$ exprimée en ppmv. Dans notre cas, cette mesure a été convertie en concentration totale en H₂S, $v_{H_2S}^S$, à l'aide d'un facteur de conversion $\tau_{conversion}$ égal à 75% déterminé à partir d'un mélange de gaz étalon N₂/H₂S à 400 ppmv d'H₂S.

$$v_{H_2S}^S = \tau_{conversion} \times v_{SO_2}^{total} \quad \text{éq. 94}$$

Toutes les mesures présentées dans cette partie correspondent à la moyenne des résultats obtenus sur trois expériences réalisées dans des conditions identiques. Cette technique de mesure présente une précision de l'ordre de 0,1 ppmv et une limite de détection nulle.

1.2.3 Exploitation des résultats

Le suivi de la concentration d'H₂S en sortie de la colonne dynamique $v_{H_2S}^S$ au cours du temps a permis de tracer les courbes de percées pour chaque essai tel que $v_{H_2S}^S / v_{H_2S}^e = f(t)$. L'étude paramétrique a été réalisée sur la base des rendements de capture d'H₂S noté $\delta_{H_2S/ROF}$ (éq. 90).

La capacité de capture d'H₂S, notée $C_{H_2S/mat}$ (éq. 66), a également été utilisée pour représenter le potentiel de capture d'H₂S par kilogramme de matériaux.

Pour les essais en colonne dynamique, ces grandeurs ont été définies pour deux niveaux de concentrations en sortie :

- ▶ $v_{H_2S}^S = 3,3$ ppmv : cette valeur seuil a été fixée en raison de l'objectif de désulfuration pour la production de bio-GNV (Tableau 6 - p.46). Les résultats à ce temps ont permis de connaître les performances effectives du matériau nécessaires au dimensionnement de l'unité réelle.

- ▶ $v_{H_2S}^s = v_{H_2S}^e$: il s'agit de l'instant où la saturation du matériau est atteinte ($v_{CO_2}^s / v_{CO_2}^e = 0,95$). Cette donnée est utile à l'interprétation des résultats du point de vue mécanistique puisque les résultats à saturation ont pu être assimilés à un état de quasi-équilibre entre les deux phases réactives.

2. Résultats et discussion

2.1. Essais en réacteurs statiques

2.1.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence

Après 6h de temps de contact, la concentration volumique en H₂S est passée de 20% à 12% dont 86% ont été captés en moins de 2 heures de temps de contact. Cela conduit à la capture totale de $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 119,5 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$ (Figure 50). Ce résultat correspond à un rendement de capture d'H₂S par les BOF de 70,5%. En comparaison, les résultats d'Asaoka et al. (2013) qui étudiaient la capture d'H₂S par des laitiers sidérurgiques placés en suspension ont montré une capacité de capture de 7,5 gS/kg_{matériau}. Il semble donc que l'approche en lit fixe permette une capture plus efficace qu'en suspension. Il est également intéressant de noter que 68,6% de la capture d'H₂S a eu lieu dans la première heure de temps de contact avec les BOF. Cette observation permet de considérer que la cinétique de réaction est ralentie après t = 1h. Il est probable que la formation de sulfure de fer solide à la surface des laitiers soit la cause de ce ralentissement. On constate en effet que cette diminution de la cinétique est obtenue pour un taux de conversion des laitiers BOF de 13,5% correspondant à la fraction massique des laitiers ayant réagi pour capter l'H₂S (Figure 51). Sachant que les laitiers BOF contiennent $26,5 \pm 0,3\%$ de Fe₂O₃, ce résultat signifie que seulement la moitié du Fe₂O₃ a réagi.

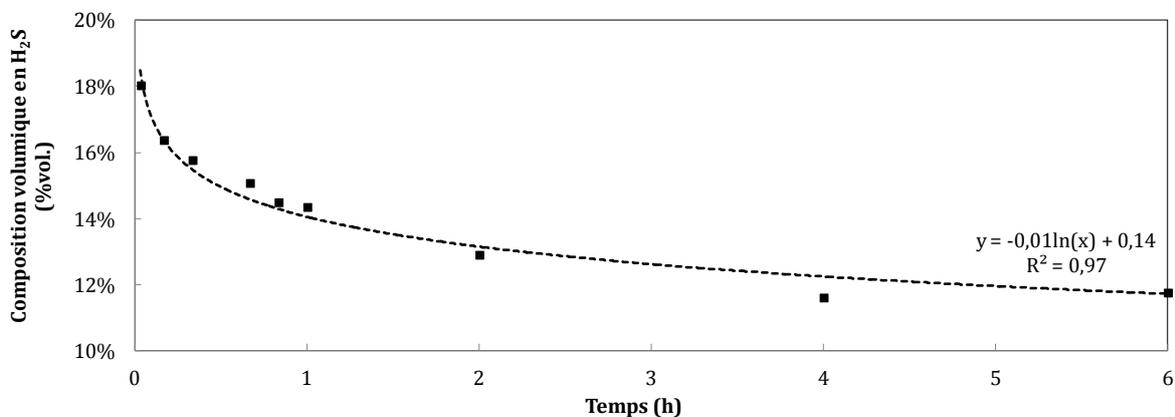


Figure 50. Evolution au cours du temps de la composition volumique en H₂S de l'atmosphère du réacteur statique en conditions de référence

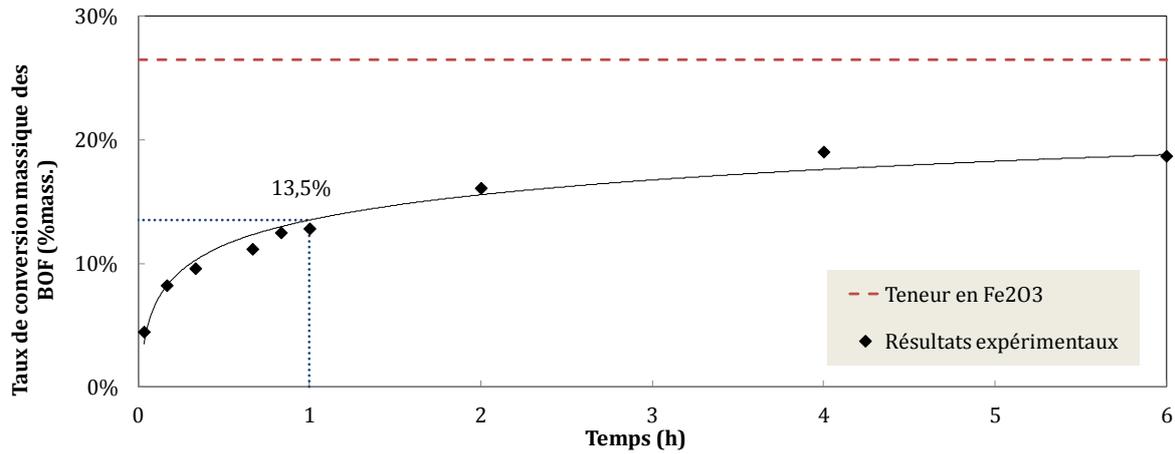


Figure 51. Taux de conversion massique des BOF au cours du temps

2.1.2 Modélisation cinétique en conditions de référence

Les régressions linéaires suivant les différentes valeurs des ordres partiels de réaction α et β ont fait apparaître une cinétique d'ordre 3 par rapport à la quantité d'oxydes de fer avec le coefficient de corrélation R^2 le plus élevé de 0,821 (Tableau 24 et éq. 95).

$$r_m = -\frac{1}{2} \frac{d(b_{H_2S/BOF}^{mol})}{dt} = k_m' \text{ ordre-3/Fe}_2\text{O}_3 \cdot (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^3 \quad \text{éq. 95}$$

 Tableau 24. Modélisation cinétique de sulfuration du fer par H₂S sur les BOF en réacteurs statiques (courbe en Annexe 4)

Ordre de réaction α	β	Equations cinétiques	Régression linéaire		
			Constante cinétique k_{mi}'	R^2	
1		$k_m' \text{ ordre-1/Fe}_2\text{O}_3 \cdot (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})$	0,561	h ⁻¹	0,360
0	2	$k_m' \text{ ordre-2/Fe}_2\text{O}_3 \cdot (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^2$	0,580	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,639
	3	$k_m' \text{ ordre-3/Fe}_2\text{O}_3 \cdot (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^3$	0,524	kg ² .mol ⁻² .h ⁻¹	0,821
1		$k_m' \text{ ordre-1/H}_2\text{S} \cdot (b_{H_2S/BOF}^{mol})$	0,076	h ⁻¹	0,168
2	0	$k_m' \text{ ordre-2/H}_2\text{S} \cdot (b_{H_2S/BOF}^{mol})^2$	0,013	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,333
3		$k_m' \text{ ordre-3/H}_2\text{S} \cdot (b_{H_2S/BOF}^{mol})^3$	0,002	kg ² .mol ⁻² .h ⁻¹	0,485
1	1	$k_m' \text{ ordre-1+1} \cdot (b_{H_2S/BOF}^{mol}) \times (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})$	0,098	kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹	0,447

Cette expression traduit l'indépendance de la réaction globale de sulfuration vis-à-vis de la molalité d'H₂S. Cette observation signifie que la cinétique de sulfuration du fer des laitiers semble être limitée par la dissolution du fer en cations ferreux et ferriques Fe²⁺ et Fe³⁺. Contrairement à la carbonatation des BOF qui semble suivre le modèle à cœur rétrécissant, la loi cinétique de la sulfuration du fer traduit donc un mécanisme nécessitant le transfert des atomes de fer de la phase solide vers la phase aqueuse. Dans les premiers instants, le fer surfacique réagirait rapidement avec l'H₂S dissous dans le film d'eau conduisant au dépôt de Fe₂S₃ autour des particules de laitiers. L'accumulation de ce précipité pourrait avoir pour effet de limiter la diffusion du fer vers les sites réactifs à l'interface solide-eau. L'hypothèse d'un mécanisme réactionnel surfacique peut donc être faite où l'interface laitier-eau constituerait le milieu réactionnel. Ce résultat pourrait s'apparenter aux observations de Laure Neveu (2011) dans ses travaux de thèse sur l'étude de la cinétique et le mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S. L'auteur a démontré que le modèle à cœur rétrécissant ne s'appliquait pas à la sulfuration de ZnO et a identifié une cinétique limitée par la diffusion ou une étape réactionnelle à l'interface ZnO/ZnS. Bien que cette étude ait été réalisée en milieu hétérogène sec, la cinétique observée diminuant au cours du temps semble toutefois se rapprocher des observations faites ici.

L'équation (éq. 95) peut également s'écrire comme l'équation (éq. 96). L'intégration de cette expression de la loi cinétique conduit à la définition de la molalité en Fe₂O₃ en fonction du temps (éq. 98).

$$-\frac{d(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})}{dt} = k_m' \text{ ordre-3}/Fe_2O_3 \cdot (b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^3 \quad \text{éq. 96}$$

$$\int_{(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^0}^{(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^t} -\frac{d(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})}{(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^3} = \int_0^t k_m' \cdot dt \quad \text{éq. 97}$$

$$b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}(t) = \frac{(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^0}{\sqrt{2 \cdot k_m' \cdot ((b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol})^0)^2 \cdot t + 1}} \quad \text{éq. 98}$$

Sachant que $b_{H_2S/BOF}^{mol}(t)$ peut s'écrire comme une fonction de $b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}(t)$ (éq. 99), l'évolution de la molalité en H₂S au cours du temps a pu être établie en fonction de k_m' et des molalités initiales en H₂S et Fe₂O₃ (éq. 100).

$$b_{H_2S/BOF}^{mol}(t) = \left(b_{H_2S/BOF}^{mol}\right)^0 - 3 \left[\left(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}\right)^0 - b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}(t) \right] \quad \text{éq. 99}$$

$$b_{H_2S/BOF}^{mol}(t) = \left(b_{H_2S/BOF}^{mol}\right)^0 - 3 \left[\left(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}\right)^0 - \frac{\left(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}\right)^0}{\sqrt{2 \cdot k_m' \cdot \left(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}\right)^0 \cdot t + 1}} \right] \quad \text{éq. 100}$$

Le tracé de $b_{H_2S/BOF}^{mol}(t)$ a permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux ($R^2 = 0,821$) (Figure 52). L'équation cinétique de la sulfuration du fer par l'H₂S sur les BOF a tout de même été ajustée pour atteindre un coefficient de corrélation R^2 de 0,92 pour une valeur de $k_m' = 0,612 \text{ L}^2/\text{mol}^2/\text{h}$ (éq. 101).

$$r_m = 0,612 \cdot \left(b_{Fe_2O_3/BOF}^{mol}\right)^3 \quad \text{éq. 101}$$

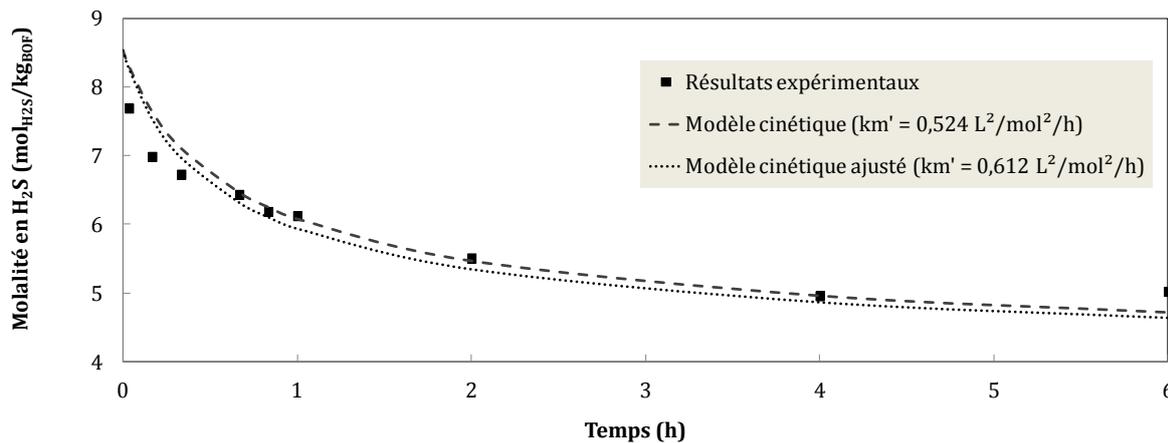


Figure 52. Modélisation de la cinétique de capture massique du H₂S sur les BOF

2.1.3 Influence du taux d'humidification

Sans ajout d'eau, le rendement de capture d'H₂S est nul après 1h de temps de contact sur les BOF et atteint seulement 22% après 6h (Figure 53). Pour des taux d'humidification de 0,2 et 0,35 L/kg, les rendements de capture d'H₂S ont en revanche été équivalents atteignant respectivement 48% et 44% après 1h. Pour ces deux mêmes taux L/S, le rendement de capture d'H₂S après 6 h a été plus important avec L/S = 0,35 L/kg qu'avec L/S = 0,2 L/kg. Ces mesures montrent que l'augmentation du taux d'humidification L/S induit une augmentation de la cinétique de capture d'H₂S. Cette observation peut être mise en perspective avec les résultats de Cherosky et Li (2013) sur la capture d'H₂S par sulfuration sur un media imprégné de fer ayant une granulométrie comprise entre 0,5 et 2,4 mm. Les auteurs ont ainsi montré que le passage de 0,04 à 0,35 L/kg permettait d'augmenter significativement le rendement de

capture d'H₂S (de 55 à 82%) à t = 6 h. D'après la loi de vitesse de la sulfuration, cette accélération de la cinétique pourrait être due à la cinétique de solubilisation du fer, elle-même liée au pH de la solution (chapitre 1 - 3.1.1). L'augmentation de la quantité d'eau pourrait se traduire par une baisse du pH de la solution par diminution de la concentration en ion OH⁻. Cela aurait pour effet d'accélérer la cinétique de solubilisation du fer et, ainsi, d'augmenter le rendement de capture d'H₂S en réacteur statique à un temps donné (t = 1 h et t = 6 h).

La quantité d'eau, constituant le milieu réactionnel, semble donc devoir être maximal afin d'optimiser la cinétique de capture d'H₂S. Rappelons que lors des essais en réacteurs statiques de la carbonatation, l'augmentation du taux L/S au-delà de 0,2 L/kg conduisait à la chute du rendement de capture du CO₂. Il s'agissait dans ce cas de l'obstruction des pores limitant la diffusion du CO₂ qui est le paramètre cinétiquement limitant de la carbonatation sur les laitiers BOF. Ce phénomène n'ayant pas été observé sur la sulfuration des laitiers, ces observations tendent à confirmer le modèle cinétique qui traduit une cinétique limitée par la solubilisation du fer dans l'eau.

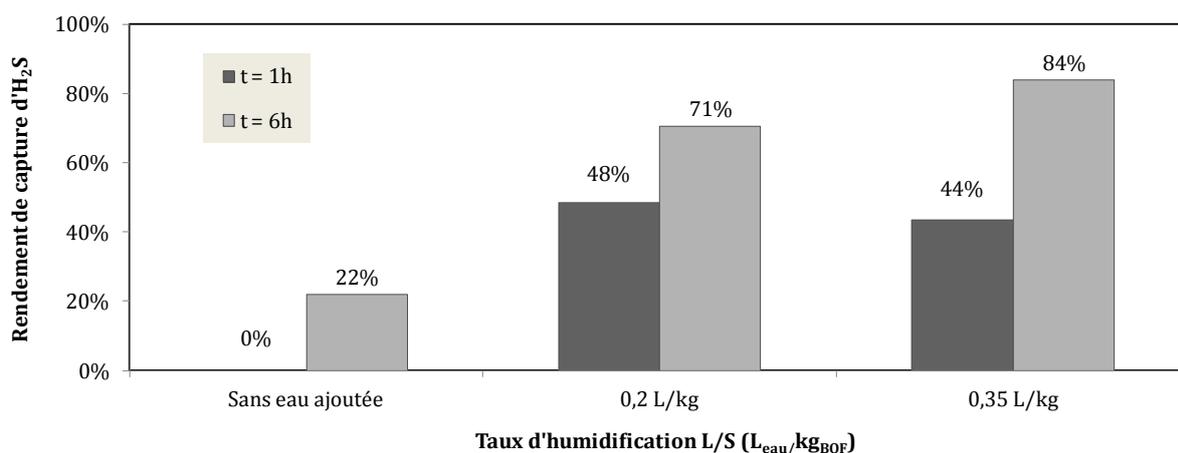


Figure 53. Influence du taux d'humidification sur la sulfuration du fer par H₂S sur les BOF en statique

2.1.4 Conclusion sur les essais en réacteurs statiques

Dans un premier temps, les essais en réacteurs statiques ont permis de mettre en évidence la faisabilité de la capture d'H₂S par les BOF humidifiés en lit fixe à hauteur de $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 119,5 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$. D'après les résultats d'Asaoka et al. (2013) qui ont montré une capacité de capture de 7,5 g de soufre par kilogramme de laitiers sidérurgique en suspension, il semble que l'approche en lit fixe permette d'atteindre de meilleures performances.

La modélisation de la cinétique a conduit à l'identification du mécanisme de sulfuration du fer par H₂S. La loi cinétique semble traduire un mécanisme limité par l'étape de solubilisation du

fer dans la phase aqueuse. Il a alors été considéré que le mécanisme de sulfuration du fer des laitiers BOF par H₂S était surfacique et que l'interface solide-eau constituait le milieu réactionnel.

L'étude du taux d'humidification L/S a permis de valider les observations de la littérature sur l'influence de l'eau. En effet, il a été constaté que l'augmentation du taux d'humidification permettait l'accélération de la cinétique de capture d'H₂S après 6 h de temps de contact. Cette observation diffère des résultats obtenus sur la carbonatation accélérée des laitiers par le CO₂ qui a présenté une diminution du rendement de capture pour L/S > 0,2 L/kg. Cette différence a permis de confirmer le mécanisme réactionnel surfacique de sulfuration du fer par H₂S sur les laitiers BOF. Avec un taux maximal L/S de 0,35 L/kg, la capacité de capture en réacteur statique obtenue a été optimale avec $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 142 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$.

L'observation de la réactivité des BOF vis-à-vis d'H₂S et la modélisation cinétique ont permis de confirmer la faisabilité technique de la désulfuration du biogaz par les laitiers BOF. Des essais en dynamique ont donc été réalisés en laboratoire afin de :

- ▶ valider les hypothèses sur le mécanisme de sulfuration des laitiers BOF par H₂S ;
- ▶ connaître les performances épuratoires de ce matériau en condition contrôlées.

2.2. Essais en colonne dynamique

2.2.1 Réactivité des laitiers BOF en conditions de référence

Quatre courbes de percée ont été obtenues en conditions de références identiques et ont montrés des tendances similaires (Figure 54). En effet, les courbes suivent une pente similaire après percée avec des durées en zones de transferts comprises entre 95 et 182 minutes. Elles font également apparaître une légère diminution de la capture d'H₂S lorsque $v_{CO_2}^s / v_{CO_2}^e$ approche les 80%. Cette baisse pourrait être due à un effet catalytique des cristaux de sulfure de fer formés par sulfuration d'H₂S conduisant à la création de nouveaux sites réactifs. En effet, l'accumulation de ce solide à la surface des laitiers pourrait permettre la reprise de la capture de nouvelles molécules d'H₂S. Ce phénomène a d'ores et déjà été observé par Le Leuch et al. (2003) lors de travaux sur l'adsorption et l'oxydation d'H₂S sur du tissu de charbon activé. Les auteurs ont observé un effet catalytique du soufre adsorbé lorsque la concentration molaire atteignait 2 mmol/g. Bien que la réaction mise en jeu dans ces travaux soit différente de celle étudiée ici, il est possible qu'un phénomène similaire soit à l'origine de

la reprise de la capture d'H₂S.

Le rendement de capture moyen d'H₂S à la valeur seuil de 3,3 ppmv a été de $3,1 \pm 0,6\%$ correspondant à une capacité de capture de $5,2 \pm 0,9$ g_{H₂S}/kg_{BOF}. A saturation, cette capacité a atteint $7,8 \pm 1,6$ g_{H₂S}/kg_{BOF} pour un rendement de capture de $4,6 \pm 0,9\%$. Ce résultat peut être comparé à ceux de Huynh et al. (2011) sur leurs essais de désulfuration d'un mélange de gaz CO₂/H₂S par des boues rouge issues de la production d'alumine à partir de bauxite (Chapitre 1 - 3.4.1 et Tableau 15 - p.98). Les auteurs ont en effet rapporté une capacité de capture de 12,6 g_{H₂S}/kg de matériaux contenant 43% de Fe₂O₃ soit un rendement de capture de 4,6 %. Cette valeur proche de celle obtenue dans notre étude ainsi que les similitudes dans la mise en œuvre ont permis de valider l'approche générale. Toutefois, ces résultats peu élevés ont conduit à l'étape suivante d'optimisation par une étude paramétrique.

Les temps de percée observés ont présenté une disparité allant de 172 min pour la référence 2 à 273 min pour la référence 4 (Figure 54). L'écart-type sur les quatre capacités de capture à 3,3 ppmv en découlant a représenté 18% de la moyenne. Cette valeur a toutefois été considérée comme acceptable étant donné les nombreuses sources d'erreurs possibles lors de la mise en place des expériences (pesée des laitiers, méthode d'ajout d'eau, débitmètres, analyse).

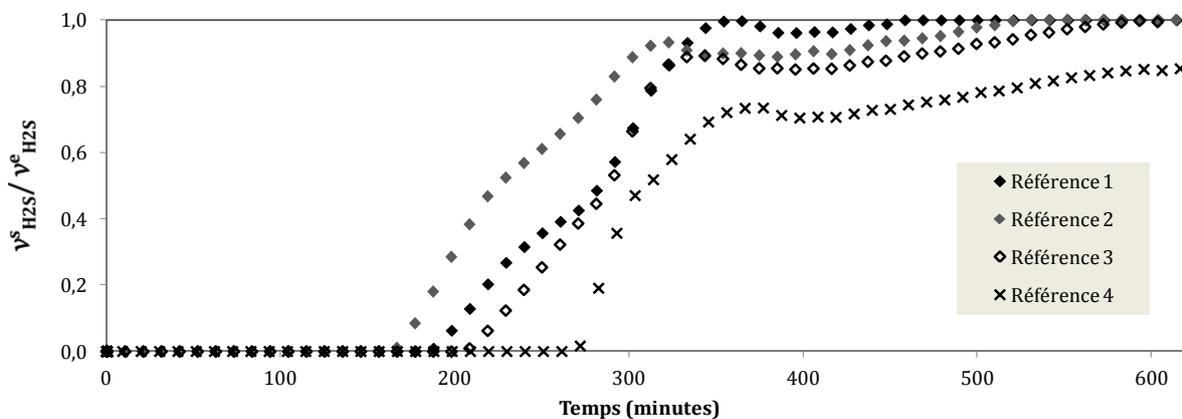


Figure 54. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique (conditions de référence)

En fin d'expérimentation, une croûte de matériaux noircis a été observée sur la partie supérieure du lit. Sachant que le gaz circule de façon descendante dans ces essais de référence, ces observations traduisent un mécanisme assimilable à un réacteur piston évoluant suivant un front de réaction. La couleur noire est en effet significative de la production de sulfure de fer. Un assèchement du lit de BOF a également été visuellement constaté en fin d'expérimentation. Il est probable que l'eau d'humidification ait été entraînée par le gaz sec circulant dans la

colonne.

Les résultats obtenus en condition de référence ont montré que 0,78 kg de BOF seraient nécessaires à la désulfuration d'un biogaz à 100 ppmv pour la production d'un plein de bio-GNV en conditions réelles. Bien que cette quantité puisse être mise en œuvre à l'échelle individuelle, le rendement de capture de $3,1 \pm 0,6\%$ reste faible et peut être augmenté par l'optimisation des paramètres opératoires tels que la granulométrie, le taux d'humidification, le temps de séjour et le sens de circulation du gaz dans la colonne.

2.2.2 Influence de la granulométrie

Les courbes de percées pour les granulométries de laitiers BOF supérieures à celle de référence (< 1 mm) ont montrés des percées rapides. En effet, les durées en zone de transfert de 26 et 10 minutes respectivement pour les BOF 1 - 2,5 mm et les BOF 2,5 – 4 mm sont nettement inférieures à celles constatées en conditions de référence (de 95 à 182 minutes). Cette augmentation de la zone de transfert pourrait être due à la tortuosité du lit qui est d'autant plus importante que la granulométrie est faible. Ainsi, le chemin parcouru par le gaz est plus important lorsque la granulométrie est faible ce qui augmente le temps de séjour dans le lit et donc la capture d'H₂S.

Ces deux courbes ont également permis de mettre en évidence la capture totale de l'H₂S entrant avant percée. Ce résultat signifie que, quelle que soit la granulométrie testée, aucun chemin préférentiel n'a été observé.

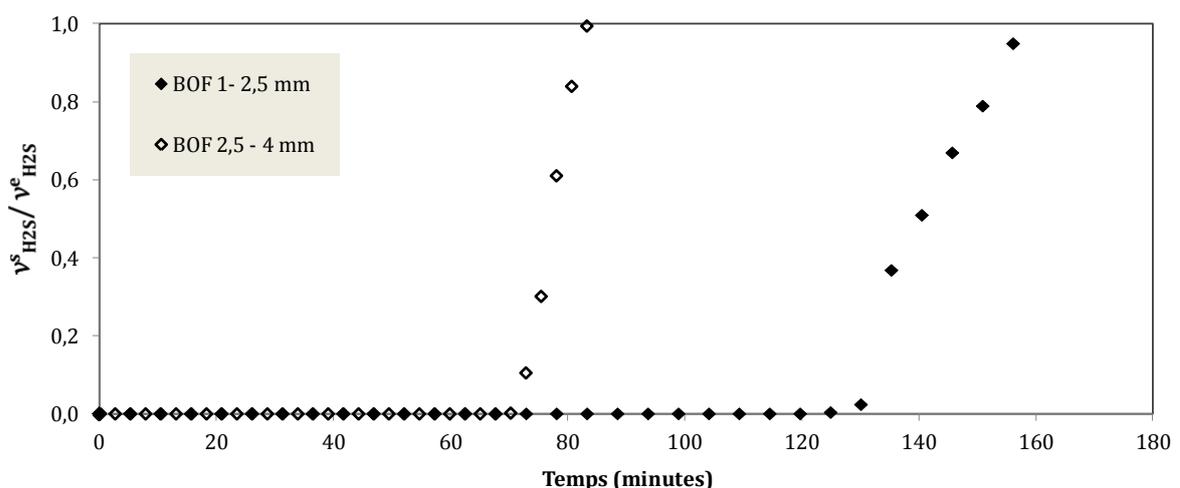


Figure 55. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique – Influence de la granulométrie

L'augmentation de la granulométrie des laitiers BOF au-delà de 1 mm a également entraîné une chute des rendements de capture d'H₂S à la valeur seuil de 3,1% à 1,8 et 1,0% (Figure 56).

Cette tendance est en adéquation avec les observations dans la littérature (présentées Chapitre 1 - 3.3.2) et les résultats en carbonatation du CO₂. En effet, la nature surfacique du mécanisme réactionnel de la sulfuration du fer permet de conclure que l'augmentation du diamètre apparent des grains de laitiers entraîne une baisse de la surface réactive et donc du taux de capture à la percée.

L'échantillon de laitiers de granulométrie inférieure à 1 mm a donc permis d'obtenir le rendement le plus élevé. Ce résultat est toutefois à considérer avec précaution et ne permet pas de dire si un échantillon ayant une répartition granulométrique différente entre 0 et 1 mm conduirait aux mêmes résultats. En effet, il est possible, par exemple, qu'un mélange de laitiers contenant une majorité de particules très fines de l'ordre du micron puisse conduire au colmatage du lit.

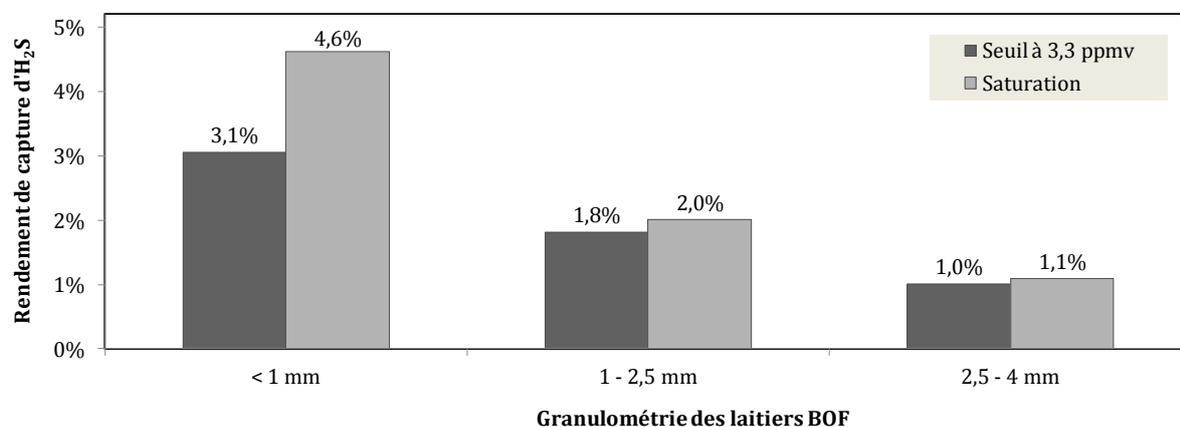


Figure 56. Influence de la granulométrie sur la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique

2.2.3 Influence du taux d'humidification

Les courbes de percées pour $L/S = 0$ L/kg (Figure 57) et $L/S = 0,35$ L/kg (Figure 58) ont montré des disparités. La première concerne l'absence de pallier de capture lorsque $L/S = 0$ L/kg contrairement à ce qui a été observé en présence d'eau d'humidification. L'hypothèse selon laquelle le pallier est dû à la création de nouveaux sites réactifs par l'accumulation de sulfures de fer pourrait donc nécessiter la présence d'eau. La seconde différence porte sur la durée en zone de transfert. Elle a été d'au moins 250 min pour $L/S = 0$ L/kg quand celle pour $L/S = 0,35$ L/kg a été d'au maximum 170 min. Cette différence a permis de mettre en évidence l'effet de l'eau sur la cinétique de capture d'H₂S qui a été augmentée en présence d'eau d'humidification. Sachant que celle-ci est limitée par la solubilisation des oxydes de fer, il semble donc que l'augmentation de la quantité d'eau initiale dans le lit permette d'augmenter la vitesse de solubilisation du fer.

De plus, l'ajout d'eau a également permis d'augmenter le rendement de capture d'H₂S au seuil de 3,3 ppmv et a été maximal avec L/S = 0,35 L/kg (Figure 59).

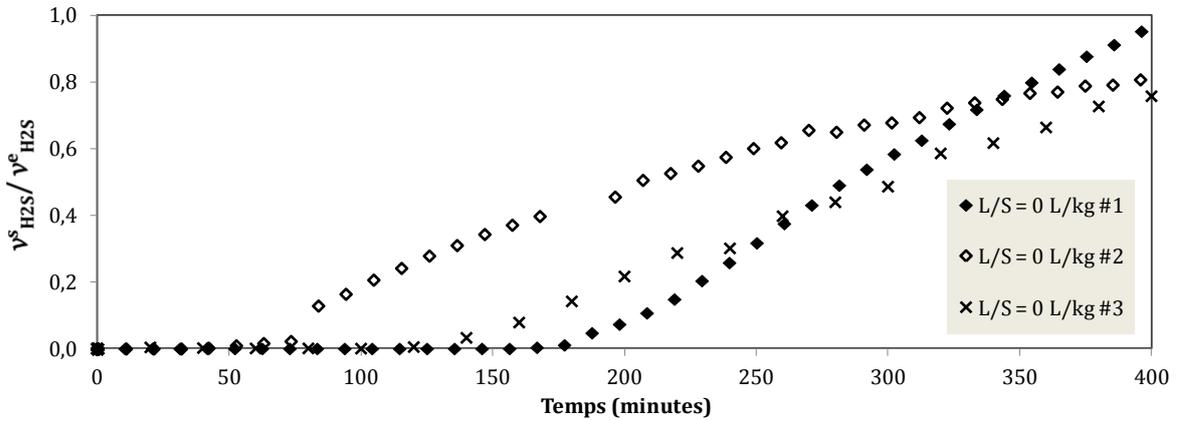


Figure 57. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique – L/S = 0 L/kg

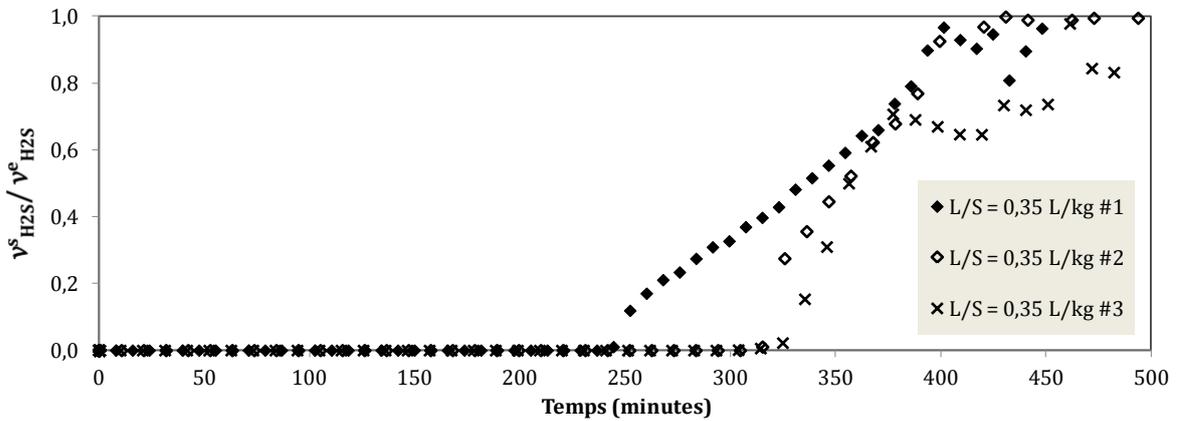


Figure 58. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique – L/S = 0,35 L/kg

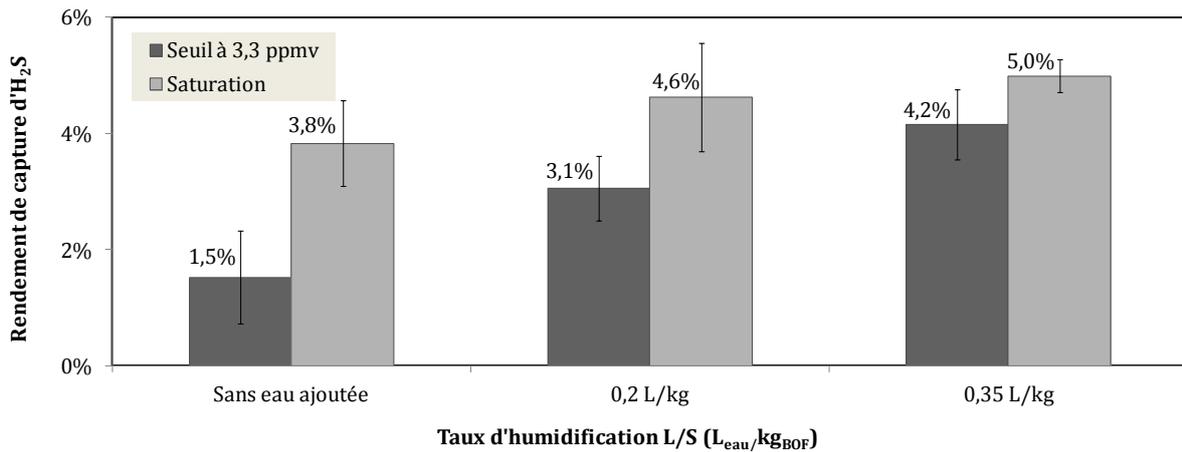


Figure 59. Influence du taux d'humidification sur la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique

Ces résultats, également observés en réacteur statique, ont conduit à la conclusion que la quantité d'eau est un paramètre clé dans le processus de sulfuration du fer par H₂S et doit être maximisée. Le taux maximal de L/S = 0,35 L/kg a donc été sélectionné comme valeur

optimale d'humidification pour la mise en œuvre de la désulfuration du biogaz sur lit fixe de laitiers BOF. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec la littérature qui fait état d'un taux d'humidification optimum compris entre 0,15 et 0,35 L/kg pour Cherosky et Li (2013) et 0,40 L/kg pour Kohl et Nielsen (1997) dans la cas de sulfuration sur médias imprégnés (Chapitre 1 - 3.3.1).

Cette campagne d'expériences a également permis de valider la méthode d'humidification par aspersion d'eau sur le lit fixe contrairement aux résultats sur la carbonatation. En effet, il a été constaté que les écarts de mesures sur les essais en triplicat étaient du même ordre de grandeur quelque soit le taux L/S mis en œuvre (Figure 59). Ce constat a permis de considérer que la méthode de l'humidification avait un effet négligeable devant les autres sources d'erreurs de mesures possibles.

2.2.4 Influence du temps de séjour

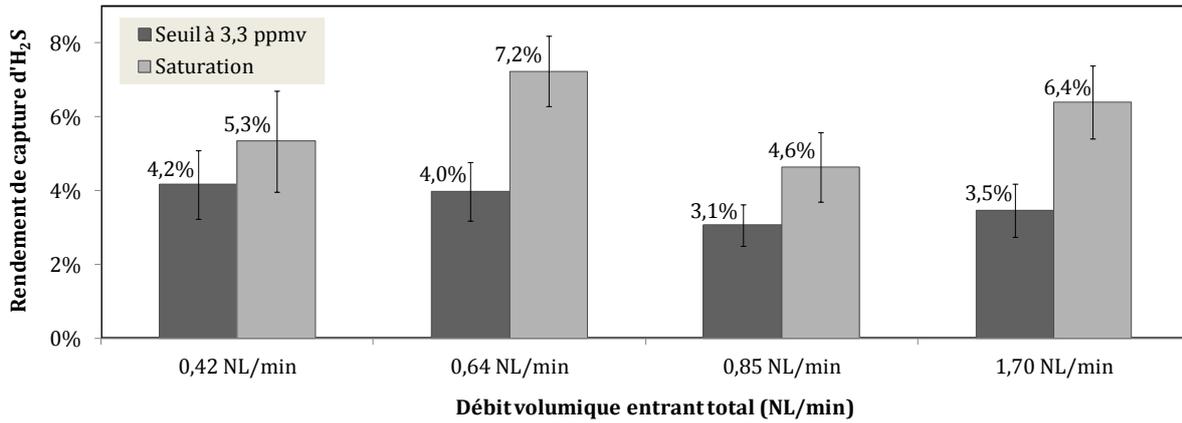
L'influence du temps de séjour sur les performances de capture d'H₂S a été étudiée par variation du débit volumique entrant total (voir correspondances dans le Tableau 25 et les courbes de percée en Annexe 8).

Tableau 25. Correspondances débit volumique, temps de séjour et vitesse de passage

Débit volumique total	Correspondances	
	Temps de séjour (secondes)	Vitesse de passage (m/s)
0,42 NL/min	1,47	0,010
0,64 NL/min	0,96	0,015
0,85 NL/min	0,72	0,020
1,7 NL/min	0,36	0,040

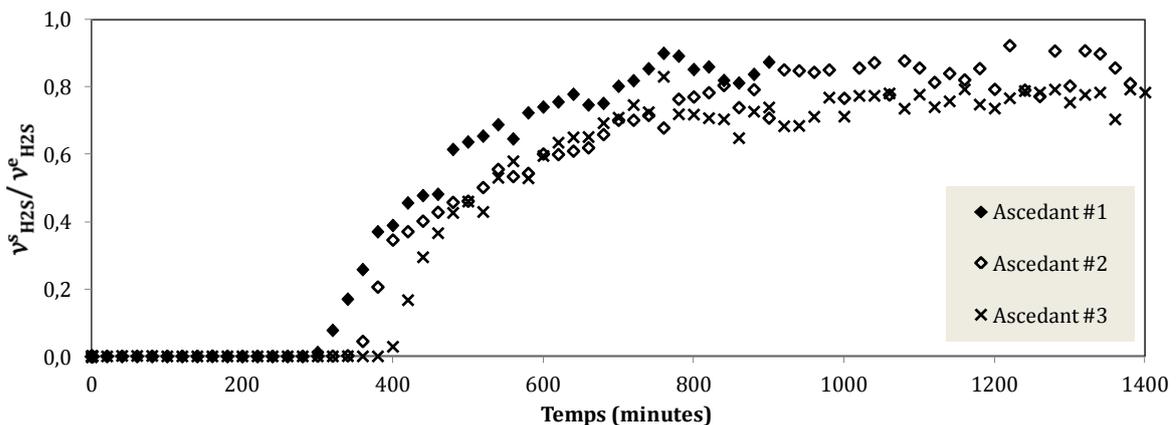
Le rendement de capture moyen a été de $3,7 \pm 0,5\%$ conduisant à un écart-type représentant 14% de la valeur moyenne. Il semble donc qu'à la valeur seuil de 3,3 ppmv en sortie l'augmentation ou la diminution du débit volumique n'ait pas d'effet sur le rendement de capture dans la gamme de débit étudié (jusqu'à 1,7NL/min) (Figure 60). A saturation, les rendements de capture obtenus n'ayant pas présenté de tendances communes, il n'a pas été possible de dégager de conclusion sur ce résultat en l'état des essais.

Ainsi, les temps de séjour mis en œuvre dans les présents travaux n'ont donc pas permis de constater une influence sur les performances de capture d'H₂S.

Figure 60. Influence du temps de séjour sur la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique

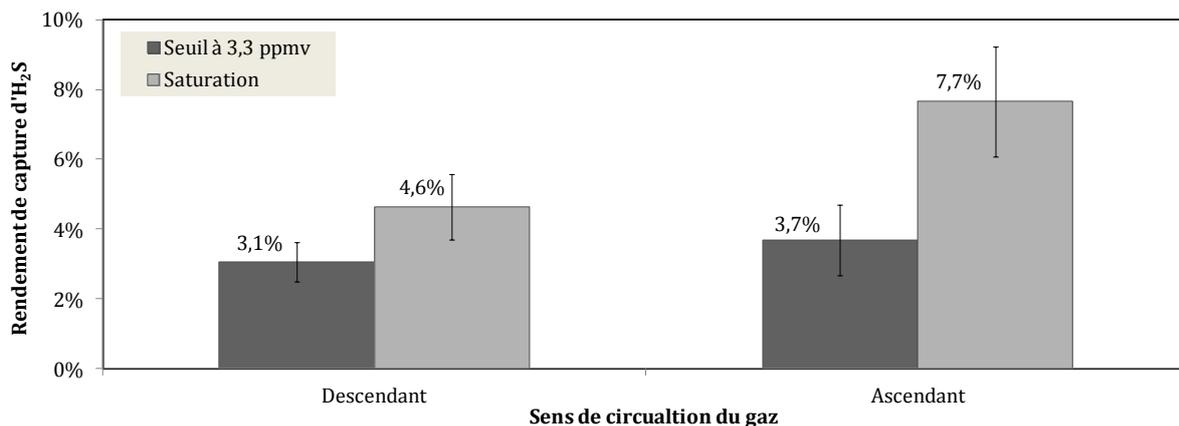
2.2.5 Influence du sens de circulation du mélange de gaz

La courbe de percée obtenue en faisant circuler le gaz de façon ascendante a permis de constater le ralentissement de la cinétique de sulfuration après 800 minutes (Figure 61).

Figure 61. Courbe de percée de la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique – Circulation ascendante

De plus, la comparaison des résultats obtenus avec un gaz circulant de façon descendante et ascendante a permis de montrer que le rendement de capture à 3,3 ppmv n'était pas impacté par ce paramètre (Figure 62). Ce résultat a conduit à la conclusion que le sens de circulation n'avait pas d'effet sur la cinétique de capture d'H₂S. Cela est d'ailleurs en adéquation avec la loi cinétique établie en réacteur statique qui a montré que la vitesse de capture d'H₂S était limitée par la solubilisation du fer et non par la phase gaz.

En revanche, à saturation, les essais avec un gaz circulant de façon ascendante ont conduit au rendement de capture de 7,7% contre 4,6% pour un gaz descendant. Cette variation pourrait être due à l'assèchement du lit de laitiers qui est favorisé lorsque le gaz circule dans le sens gravitationnel. Il est possible en effet que l'entraînement de l'eau d'humidification par le gaz soit plus important lorsque celui-ci circule de haut en bas.

Figure 62. Influence du sens de circulation du gaz sur la sulfuration des BOF par H₂S en dynamique

2.2.6 Conclusion sur les essais en colonne dynamique

Les essais menés en dynamique sur la sulfuration du fer par H₂S en conditions de référence et l'étude paramétrique ont permis de montrer que :

- ▶ les laitiers BOF placés en lit fixe ont permis la capture totale d'H₂S conduisant à une concentration volumique nulle jusqu'à la percée à 3,3 ppmv respectant ainsi la spécification bio-GNV ;
- ▶ la capacité de capture des laitiers a été de $5,2 + 0,9 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{BOF}}$ à la valeur seuil en conditions de référence ;
- ▶ plus la granulométrie des laitiers BOF est faible, plus le rendement de capture d'H₂S à la valeur seuil et à saturation est élevé ;
- ▶ le rendement de capture d'H₂S a été maximal lorsque le taux d'humidification a été de $L/S = 0,35 \text{ L/kg}$;
- ▶ la méthode d'humidification par aspersion a été validée contrairement à la carbonatation ;
- ▶ les temps de séjour testés entre 0,4 et 1,5 secondes n'ont pas eu d'effets visibles sur les rendements de capture d'H₂S à la valeur seuil de 3,3 ppmv ;
- ▶ le sens de circulation du gaz a un effet sur le rendement de capture à saturation. Lorsque le gaz circule de la tête vers le pied de la colonne, l'assèchement du gaz est favorisé par la gravité. Il semble donc préférable de mettre en œuvre une colonne de désulfuration traversée de façon ascendante par le gaz, bien que cela n'ait pas d'effet cinétique étant donné les résultats à la valeur seuil.

3. Conclusion sur la sulfuration du fer par H₂S sur laitiers BOF

La modélisation cinétique résultant des essais en réacteurs statiques a permis d'établir que la vitesse de capture d'H₂S était limitée par l'étape de solubilisation du fer. Cette approche a été validée par l'étude paramétrique mettant en avant l'effet du taux d'humidification sur le rendement de capture à t = 1 h et t = 6 h.

Les essais en colonne dynamique au laboratoire ont ensuite permis de constater la faisabilité de l'utilisation de laitier BOF pour la désulfuration totale d'un biogaz initialement chargé à 400 ppmv d'H₂S. Avant que la valeur seuil de 3,3 ppmv ne soit atteinte, les laitiers BOF ont permis de capter $5,2 + 0,9 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{BOF}}$ en conditions de référence. Le rendement de capture de $4,6 + 0,9\%$, obtenu à saturation et très proche du rendement obtenu en conditions similaires par Huynh et al. (2011), a permis de considérer nos résultats comme pertinents.

L'étude paramétrique menée sur la granulométrie, le taux d'humidification, le temps de séjour et le sens de circulation du gaz ont conduit aux conclusions suivantes :

- ▶ Les laitiers BOF en poudre ayant une granulométrie inférieure à 1 mm ont conduit à un taux de capture d'H₂S plus important que sur les échantillons de granulométrie supérieures.
- ▶ L'eau a eu une influence clé sur les performances de capture d'H₂S par sulfuration du fer sur des laitiers BOF placés en lit fixe. Le taux d'humidification semble devoir être maximale afin de favoriser la solubilisation des oxydes de fer qui ont un effet cinétique global sur la capture d'H₂S. Le taux d'humidification de L/S = 0,35 L/kg a permis d'obtenir le rendement de capture le plus élevé au regard des autres taux testés.
- ▶ Aucune influence du temps de séjour n'a été constatée dans la gamme étudiée comprise entre 0,4 et 1,5 sec.
- ▶ Le sens de circulation a semblé avoir un effet asséchant sur le lit lorsque celui-ci est descendant.

Les observations en réacteurs statiques et colonne dynamique ont permis de conclure que les performances de capture d'H₂S par les laitiers BOF étaient principalement liées à la solubilisation en oxyde de fer de la phase solide vers le milieu réactionnel.

La capacité de capture maximale obtenue à la valeur seuil de 3,3 ppmv en colonne dynamique

a été de $7,0 + 1,0 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{BOF}}$ avec un taux d'humidification L/S de 0,35 L/kg et un débit descendant de 0,85 NL/min. Afin de valider ces résultats en conditions réelles et notamment sur les éventuels effets des autres gaz du biogaz sur les performances, une colonne pilote a été placée sur le site du cas d'étude. Les résultats sont présentés dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

Chapitre 4

Faisabilité et bilan technico-économique d'une filière de production de bio-GNV : Application à un cas réel

Une étude technique et économique a été réalisée sur un cas d'étude réel, celui du GAEC du Bois Joly afin d'évaluer la faisabilité d'utiliser la carbonatation accélérée du CO₂ et la sulfuration des laitiers BOF par H₂S pour traiter un biogaz à l'échelle individuelle. La présentation du GAEC et la définition des objectifs de traitement du biogaz produit sur cette exploitation agricole seront réalisées dans une première partie. Dans une deuxième partie, l'étude expérimentale menée en conditions réelles sur la désulfuration du biogaz par les laitiers BOF sera présentée. Les matériels et méthodes concernant la mise en place sur site d'une colonne pilote de capture d'H₂S par des laitiers BOF seront exposées. Puis, les résultats obtenus et leur interprétation permettront d'évaluer la faisabilité d'utiliser les laitiers BOF pour la désulfuration d'un biogaz réel. La troisième partie de ce chapitre portera sur la conception d'une filière complète de production de bio-GNV. Cette approche théorique a permis le développement d'une filière de procédé technologiquement réalisable à l'échelle individuelle. Les aspects économiques de cette même filière seront ensuite analysés suivant plusieurs scénarios. Finalement, un scénario permettant d'assurer une rentabilité minimum au projet sera proposé en conclusion de ce chapitre.

1. Cas d'étude : le biogaz du GAEC du Bois Joly

1.1. Présentation du cas d'étude

Le GAEC du Bois Joly est une exploitation d'élevage de bovins et de lapin implantée à la Verrie en Vendée. Le biogaz du GAEC est produit par quatre méthaniseurs mésophiles (38-40°C) fonctionnant en voie sèche et en discontinu. Il se compose essentiellement de méthane, de dioxyde de carbone, d'eau, d'hydrogène sulfuré et d'air (Tableau 26). La présence d'air est due au système de désulfuration par oxydation biologique qui injecte de l'air dans le ciel gazeux des méthaniseurs.

Les quatre méthaniseurs ont été initialement dimensionnés pour produire autour de 400 Nm³/jour de biogaz alimentant une unité de cogénération de 29 kW électrique. Cependant, après quatre années d'exploitation et d'expériences, l'unité pourrait aujourd'hui en produire 600 Nm³/jour. Limité par la puissance installée du moteur, cela signifie que seulement 66% de la production de biogaz est valorisée quant une unité de méthanisation agricole avoisine généralement les 100%. Les agriculteurs ont alors décidé de se tourner vers une valorisation en carburant de leur surplus de biogaz pour tendre vers l'autonomie énergétique.

Tableau 26. Objectif de traitement de la filière de production de bio-GNV au GAEC du Bois Joly

Composition volumique	Biogaz moyen	Objectif Bio-GNV
Méthane	55-65 %	95 %
Dioxyde de carbone	28 - 38%	< 5 %
Vapeur d'eau	< 20 000 ppmv (Point de rosée à 10°C = 10 000 mg/Nm ³)	3,9 ppmv (Point de rosée à -25°C = 2,3 mg/Nm ³)
Hydrogène sulfuré (H ₂ S)	0 - 200 ppmv	< 3,3 ppmv
Azote, oxygène	< 5 %	< 0,01 % en O ₂

La conception et le dimensionnement de l'unité de production de bio-GNV ont été réalisés à partir des besoins réels en carburants du GAEC du Bois Joly. En l'état actuel, la consommation en carburant sur l'exploitation s'élève à 55 litres de gazole par semaine. Sachant qu'un litre de gazole correspondent énergétiquement à 0,98 Nm³ de CH₄ soit 0,93Nm³ de bio-GNV à 95%CH₄, la substitution du gazole par du bio-GNV correspondrait à 288 L/semaine de bio-GNV à 200 bars. Cette consommation se traduirait par 3,6 pleins par semaine de bio-GNV étant donné que les deux véhicules légers de l'exploitation sont d'ores et déjà équipés de réservoir de 80 L. Le volume de ces réservoirs correspond à pression

atmosphérique à la production de $16,4 \text{ Nm}^3$ de biométhane par plein. Considérant un biogaz moyen à $60\% \text{ CH}_4$, la filière de production de bio-GNV devrait permettre de traiter $28,8 \text{ Nm}^3$ de biogaz brut par plein. Cette quantité représenterait la valorisation en bio-GNV de $16,4 \text{ Nm}^3/\text{jour}$ de biogaz brut soit $2,7\%$ de la production maximale de biogaz au GAEC ($600 \text{ Nm}^3/\text{jour}$). La filière de production de bio-GNV devrait donc permettre de produire au minimum 4 pleins par semaine. Cette demande en carburant discontinu conduit également à la nécessité d'un système fonctionnant à la demande ou avec stockage. Les recherches technologiques ont conduit au constat qu'un système de compression rapide avec stockage représentait un investissement élevé en comparaison de station de compression avec une alimentation directe du véhicule à 200 bars. La Stationgaz 2 commercialisée par GNDrive pour la compression du gaz naturel a ainsi été identifiée. Avec un débit d'admission fixe de $3,17 \text{ Nm}^3/\text{h}$, le choix de cette station de compression conditionnerait le débit en amont et par conséquent le dimensionnement de toute la filière. En effet, ce débit final correspondrait à un débit de biogaz brut de $5,58 \text{ Nm}^3/\text{h}$ en entrée de la filière conduisant à temps de remplissage du réservoir de 5,2 h/plein.

1.2. Objectifs de traitement au GAEC du Bois Joly

Les objectifs de traitement pour la production de bio-GNV dépendent de la composition du biogaz brut. Dans le cas du GAEC, la filière de traitement nécessiterait quatre étapes (Figure 63).

La désulfuration du biogaz : La spécification technique fait état d'une concentration maximale en soufre H_2S et COS de $5 \text{ mgS}/\text{Nm}^3$. Le biogaz produit au GAEC ne contenant que du soufre sous forme d' H_2S (0 - 200 ppmv - Tableau 26), l'objectif de cette étape serait d'abaisser et de maintenir la concentration en H_2S dans le bio-GNV en dessous de 3,3 ppmv.

L'enrichissement du biogaz en biométhane : L'objectif sur la teneur en méthane dans le bio-GNV a été fixé à $95\% \text{ vol}$. Cela correspond à un compromis entre performances énergétique du véhicule et performances épuratoires (Chapitre 2 - 1.3.4). Dans le cas du biogaz du GAEC, cette spécification sur le méthane pourrait être assurée par la séparation du CO_2 pour atteindre une teneur maximale de $5\% \text{ vol}$.

L'affinage de la composition consisterait en la séparation de l'oxygène jusqu'à $0,01\% \text{ vol}$. et de l'eau résiduelle pour atteindre un point de rosée du bio-GNV inférieur à -25°C à la pression de compression ($2,3 \text{ mg}_{\text{eau}}/\text{Nm}^3$). Cette étape d'affinage dépend des procédés mis en

œuvre en amont de la filière.

Le conditionnement du biométhane en bio-GNV : Il se traduit par l'odorisation et la compression à 200 bars du biométhane.

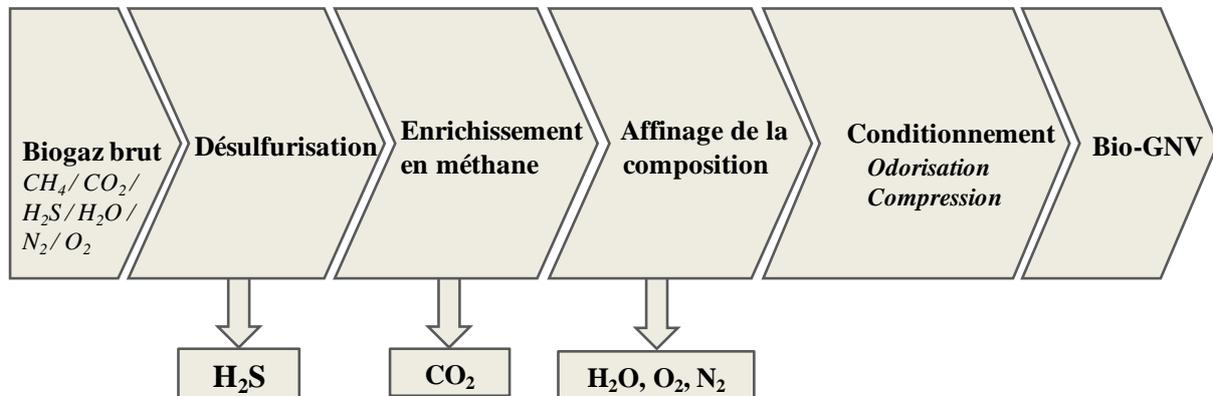


Figure 63. Filière de production de bio-GNV au GAEC du Bois Joly

Au-delà de l'aspect technique, des objectifs économiques devront également être respectés. Les choix technologiques ont donc été faits afin de minimiser les coûts d'investissement et d'exploitation de la filière complète de production de bio-GNV. C'est pourquoi, le potentiel de désulfuration du biogaz par des laitiers BOF, co-produit à faible valeur ajoutée ayant montré un intérêt en laboratoire, a été évalué expérimentalement en conditions réelles.

2. Etude expérimentale de la désulfuration du biogaz par des laitiers BOF en conditions réelles

L'étape de désulfuration pourrait être réalisée par sulfuration des laitiers BOF sur la base des résultats obtenus en conditions contrôlées (Chapitre 3). Le comportement et les performances de capture d' H_2S des laitiers BOF en conditions réelles ont été évalués sur une colonne pilote mise en place au GAEC du Bois Joly. Dans cette partie, les matériels et la méthode employés seront décrits. Les résultats obtenus sur la campagne de mesures seront ensuite présentés et interprétés.

2.1. Matériels et méthode des essais en conditions réelles

Le biogaz brut produit par les quatre méthaniseurs en parallèle représente un débit total d'environ $400 \text{ Nm}^3/\text{jour}$ soit $16 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Une partie de ce biogaz brut a été directement prélevée sur la canalisation principale pour être envoyée dans la colonne chargée de laitier BOF placée dans le local de cogénération (Figure 64). Un point bas placé en extérieur a été

prévu en amont de la colonne. Le biogaz en sortie des méthaniseurs étant saturé en eau à la température de digestion (38-40°C), le passage à température ambiante entraîne la condensation d'une partie de cette eau. Ce point bas a donc permis d'extraire l'eau liquide formée avant d'entrer dans la colonne.

La colonne mise en place avait un diamètre de 55 mm et une hauteur de 400 mm (Figure 65). Le biogaz circulant de façon ascendante a été aspiré à l'aide d'une pompe permettant de réguler le débit total. Elle a été placée en sortie de la colonne afin de la protéger de la corrosion due à l' H_2S . Enfin, un compteur à gaz de type gaz naturel a été installé en sortie avant rejet vers l'atmosphère. Le débit de biogaz moyen circulant dans la colonne a été de 144 NL/h soit une vitesse de passage de 0,016 m/s. La colonne a été chargée de 800 g de laitiers BOF en poudre de granulométrie inférieure à 1 mm tel que définie dans le chapitre 2 (2.1.1). L'eau d'humidification a été apportée pour atteindre un taux L/S de 0,2 L/kg par aspersion du lit de matériau, méthode validée lors des essais en colonne dynamique (Chapitre 3 - 2.2.3). Cette masse a conduit à un temps de séjour au sein du lit de laitiers de 10,9 secondes. Notons que le temps de séjour a été 10 fois plus grand que pour les essais en colonne dynamique au laboratoire. Cette forte augmentation a été volontairement opérée afin d'augmenter la durée de vie du matériau.

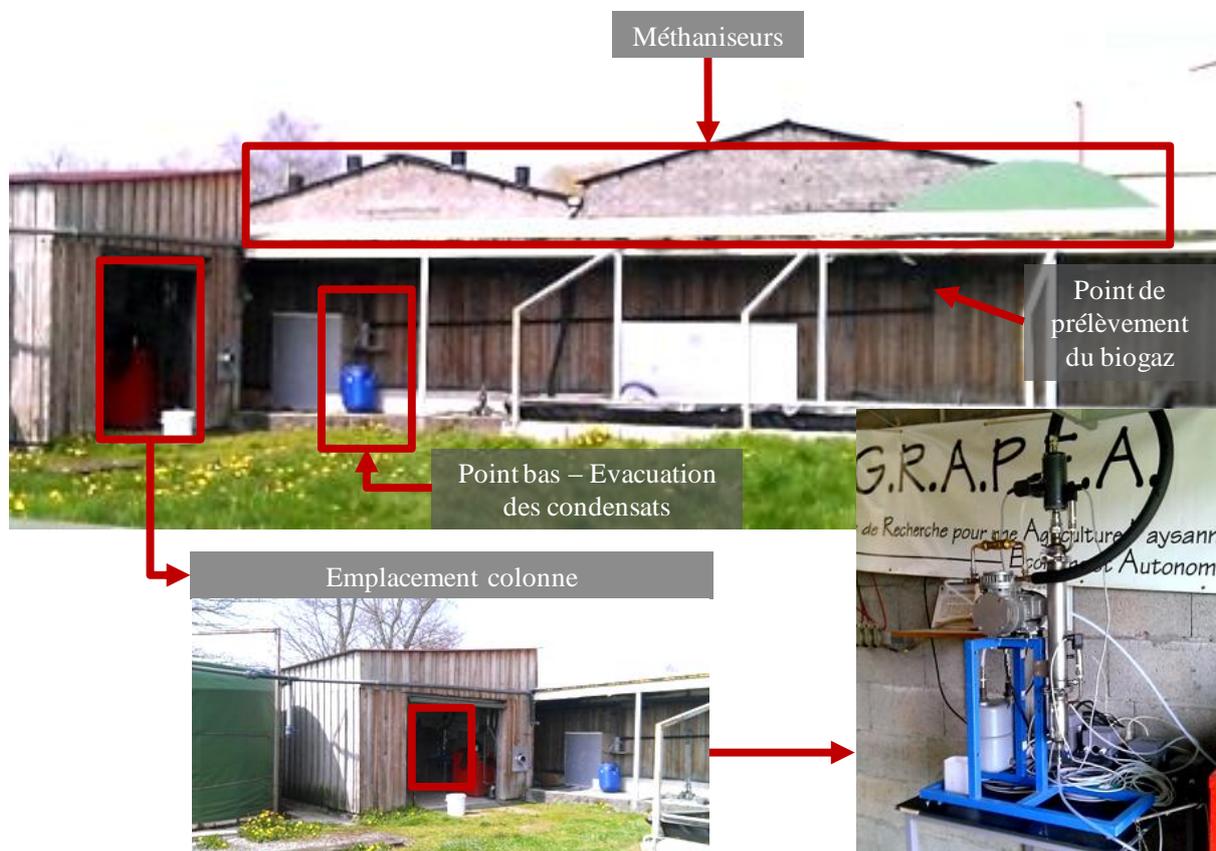


Figure 64. Banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions réelles sur site

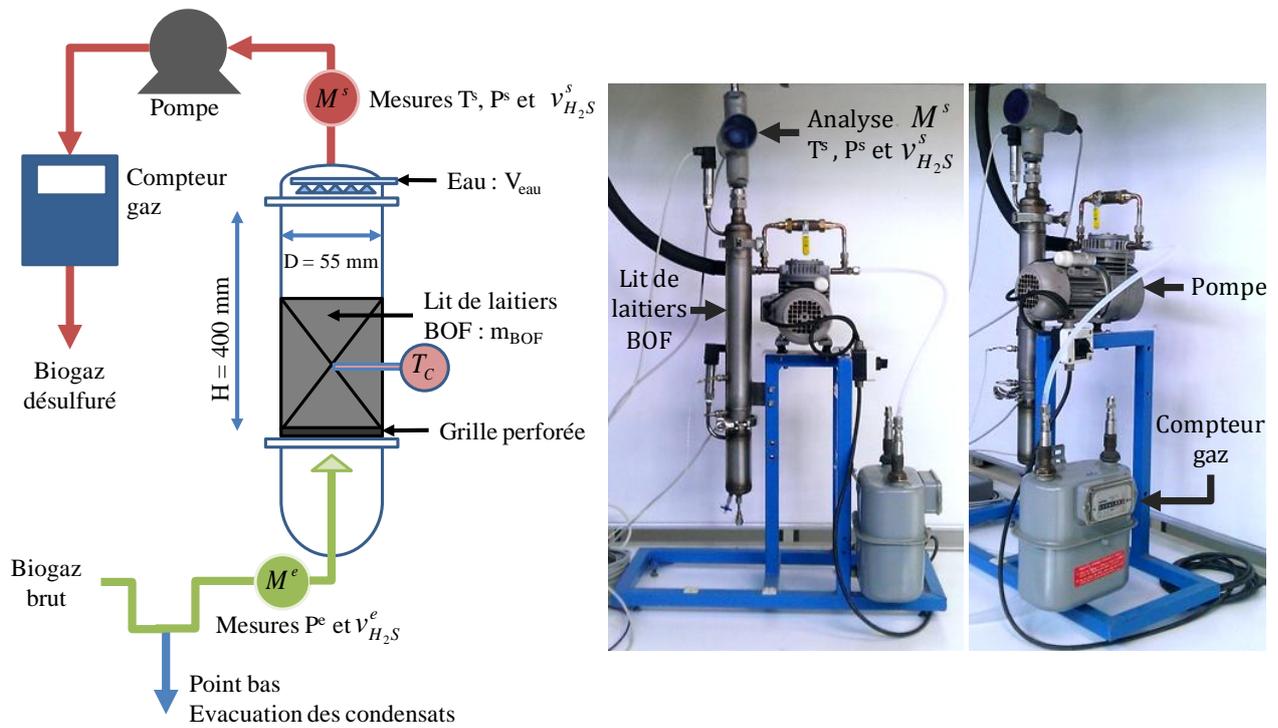


Figure 65. Banc d'essai pour l'étude de la sulfuration des BOF en conditions réelles

L'analyse de la concentration en H_2S a été réalisée en entrée et en sortie de la colonne ($v_{H_2S}^e$ et $v_{H_2S}^s$) par deux détecteurs fixes Q45S de la marque ATI équipés de capteurs adaptés aux mesures d' H_2S en milieu humide. Ces deux capteurs ont été réglés sur leur plage de mesures la plus large à savoir de 0 à 200 ppmv afin d'assurer la visualisation des pics d' H_2S . Equipés de sonde de température et de pression, les évolutions de T_{ambient} , T^s , P^e et P^s ont été suivies au cours du temps. La température au cœur du lit de laitiers BOF T_c a également été mesurée.

L'acquisition des données a été réalisée toutes les deux minutes pendant toute la durée de la campagne de 45 jours. L'exploitation des nombreuses données a été réalisée à l'aide de moyennes calculées sur 12h. Ce choix a été fait car il permet un bon compromis entre la quantité totale de données à traiter et la pertinence des valeurs moyennes obtenues. Ainsi les concentrations moyennes en H_2S présentées, $v_{H_2S}^{\text{moyenne}}$, correspondent à la somme des concentrations entre $T = t$ et $T = t + dt$ avec $dt = 12 \text{ h}$ divisé par le nombre de relevés sur cet intervalle de temps (éq. 102). A raison de 30 relevés par heure, $N_{\text{mesure}}(dt = 12h)$ a été de 360 relevés.

$$v_{H_2S}^{\text{moyenne}}(dt) = \frac{\sum_{T=t}^{t+dt} v_{H_2S}^i(T)}{N_{\text{relevés}}(dt)} \quad \text{éq. 102}$$

Ces résultats moyennés ont été exploités sous forme graphique représentant la concentration en H₂S en entrée et en sortie de la colonne au cours du temps. Cette approche a permis de mettre en évidence de la présence de pics de concentration en H₂S dans le biogaz brut se traduisant par des dépassements de la valeur seuil à 3,3 ppmv en sortie de la colonne. Les modifications à apporter au dimensionnement permettant d'amortir ces dépassements ont été évaluées sur la base du pic ayant le taux de capture d'H₂S le plus faible. Le taux de capture d'H₂S τ_{H_2S} défini comme la quantité d'H₂S capté par les laitiers BOF par quantité d'H₂S entrant dans la colonne. Cette grandeur permet de mettre en évidence l'effet de la concentration initiale en H₂S sur les performances de capture des laitiers.

$$\tau_{H_2S}(\%_{mass}) = \frac{H_2S_{capté}(kg)}{H_2S_{initial}(kg)} \times 100 \quad \text{éq. 103}$$

2.2. Résultats des essais en conditions réelles

Les mesures en entrée de la colonne de désulfurisation ont montré que le biogaz avait des concentrations en H₂S très variables au cours du temps (Figure 66). Ces variations sont principalement dues au fonctionnement discontinu des digesteurs dans lesquels l'hydrogène sulfuré est produit lors de l'acétogénèse qui est la troisième étape du processus biologique de méthanisation (Moletta, 2009). Toutefois, la concentration en H₂S en sortie de la colonne est restée inférieure à la valeur seuil de 3,3 ppmv sur 80% de la durée totale d'expérimentation (Figure 66). Sur les 20% du temps restant, les périodes de dépassement de cette valeur ont été dues à de fortes augmentations de la fraction volumique en H₂S en entrée sur un à trois jours consécutifs. Il a été constaté que la concentration en sortie à t = 28,5 jours a été inférieure à la valeur seuil (2,9 ppmv) bien que cette dernière ait été de plus grande 6,5 jours plus tôt (30 ppmv à t = 22 jours). Ces dépassements ne sont donc pas dus à la percée du matériau dans la mesure où la capture de l'H₂S entrant a été observée après les pics. Cependant, au regard des disparités sur les réponses aux pics de concentration, il semble difficile de pouvoir dégager un modèle des résultats. C'est notamment le cas entre t = 22 jours et t = 41 jours où les concentrations en H₂S en entrée ont été du même ordre de grandeur (respectivement 169,4 et 160,6 ppmv) bien qu'en sortie elles aient été respectivement de 30,6 et 68,5 ppmv.

En première approximation, il est de tout de même possible d'estimer le temps de séjour supplémentaire qui aurait été nécessaire à l'atténuation du pic le plus défavorable. Il s'agit du pic à t = 41 jour présentant le taux de capture d'H₂S le plus faible de 59% et la capture de

0,02 g_{H_2S}/kg_{BOF} . Sachant qu'à cet instant il restait 68,5 ppmv = 12,9 mg d' H_2S à capter, l'ajout de 558 g de BOF correspondant à 8 secondes de temps de séjour supplémentaire aurait potentiellement pu permettre l'amortissement du pic étudié. Cette estimation a été faite suivant l'hypothèse que la cinétique de sulfuration de laitiers BOF par H_2S ait été du premier ordre vis-à-vis d' H_2S et que l'enlèvement était proportionnel à la concentration en H_2S entrant.

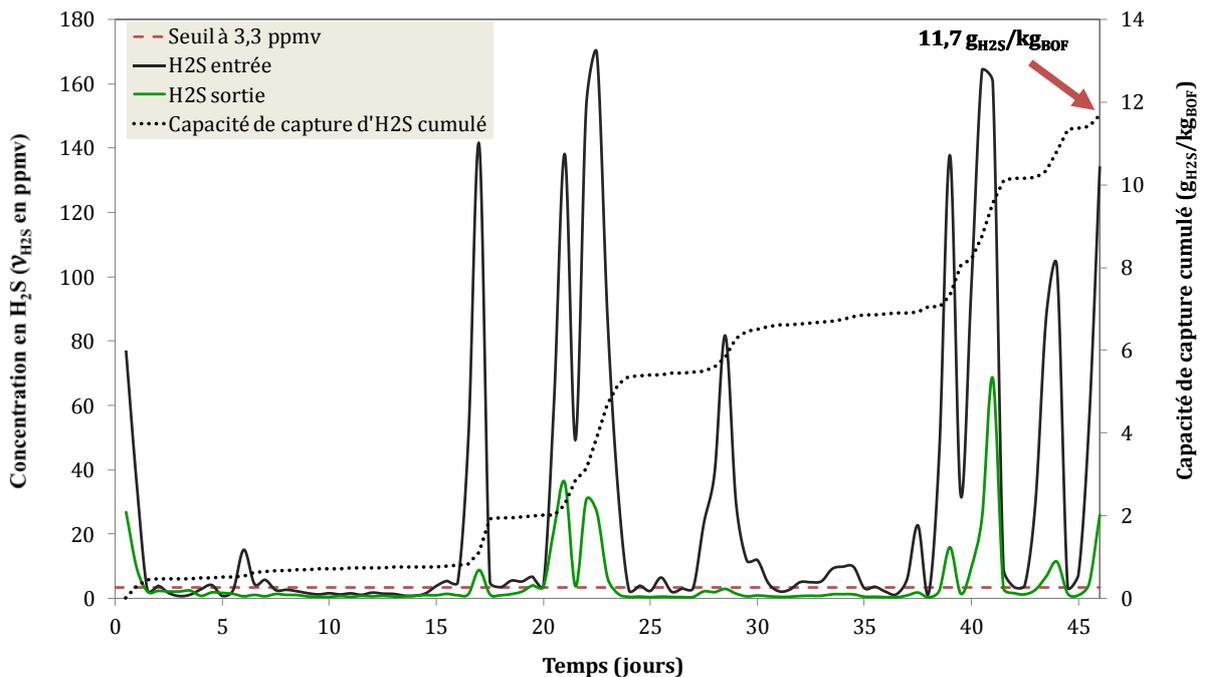


Figure 66. Suivi des concentrations en H_2S en entrée et en sortie de la désulfuration sur site au cours du temps

Après 45 jours de mesures, les laitiers BOF ont permis de capter 11,7 g_{H_2S}/kg_{BOF} (Figure 66). En comparaison, les essais en laboratoire en colonne dynamique et en conditions équivalentes ont conduit à la capacité de capture de $5,2 \pm 0,9$ g_{H_2S}/kg_{BOF} à la valeur seuil de 3,3 ppmv et $7,8 \pm 1,6$ g_{H_2S}/kg_{BOF} à saturation (Chapitre 3 - 2.2.1). Les performances de capture d' H_2S par les laitiers BOF observées en conditions réelles sont donc supérieures à celles mesurées en laboratoire. Cette différence pourrait s'expliquer par les temps de séjour dans le lit qui semble avoir un effet déterminant sur la capture d' H_2S notamment en période de pic. Il est en effet passé de 1,5 secondes pour les essais en colonne dynamique au laboratoire à 10,9 secondes pour les essais en condition réelles. De plus, ce résultat ne correspond pas la capacité maximale des laitiers BOF puisqu'il a été identifié que la percée n'avait pas été atteinte lors de la campagne de mesure sur site.

Le taux de capture d' H_2S moyen a été élevé variant entre 41 et 94% pour une moyenne de $\tau_{H_2S} = 74 \pm 20$ %. Lors des pics de concentration supérieure à 30 ppmv d' H_2S en entrée, le

taux de capture moyen est passé à 84 + 10 % traduisant des performances très satisfaisantes.

En comparaison, les résultats de la littérature sur l'utilisation de mâchefers pour la capture d' H_2S du biogaz en conditions réelles ont fait état de capacités comprises entre 0,037 et 5,7 g_{H_2S}/kg_{mat} (Tableau 15 - p.98). Sachant que la capacité de capture d' H_2S obtenu ici n'est pas maximale, les laitiers BOF peuvent être considérés comme des co-produits plus performants pour désulfurer le biogaz que les mâchefers.

La température en entrée de la colonne a été mesurée en extérieur au niveau du point bas pour l'évacuation des condensats. Elle a été de 12,9 + 3 °C en moyenne sur toute la durée du suivi avec un minimum et un maximum de 6 et 20 °C respectivement. (Figure 67). Cette température correspond à la température de rosée du gaz avant d'entrée dans la colonne.

Le suivi de la température au sein de la colonne, T_c , a montré une valeur moyenne de 31,8 +4 °C. Cette donnée traduit donc une légère exothermicité de la réaction de sulfuration du fer ce qui est conforme à l'enthalpie de réaction de la sulfuration du fer de $\Delta H_r = -22kJ/mol_{H_2S}$ (McKinsey Zicari, 2013). Ce dégagement de chaleur pourrait avoir pour effet de vaporiser une partie de l'eau d'humidification initialement introduite. Ce phénomène pourrait donc conduire à l'assèchement progressif du lit de matériau. Cela provoquerait probablement une chute du rendement de capture comme l'ont montré les résultats au laboratoire sur l'effet du taux d'humidification (Chapitre 3 - 2.2.3).

La mesure de T^S (température du gaz en sortie de la colonne) a montré qu'elle suivait la même tendance que la température ambiante, T_{amb} (Figure 67). Cette observation permet donc d'estimer qu'à tout instant la température du biogaz sortant de la colonne de désulfuration est égale à la température ambiante. De plus, cette baisse de température par rapport à T_c entrainerait la condensation d'une partie de l'eau abaissant le point de rosée à T^S .

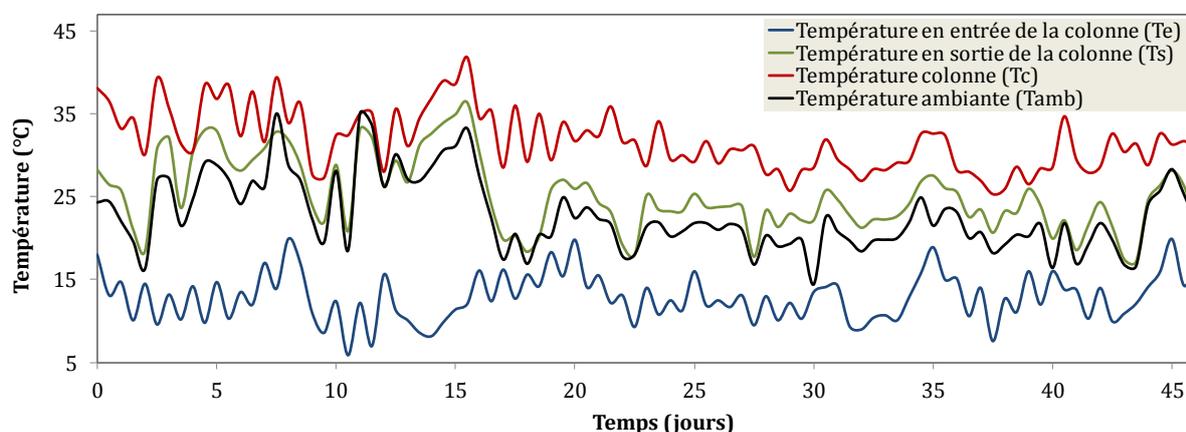


Figure 67. Suivi de la température au cours du temps sur site

Les pertes de charges ont oscillé entre 0 et 20 mbars sur toute la durée du test avec une valeur moyenne faible de 9,3 mbars.

2.3. Conclusions

Les expériences sur site ont permis de mettre en évidence une capacité de capture des laitiers BOF plus élevée que celles observées dans la littérature sur les mâchefers d'incinération. Le comportement des laitiers face à la forte variabilité de la concentration en H₂S en entrée a également été observé. La colonne mise en place semble en effet permettre d'assurer un taux de capture important quelles que soient les conditions d'entrée avec un taux de capture d'H₂S moyen de $\tau_{H_2S} = 74 + 20\%$. Cependant, la spécification à 3,3 ppmv d'H₂S en sortie de la colonne n'a pas été respectée lorsque la concentration en H₂S en entrée était trop importante. Ce résultat a été justifié par un temps de séjour dans le lit de matériaux de 10,9 secondes insuffisant dans les conditions opératoires mises en place ici. Il a ainsi été estimé en première approximation que le temps de séjour devant être augmenté de 8 secondes pour assurer l'amortissement des pics.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette campagne de mesure ont donc permis de montrer que la désulfuration du biogaz par les laitiers BOF était faisable pour la production de bio-GNV. De plus, la gestion des pics de concentration en H₂S dans le biogaz serait probablement possible à condition que le temps de séjour dans le lit soit d'au minimum 19 secondes.

3. Conception d'une filière complète de production de bio-GNV à l'échelle individuelle : approche théorique

La conception de la filière complète de production de bio-GNV à l'échelle individuelle a été réalisée par étape de traitement (Figure 63). Appliqué au GAEC du Bois Joly, elle se composerait de :

- ▶ la désulfuration qui pourrait être assurée par sulfuration des laitiers BOF au regard des résultats obtenus sur site ;
- ▶ l'enrichissement qui pourrait se faire par carbonatation accélérée du CO₂ sur

matériaux alcalins. L'applicabilité de cette réaction à l'échelle individuelle a été étudiée et a conduit à l'introduction d'une solution alternative permettant d'assurer simultanément l'affinage de la composition ;

- ▶ le conditionnement qui pourrait se faire avec des technologies homologuées pour le gaz naturel qui, à ce stade de la filière, est chimiquement équivalent au biométhane.

3.1. La désulfuration par sulfuration des laitiers BOF

D'après les résultats expérimentaux obtenus en conditions réelles, l'opération de désulfuration du biogaz à l'échelle individuelle pourrait se faire par sulfuration des laitiers BOF. Elle se constituerait d'une colonne au travers de laquelle le biogaz circulerait de façon ascendante (Figure 68). Avec un volume utile de 60 L, elle permettrait d'assurer un temps de séjour de 22 secondes dans le lit pour un débit de 5,58 Nm³/h (Chapitre 4 - 1.2). Un diamètre de 300 mm conduirait à une vitesse de passage de 0,022 m/s et une hauteur utile de colonne de 930 mm. Avec ces dimensions, la colonne contiendrait 117 kg de laitiers BOF en poudre (< 1 mm). Sur la base de la capacité de capture d'H₂S observée en conditions réelles de 11,7 g_{H₂S}/kg_{BOF}, ce sont 313 pleins de bio-GNV qui pourrait être produit par chargement dans l'hypothèse d'un biogaz contenant 100 ppmv d'H₂S en continu. Considérant la production de quatre pleins par semaine, le matériau aurait une durée de vie de 1 an. La sulfuration sur laitiers BOF pour la réalisation de l'étape de désulfuration du biogaz est donc techniquement faisable à l'échelle réelle.

Le suivi des conditions opératoires a montré que la perte de charge du lit fixe de laitiers était faible et que la température du biogaz en sortie de désulfuration était égale à la température ambiante. Considérant que $T^S = T_{amb}$ et que la filière de production de bio-GNV serait en extérieur, la température de rosée du biogaz en sortie de désulfuration par les BOF serait égale à T_{amb} . Dans ces conditions, la teneur en eau du biogaz désulfuré pourrait varier entre 6 000 - 12 000 mg_{eau}/Nm³ en fonction des saisons (de 3°C en hiver et 25°C en été à la Verrie (Meteo France, 2013)). Afin d'éviter un assèchement du lit, la colonne devrait donc inclure un système de ré-humidification. Un point bas d'évacuation des condensats devrait également être prévu en sortie de la colonne. Un recyclage de cette eau condensée vers la colonne pourrait d'ailleurs être envisagé pour ré-humidifier le lit de laitiers.

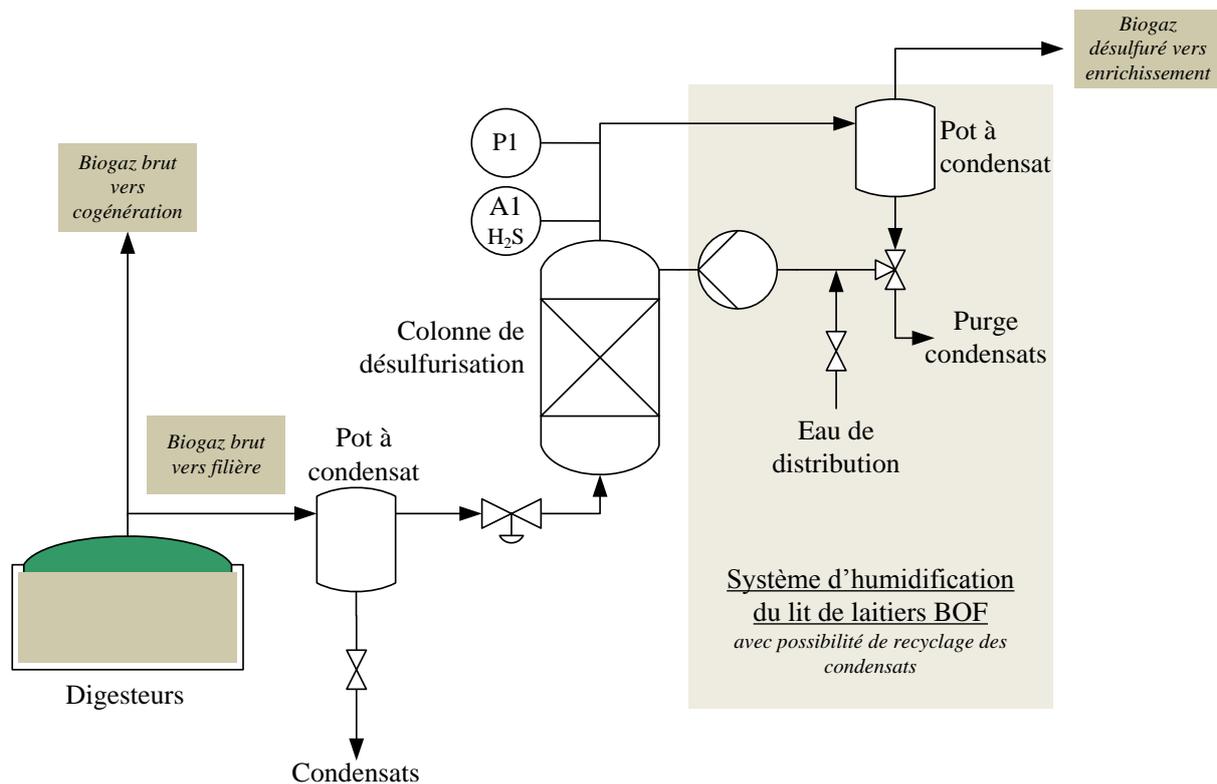


Figure 68. Synoptique de l'opération de désulfuration sur la filière de production de bio-GNV

3.2. L'enrichissement du biogaz en méthane

3.2.1 Etude de l'applicabilité de la carbonatation accélérée sur matériaux alcalins

D'après l'analyse économique sur les systèmes d'épuration commerciaux du biogaz (Chapitre 1 - 1.4.1), l'approche initiale a été de développer une solution alternative à moindre coût pour la séparation du CO₂. Les travaux expérimentaux menés au laboratoire ont alors été conduits afin d'étudier la faisabilité d'utiliser des laitiers BOF pour capturer le CO₂ par carbonatation. Il est ressorti de l'étude en dynamique que la capacité de capture du CO₂ des laitiers BOF n'était pas suffisante pour l'appliquer à l'enrichissement du biogaz en biométhane. Suite à ce constat, une réorientation du choix du matériau a été opérée et la chaux du bâtiment a été testée. Dans ce cas et en conditions optimisées, la capacité maximale de capture du CO₂ permettant la production d'un gaz contenant moins de 5% de CO₂ a été de **265,4 gCO₂/kg_{chaux}**.

D'après les objectifs d'enrichissement (Tableau 28), le volume de biogaz désulfuré à traiter serait de 28,8 Nm³/plein à 33,3 % de CO₂ soit 9,6 Nm³CO₂/plein. Cela représenterait alors la consommation de 66 kg de chaux du bâtiment par plein.

D'après le bilan matière, le débit de gaz entrant dans cette étape du procédé serait de 5,58 Nm³/h. Sur la base de ce débit et de la vitesse de passage optimale identifiée au laboratoire de 0,0042 m/s, la colonne d'enrichissement devrait avoir un diamètre de 690 mm. L'objectif de durée de vie du matériau a été fixé à 16 pleins afin de limiter la fréquence de déchargement et chargement de chaux à 1 fois par mois. Le volume de lit nécessaire serait alors de 1 800 L correspondant à 1 057 kg de chaux. La hauteur de lit qui en résulte serait alors de 4 900 mm. Ce dimensionnement correspondrait à la consommation annuelle de 20 700 kg de chaux par an.

La conception de la colonne a fait l'objet d'une longue réflexion notamment sur la problématique de chargement et déchargement du matériau. En effet, un remplissage de quasiment 2 tonnes de solides sous forme de poudre à plusieurs mètres de hauteur semble être une cible technologique difficile à atteindre. La mise en place de deux colonnes en série d'une hauteur utile respective de 2 450 mm a alors été envisagée. Cette solution est d'autant plus pertinente que les résultats sur l'étude de l'impact de la composition initiale du gaz ont montré l'intérêt d'un fonctionnement en cascade (Chapitre 2 - 2.3.3).

Les essais en laboratoire ont également montré l'intérêt de procéder à l'humidification de la chaux avant introduction dans la colonne dans un mélangeur externe. Cette étape pourrait être réalisée à l'aide d'une bétonnière de 350 litres disponible dans le commerce. Cinq à six bâchées seraient alors nécessaires pour la préparation des 1 800 L de chaux humidifiées.

Un système d'ouverture latérale pour l'introduction du matériau en panier a également été imaginé. Cependant, la problématique de l'étanchéité du système s'est rapidement posée en raison de la fine granulométrie de la chaux et de sa forte alcalinité. La contrainte de la création de chemin préférentiel entre la paroi de la colonne et celle du panier contenant le matériau pourrait également venir s'ajouter. Enfin, le vent pourrait constituer une nuisance à la sécurité de manipulateur du procédé destiné à une mise en place en extérieur.

Les contraintes techniques identifiées ici ainsi que la grande quantité de chaux nécessaire ont conduits à la conclusion que l'enrichissement du biogaz par carbonatation accéléré sur matériaux alcalins n'était pas faisable à l'échelle individuelle.

3.2.2 Solution alternative à la carbonatation accélérée

Parmi les solutions techniques pour l'enrichissement du biogaz par séparation du CO₂ (Chapitre 1 - 1.3.1), la solution membranaire a été identifiée comme la plus pertinente pour

l'application visée. Une rencontre a alors été réalisée avec la société Air Liquide proposant des solutions de séparation membranaires via sa filiale américaine Medal. Une membrane de laboratoire acceptant un débit compris entre 5 à 10 Nm³/h de gaz comprimé à 10 bars et ayant une perte de charge égale à 2 bars a été envisagée. Elle permettrait d'assurer un teneur en méthane de plus de 98 %CH₄ et présenterait de nombreux avantages technologiques et économiques tels que :

- ▶ la possibilité de la faire fonctionner en discontinu pour une solution de production de bio-GNV à la demande ;
- ▶ la séparation de la vapeur d'eau jusqu'au point de rosée de -80°C à pression atmosphérique soit une teneur en eau inférieur à 1 mg_{eau}/Nm³. Sachant que la teneur en eau dans une bio-GNV à 200 bars doit être au maximum de 2,3 mg/Nm³_{BG} (Tableau 26), le respect de cette spécification technique pourrait donc être assuré par la membrane ;
- ▶ la faisabilité de séparer également l'azote et l'oxygène du méthane ;
- ▶ l'absence de consommation énergétique et d'utilisation de consommable conduisant à des coûts d'exploitation très faibles voire nuls ;
- ▶ l'investissement faible avec un coût unitaire de mise sur le marché de 3 500 €.

L'inconvénient principal de la filtration sur membrane est lié aux pertes importantes en méthane dans le perméat pouvant aller de 8 à 23%. En effet, les travaux de Stern et al. (1998) sur l'utilisation d'une membrane pour l'enrichissement d'un biogaz de station d'épuration à 62-63%CH₄ pendant 1 000 h ont montré des pertes en méthane dans le perméat à hauteur de 8%. Selon Harasimowicz et al. (2007) dont l'étude a porté sur des membranes en laboratoire, plus la teneur en CH₄ dans le biogaz est importante, plus les pertes en méthane dans le perméat seraient élevées. Ils ont ainsi obtenu 10,5% de pertes en méthane sur un biogaz à 50%CH₄ contre 23% de perte en méthane sur un biogaz à 68%CH₄.

Avant d'entrer dans la membrane, le biogaz doit subir une étape de compression à 10 bars. La technologie de compression à vis lubrifiée a été identifiée pour la réalisation de cette étape (documentation technique en Annexe 10). Avec une puissance installée de 7,1 kW_e et un temps de fonctionnement estimé à 1080 h/an, la consommation électrique de ce module pourrait être évaluée à 7 670 kWh_e/an. Le module intégré de compression MP (Moyenne Pression) comprend également un filtre à particules, deux condenseurs en amont et aval du compresseur et un filtre à huile. Les condenseurs ont pour but de réaliser une déshydratation

primaire du biogaz. En effet, en sortie de l'étape de désulfuration, il a été considéré comme saturé en vapeur d'eau à température ambiante soit des teneurs en eau à pression atmosphérique comprises entre 6 000 et 12 000 $\text{mg}_{\text{eau}}/\text{Nm}^3$. Or, la compression à 10 bars nécessaire à la filtration membranaire conduirait à la liquéfaction d'une partie de cette eau. Afin d'éviter ce phénomène, la température du biogaz devrait être abaissée pour atteindre un point de rosée compris entre 3 et 5°C à la pression de 10 bars. Cette opération permettrait d'atteindre une teneur en eau estimée autour de 700 $\text{mg}_{\text{eau}}/\text{Nm}^3$ dans un biogaz désulfuré, déshydraté et comprimé à 10 bars ayant un débit de 5,49 Nm^3/h .

L'opération d'enrichissement du biogaz en biométhane pourrait donc se composer du module de compression MP suivi d'une membrane (Figure 69).

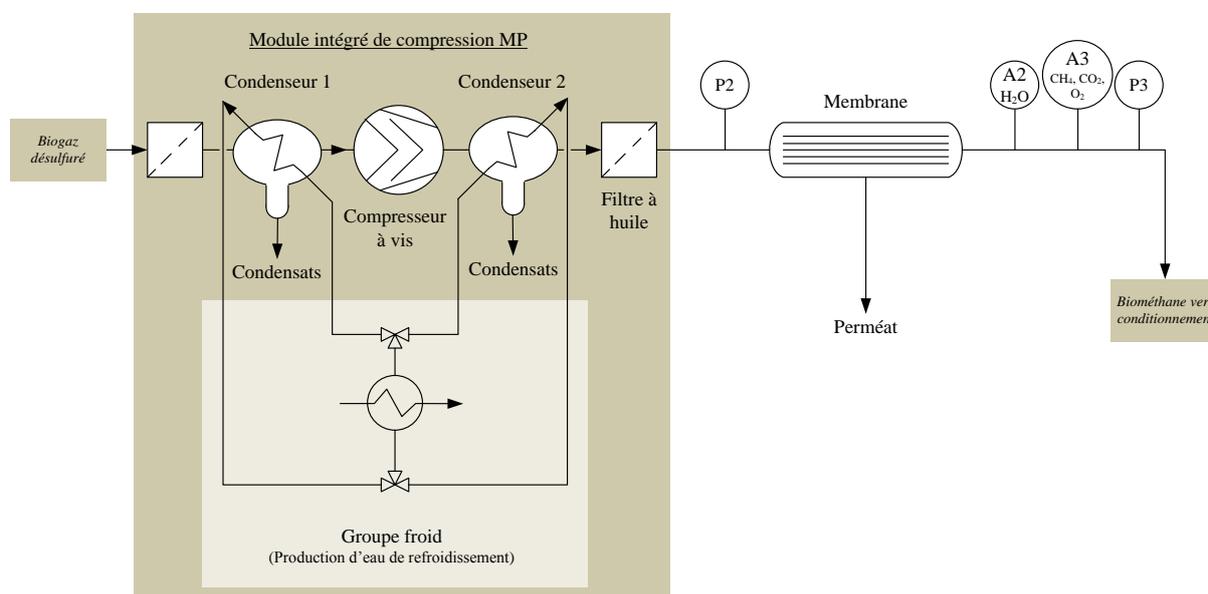


Figure 69. Synoptique de l'opération d'enrichissement sur la filière de production de bio-GNV

3.3. Conditionnement du biométhane en bio-GNV

Le conditionnement du biométhane en bio-GNV se composerait de l'étape d'odorisation et de compression.

3.3.1 L'odorisation

L'odorisation du biométhane au THT, pour TétrahydroThiophène, est une mesure de sécurité. Le biométhane n'ayant pas d'odeur, l'ajout de cet agent odorant permet la détection rapide de fuite et ainsi de protéger les utilisateurs de l'unité et des véhicules. La spécification sur le biométhane donnée par GrDF pour l'injection sur le réseau fait état d'une concentration devant être comprise entre 15 et 40 mg/Nm^3 (Spécifications techniques en Annexe 1).

Ramené au cas du GAEC, cela correspondrait à l'injection de 0,013 L/h de THT soit une consommation de 0,062 L/plein ou 21,5 L/an.

La réalisation de cette injection pourrait être réalisée à l'aide d'une pompe doseuse.

3.3.2 La compression HP

L'étape de compression HP (Haute Pression) permet de convertir le biométhane produit en bio-GNV. Elle peut être réalisée :

- ▶ par des stations à remplissage rapide : le biométhane est comprimé à 250 bars ou plus et est stocké en bouteilles. Le réservoir d'un véhicule léger est rempli en quelques minutes (environ 5 min) ;
- ▶ par des stations à remplissage lent : le gaz est comprimé à 200 bars et est directement envoyé dans le réservoir du véhicule. Ce type de station permet de faire un plein de 80 L en quelques heures (1 à 10 h).

Dans une logique de limitation des coûts d'investissements et d'exploitations, il a été décidé de considérer une solution de compression sans stockage à 200 bars pour un remplissage direct du réservoir des véhicules. La société GNDrive, spécialisée dans la distribution de compresseurs destinés au GNV, propose trois systèmes de compresseur sans stockage dont les débits de 1,5, 3,4 et 13,6 m³/h permettent respectivement de faire un plein en environ 10, 5 et 1 h (Tableau 27). Cependant, avec un investissement élevé à 18 000 €HT, la station la plus rapide, Stationgaz 4 ®, a été écartée. Etant donné que les deux autres présentent peu de différence de coût, la Stationgaz 2 ® a été sélectionnée. L'unité pourrait ainsi produire au maximum 4 pleins par jour. (Annexe 11)

Il est à noter que la pression d'alimentation de cette station de compression HP doit être de 1,017 bars. Cela signifie qu'une opération de détente entre la sortie de la membrane (8 bars) et la compression HP devrait être prévue.

Tableau 27. Les stations de compression GNV distribuées par GNDrive

Modèle	Débit d'admission à 21°C et 17 mbars	Temps de remplissage (80 L)	Coût d'investissement
Stationgaz 1 ®	1,5 m ³ /h	10 h	3 000 €HT
Stationgaz 2 ®	3,4 m ³ /h	5 h	5 000 €HT
Stationgaz 4 ®	13,6 m ³ /h	1 h	18 000 €HT

3.4. Bilan technique sur la filière de production de bio-GNV

Au bilan, la filière de production de bio-GNV à l'échelle individuelle se composerait de (Figure 70) :

- ▶ une colonne de désulfuration de 930 mm de haut pour un diamètre de 300 mm soit un volume utile de 60 L. Chargée de 117 kg de laitiers BOF, la durée de vie du matériau serait de 313 pleins pour un biogaz à 100 ppmv d'H₂S ;
- ▶ un module de compression MP (moyenne pression) comprenant un filtre à particule, deux échangeurs de chaleur de déshydratation primaire avec groupe froid, un compresseur à vis lubrifiée et un filtre à huile ;
- ▶ une membrane suivie d'un détendeur ;
- ▶ une pompe doseuse pour injection et mélange de THT ;
- ▶ un compresseur HP avec tuyaux de ravitaillement vers le réservoir du véhicule.

La circulation du gaz dans le système serait principalement assurée par les deux compresseurs qui devront être réglé en conséquence.

En terme de sécurité, la filière de production de bio-GNV pourrait potentiellement représenter un risque de formation d'atmosphère explosive dite ATEX en raison de la présence d'un gaz combustible (le méthane) et d'un comburant (l'oxygène de l'air). Afin de s'en prémunir, il est indispensable que la teneur volumique en méthane dans l'air v_{CH_4/O_2} , reste en dehors de son intervalle d'explosivité. Il est défini par sa LIE (Limite Inférieure d'Explosivité) et LSE (Limite Supérieure d'Explosivité) respectivement égale à 4,4% et 17%. Ainsi, la teneur en méthane d'au moins 50% ne présenterait pas de risque de formation d'ATEX au sein du procédé bien que le biogaz contiendrait de l'oxygène. En revanche, toute fuite sur la filière pourrait présenter ce risque par dilution dans l'air ambiant. Afin d'éviter la formation d'ATEX, le procédé tout entier pourrait être placé sous ventilation mécanique forcée permettant d'assurer une dilution immédiate des éventuelles fuites de méthane pour passer sous la LIE. Lors du démarrage de l'installation, un inertage préalable à l'azote pourrait également être réalisé afin d'éliminer l'air présent dans le procédé.

Des analyses de compositions chimiques en continu seront à prévoir à différents points de la filière :

- ▶ une analyse de la concentration en H₂S serait réalisée en sortie de la colonne de

désulfuration (A1 sur la Figure 70) ;

- ▶ en aval de la membrane un hygromètre et un analyseur de biogaz en ligne permettraient de connaître les teneurs en H_2O , CH_4 , CO_2 et O_2 avant (A2 et A3 sur la Figure 70) ;

Le suivi de la pression serait réalisé en quatre points : P1 en sortie de désulfuration, P2 et P3 en amont et aval de la membrane et P4 après détente. Des organes de types soupape et clapets anti-retour pourrait également être ajoutés en cas de surpression ou de dépression.

Enfin, la partie automatisation serait réduite à son minimum avec une procédure d'arrêt unique stoppant les deux modules de compression MP et HP et fermant une électrovanne en entrée de la filière. Cette procédure se déclencherait lorsque :

- ▶ le réservoir du véhicule est plein (information renvoyé par le module de compression HP) ;
- ▶ une des analyses de la composition du gaz est non conforme (présence d' H_2S , d'eau et/ou une teneur en CH_4 trop faible) ;
- ▶ un problème de pression est constaté.

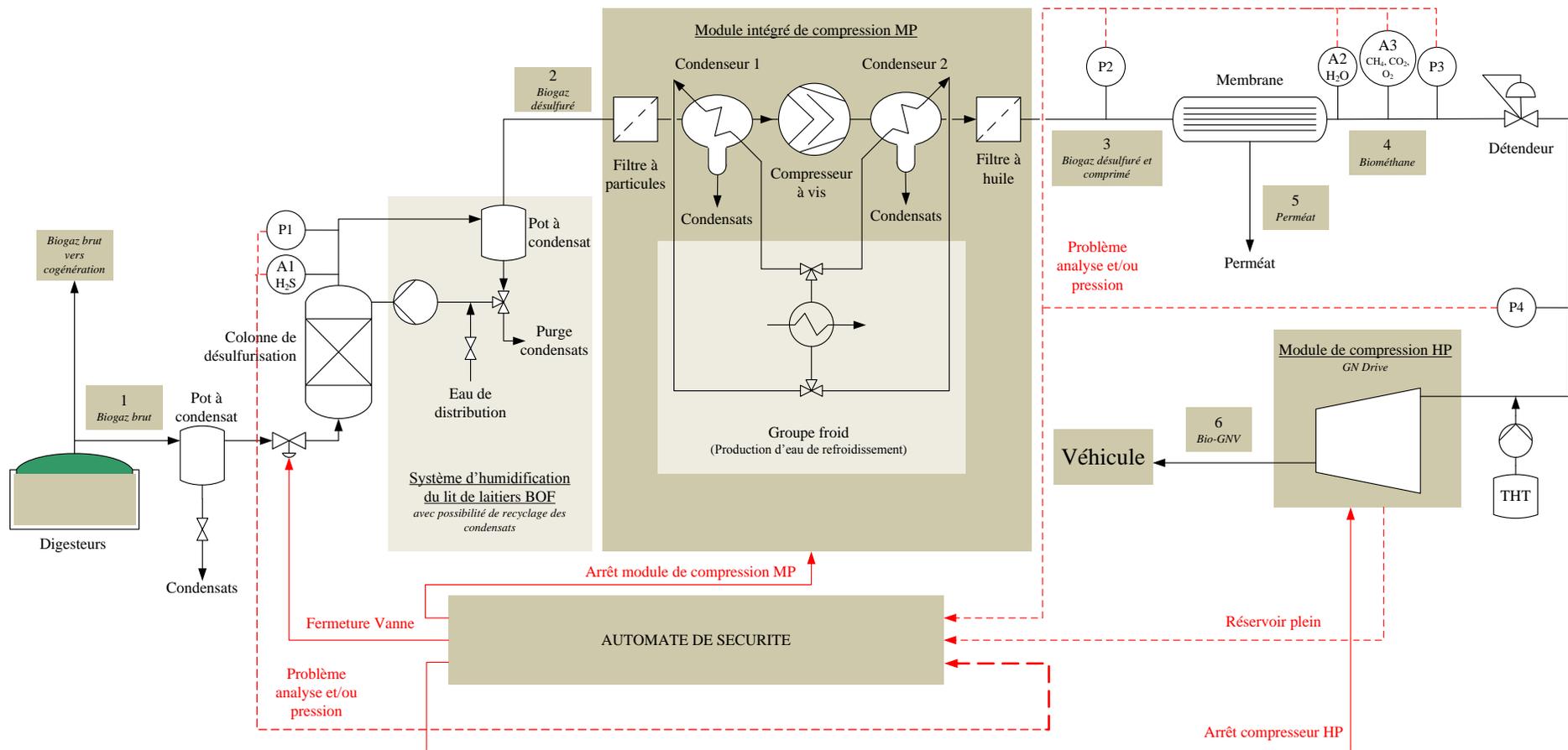


Figure 70. Configuration de la filière complète de production de bio-GNV

Tableau 28. Bilan matière sur l'enrichissement en méthane (déshydratation, compression et membrane)

Courants	1 <i>Biogaz Brut</i>	2 <i>Biogaz désulfuré</i>	3 <i>Biogaz désulfuré et comprimé</i>	4 <i>Biométhane</i>	5 <i>Perméat</i>	6 <i>Bio-GNV</i>
Débit total	5,58 Nm ³ /h	5,58 Nm ³ /h	5,48 Nm ³ /h	3,17 Nm ³ /h	2,32 Nm ³ /h	3,17 Nm ³ /h
	28,8 Nm ³ /plein	28,8 Nm ³ /plein	28,3 Nm ³ /plein	16,4 Nm ³ /plein	12,0 Nm ³ /plein	16,6 L/h à 208 bars
Composition volumique						
CH₄ (%)	60,0	60,0	60,9	95,0	14,4	95,0
CO₂ (%)	33,3	33,3	33,8	4,95	73,3	4,95
H₂S (ppmv)	100	0	0	0	0	0
H₂O (mg/Nm³)	50 000 *	6 000 – 12 000 *	700 *	< 1	-	< 1
N₂ (%)	4	4	4	0,04	9,6	0,04
O₂ (%)	1	1	1	0,01	2,4	0,01
Pression	1 bar	1 bar	10 bars	8 bars	8 bars	208 bars

* Données calculées à partir de la corrélation de Gergwater (Annexe 3)

** Le bilan matière sur les membranes a été réalisé avec des pertes en méthane dans le perméat estimées à 10%

4. Bilan et analyse économiques de la filière de production de bio-GNV

Le bilan économique sur la filière développé a été réalisé en trois temps. Le premier a consisté en l'évaluation des investissements par postes sur la base de devis et d'estimations. Le second a porté sur le chiffrage des produits et des charges pour en dégager le flux de trésorerie de l'unité pour la consommation de 4 pleins/semaines. Afin de mettre en évidence l'impact de la consommation en bio-GNV sur la rentabilité du projet, le flux de trésorerie a également été calculé dans le cas maximal où la consommation de bio-GNV est de 4 pleins/jour. Enfin, quatre indicateurs économiques et financiers ont été calculés pour mettre en évidence la rentabilité de deux scénarios. Le premier scénario a consisté en l'ajustement de l'investissement et du taux de subvention pour rentabiliser un projet consommant 4 pleins/semaine. Le deuxième scénario a été réalisé par l'ajustement de la consommation en bio-GNV de 4 pleins/semaine à 4 pleins/jour.

4.1. Les investissements

L'unité présentée ici étant au stade expérimental, les investissements présentés se basent à la fois sur des devis et sur des estimations réalisées avec l'aide des techniciens du laboratoire (identifiées par un astérisque). L'investissement total s'élève alors à 93 200 €. Notons que cet investissement est fixe quelle que soit la quantité de bio-GNV produite dans la limite de 4 pleins par jour. Il est donc dans l'intérêt du producteur d'avoir des besoins élevés.

Tableau 29. Bilan des investissements de la filière de production de bio-GNV au GAEC

Postes		Coût (€HT)	
	Désulfuration aux laitiers BOF	1 000 €	
	Compresseur MP (déshydratation primaire et filtre à particules compris)	37 000 €	
Procédés	Membrane	3 500 €	
	Odorisation THT (pompe doseuse)	1 000 €* [*]	
	Compresseur HP	6 000 €	
	Tuyauterie générale	1 000 €* [*]	
Sécurité et contrôle	Organes (vannes/soupapes/clapets)	2 000 €* [*]	
	Analyseurs chimiques	H ₂ S	2 500 €
		CH ₄ , CO ₂ et O ₂	9 100 €
		H ₂ O	2 600 €
	Capteurs (Pression, température)	4 000 €* [*]	

Automatisation	5 000 € *
Conversion véhicule diesel/GNV (4 500 €/véhicule)	9 000 €
Etude / Ingénierie	9 500 €
TOTAL	93 200 €

* Coûts d'investissement estimés avec l'aide des techniciens du laboratoire de l'EMN

4.2. Flux de trésorerie : les produits et les charges

Le flux de trésorerie se définit comme la différence entre les produits et les charges annuelles qui dépendent principalement du volume de bio-GNV valorisé.

Les produits dégagés par une telle unité correspondraient aux économies en carburant. Considérant le cas d'étude, la consommation de 4 pleins de bio-GNV par semaine se substituant au gazole se traduirait par l'économie de 61 L_{gazole}/semaine à 1,3€/L soit 4 140 €/an. Dans le cas extrême de consommation de 4 pleins par jours, les produits augmenteraient proportionnellement à la consommation (7 fois plus) et passeraient alors à 28 950 €/an.

A l'inverse, la diminution de la production de bio-GNV entrainerait une baisse des charges annuelles de 4 725 à 670 €/an. Ce résultat est dû au fait que les besoins en consommables (matériaux, THT et électricité) diminuent avec le volume de biogaz à traiter.

Ainsi, le flux de trésorerie passerait de 4 550 €/an avec la consommation de 4 pleins/semaine à 31 815 €/an avec la consommation de 4 pleins/jour.

Tableau 30. Bilan des charges et produits de la filière de production de bio-GNV au GAEC

Postes	Coût (€HT/an)		
	4 pleins / semaine	4 pleins / jour	
Consommables	Matériau pour désulfuration	< 2	10
	Odorisant THT	10	70
	Consommation électrique	610	4 280
Taxes et impôts (1% des produits)	50	365	
Total des charges	670 €/an	4 725 €/an	
Total des produits	4 140 €/an	28 950 €/an	
Flux de trésorerie	3 480 €/an	24 225 €/an	

4.3. Indicateurs économique et financier

L'analyse économique d'un projet peut se faire à l'aide de différents indicateurs économiques et financiers tels que :

- ▶ la VAN ou Valeur Actuelle Nette : elle donne une indication sur la rentabilité du projet sur sa durée complète. Cette durée a été prise égale à 15 ans conformément à la durée de vie classiquement considérée pour un projet de méthanisation agricole). La VAN permet de quantifier le gain net réalisé par le ou les investisseurs. Elle doit être au minimum positive pour considérer un projet comme rentable ;

$$VAN = \sum_{p=0}^N FT_p (1+t)^{-p} - I + VR \quad \text{éq. 104}$$

Où FT_p représente le flux de trésorerie (Produits - Charges) de l'année p , N représente la durée totale du projet, t représente le taux d'actualisation pris égal à 2%/an et VR représente la valeur résiduelle de l'unité considérée comme nulle.

- ▶ le TRB ou Temps de Retour Brut : il s'agit du nombre d'années nécessaires pour rentabiliser l'investissement initial. Ainsi, le TRB ne doit jamais excéder la durée de vie totale du projet (15 ans) et doit être le plus faible possible ;
- ▶ l'indice de profitabilité : il est défini comme le rapport entre la VAN (éq. 104) et l'investissement initial et donne une information sur le gain réalisé par les investisseurs. Il doit être supérieur à 0,3 pour laisser une marge de manœuvre financière permettant de couvrir les risques éventuels. A titre d'exemple, un indice de profitabilité de 0,5 signifie que le projet permettrait de rapporter au total 0,5 € par euro investi ;
- ▶ le coût de revient C exprimé en €/L_{équivalent gazole} permet de comparer le coût de revient du bio-GNV par rapport au prix du litre de gazole. Il a été calculé comme la somme des charges fixes unitaires et des charges variables unitaires (éq. 105). Les charges fixes unitaires sont définies comme l'investissement ramené en année par litres de gazole économisés alors que les charges variables unitaires correspondent aux charges d'exploitation (Tableau 30) par litres de gazole économisés.

$$C = \text{Charges}_{\text{fixes}}^{\text{unitaires}} + \text{Charges}_{\text{variables}}^{\text{unitaires}} = \frac{I/N}{V_{\text{gazole_économisé}}} + \frac{\text{Charges}_{\text{variables}}}{V_{\text{gazole_économisé}}} \quad \text{éq. 105}$$

Le calcul de ces quatre indicateurs pour l'investissement total de 96 700 € calculé plus haut a permis de mettre en évidence l'absence de rentabilité économique pour un projet non subventionné ayant vocation à produire seulement 4 pleins par semaine (Tableau 31). Même l'attribution du plus haut taux de subvention possible ne suffirait pas à conduire à la rentabilité.

Deux scénarios ont alors été imaginés pour déterminer les conditions favorables à la réalisation d'un tel projet.

Scenario 1 : Ajustement de l'investissement total et/ou du taux de subventions

Des simulations économiques ont alors été réalisées sur des investissements plus faible afin d'évaluer l'investissement conduisant à la rentabilité. Deux cas d'investissement limites ont été dégagés :

- ▶ Investissement limite hors subventions : 40 000 €. Cela constituerait l'investissement maximal pour assurer une rentabilité minimum en l'absence de subvention. Avec 40% de subventions, ce cas deviendrait cependant rentable.
- ▶ Investissement limite avec 40% de subventions : 55 000 €. Cela représenterait l'investissement maximum possible pour assurer des indicateurs favorables à la réalisation du projet tel qu'un indice de profitabilité de 0,3.

Cependant, ces investissements représenteraient respectivement une diminution de 57% et 41% de l'investissement initial calculé de 93 200€. Atteindre ces investissements semble donc peut réaliste.

Tableau 31. Indicateurs économiques en fonction de l'investissement et du taux de subvention

Investissement initial	93 200 €		40 000 €		55 000 €
	0%	40%	0%	40%	40%
Subventions					
VAN (€)	-50 000	-12 400	4 000	19 600	10 600
TRB (en année)	46,8	28,1	14,3	8,6	12,8
Indice de profitabilité	-0,5	-0,2	0,1	0,8	0,3
Coût de revient (€/Léquivalent gazole)	2,16	1,38	1,05	0,71	0,9

Scenario 2 : Ajustement de la consommation en bio-GNV

D'autres voies d'amélioration de la rentabilité doivent être trouvées telles que l'augmentation de la consommation en bio-GNV. Des simulations économiques ont donc été réalisées pour

différentes consommations (Tableau 32). Elles ont alors mis en évidence une limite de rentabilité avec la consommation de 9 pleins par semaine (1,28 pleins/jour). Ce cas présenterait un TRB égal à la durée de vie du projet et un indice de profitabilité nul. En revanche, si l'on considère le cas maximal de 4 pleins par jours, la rentabilité deviendrait évidente avec un TRB très faible de 4,2 ans et au coût de revient du bio-GNV de seulement 0,49 €/L_{équivalent gazole}. La consommation de 2 pleins par jour semble toutefois être suffisante pour assurer la rentabilité du projet.

Tableau 32. Indicateurs économiques en fonction de la consommation de bio-GNV

Consommation de bio-GNV	4 pleins / semaine	9 pleins / semaine	2 pleins / jour	4 pleins / jour
VAN (€)	-50 000	5 000	59 000	212 000
TRB (en année)	46,8	14,9	8,9	4,2
Indice de profitabilité	-0,5	0,1	0,6	2,3
Coût de revient (€/L _{équivalent gazole})	2,16	1,08	0,77	0,49

La faisabilité économique de la filière de production de bio-GNV à l'échelle individuelle semble donc être contrainte à la fois par l'investissement initial couplé à un taux de subventions important et par le niveau de consommation de bio-GNV. Ainsi, ce projet pourrait voir le jour au GAEC du Bois Joly à condition qu'un compromis entre ces trois conditions soit trouvé.

5. Conclusion sur la faisabilité technico-économique

Du point de vue technique, la production de bio-GNV à partir de biogaz agricole du GAEC du Bois Joly est faisable en trois étapes :

- ▶ la désulfuration dans une colonne de 100 L avec un diamètre de 300 mm contenant 195 kg de laitiers BOF pour une durée de vie de 312 pleins ;
- ▶ l'enrichissement dans deux membranes en série après déshydratation préliminaire et compression à 10 bars ;
- ▶ le conditionnement comprenant l'odorisation et la compression HP à 200 bars.

La problématique principale de ce cas d'étude réside cependant dans son économie bien que des solutions à faibles coûts d'investissement et d'exploitation telles que l'utilisation de laitiers BOF ou de membrane aient été identifiées. En effet, le calcul des indicateurs

économiques et financiers ont montré une rentabilité limitée par l'investissement total, le taux de subventions et la quantité de bio-GNV valorisée. Un compromis entre ces trois paramètres doit donc être fait. En effet, la réduction de l'investissement à 40 000 €, l'attribution de 40% de subventions ou la consommation de 9 pleins par semaines constituent des cas limites à la fois hypothétiques et peu réalistes.

Le compromis proposé consisterait en l'augmentation de la consommation de 2 pleins/semaine faisant passer la consommation hebdomadaire de 4 à 6 pleins/semaines. Il est également vraisemblable que l'investissement total puisse être diminué de 20 % pour atteindre 75 000€. Par exemple, diviser par deux l'investissement lié à la compression HP, représentant actuellement 40% de l'investissement total, permettrait d'atteindre cet objectif. Un taux de subventions de 30 % pourrait également être accordé à un tel projet. Dans ce cas, la VAN serait de 13 000 € pour un TRB de 13 ans et un indice de profitabilité de 0,2. Le coût de revient du bio-GNV en équivalent gazole obtenu de 0,94 €/L_{équivalent_gazole} serait inférieur au coût actuel du litre de gazole (1,3 €/L).

Tableau 33. Indicateurs économiques en conditions favorables à la rentabilité du projet

Investissement initial	75 000 €		
Consommation	6 pleins /semaine		
Subventions	0%	20%	30%
VAN (€)	-10 000	5 000	13 000
TRB (en année)	18,9	15	13
Indice de profitabilité	-0,1	0,1	0,2
Coût de revient (€/L_{équivalent_gazole})	1,26	1,05	0,94

Conclusion Générale

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de ce doctorat ont eu pour but de répondre à un besoin concret du monde agricole. Avec l'essor de la méthanisation à l'échelle de la France, de nombreux agriculteurs sont à ce jour équipés de méthaniseurs et valorisent le biogaz produit en cogénération. Cependant, l'expérience acquise combinée à un dimensionnement initial pessimiste conduit à des installations aux rendements énergétiques limités. C'est le cas du GAEC du Bois Joly qui, après quatre années d'exploitation, présente un rendement de l'ordre de 65%. L'objectif de ces recherches a alors été d'identifier et développer une filière de traitement du biogaz en bio-GNV pour valoriser ce biogaz supplémentaire en carburant. Bien que les technologies proposées soient variées sur le marché du traitement du biogaz, la problématique économique s'est rapidement posée à l'échelle de cette exploitation. Ses travaux ont alors été orientés vers la conception d'une filière de traitement complète du biogaz pour produire du bio-GNV de façon rentable à l'échelle individuelle, comprenant principalement la désulfuration et l'enrichissement. Le bilan technologique de la littérature a alors permis d'identifier la possibilité de capter le CO_2 au sein d'un solide par carbonatation avec du calcium et l' H_2S par sulfuration du fer. A la fois riche en fer et en calcium, les laitiers sidérurgiques de type BOF ont alors été étudiés pour évaluer leur potentiel de traitement vis-à-vis du CO_2 et d' H_2S . Dans les deux cas, la démarche expérimentale s'est composée de :

- ▶ une étude en réacteurs statiques permettant la modélisation cinétique de la réaction conduisant à l'identification du mécanisme réactionnel. Cette étape a compris une pré-étude paramétrique conduisant la définition des conditions opératoires de référence pour la suivante ;
- ▶ une étude en colonne dynamique permettant d'établir les capacités de capture du CO_2 et d' H_2S par les matériaux testés en conditions contrôlées en laboratoire. Suivi d'une étude paramétrique, les capacités de capture optimales ont été approchées.

* * *

La faisabilité de mettre en œuvre la carbonatation accélérée en lit fixe pour la réalisation de l'étape d'enrichissement du biogaz a été étudiée en réacteurs statiques puis en colonne dynamique.

En réacteur statique, la modélisation de la cinétique de réaction a permis de dégager des hypothèses sur le mécanisme réactionnel. Il semble en effet que, dans les conditions testées, la réaction soit cinétiquement limitée par la phase de dissolution et diffusion du CO_2 de la phase gaz vers le milieu réactionnel. Ce résultat tend à confirmer le modèle réactionnel à cœur rétrécissant en deux temps. Le calcium et le magnésium surfacique directement disponible pour la réaction sont rapidement carbonatés par le CO_2 dissous. Conduisant à l'accumulation de carbonate à la surface des particules de laitiers, la diffusion du CO_2 vers les oxydes métalliques au cœur devient plus difficile ce qui ralentit la cinétique de carbonatation. Puis, la pré-étude paramétrique a permis de mettre en évidence les conditions favorables à la réaction de carbonatation telles que l'importance de la granulométrie et du taux d'humidification. La capacité de capture maximale a alors été obtenue avec des laitiers BOF de granulométrie inférieure à 1 mm, un taux d'humidification L/S compris entre 0,05 et 0,2 L/kg.

Suite aux résultats en réacteurs statique, des essais en colonne dynamique ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de capture des laitiers BOF en continu. Mais face aux faibles performances de capture du CO_2 par les laitiers BOF, une comparaison avec la chaux a été réalisée. Il en est ressorti que les meilleures performances de capture de la chaux étaient à la fois dues à la forte teneur en calcium mais également à la disponibilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ainsi, le rendement de capture du CO_2 par les BOF qui contiennent 4,4% de MgO et 49,5% de CaO dont 4,5 % sous forme de chaux libre a été de 10,1% contre 43,6% pour la chaux qui contient 88% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'étude paramétrique sur la chaux a ensuite permis de déterminer les conditions opératoires optimales. Il a ainsi été observé que le taux d'humidification et le mode d'humidification avait un effet déterminant sur les performances de capture du CO_2 . Il a été montré que la mise en œuvre d'un taux d'humidification à 0,2 L/kg dans un système dédié à l'homogénéisation de l'humidification permettrait de maximiser le rendement de capture du CO_2 à 5% et total par la chaux en dynamique (respectivement 50,7 et 81,4%). Dans ces conditions optimales, il a été évalué qu'un kilogramme de chaux en lit fixe permettait de capter au mieux 265,4 g de CO_2 avant que la teneur en CO_2 en sortie de la colonne n'atteigne la valeur seuil de 5%_{vol.}.

Une augmentation des rendements de capture a également été observée lorsque la concentration en CO₂ en entrée de la colonne diminuait. Deux approches de procédés pourraient alors découler de ce résultat. La première pourrait consister en la mise en place de colonne en cascade ce qui permettrait d'augmenter les performances de capture du CO₂ par la chaux. La seconde approche pourrait se baser sur la mise en œuvre de colonne en parallèle chacune dimensionnée pour capter des gammes de concentration en CO₂ différentes. Ainsi une mesure de la teneur en CO₂ en entrée permettrait d'orienter le débit de gaz vers la colonne adaptée. L'étude de ces deux configurations serait très intéressante en phase d'optimisation du rendement de capture du CO₂ par la chaux.

* * *

La sulfuration du fer pour la réalisation de l'étape de désulfuration du biogaz a été étudiée au laboratoire, en réacteur statique et en colonne dynamique, puis en conditions réelles.

Les résultats au laboratoire ont tout d'abords permis de mettre en évidence la faisabilité de la capture d'H₂S par les BOF humidifiés en lit fixe à hauteur de $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 119,5 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$. La modélisation de la cinétique a ensuite conduit à l'identification d'une cinétique du troisième ordre vis-à-vis du fer. Cette expression de la cinétique semble traduire un mécanisme limité par l'étape de solubilisation du fer dans la phase aqueuse. Il a alors été considéré que le mécanisme de sulfuration du fer des laitiers BOF par H₂S était surfacique et que l'interface solide-eau constituait le milieu réactionnel. L'étude du taux d'humidification L/S a ensuite permis de constater que l'augmentation du taux d'humidification permettait l'accélération de la cinétique de capture d'H₂S après 6 h de temps de contact. Avec un taux maximal L/S de 0,35 L/kg, la capacité de capture en réacteur statique obtenue a été optimale avec $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 142 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$.

Les essais menés en dynamique ont permis de montrer que le respect de la spécification technique sur une concentration en H₂S à 3,3 ppmv dans le bio-GNV pouvait être assuré par les laitiers BOF. Les effets de la granulométrie, du taux d'humidification, du temps de séjour et du sens de circulation du gaz ont été étudiés. Avec des laitiers BOF de granulométrie inférieur à 1 mm et un taux L/S maximal de 0,35 L/kg, la capacité de capture maximale d'H₂S obtenue a été de $C_{H_2S/BOF}^{batch} = 7,0 + 1,0 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{BOF}$ à la valeur seuil de 3,3 ppmv.

Les essais en conditions réelles ont consisté en la mise en place d'une colonne pilote avec suivi des concentrations en H₂S en entrée et en sortie du lit de laitiers BOF. La première

observation a concerné la bonne réponse des laitiers face à la forte variabilité en H₂S en entrée assurant un taux de capture moyen de $\tau_{H_2S} = 74 + 20\%$ quelque soit les conditions d'entrée. Cependant, la spécification à 3,3 ppmv d'H₂S en sortie de la colonne n'a pas été respectée lorsque la concentration en H₂S en entrée était trop importante. Ce résultat a été justifié par un temps de séjour dans le lit de matériaux insuffisant pour assurer l'amortissement des pics. Lors de cette campagne sur site, les laitiers BOF ont permis la capture de 11,7 g_{H2S}/kg_{BOF}.

* * *

Les résultats expérimentaux ont enfin permis la conception de la filière complète de production de bio-GNV et son évaluation économique. Conformément aux résultats sur site prouvant la faisabilité d'utiliser des laitiers BOF pour désulfurer le biogaz, une colonne de désulfuration a été dimensionnée afin de répondre aux besoins en carburant de l'exploitation agricole du cas d'études. Avec un diamètre de 300 mm pour un volume utile de 60 L, la colonne dimensionnée permettrait d'assurer la production de 313 pleins soit une durée de vie du matériau de 1,5 ans à raison de la consommation de 4 pleins par semaine.

Concernant l'étape d'enrichissement, les performances de capture de la chaux ainsi que les nombreuses contraintes techniques ont conduit à la conclusion que la carbonatation accélérée n'était pas viable pour la production de bio-GNV à l'échelle individuelle. La solution membranaire a alors été sélectionnée pour la séparation CH₄/CO₂. Fonctionnant à 10 bars, un module de compression MP (moyenne pression) a été inclus dans la filière comprenant un filtre à particule, deux échangeurs de chaleur de déshydratation primaire avec groupe froid, un compresseur à vis lubrifiée et un filtre à huile. Enfin, le conditionnement du bio-GNV serait assuré par l'odorisation au THT et la compression à 200 bars du gaz.

L'évaluation économique sur la filière complète a conduit à un investissement estimé à 93 200 € pour un système ayant une production maximale de 4 pleins par jour. Les flux de trésorerie associés ont également été évalués et il a été montré que ceux-ci dépendaient exclusivement de la consommation en carburant. Plus la consommation est importante, plus le chiffre d'affaire est intéressant. Une analyse économique a alors été réalisée sur la base d'indicateurs économiques et financiers. Il en est ressorti qu'en l'état du projet avec un investissement de 93 200 €, sans subventions et une consommation de 4 pleins par semaines, la rentabilité du projet n'était pas possible. Deux scénarios ont alors été imaginés afin de tendre vers une rentabilité. Le premier consistant en l'ajustement du l'investissement et des taux de subventions a permis de constater que l'investissement devait être réduit d'au moins

43% ce qui a été jugé peu réaliste. Le second scénario a porté sur l'ajustement de la consommation en carburant ce qui a permis de dégager un début de rentabilité à partir de la consommation de 9 pleins par semaine. Enfin, un compromis réaliste entre ces deux scénarios a été proposé consistant en l'abaissement de l'investissement de 20 % pour atteindre 75 000 € couplé à des subventions à hauteur de 30% et une augmentation de la consommation en carburant de 4 à 6 pleins par semaines. L'augmentation de la consommation pourrait en effet être mise en place par la mutualisation de l'investissement avec un autre producteur de biogaz ayant des besoins en carburant.

* * *

Bien qu'inadapté à la problématique bio-GNV de ces travaux, les résultats sur la carbonatation accélérée du CO₂ sur les laitiers pourrait toutefois trouver un intérêt dans d'autres domaines tels que la capture du CO₂ atmosphérique. Les sites de productions de laitiers sidérurgiques pourraient ainsi mettre en place en interne des filtres sur les fumées de combustion permettant conjointement l'abattement du CO₂ et la stabilisation volumique des laitiers BOF. Dans ce cas, des recherches axées sur la mise en œuvre d'un tel système pourraient constituer une suite intéressante à ces travaux.

Concernant la désulfuration par sulfuration du fer, les résultats très prometteurs obtenus au laboratoire puis en conditions réelles pourraient être optimisés par l'étude de l'abattement de l'H₂S en période de forte concentration en entrée. Il est à noter également que les domaines d'applications de la sulfuration des laitiers BOF par H₂S ne se limitent pas au traitement du biogaz. Les performances de capture d'H₂S par les laitiers établies au laboratoire peuvent tout à fait s'appliquer au traitement de ce gaz en général.

Enfin, la conception de la filière complète pourrait conduire à la construction d'un démonstrateur à l'échelle réelle, à son suivi et à son industrialisation après validation. Cette unité serait alors la première sur le marché à permettre de produire de façon rentable un maximum de 4 pleins par jours de bio-GNV. Elle s'adresserait aussi bien aux agriculteurs méthaniseurs qu'aux unités de méthanisation territoriale en complément d'une valorisation du biogaz par combustion dont les besoins en carburant sont limités. Une solution mobile pourrait également être imaginée ce qui permettrait la mutualisation de l'investissement à plusieurs producteurs de biogaz tout en augmentant la consommation en carburant.

Références bibliographiques

AGRESTE. 2012. L'agriculture, la forêt et les industries agroalimentaires.

AL SEADI, T. 2008. *Biogas Handbook*, University of Southern Denmark Esbjerg.

AMON, T., AMON, B., KRYVORUCHKO, V., ZOLLITSCH, W., MAYER, K. and GRUBER, L. 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 118, 173-182.

ARICKX, S., VAN GERVEN, T. and VANDECASTEELE, C. 2006. Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 235-243.

ASAOKA, S., HAYAKAWA, S., KIM, K.-H., TAKEDA, K., KATAYAMA, M. and YAMAMOTO, T. 2012. Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, 284-290.

ASAOKA, S., OKAMURA, H., MORISAWA, R., MURAKAMI, H., FUKUSHI, K., OKAJIMA, T., KATAYAMA, M., INADA, Y., YOGI, C. and OHTA, T. 2013. Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag. *Chemical Engineering Journal*, 228, 843-849.

ASAOKA, S., YAMAMOTO, T. and HAYAKAWA, S. 2009a. Removal of hydrogen sulfide using granulated coal ash. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 32 pages.

ASAOKA, S., YAMAMOTO, T., KONDO, S. and HAYAKAWA, S. 2009b. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. *Bioresource Technology*, 100, 4127-4132.

BACIOCCHI, R., COSTA, G., DI BARTOLOMEO, E., POLETTINI, A. and POMI, R. 2009a. The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29, 2994-3003.

BACIOCCHI, R., COSTA, G., POLETTINI, A. and POMI, R. 2009b. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia*, 1, 4859-4866.

- BACK, M., BAUER, M., STANJEK, H. and PEIFFER, S. 2011. Sequestration of CO₂ after reaction with alkaline earth metal oxides CaO and MgO. *Applied Geochemistry*, 26, 1097-1107.
- BELHADJ, E., DILIBERTO, C. and LECOMTE, A. 2012. Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, 34, 34-40.
- BIO-METHANE REGIONS. 2012. Biogas to biomethane : Technical review.
- BONENFANT, D., KHAROUNE, L., SAUVE, S., HAUSLER, R., NIQUETTE, P., MIMEAULT, M. and KHAROUNE, M. 2008. CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7610-7616.
- BONENFANT, D., KHAROUNE, L., SAUVÉ, S., HAUSLER, R., NIQUETTE, P., MIMEAULT, M. and KHAROUNE, M. 2009. Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 20-28.
- BORDELANNE, O., MONTERO, M., BRAVIN, F., PRIEUR-VERNAT, A., OLIVETI-SELMY, O., PIERRE, H., PAPADOPOULOU, M. and MULLER, T. 2011. Biomethane CNG hybrid: A reduction by more than 80% of the greenhouse gases emissions compared to gasoline. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3, 617-624.
- BOULINGUIEZ, B. 2010. Procédé d'adsorption et régénération électrochimique sur textile de carbone activé, un solution pour la problématique des COV des gaz à fort potentiel énergétique. In *Chimie et ingénierie des procédés*, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.
- CASTELLOTE, M. and ANDRADE, C. 2008. Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE. *Cement and Concrete Research*, 38, 1374-1384.
- CENTENO, T. A. and FUERTES, A. B. 1999. Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin. *Journal of Membrane Science*, 160, 201-211.
- CETE, N. P. 1999. Améliorer la valorisation des déchets industriels en BTP, Groupe de travail n°5 (PREDIS).

- CHANG, E. E., CHEN, C.-H., CHEN, Y.-H., PAN, S.-Y. and CHIANG, P.-C. 2011a. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 558-564.
- CHANG, E. E., CHIU, A. C., PAN, S. Y., CHEN, Y. H., TAN, C. S. and CHIANG, P. C. 2013. Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 382-389.
- CHANG, E. E., PAN, S.-Y., CHEN, Y.-H., TAN, C.-S. and CHIANG, P.-C. 2012. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 97-106.
- CHANG, E. E., PAN, S. Y., CHEN, Y. H., CHU, H. W., WANG, C. F. and CHIANG, P. C. 2011b. CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 107-114.
- CHEROSKY, P. and LI, Y. 2013. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. *Biosystems Engineering*, 114, 55-59.
- DE HULLU, J., MAASSEN, J. I. W., VAN MEEL, P. A., SHAZAD, S., VAESSEN, J. M. P., BINI, L. T. and REIJENGA, J. C. C. 2008. Comparing different biogas upgrading techniques (Final report). Eindhoven University of Technology.
- DEUBLEIN, D. and STEINHAUSER, A. 2011. *Biogas from waste and renewable resources : an introduction*, John Wiley & Sons.
- DEWIL, R., APPELS, L., BAEYENS, J., BUCZYNSKA, A. and VAN VAECK, L. 2007. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta*, 74, 14-19.
- DIRKSE, E. H. M. 2007. Biogas upgrading using the DMT TS-PWS technology.
- DOMAS, J. 2011. Où sont passés les laitiers en 2010. In *Laitiers sidérurgiques*, CTPL (Centre Technique et de Promotion des Laitiers).
- DOUCET, F. J. 2010. Effective CO₂ specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. *Minerals Engineering*, 23, 262-269.
- DUMONT, E., ANDRÈS, Y., LE CLOIREC, P. and GAUDIN, F. 2008. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 120-127.

- EDSAL, J. and WYMAN, J. 1958. *Biophysical Chemistry*, vol. I. Academic Press, New York.
- ELONEVA, S. 2010. Reduction of CO₂ emissions by mineral carbonation: steelmaking slags as rawmaterial with a pure calcium carbonate end product.
- EMERY, J. 1982. Slag utilization in pavement construction. *Extending Aggregate Resources, ASTM STP*, 774, 95-118.
- EUROOBSERVER. 2012. Baromètre biogaz.
- EYGLUNENT, B. 1997. *Manuel de thermique, Théorie et pratique (2e édition revue et augmentée)*, Hermes Science Publications.
- FERNÁNDEZ BERTOS, M., SIMONS, S. J. R., HILLS, C. D. and CAREY, P. J. 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 193-205.
- FFA. 2013. (Fédération Française de l'Acier), Statistiques et données économiques. Disponible sur http://www.acier.org/pages/stat/Acier_brut/AB.html.
- GODINI, H. R. and MOWLA, D. 2008. Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 401-409.
- GOLDBERG, P., ZHONG-YING, C., O'CONNOR, W. K. and WALTERS, R. P. 2011. CO₂ mineral sequestration studies in U.S. In *First national conference on carbon sequestration*, Washington, DC.
- GRDF. 2011. Cahier des charges fonctionnel du contrôle des caractéristiques du biogaz injecté (éléments génériques).
- GUIBET, J. C. 2000. Les carburants et la combustion. In *Techniques de l'ingénieur*.
- HAGEN, M., POLMAN, E., JENSEN, J. K., MYKEN, A., JÖNSSON, O. and DAHL, A. 2001. Adding gas from biomass to the gas grid. Swedish gas center.
- HANSEN, T. L., SCHMIDT, J. E., ANGELIDAKI, I., MARCA, E., JANSEN, J. L. C., MOSBÆK, H. and CHRISTENSEN, T. H. 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management*, 24, 393-400.
- HARASIMOWICZ, M., ORLUK, P., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G. and CHMIELEWSKI, A. G. 2007. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 698-702.

- HUIJGEN, W., WITKAMP, G.-J. and COMANS, R. 2004. Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues. In *Proceedings of the GHGT-7 Conference, Vancouver, Canada September*, pp. 5-9.
- HUIJGEN, W. J., WITKAMP, G.-J. and COMANS, R. N. 2005. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology*, 39, 9676-9682.
- HUIJGEN, W. J. J. and COMANS, R. N. J. 2003. *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review*, Energy research Centre of the Netherlands ECN.
- HUYNH, Q., THIEU, V. Q. Q., DINH, T. P. and AKIYOSHI, S. 2011. Removal of hydrogen sulfide (H₂S) from biogas by adsorption method.
- IPTS and JRC. 2008. End of waste criteria : Final report.
- ISHIDA, T. and MAEKAWA, K. 2000. Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory. In *PROCEEDINGS-JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS*, pp. 203-216, DOTOKU GAKKAI.
- JUCKES, L. 2003. The volume stability of modern steelmaking slags. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 112, 177-197.
- KERTAMUS, N. 1976. Removal of H₂S on oxidized iron. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr.:(United States)*, 18.
- KIM, J. K., OH, B. R., CHUN, Y. N. and KIM, S. W. 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102, 328-332.
- KLEIN, J. and HENNING, K.-D. 1984. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons. *Fuel*, 63, 1064-1067.
- KOHL, A. L. and NIELSEN, R. 1997. *Gas Purification*, Fifth Edition.
- KRICH, K., AUGENSTEIN, A., BATMALE, J., BENEMANN, J., RUTLEDGE, B. and SALOUR, D. 2005. Biomethane from dairy waste - A sourcebook for the production and use of renewable natural gaz in California. Chapter 3 : Upgrading dairy biogas to biomethane and other fuels.
- KRISCHAN, J., MAKARUK, A. and HARASEK, M. 2012. Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 49-56.
- LACKNER, K. S., WENDT, C. H., BUTT, D. P., JOYCE JR, E. L. and SHARP, D. H. 1995.

- Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20, 1153-1170.
- LAM, C. H. K., IP, A. W. M., BARFORD, J. P. and MCKAY, G. 2010. Use of incineration MSW ash : A Review. *Sustainability*, 2, 1943-1968.
- LE CLOIREC, P. 2008. CO₂, Dioxyde de carbone. In *Techniques de l'ingénieur*, p. 17.
- LE LEUCH, L. M., SUBRENAT, A. and LE CLOIREC, P. 2003. Hydrogen sulfide adsorption and oxidation onto activated carbon cloths : Applications to odorous gaseous emissions treatments. In *Langmuir*, pp. 10869-10877.
- LI, Y., ZHAO, C., CHEN, H., REN, Q. and DUAN, L. 2011. CO₂ capture efficiency and energy requirement analysis of power plant using modified calcium-based sorbent looping cycle. *Energy*, 36, 1590-1598.
- LIM, M., HAN, G. C., AHN, J. W. and YOU, K. S. 2010. Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO₂) into useful green products by accelerated carbonation technology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 203-228.
- LIU, L., HA, J., HASHIDA, T. and TERAMURA, S. 2001. Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *Journal of materials science letters*, 20, 1791-1794.
- MAILLARD, A. 2012. Détermination du potentiel de développement de l'injection du biométhane en Pays de la Loire.
- MAJER, V., SEDLBAUER, J. and BERGIN, G. 2008. Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO₂ and H₂S over a wide range of temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 272, 65-74.
- MARGARETA, P. 2003. Evaluation of upgrading techniques for biogas. Swedish Gas Center.
- MCKINSEY ZICARI, S. 2013. Removal of hydrogen sulfide from biogaz using cow manure. Cornell University.
- MEDDTL. 2013. (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transport et du Logement), Plan d'action de la France en matière d'efficacité énergétique.
- METEO FRANCE. 2013. Comparaison climat de différentes villes - Météo France.
- METZ, B., DAVIDSON, O., DE CONINCK, H., LOOS, M. and MEYER, L. 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III.

- MIRAOU, M., ZENTAR, R. and ABRIAK, N.-E. 2012. Road material basis in dredged sediment and basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials*, 30, 309-319.
- MOLETTA, R. 2008. La méthanisation. p. 532, Tec&Doc, Lavoisier.
- MOLETTA, R. 2009. *Le traitement des déchets*, Lavoisier.
- MOLETTA, R. 2011. *La méthanisation, 2e éditions*, <http://www.lavoisier.fr/>.
- MOSTBAUER, P., OLIVIERI, T., LOMBARDI, L. and PARADISI, A. 2012. Pilot-scale upgrading of landfill gas and sequestration of CO₂ by MSWI bottom ash. Stockholm, Suède.
- MOTZ, H. and GEISELER, J. 2001. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management*, 21, 285-293.
- NAGY, P., PÁLINKÁS, Z., NAGY, A., BUDAI, B., TÓTH, I. and VASAS, A. 2013. Chemical aspects of hydrogen sulfide measurements in physiological samples. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*.
- NEVEUX, L. 2011. Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S. In *Génie des Procédés*, Ecole des Mines de Saint Etienne.
- PACCHIONI, G. 1993. Physisorbed and chemisorbed CO₂ at surface and step sites of the MgO(100) surface. *Surface Science*, 281, 207-219.
- PAN, S. Y., CHANG, E. E. and CHIANG, P. C. 2012. CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 770-791.
- PELLERANO, M. 2010. Evaluation d'adsorbants pour le captage et le transport du CO₂. Ecole des Mines de Nantes.
- POULTON, S. W., KROM, M. D., RIJN, J. V. and RAISWELL, R. 2002. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. *Water Research*, 36, 825-834.
- RAPOSO, F., DE LA RUBIA, M. A., FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V. and BORJA, R. 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 861-877.

- RECORD. 2009. Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse. pp. n°07-0226/1A.
- RICAURTE ORTEGA, D. 2009. Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz. Université de Nantes.
- ROJAS DEVIA, C. 2013. Biogaz en vue de son utilisation en production d'énergie: séparation des siloxanes et du sulfure d'hydrogène. Ecole des Mines de Nantes.
- ROUSTAN, M. 2004. Absorption en traitement d'air. In *Technique de l'ingénieur*.
- RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M. and VERVAEREN, H. 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1633-1645.
- SAELEE, R., CHUNGSIRIPORN, J., INTAMANEE, J. and BUNYAKAN, C. 2009. Removal of H₂S in biogas from concentrated latex industry with iron (III) chelate in packed column. *Sonklanakarin Journal of Science and Technology*, 31, 195.
- SAHU, R. C., PATEL, R. and RAY, B. C. 2011. Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. *Fuel Processing Technology*, 92, 1587-1592.
- SANTOS, R. M., LING, D., SARVARAMINI, A., GUO, M., ELSEEN, J., LARACHI, F., BEAUDOIN, G., BLANPAIN, B. and VAN GERVEN, T. 2012. Stabilization of basic oxygen furnace slag by hot-stage carbonation treatment. *Chemical Engineering Journal*, 203, 239-250.
- SANTOS, R. M., VAN BOUWEL, J., VANDEVELDE, E., MERTENS, G., ELSEEN, J. and VAN GERVEN, T. 2013. Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 32-45.
- SCHOMAKER, A. H. H. M., BOERBOOM, A. A. M., VISSER, A. and PFEIFER, A. E. 2000. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes : information networks, Technical Summary on Gas Treatment. 31 pages.
- SEREDYCH, M., STRYDOM, C. and BANDOSZ, T. J. 2008. Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. *Waste Management*, 28, 1983-1992.

- STERN, S. A., KRISHNAKUMAR, B., CHARATI, S. G., AMATO, W. S., FRIEDMAN, A. A. and FUESS, D. J. 1998. Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science*, 151, 63-74.
- STOLAROFF, J. K., LOWRY, G. V. and KEITH, D. W. 2005. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, 46, 687-699.
- STREVETT, K. A., VIETH, R. F. and GRASSO, D. 1995. Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: Mechanism and kinetics. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58, 71-79.
- STUMM, W. and MORGAN, J. J. 2012. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, John Wiley & Sons.
- TAKABA, H., KATAGIRI, M., KUBO, M., VETRIVEL, R., BROCKLAWIK, E. and MIYAMOTO, A. 1995. Theoretical studies on the affinity of CO₂ and N₂ molecules to solid surfaces. *Energy Conversion and Management*, 36, 439-442.
- TAKAHASHI, T. and YABUTA, K. 2002. New applications for iron and steelmaking slag. *NKK technical review*, 87, 38-34.
- TIRNOVEANU, D. R. 2004. Etude des propriétés épuratoires des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères et de leur mise en œuvre. institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- TORECI, I., KENNEDY, K. J. and DROSTE, R. L. 2009. Evaluation of continuous mesophilic anaerobic sludge digestion after high temperature microwave pretreatment. *Water Research*, 43, 1273-1284.
- TRUONG, L. V. A. and ABATZOGLOU, N. 2005. A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, 29, 142-151.
- URBAN, W., GIROD, K. and LOHMANN, H. 2007. Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. *Ergebnisse der Markterhebung*, 2008, 2008.
- VIEILLE, L., GOVIN, A. and GROSSEAU, P. 2012. Improvements of calcium oxide based sorbents for multiple CO₂ capture cycles. *Powder Technology*, 228, 319-323.

- VINEL, D. and BOUALLOU, C. 2004. Propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses d'alcanolamines utilisées dans le traitement du gaz. *Scientific Study & Research*, 1, 2.
- WALIGORA, J., BULTEEL, D., DEGRUGILLIERS, P., DAMIDOT, D., POTDEVIN, J. L. and MEASSON, M. 2010. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. *Materials Characterization*, 61, 39-48.
- WANG, C. and PEI, Y. 2012. The removal of hydrogen sulfide in solution by ferric and alum water treatment residuals. *Chemosphere*, 88, 1178-1183.
- WANG, G., WANG, Y. and GAO, Z. 2010. Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 555-560.
- WHEELER, P., JAATINEN, T., LINDBERG, A., LUNDEBERG, S., HOLM-NIELSEN, J. B., WELLINGER, A. and PETTIGREW, A. 2003. Biogas upgrading and utilisation, Task 24 : Energy from biological conversion of organic waste. IEA Energy.
- WU, J. C.-S., SHEEN, J.-D., CHEN, S.-Y. and FAN, Y.-C. 2001. Feasibility of CO₂ fixation via artificial rock weathering. *Industrial & engineering chemistry research*, 40, 3902-3905.
- YAMPOLSKII, Y., PINNEAU, I. and FREEMAN, B. D. 2006. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, John Wiley & sons ltd.
- YANG, L., YU, H., WANG, S., WANG, H. and ZHOU, Q. 2013. Carbon Dioxide Captured from Flue Gas by Modified Ca-based Sorbents in Fixed-bed Reactor at High Temperature. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21, 199-204.
- YILDIRIM, I. Z. and PREZZI, M. 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering*, 2011, 13.
- YU, Y. S., LIU, W. Q., AN, H., YANG, F. S., WANG, G. X., FENG, B., ZHANG, Z. X. and RUDOLPH, V. 2012. Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 510-519.
- ZEEBE, R. E. and WOLF-GLADROW, D. 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*, Access Online via Elsevier.
- ZEMAN, F. 2008. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 203-209.
- ZINGARETTI, D., COSTA, G. and BACIOCCHI, R. 2013. Assessment of the Energy Requirements for CO₂ Storage by Carbonation of Industrial Residues. Part 1: Definition of the Process Layout. *Energy Procedia*, 37, 5850-5857.

Annexes

Annexe 1 - Spécifications pour l'injection sur le réseau de gaz autre que le gaz naturel (GrDF, 2011)

Caractéristiques	Spécifications	Application bio-GNV (1)
Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions de combustion 0°C et 1 atm)	Gaz de type H : 10,7 à 12,8 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B : 9,5 à 10,5 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 9,48 à 10,47)	A adapter
Indice de Wobbe (conditions de combustion 0°C et 1 atm)	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12,01 à 13,06 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 11,97 à 13,03)	A adapter
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,700	x
Point de rosée eau	< -5°C à la pression maximale de service du réseau en aval du raccordement	x
Point de rosée hydrocarbures	< -2°C de 1 à 70 bars	S.O.
Teneur en soufre total	< 30 mgS/Nm ³	x
Teneur en soufre mercaptique	< 6 mgS/Nm ³	S.O.
Teneur en soufre de H₂S+CO_S	< 5 mgS/Nm ³ (3,3 ppmv)	x
Teneur en CO₂	< 2,5 % molaire	A adapter
Teneur en THT (TétraHydroThiophène : produit odorisant)	Comprise entre 15 et 40 mg/Nm ³	x
Teneur en O₂	< 100 ppmv (2)	x
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire	x
Hg	< 1 µg/Nm ³	S.O.
Cl	< 1 mg/Nm ³	S.O.
F	< 10 mg/Nm ³	S.O.
H₂	< 6%	x
NH₃	< 3 mg/Nm ³ / 4,3 ppmv	x
CO	< 2%	S.O.
Teneur en poussière	< 5 mg/Nm ³	x

Annexe 2 - Procédé de déshumidification du biogaz

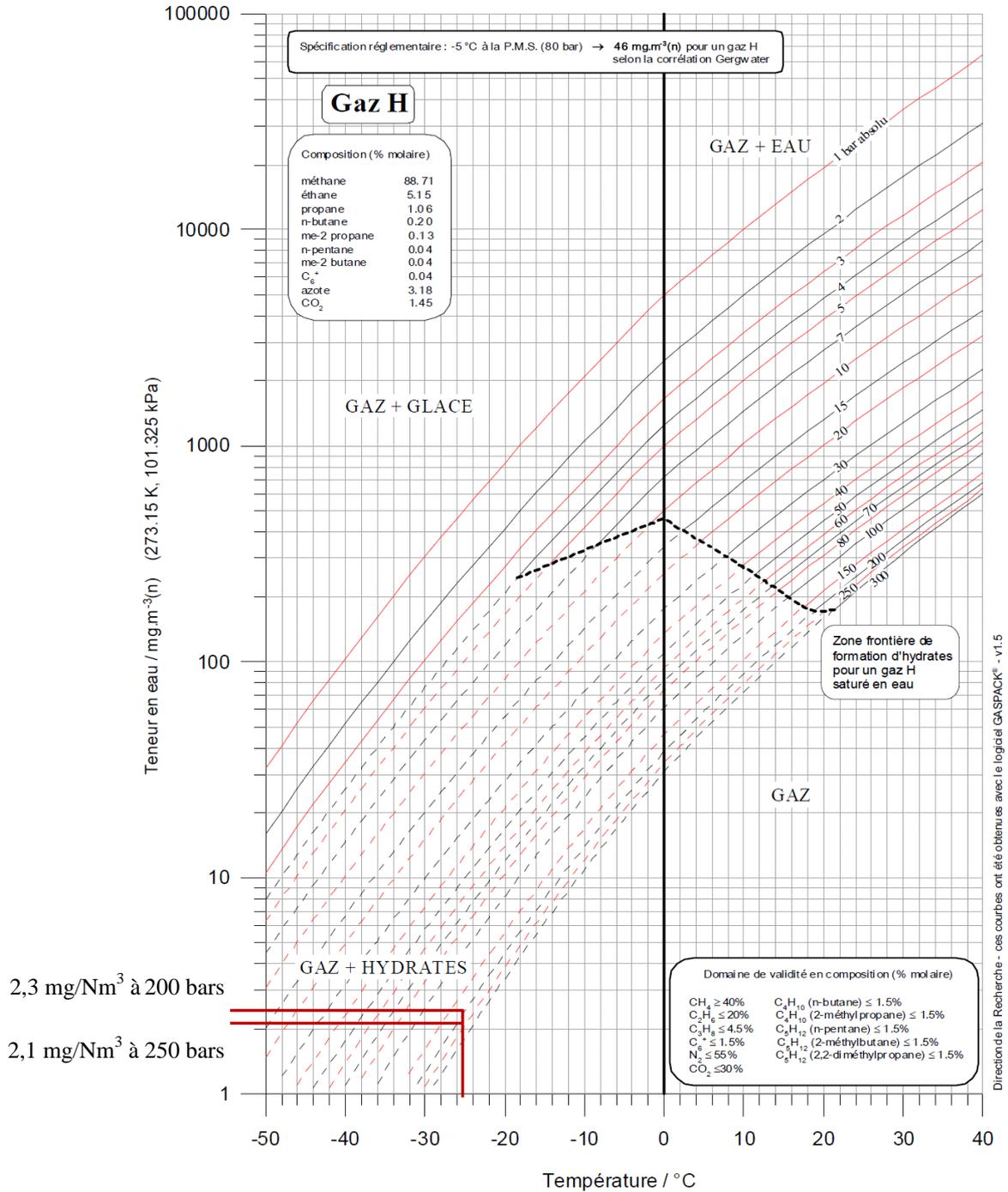
Concernant l'eau, le point de rosée du bio-GNV doit être inférieur à -25°C à la pression d'utilisation (200 bars) ou de stockage (250 bars) ce qui limite respectivement à 2,3 et $2,1 \text{ mg/Nm}^3_{\text{BG}}$ (Tableau 34). Or, un biogaz brut à 38°C contient autour de $50\,000 \text{ mg/Nm}^3_{\text{BG}}$. En méthanisation agricole, l'abaissement du point de rosée se fait généralement par condensation géothermique. Le biogaz brut sortant du digesteur passe par des canalisations de gaz souterraines diminuant le point de rosée à la température du sol soit environ 10°C ($10\,000 \text{ mg/Nm}^3_{\text{BG}}$). Cette déshydratation primaire, suffisante pour la valorisation par cogénération, doit être complétée par une étape d'affinage dans le cas de la production de bio-GNV. Elle peut être réalisée par adsorption physique ou séparation membranaire.

Tableau 34. Teneur en eau à l'équilibre en fonction de T, P et de l'application

		T ($^{\circ}\text{C}$)	Pression maximale (bar)	Teneur en eau à l'équilibre (mg/Nm^3)
Biogaz brut	Mésophile	38°C	1	50 000
	Condensation géothermique	10°C	1	10 000
Réseau de distribution		-5°C	25	130
Réseau de transport		-5°C	85	40
Bio-GNV		-5°C	200	25
		-25°C		2,3
Bio-GNV avec stockage		-5°C	250	20
		-25°C		2,1

Les données du Tableau 34 sont calculées à partir de la corrélation de Gergwater (Annexe 3)

Annexe 3 - Corrélation de Gergwater : « Natural gas – Correlation between water content and water dew point » (Norme ISO 18 453)



Annexe 4 - Spectre DRX de la chaux pour le bâtiment

◆ Calcite (CaCO_3)

■ Portlandite (Ca(OH)_2)

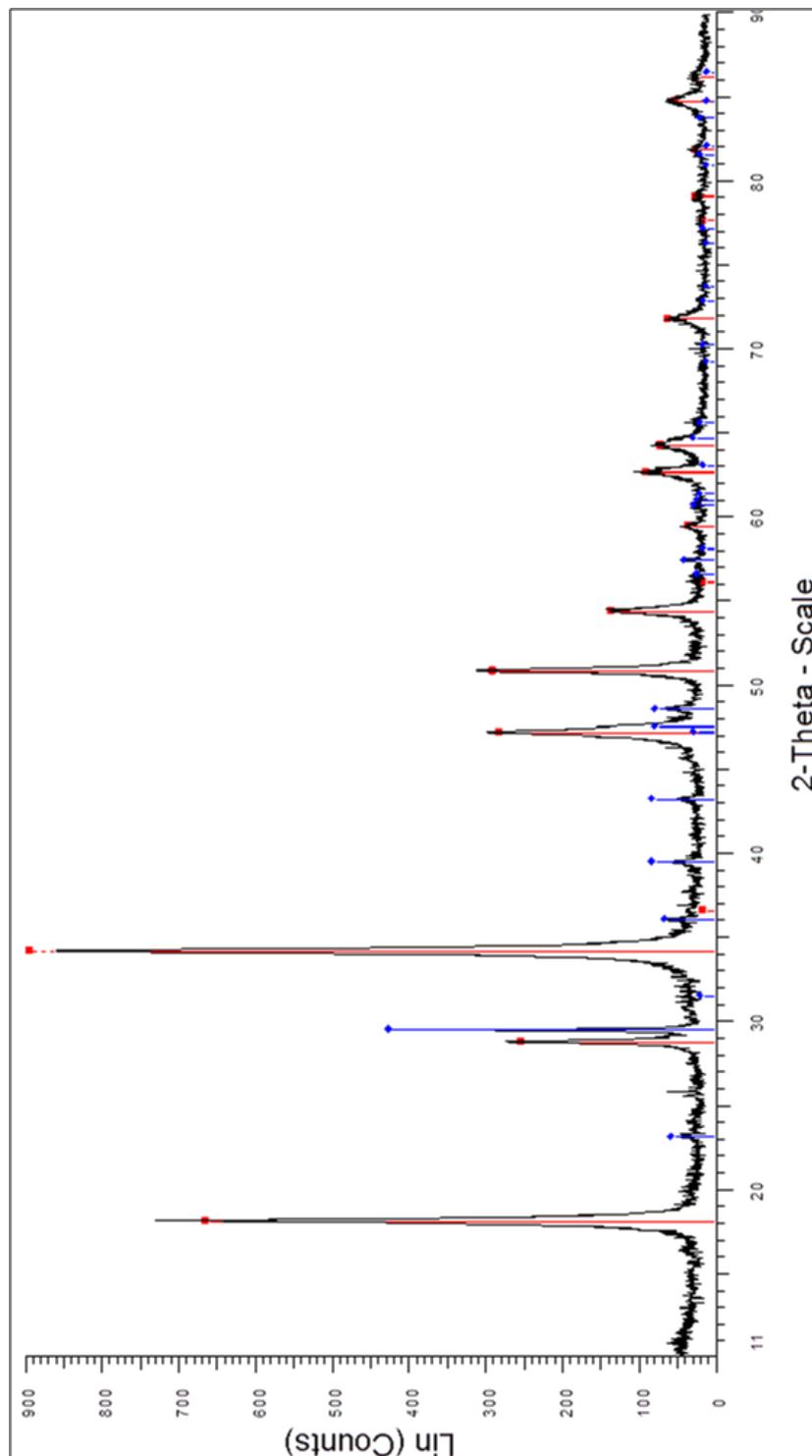


Figure 71. Spectre de DRX sur la chaux réalisé et analysé par Tomo Suzuki du laboratoire SUBATECH

Annexe 5 - Calcul de la vitesse minimale de fluidisation

$$U_{mf} = \frac{1}{C} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} \cdot \Psi^2 \cdot \frac{g \cdot d_{BOF}^2 (\rho_{BOF} - \rho_{gaz})}{\mu_{gaz}} \quad \text{éq. 106}$$

Avec C, une constante égale à 150

ε , la porosité du lit

Ψ , facteur de forme égale à 1 dans le cas de sphère

g, la constante de gravité égale à 9,81 m/s²

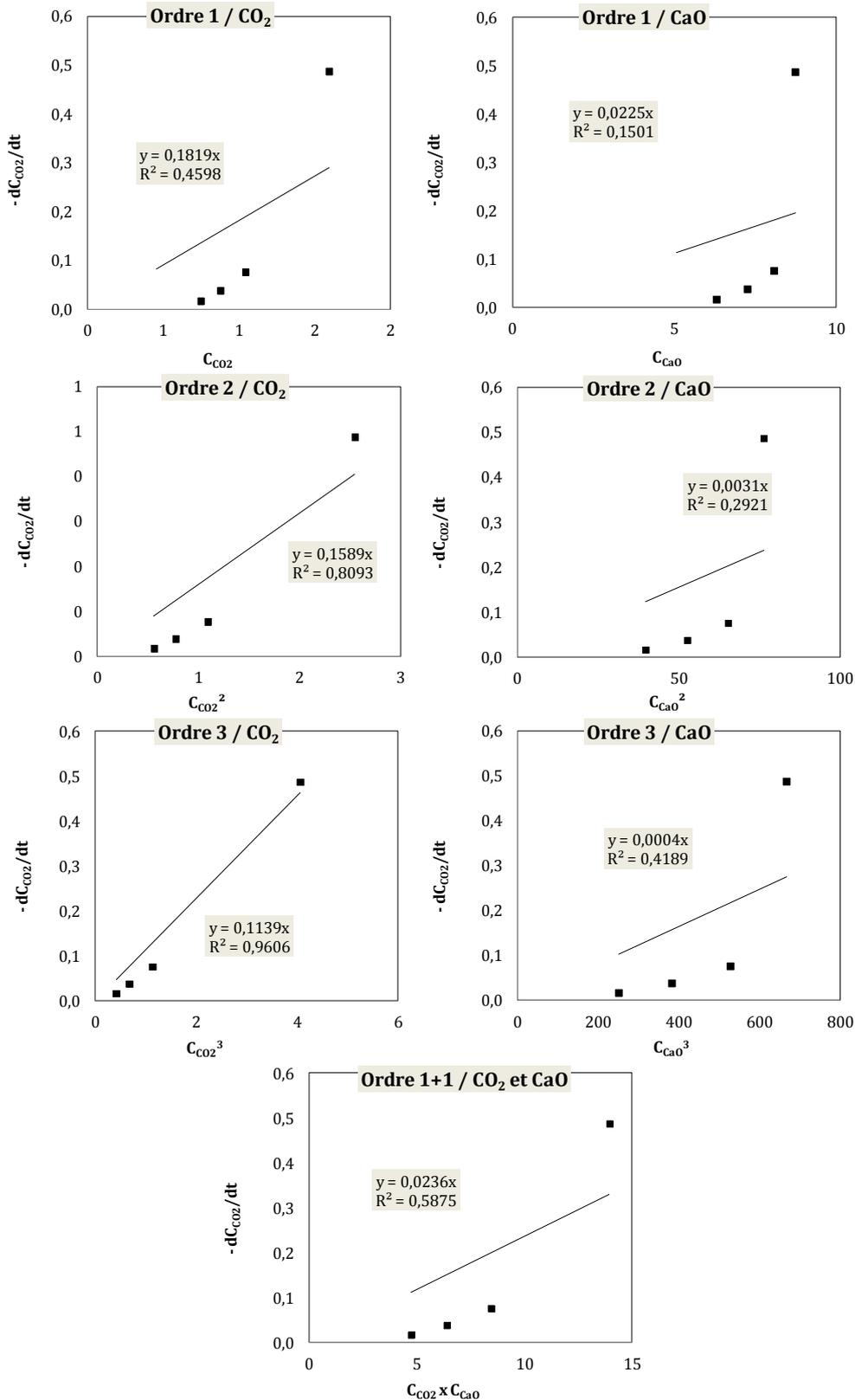
d_{BOF} , le diamètre apparent des laitiers BOF

μ_{gaz} , la viscosité dynamique du gaz égale à 0,000012 poiseuille

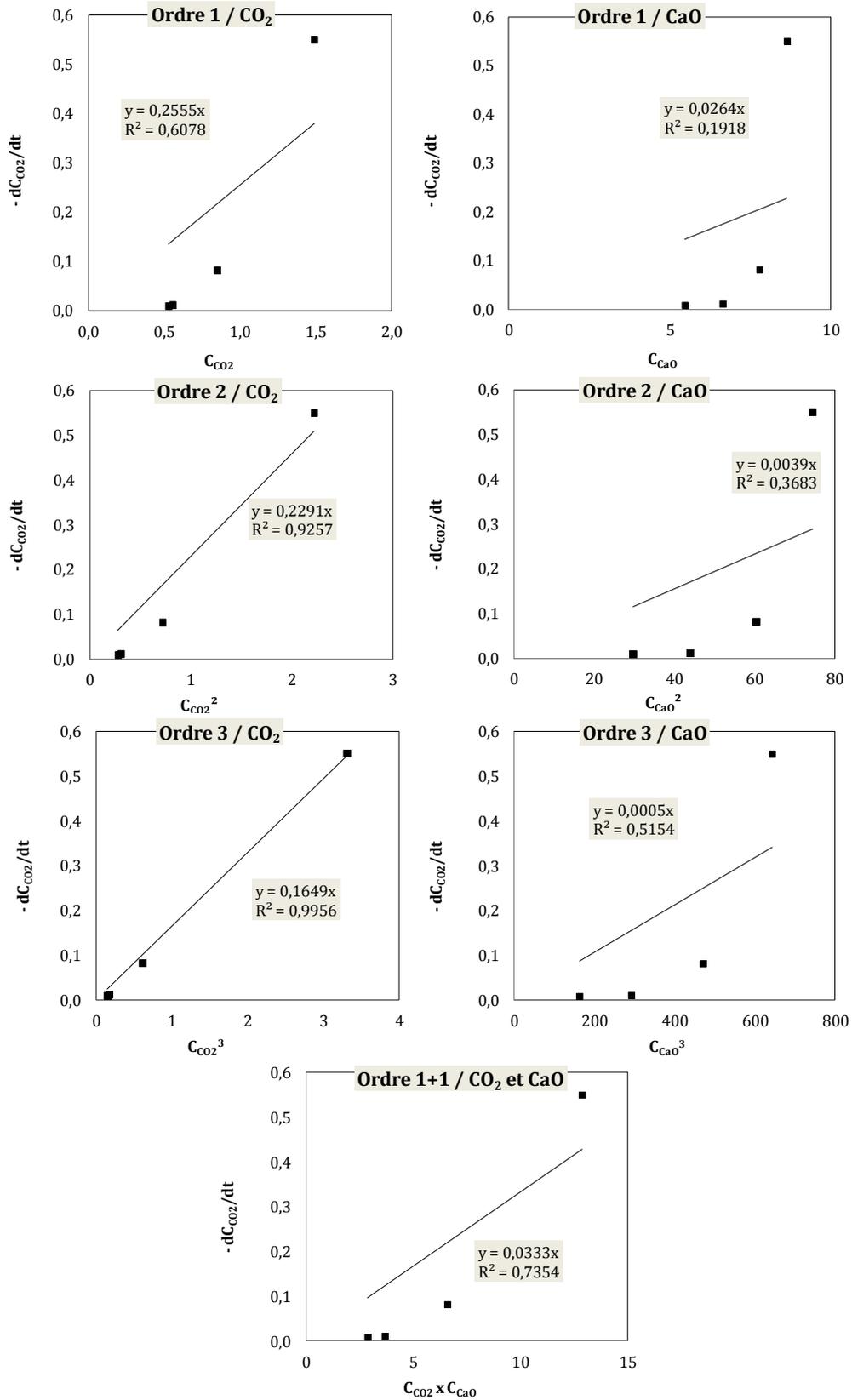
ρ_{BOF} et ρ_{gaz} , les masses volumiques respectives des laitiers BOF et du gaz

Annexe 6 - Modèle cinétique de carbonatation Régressions linéaires

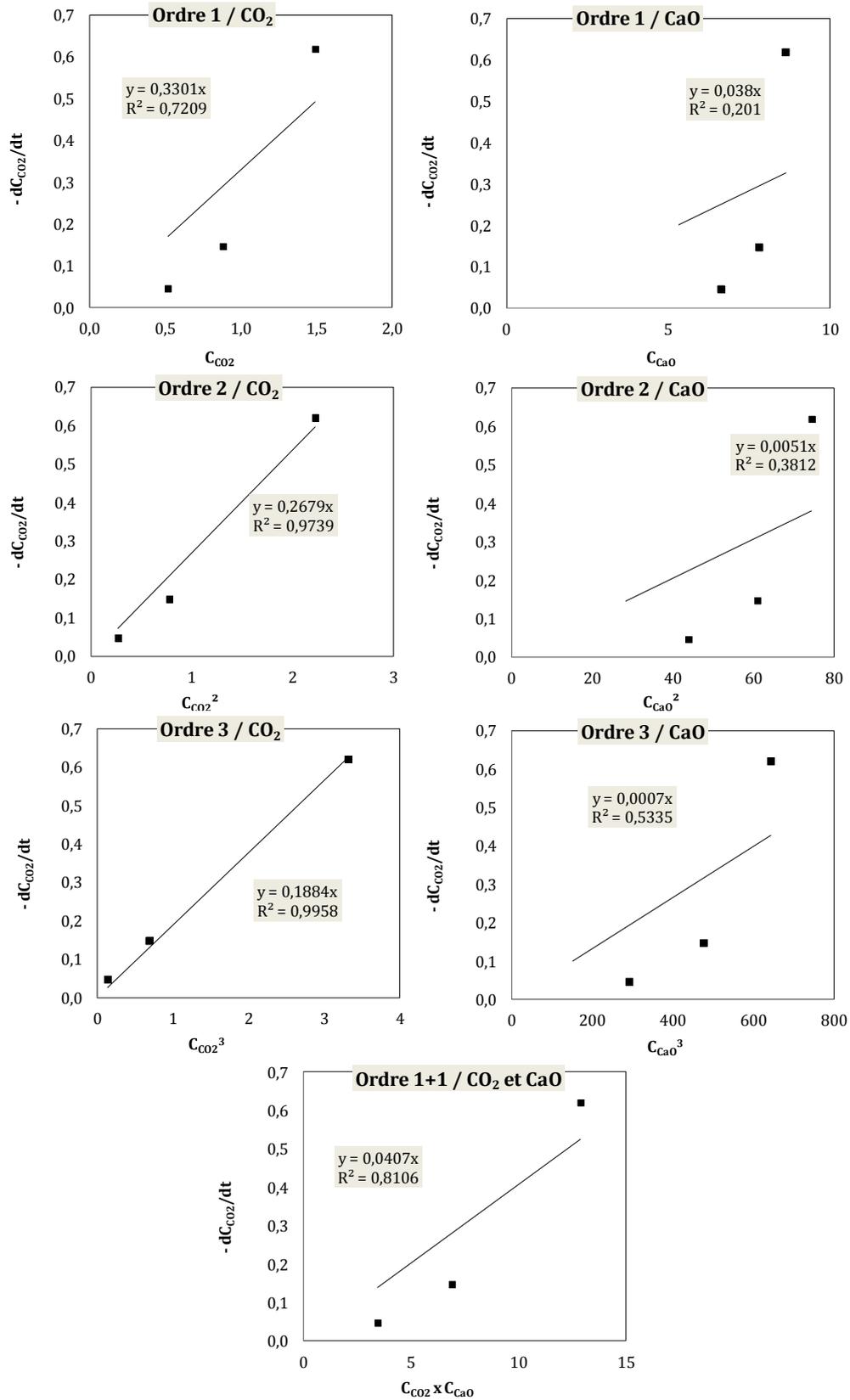
► Réacteur 1



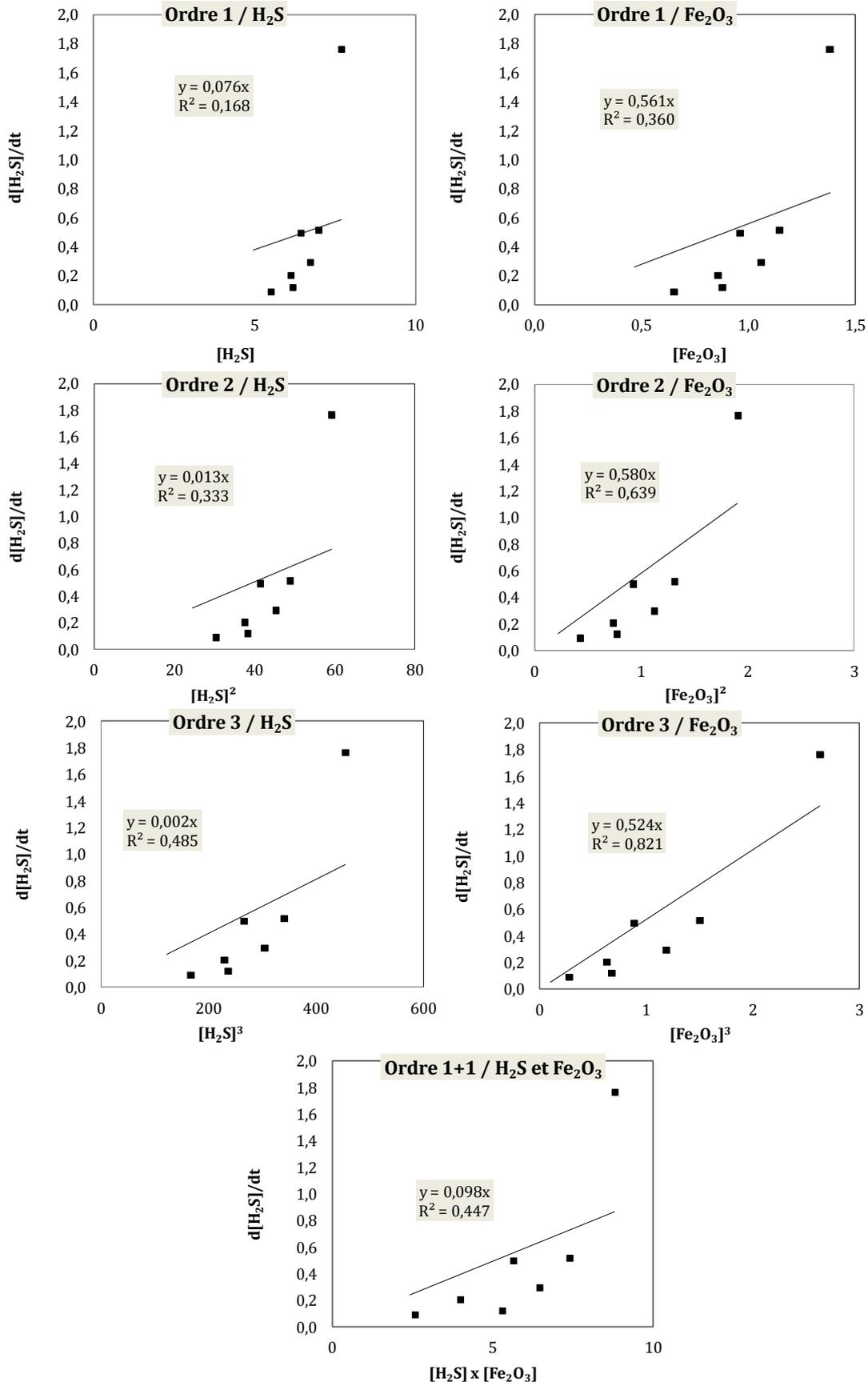
► Réacteur 2



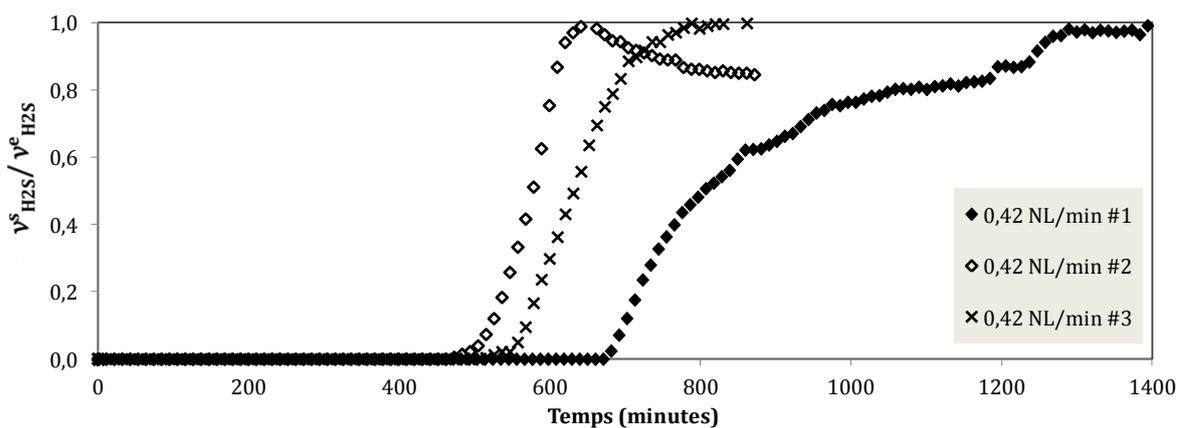
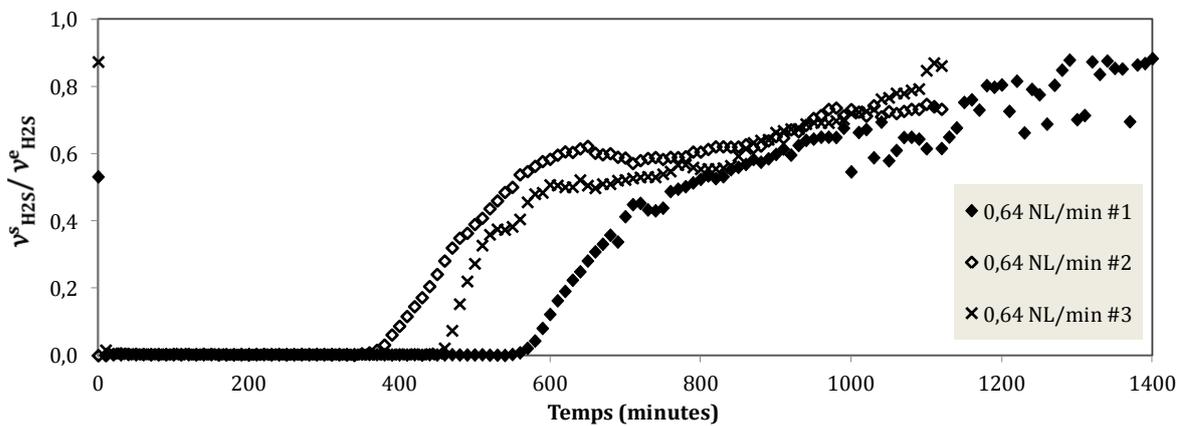
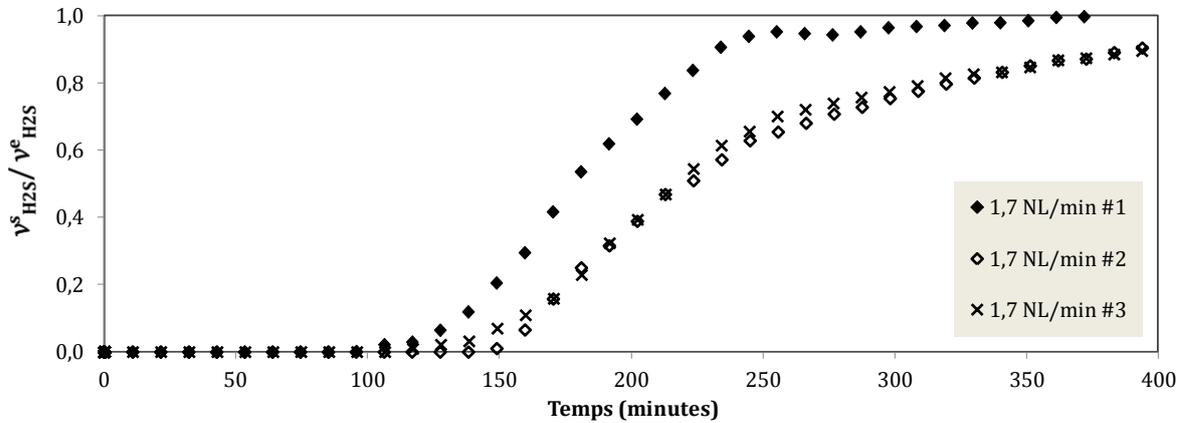
► Réacteur 3



Annexe 7 - Modèle cinétique de sulfuration – Régressions linéaires



Annexe 8 - Courbes de percée sur la sulfuration des BOF par H_2S en dynamique pour différents débits volumiques totaux



Annexe 9 - Q45S pour l'analyse d'H₂S en milieu humide (Documentation technique)



Odor control in wastewater treatment plants and sewage collection systems often requires the use of scrubber systems. Many of these scrubbers employ a wet process using hypochlorite solution to remove H₂S from air streams prior to discharge. Monitoring the hydrogen sulfide in both inlet and discharge air has presented problems for standard sulfide gas sensors. ATI has developed sensor technology that now allows continuous monitoring in this type of application, where condensing humidity conditions are normal.

Designated Model Q45S, the odor monitoring system uses our standard Q45 electronics package in conjunction with a special "Wet H₂S" sensor. Measurements may be made either at the inlet to scrubber systems where concentrations can run as high as 200 PPM, or at the outlet where concentrations are ideally down below 0.5 PPM. Special sensor configurations are available for either duct insertion or flowcell use.

Because Q45S systems are often monitoring gas streams with condensing levels of water vapor, provision has been made for eliminating water droplets from the sensor that could present a barrier to the diffusion of H₂S into the sensor. An optional air-purge system controlled by the transmitter will periodically deliver a blast of air across the critical sensor surfaces to remove water droplets. This system insures a clear gas diffusion path to the sensor and reliable measurements on a continuous basis.

Q45S transmitters provide a large, easy to read LCD display of H₂S concentration with a second display line to indicate other status information. An alarm contact is available for external alarming functions, and a second contact may be used for alarm purposes if the air purge system is not implemented in a given application. An isolated 4-20 mA output is provided for remote data transmission, and output spans are user programmable for ranges of 0-2,000 PPM up to 0-200.0 PPM.

A special battery-powered version of the Q45S is available for use in temporary installations. This system runs on an internal 9 volt



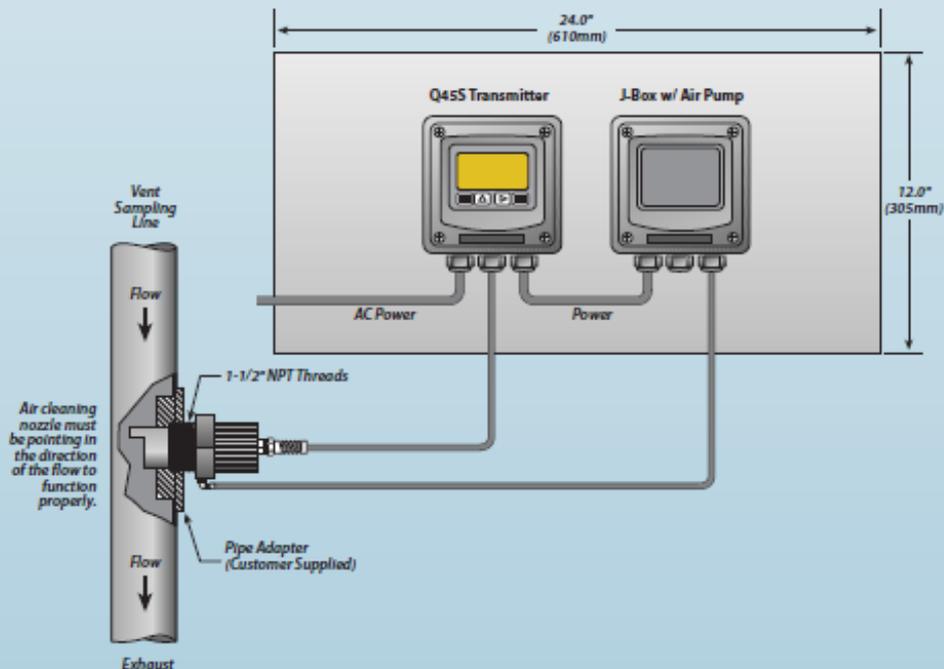
Q45S Monitor and Sensor



An optional air-purge system controlled by the transmitter will periodically deliver a blast of air across the critical sensor surfaces to remove water droplets.

battery and contains a data-logger for collecting information on existing air collection systems. A standard 9 volt battery will operate the unit for 4 days, while a 9 volt lithium battery will provide about 10 days of operation. Data is easily downloaded to a standard PC using software supplied with the unit.

Installation



Features

- Special Wet H₂S Sensors:** System utilizes a special sensor designed to operate in condensing gas streams without the water vapor blinding typical of standard sulfide sensors.
- Automatic Sensor Air Purge:** An automatic system for purging accumulated droplet water from the face of the sensor insures long-term operation without loss of sulfides in condensed water on the sensor face.
- Two Internal Alarm Relays:** Q45S monitors contain relays that can be used for local alarm functions. One relay is used to control the air-purge system and the other is available for external alarms. Relays are programmable for setpoint, hysteresis, and delay functions.
- LCD Display:** Gas Concentration is displayed in large, easy to read numbers. The display also provides a second information line indicating raw sensor output, mA output, and other information. The display also allows easy programming using the 4 keys located on the front panel.
- Internal Data Logger:** Available in the battery-powered version, the data-logger will store up to 10 days of data at 1 minute storage intervals.
- Output Simulation:** Transmitter analog output can be set to user definable values and relay outputs can be set to specific states for complete simulation of detection system operation. Output and alarms may also be inhibited for maintenance and calibration.
- Weather-proof Nema 4X Enclosure:** Transmitters are designed for operation in typical wastewater treatment plant environments. The electronic assembly is CSA/UL certified.

Specifications

Gas Type:	Hydrogen Sulfide
Sensor Type:	Special wet gas sensor design
Display:	0-2.000 PPM, 0-20.00 PPM, 0-200.0 PPM (programmable)
Response Time:	90% In 120 seconds
Accuracy:	Generally $\pm 10\%$ of value, but limited by available calibration gas
Sensitivity:	0.1 PPM minimum
Zero Stability:	± 0.04 PPM
Electronic Linearity:	$\pm 0.5\%$
Span Drift:	Dependent on operating environment but generally less than 3% per month
Analog Output:	Isolated 4-20 mA, 575 ohms maximum
Power:	115 or 230 VAC, 50/60 Hz., 5 VA max. Optional: 9 VDC battery-powered with data logger
Alarm Relays:	Two SPDT, 5 A @ 230 VAC resistive
Relay Coil:	Programmable either normally energized or normally de-energized
Enclosure:	Nema 4X Polycarbonate, Wall, pipe, or panel mounted
Controls:	4 membrane switches on front of monitor.
Operating Temperature:	-20° to +50° C
Operating Pressure:	-0.2 to 10 PSIG
Weight:	4 Lbs (1.8 Kg.)

Ordering Information: Model Q45S-A-B Wet Hydrogen Sulfide Monitor

Model Q45S-A-B Wet Hydrogen Sulfide Monitor

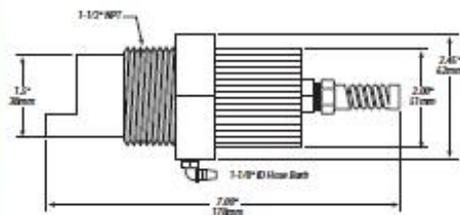
Suffix A - Power

- 1 - 24 VDC, 2-wire (single output only)
- 2 - 115 VAC with 2 Relays & 2 Outputs
- 3 - 230 VAC with 2 Relays & 2 Outputs
- 4 - 9 VDC Battery with two 0-2.5 V Outputs
- 5 - 9 VDC Battery with internal data logger & software

Suffix B - Air Purge System

- 1 - No air pump
- 2 - With air pump (not available with battery option)

Dimensions



Accessories

- 00-1251 - Calibration Adaptor
- 00-0180 - Calibration Kit



Represented By:



PDS-Q45S (11/06)

Analytical Technology, Inc.
6 Iron Bridge Drive
Collegeville, PA 19426
Phone: 610/917-0991 • Toll-Free: 800/959-0299
Fax: 610/917-0992
E-Mail: sales@analyticaltechnology.com

Analytical Technology
33 Stamford St.
Mossley, Ashton-u-Lyne OL5 0LL
Phone: +44 (0) 1457 832800
Fax: +44 (0) 1457 839500
E-Mail: sales@atiuk.com

Web Site: www.analyticaltechnology.com

Annexe 10 - Compresseur avec déshydratation primaire intégrée (Documentation technique)



DESIGN FEATURES FOR YOUR BENEFIT

MAIN CHARACTERISTICS

- ✓ Completely automatic
- ✓ **Direct coupled with mechanical seal**
- ✓ VSD variable speed controlled
- ✓ Explosion-proof version ATEX EEx-d
- ✓ Open frame (indoor installation)
- ✓ Air Cooled
- ✓ Water, Oil, Dust Free

This Open-frame biogas compression & treatment station consists of a single skid containing a rotary screw gas compressor, oil injected, direct coupled to an electric motor through a flexible coupling, inverter controlled complete with all usual accessories such as:

At suction: gas filter with water separator and automatic drainer. Pre-cooling gas system made by stainless-steel gas/refrigerated water heat exchanger, water separator and automatic condensate drainer.

At discharge: after cooler with water separator and automatic drainer, gas/refrigerated water heat exchanger, oil removal filter, gas/gas heat exchanger, dust filter for gas contaminants reduction.

All included into a single skid except the electric panel & chiller that being not explosion proof must be placed in a safe area.



Explosion-proof version suitable for indoor installation silent execution
Zone 2 (GT-S) (EEx d) (ATEX)

The unit is air cooled and it is design and built for ambient from +3 to +40 °C and it is also suitable for continuous duty 24/24 hours operation.

Due to the type of gas to be compressed all components in contact with same are made of stainless steel or coated with P.T.F.E.



Anti-spark version suitable for installation in Zone 2
(GTOF) (EEx nL) (ATEX)

Adicomp srl – via del Progresso,35– 36050 Sovizzo – Vicenza – Italy
Tel. +39 0444 573079 – Fax +39 0444 809186



Compressor package composition(GTOF) Gas Treatment skid mounted - Anti-spark/EEx-d version

1- Gas circuit

- a- Suction filter (filtration grade 25 micron) complete with automatic drainer type and safety device
- b- Screw compressor package direct coupled air end – electric motor stainless steel gas/oil receiver with spin on oil separator, minimum pressure valve and final after cooler, cooled by separated fan to prevent too low gas temperature operation.
- c- Gas/ refrigerated water heat exchanger with automatic drainer and safety device.
- d- Chiller to supply sufficient quantity of refrigerated water for the proper cooling of gas (to be placed in a safe zone)
- e- Coalescent type oil removal filter
- f- After cooler complete with capacitive type automatic drainer with safety device
- g- Final gas/gas heater-exchanger suitable to keep constant the outlet compressed gas temperature at 40-50°C
- h- Non return valve

2- Oil circuit

- n- Oil thermostatic valve to maintain correct operating temperature
- p- Oil filter
- o- Oil cooler (cooled by separate electric fan (in common with gas final cooler)

3- Electric panel (to be placed in a safe area)

- p- IP55 enclosure with ventilating fan and heater
- q- Inverter complete with filter
- r- Electronic panel
- s- Various electrical components

4- Safety devices and gauges

- 4.1 Suction pressure gauge (0-250 mbar)
- 4.2 Pressure/Vacuum switch at suction
- 4.3 Temperature sensor at compressor gas/oil mixture discharge
- 4.4 Pressure switch at oil receiver (high pressure)
- 4.5 Pressure transducer at gas discharge (to control operating pressure)
- 4.6 Stainless steel conveyed safety valve on oil receiver
- 4.7 PTC on main electric motor
- 4.8 Overload protection for fan electric motor inverter
- 4.9 Overload protection for main motor inverter
- 4.10 Oil pressure gauge



Adicomp srl – via del Progresso,35– 36050 Sovizzo – Vicenza – Italy
Tel. +39 0444 573979 – Fax +39 0444 809186



- 4.11 Temperature transducer on final discharge pipe
- 4.12 High water level switch on suction filter
- 4.13 High water level switch on after cooler
- 4.14 High water level switch on water separator downstream gas/refrigerated water heat exchanger

5- Internal canopy temperature controller (only on WP execution)

- 5.1 Gas actuators to close the inlet and outlet of canopy cooling air flow at compressor stops
- 5.2 Electric oil heater thermostatically controlled to maintain an internal temperature above 5°C.

6- On compressor display:

- a- Discharge operating pressure
- b- Gas/oil mixture discharge temperature (many more pressing various keys)
- b- Indication of
- c- Indication of maintenance required

7- On chiller display:

- a- Water temperature in
- b- Water temperature out
- c- Indicators of faults

8- On Inverters keypad

Choice from:

- a- Absorbed current
- b- Operating frequency
- c- Power absorbed (many more selecting the parameter required)
- d- Indication of faults



9- Capacity and pressure regulation

Within a very narrow limit of about 0.5 bar the following capacity regulation are obtained:

- (On the VSD version) By variable speed by means of Inverter of main motor from 100% to about 50%
- By suction throttling by electro-pneumatic proportional control valve from about 50% to 0%
- Gas by-passing as a safety system
- When reaching the maximum set pressure the compressor will be placed off load and after a set time in this status it will automatically stop.

Adicomp srl – via del Progresso,35– 38050 Sovizzo – Vicenza – Italy
Tel. +39 0444 573979 – Fax +39 0444 809188



REFERENCE CONDITIONS:		
Suction pressure*	mbar(g)	-100/+50
Suction gas temperature (min.-max)	°C	3-40
Relative Humidity	% max.	100
H ₂ S (Hydrogen Sulphide) (accepted)	mg max.	2000
Siloxane max.	ppb	3000
Operating pressure	Bar(g)	10
OPERATIVE LIMITS:		
Max .operating pressure	Bar(g)	11
Min. operating pressure	Bar(g)	6.0
Min/Max. ambient temperature	°C	+3/+40
PERFORMANCES:		
Free gas delivery at above conditions (min-max speed)	Nm ³ /h	0-8.5-10
Compressed gas delivery temperature (above dew point)	°C	15 -20
Gas dew point (at pressure)	°C	3-5
Screw element	Model	SCA7D
Air end rotation speed	r.p.m.	1750-2000
Oil capacity	Liter	20
Oil residual in compressed gas flow (after treatment)	mg/m ³	0.1
Siloxane residual (after treatment)	ppb	Not included
Powder filtration	Micron	1
Noise level	dB (A)	78-80
Absorbed power at min-max speed air-end shaft	KW	1.8-2.0
ELECTRICAL DATA " Main Motor" EEx-d 2G IIBT3		
Manufacturer		Siemens/Equival
Nominal power	kW	3.0
Electric supply	V/ph/hz	400/3/50
Nominal speed	rpm	1450
ELECTRICAL DATA "Fan motor" EEx-d 2G IIBT3		
Manufacturer		Siemens/Equiv
Nominal power	kW	0.45
Nominal speed	r.p.m.	1400
Quantity of ventilating air flow	m ³ /h	3000
INVERTER		
Manufacturer/model	-	Fuji/FRN3
WATER CHILLER:		
Model	-	AE05
Total power installed	kW	1.64
DIMENSION:		
Length	mm	2000
Width	mm	1200
Height	mm	1500
Inlet /Outlet	DN	1"- ¾"

* This compressor has been developed to supply (even at inlet worse conditions -100 mbar) the required compressed gas flow rate. Even though we have designed this compressor according to such requirements we do not recommend to use this package with inlet negative gas pressure; doing that, there is a increased risk of oxygen contamination. In these cases we strongly recommend installing two oxygen detectors. We will be exempted anyhow from any related liability.

Adicom srl – via del Progresso,35– 36050 Sovizzo – Vicenza – Italy
Tel. +39 0444 573979 – Fax +39 0444 809186

Annexe 11 - Station de compression HP StationGaz 2® de GNDrive (Documentation technique)



STATIONGAZ 2®



DONNÉES TECHNIQUES

GAZ	FMQ-2	FMQ-2.5
Pression maximale de ravitaillement :	207 bars à 21°C	207 bars à 21°C
Pression minimale d'alimentation (débit nominal) :	17 mbars	17 mbars
Pression maximale d'alimentation (débit nominal) :	140 mbars	35 mbars
Débit nominal d'alimentation :	3,0 m ³ /h à 21°C et 17 mbars	3,4 m ³ /h à 21°C et 17mbars
ÉLECTRICITÉ		
Alimentation électrique :	220V alternatif monophasé 50 Hz	220V alternatif monophasé 50 Hz
Ampérage :	15 A	15 A
Ampérage à pleine charge (50Hz) :	6,5 A	6,5 A
Consommation énergétique moyenne :	0,9 à 1,2 kWh	0,9 à 1,2 kWh
CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES		
Dimensions (L x l x h) :	540 mm x 500 mm x 990 mm	
Poids de l'appareil :	66 kg	
Niveau sonore :	49 dBA à 5 m (hémisphérique)	
Température ambiante de fonctionnement :	- 40°C à + 45°C	



ACCESSOIRES ADAPTABLES (Options principales)

La stationgaz 2® peut être complétée par les équipements suivants :

Panneau de commande à distance



Ce panneau permet de disposer de boutons pour lancer ou arrêter le compresseur à distance si le poste de chargement est éloigné du compresseur.

Différents types de tuyaux de ravitaillements sont également disponibles :

- Tuyau avec buse de remplissage droite – longueur 3 mètres
- Tuyau avec buse de remplissage droite – longueur 4,5 mètres
- Tuyau avec buse de remplissage droite – longueur 7,5 mètres
- Tuyau avec buse de remplissage à 90° – longueur 3 mètres
- Tuyau avec buse de remplissage à 90° – longueur 4,5 mètres
- Tuyau avec buse de remplissage à 90° – longueur 7,5 mètres

QUELQUES EXEMPLES DE TEMPS DE RAVITAILLEMENT

Véhicule	Capacité du réservoir	Équivalence en m ³ du réseau	Autonomie ¹	Temps de charge
FIAT Doblo cargo GNV	95 L	16,91 m ³	225 km	6,05 h
FIAT Doblo cargo GNV	130 L	23,14 m ³	300 km	8,28 h
IVECO Daily Fourgon 35S14	194 L	34,53 m ³	245 km	12,61 h
IVECO Daily Fourgon 35S14	302 L	53,76 m ³	430 km	19,23 h

¹ Données constructeur

Thèse de Doctorat

Laura SARPÉRI

Développement d'une filière de production de bio-GNV à partir de biogaz agricole à l'échelle individuelle

Development of a complete bio-NGV production process based on agricultural biogas at farm scale

Résumé

L'objectif de cette thèse sous contrat cifre entre la société S3d et l'Ecole des Mines de Nantes a été de développer une solution innovante et rentable de production de bio-GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) à l'échelle d'une exploitation agricole. Les solutions testées pour capter le CO₂ et l'H₂S se sont respectivement basées sur les réactions de carbonatation accélérée et la sulfuration du fer sur matériaux alcalins. Pour cela, un co-produit industriels à faible valeur ajoutée a été identifié : les laitiers sidérurgiques issus de four de conversion à oxygène (laitiers BOF pour Basic Oxygen Furnace). Des essais ont été menés à l'échelle du laboratoire sur le CO₂ et l'H₂S en réacteurs statiques puis en colonne dynamique. L'étude de la carbonatation accélérée du CO₂ sur les laitiers BOF et la chaux a permis d'estimer les capacités de capture du CO₂ à 49 g_{CO2}/kg_{BOF} pour les BOF contre 265,4 g_{CO2}/kg_{chaux} pour la chaux. La sulfuration des laitiers par H₂S a conduit à une capacité de capture de 7,0 ± 1,0 g_{H2S}/kg_{BOF}. Suite à ces résultats, la faisabilité technique a été évaluée sur un biogaz réel produit sur une exploitation agricole vendéenne. Des tests sur site dans une colonne garnie de 200 g de laitiers en lit fixe pendant 46 jours ont permis de valider la faisabilité de la désulfuration par les laitiers BOF en conditions réelles. Cependant, les réflexions menées sur la carbonatation du CO₂ ont conduit à l'introduction d'une solution alternative à savoir la filtration membranaire. Enfin, le bilan économique sur la filière complète a montré que la rentabilité de cette unité était contrainte par un investissement de 75 000 € subventionné à 30% et la consommation d'au moins 6 pleins/semaine.

Mots clés :

Biogaz, Carbonatation accélérée, Sulfuration du fer, Laitiers sidérurgiques, Bio-GNV

Abstract

Bio-NGV (bio- Natural Gas for Vehicles) is a bio-fuel based on the biogas in which components such as CO₂ and H₂S are removed. But the economical feasibility of available and commercial technologies to perform these removals is limited to 80 Nm³/h of treated biogas. Regarding farm scale biogas plant, fuel needs of 1 fill-up per day would represent the treatment of only 1 Nm³/h of raw biogas. The aim of our work was to develop a solution economically adapted to farm scale to produce bio-NGV from biogas. An alternative and low cost material, BOF slag (Basic Oxygen Furnace slag), was then identified to perform CO₂ removal by accelerated carbonation and H₂S removal by iron sulfidation. The accelerated carbonation feasibility was evaluated in batch and dynamic reactors under laboratory conditions. But, removal capacities obtained were insufficient to be used under real conditions. Lime was then tested and CO₂ removal capacities observed were higher than BOF slag ones but still insufficient. Iron sulfidation by H₂S was also tested under laboratory conditions. Batch reactor and dynamic column investigations led to an interesting H₂S removal capacity of 7,0 ± 1,0 g_{H2S}/kg_{BOF}. Based on this result, performances were also validated under real conditions on the biogas produced on site field. According to the whole experimental data, the complete process of bio-NGV production was designed including the H₂S removal performed by BOF slag, CO₂ removal achieved in two membranes and the 200 bars compression. Finally, the overall economical balance has showed that a total investment of 75 000 € with a subsidy rates of 30% and a weekly fuel consumption between 6 and 28 fill-up/week will lead to a profitable project.

Key Words:

Biogas, Accelerated carbonation, Iron sulfidation, steel slag, Bio-NGV