



**HAL**  
open science

**Vers une nouvelle solution d'épuration de biogaz par des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux : Développement et mise en œuvre d'un procédé d'adsorption d'H<sub>2</sub>S**

Marta Fontseré Obis

► **To cite this version:**

Marta Fontseré Obis. Vers une nouvelle solution d'épuration de biogaz par des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux : Développement et mise en œuvre d'un procédé d'adsorption d'H<sub>2</sub>S. Ingénierie de l'environnement. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEI038 . tel-02061387

**HAL Id: tel-02061387**

**<https://theses.hal.science/tel-02061387v1>**

Submitted on 8 Mar 2019

**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.



N°d'ordre NNT : 2017LYSEI038

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

**Ecole Doctorale 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité/discipline de doctorat** : Procédés

Soutenue publiquement le 18/05/2017, par :  
**Marta Fontseré Obis**

---

**Vers une nouvelle solution d'épuration de  
biogaz par des mâchefers d'incinération de  
déchets non dangereux : développement et  
mise en œuvre d'un procédé d'adsorption  
d'H<sub>2</sub>S**

---

Devant le jury composé de :

BENBELKACEM, Hassen	Maître de conférences (INSA Lyon)	Co-directeur de thèse
BLOQUET, Carole	Directrice innovation (SITA-SUEZ France)	Invitée
DUFOUR, Anthony	Chargé de recherche (Université de Lorraine)	Examineur
GERMAIN, Patrick	Professeur (INSA Lyon)	Directeur de thèse
NZIHOU, Ange	Professeur (Ecole de Mines d'Albi-Carmaux)	Rapporteur
SHARROCK, Patrick	Professeur (Université de Toulouse)	Rapporteur
THOMAS, Diane	Professeur (Université de Mons)	Examinatrice
TROESCH, Olivier	Ingénieur (SITA-SUEZ France)	Invité







## Résumé

---

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable, dont le potentiel est insuffisamment valorisé à l'heure actuelle. Avant toute valorisation énergétique, des traitements épuratoires coûteux (e.g. adsorption par des charbons actifs imprégnés, CAI) sont nécessaires, limitant la rentabilité économique. Un intérêt vers le développement de procédés de traitement « bon marché » est mis en évidence au travers d'études, la plupart à l'échelle du laboratoire, basées sur l'utilisation de déchets/sous-produits. Nous avons ainsi réalisé une étude de faisabilité d'un procédé d'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$ , composé très corrosif et toxique, par des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND).

Une unité pilote a été installée sur la plateforme de valorisation de biogaz d'une installation de stockage de déchets non dangereux. Des essais à petite échelle (500 g) ont permis le screening de 6 différents MIDND et l'identification des paramètres influents sur le traitement d' $\text{H}_2\text{S}$ . Le transfert d'échelle (10 kg), ainsi que des conditions opératoires optimisées, ont permis d'obtenir une capacité d'adsorption des MIDND supérieure à  $200 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{kg}_{\text{MS}}$ , proche de celle de certains adsorbants commerciaux.

Ce travail expérimental a été complété par un questionnement scientifique sur les mécanismes de rétention d' $\text{H}_2\text{S}$ . Un panel de techniques analytiques a permis de caractériser la matrice (avant et après traitement), de réaliser les bilans de soufre et d'identifier sa spéciation. Le mécanisme proposé repose majoritairement sur l'oxydation catalytique d' $\text{H}_2\text{S}$  en soufre élémentaire dans un contexte physico-chimique adéquat (humidité, pH, porosité, présence d' $\text{O}_2$  et de métaux).

L'intérêt économique de la mise en œuvre industrielle du procédé de désulfuration avec des MIDND a été démontré, avec une réduction conséquente des coûts de traitement par rapport à l'utilisation de CAI. Ce travail montre également l'intérêt environnemental d'un tel procédé qui entre parfaitement dans le cadre de l'économie circulaire.

### Mots-clés :

Biogaz, Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND), sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), épuration des biogaz, désulfuration, traitement alternatif, Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), valorisation énergétique, valorisation de déchets, adsorption, mécanismes réactionnels, spéciation du soufre, charbon actif, économie circulaire.

## Abstract

---

Biogas is a renewable energy source, which potential is still under-evaluated. Before any energy production from biogas, costly purification treatments (e.g. adsorption by impregnated activated carbons, IAC) are necessary, limiting the economic profitability. An increasing interest in the development of "low-cost" treatments based on the use of waste/by-products is shown by several studies, most of all by tests at laboratory scale. Thus, a feasibility study of the use of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom ash (BA) for the removal of  $H_2S$ , a very corrosive and toxic compound in biogas, has been carried out in this thesis.

An experimental pilot was installed on an energy recovery plant from biogas produced in a landfill (non-hazardous waste). Small-scale trials (500 g) allowed the screening of 6 different BAs and the identification of key parameters of the desulfurization. The transfer to a bigger scale reactor (10 kg), as well as the optimized operating conditions, enabled to obtain an adsorption capacity higher than  $200 \text{ g}_{H_2S}/\text{kg}_{\text{day BA}}$ , similar to that of some commercial adsorbents.

The on-site experimental study has been completed by a scientific investigation on the mechanisms involved on the  $H_2S$  retention by BA. Several analytical techniques were used to characterize the material before and after the biogas treatment, to carry out the sulfur mass balances and to identify its chemical speciation. The proposed mechanism relies predominantly on the catalytic oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur, in an adequate physicochemical context (moisture, pH, porosity,  $O_2$  and metal oxides).

The economic benefit of an industrial implementation of the desulfurization treatment with MIDND has been demonstrated. The operational costs are reduced compared to a treatment with IAC. The environmental value of such a treatment is also shown and fits perfectly into a circular economy framework.

### Keywords:

Biogas, Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom ash (BA), hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), biogas purification, desulfurization, low-cost treatment, landfill, energy recovery, waste recovery, adsorption, reaction mechanisms, sulfur speciation, activated carbon, circular economy.

*als meus avis, amb tot el meu amor i admiració*



## Remerciements

---

*Il y a un peu plus de 3 ans, Patrick, monté sur un arbre dans son chalet de la montagne, recevait un appel de Carole : « la thèse peut démarrer ! ». Heureusement que Patrick, pris en peu par surprise, n'est pas tombé de l'escabeau, mais m'a transmis la bonne nouvelle lorsque je me trouvais à Barcelone en train d'acheter des cadeaux de Noël. Et, ainsi, la thèse démarra quelques mois après ...*

*Et voilà, je me retrouve à écrire les remerciements de ma thèse, une « aventure » professionnelle et personnelle inoubliable pendant laquelle j'ai énormément appris et j'ai connu des personnes qui m'ont marquées et qui font maintenant parties de ma vie et de mon cœur. La liste est longue.*

\*\*\*

Je remercie tout d'abord SUEZ : Carole Bloquet, Anna Akerman, Laure Renvoise, Michel Spillemaecker, Jean-Baptiste Arminjon, Nicolas Brunel, Olivier Troesch et Alain Richoud, pour leur soutien et confiance. Une spéciale pensée à Olivier et Alain pour leur implication et gentillesse. Je veux également remercier Hervé Criticos et les personnes qui travaillent à l'ISDND, pour nous permettre de travailler dans des conditions agréables et pour être toujours disponibles.

Mes remerciements vont ensuite à Ange Nzihou et Patrick Sharrock pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse. Aux autres membres du jury : Diane Thomas et Anthony Dufour pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également les membres de mon comité de thèse : Blandine Clozel, Jean-Louis Fanlo et Hélène Métivier pour leurs conseils lors des réunions.

Je tiens à remercier Hassan Bouzahzah, Mostafa Benzaazoua et toutes les personnes que j'ai croisés à l'UQAT lors de mon stage à Rouyn-Noranda (Aurélie, Flavia, Christelle, Loïc et, bien sûr, Carolina). C'était vraiment une expérience enrichissante et j'ai adoré travailler quelques mois dans ce laboratoire.

Evidemment, je veux exprimer mes plus affectueux remerciements à mon directeur et co-directeur de thèse : Patrick Germain et Hassen Benbelkacem.

Patrick, c'est grâce à toi que j'ai fait cette thèse, grâce à ta passion pour la recherche et ta détermination. Merci pour ta confiance et ton soutien constant tout au long de la thèse (et déjà pendant le stage de Master), pour ton empathie lors des moments plus difficiles, ta bonne humeur, ta disponibilité (même pour monter sur le toit lors de la construction du cabanon !) ... C'était un plaisir de traverser le couloir pour venir discuter avec toi, tu as été toujours accueillant et à l'écoute.

Hassen, tu as tellement bien complété notre « trio » avec tes remarques toujours pertinentes et qui faisaient le déclic quand je tournais en rond. Merci pour ta sincérité, ton positivisme et pour m'apprendre à mieux communiquer. J'ai énormément apprécié les moments de réunion avec vous, les discussions scientifiques qui ne manquaient pas de rigolades.

Ensuite, je veux remercier Pierre Buffière et Jean-Luc Bertrand-Krajewski, directeurs du laboratoire DEEP pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire, au début en tant qu'élevé et stagiaire du Master SEIU et puis comme doctorante. Des équipes travaillant sur des thématiques vraiment tournées vers l'environnement et dans une ambiance très agréable et conviviale. Ceci grâce à tout le personnel technique, administratif, chercheurs et doctorants.

Je profite pour remercier Fred et Agnès pour leur temps pour faciliter les démarches administratives, notamment à Fred pour être toujours souriante et prête à donner un coup de main. Merci également à David et Nathalie, rigoureux dans leurs tâches analytiques.

Bien évidemment, je remercie de façon spéciale Richard et Hervé, avec qui j'ai passé la plupart du temps sur le terrain, en train de monter et démonter les pilotes. Sans vous je n'aurai pas pu faire tout cela ! Hervé, j'ai beaucoup appris niveau « bricolage » avec toi, tu as été toujours motivé pour participer à mes expériences et à m'accompagner sur le terrain, en amenant sans faute ton thermos de thé et ton chocolat pour mieux faire passer la journée !

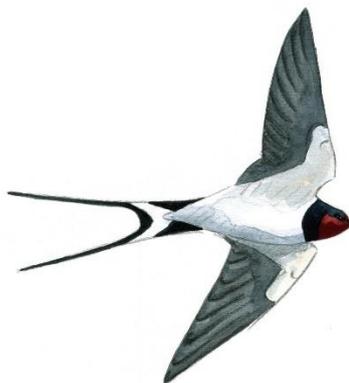
Une pensée pour tous les chercheurs du laboratoire DEEP, qui forment une belle équipe, dans laquelle j'ai eu la chance de travailler. J'ai pu partager avec certains de bons moments « hors labo », de voyage, danse, musique, découverte de bars ... vous êtes chouettes !

Je remercie Géraldine Augusti (LAGEP) pour son aide avec les analyses de DVS, à Ruben Vera (ISA) pour me recevoir toujours souriant et disponible à la DRX, à Lucien Lonigro (AP2E) pour son soutien technique et sa patience à répondre à toutes mes questions sur le ProCeas.

J'arrive quasiment à la fin. Ces remerciements sont spéciaux car ils me tiennent au cœur. Les quasiment 5 années passées au laboratoire DEEP n'auraient pas été les mêmes sans mes chers collègues de Master et Doctorat, qui sont devenus des amis. Je pense à Henry et à Arnaud (me premiers amis de Master avec qui j'ai eu tout de suite une complicité surtout grâce à la musique et sens de l'humour). A mes amis du labo, avec qui c'était toujours un plaisir de partager de moments ensemble ! : Maxime (pour ces blagues et initiation au hockey subaquatique), Marta, Corrado et Luis (toujours motivés pour un verre), Mathieu (pour tes super conseils en tout), Ruben (pour les cafés, les débats, les séances musicales ... toujours gentil et attentif). Bien sûr à Léa, *mi amiga y compañera* « *biogás* » ! douce et attentive, j'espère garder ton amitié longtemps. Et à mes *girlies* : Boram, Lorena, Sara et Manon. Pour tous les moments qu'on a partagé (et qui nous attendent), vous avez toutes une personnalité incroyable qui ensemble se multiplie par 10 ! Mes conseillères, copines de danse, de bureau, de voyages ... Je vous remercie pour être toujours là. Puis, je te remercie très spécialement à toi Bruno, pour ton soutien et ton amour.

Une partie importante de cette aventure ont été mes amis Lyonnais et surtout toi Boris, « coupable » que je sois ici, je te remercie de tout cœur pour tout ce qu'on a partagé et appris l'un de l'autre.

*I per últim, agraeixo de tot cor a la meva gent de Barcelona, per acceptar la distància i acompanyar-me en el meu camí. Als meus amics i sobretot a la meva estimada família (Jean-Marc, avis, papa, mama i Berta), els meus pilars i les meves arrels.*



## Communications scientifiques

---

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à plusieurs publications et communications scientifiques listées ci-dessous.

### **Publications :**

M. Fontseré Obis, P. Germain, O. Troesch, M. Spillemaecker, H. Benbelkacem. *Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content*. Waste Management 60 (2017) 388–396.

M. Fontseré Obis, P. Germain, H. Bouzahzah, A. Richioud, H. Benbelkacem. *Comparative performance of MSWI bottom ashes for reuse in biogas desulfurization*. (Soumis au journal Waste Management en mars 2017)

### **Communications orales, congrès international avec actes :**

M. Fontseré Obis, P. Germain, O. Troesch, M. Spillemaecker, H. Benbelkacem. *Use of MSWI bottom ash for biogas desulfurization*. Sardinia 2015, 15<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, 5-4 octobre 2015, Santa Margherita di Pula, Italie.

### **Communications poster, congrès international avec actes :**

M. Fontseré Obis, P. Germain, H. Benbelkacem. *Biogas treatment using alternative adsorbents: pilot test results with municipal solid waste incineration bottom ash*. Stockholm 2017, European Biomass Conference & Exhibition 2017 (EUBCE) 25<sup>th</sup> Edition, 12-15 juin 2017, Stockholm, Suède. (Présentation poster à venir)

### **Communications orales, congrès national :**

Journée scientifique sur la Génie de Procédés CODEGEPRA 2012, 5 novembre 2015, Institut Pascal, Clermont-Ferrand. Présentation orale et poster.

### **Autres :**

V. Chatain, N. Dumont, M. Fontseré Obis, H. Metivier-Pignon. *Métrie du biogaz : mise en œuvre et évaluation sur site d'un nouvel analyseur infrarouge*. Journée (ATEE) Recherche Industrie Biogaz et Méthanisation, 3-5 février 2015, Rennes.

L. Sigot, M. Fontseré Obis, H. Benbelkacem, P. Germain, G. Ducom. *Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H<sub>2</sub>S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water*. International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 18533-18541.



# Table de matières

---

Résumé.....	5
Abstract .....	6
Remerciements .....	9
Communications scientifiques .....	11
Table des illustrations.....	19
Abréviations .....	27
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE .....</b>	<b>35</b>
<b>Préambule .....</b>	<b>37</b>
<b>I. Les MIDND.....</b>	<b>37</b>
<b>I.1 Les unités d'incinération de déchets non dangereux (UIDND) .....</b>	<b>37</b>
I.1.1 L'incinération en France.....	37
I.1.2 Le fonctionnement des UIDND.....	38
I.1.3 Les sous-produits solides des UIDND .....	39
I.1.4 Le gisement de MIDND et sa gestion .....	39
<b>I.2 Traitements et devenir des MIDND .....</b>	<b>40</b>
I.2.1 Elaboration des MIDND « valorisables » .....	40
I.2.2 Valorisation des MIDND .....	42
<b>I.3 Nature et caractéristiques des MIDND.....</b>	<b>44</b>
I.3.1 Morphologie.....	44
I.3.2 Composition minéralogique .....	44
I.3.3 Caractéristiques physiques.....	46
I.3.4 Caractéristiques chimiques .....	48
I.3.5 Matière organique .....	50
I.3.6 Bilan.....	50
<b>II. Les biogaz .....</b>	<b>51</b>
<b>II.1 Généralités .....</b>	<b>51</b>
II.1.1 Formation .....	51
II.1.2 Sources industrielles de biogaz .....	51
II.1.3 Gisements et évolutions potentielles.....	54
<b>II.2 Composition et qualité des biogaz.....</b>	<b>56</b>
II.2.1 Composés majeurs .....	56
II.2.2 Composés mineurs.....	57
II.2.3 Pouvoir calorifique .....	58
<b>II.3 Principaux modes de valorisation du biogaz .....</b>	<b>59</b>
II.3.1 Choix du mode de valorisation.....	59
II.3.2 Valorisation électrique .....	59
II.3.3 Valorisation thermique .....	60
II.3.4 Production de biométhane .....	60
<b>II.4 Freins à la valorisation.....</b>	<b>62</b>
II.4.1 Impacts des composés trace .....	62
II.4.2 Epuration du biogaz .....	63
<b>II.5 Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) .....</b>	<b>64</b>
II.5.1 Origine.....	64

II.5.2	Propriétés physico-chimiques .....	64
II.5.3	Teneur dans les biogaz .....	65
II.5.4	Impacts sur la chaîne de valorisation .....	65
II.5.5	Problématique analytique .....	67
<b>II.6</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>69</b>
<b>III.</b>	<b>Techniques courantes d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz.....</b>	<b>69</b>
<b>III.1</b>	<b>L'adsorption gaz-solide.....</b>	<b>69</b>
III.1.1	Principe .....	69
III.1.2	Caractéristiques des adsorbants.....	70
III.1.3	Les Charbons Actifs (CA) et les Charbons Actifs Imprégnés (CAI) .....	72
III.1.4	Les oxydes et hydroxydes métalliques.....	74
III.1.5	Mécanismes réactionnels d'élimination d'H <sub>2</sub> S par des adsorbants.....	74
III.1.6	Régénéralité des adsorbants .....	77
<b>III.2</b>	<b>Autres techniques .....</b>	<b>77</b>
III.2.1	Absorption gaz-liquide.....	77
III.2.2	Procédés biologiques .....	78
<b>III.3</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>79</b>
<b>IV.</b>	<b>Techniques « alternatives » d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz .....</b>	<b>81</b>
<b>IV.1</b>	<b>Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND) .....</b>	<b>81</b>
IV.1.1	Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants .....	81
<b>IV.2</b>	<b>Cendres de Combustion de Biomasse (CCB).....</b>	<b>84</b>
IV.2.1	Caractéristiques physico-chimiques .....	84
IV.2.2	Synthèse de l'étude relative à leur utilisation comme adsorbant .....	85
IV.2.3	Gisement et voies actuelles de valorisation .....	85
<b>IV.3</b>	<b>Résidus de l'industrie métallurgique .....</b>	<b>86</b>
IV.3.1	Caractérisation physico-chimique.....	86
IV.3.2	Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants .....	86
IV.3.3	Gisement et Voies actuelles de valorisation .....	86
<b>IV.4</b>	<b>Biochars.....</b>	<b>87</b>
IV.4.1	Caractérisation physico-chimique.....	87
IV.4.2	Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants .....	87
IV.4.3	Gisement et voies de valorisation.....	89
<b>IV.5</b>	<b>Autres résidus testés comme adsorbants pour le traitement de gaz .....</b>	<b>89</b>
IV.5.1	Boues rouges.....	89
IV.5.2	Déchets riches en carbonate de calcium .....	90
IV.5.3	Résidus de production de laine minérale .....	90
IV.5.4	Résidus organiques .....	90
<b>IV.6</b>	<b>Synthèse.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.7</b>	<b>Bilan : caractéristiques communes aux matériaux « alternatifs » pour le traitement épuratoire d'H<sub>2</sub>S</b>	<b>93</b>
<b>V.</b>	<b>Bilan et orientation des travaux .....</b>	<b>93</b>
	<b>CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>95</b>
	<b>Préambule .....</b>	<b>97</b>
<b>I.</b>	<b>MIDND utilisés.....</b>	<b>97</b>
<b>I.1</b>	<b>Choix des MIDND.....</b>	<b>97</b>
I.1.1	Caractéristiques des UIDND et des traitements des MIDND .....	97
I.1.2	Lots de MIDND utilisés .....	100
<b>I.2</b>	<b>Protocoles d'échantillonnage et de conditionnement des MIDND.....</b>	<b>100</b>
I.2.1	Echantillonnage en UIDND .....	100

I.2.2	Conditionnement et sous-échantillonnage en laboratoire .....	101
<b>II.</b>	<b>Caractérisation des MIDND .....</b>	<b>101</b>
<b>II.1</b>	<b>Démarche analytique .....</b>	<b>101</b>
<b>II.2</b>	<b>Techniques analytiques pour la caractérisation physique.....</b>	<b>102</b>
II.2.1	Distribution granulométrique .....	102
II.2.2	Masse volumique apparente.....	103
II.2.3	Mesure de la surface spécifique (méthode BET).....	103
<b>II.3</b>	<b>Techniques analytiques pour la caractérisation chimique .....</b>	<b>104</b>
II.3.1	Mesure de la teneur en eau .....	104
II.3.2	Tests de lixiviation .....	104
II.3.3	Composition élémentaire : majeurs et traces.....	105
II.3.4	Analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle (ATG-ACD).....	106
<b>II.4</b>	<b>Techniques analytiques utilisées pour la compréhension des mécanismes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S ...</b>	<b>108</b>
II.4.1	Analyse des sulfates dans le solide .....	108
II.4.2	Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	109
II.4.3	Microscope optique .....	110
II.4.4	Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microanalyse X (EDS) .....	111
II.4.5	Diffraction des rayons X (DRX) .....	112
II.4.6	Sorption dynamique de la vapeur d'eau (DVS) .....	113
<b>III.</b>	<b>Site expérimental : plateforme de valorisation d'une ISDND.....</b>	<b>115</b>
<b>III.1</b>	<b>Généralités .....</b>	<b>115</b>
<b>III.2</b>	<b>Valorisation énergétique du biogaz produit .....</b>	<b>116</b>
III.2.1	Qualité du biogaz .....	116
III.2.2	Traitements du biogaz .....	116
<b>III.3</b>	<b>Caractéristiques du biogaz utilisé pour les essais.....</b>	<b>118</b>
III.3.1	Composition du biogaz pendant la période d'essais .....	118
III.3.2	Variabilité du biogaz .....	118
<b>IV.</b>	<b>Mise en œuvre des expérimentations sur site .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.1</b>	<b>Généralités .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.2</b>	<b>Description des éléments du dispositif expérimental .....</b>	<b>121</b>
IV.2.1	Réacteurs d'adsorption.....	122
IV.2.2	Instrumentation de suivi paramétriques .....	123
IV.2.3	Techniques d'analyse du biogaz .....	124
<b>IV.3</b>	<b>Mise au point des essais .....</b>	<b>127</b>
IV.3.1	Généralités.....	127
IV.3.2	Expériences préliminaires pour la mise à point des essais à petite échelle .....	128
IV.3.3	Expériences préliminaires pour la mise au point des essais à moyenne échelle.....	130
<b>IV.4</b>	<b>Résumé des choix de conditions opératoires.....</b>	<b>131</b>
<b>IV.5</b>	<b>Protocoles opératoires .....</b>	<b>132</b>
<b>V.</b>	<b>Méthode d'exploitation des résultats .....</b>	<b>133</b>
<b>V.1</b>	<b>Généralités .....</b>	<b>133</b>
<b>V.2</b>	<b>Mode de calcul de la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S lors d'un essai .....</b>	<b>134</b>
<b>V.3</b>	<b>Indicateurs utilisés.....</b>	<b>134</b>
<b>VI.</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>135</b>
	<b>CHAPITRE 3. EPURATION D'H<sub>2</sub>S PAR DES MIDND : caractérisation des mâchefers et résultats des</b>	
	<b>essais sur site .....</b>	<b>137</b>
	<b>Préambule .....</b>	<b>139</b>
	<b>Partie I. Caractérisation comparative des MIDND .....</b>	<b>140</b>
<b>I.</b>	<b>Résultats de la caractérisation physico-chimique des mâchefers .....</b>	<b>140</b>

<b>I.1</b>	<b>Caractérisation physique .....</b>	<b>140</b>
I.1.1	Aspect général .....	140
I.1.2	Distribution granulométrique .....	140
I.1.3	Masse volumique apparente.....	142
I.1.4	Surface spécifique .....	142
<b>I.2</b>	<b>Caractérisation chimique .....</b>	<b>142</b>
I.2.1	Composition élémentaire des mâchefers .....	142
I.2.2	Teneur en eau .....	144
I.2.3	Tests de lixiviation .....	144
I.2.4	Analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle (ATG-ACD).....	146
<b>II.</b>	<b>Analyse en composantes principales (ACP) .....</b>	<b>148</b>
<b>III.</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>150</b>
<b>Partie II. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers (tests à petite échelle) : comparaison de 6 MIDND et étude de paramètres influents.....</b>		
<b>151</b>		
<b>I.</b>	<b>Influence de l'origine des MIDND sur la rétention d'H<sub>2</sub>S .....</b>	<b>151</b>
<b>I.1</b>	<b>Organisation des essais.....</b>	<b>151</b>
<b>I.2</b>	<b>Conditions expérimentales .....</b>	<b>151</b>
<b>I.3</b>	<b>Résultats de l'efficacité épuratoire (H<sub>2</sub>S) des 6 MIDND .....</b>	<b>152</b>
<b>I.4</b>	<b>Caractérisation des MIDND usagés .....</b>	<b>156</b>
I.4.1	Pesée du lit adsorbant.....	156
I.4.2	Aspect général des mâchefers après contact avec le biogaz .....	157
I.4.3	Bilan massique en soufre « retenu ».....	157
I.4.4	Teneur en eau des mâchefers .....	157
I.4.5	Tests de lixiviation .....	158
<b>I.5</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>159</b>
<b>II.</b>	<b>Tests paramétriques de mise en évidence du rôle de l'eau dans les interactions H<sub>2</sub>S/mâchefer</b>	
	<b>160</b>	
<b>II.1</b>	<b>Dispositif expérimental de contrôle d'humidité du biogaz .....</b>	<b>161</b>
<b>II.2</b>	<b>Plan des expériences .....</b>	<b>161</b>
<b>II.3</b>	<b>Conditions expérimentales .....</b>	<b>162</b>
<b>II.4</b>	<b>Résultats des essais sur l'influence de l'humidité du biogaz .....</b>	<b>163</b>
<b>II.5</b>	<b>Résultats des essais multiparamétriques.....</b>	<b>165</b>
<b>II.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>167</b>
<b>III.</b>	<b>Tests paramétriques sur l'influence de l'oxygène dans les interactions H<sub>2</sub>S/mâchefer .....</b>	<b>168</b>
<b>III.1</b>	<b>Dispositif expérimental au laboratoire .....</b>	<b>168</b>
<b>III.2</b>	<b>Plan des expériences .....</b>	<b>169</b>
<b>III.3</b>	<b>Conditions expérimentales .....</b>	<b>170</b>
<b>III.4</b>	<b>Résultats de l'essai préliminaire de basculement avec/sans O<sub>2</sub> .....</b>	<b>170</b>
<b>III.5</b>	<b>Résultats des essais à différents teneurs en O<sub>2</sub>.....</b>	<b>171</b>
<b>III.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>171</b>
<b>IV.</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>172</b>
<b>Partie III. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers en conditions optimisées (tests à moyenne échelle).....</b>		
<b>173</b>		
<b>I.</b>	<b>Description des essais réalisés à moyenne échelle .....</b>	<b>173</b>
<b>I.1</b>	<b>Choix expérimentaux.....</b>	<b>173</b>
<b>I.2</b>	<b>Plan des expériences .....</b>	<b>174</b>
<b>I.3</b>	<b>Conditions expérimentales .....</b>	<b>175</b>
<b>II.</b>	<b>Résultats des tests à moyenne échelle.....</b>	<b>176</b>

II.1	Suivi de la température dans le réacteur .....	176
II.2	Suivi des COVSi amont/aval du réacteur.....	176
II.3	Suivi de la rétention d'H <sub>2</sub> S .....	177
II.4	Consommation et analyse de l'eau d'humidification .....	181
II.5	Suivi de paramètres influents : eau et O <sub>2</sub> .....	182
III.	Caractérisation des MIDND usagés.....	182
III.1	Echantillonnage .....	182
III.2	Prise en masse et assèchement .....	183
III.3	Bilan massique en soufre « retenu ».....	183
III.3.1	Quantification par analyse élémentaire (soufre total) .....	183
III.3.2	Quantification par ATG-ACD .....	184
III.3.3	Estimation finale du taux de charge des MIDND .....	186
IV.	Devenir du mâchefer .....	187
IV.1	Evaluation de l'acceptabilité des MIDND usagés dans les installations de stockage de déchets ..	187
IV.2	Régénéralité des MIDND usagés: quelques mots.....	188
V.	Bilan .....	189
<b>CHAPITRE 4. MECANISMES REACTIONNELS .....</b>		<b>191</b>
I.	Démarche scientifique .....	193
II.	Spéciation et quantification du soufre .....	194
II.1	Analyse micro-calorimétrique (ATG-ACD).....	194
II.1.1	Effets thermiques associés à la présence de soufre sous différents états d'oxydation .....	194
II.1.2	Résultats et interprétation .....	195
II.1.3	Exploitation des résultats .....	197
II.1.4	Résultats et bilan .....	199
II.2	Identification des espèces cristallines par diffraction de rayons X (DRX) .....	200
II.3	Recherche des liaisons associées au soufre par spectrométrie infrarouge (FTIR) .....	202
II.4	Identification et visualisation de la distribution des espèces soufrées par microscopie électronique (MEB-EDS).....	203
II.5	Conclusions .....	206
III.	Mise en évidence des phases « réactives » avec H <sub>2</sub> S : affinité chimique .....	207
III.1	Description des phases minérales potentiellement réactives .....	207
III.2	Mise en évidence de l'affinité chimique du soufre .....	209
III.3	Conclusion .....	210
IV.	Distribution et états de l'eau dans la matrice : disponibilité pour la réaction.....	210
V.	Hypothèses sur les mécanismes de rétention d'H <sub>2</sub> S par les MIDND.....	213
<b>CHAPITRE 5. VERS UNE MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE .....</b>		<b>217</b>
<b>Préambule .....</b>		<b>219</b>
I.	Analyse économique .....	219
I.1	Coûts considérés.....	219
I.2	Scenarii considérés .....	219
I.3	Hypothèses et données utilisées.....	220
I.3.1	Dimensionnement et coûts associés.....	220
I.3.2	Mode d'évaluation de la consommation d'adsorbant (rotations) .....	221
I.3.3	Fin de vie de l'adsorbant .....	222
I.3.4	Synthèse .....	222
I.4	Comparaison du coût annuel d'un traitement d'épuration d'H <sub>2</sub> S par des MIDND et par des CAI .....	223
I.5	Bilan .....	224
II.	Analyse environnementale.....	225

III. Proposition d'intégration des MIDND dans une chaîne de traitement de biogaz.....	225
IV. Bilan .....	227
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	229
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	235
Références bibliographiques.....	237
ANNEXES.....	249
Annexe 1 – Seuils à respecter pour la valorisation en technique routière de MIDND .....	251
Annexe 2 – Technique de quartage .....	252
Annexe 3 – Incertitudes sur les analyses élémentaires.....	253
Annexe 4 – ATG-ACD : phénomènes thermiques caractéristiques des MIDND et méthodes utilisées .....	254
Annexe 5 – FTIR : signatures d'absorbance de certains composés dans les MIDND .....	256
Annexe 6 – Diagramme de Mollier : capacité du gaz à absorber/désorber l'eau .....	257
Annexe 7 – Résultats des tests de distribution du temps de séjour (DTS) du réacteur à moyenne échelle .....	258
Annexe 8 – Protocole d'humidification des mâchefers.....	259
Annexe 9 – Suivi de la composition du biogaz avec l'appareil ProCeas® .....	260
Annexe 10 – Caractérisation physico-chimiques des lots MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> .....	261
Annexe 11 – Résultats des analyses d'acceptabilité des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> bruts usagés .....	263
Annexe 12 – Méthode de calcul pour la quantification des espèces soufrées par ATG-ACD .....	266
Annexe 13 – Thermogrammes obtenus par ATG-ACD des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> usagés .....	268

# Table des illustrations

---

## Tableaux

Tableau 1. Phases minérales majoritaires dans les MIDND [Bayuseno and Schmahl, 2010; Chimenos et al., 2003, 1999; Freyssinet et al., 2002; González et al., 2014; Tang et al., 2015; Wei et al., 2011].	46
Tableau 2. Composition élémentaire moyenne des MIDND en Europe. Résultats issus de la littérature (minimum-maximum) [Dabo, 2008; Forteza et al., 2004; Kaibouchi, 2004; Sabbas et al., 2003; Van Gerven et al., 2005].	49
Tableau 3. Volume de méthane capté, valorisé ou détruit dans les ISDND (2010-2015).	56
Tableau 4. Impuretés dans le biogaz et problèmes induits.	63
Tableau 5. Teneur minimum de méthane, composés à éliminer et seuils de tolérance en fonction du mode de valorisation du biogaz [RECORD, 2009; Sarperi, 2014].	64
Tableau 6. Paramètres physico-chimiques d'H <sub>2</sub> S et comportement dans les trois compartiments eau, sol, air [INERIS, 2011].	65
Tableau 7. Techniques analytiques pour la mesure des teneurs en H <sub>2</sub> S dans le biogaz [RECORD, 2014].	68
Tableau 8. Propriétés physiques et chimiques intrinsèques des adsorbants [INRS, 2006].	71
Tableau 9. Synthèse des phénomènes et réactions « potentiellement » impliqués dans la rétention d'H <sub>2</sub> S par des adsorbants solides en fonction de plusieurs facteurs clés.	75
Tableau 10. Récapitulatif de techniques existantes d'épuration d'H <sub>2</sub> S dans le biogaz.	80
Tableau 11. Synthèse des expériences biogaz-MIDND (uniquement vis-à-vis de l'adsorption d'H <sub>2</sub> S).	84
Tableau 12. Synthèse des techniques d'épuration d'H <sub>2</sub> S dans le biogaz en développement.	91
Tableau 13. Caractéristiques des 6 UIDND choisies.	98
Tableau 14. Informations générales sur les lots des MIDND utilisés.	100
Tableau 15. Conditions opératoires des analyses DVS réalisées.	114
Tableau 16. Composition et température du biogaz séché (fourchette de valeurs) pendant la période de la thèse (2014-2016).	118
Tableau 17. Conditions d'échantillonnage et installation du ProCeas (AP2E).	125
Tableau 18. Gammes de mesure du ProCeas® (configuration de l'appareil utilisé dans la thèse).	126
Tableau 19. Paramètres testés dans les essais préliminaires pour le choix des conditions opérationnelles des essais à petite échelle : $h_{Lit}$ et $Q$ .	128
Tableau 20. Conditions opérationnelles pour les essais à petite et moyenne échelle.	132
Tableau 21. Aspect général des échantillons de MIDND.	140
Tableau 22. Masse volumique apparente et surface spécifique BET des échantillons de mâchefer.	142
Tableau 23. Teneur en eau des échantillons de mâchefers.	144
Tableau 24. pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des lixiviats des échantillons des mâchefers bruts.	145
Tableau 25. Quantification (en % massique) de la quantité d'eau libre, eau moléculaire, matière organique et carbonates dans les échantillons de mâchefer bruts à partir des analyses ATG-ACD selon la Méthode 1.	148
Tableau 26. Plan des expériences sur la comparaison de l'efficacité épuratoire des MIDND.	151
Tableau 27. Synthèse des caractéristiques du biogaz en entrée du réacteur (concentration d'H <sub>2</sub> S en ppmv, d'H <sub>2</sub> O en %v, humidité absolue H en g/m <sup>3</sup> , humidité relative HR et température T) pour chaque essai. Moyenne de toutes les mesures pendant la durée des essais et [valeur minimale ; valeur maximale].	152
Tableau 28. Caractéristiques du lit adsorbant (quantité de matériau dans le réacteur et teneur en eau initiale des 6 MIDND) et paramètres expérimentaux (débit moyen de biogaz, durée de chaque essai, volume total de biogaz et charge polluante traitée par les MIDND).	152
Tableau 29. Résultats d'efficacité épuratoire (H <sub>2</sub> S) des 6 MIDND (avec réplicat avec le MIDND A). La capacité d'adsorption et l'efficacité d'abattement sont calculées pour la même charge de polluant (64 mg H <sub>2</sub> S <sub>total</sub> entrant/g MS).	154

Tableau 30. Variation de la masse du lit adsorbant après contact avec le biogaz et masse ajoutée au MIDND (exprimé en % S+CO <sub>2</sub> sur MS) lors du contact avec le biogaz. ....	156
Tableau 31. Bilan en soufre. Teneur en soufre dans les MIDND bruts et usagés (en % massique S). Calcul de la quantité de soufre retenue à partir des résultats des analyses élémentaires des MIDND et de l'analyse du biogaz (mesure des teneurs amont/aval en H <sub>2</sub> S). ....	157
Tableau 32. pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des lixiviats des échantillons des mâchefers usagés. ....	158
Tableau 33. Evolution qualitative des résultats ICP-OES et CI des éléments majeurs lixiviés par les MIDND bruts et usagés. ....	159
Tableau 34. Plan d'expériences des essais multiparamétriques (origine, humidité du MIDND et humidité du biogaz). ....	162
Tableau 35. Quantité, teneur en eau initiale des MIDND, débit moyen, durée des essais, volume de biogaz traité et charge polluante traitée. ....	162
Tableau 36. Conditions d'humidité du biogaz pour les différents essais sur l'influence de l'eau. ....	162
Tableau 37. Résultats d'efficacité épuratoire du MIDND A avec un biogaz sec, brut ou humide. La capacité d'adsorption, l'efficacité d'élimination et le taux de rétention sont calculées pour la même charge de polluant entrant (78 mg H <sub>2</sub> S <sub>total entrant</sub> /g MS). ....	163
Tableau 38. Influence de l'humidité du biogaz et des mâchefers sur la rétention d'H <sub>2</sub> S et la prise en masse des mâchefers. ....	167
Tableau 39. Conditions expérimentales des essais sur l'influence de l'oxygène. ....	170
Tableau 40. Plan des expériences à moyenne échelle. Durée de chaque essai en tenant compte des arrêts (prévus et imprévus). ....	174
Tableau 41. Hauteur, masse (humide) et masse volumique du lit de MIDND, teneur en eau initiale du mâchefer et volume d'eau initial dans la cuve d'humidification du biogaz. ....	175
Tableau 42. Synthèse des caractéristiques du biogaz en entrée du réacteur (humidité relative HR et absolue H, température et concentration d'H <sub>2</sub> S) pour chaque essai. ....	175
Tableau 43. Données relatives à la charge polluante traitée par les MIDND : débit moyen de biogaz, volume total de biogaz et charge polluante entrante. ....	175
Tableau 44. Résultats d'efficacité épuratoire des MIDND avec le pilote à moyenne échelle. La 2 <sup>ème</sup> colonne correspond aux performances MIDND A <sub>2</sub> pour la même charge polluante qu'E <sub>2</sub> (178 g H <sub>2</sub> S <sub>total entrant</sub> /kg MS)...	180
Tableau 45. Résultats des analyses réalisées sur l'eau d'humidification du biogaz. ....	181
Tableau 46. Teneur en eau des MIDND usagés après essais # 1.2 et # 2. ....	183
Tableau 47. Résultats de la quantification par analyse élémentaire du soufre total (en % massique S) dans les MIDND usagés des essais # 1.2 (toutes les fractions) et # 2. ....	184
Tableau 48. Résultats de la quantification par ATG-ACD du soufre sous forme sulfates, soufre sous autres formes et soufre total (en % massique S) dans les MIDND usagés des essais # 1.2 (toutes les fractions) et # 2. ....	185
Tableau 49. Phénomènes qui peuvent avoir lieu entre 25 et 1400 °C en présence d'air lors de l'ATG-ACD d'un matériau ayant adsorbé du sulfure d'hydrogène [Bagreev et al., 2001c; Bagreev and Bandosz, 2001; Földvári, 2011; INERIS, 2003]. ....	194
Tableau 50. Bilan en soufre natif dans les étalons internes (en % S) par les 3 méthodes de calcul. ....	199
Tableau 51. Résultats de la quantification des différentes espèces de soufre identifiées par ATG-ACD dans les échantillons A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> bruts et usagés après les essais # 1.2 et # 2. ....	199
Tableau 52. Proportion des phases majoritaires (au sein de la phase cristalline) dans les MIDND A <sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A <sub>2</sub> usagé « global » après essai # 1.2) détectées par DRX (données logiciel DIFFRACT.EVA, méthode RIR). ....	202
Tableau 53. Résultats des analyses DVS des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> bruts : pourcentage des différents types d'eau (% massique sur MS). ....	212
Tableau 54. Résumé des données utilisées pour l'OPEX. ....	222
Tableau 55. Consommation annuelle d'adsorbant et nombre de rotations par an. ....	223

Tableau 56. Coût total annuel, OPEX (€), d'un traitement d'épuration d'H <sub>2</sub> S classique par des CAI et d'un traitement « alternatif » par des MIDND, pour les différents scénarii. ....	223
Tableau 57. Valeurs limites à respecter en concentrations (mg/kg MS) d'éléments dans les lixiviats et de contenu total dans le solide pour la valorisation en technique routières des MIDND (arrêté 18 novembre 2011). ....	251
Tableau 58. Valeurs des incertitudes relatives des analyses élémentaires selon l'élément analysé et sa teneur (% massique). ....	253
Tableau 59. Description des phénomènes principaux (gamme de températures, réactions, phénomènes de perte de masse et/ou échange de chaleur) observables par ATG-ACD lorsqu'un MIDND est soumis à une montée en température de 25 à 850 °C sous atmosphère oxydante (air). ....	254
Tableau 60. Méthodes utilisées pour les analyses ATG-ACD. ....	254
Tableau 61. Bandes d'absorbance (en cm <sup>-1</sup> ) des principaux composés des MIDND et des composés soufrés potentiellement retenus dans les MIDND usagés [Madejova, 2003; Reig et al., 2002; Smidt and Meissl, 2008]. Le site <a href="http://www.rruff.info">www.rruff.info</a> a également été consulté. ....	256
Tableau 62. Mesure de la masse volumique apparente, la surface spécifique par la méthode BET et la teneur en eau des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> . ....	261
Tableau 63. Résultats de l'analyse élémentaire : éléments majeurs (% massique, exprimés en oxydes) et mineurs/trace (mg/kg) contenus dans les MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> . ....	261
Tableau 64. Résultats des tests de lixiviation : éléments et anions contenus dans les lixiviats des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> ; pH, Eh et conductivité des lixiviats. ....	262
Tableau 65. Résultats de l'analyse micro-calorimétrique par ATG-ACD des MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> . ....	262
Tableau 67. Résultats des analyses d'acceptabilité (en technique routière) des MIDND A <sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai #1.2 («échantillon « global »). Analyses réalisées par le laboratoire PROTEC. ....	263
Tableau 68. Résultats des analyses d'acceptabilité (en technique routière) des MIDND E <sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai #2. Analyses réalisées par le laboratoire SOCOR. ....	264

## Figures

Figure 1. Destination des DMA collectés en France en 2013 [Adaptation de [ADEME, 2015]].	38
Figure 2. Schéma de fonctionnement d'une UIDND [Figure adaptée].	38
Figure 3. Implantation française des UIDND et des IME [SETRA, 2012].	40
Figure 4. Métaux ferreux récupérés dans l'IME.	41
Figure 5. Exemple de stockage des MIDND dans une IME.	41
Figure 6. Phases de la maturation des MIDND.	41
Figure 7. Répartition des MIDND valorisés et enfouis en ISDND en 2011.	42
Figure 8. Répartition par type de valorisation des MIDND en 2011.	42
Figure 9. Images au microscope de différentes particules de mâchefer : (a) particule de mâchefer au microscope optique polarisé avec identification de la phase scoriacée (F : fragile, G : verre, Q : quartz, M : métaux et V : vésicules) [Wei et al., 2011] ; (b) identification au microscope électronique à balayage des silicates dans la phase primaire des mâchefers ; (c) identification de la phase secondaire (C-S-H et carbonates) [Bayuseno and Schmahl, 2010] ; (d) identification au microscope électronique à balayage de la phase métallique (oxyde de fer) entourée de la phase scoriacée et la phase vitreuse [Speiser et al., 2001].	45
Figure 10. Solubilité des hydroxydes de métaux lourds les plus communs [Chimenos et al., 2000].	50
Figure 11. Evolution des tonnages traités selon la nature du traitement [ADEME, 2015].	52
Figure 12. Parc français des ISDND en 2012 et répartition selon le devenir du biogaz [Adaptation de [EurObserv'er, 2015]].	52
Figure 13. Schéma d'une ISDND.	53
Figure 14. Production de biogaz et phases de vie d'une ISDND conventionnelle [Staub et al., 2009].	53
Figure 15. Production d'énergie primaire à partir de biogaz (STEP, ISDND et agricole) en EU et en France, en 2014 [Adaptation de [EurObserv'er, 2015]].	55
Figure 16. Principaux composés minoritaires dans les biogaz groupés par famille.	58
Figure 17. Chromatogrammes des COV de trois biogaz différents : ISDND, STEP et agricole [Rasi et al., 2007].	58
Figure 18. Carte des sites en 2016 producteurs de biogaz avec injection de biométhane dans le réseau (GrDF).	61
Figure 19. Diagramme de prédominance d'H <sub>2</sub> S avec les constantes d'acidité pKa <sub>1</sub> et pKa <sub>2</sub> [Figure adaptée].	65
Figure 20. Exemple de corrosion provoquée par H <sub>2</sub> S.	66
Figure 21. Classification des pores dans un solide adsorbant selon leur taille (diamètre).	71
Figure 22. Classification des isothermes d'adsorption gaz-solide. P <sub>s</sub> étant la pression saturante [Adaptation de [Sun et al., 2016]].	71
Figure 23. Aspect des adsorbants commerciaux les plus utilisés pour l'élimination d'H <sub>2</sub> S des biogaz.	72
Figure 24. Installation du pilote de désulfuration du biogaz avec des MIDND [Radu-Tirnovéanu, 2004].	82
Figure 25. Pilote BABIU à l'ISDND de Podere Rota en Italie [Mostbauer et al., 2012].	83
Figure 26. Schéma du bilan de l'état de l'art, la problématique et l'orientation des travaux.	94
Figure 27. Protocole d'échantillonnage des MIDND utilisés.	101
Figure 28. Analyses réalisées sur les MIDND.	102
Figure 29. Exemple de thermogramme ATG-ACD d'un MIDND (25-850 °C, sous air) : (a) identification des principaux phénomènes ; (b) exemple d'exploitation quantitative.	108
Figure 30. Exemple d'image obtenue par microscope optique à lumière réfléchie.	110
Figure 31. Exemple d'un spectre (en pointé) obtenu par MEB-EDS.	112
Figure 32. Préparation d'un échantillon de mâchefer sous forme de poudre (a) et de section polie (b) pour les observations au microscope optique et électronique.	112
Figure 33. Exemple de la cinétique de sorption et désorption de la vapeur d'eau d'un échantillon, entre 0 et 90 % (P/P <sub>0</sub> ) avec un pas de 10 % et une condition à l'équilibre dm/dt < 0,001 %.	114
Figure 34. Vue générale de l'ISDND où la plateforme expérimentale a été installée (image prise en 2015).	116

Figure 35. Schéma des traitements subis par le biogaz d'ISDND pour le rendre valorisable [légende : CA (charbon actif) ; CAI (charbon actif imprégné)].	117
Figure 36. Plateforme de valorisation du biogaz à côté de l'unité de traitement des lixiviats de l'ISDND (image prise en 2015).	117
Figure 37. Teneur de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> dans le biogaz séché non traité (période Octobre-Décembre 2014). Mesures en continu.	119
Figure 38. Teneur d'H <sub>2</sub> S dans le biogaz séché non traité (période Octobre-Décembre 2014). Mesure en continu.	119
Figure 39. Teneur en eau (en %v), température et humidité relative (HR) du biogaz séché non traité (automne 2014, 5 jours). Mesures en continu.	120
Figure 40. Installation pilote sur la plateforme de valorisation de biogaz. Eléments principaux du dispositif expérimental.	121
Figure 41. Schéma du dispositif expérimental des essais terrain. Q : mesure du débit de biogaz en entrée du réacteur ; T : mesure de la température du biogaz en entrée et sortie du réacteur.	121
Figure 42. Eléments constitutifs du réacteur d'adsorption pour les essais à petite échelle : (a) piquages, colonne et section de distribution du gaz ; (b) colliers d'étanchéité.	122
Figure 43. Eléments constitutifs du réacteur d'adsorption pour les essais à moyenne échelle.	123
Figure 44. Débitmètre (a), compteur volumétrique de gaz (b), sondes de température (c) et hygromètre (d).	124
Figure 45. Schéma de la chaîne d'analyse avec le ProCeaS® (AP2E).	125
Figure 46. Système de prélèvement de biogaz pour la quantification des COVSi (polaires et peu polaires) contenus dans le biogaz.	126
Figure 47. Résultats de quelques essais préliminaires sur l'influence du débit (a) et de la hauteur de lit (b).	129
Figure 48. Quantité d'H <sub>2</sub> S retenu par le MIDND en fonction de sa teneur en eau (h <sub>lit</sub> = 20 cm et débit 1 L/min).	129
Figure 49. Montage expérimental des essais DTS.	131
Figure 50. Protocole opératoire des essais sur site.	132
Figure 51. Représentation schématique des indicateurs de rétention d'H <sub>2</sub> S par des adsorbants sur une courbe de percée.	133
Figure 52. Aspect des différentes fractions granulométriques d'un des mâchefers.	141
Figure 53. Distribution granulométrique des échantillons de mâchefers selon les fractions > 6, 6-4, 4-2, 2-1, 1-0,5 et < 0,5 mm. Pourcentage massique de la fraction fine (0-4 mm) et de la fraction grossière (> 4 mm).	141
Figure 54. Eléments majeurs (exprimés en oxydes, % massique) des mâchefers	143
Figure 55. Eléments mineurs (en mg/kg) des mâchefers. Seuls les éléments avec une concentration > 40 mg/kg sont indiqués.	143
Figure 56. Soufre total dans les mâchefers bruts (% massique S).	143
Figure 57. Concentration en métaux (Na, Ca, K, Al, Cu et Ba) dans les lixiviats des mâchefers bruts (exprimés en mg/kg MS). Les éléments suivants sont présents dans les lixiviats à une teneur < 1 mg/kg MS : Cr, Fe, Mg, Pb et Zn.	145
Figure 58. Concentration des ions chlorure et sulfate dans les lixiviats des mâchefers bruts (exprimés en mg/kg MS).	145
Figure 59. Thermogrammes de la variation de flux de chaleur (en mW) des mâchefers selon la Méthode 1 (25-850 °C, 10K/min, sous air).	146
Figure 60. Thermogrammes de la variation de masse (en mg) des mâchefers selon la Méthode 1 (25-850 °C, 10K/min, sous air). Nota : la perte de masse à 580 °C de l'échantillon C (réplicat) correspond à un artefact de l'analyse, donc à ne pas prendre en compte.	146
Figure 61. Représentation des variables par les axes principaux F1 et F2.	149
Figure 62. Répartition des 6 MIDND selon les axes principaux F1 et F2.	149
Figure 63. Courbe de percée d'H <sub>2</sub> S de l'essai 1 avec le MIDND A.	153
Figure 64. Rétention d'H <sub>2</sub> S par les 6 MIDND. Représentation d'H <sub>2</sub> S retenu par les mâchefers (exprimé en cumul mg H <sub>2</sub> S retenu/g MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée en cumul mg H <sub>2</sub> S entrant/g MS).	154

Figure 65. Mise en évidence de l'effet des conditions physiques (T et H) du biogaz sur la capacité d'adsorption d'H <sub>2</sub> S par le mâchefer (Exemple MIDND F). .....	156
Figure 66. Teneur en eau des MIDND bruts et usagés. ....	158
Figure 67. Sécheur par refroidissement « Peltier » du biogaz en entrée du réacteur. ....	161
Figure 68. Système d'humidification du biogaz par absorption d'eau (ici sans bain thermostaté). ....	161
Figure 69. Rétention d'H <sub>2</sub> S par les mâchefers provenant de l'UIDND A avec un biogaz sec, brut ou humide. Représentation de l'élimination d'H <sub>2</sub> S par les mâchefers (exprimé comme cumul mg H <sub>2</sub> S retenu/g MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée comme cumul mg H <sub>2</sub> S entrant/g MS). ....	163
Figure 70. Cumul d'H <sub>2</sub> S éliminé et teneur en eau estimée du mâchefer (exemple essai « biogaz sec »). ....	164
Figure 71. Capacité d'adsorption d'H <sub>2</sub> S par les MIDND A <sub>2</sub> , E et D (mg H <sub>2</sub> S/g MS) en fonction de l'humidité du biogaz (%v eau) et la teneur en eau des MIDND (% m). La taille des cercles est proportionnelle à la capacité d'adsorption. ....	165
Figure 72. Elimination d'H <sub>2</sub> S par les MIDND A <sub>2</sub> , D et E à 10, 15 et 20 % d'humidité avec biogaz saturé à 30 °C (a), biogaz saturé à 20°C (b) et biogaz sec (point de rosée 10 °C) (c). ....	166
Figure 73. Exemples de la prise en masse des mâchefers. ....	167
Figure 74. Schéma du montage expérimental pour les essais sur l'influence de l'oxygène. ....	169
Figure 75. Montage expérimental pour les essais sur l'influence de l'oxygène. ....	169
Figure 76. Suivi des teneurs en H <sub>2</sub> S (entrée/sortie) et O <sub>2</sub> en fonction du temps. ....	170
Figure 77. Courbes de percée pour les essais à différents teneurs d'O <sub>2</sub> . ....	171
Figure 78. Schéma bilan la Partie I et II. ....	172
Figure 79. Suivi de la température dans le réacteur au démarrage de l'essai. ....	176
Figure 80. Résultats d'analyses du Si total (en mg Si <sub>total</sub> /m <sup>3</sup> ) dans le biogaz séché non traité, le biogaz ré-humidifié et le biogaz traité par les MIDND. Nota : Les teneurs en silicium à t <sub>0</sub> +1h étaient étonnamment faibles (4,2 mg Si/m <sup>3</sup> ) et par conséquent difficiles à interpréter, elles n'ont pas été incluses dans le graphique. ....	177
Figure 81. Courbes de percée d'H <sub>2</sub> S de l'essai #1.2 avec les MIDND A <sub>2</sub> (a) et l'essai # 2 avec les MIDND E <sub>2</sub> (b) : teneur d'H <sub>2</sub> S dans le biogaz ré-humidifié et dans le biogaz en sortie des réacteurs en fonction du temps. ....	178
Figure 82. Taux de rétention d'H <sub>2</sub> S en fonction du taux de charge pour l'essai #1.2 (MIDND A <sub>2</sub> ) et l'essai # 2 (MIDND E <sub>2</sub> ). Moyenne mobile sur 35 valeurs. ....	179
Figure 83. Elimination d'H <sub>2</sub> S par les MIDND A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> . Représentation de l'élimination d'H <sub>2</sub> S par les mâchefers (exprimé en cumul g H <sub>2</sub> S retenu/kg MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée en cumul g H <sub>2</sub> S entrant/kg MS). ....	180
Figure 84. Sections du lit des MIDND A <sub>2</sub> séparées lors de la vidange du réacteur à la fin de l'essai # 1.2. ....	182
Figure 85. Prise en masse des MIDND. Agglomérats de mâchefers usagés. ....	183
Figure 86. Résultats de l'ATG-ACD des MIDND A <sub>2</sub> usagés après l'essai # 1.2 : échantillon « global » et les 4 fractions « haut », « milieu », « bas », « très bas », en duplicats, avec la méthode 2 (25-850 °C, sous air). ....	185
Figure 87. Bilan massique de soufre dans les MIDND usagés après les essais # 1.2 et # 2, par les différentes méthodes de quantification (en % S <sub>T</sub> ). Une incertitude relative de 13 % est donnée pour l'analyse élémentaire, de 5 % pour l'ATG-ACD et de 15 % pour le calcul de la capacité d'adsorption à partir de la mesure du biogaz. ....	186
Figure 88. Schéma bilan la Partie III. ....	189
Figure 89. Démarche analytique pour la compréhension des mécanismes réactionnels. ....	193
Figure 90. Structure du soufre natif octasoufre S <sub>8</sub> [INERIS, 2003]. ....	195
Figure 91. Thermogrammes des MIDND A <sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai # 1.2 (échantillon « global »), avec la méthode 3 (25-850 °C, sous air, et 850-1400 °C, sous azote). ....	195
Figure 92. Thermogramme du soufre natif S <sub>8</sub> (31,6 mg de soufre, montée de 25 °C à 450 °C, à 10 °C/min, sous flux d'air). ....	197
Figure 93. Thermogrammes des étalons internes de soufre natif S <sub>8</sub> dans les MIDND A <sub>2</sub> bruts (5, 10, 20 et 30 % de S, montée de 25 °C à 450 °C, à 10 °C/min, sous flux d'air). ....	198
Figure 94. Diffractogrammes X des MIDND A <sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A <sub>2</sub> usagé « global » après essai # 1.2). ....	201
Figure 95. Spectre IR des MIDND A <sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A <sub>2</sub> usagé après essai # 1.1). ....	202

Figure 96. Photographies au MEB du site d'intérêt # 1 de la surface d'un grain de mâchefer brut (a) et usagé (b), échelle de 100 $\mu\text{m}$ . Image de droite, zoomée à 20 $\mu\text{m}$ .....	204
Figure 97. Cartographie X du site d'intérêt # 1 de la surface du grain de mâchefer usagé. ....	204
Figure 98. Microanalyse X des particules de soufre sur le mâchefer brut (a) et usagé (b) (sites d'intérêt # 1) : spectres des éléments détectés et quantification en % massique. ....	205
Figure 99. Cartographie de couleurs selon la répartition d'éléments chimiques de deux sites d'intérêt de la surface d'un grain de mâchefer brut (a) et usagé (b). ....	205
Figure 100. Photographies MEB des sites d'intérêt des grains de mâchefer usagé : cartographie de couleurs. ....	206
Figure 101. Photographie au microscope optique d'un mâchefer (MIDND A <sub>2</sub> brut) : identification de la phase scoriacée et du cœur des grains formé par les phases primaire, secondaire et métalliques. ....	207
Figure 102. Photographies au microscope optique de la phase scoriacée (ou encroutement) des mâchefers. La composition élémentaire des principales phases déterminée au MEB-EDS est indiquée. ....	208
Figure 103. Photographies au microscope optique des 3 types de particules identifiées dans les mâchefers. La composition élémentaire des principales phases composant la matrice déterminée au MEB-EDS est indiquée. ....	208
Figure 104. Photographies au MEB avec cartographie de couleurs de la localisation du soufre dans les pores de certaines particules (MIDND A <sub>2</sub> usagés essai # 1.1). ....	209
Figure 105. Isothermes à 25 °C d'adsorption et désorption de vapeur d'eau par les MIDND A <sub>2</sub> (a) et E <sub>2</sub> bruts (b). ....	211
Figure 106. Représentation des types d'eau dans la matrice solide de mâchefers. ....	211
Figure 107. Représentation de la 1 <sup>ère</sup> étape du mécanisme réactionnel. ....	214
Figure 108. Représentation de la 2 <sup>ème</sup> étape du mécanisme réactionnel. ....	215
Figure 109. Répartition des coûts opérationnels annuels, OPEX (€), – coûts liés à l'adsorbant et le réacteur, coûts de mise en œuvre et remplacement et coûts de gestion de l'adsorbant en fin de vie –, d'un traitement d'épuration d'H <sub>2</sub> S classique par des CAI et d'un traitement « alternatif » par des MIDND, pour les différents scénarii (CAI, MIDND avec 10, 20 et 30 % de taux de charge ; teneurs d'H <sub>2</sub> S dans le biogaz de 1000, 3000, 5000 et 10000 ppmv). ....	224
Figure 110. Proposition d'une chaîne « alternative » de traitement de biogaz d'ISDND, avec une 1 <sup>ère</sup> étape d'abattement d'H <sub>2</sub> S avec des MIDND. ....	226
Figure 111. Configuration de réacteurs de MIDND en série. ....	226
Figure 112. Configuration de réacteurs de MIDND en parallèle. ....	226
Figure 113. Quartage d'un échantillon de mâchefers. ....	252
Figure 114. Diagramme de Mollier. Capacité du gaz à se saturer en eau selon sa température et son humidité initiales. ....	257
Figure 115. Courbes de l'évolution de la teneur en isobutylène en fonction du temps en sortie du réacteur vide et du réacteur rempli avec des MIDND A. ....	258
Figure 116. Courbes du TSM et de l'EBRT en fonction de la vitesse du flux d'air pour le réacteur vide et le réacteur rempli avec des MIDND A. ....	258
Figure 117. Suivi du biogaz en entrée et sortie du pilote par l'appareil d'analyse ProCea <sup>®</sup> . Exemple des données brutes d'un essai (9 jours). ....	260
Figure 118. Zoom sur la mesure H <sub>2</sub> S, eau et O <sub>2</sub> du biogaz amont/aval du réacteur. Exemple des données brutes d'un essai. ....	260
Figure 119. Répartition granulométrique des lots des mâchefers A <sub>2</sub> et E <sub>2</sub> . Pourcentages indiqués de la fraction fine (< 4 mm) et la fraction grossière (> 4 mm). ....	261
Figure 120. Thermogrammes ATG-ACD des MIDND A <sub>2</sub> usagés (échantillon « global ») après l'essai # 1.2. Méthode 3 (25-850 °C, sous air, 10 K/min ; 850-1400 °C, sous azote, 10 K/min). ....	268
Figure 121. Thermogrammes ATG-ACD des MIDND E <sub>2</sub> usagés après l'essai #.2. Méthode 3 (25-850 °C, sous air, 10 K/min ; 850-1400 °C, sous azote, 10 K/min). ....	269



## Abréviations

---

ACD	Analyse calorimétrique différentielle
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AMORCE	Association d'appui aux collectivités pour la gestion des déchets, de l'énergie et des réseaux de chaleur
ATG	Analyse thermogravimétrique
ACV	Analyse de cycle de vie
BET (surface) ; $SS_{BET}$	Surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller
BioGNV	Biométhane carburant
BTEX	Benzène, toluène, ethylbenzène, xylène
BTP	Bâtiment et travaux publics
CA	Charbon actif
CAI	Charbon actif imprégné
CAPEX	<i>Capital expenditure</i> (Investissement)
CCB	Cendres de Combustion de Biomasse
CIVE	Cultures Intermédiaires à vocation énergétique
CITEPA	Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
COT	Carbone organique total
COV	Composé organique volatil
COVSi	Composé organique volatil du silicium
DAE	Déchets d'activités économiques
DIB	Déchets industriels banals
DMA	Déchets ménagers et assimilés
DNDAE	Déchets non dangereux d'activités économiques
DRX	Diffraction des rayons X
DTS	Distribution du temps de séjour
DVS	<i>Dynamic vapor sorption</i>
EBRT (temps séjour)	<i>Empty bed reactor time</i>
EDS	Spectroscopie X à dispersion d'énergie
EDF	Electricité de France
ETM	Élément trace métallique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GES	Gaz à effet de serre
GrDF	Gaz réseau distribution France
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
ICPE	Installation classée pour la protection de l'environnement
ICP-OES	Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique
IME	Installation de maturation et d'élaboration des mâchefers
ISDD	Installation de stockage de déchets dangereux
ISDND	Installation de stockage de déchets non dangereux
LAC	Laitiers d'aciérie de conversion
LAFE	Laitiers d'aciérie de four électrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIDND	Mâchefer d'incinération de déchets non dangereux
MO	Matière organique

MS	Matière sèche
MWW	<i>Mineral wool waste</i>
NOx	Oxyde d'azote
O*	Oxygène adsorbé
OF-CEAS	<i>Optical feedback – Cavity enhanced absorption spectroscopy</i> (Technique de spectroscopie laser)
OPEX	<i>Operational expenditure</i> (Coût opérationnels)
PCB	Polychlorobiphényles
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PF	Perte au feu à 1000°C
ppmv	Partie par million en volume
PVC	Polychlorure de vinyle
PSA	Adsorption modulée en pression
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
REFIDND	Résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets non dangereux
RIR	<i>Reference intensity ratio</i>
RMW	<i>Rod mill waste</i>
S°	Soufre natif ou élémentaire
S <sub>S°</sub>	Soufre sous forme de soufre natif
S <sub>T</sub>	Soufre total
S <sub>sulfates</sub>	Soufre sous forme sulfate
S <sub>autres</sub>	Soufre sous d'autres formes
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
SOx	Oxyde de soufre
STEP	Station d'épuration
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i>
tep	Tonne équivalent pétrole
TG	Thermogravimétrie
TGAP	Taxe générale sur les activités polluantes
TMSol	Triméthylsilanol
TSA	Adsorption modulée en température
TSM (temps de séjour)	Temps de séjour moyen ou réel
UE	Union européenne
UIDND	Usine d'incinération de déchets non dangereux

# INTRODUCTION

---



A l'heure actuelle, sur le territoire français, 80 % du traitement des déchets non dangereux est réalisé, quasiment à parts égales, dans 2 filières de gestion qui sont le stockage et l'incinération dans des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE).

Le stockage de certains déchets (ménages, collectivités, activités économiques) est réalisé dans des installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Ce sont des sites industriels dont la gestion technique n'a plus rien à voir avec les « décharges » plus ou moins contrôlées d'il y a quelques dizaines d'années. Ces installations sont soumises à une législation qui les contraint à minimiser les impacts environnementaux et les nuisances vis-à-vis des riverains. Les principaux rejets sont, d'une part, les lixiviats issus du lessivage des massifs de déchets par les eaux météoriques qui sont traités in (ou ex)-situ, et, d'autre part, **le biogaz provenant de la dégradation anaérobie de la fraction organique** enfouie. Les gestionnaires de ces sites ont l'obligation de ne pas laisser ce puissant gaz à effet de serre (environ 50% de méthane) s'échapper dans l'atmosphère. L'ensemble des casiers contenant les déchets est maintenu sous dépression et le biogaz est ainsi collecté par un réseau de canalisation vers le lieu de son traitement final. Il doit être, *a minima*, brûlé en torchères, ou valorisé énergétiquement sur une plateforme dédiée. Sur cette plateforme, et quelle que soit la technique de valorisation (majoritairement moteurs ou turbines à gaz, voire injection dans le réseau gaz naturel), le biogaz, qui contient des centaines de composés trace, doit être traité/épuré/enrichi. Un des principaux contaminants du biogaz est le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), présent à des teneurs très importantes (souvent plusieurs milliers de ppmv) dans les biogaz d'ISDND. Le traitement du biogaz, et en particulier sa désulfuration, est une étape technico-économique clé de la chaîne de valorisation. Les procédés industriels de traitement de biogaz actuellement mis en œuvre ont un impact économique très important sur la filière de valorisation pour une efficacité parfois discutable. C'est en partie pour ces raisons qu'en 2017, un volume très conséquent de biogaz d'ISDND est toujours brûlé en torchères sans production d'énergie.

L'incinération des déchets a lieu dans des unités d'incinération de déchets non dangereux (UIDND), dont la grande majorité valorise la chaleur issue de la combustion de la fraction organique des intrants. En ce qui concerne les effluents produits, ils sont principalement de 2 types : d'une part, les gaz issus de la combustion qui sont traités conformément aux législations actuelles sur les rejets gazeux (installation classée « Seveso ») et, d'autre part, les « imbrûlés » constitués essentiellement par la fraction minérale des déchets. Ces résidus solides, nommés **mâchefer d'incinération de déchets non dangereux** (MIDND), sont produits à plus de 3 millions de tonnes par an en France. Ils sont, pour partie, valorisés en techniques routières, après contrôle de leur qualité environnementale selon une procédure encadrée. Cette valorisation est cependant inégalement répartie sur le territoire français, et une partie des MIDND finit sa vie dans un centre de stockage, sans valorisation. D'autres types de valorisation (comme l'addition à des phases cimentaires) ont été envisagés, sans toutefois aboutir à de véritables applications industrielles pérennes.

Le laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon a une expérience, au laboratoire et sur le terrain, de plus de 15 années sur les biogaz, leur production, leur qualité et les problématiques industrielles de la filière. Il a, par ailleurs, une expérience sur les déchets au sens large, mais en particulier sur les mâchefers d'incinération à propos desquels de nombreux travaux ont été développés en vue de leur valorisation et de l'évaluation de leurs impacts environnementaux potentiels. Quelques travaux scientifiques du laboratoire avaient permis de mettre en évidence l'intérêt possible des MIDND pour leur réactivité avec certains composés des biogaz, dont  $H_2S$ .

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire DEEP et ont été soutenus financièrement et techniquement par SUEZ, dont l'activité de traitement de déchets, en ISDND et en UIDND, conduit naturellement à la production, à la fois de biogaz et de mâchefers. Ce partenaire industriel nous a ainsi permis l'accès à une installation de stockage de déchets et à son biogaz, de même qu'à l'approvisionnement en mâchefers en provenance de plusieurs de ses usines d'incinération.

Les objectifs fixés en commun avec le partenaire industriel se situaient à plusieurs niveaux :

- Au niveau industriel, le 1<sup>er</sup> objectif était d'évaluer, sur biogaz réel, le degré d'efficacité d'un traitement de désulfuration par adsorption avec des MIDND, en y incluant l'étude des paramètres physico-chimiques (du gaz et du solide) les plus influents sur cette efficacité. Le second objectif fixé était d'utiliser les performances du procédé pour développer un calcul économique de son intérêt par rapport aux traitements épuratoires actuellement utilisés industriellement.
- Au niveau académique, l'objectif principal était de générer suffisamment de données expérimentales pour être capable de comprendre les mécanismes réactionnels entre certains constituants du mâchefer et le sulfure d'hydrogène. La compréhension de ces mécanismes est d'évidence la clé de l'optimisation du procédé lui-même.

Le mémoire qui suit décrit la démarche scientifique choisie et explique les étapes qui ont jalonné le travail expérimental, puis les réflexions vers les réponses aux objectifs.

Le **1<sup>er</sup> chapitre** présente classiquement « **l'état des connaissances** » sur les matrices (gaz et solide) qui font l'objet du travail. D'une part sur les biogaz, leurs origines et leurs diversités, particulièrement en termes de qualité et de traitements selon la valorisation énergétique envisagée. D'autre part sur les mâchefers issus de l'incinération, leur composition moyenne, leurs propriétés physico-chimiques et leurs principales voies de valorisation (matière). Une partie de cet état de l'art est consacrée à l'état de développement (et de connaissances) de traitement de biogaz utilisant des matériaux pouvant être dits « alternatifs », dans le sens où ils mettent en œuvre des adsorbants entièrement, ou en partie, constitués de déchets ou de résidus solides.

Dans le **2<sup>ème</sup> chapitre « matériel et méthodes »**, une partie décrit les caractéristiques des 6 UIDND qui ont fourni les échantillons de mâchefers testés, et les conditions dans lesquelles ils ont été prélevés. La deuxième partie décrit la démarche analytique et les techniques utilisées. La troisième est consacrée à la description du site industriel sur lequel l'essentiel des expérimentations ont eu lieu. Les caractéristiques du biogaz utilisé y sont également résumées. La quatrième partie présente le descriptif des conditions de tests (réacteurs et environnement) et des protocoles expérimentaux. La dernière partie explique la méthodologie d'exploitation des données expérimentales.

Le **3<sup>ème</sup> chapitre** est celui qui synthétise une grande partie des « **résultats** ». Les résultats de la caractérisation des échantillons de mâchefers y sont tout d'abord présentés sous une forme comparative. Puis, ce sont les résultats des tests de performances épuratoires des mâchefers dans les réacteurs de petites dimensions qui sont détaillés, de même que la mise en évidence de certains paramètres physico-chimiques (biogaz et MIDND) qui paraissent les plus influents sur l'efficacité épuratoire. Enfin, sont reportés les résultats des tests de longue durée en conditions « optimisées »,

et dans des réacteurs d'échelle plus importante, qui devront servir de base aux réflexions finales sur la pertinence du procédé « alternatif » étudié.

Le **4<sup>ème</sup> chapitre** est dédié à la réflexion et aux hypothèses sur les « **mécanismes réactionnels** » entre le sulfure d'hydrogène et la matrice solide. L'atteinte de ces objectifs, plus académiques, est basée sur toutes les observations et comparaisons effectuées pendant les campagnes de tests, mais également sur un panel d'analyses réalisées comparativement sur les mâchefers bruts et après contact avec le biogaz. Seuls les résultats des techniques ayant permis de mettre en évidence la spéciation du soufre dans les adsorbants sont présentés : micro-calorimétrie, microscopie optique et électronique, diffraction des rayons X, spectrométrie infra rouge et analyse de sorption de l'eau.

Dans le **5<sup>ème</sup> chapitre**, une « **analyse économique** » de la mise en œuvre du procédé « alternatif » est développée comparativement à celle d'un des procédés les plus utilisés industriellement : l'adsorption par des charbons actifs imprégnés. Le développement de ces calculs (OPEX) est basé sur le dimensionnement d'une installation industrielle, la plus réaliste possible, en y intégrant les résultats des expérimentations les plus pertinentes et les plus sûres. L'objectif de ce travail est de valider (ou non) l'intérêt économique et industriel du procédé de traitement épuratoire d'un biogaz utilisant le résidu solide de l'incinération de déchets.

Enfin, la conclusion permettra de situer les avancées obtenues par rapport aux objectifs définis précédemment et d'émettre des perspectives de poursuite de travaux dans ce domaine.



# CHAPITRE 1.

## ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE

---



## Préambule

---

Compte tenu des objectifs précisés dans l'introduction de ce mémoire, à savoir, utiliser des résidus solides du traitement thermique de déchets non dangereux pour épurer un biogaz issu d'installations de stockage du même type de déchets, il paraît nécessaire de préciser au lecteur l'esprit dans lequel la bibliographie qui suit a été construite.

La 1<sup>ère</sup> partie est consacrée aux Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND), appelés aussi plus simplement « mâchefers ». Les études relatives à ce matériau/déchet sont très nombreuses et le résumé qui suit, forcément non exhaustif, est centré sur son mode de production, ses caractéristiques physico-chimiques et ses principales voies de valorisation actuelles.

La 2<sup>ème</sup> partie qui traite globalement de l'origine et des principales caractéristiques des biogaz (au sens large) est elle aussi forcément non exhaustive. Une part importante est consacrée au sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), qui constitue la molécule « cible » à éliminer du biogaz, quel que soit le mode de valorisation de celui-ci.

Dans la 3<sup>ème</sup> partie, les principaux procédés d'élimination d'H<sub>2</sub>S actuellement connus sont passés en revue, en privilégiant ceux qui sont industriellement les plus utilisés.

La 4<sup>ème</sup> partie regroupe un résumé des connaissances relatives à des traitements épuratoires utilisant des matériaux « alternatifs », issus de déchets/résidus. Ces études, pour la plupart encore à l'état de programmes de recherche, pourront servir de comparaison au travail développé dans la suite de ce mémoire.

## I. Les MIDND

---

### I.1 Les unités d'incinération de déchets non dangereux (UIDND)

#### I.1.1 L'incinération en France

En France, les 12 Mt de déchets non dangereux qui sont incinérés proviennent essentiellement des déchets ménagers et assimilés (DMA), dont le total annuel est proche de 38 Mt selon les dernières données disponibles de l'ADEME<sup>1</sup>. Comme le montre la Figure 1, l'incinération des DMA constitue actuellement un des principaux modes de traitement de ce type de déchets (32 %), pratiquement à part égale avec ceux qui sont stockés dans des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) [ADEME, 2015].

Le parc des Unités d'Incinération de Déchets Non Dangereux (UIDND) en France comportait en 2012 un total de 126 installations [ADEME, 2015].

*Nota :* Le total de la production de déchets non dangereux<sup>2</sup> en France est de l'ordre de 300 Mt/an.

---

<sup>1</sup> ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

<sup>2</sup> Déchets non dangereux : ils concernent les ordures ménagères, déchets assimilés, déchets des espaces verts, refus de tri, encombrants, déchets banals, boues de STEP.

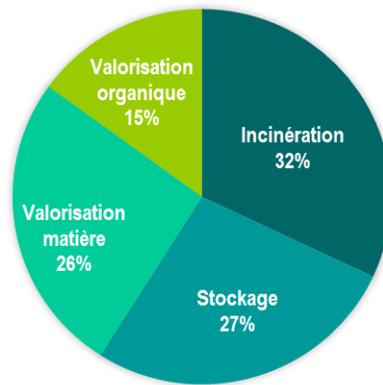


Figure 1. Destination des DMA collectés en France en 2013 [Adaptation de [ADEME, 2015]].

### I.1.2 Le fonctionnement des UIDND

Tout d'abord, il faut décrire le processus d'incinération. L'incinération est l'oxydation de la partie combustible d'un déchet au sein d'un four adapté aux variations des caractéristiques des intrants grâce au contrôle de la température de combustion, du temps de séjour et de la turbulence de l'air. La température de combustion doit être au moins égale à 850°C, le temps de séjour moyen des déchets dans le four est de l'ordre d'1 heure, mais plus court dans la zone de combustion. Une UIDND comporte différentes parties comme représenté sur la Figure 2.

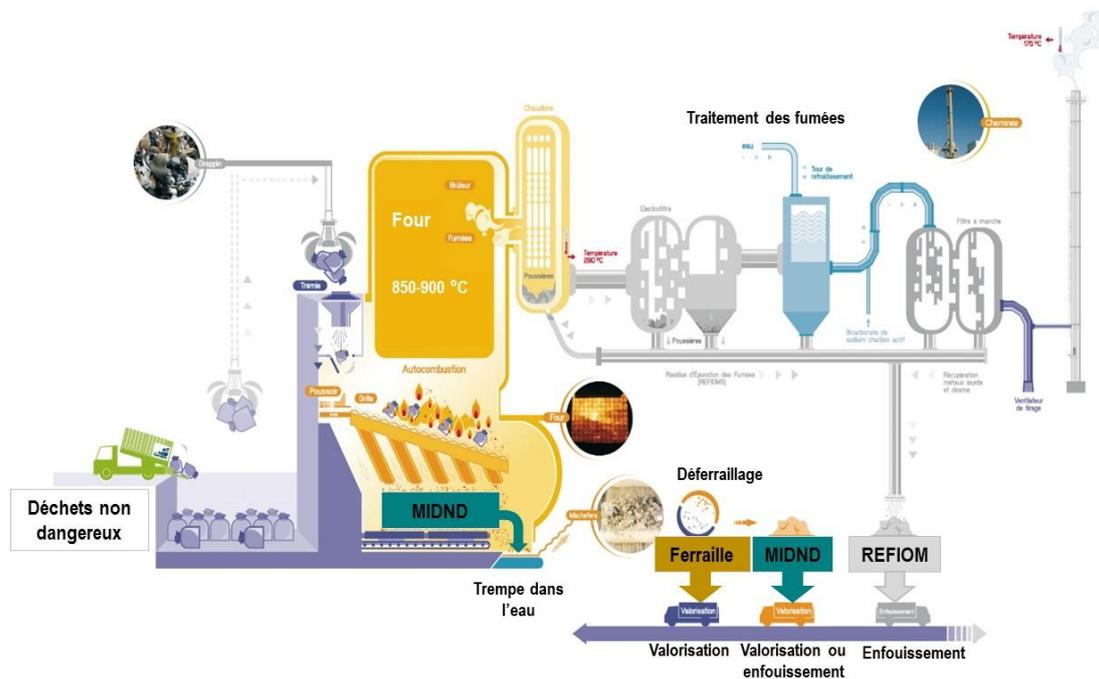


Figure 2. Schéma de fonctionnement d'une UIDND<sup>3</sup> [Figure adaptée].

Les déchets arrivent sur l'aire de réception, stockage et préparation (tri, broyage, séparation, séchage), ensuite ils sont versés dans le système d'alimentation (ou fosse) avant d'être introduits par un grappin dans la chambre de combustion. Il existe plusieurs technologies de fours, mais en France, ce sont très majoritairement des fours à grilles qui sont opérationnels. De manière marginale, quelques UIDND

<sup>3</sup> Source : figure adapté de <http://www.pluspropremaville.fr/lusine-dincineration/> (30/01/2017).

fonctionnent avec des fours à lit fluidisé. La chaleur est récupérée par une chaudière. Les fumées sont traitées (dépoussiérage, filtration et lavage/neutralisation) avant d'être rejetées dans l'atmosphère. Les résidus de combustion sont récupérés en bas du four, sur des grilles. Ils sont refroidis par trempe à l'eau puis extraits du bain pour préstockage/égouttage.

Lors de l'incinération, les matières organiques combustibles (cellulose, plastiques, solvants, ...) se dégradent en générant du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de l'eau et des composés indésirables, parfois toxiques, comme HCl, HF, des SO<sub>x</sub>, des NO<sub>x</sub>, ainsi que de nombreux autres sous-produits de dégradation des molécules organiques. D'autre part, les matières inorganiques (verre, céramiques, métaux, ...) ne sont que très peu volatilisées, mais sont transformées thermiquement, et par oxydation. Cette fraction importante des déchets se retrouve donc majoritairement dans le résidu solide ou mâchefer, sous la forme d'oxydes et de sels.

### I.1.3 Les sous-produits solides des UIDND

Les installations produisent principalement 2 types de résidus solides :

Les premiers sont appelés Résidus d'Épuration des Fumées des Déchets Non Dangereux (REFIDND). Ils représentent 2 à 5 % du tonnage de déchets incinérés et regroupent deux types de « cendres » : les cendres sous chaudière et les cendres volantes. Les premières sont collectées directement sous les chaudières, les deuxièmes lors de la filtration des fumées. Ces cendres sont globalement toxiques. Elles contiennent les substances les plus volatiles, en particulier des métaux lourds (Mercure, Plomb, Etain,...) susceptibles de s'associer avec le chlore pour former des chlorures, eux aussi volatils. On peut aussi y trouver une petite fraction organique. Les REFIDND ne sont pas valorisables. Ils sont envoyés en centres d'enfouissement de déchets dangereux.

Les résidus solides restant sur les grilles du four après combustion des fractions organiques sont appelés **Mâchefers d'Incinération des Déchets Non Dangereux (MIDND)**. Comme indiqué précédemment, ils sont extraits du four par un système d'évacuation (tapis roulants et poussoirs), puis refroidis par trempe à l'eau. Cela permet également de limiter la production de poussière. En moyenne, les MIDND représentent de l'ordre de 25 % du tonnage des déchets incinérés. Les MIDND présentent une toxicité moins élevée que les résidus d'épuration des fumées. La matrice de ce solide contient majoritairement des oxydes (oxydes de silicium, de calcium, d'aluminium, de fer, ...). De ce fait, les MIDND constituent des sous-produits avec un potentiel de valorisation non négligeable comme détaillé par la suite.

### I.1.4 Le gisement de MIDND et sa gestion

En France, la quantité de déchets incinérés en 2012 était d'environ 14 Mt. Environ 250 kg de MIDND sont obtenus par tonne de déchets incinérés ; on peut estimer que 3 à 4 Mt de MIDND sont produites chaque année [ADEME, 2015].

Les MIDND, en sortie des usines d'incinération, sont généralement dirigés vers des Installations de Maturation et d'Elaboration (IME), dans lesquelles ils subissent différentes opérations visant à les séparer de certains éléments grossiers et/ou métalliques, et à améliorer leur qualités (homogénéité et stabilité physico chimique). La répartition géographique des IME est indiquée dans la Figure 3. Les IME sont ainsi réparties sur l'ensemble du territoire ; avec toutefois une plus faible densité dans le Centre-

Ouest et le Sud-Est, la filière incinération étant moins développée dans ces régions. En tant que ressources, on peut considérer que la plupart des régions françaises peuvent être approvisionnées dans un rayon de 100 à 200 km au maximum.

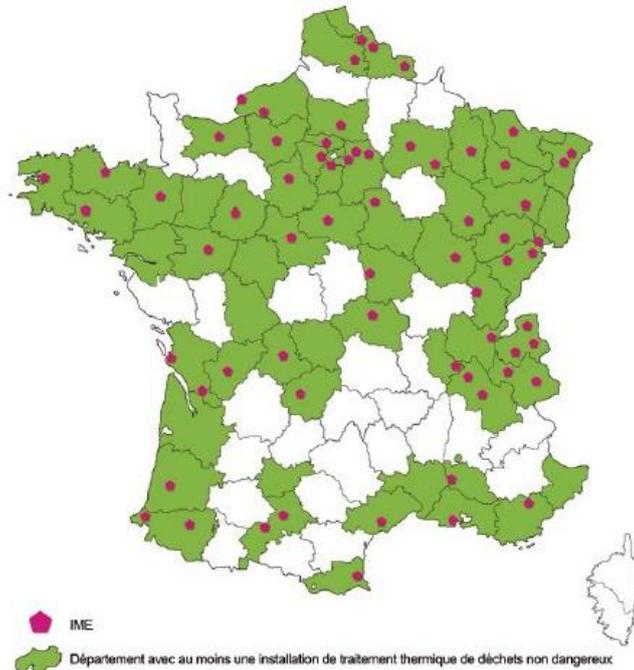


Figure 3. Implantation française des UIDND et des IME [SETRA, 2012].

## I.2 Traitements et devenir des MIDND

Les MIDND constituent des sous-produits avec un potentiel valorisable intéressant, à la fois par les métaux qu'ils contiennent et par la matrice elle-même comme nous le verrons par la suite. L'intérêt de l'IME est d'obtenir un matériau valorisable. Les différentes étapes de préparation des mâchefers avant d'être valorisés, peuvent être réalisées par l'UIDND elle-même (c'est le cas pour 30 installations sur 62 ayant répondu à l'enquête) ou bien par une IME privée [AMORCE, 2012]. Ces dernières traitent les plus gros tonnages car elles sont approvisionnées par un ou plusieurs incinérateurs, lesquels peuvent se trouver à une distance de 10 à 50 km (voire 100 à 200 km parfois). Les IME ont des capacités très variables, de 10000 t/an à 200000 t/an, la moyenne étant de 40000 t/an [OFRIR, 2012].

### I.2.1 Elaboration des MIDND « valorisables »

Dans les IME, les mâchefers « bruts » subissent généralement différents traitements pour obtenir des MIDND « élaborés », prêts à être valorisés :

- **Extraction des métaux** : la quasi-totalité des usines est équipée d'un système de traitement primaire des mâchefers consistant en un déferraillage par tri magnétique. Les métaux ferreux sont toujours récupérés (Figure 4) et, parfois, les non ferreux (aluminium, cuivre, ...) en utilisant une roue polaire. Les éléments métalliques extraits peuvent être valorisés en recyclage matière. En moyenne 80-90 kg de ferreux et 7 kg de non-ferreux sont récupérés par tonne de MIDND [AMORCE, 2012], soit environ 300 000 tonnes de métaux/an sur l'ensemble des IME.



Figure 4. Métaux ferreux récupérés dans l'IME.

- **Criblage** : les mâchefers sont généralement criblés à une taille de particules inférieures à 30-40 mm.
- **Stockage** : les mâchefers sont stockés jusqu'à 12 mois sur les plateformes des IME, en fonction des besoins, des stocks disponibles, mais aussi selon les résultats des analyses réglementaires (précisées par la suite). La zone de stockage peut être couverte ou non (Figure 5).



Figure 5. Exemple de stockage des MIDND dans une IME.

- **Maturation** : pendant le stockage, le contact des MIDND avec l'air atmosphérique ( $O_2$  et  $CO_2$ ) et l'eau météorique vont induire des réactions bio-physico-chimiques susceptibles de modifier leurs propriétés physico-chimiques et leur composition minéralogique. Ce processus s'appelle « maturation » et comprend plusieurs phases [Sabbas et al., 2003], représentées sur la Figure 6.

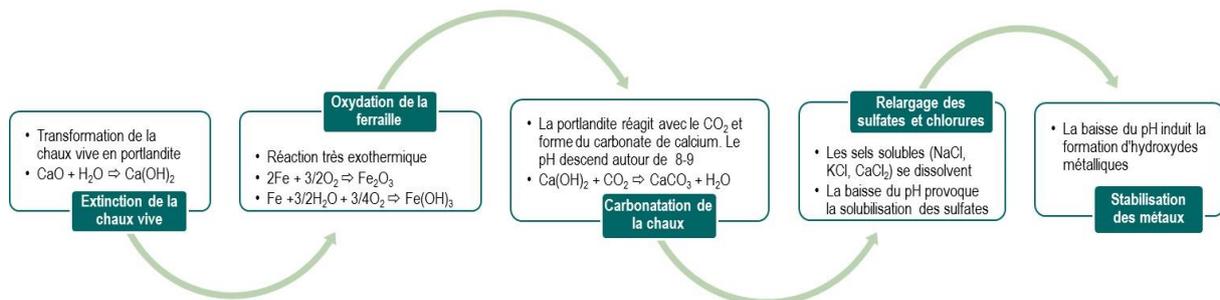


Figure 6. Phases de la maturation des MIDND.

D'un point de vue physique, la réaction conduit à une réduction de la porosité à cause de la précipitation des produits de carbonatation ( $\text{CaCO}_3$ ) dans les pores. L'espace poral se remplit, ce qui contribue à la formation de micropores et provoque des fissures dans le matériau [Fernández-Bertos et al., 2004]. D'un point de vue chimique, la formation de la calcite provoque une diminution du pH, qui passe de 11-13 à 8-9 et une augmentation de la capacité tampon des mâchefers. Dans la gamme de pH atteinte, le potentiel polluant des mâchefers est beaucoup plus faible, en particulier en ce qui concerne le relargage des métaux lourds [Freyssinet et al., 2002; Gori et al., 2011; Saffarzadeh et al., 2011; Santos et al., 2013; Van Gerven et al., 2005].

Finalement, la maturation permet d'améliorer la qualité des MIDND grâce à la stabilisation chimique du matériau. Cependant, la qualité des MIDND doit être contrôlée périodiquement pendant leur processus d'élaboration par rapport à leur comportement à la lixiviation et à l'évaluation de leur teneur intrinsèque en éléments polluants. Un test de lixiviation normalisé détermine les concentrations des éléments relargués (métaux lourds, fraction soluble – sulfates, chlorures, fluorures –) et l'analyse sur le solide détermine les éléments polluants (dioxines, HAP, hydrocarbures, COT, BTEX, PCB) à comparer avec les valeurs réglementaires. Ce cahier des charges encadrant la valorisation est précisé par la suite.

## I.2.2 Valorisation des MIDND

La valorisation des MIDND permet à la fois la préservation des ressources naturelles et évite le stockage en ISDND. Cela permet aux producteurs des MIDND d'y trouver également un intérêt économique. Selon l'enquête menée par AMORCE en 2012, sur 38 UIDND et 12 IME ayant fourni des données sur le devenir de ces MIDND, 79 % des MIDND ont été valorisés et 21 % ont fini en enfouissement en ISDND (équivalent à 45,3 kt) (Figure 7) [AMORCE, 2012]. Ce dernier pourcentage inclut les MIDND valorisables mais non valorisés (par manque de débouché) et les non valorisables. Le principal mode de valorisation des mâchefers est le remplacement des graves naturelles en technique routière. Les autres modes de valorisation concernent l'utilisation en tant que matériau d'aménagement/recouvrement dans les ISDND et, l'utilisation comme additif aux matériaux de construction dans le secteur du BTP (Figure 8).

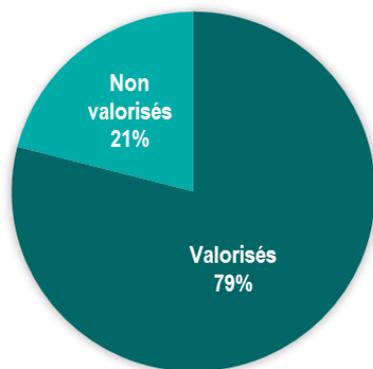


Figure 7. Répartition des MIDND valorisés et enfouis en ISDND en 2011.

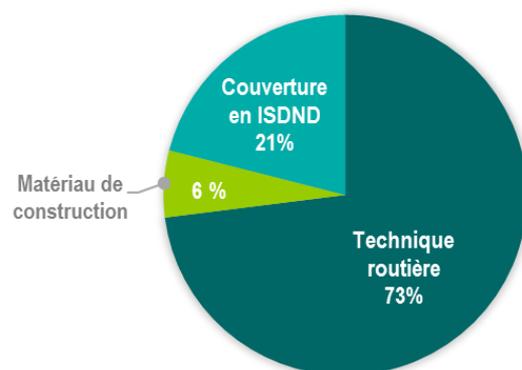


Figure 8. Répartition par type de valorisation des MIDND en 2011.

### (a) La valorisation en technique routière : la réglementation

L'utilisation des MIDND en tant que nouveaux matériaux, ou granulats, pour les sous-couches de structures routières ou de parking et les remblais, a été réglementée depuis la circulaire du 9 mai 1994. Depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2012, le cadre de la valorisation des mâchefers a été renforcé pour apporter des garanties sur l'acceptabilité environnementale de ces matériaux. Une nouvelle réglementation

beaucoup plus stricte concernant l'utilisation des mâchefers a ainsi été mise en place. L'arrêté du 18 novembre 2011 fixe les conditions dans lesquelles les mâchefers peuvent être valorisés en technique routière. Il est basé sur le décret du 28 juin 2011 et l'arrêté du 25 juillet 2011 qui précisent les conditions dans lesquelles des mâchefers sont considérés comme non valorisables et doivent donc être envoyés en ISDND (sans payer de TGAP<sup>4</sup>). Ces nouveaux textes s'appuient sur un guide sur l'Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière, le guide SETRA. Selon leur qualité, les mâchefers valorisables peuvent être classés selon 2 cas [SETRA, 2012] :

- type 1 : pour une utilisation en scénario revêtu de type sous-couche de chaussée.
- type 2 : avec des seuils plus stricts, pour utilisation en scénario recouvert de type remblais technique et de fait en scénario revêtu.

Dans l'Annexe 1 est détaillé le référentiel de conformité environnementale (seuils à respecter pour les types 1 et 2).

### **(b) Autres voies de valorisation**

D'autres voies de valorisation (plus marginales) des mâchefers sont à l'étude ou en développement, comme l'utilisation dans le BTP<sup>5</sup>, pour la production de béton ou comme matériau de remplacement d'une partie du ciment Portland [Cabrera-Codony et al., 2015; del Valle-Zermeño et al., 2013; Ginés et al., 2009; Stiernström et al., 2014].

Le potentiel « réactif » des MIDND peut être mis en valeur pour certaines applications de traitements d'effluents. C'est le cas par exemple de leur utilisation comme matériau filtrant pour la dépollution d'effluents aqueux. On peut, entre autres, citer Blanchard et al. (1989) qui ont travaillé sur l'utilisation des mâchefers pour traiter des lixiviats d'ISDND. La réactivité des mâchefers avec le CO<sub>2</sub> (carbonatation) et H<sub>2</sub>S (dans les biogaz, notamment) a été étudiée par plusieurs auteurs [del Valle-Zermeño et al., 2015; Ducom et al., 2009; Lombardi et al., 2015, 2013, Mostbauer et al., 2014, 2008; Rendek et al., 2006]. Ces aspects bibliographiques de la valorisation des MIDND pour le traitement du biogaz seront présentés en détail dans §IV.1.

### **(c) Freins à la valorisation et nécessité de nouvelles voies**

Une partie des MIDND qui sont classés valorisables selon la réglementation (type 1 ou 2) ne trouvent pas de débouchés et sont finalement enfouis en ISDND. Les données AMORCE (2012) montrent que 27 UIDND sur 38 et 7 IME sur 11 n'ont pas pu valoriser les mâchefers valorisables en technique routière ou construction, ce qui s'est soldé par environ 330 kt de MIDND non valorisés. Cela représente un enjeu économique important pour les collectivités, car le prix de l'enfouissement est élevé (90 €/t en moyenne, incluant la mise en ISDND, éventuellement la TGAP, plus le coût de transport). De plus, l'enfouissement des MIDND peut conduire à la saturation de certains ISDND.

Les freins qui ont été identifiés pour la valorisation comprennent plusieurs facteurs comme la concurrence économique avec des granulats naturels, la nouvelle réglementation sur la valorisation en technique routière plus stricte (arrêté 18 novembre 2011), les restrictions environnementales, le

<sup>4</sup> TGAP : Taxe Générale sur les Activités Polluantes, collectée par les douanes.

<sup>5</sup> BTP : Béton Travaux Publics.

manque de place pour le traitement des mâchefers (déferrailage, maturation), l'image du matériau en tant que « déchet » et non pas « produit », etc.

En conclusion, la gestion et la valorisation des MIDND constituent toujours un enjeu de taille. Une carence en recherche et développement de nouvelles voies de valorisation a d'ailleurs été soulignée par l'étude [AMORCE, 2012].

## I.3 Nature et caractéristiques des MIDND

### I.3.1 Morphologie

D'un point de vue macroscopique, les MIDND se présentent sous la forme d'une grave grisâtre constituée à la fois de particules fines et de morceaux de taille variable, où apparaissent des éléments facilement identifiables comme des fragments de verre, des morceaux de céramique, des ferrailles et des imbrûlés.

Les observations des MIDND par microscopie optique mettent en évidence plusieurs phases différentes qui peuvent être distinguées selon leur origine et leur composition minérale. Elles sont détaillées dans le paragraphe qui suit (§1.3.2).

### I.3.2 Composition minéralogique

D'un point de vue minéralogique, les familles minérales majoritaires dans les MIDND sont les silicates, les oxydes et hydroxydes métalliques, les sulfates, les carbonates et des alliages de métaux qui se forment sous différentes conditions, pendant, ou après la combustion. Il s'agit naturellement de phases oxydées des éléments chimiques (en particulier métaux et métalloïdes) contenus dans les déchets incinérés. La composition minéralogique des MIDND dépend principalement de trois paramètres :

- La nature des déchets incinérés.
- Les conditions de l'incinération (combustion, type de four, température de combustion).
- Les traitements effectués après la sortie du four (trempe, déferrailage et maturation).

Différentes phases minéralogiques sont identifiées dans les MIDND. La Figure 9 montre différents exemples d'images au microscope où l'on peut observer ces phases. Il faut préciser que ces phases minéralogiques ne sont pas stables (au sens thermodynamique) en sortie d'UIDND, en raison d'un refroidissement très rapide en sortie de four (trempe). Elles vont évoluer vers des formes plus stables pendant la période de maturation/stabilisation.

- **Phase scoriacée ou relique** : elle est considérée comme un « encroutement », formée par un ensemble hétérogène d'éléments qui n'ont pas subi de modification lors de la combustion, comme les résidus de verre ( $\text{SiO}_2$ ), débris métalliques (Fe, Pb, Cu oxydés) et granulats naturels (Figure 9a). Ces éléments sont enrobés par une phase riche en calcium (calcite, portlandite et minéraux cimentaires). Sa structure est très poreuse et fragile, conférant aux MIDND des surfaces spécifiques « relativement » importantes.
- **Phase vitreuse ou primaire** : elle est formée à haute température au sein du four à partir de la fusion partielle ou totale de verre, silicates, phases métalliques et autres déchets (Figure 9b). Elle

est constituée principalement de minéraux à base de silicium, calcium, sodium, aluminium et parfois fer (gehlenite, olivines, plagioclases, ...). Des inclusions de métaux lourds (Pb, Zn, Cu, ...) et d'apatites peuvent se trouver dans les différentes phases minérales. Cette phase vitreuse est moins poreuse que la phase scoriacée.

- **Phase secondaire** : elle est formée lors de la trempe des mâchefers dans l'eau de refroidissement et/ou au cours de la maturation (Figure 9c). Elle est constituée majoritairement de silicates de calcium hydratés (C-S-H), typiques de l'hydratation des ciments, des hydroxydes, des carbonates et des chlorures.
- **Phase métallique** : il s'agit d'oxydes de fer principalement (magnétite, hématite et wüstite), d'oxydes d'aluminium, de titane et de zinc (en moindre mesure), formés au sein du four (Figure 9d).

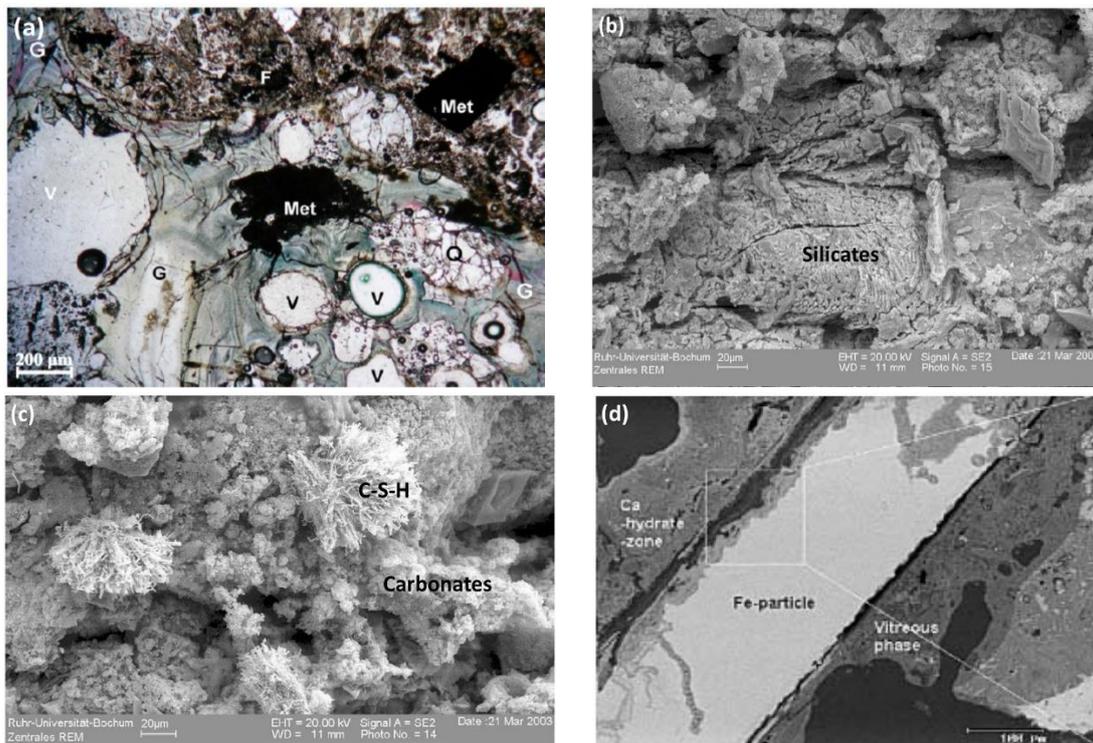


Figure 9. Images au microscope de différentes particules de mâchefer : (a) particule de mâchefer au microscope optique polarisé avec identification de la phase scoriacée (F : fragile, G : verre, Q : quartz, M : métaux et V : vésicules) [Wei et al., 2011] ; (b) identification au microscope électronique à balayage des silicates dans la phase primaire des mâchefers ; (c) identification de la phase secondaire (C-S-H et carbonates) [Bayuseno and Schmahl, 2010] ; (d) identification au microscope électronique à balayage de la phase métallique (oxyde de fer) entourée de la phase scoriacée et la phase vitreuse [Speiser et al., 2001].

Globalement, à titre indicatif, les mâchefers contiennent plus de 30 % de phase amorphe [Bayuseno and Schmahl, 2010], mais cela peut dépendre des vitesses de trempe et de la température du four. Les phases minérales majoritairement identifiées dans la phase cristalline des MIDND sont présentées, par ordre décroissant de présence, dans le Tableau 1.

Tableau 1. Phases minérales majoritaires dans les MIDND [Bayuseno and Schmah, 2010; Chimenos et al., 2003, 1999; Freyssinet et al., 2002; González et al., 2014; Tang et al., 2015; Wei et al., 2011].

Nom	Formule	Fréquence
Quartz	SiO <sub>2</sub>	+++++
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	++++
Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	+++
Melilite	(Ca,Na) <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+++
Pseudowollastonite	CaSiO <sub>3</sub>	+++
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+++
Gismondine	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	++
Tobermorite	Ca <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> ·(OH) <sub>12</sub>	++
Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O	++
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	++
Gypse	CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	+
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	+
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	+
Halite	NaCl	+
Hydrocalumite	Ca <sub>8</sub> Al <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> (CO <sub>3</sub> )Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>9,6</sub>	+

Le quartz et la calcite sont toujours présents dans les MIDND, ainsi qu'une variété de phases minérales de type silicates. Les plus habituellement identifiées sont les melilites (de formule générale (Ca,Na)<sub>2</sub>(Mg,Fe,Al)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), la pseudowollastonite et la gehlenite. Des formes hydratées sont également identifiées, spécialement la gismondine. L'hydroxyde de calcium (portlandite) n'est pas toujours présent en grandes quantités car elle est souvent déjà transformée en calcite. Le fer est majoritairement sous la forme d'hématite (nombre d'oxydation du fer : +III) et de melilites (nombre d'oxydation du fer : +II), et minoritairement sous la forme de magnétite (forme la plus oxydée du fer, +IV). Les mâchefers contiennent aussi du soufre, lequel est souvent sous la forme de sulfates de calcium (CaSO<sub>4</sub>). Les phases minérales identifiées contenant du chlore sont l'halite et l'hydrocalumite.

Les composés minéraux majoritaires identifiés dans la littérature par DRX contiennent du Si, Ca, Al et Fe (et O). Ces éléments présentent les plus grandes concentrations lors de l'analyse chimique élémentaire des MIDND (Cf. Tableau 2 dans page 49).

### 1.3.3 Caractéristiques physiques

#### (a) Granulométrie

Le fractionnement granulométrique des MIDND permet de séparer les particules en fonction de leur taille. Les mâchefers sont en général composés de particules de tailles très différentes, de quelques micromètres à plusieurs centimètres. Cependant, ils sont classés comme un matériau facilement compactable et utilisable en construction, avec une fraction granulométrique intéressante entre 0-25 mm [Izquierdo et al., 2002].

On peut parler de fraction fine lorsque la taille des grains est inférieure à 2 mm. Cette fraction représente généralement de 30 à 50 % de la masse du mâchefer. C'est dans cette fraction que l'on trouve le plus de calcium (calcite, gypse, gehlenite, ...), de fer et de métaux lourds tels que le Cu, Zn, Pb, Cr ou Sn [Chimenos et al., 1999; Tang et al., 2015]. La surface spécifique de cette fraction est plus grande que celle de la fraction grossière, ce qui correspond aussi à une porosité plus importante.

L'aluminium est bien réparti entre les différentes fractions granulométriques. La fraction grossière (> 6 mm) comprend essentiellement du verre, du quartz et des céramiques synthétiques [Chimenos et al., 2000, 1999].

### **(b) Teneur en eau**

Les mâchefers contiennent une quantité d'eau assez élevée, étant donné qu'ils sont refroidis dans l'eau à la sortie du four d'incinération. Leurs taux d'humidité varient en fonction du système de refroidissement utilisé, du système d'extraction et du type de stockage (couvert ou extérieur). Ainsi, la teneur en eau des MIDND varie généralement entre 15 et 25 % en masse, avec parfois des mâchefers assez secs (à 10-12 % d'humidité) ou des mâchefers plus humides (à 25-30 % d'humidité) [Chimenos et al., 2003; Tang et al., 2015]. L'humidité des mâchefers joue un rôle important sur la maturation, une teneur en eau proche de 15 % semble favoriser la carbonatation et la baisse du pH qui en découle [Lin et al., 2015; Rendek et al., 2006].

Il n'existe que peu d'études sur la sorption d'eau par les mâchefers. Les données disponibles correspondent aux tests basés sur la norme NF EN-1097-6 dédié à la détermination de caractéristiques physiques et mécaniques des granulats. Les taux d'adsorption d'eau varient entre 3,5 et 17 % (selon la fraction granulométrique) [Izquierdo et al., 2002], et sont plus élevés que ceux des granulats naturels. Aucune étude n'évalue la capacité d'échange de cette eau avec le milieu extérieur, un gaz par exemple.

### **(c) Masse volumique**

La masse volumique réelle<sup>6</sup> des mâchefers selon les valeurs trouvées dans la littérature varie entre 2400 et 2900 kg/m<sup>3</sup> [Blanchard et al., 1989; Izquierdo et al., 2002; Tang et al., 2015]. La masse volumique apparente<sup>7</sup> des mâchefers secs est plus faible de l'ordre de 1800-2200 kg/m<sup>3</sup> [Izquierdo et al., 2002], et s'ils sont en plus déferrailés et concassés, elle est plutôt de 1100-1200 kg/m<sup>3</sup> [Blanchard et al., 1989].

### **(d) Surface spécifique**

Les mâchefers ont des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) peu importantes, si l'on compare avec d'autres matériaux poreux utilisés comme adsorbants (§III.1.2 Chapitre 1), mais suffisantes pour favoriser les échanges chimiques. Ce sont la partie scoriacée et les silicates poreux, formés à hautes températures et fracturés par l'échappement des gaz lors de la combustion, qui apportent aux MIDND leur porosité et leur surface spécifique. Cette dernière favorise les échanges avec des effluents en contact, par exemple avec l'eau lors de la lixiviation.

Les données sur la surface spécifique des mâchefers sont malgré tout assez rares. La littérature propose des valeurs moyennes de 4 à 30 m<sup>2</sup>/g mesurées par la méthode BET [Brunauer et al., 1938]. La surface spécifique varie selon la taille des particules, et la composition relative de chaque fraction (e.g. plus de verre, moins de surface spécifique). Chimenos et al. (2003) ont mesuré la surface

---

<sup>6</sup> Masse volumique réelle : rapport entre la masse de matériau et le volume réel des grains (somme des volumes des grains y compris le volume des pores fermés).

<sup>7</sup> Masse volumique apparente : grandeur utilisée essentiellement avec les substances se présentant sous forme de granulés afin de rendre compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel.

spécifique de 6 coupes granulométriques d'un mâchefer. Les fractions fines (<1 et de 1-2 mm) présentent des surfaces de l'ordre de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que les fractions grossières (6-16 et 16-25 mm) ont des surfaces beaucoup plus faibles inférieures à  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$  [Chimenos et al., 2003].

Aucune donnée sur la mesure de porosité (distribution et taille des pores) des MIDND n'a été trouvée dans la littérature.

### I.3.4 Caractéristiques chimiques

#### (a) Composition élémentaire

La composition élémentaire des MIDND peut varier, selon le site de production, mais également temporellement pour un site donné. La façon dont l'échantillonnage est réalisé peut avoir un impact important sur la composition (effet « pépité »). Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur la composition chimique et sont listés ci-dessous. A ce sujet, une thèse a été réalisée en 2006 concernant l'influence des procédés de la filière de traitement thermique, les UIDND, sur les caractéristiques des MIDND et leur évolution bio-physico-chimique [Rendek, 2006].

- La composition des déchets incinérés (selon la région de production, le niveau de tri des déchets en amont de l'UIDND et les variations saisonnières).
- Les procédés d'incinération qui ont des conséquences, entre autres, sur le taux d'imbrulés.
- La volatilité des éléments (teneur en éléments traces métalliques).
- Le traitement des mâchefers en IME (déferrailage, criblage, maturation).

Malgré les variations de composition élémentaire entre mâchefers, une certaine homogénéité de la matrice et une cohérence des résultats issus de la littérature sont constatées. Les **éléments majeurs** dans les MIDND sont généralement O, Si, Fe, Ca, Al, Na, K, C. Ils ont des teneurs supérieures à  $10 \text{ g/kg}$  et représentent entre 80 et 90 % en masse de la matrice. D'autres éléments, dits **mineurs** ( $1-10 \text{ g/kg}$ , Zn, Ti, Mn, Ba, Cu, Pb, Cr, ...) et des **éléments traces métalliques** ( $< 1 \text{ g/kg}$ , Sb, Mo, As, Ni, Hg, Cd, ...) se trouvent dans les mâchefers.

Une synthèse est faite dans le Tableau 2 sur la composition élémentaire moyenne des MIDND en Europe d'après une compilation de données de la littérature.

Tableau 2. Composition élémentaire moyenne des MIDND en Europe. Résultats issus de la littérature (minimum-maximum) [Dabo, 2008; Forteza et al., 2004; Kaibouchi, 2004; Sabbas et al., 2003; Van Gerven et al., 2005].

Majeurs (g/kg MS)		Mineurs/Trace (mg/kg MS)	
Si	24-522	Zn	490-45000
Ca	17-396	Cu	76-64000
Al	11-147	Ti	130-22000
Fe	0,4-290	Pb	8-17000
Na	5-167	Mn	19-9100
K	1-45	Ba	8-5150
Mg	1-37	Sn	53-1354
S	0-45	Cr	7-2700
P	0-18	Ni	13-899
Chlorures (Cl <sup>-</sup> )	1-17	Sb	5-800
Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0-43	Cd	0,04-184
		Mo	3,3-10,5
		As	0-93
		Hg	0-14

### (b) pH et lixiviation à l'eau

Les MIDND ont un pH basique, essentiellement dû à la présence de la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) dissoute dans l'eau interstitielle [Bach, 2010]. Les mâchefers « frais » (en sortie de four d'incinération et avant maturation) ont un pH qui varie entre 11 et 13 [Chimenos et al., 2003, 2000; Rendek, 2006]. Pendant la maturation, le phénomène de carbonatation (réaction de la portlandite avec le dioxyde de carbone pour former la calcite (CaCO<sub>3</sub>)) induit une diminution du pH jusqu'aux alentours de 8-9. Cette diminution du pH est lente (plusieurs mois) quand la carbonatation est naturelle. Lors d'une carbonatation accélérée, en mettant en contact le mâchefer avec du CO<sub>2</sub> pur ou un gaz avec un pourcentage élevé de CO<sub>2</sub>, le pH diminue beaucoup plus rapidement (quelques heures) [Baciocchi et al., 2010; Rendek et al., 2006; Santos et al., 2013; Van Gerven et al., 2005]. Il est donc possible de réaliser une carbonatation accélérée des mâchefers.

Les éléments solubles contenus dans les MIDND en contact avec l'eau sont lixiviés. Le pH détermine la spéciation et la solubilité des espèces présentes. Pour un pH autour de 12, la solubilité des hydroxydes métalliques amphotères contenus dans les mâchefers est grande. Ainsi, ces espèces vont se retrouver dans les lixiviats. Lorsque le pH diminue, la solubilité des hydroxydes diminue, spécialement pour certains métaux lourds (Pb, Cu, Cr, Zn) (Figure 10). Leur spéciation change, des oxydes de métaux lourds insolubles sont formés [Freyssinet et al., 2002; Van Gerven et al., 2005]. Pour le fer, sa solubilité semble augmenter à des pH<8 par la formation de ferrihydrite (Fe(OH)<sub>3</sub>) [González et al., 2014].

D'une manière générale, tous les métaux sont solubilisés à pH acide, et il est évident que le comportement environnemental des MIDND est très lié au pH du milieu récepteur (stockage ou valorisation).

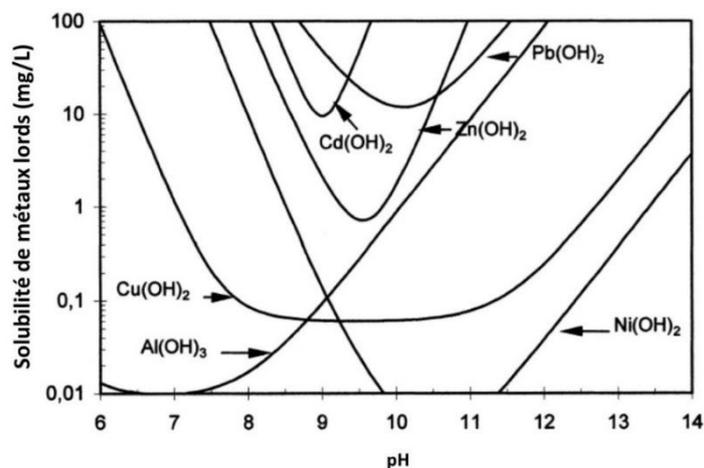


Figure 10. Solubilité des hydroxydes de métaux lourds les plus communs [Chimenos et al., 2000].

Concernant le soufre, lequel se trouve majoritairement sous forme de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans l'anhydrite, le gypse et l'ettringite, il est logique que sa solubilité augmente comme celle des sulfates dans des lixiviats plus acides [González et al., 2014].

### I.3.5 Matière organique

Le mâchefer contient aussi de la matière organique (MO) résiduelle. Il s'agit de la fraction qui n'a pas été brûlée dans la zone de combustion du four (papier, carton, restes d'aliments). Le taux de matière organique dans les MIDND est souvent exprimé comme « perte au feu<sup>8</sup> » (à 550°C) ou « LOI » (de *Loss On Ignition* en anglais) et est un indicateur de l'efficacité de la combustion.

Les valeurs trouvées dans la littérature sont assez variables, mais habituellement elles ne dépassent pas les 5-6 % en masse [Tang et al., 2015]. Une teneur en MO autour de 2-3 % peut être considérée comme normale. D'ailleurs, en France, il s'agit d'un facteur limitant la valorisation (COT<sup>9</sup> dans les lixiviats limité) [SETRA, 2012]. Dans certains cas où la combustion est inefficace et où les déchets intrants sont humides et contiennent beaucoup de matière organique, la teneur en MO peut atteindre 10 % massique [Izquierdo et al., 2002].

### I.3.6 Bilan

Les caractéristiques physico-chimiques des MIDND montrent que ces résidus d'incinération sont **essentiellement de type minéral (inorganiques), alcalins, très hétérogènes, avec une fraction relativement poreuse et avec une minéralogie très complexe et évolutive.**

La composition chimique des mâchefers inclut tous les éléments présents dans l'écorce terrestre. Malgré cela, des **éléments majeurs communs sont identifiés : Si, Ca, Fe, Al, Na, K, Mg**. Ces éléments font partie de **composés minéralogiques qui contiennent toujours de l'oxygène**. Certains sont sous forme cristallisée et facilement identifiables (quartz, calcite, hématite, gehlenite, ...), mais une part importante se trouvent sous forme amorphe, non cristallisés. Des **traces de métaux** sont également

<sup>8</sup> Perte au feu : matière perdue (oxydation, volatilisation) lors que le matériau est chauffé à 550 °C en présence d'oxygène.

<sup>9</sup> COT : Carbone Organique Total.

contenues dans les MIDND et confèrent à ces résidus un caractère polluant/toxique si les métaux en question sont facilement mobilisables par l'eau dans des contextes physico-chimiques « environnementaux ».

En conclusion, *les MIDND sont des matériaux très réactifs avec l'air (carbonatation), l'eau et probablement avec d'autres molécules*. Les mâchefers sont actuellement valorisés essentiellement en tant que matériau de construction (routes, ciment,...), où ce caractère réactif peut être gênant. Beaucoup d'études publiées dans la littérature concernent la stabilisation des mâchefers par carbonatation avec le CO<sub>2</sub>.

Dans la mesure où nous envisageons de profiter de la réactivité de ce matériau pour une nouvelle application, le traitement épuratoire des biogaz, la partie qui suit présente la synthèse bibliographique sur les biogaz, leur origine et leur utilisation, les solutions d'épuration ainsi que leurs freins.

## II. Les biogaz

---

Un biogaz est un mélange issu de la dégradation de la matière organique animale ou végétale par des micro-organismes dans des conditions anaérobies (en absence d'oxygène). Cette dégradation peut se produire naturellement (fond des lacs, marais, système digestif des animaux et de l'homme, ...) ou être mise en œuvre dans des systèmes industriels contrôlés. Le biogaz est composé principalement de méthane (CH<sub>4</sub>) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Son potentiel énergétique provient uniquement du méthane, comme pour le gaz naturel. Dans le cas du biogaz, on peut cependant considérer qu'il s'agit d'une source renouvelable d'énergie dans la mesure où la matière organique méthanisée est d'origine « renouvelable ».

### II.1 Généralités

#### II.1.1 Formation

Le processus de biodégradation anaérobie de la matière organique avec production de biogaz est appelée « méthanisation », d'autres termes sont également utilisés comme « digestion anaérobie » ou « fermentation ». Il s'agit d'un processus complexe, qui implique une communauté microbienne formée d'espèces adaptées à chacune des étapes de la méthanisation. Ces étapes successives sont : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Des conditions physico-chimiques strictes (pH, potentiel d'oxydoréduction, température, teneur en oligo-éléments, pression partielle d'hydrogène) sont nécessaires pour une méthanisation optimisée [Godon, 2011]. Les produits de la méthanisation sont d'une part le biogaz, et d'autre part un résidu plus ou moins solide, le digestat.

#### II.1.2 Sources industrielles de biogaz

La production de biogaz, maîtrisée ou volontaire, se fait essentiellement à partir de déchets contenant une part de matière organique fermentescible suffisante. Les principales sources de production de biogaz à partir de déchets sont essentiellement les ISDND et les digesteurs anaérobies ou unités de méthanisation.

### Les ISDND

Le stockage est l'exutoire de toute filière de traitement de déchets. Il ne doit accueillir que des déchets ultimes. En effet, la transposition de la directive européenne décharge dans l'arrêté ministériel français du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux n'autorise dans ces installations que l'entrée de **déchets non dangereux ultimes** (en provenance des ménages ou des entreprises), le déchet ultime étant défini comme un déchet non valorisable dans les conditions techniques et économiques du moment (article 3).

Les déchets stockés en ISDND proviennent donc majoritairement des déchets ménagers et assimilés et des déchets des activités économiques (DAE) (dont environ 80 % issus de la construction) sans exutoire de valorisation (arrêté du 15 mars 2006). En France, environ 16 Mt de déchets ont été stockés en ISDND en 2012, chiffre qui n'a pas cessé de diminuer depuis 2000 (Figure 11). Par rapport à l'Europe, la France se situe dans la moyenne basse de la quantité de déchets municipaux stockés avec 100-200 kg/hab./an. A titre de comparaison, c'est plus qu'en Allemagne mais moins qu'en Espagne.

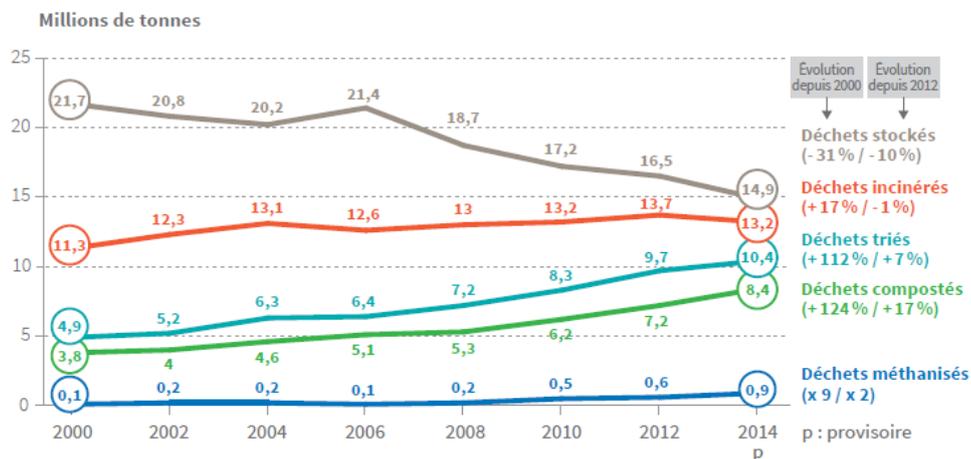


Figure 11. Evolution des tonnages traités selon la nature du traitement [ADEME, 2015].

En 2012, le parc des ISDND en France était de 238 sites [ADEME, 2015], dont moins de la moitié valorisaient le biogaz produit (Figure 12). Le nombre d'ISDND ne devrait *a priori* pas croître d'ici 2020, mais l'objectif serait de valoriser plus de biogaz dans les installations existantes.

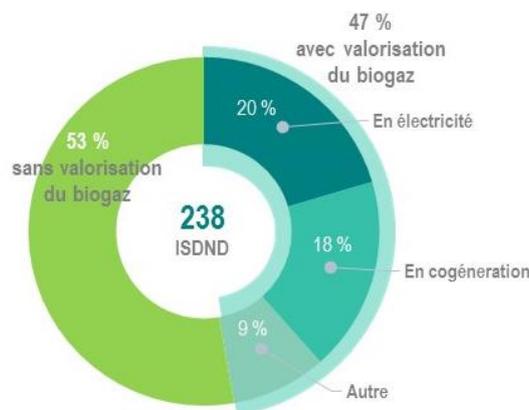


Figure 12. Parc français des ISDND en 2012 et répartition selon le devenir du biogaz [Adaptation de [EurObserv'er, 2015]].

La conception et la construction d'une ISDND suit une réglementation stricte. La Figure 13 illustre les contraintes de mise en œuvre et le fonctionnement d'un tel centre de stockage.

La quantité de déchets intrants est contrôlée à l'entrée du site par un pont bascule. Ces déchets sont ensuite déposés dans des casiers (plusieurs milliers de m<sup>2</sup>), subdivisés en alvéoles. Une fois stockés, les déchets subissent des processus de digestion anaérobie qui conduisent à la production de lixiviats et de biogaz. Le fond et les flancs de ces alvéoles sont protégés par des géo-membranes étanches pour éviter l'infiltration des lixiviats dans le sol. Les lixiviats sont drainés et récupérés par un réseau de collecte et traités dans une unité spécifique. La production de biogaz commence très rapidement, dès que la première couche de déchets est compactée et couverte (conditions anaérobies) et peut durer plusieurs dizaines d'années. La Figure 14 illustre la production (débit) de biogaz produit au cours des années par un massif de déchets d'une ISDND conventionnelle.

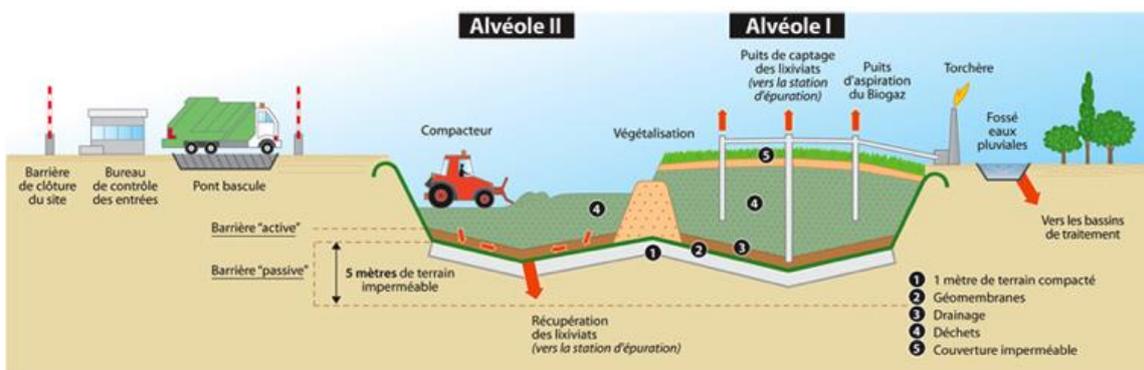


Figure 13. Schéma d'une ISDND<sup>10</sup>.

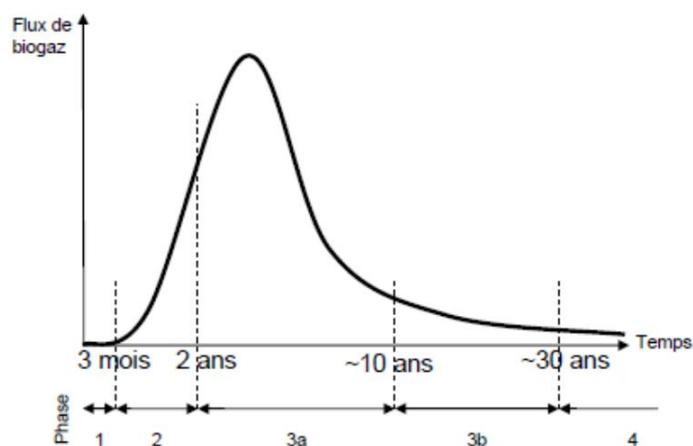


Figure 14. Production de biogaz et phases de vie d'une ISDND conventionnelle [Staub et al., 2009].

Le système de récupération du biogaz (par dépression) est tout de suite mis en place. Des puits de récupération sont forés dans le massif de déchets pour collecter le biogaz et l'envoyer vers la plateforme de destruction, où il sera brûlé par une torchère, ou bien vers la plateforme de valorisation, où il sera converti en énergie, après traitement. En fin d'exploitation, une couverture finale (géo-membranes et terre végétale) est mise en place sur les casiers assurant leur étanchéité. Cela limite le

<sup>10</sup> Source : <http://www.valorizon.com/nos-actions/nos-installations/> (30/01/2017).

contact de l'eau avec les déchets, diminuant ainsi la production de lixiviats, et un éventuel redémarrage de l'activité dans certaines zones préalablement inertes. Enfin, une végétalisation permet de restituer au site son aspect paysager d'origine. La durée d'exploitation d'un site est de l'ordre d'une vingtaine d'années.

À l'issue de la période d'exploitation, le site est soumis à une période de suivi post-exploitation jusqu'à ce que les autorités (préfet, inspection des ICPE) statuent sur la stabilisation des déchets et l'innocuité du site envers l'environnement. En effet, l'arrêt du stockage n'est pas concomitant avec la finalisation de la dégradation des déchets, qui continue à s'opérer pendant de nombreuses années en générant des lixiviats et du biogaz. Le suivi post-exploitation est prévu sur une durée d'au moins 30 ans (arrêté du 15 février 2016)[AMORCE, 2007; Grisey, 2013].

### **(c) Les unités de méthanisation, ou digesteurs**

De plus en plus, les déchets majoritairement organiques, également appelés « biodéchets », trouvent une voie de valorisation, au travers de la méthanisation, comme source de biogaz. Il s'agit principalement de déchets agricoles (de cultures et d'élevage), de déchets de l'agro-industrie (graisses, boues industrielles et sous-produits animaux) et de la fraction organique des déchets ménagers. Les boues de station d'épuration d'eaux résiduelles (STEP) sont également traitées par méthanisation. Des cultures « énergétiques » dédiées sont utilisées dans certains pays, notamment en Allemagne, comme substrat à l'alimentation des unités de méthanisation dans une optique purement énergétique et financière. En France, cette pratique est interdite, seules les cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE) sont autorisées à la méthanisation.

Différentes technologies sont utilisées pour la méthanisation de ces biodéchets, fonctionnant en réacteur semi-continu ou en réacteur batch (appelé également garage). De plus, selon la teneur en matière sèche (MS) de la matière entrante, on distingue la digestion « humide », caractérisée par une teneur en MS inférieure à 10 % ; et la digestion « sèche », caractérisée par une teneur en MS comprise entre 15 % et 35 %. En France, 548 unités de méthanisation sont installées fin 2016, la plupart (environ 50 %) correspondant à des digesteurs agricoles, 25 % environ sont des unités de méthanisation de boues de STEP et 25 % également sont des méthaniseurs de déchets industriels.

### **II.1.3 Gisements et évolutions potentielles**

La quantité d'énergie primaire de biogaz en France était de 0,4 Mtep<sup>11</sup> en 2014 (14,9 Mtep dans l'Union européenne (UE)). Ces dernières années, la valorisation énergétique du biogaz a fortement progressé. Concernant d'autres pays, l'Allemagne est le premier producteur avec la moitié de la production de biogaz de l'UE (7,4 Mtep en 2014), suivie du Royaume-Uni et de l'Italie.

Si l'on s'intéresse à l'origine du biogaz en Europe (Figure 15), le gisement agricole domine avec 72 % de la production d'énergie primaire biogaz. Les ISDND et les STEP contribuent respectivement à hauteur de 18 % et 9 %. Le pourcentage important associé au gisement agricole s'explique par la forte contribution du biogaz allemand qui est produit majoritairement (93 %) par la filière méthanisation

---

<sup>11</sup> Mtep = million de tonne équivalent pétrole.

1000 m<sup>3</sup> biogaz = 7000 kWh = 0,65 Tep (Communication ATEE Club biogaz).

agricole. En France (cinquième producteur de l'EU), le taux d'énergie primaire à partir de biogaz d'ISDND est beaucoup plus élevé, aux environs de 41 % en 2014. Ce pourcentage reste quasiment constant depuis 2012 [EurObserver, 2015].

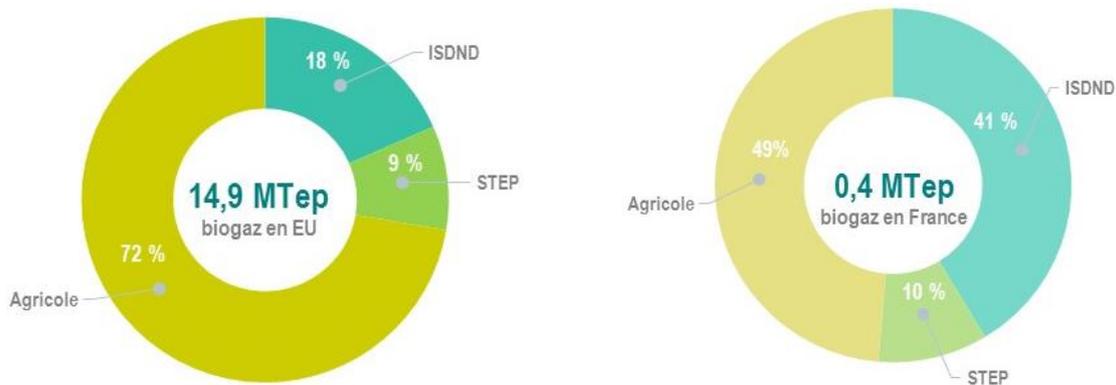


Figure 15. Production d'énergie primaire à partir de biogaz (STEP, ISDND et agricole) en EU et en France, en 2014 [Adaptation de [EurObserver, 2015]].

### (a) Scénarii de développement 2020-2030-2050

Actuellement en France, le biogaz ne représente qu'une part minime des énergies renouvelables consommées (2,5 % de la production primaire d'énergies renouvelables et 2,4 % de la production brute d'électricité renouvelable provient du biogaz). Cette production est néanmoins en constante augmentation. Cette filière est appelée à se développer dans les prochaines années et à diversifier ses voies de valorisation (injection du biogaz dans le réseau du gaz naturel, production de bioGNV...) [MEEM, 2017].

La France s'est fixé des objectifs par rapport au développement de la filière biogaz à l'horizon 2020, dans son Plan d'action national en faveur des énergies renouvelables (le NREAP<sup>12</sup>) [NREAP-France, 2009]. Pour des scénarii futurs, différents acteurs se sont positionnés en proposant des hypothèses de développement de la filière biogaz en 2030 et 2050. Selon une étude de l'ADEME<sup>13</sup> publiée en 2012, en faisant l'hypothèse d'installation de 600 méthaniseurs par an (soit presque deux fois moins qu'en Allemagne), le gisement accessible serait de 5,8 Mtep d'énergie primaire en 2030 et de 8,8 Mtep en 2050 [ADEME, 2012]. Dans, cette perspective, 20 % de la consommation totale de gaz proviendrait de la méthanisation en 2030.

Dans le plan Européen, pour atteindre l'objectif de 23 % d'énergies renouvelables à l'horizon 2020 (Directive 2009/28/CE), la contribution du biogaz prévoit une consommation d'énergie (électricité et chaleur issue des biogaz) de 9,9 Mtep en 2020. Cela signifie que 28 billions de m<sup>3</sup> de biogaz devront être produits pour satisfaire cette consommation d'énergie. La France ne peut se permettre de négliger aucune source d'énergie, y compris fatale comme le biogaz d'ISDND. En 2015, la part d'énergie

<sup>12</sup> NREAP (National Renewable Energy Action Plans): Plans d'action en faveur des énergies renouvelables pour les Etats membre de l'UE. Source : <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/national-renewable-energy-action-plan> (30/01/2017).

<sup>13</sup> ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

produite à partir de sources renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie s'élevait à 14,9 % (en deçà de la trajectoire prévue).

### **(b) Gisement de biogaz issu d'ISDND : un potentiel insuffisamment valorisé en France**

Il a été vu précédemment (Cf. Figure 15) que les ISDND réalisent environ 40 % de la production de biogaz en France. Ces installations sont également celles qui produisent le plus d'électricité à partir du biogaz [Observ'ER, 2015]. Malgré ces résultats intéressants, on ne peut que constater que la valorisation des biogaz d'ISDND est loin d'être systématique. Les raisons de cette faible valorisation sont, en partie, d'ordre historique puisqu'il s'agissait d'une filière de traitement et d'élimination de déchets dont le biogaz ne représentait qu'un sous-produit « naturel » à éliminer. Une autre raison est d'ordre technico-économique : faiblesse des coûts de rachat de l'énergie produite par le biogaz (jusqu'en 2006) associée à une méconnaissance scientifique de la qualité des biogaz d'ISDND, et à leur variabilité temporelle. Les premières installations de valorisation énergétique ont d'ailleurs dû faire face à nombreuses difficultés techniques affectant leur rentabilité économique [Chatain et al., 2011].

Comme l'attestent les données consolidées par le CITEPA dans le cadre de la déclaration annuelle des rejets dans le Tableau 3, l'augmentation constante depuis 2010 du méthane, contenu dans le biogaz, à la fois capté mais également valorisé a été obtenue grâce :

- à la mise en place d'un tarif d'obligation d'achat depuis 2006 (ce soutien permet de compenser le coût d'investissement des unités de valorisation du biogaz) ;
- aux exigences réglementaires françaises imposant le captage du biogaz à l'avancement du stockage des déchets, la mise en place de couverture, etc. (cette obligation réglementaire résulte du fort impact du méthane sur le réchauffement climatique) ;
- aux évolutions technologiques avec l'optimisation des réseaux de captage, le monitoring de ces réseaux et des outils de valorisation.

Tableau 3. Volume de méthane capté, valorisé ou détruit dans les ISDND (2010-2015).

(en millions de m <sup>3</sup> )	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Méthane capté</b>	493	507	529	546	563	595
<b>Méthane valorisé</b>	288	315	348	362	380	419
<b>Méthane détruit</b>	204	192	181	184	183	176

Enfin, le gisement de biogaz représente un potentiel disponible participant à l'atteinte des objectifs d'énergies renouvelables qu'il est plus judicieux de valoriser (limitation des Gaz à Effet de Serre et ressource énergétique non négligeable) que de détruire.

## **II.2 Composition et qualité des biogaz**

### **II.2.1 Composés majeurs**

Le biogaz est composé, en moyenne, de 30-70 % de CH<sub>4</sub>, de 20-50 % de CO<sub>2</sub>, de moins de 10 % d'azote (N<sub>2</sub>), de moins de 2 % d'oxygène (O<sub>2</sub>) et de 2-6 % d'eau (H<sub>2</sub>O). Selon la nature des substrats, la composition, le taux d'humidité, la température, le pH, le mode de traitement, le degré de

compactage..., le potentiel méthanogène<sup>14</sup> est différent [IPCC, 2006; Labatut et al., 2011; Symons and Buswell, 1933; USEPA, 2005]. Les mêmes paramètres conditionnent également la composition et la qualité du biogaz, en particulier pour ce qui concerne les composés « indésirables » [ADEME, 1999; Poulleau, 2002]. Les grandes différences entre la qualité des biogaz selon leurs origines sont principalement :

- les biogaz de digesteurs agricoles et de boues de STEP sont les plus riches en méthane (jusqu'à 70 %v), contrairement aux biogaz d'ISDND (entre 40-50 %v) ;
- seuls les biogaz d'ISDND contiennent des teneurs importantes en azote et oxygène (entrée d'air dans les casiers) ;
- tous les biogaz sont saturés en eau, les teneurs volumiques sont directement liées à leur température (point de rosée).

## II.2.2 Composés mineurs

Des composés minoritaires sont toujours présents dans ces biogaz. Il s'agit de composés que l'on nomme « mineurs » puisqu'ils sont présents dans le gaz à des faibles teneurs, souvent de l'ordre du ppbv<sup>15</sup>, mais jusqu'à quelques centaines (voire milliers) de ppmv dans certains biogaz.

Plus d'une centaine d'éléments traces ont été recensés dans les biogaz, pour une concentration totale de l'ordre de 0,1 à 1 % en volume. On y trouve de nombreuses familles de Composés Organiques Volatils<sup>16</sup> (COV), comme celle des hydrocarbures linéaires et aromatiques polycycliques (HAP), des composés organiques volatils du Silicium (COVSi), des composés halogénés, etc. Des composés soufrés sont également présents, de même que des composés organo-métalliques (d'arsenic et d'antimoine principalement). La Figure 16 regroupe les principaux composés des familles majoritaires dans les biogaz, ainsi qu'un ordre de grandeur des concentrations maximales [Chottier, 2011; INERIS, 2009; Poulleau, 2002; Rasi et al., 2011, 2007; Sigot, 2014].

Parmi les composés soufrés, le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) est le plus abondant et l'un des principaux responsables de nuisances lors de la valorisation énergétique du biogaz. Les teneurs sont très variables d'un biogaz à l'autre, mais fréquemment très élevées (plusieurs centaines de ppm). Les autres composés organiques volatils soufrés, habituellement analysés dans le biogaz, sont de la famille des mercaptans. Le paragraphe §II.5 approfondira les caractéristiques d'H<sub>2</sub>S, les teneurs moyennes dans les différents biogaz et les problèmes induits par ce composé.

Les teneurs des composés mineurs varient selon la source du biogaz. En général, le biogaz d'ISDND en contient le plus. Un exemple est présenté sur la Figure 17 ; on y trouve pour comparaison « qualitative et quantitative » les chromatogrammes des COV (hors sulfures) détectés dans trois biogaz : ISDND, STEP et agricole [Rasi et al., 2011]. Une abondance et une diversité de COV dans le biogaz d'ISDND est observée de manière évidente.

<sup>14</sup> Quantité de méthane produit par un substrat organique lors de sa biodégradation en condition anaérobie.

<sup>15</sup> ppbv = part par billion volumique (e.g. µL/m<sup>3</sup>), ppmv = part par million volumique (e.g. mL/m<sup>3</sup>).

<sup>16</sup> COV : molécules de masse molaire généralement inférieure à 200 g/mol, contenant au moins un atome de carbone associé à au moins un des éléments suivants : H, O, Si, S, P, N ou halogène, et dont la pression de vapeur à 20°C est au moins égale à 0,01 kPa ce qui leur confère un caractère volatil.

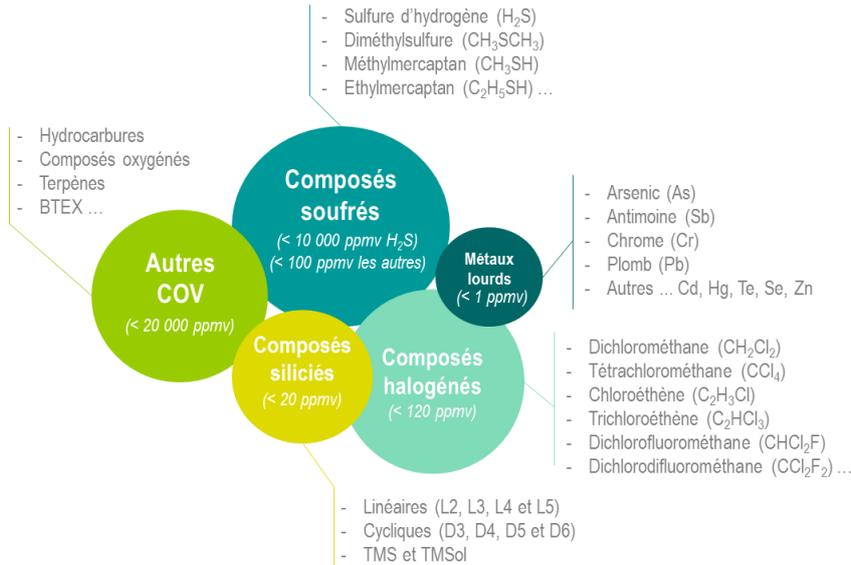


Figure 16. Principaux composés minoritaires dans les biogaz groupés par famille.

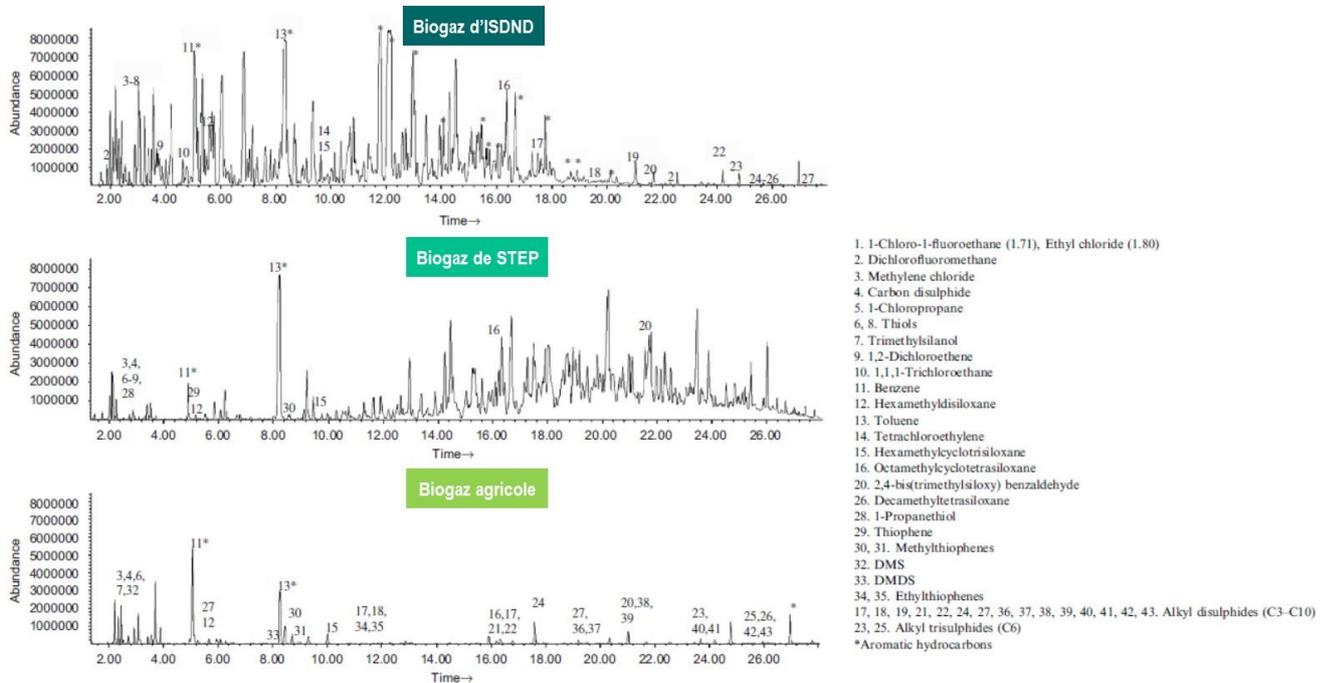


Figure 17. Chromatogrammes des COV de trois biogaz différents : ISDND, STEP et agricole [Rasi et al., 2007].

Dans le paragraphe §II.4.1, nous allons présenter les impacts potentiels des composés les plus pénalisants.

### II.2.3 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique du biogaz est bien entendu proportionnel à sa teneur en méthane (le pouvoir calorifique inférieur (PCI<sup>17</sup>) du méthane est de 9,94 kWh/Nm<sup>3</sup>). Le PCI du biogaz varie donc selon son

<sup>17</sup> PCI : c'est l'énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un kilogramme de combustible sous forme de chaleur sensible, à l'exclusion de l'énergie de vaporisation de l'eau présente en fin de réaction.

origine, avec 4,5 kWh/Nm<sup>3</sup> pour un biogaz d'ISDND à 50% en CH<sub>4</sub> ou 6 kWh/Nm<sup>3</sup> pour un biogaz de méthaniseur de déchets ménagers [Chottier, 2011] ; en moyenne son PCI peut être considéré proche de 5,8 kWh/Nm<sup>3</sup> [Christensen et al., 1996].

## II.3 Principaux modes de valorisation du biogaz

La valorisation du biogaz est intéressante pour des raisons à la fois environnementales et technico-économiques. Le contexte sociétal actuel d'amélioration de la gestion des déchets, de réduction de la consommation d'énergies fossiles et de lutte contre l'épuisement des ressources, est des plus favorables au développement de ces nouvelles filières « biomasse/énergie ». Divers modes de valorisation sont envisageables pour le biogaz :

- La production d'électricité, de chaleur seule ou en cogénération.
- La production de biométhane injecté dans le réseau de gaz naturel.
- La production de carburant bioGNV pour les véhicules.

Selon les données 2015 de l'ADEME, les voies de valorisation principales en France restent largement, et à parts égales, la production d'électricité et de chaleur [ADEME, 2015].

### II.3.1 Choix du mode de valorisation

Le choix d'un mode de valorisation et sa pérennité doivent être précédés par l'examen de différents facteurs pour aboutir à un cahier de charges cohérent et une mise en œuvre adaptée. Une bonne partie des facteurs à prendre en compte sont [Chatain et al., 2011] :

- Le type de substrats organiques et son évolution.
- La maîtrise du procédé de méthanisation.
- La capacité de production actuelle de biogaz et sa prévision d'évolution.
- Le PCI du biogaz.
- Les composés minoritaires pouvant pénaliser la valorisation.
- La variabilité de composition du biogaz.
- Les conditions locales de distribution et de transport de l'énergie générée.
- Les contraintes économiques du moment qui conditionnent les délais de retour sur investissement.
- Les incitations des politiques environnementales locales et nationales.

Les différents modes de valorisation du biogaz sont détaillés par la suite.

### II.3.2 Valorisation électrique

La production d'électricité à partir de biogaz est la voie principale de valorisation en France et en Europe, avec respectivement 1,5 TWh produits et 57 TWh (4,9 Mtep) en 2014 [EurObserv'er, 2015]. Depuis 2001, EDF<sup>18</sup> a l'obligation de racheter en France l'électricité produite par les ISDND et unités de méthanisation à des tarifs de rachat fixés par des arrêtés. Ces prix n'ont cessé d'évoluer : en juillet

---

<sup>18</sup> EDF : Electricité de France.

2006, une prime à l'efficacité énergétique a été ajoutée pour favoriser l'utilisation de la chaleur, le rendement de conversion électrique étant faible (de l'ordre de 35 %) ; en mai 2011, les tarifs ont de nouveau été augmentés et une prime pour les installations traitant des effluents d'élevage a été ajoutée ; enfin, récemment, en janvier 2016, les tarifs ont de nouveau été modifiés, supprimant à la fois la prime à l'efficacité énergétique et l'obligation de tarifs d'achats pour des installations de méthanisation supérieures à 500 kW qui doivent vendre directement leur électricité sur le marché. Pour des petites installations, le tarif varie actuellement entre 16 et 18,5 c€/kWh.

En général, les technologies utilisées pour produire de l'électricité sont les mêmes que pour le gaz naturel : les moteurs à gaz, les turbines à gaz, les microturbines et la chaudière couplée à une turbine à vapeur.

### II.3.3 Valorisation thermique

La production de chaleur à partir de biogaz a atteint 21,4 ktep en France, en 2014 (556 ktep en EU) [EurObserv'er, 2015]. La vente de la chaleur produite à un réseau de chaleur est souvent difficile à mettre en œuvre car elle nécessite une proximité avec l'usage final. Ainsi, dans la plupart des cas, la chaleur est consommée sur le site même pour des besoins internes (séchage de boues de STEP, chauffage des bâtiments, maintien de la température des digesteurs anaérobies à 38 °C, ...). Brûler du biogaz en chaudière est la technologie la plus courante, et la plus simple à mettre en œuvre.

### II.3.4 Production de biométhane

Le biogaz peut être transformé en « biométhane » (composition proche du gaz naturel) grâce à l'adjonction d'une étape de traitement supplémentaire pour éliminer le CO<sub>2</sub>. Cette étape se nomme enrichissement ou « *upgrading* » du biogaz [GrDF-ADEME, 2011; Ryckebosch et al., 2011]. Le biométhane peut être utilisé en tant que substitut du gaz naturel dans le réseau de gaz ou bien comme carburant pour les véhicules « bioGNV ».

La volonté actuelle de l'État français est d'orienter un maximum de projets de méthanisation vers ce mode de valorisation [Observ'ER, 2015].

#### **(a) Injection dans le réseau de gaz naturel**

L'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel est considérée comme la troisième voie de valorisation du biogaz. Cette voie de valorisation permet à la fois de stocker et de délocaliser l'usage de la production, à condition que cette dernière soit à proximité d'un réseau. En France, ce n'est que depuis 2011 (arrêté du 23 novembre 2011) qu'il est possible d'injecter dans le réseau de gaz (GrDF<sup>19</sup> ou autre) du biométhane issu des déchets agricoles, des biodéchets et des ISDND ; le biométhane issu des boues de STEP ne peut être injecté que depuis 2014. Le tarif d'achat dépend à la fois du type d'installation (ISDND, STEP, méthanisation agricole ou non), du type d'intrants, du débit et de l'ancienneté. Il varie actuellement entre 45 et 134 €/MWh.

Le premier raccordement au réseau de GrDF, en France, a été inauguré en 2011 sur le Centre de Valorisation Organique de Lille-Sequedin conçu par Lille Communauté Urbaine, lequel injecte 1M

---

<sup>19</sup> GrDF : Gaz réseau Distribution France.

m<sup>3</sup>/an de biométhane produit à partir de biodéchets. Depuis, d'autres raccordements ont eu lieu (Figure 18). En 2016, 20 sites au total injectent leur biométhane dans le réseau. L'ADEME avance que 30 TWh de biométhane pourraient être injectés dans le réseau par 1 400 installations à l'horizon 2030.

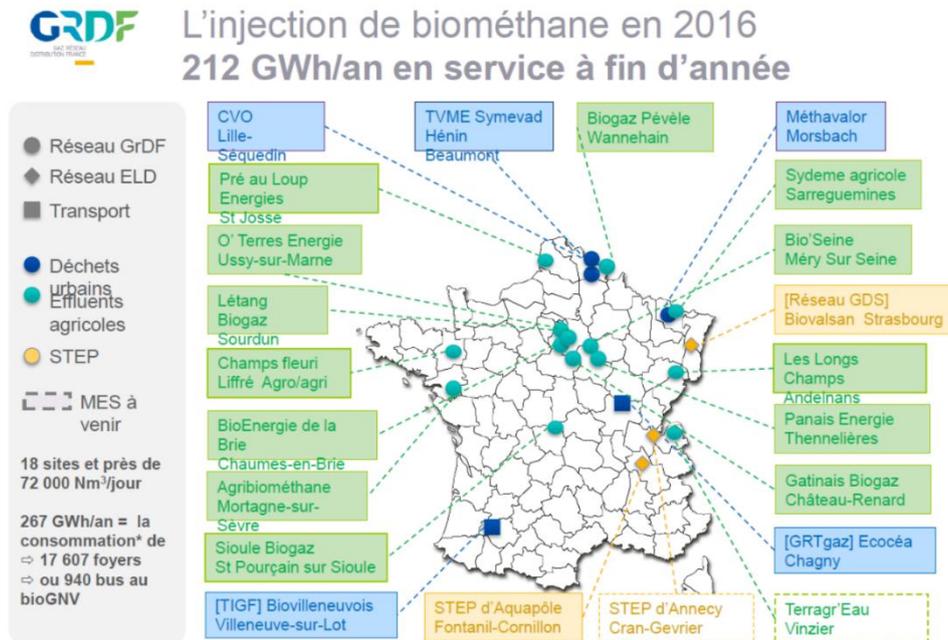


Figure 18. Carte des sites en 2016 producteurs de biogaz avec injection de biométhane dans le réseau (GrDF<sup>20</sup>).

Au niveau Européen, l'Allemagne est le pays qui a actuellement le plus grand nombre de sites d'injection (près de 150)<sup>21</sup>, contre moins de 20 en France [Observ'ER, 2015].

### (b) Le bioGNV, carburant pour véhicules

La valorisation du biogaz en tant que bioGNV est un mode récent de valorisation mais qui tend à se développer compte tenu des objectifs de l'UE en termes d'utilisation des biocarburants. La loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (LTECV<sup>22</sup>), votée le 17 août 2015 en France, fixe à 15 % le taux d'énergies renouvelables dans les transports. En France, Lille Métropole est pionnière depuis 1994 avec la circulation de bus au bioGNV issu de biodéchets (projet Biogasmax<sup>23</sup>).

### (c) Autres sources de biométhane

L'obtention de biométhane à partir du biogaz n'est pas la seule voie de production. Deux autres technologies, encore en phase de développement, sont prometteuses. La technologie de production

<sup>20</sup> Source : <http://www.grdf.fr/dossiers/biomethane-biogaz/unites-injection-gaz-vert-biomethane-reseau> (30/01/2017).

<sup>21</sup> Source : <http://european-biogas.eu/2014/08/18/germany-already-151-biomethane-plants-injecting-grid/> (25/09/2017).

<sup>22</sup> LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (1). Source : <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031044385&categorieLien=id> (30/01/2017).

<sup>23</sup> Source : [www.biogasmax.co.uk](http://www.biogasmax.co.uk) (14/11/2016).

de biométhane appelée de « 2<sup>e</sup> génération » vise la valorisation de biomasses de type lignocellulosique, comme le bois ou la paille, à partir de la gazéification qui permet d'obtenir un gaz nommé « syngas » (composé de CO et H<sub>2</sub>), lequel est ensuite transformé par le processus de méthanation<sup>24</sup> en biométhane. Cette technologie présente l'intérêt de traiter une fraction de coproduits issus de diverses industries et filières (bois de construction, coproduits des industries agroalimentaires, boues de station d'épuration,...). Un projet pionnier en France, le projet GAYA<sup>25</sup>, groupant 11 partenaires, a comme objectif de démontrer à une échelle préindustrielle la validité technique, économique, environnementale et sociétale d'une filière de production de biométhane par gazéification.

La deuxième technologie, appelée de 3<sup>e</sup> génération, est encore très minoritaire, et plutôt à l'état de démonstrateur. Elle ne dépend plus de ressources primaires mais produit directement sa propre biomasse sous forme de micro-algues sur site à partir d'eau, de lumière, de minéraux et de CO<sub>2</sub>. La biomasse végétale produite est ensuite méthanisée par un bioprocédé classique, en digesteur.

## II.4 Freins à la valorisation

La « qualité » du biogaz est un paramètre important à connaître lors du choix du mode de valorisation. Elle dépend non seulement de la teneur en méthane (PCI), mais aussi de la quantité et de la variabilité (des teneurs) des composés mineurs. Dans certains cas, la qualité du gaz conduit à éliminer certains choix de valorisation qui rendraient la filière de traitement économiquement pénalisante (techniques d'épuration trop coûteuses) voire même techniquement impossible à l'heure actuelle.

Malgré leurs faibles teneurs, les impacts des éléments traces contenus dans les biogaz sur la filière de valorisation sont multiples et constituent un des freins majeurs. Ils sont présentés dans le paragraphe qui suit. D'autres composés, comme le CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, ne sont pas néfastes pour une valorisation électrique et/ou chaleur mais se comportent comme des diluants, réduisant le PCI du biogaz. Un séchage du biogaz avant toute application est nécessaire car la présence d'eau limite la bonne combustion du biogaz.

D'autre part, dans le cas de production de biométhane, les exigences réglementaires de qualité mènent à l'élimination du CO<sub>2</sub> (pour obtenir un gaz avec un pouvoir calorifique supérieur conforme) et à l'obtention d'un gaz très sec ne contenant pratiquement pas de soufre et d'oxygène. Il est à noter que la présence d'air dans le biogaz (typique d'un gaz d'ISDND) rend son enrichissement en biométhane très difficile, et/ou trop coûteux.

### II.4.1 Impacts des composés trace

Le Tableau 4 résume les types d'impacts potentiels, la description des problèmes induits et l'identification des composés mineurs responsables. Il est à noter qu' **H<sub>2</sub>S est le composé trace le plus pénalisant** pour la valorisation du biogaz car il a des impacts sur les équipements, l'environnement et la santé.

<sup>24</sup> Méthanation : procédé industriel de conversion catalytique d'H<sub>2</sub> et du monoxyde de carbone (CO) en méthane.

<sup>25</sup> Projet GAYA <http://www.projetgaya.com/> (30/11/2016).

Tableau 4. Impuretés dans le biogaz et problèmes induits.

Type d'impact	Problèmes induits	Composés mineurs responsables
Impact technique et financier sur la chaîne de valorisation	<p>Certains composés trace s'avèrent nuisibles pour la bonne valorisation du biogaz car ils mènent à des problèmes d'exploitation, comme la corrosion et l'abrasion dans les équipements de valorisation (turbines, moteurs, compresseurs, échangeurs de chaleur, etc.).</p> <p>Dégradation des installations et des équipements, baisse des rendements et augmentation des frais de maintenance.</p>	<p><b>Composés soufrés (H<sub>2</sub>S, mercaptans)</b></p> <p>→ Source de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence d'eau. Corrosion des équipements.</p> <p><b>COVSi</b></p> <p>→ Transformation après combustion en silice et silicates qui causent des dépôts solides affectant les pièces mobiles des moteurs.</p> <p><b>Poussières</b></p> <p>→ Encrassement des équipements.</p>
Impact sur l'environnement	<p>Certains composés trace se transforment, lors de la combustion dans les moteurs par exemple, en composés polluants dans les fumées d'échappement avec des impacts sur l'environnement (pluie acide, changement climatique, ...).</p> <p>Des normes et réglementations des teneurs limites des polluants dans les fumées sont établies pour préserver l'environnement.</p>	<p><b>Composés soufrés (H<sub>2</sub>S, mercaptans)</b></p> <p>→ Source de SO<sub>x</sub> lors de la combustion (pluie acide).</p> <p><b>NH<sub>3</sub></b></p> <p>→ Source de NO<sub>x</sub> lors de la combustion (gaz à effet de serre).</p>
Impact sur la sécurité et santé humaine	<p>La présence de composés toxiques (certains cancérigènes) et/ou de mélanges gazeux explosifs présentent des risques pour la sécurité et la santé des personnes.</p>	<p><b>Composés soufrés (H<sub>2</sub>S)</b></p> <p>→ Toxique pour l'homme.</p> <p><b>COV</b></p> <p>→ Certains cancérigènes.</p> <p><b>Métaux lourds</b> (oxydes d'arsenic et d'antimoine détectés dans les dépôts solides)</p> <p>→ Cancérogènes/toxiques.</p>

## II.4.2 Epuration du biogaz

Indépendamment du mode de valorisation, le biogaz subit toujours un traitement pour éliminer les composés nuisibles et obtenir la qualité exigée. L'usage final et la qualité du biogaz déterminent la filière de traitement (quels sont les composés à éliminer ? quels sont les seuils à respecter ?). Le Tableau 5 montre les exigences de chaque mode de valorisation.

Au vu des impacts d'H<sub>2</sub>S sur la chaîne de valorisation et les teneurs souvent assez élevées dans n'importe quel biogaz, l'élimination de ce composé est toujours nécessaire. Dans certains cas (modes de valorisation), les seuils à respecter sont très exigeants en termes d'épuration. Pour ces raisons, une section spécifique est consacrée à la nature de ce composé et à ses propriétés.

Tableau 5. Teneur minimum de méthane, composés à éliminer et seuils de tolérance en fonction du mode de valorisation du biogaz [RECORD, 2009; Sarperi, 2014].

Mode de valorisation	Teneur CH <sub>4</sub>	Composés à éliminer et seuils de tolérance	Exigences de traitement
<b>Electrique / chaleur :</b>			
Moteur	> 38 %	Eau, H <sub>2</sub> S (< 500 ppmv), COVSi (< 10 mg Si/Nm <sup>3</sup> ), poussières	++
Turbines (> 1MWe)	> 35 %	Non spécifié	++
Microturbines (30-250 kWe)	> 30 %	Eau, H <sub>2</sub> S (< 14 ppmv), COVSi (< 0,01 mg/Nm <sup>3</sup> ), poussières	+++
Pile à combustible	n.s	Eau, H <sub>2</sub> S (< 1 ppmv), COVSi (< 0,01 ppmv), poussières, chlorés (< 5 ppmv)	++++
<b>Injection biométhane</b>	> 97 %	Eau, H <sub>2</sub> S (<3,3 ppmv), COVSi, poussières, métaux, O <sub>2</sub> (<100 ppmv <sup>26</sup> ), CO <sub>2</sub> (< 3 %)	++++
<b>BioGNV</b>	> 86 %	Eau, H <sub>2</sub> S (<3,3 ppmv), COVSi, poussières, métaux, O <sub>2</sub> (<3 %), CO <sub>2</sub>	++++

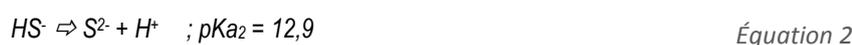
## II.5 Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)

### II.5.1 Origine

Le soufre est majoritairement présent dans les biogaz sous sa forme réduite (S<sup>2-</sup>), ce qui est conforme aux conditions anaérobies (réductrices) au sein des digesteurs et des alvéoles dans le cas des ISDND [Peu et al., 2012]. Dans le biogaz, le soufre est principalement sous la forme H<sub>2</sub>S, composé gazeux incolore dans les CNTP<sup>27</sup>. Dans les déchets, le soufre a pour origine les résidus alimentaires (protéines, ...), les lisiers, les huiles (en tant qu'additifs), mais on le trouve aussi sous forme de sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) provenant du plâtre, des déchets de démolitions, des cartons et des boues de STEP par exemple. En France, les teneurs en soufre dans les déchets ménagers étaient estimées à 0,17 % (sur sec) en 2007.

### II.5.2 Propriétés physico-chimiques

Certaines propriétés physico-chimiques d'H<sub>2</sub>S sont détaillées dans le Tableau 6. En milieu aqueux, H<sub>2</sub>S, qui est un diacide faible, se dissocie en ions HS<sup>-</sup> et S<sup>2-</sup> en fonction du pH comme le montre le diagramme de prédominance de la Figure 19. Pour des pH compris entre 8 et 11, les ions HS<sup>-</sup> représentent la forme prédominante d'H<sub>2</sub>S en solution. Lorsque le pH augmente à plus de 12,9 la forme prédominante est alors S<sup>2-</sup>. En milieu acide (pH<7), H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> reste sous la forme H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>. Les réactions de dissociation en fonction du pH sont présentées par les Équation 1 et Équation 2.



<sup>26</sup> 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 %v d'oxygène.

<sup>27</sup> CNTP : conditions normales de température et pression (1 bar, 273 K).

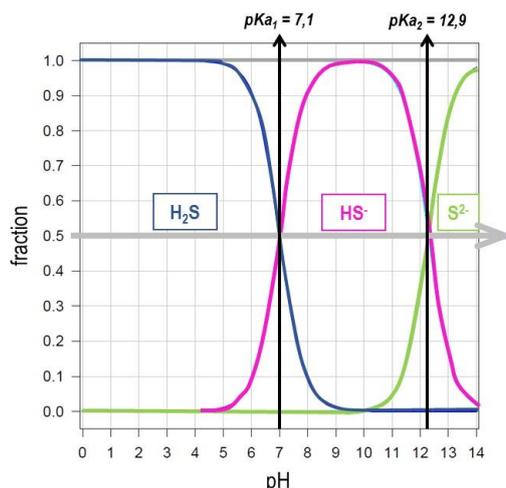


Figure 19. Diagramme de prédominance d'H<sub>2</sub>S avec les constantes d'acidité<sup>28</sup> pKa<sub>1</sub> et pKa<sub>2</sub> [Figure adaptée].

Tableau 6. Paramètres physico-chimiques d'H<sub>2</sub>S et comportement dans les trois compartiments eau, sol, air [INERIS, 2011].

Masse molaire	T fusion	T ébullition	Densité	Solubilité dans l'eau <sup>29</sup>
34,08 g/mol	-85,5°C	-60,3°C	1,19	4,0 g/L à 20°C
<b>Comportement dans l'eau :</b>	Modérément soluble dans l'eau, il ne reste sous la forme H <sub>2</sub> S qu'en l'absence d'oxygène.			
<b>Comportement dans le sol :</b>	Le sulfure d'hydrogène s'adsorbe facilement dans les sols à partir de l'air, où il est oxydé, sous forme de soufre élémentaire.			
<b>Comportement dans l'air :</b>	Dans l'air, il est oxydé par l'oxygène moléculaire ou les radicaux hydroxyles, pour former du dioxyde de soufre puis des sulfates, qui peuvent être éliminés de ce compartiment par absorption par les plantes, le sol, ou les précipitations (pluies acides).			

### II.5.3 Teneur dans les biogaz

Comme indiqué précédemment (§II.2.2 Chapitre 1) la teneur en H<sub>2</sub>S est très variable d'un biogaz à l'autre et fréquemment très élevée. Précisons que des concentrations d'H<sub>2</sub>S extrêmement élevées dépassant les 10000 ppmv peuvent être mesurées dans le biogaz des ISDND qui reçoivent des DAE, ou dans des biogaz issus de digesteurs agricoles traitant des lisiers de porc.

### II.5.4 Impacts sur la chaîne de valorisation

Dans la chambre de combustion du biogaz, l'H<sub>2</sub>S est logiquement oxydé et se retrouve sous forme de SO<sub>x</sub> (essentiellement, SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>) dans les fumées d'échappement (Équation 3).



Des seuils réglementaires existent pour les émissions de SO<sub>2</sub> dans les fumées de combustion du biogaz (gaz d'échappement des moteurs ou de sortie des torchères). Les exploitants des installations réalisent des contrôles de l'ensemble des fumées issues de la combustion du biogaz en application de ses prescriptions préfectorales pour l'autosurveillance (les prélèvements et analyses sont effectués par

<sup>28</sup> Constante d'acidité (Ka). Le pKa est égale à -log Ka.

<sup>29</sup> La loi de Henry stricte ne s'applique pas à la solubilité d'H<sub>2</sub>S dans l'eau : la solubilité du sulfure d'hydrogène n'est pas directement proportionnelle à sa pression partielle, même pour des faibles pressions.

des organismes extérieurs agréés et/ou accrédités). En général, ces contrôles sont *a minima* annuels en sortie de torchères et triennaux en sortie de moteurs<sup>30</sup>, selon les arrêtés municipaux du 15 février 2016 et 25 juillet 1997, respectivement.

Les paramètres analysés sont en sortie de torchère : SO<sub>2</sub> et CO (arrêté 15 février 2016); en sortie de moteur/chaudière de valorisation du biogaz d'ISDND : SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, poussières, COV et CO (circulaire du 10 décembre 2003). Les valeurs limites réglementaires en SO<sub>2</sub> à respecter sur les ISDND sont (en sortie de torchère) de 300 mg/Nm<sup>3</sup> si le flux est supérieur à 25 kg/h. La VLE n'est pas précisée dans la circulaire du 10 décembre 2003 en ce qui concerne la sortie de moteur/chaudière de valorisation du biogaz d'ISDND. Pour autant, dans l'ISDND d'étude, le seuil limite d'émissions de SO<sub>2</sub> est de 300 mg/Nm<sup>3</sup>. Une émission de 300 mg de SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>, correspond à une teneur H<sub>2</sub>S dans le biogaz de 840 ppmv, en considérant un rapport 1 : 8 entre le volume de biogaz et le volume d'air [INERIS, 2009]. A remarquer que le fonctionnement des moteurs n'est généralement plus garanti au-delà de 200 à 500 ppmv d'H<sub>2</sub>S.

D'autre part, en présence d'humidité, l'H<sub>2</sub>S peut conduire à la dégradation des surfaces métalliques (Figure 20), à la fois en raison de la formation possible d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), extrêmement corrosif, et (ou) de sulfures métalliques. De plus, la présence d'H<sub>2</sub>S est absolument à proscrire pour tous les procédés permettant d'obtenir du biométhane (hormis le lavage à l'eau sous pression).



Figure 20. Exemple de corrosion provoquée par H<sub>2</sub>S.

Il faut signaler également la toxicité de ce composé pour la santé humaine. Chez l'homme, l'inhalation est la voie essentielle d'exposition à l'H<sub>2</sub>S. A fortes concentrations (> 910 ppmv), et même pour un très court temps d'exposition, les effets sont létaux. A des teneurs plus faibles (environ 180 ppmv) des effets d'intoxication aigüe irréversibles sont déjà visibles. L'H<sub>2</sub>S a une odeur répulsive (d'« œufs pourris ») que l'homme est capable de sentir à des teneurs extrêmement faibles (à partir de 0,005 ppmv) [INERIS, 2011]. De ce fait, H<sub>2</sub>S provoque souvent des gênes olfactives pour les habitants des zones voisines des installations productrices de biogaz contenant H<sub>2</sub>S.

Au regard des problèmes générés par H<sub>2</sub>S, il semble nécessaire de considérer quelles sont les techniques disponibles pour le suivi analytique de ce composé. Les propriétés d'H<sub>2</sub>S et sa variabilité, en termes de teneur, font que l'analyse en est difficile. Le paragraphe suivant présente cette problématique analytique et rassemble les techniques disponibles, tout en indiquant les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles.

---

<sup>30</sup> L'analyse des rejets des moteurs peuvent être contrôlés annuellement en application de l'arrêté préfectoral. C'est le cas de l'ISDND d'étude.

## II.5.5 Problématique analytique

En général, l'analyse de matrices gazeuses complexes (plusieurs centaines de composés à des teneurs très variables et une saturation en eau) pose des difficultés analytiques spécifiques. L'analyse d'H<sub>2</sub>S est particulièrement problématique, notamment à cause de son caractère corrosif en présence d'eau qui a pour conséquences d'endommager facilement les parties métalliques des systèmes de prélèvement et des appareils d'analyse. D'autre part, il apparaît fondamental de réaliser un suivi régulier de la concentration d'H<sub>2</sub>S dans un biogaz au cours des différentes étapes du parcours de valorisation, en particulier pour l'évaluation de l'efficacité des traitements épuratoires. Le suivi d'H<sub>2</sub>S devrait permettre :

- de mieux contrôler et d'agir en conséquence sur le dépassement du seuil de concentration d'H<sub>2</sub>S allant vers les unités de valorisation ;
- de monitorer les traitements d'épuration (remplacement des adsorbants, optimisation des traitements, ...) ;
- de maîtriser les émissions gazeuses (teneurs en SO<sub>2</sub> dans les fumées de combustion).

### (a) Techniques analytiques disponibles

Selon les besoins et les objectifs du suivi d'H<sub>2</sub>S, deux modes d'analyse peuvent se différencier :

- **Les analyses ponctuelles** : sont celles qui sont réalisées le plus couramment sur les sites industriels pour des contrôles de qualité de gaz après épuration. Ces contrôles ne nécessitent pas toujours une grande précision. On utilise dans ce cas des analyseurs portables, équipés de cellules électrochimiques pour l'analyse d'H<sub>2</sub>S. Ces analyseurs sont souvent également équipés de cellules infrarouges (IR) pour l'analyse de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>.
- **Les analyses en continu** ou semi-continu : sont plus précises et coûteuses. Les technologies disponibles reposent principalement sur les techniques classiques de chromatographie en phase gazeuse et de spectroscopie (fluorescence UV, absorption IR, ...). Il faut noter que le suivi en continu d'H<sub>2</sub>S est encore assez rarement utilisé.

Quelques points faibles ont été identifiés pour la mesure d'H<sub>2</sub>S dans des matrices gazeuses complexes et évolutives, comme les biogaz. Entre autres, il faut prendre en compte l'inadaptabilité d'un même appareil à des gammes de concentrations variables (plusieurs décades) et les interférences avec les poussières et surtout l'eau. Il faut aussi être conscient du vieillissement des cellules électrochimiques et de la nécessité d'étalonnages fréquents pour les appareils utilisant cette technique.

### (b) Systèmes de prélèvement de gaz

La question du prélèvement du gaz se pose aussi bien dans le cas d'une analyse ponctuelle que continue. Deux modes de prélèvement peuvent être utilisés :

- **Le mode extractif**, où un échantillon du flux gazeux est prélevé dans sa conduite et amené jusqu'à l'analyseur pour l'analyse in-situ.
- **Le prélèvement d'un volume de gaz précis** dans un contenant (sacs *Tedlar*, contenants métalliques appelés « *canisters* », ampoules à gaz) ou sur un adsorbant solide (tubes *Tenax*, résines, charbons actifs ou tamis moléculaires) avec analyse postérieure au laboratoire.

Pour conserver l'intégrité de l'échantillon, la conception de la ligne ou du contenant de prélèvement doit permettre d'éviter, ou de limiter au maximum, les interactions entre les espèces gazeuses et le matériau d'une part, la présence de points froids pouvant condenser l'eau et d'autres gaz corrosifs d'autre part. En effet, la présence d'eau liquide a un effet négatif sur la plupart des appareils d'analyse, non seulement sur l'appareil lui-même, mais aussi sur la mesure qui peut être biaisée. Dans ces cas, l'eau est éliminée avant, soit par condensation (effet *Peltier*), soit par absorption dans un matériau hydrophile. Il faut cependant être conscient que l'élimination de l'eau en amont de l'analyseur ne permet pas de garantir l'intégrité du gaz vis-à-vis d'autres composés, solubles ou condensables et bloqués par le piège à eau. Par ailleurs, les particules/poussières contenues dans le biogaz doivent être stoppées en amont des analyseurs par des filtres en matériau inerte.

### (c) Synthèse

Le Tableau 7 présente de manière synthétique les méthodes d'analyse existantes pour H<sub>2</sub>S, en précisant les gammes de mesure, les avantages et inconvénients pour chaque technique.

Tableau 7. Techniques analytiques pour la mesure des teneurs en H<sub>2</sub>S dans le biogaz [RECORD, 2014].

Mesure	Technique d'analyse	Gamme [H <sub>2</sub> S]	Avantages	Inconvénients
Ponctuelle	Cellules électrochimiques	0-2000 ppmv 0-5000 ppmv 0-10000 ppmv	Appareil portable léger, facilité d'utilisation, mesure en temps réel, faible coût, analyse des composés majeurs	Assez forte incertitude, étalonnage fréquent, interférences de la matrice et de l'eau sur la mesure
	Analyse par spectrophotométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) sur solution (absorption dans de la soude)	Pas de limite	Mesure de fortes teneurs d'H <sub>2</sub> S, bonne précision	Mesure non instantanée, utilisation de réactifs, spécifiques pour H <sub>2</sub> S
Continue ou semi-continue	Chromatographie Gazeuse (CG), micro-GC et nano-GC et détection par Ionisation de Flamme (FID), Spectrométrie de Masse (MS) ou par Conductivité Thermique (TCD)	De ppb au %v	Robustesse, pas d'effet matrice, bonne précision, analyse des composés majeurs	Besoin d'un gaz vecteur, besoin de personnel qualifié, étalonnage périodique, interférences de l'eau sur la mesure, mesure lente
	Fluorescence UV	De ppb à 10 ppmv	Facilité d'utilisation, grande sensibilité	Limite à des faibles teneurs, pas de mesure des composés majeurs, interférences de la matrice sur la mesure
	Spectrométrie d'absorption UV par Optique Différentielle (DOAS) ou Résonance (RAS)	0-1000 ppmv	Appareil transportable, facilité d'utilisation, grande sensibilité	Etalonnage périodique, pas de mesure des composés majeurs
	Spectrométrie infra-rouge non dispersive (IRND)	0-20000 ppmv	Mesure en temps réel rapide, analyse des composés majeurs	Faible précision, interférence des hydrocarbures sur la mesure
	Spectrométrie infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	traces	Grande sensibilité et précision	Gamme de mesure limitée (quelques ppmv), difficilement transportable, étalonnage fréquent
	Spectrométrie infra-rouge <i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i> (TDLAS)	0-100 %v	Mesure in situ, mesure en temps réel, mesures des composés majeurs, robuste	Interférence des poussières et de l'eau sur la mesure
	Spectrométrie infra-rouge <i>Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy</i> (OF-CEAS) (appareil ProCeas®)	0-100 %v	Appareil portable, mesure en temps réelle rapide, grande sensibilité et dynamique de mesure, étalonnage 1 fois/an, mesures de l'eau, relative facilité d'utilisation	Sensible à la température et aux vibrations

## II.6 Bilan

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable qui est en train de prendre sa place dans le mix énergétique. Parmi les différentes sources de biogaz, celle qui provient des déchets ne doit pas être négligée car elle sera encore productive pour de nombreuses années. En effet, et malgré les efforts vers une réduction de la quantité de déchets en enfouissement, **les ISDND sont nombreuses en France et correspondent à un gisement de biogaz très important encore trop peu valorisé**. La principale utilisation du biogaz d'ISDND reste la production d'électricité, puisque sa qualité est moyenne (faible teneur en CH<sub>4</sub>). Les premiers essais de production de biométhane à partir de biogaz d'ISDND sont en cours (solution de traitement WAGABOX de l'entreprise Waga-Energy<sup>31</sup>).

Par ailleurs, le biogaz est un gaz complexe qui contient, outre CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, des centaines de composés. Certains sont très nuisibles lors de sa valorisation et constituent un frein technico-économique important. **Le sulfure d'hydrogène, H<sub>2</sub>S, gaz très toxique et corrosif, est présent systématiquement dans les biogaz à des teneurs importantes (100 – 10000 ppmv) ce qui engendre des impacts sur toute la chaîne de valorisation**. Il convient donc de l'éliminer, indépendamment du mode choisi (production d'électricité, cogénération, biométhane ou bioGNV).

Nous allons orienter la partie suivante de la bibliographie vers l'épuration d'H<sub>2</sub>S, en présentant les techniques existantes de désulfuration. Une place particulière sera réservée aux techniques courantes d'élimination d'H<sub>2</sub>S par adsorption, lesquelles sont habituellement utilisées industriellement, notamment sur du biogaz d'ISDND avant valorisation.

## III. Techniques courantes d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz

Cette section présente les différentes techniques épuratoires permettant l'élimination d'H<sub>2</sub>S. La plupart des techniques commercialisées reposent sur le principe de l'adsorption. Cependant, d'autres technologies existent comme l'absorption gaz-liquide et les procédés biologiques. Les procédés existants qui vont être présentés ensuite sont regroupés par « principe » de rétention de la « molécule-cible », lequel est décrit dans une première partie. Ensuite, les caractéristiques de chaque procédé sont expliquées. L'étude de la littérature a permis de synthétiser des éléments sur les mécanismes de rétention (pas toujours bien connus), les performances, les coûts et des informations sur la fin de vie des matériaux, dans le cas des adsorbants par exemple.

### III.1 L'adsorption gaz-solide

L'adsorption est ici plus détaillée que les autres techniques car il s'agit du principe de rétention sur lequel est basée la désulfuration du biogaz avec des résidus d'incinération, objet de la thèse.

#### III.1.1 Principe

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz dans notre cas), appelées adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide poreux, appelé adsorbant. La surface du solide

<sup>31</sup> Source: <http://waga-energy.com/> (01/02/2017).

comprend l'ensemble des surfaces internes et externes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [Sun et al., 2016]. Il existe deux types de processus d'adsorption : physique et chimique.

### **(a) Adsorption physique (physisorption)**

La physisorption met en jeu des énergies de liaison plutôt faibles (< 40 kJ/mol), du type forces de Van der Waals et éventuellement des forces électrostatiques de polarisation [Sun et al., 2016]. Ce type d'adsorption peut être monocouche ou multicouche, les molécules s'empilant en formant des couches. La cinétique est rapide. L'adsorption est un phénomène exothermique (dégagement de chaleur), pouvant donc conduire à un échauffement important du solide poreux. Ceci peut avoir des conséquences sur l'efficacité d'adsorption (diminution des quantités adsorbées). Il est ainsi préférable de privilégier des adsorptions à basse température ; une température inférieure à 40°C est préconisée [Le Cloirec, 2003]. Cette exothermicité peut constituer des problèmes pour la sécurité sur les plateformes de valorisation du biogaz, où des incendies peuvent avoir lieu dans certains cas extrêmes.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression (procédé PSA : *Pressure Swing Adsorption*) ou en augmentant la température (procédé TSA : *Temperature Swing Adsorption*) [Sun et al., 2005]. La régénération de l'adsorbant est donc théoriquement possible.

Le processus de physisorption est majoritairement appliqué à la rétention de COV, dont les COVSi, dans les biogaz. ***L'efficacité sur H<sub>2</sub>S est relativement faible.***

### **(b) Adsorption chimique (chimisorption)**

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison beaucoup plus fortes (100 à 500 kJ/mol) que dans le cas de l'adsorption physique. Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques (covalentes, de complexation, ...) entre les molécules d'adsorbant et des molécules à la surface de l'adsorbant [Sun et al., 2016]. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La cinétique est relativement lente. La chimisorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Dans certaines publications, l'adsorbant est considéré comme jouant le rôle de catalyseur [Bandosz, 2002; Steijns et al., 1976; Xiao et al., 2008a; Yuan and Bandosz, 2007].

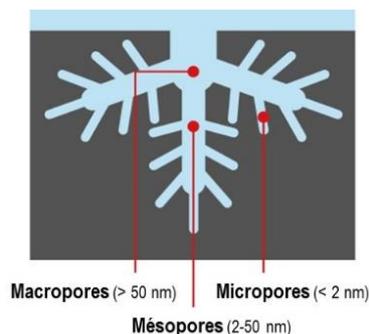
## **III.1.2 Caractéristiques des adsorbants**

L'efficacité d'un adsorbant dépend de propriétés physiques et chimiques intrinsèques, décrites dans le Tableau 8.

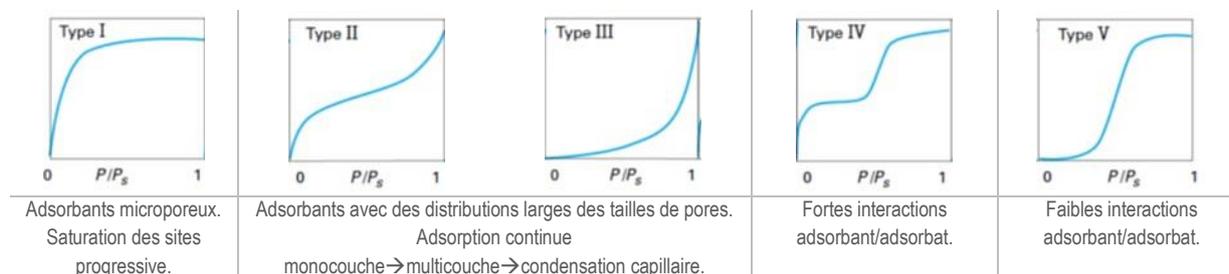
L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses qui permettent le développement de grandes surfaces d'échange. Les adsorbants commercialisés sont donc caractérisés par des propriétés physiques qui se rapportent à la surface spécifique (surface par unité de masse) et à la porosité (Figure 21). La surface spécifique des adsorbants que l'on trouve sur le marché est importante, de 100 m<sup>2</sup>/g jusqu'à plus de 1000 m<sup>2</sup>/g. Les pores sont de type microporeux ou mésoporeux. La spécificité d'un adsorbant peut dépendre de la distribution des tailles de pores.

Tableau 8. Propriétés physiques et chimiques intrinsèques des adsorbants [INRS, 2006].

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>- forme (poudre, granulés,...)</li> <li>- surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</li> <li>- distribution et diamètre des pores</li> <li>- volume poreux</li> <li>- densité (apparente, réelle)</li> <li>- tenue thermique et mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- polarité (hydro-phile/phobe)</li> <li>- teneur en eau</li> <li>- éléments lixiviables</li> <li>- taux de cendres</li> <li>- désorbabilité (régénéralité)</li> <li>- propriétés catalytiques</li> </ul>

Figure 21. Classification des pores dans un solide adsorbant selon leur taille (diamètre)<sup>32</sup>.

Les capacités des adsorbants à capter les molécules dans une matrice gazeuse dépendent des propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, caractérisées par des isothermes d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien les connaître pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées selon cinq types (Figure 22) selon la porosité de l'adsorbant et le type d'interactions avec l'adsorbat.

Figure 22. Classification des isothermes d'adsorption gaz-solide.  $P_s$  étant la pression saturante [Adaptation de [Sun et al., 2016]].

Les adsorbants commerciaux les plus couramment utilisés pour l'épuration du biogaz sont : les charbons actifs et les oxydes métalliques (Figure 23). Généralement, les adsorbants ne sont pas utilisés sous forme de poudre mais doivent être mis en forme/agglomérés à l'aide de liant pour obtenir des grains, cylindriques ou sphériques, de dimensions convenables (de l'ordre de quelques millimètres), de porosité et résistance mécanique suffisantes. Cette mise en forme permet de réduire les pertes de charge<sup>33</sup> des systèmes filtrants [Sun et al., 2016].

<sup>32</sup> Classification selon l'IUPAC : *International Union of Pure and Applied Chemistry* [IUPAC, 1985].

<sup>33</sup> Les pertes de charge dans un lit d'adsorbant peuvent être non négligeables et doivent donc être minimisées. Dans un milieu poreux, elles dépendent des caractéristiques géométriques comme la porosité du milieu [Sun et al., 2016].

Le choix des adsorbants doit se faire en prenant en compte plusieurs critères [Sun et al., 2005]:

- **La capacité d'adsorption** : elle peut être exprimée par un taux de charge (rapport de la masse de composé adsorbée sur la masse d'adsorbant).
- **La sélectivité à la molécule cible** : une grande sélectivité à la molécule cible ( $H_2S$  dans ce cas) implique une meilleure séparation et donc une meilleure performance.
- **La régénéralité** : un adsorbant régénéral pourra être utilisé plusieurs fois, évitant ainsi l'achat de nouvel adsorbant. Dans ce cas, ils doivent être faciles (techniquement et économiquement) à régénérer et conserver une bonne capacité d'adsorption après régénéral.
- **Le coût** : le coût des adsorbants peut représenter une part importante des dépenses opérationnelles d'une plateforme de valorisation du biogaz et il peut même devenir un critère primordial dans le choix de valoriser le biogaz ou pas.



Figure 23. Aspect des adsorbants commerciaux les plus utilisés pour l'élimination d' $H_2S$  des biogaz.

### III.1.3 Les Charbons Actifs (CA) et les Charbons Actifs Imprégnés (CAI)

#### (a) Généralités

Les Charbons Actifs (CA) sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.) par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation (Sun and Meunier 2003). Ils sont activés chimiquement et/ou à la vapeur d'eau à haute température (600-900°C) pour créer un vaste réseau de pores constituant les sites d'adsorption de type physique (Agency 2004). La surface spécifique des charbons actifs peut aller de 400 à 2000  $m^2/g$  avec des tailles de pores de 1 à 4 nm [Sun et al., 2016].

Les CA sans imprégnation sont spécialement destinés à l'adsorption de composés organiques (COV, COVSi, ...). Ils sont moins performants vis-à-vis d' $H_2S$ , sans doute en raison d'un pH de surface plutôt acide. Toutefois, la distribution des pores et la surface spécifique importante permettent une certaine adsorption sur la surface carbonée.

Afin d'améliorer les performances des charbons actifs pour l'élimination  $H_2S$ , une activation chimique est appliquée. Elle consiste en une imprégnation de la surface de l'adsorbant avec un produit chimique (des composés alcalins ou bien des « catalyseurs ») ; il s'agit alors de Charbons Actifs Imprégnés (CAI). Les substances habituellement utilisées sont l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydrogénocarbonate et le carbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ), l'iodure de potassium (KI) ou le permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ). De façon générale, les CAI sont nettement plus efficaces que les CA non-imprégnés et sont considérés comme des adsorbants dédiés au traitement d' $H_2S$  [Abatzoglou and Boivin, 2009; Guo et al., 2007; RECORD, 2009; Sitthikhankaew et al., 2011].

**(b) Taux de charge**

Pour les CA, le taux de charge varie fortement de 2 à 210 g H<sub>2</sub>S/kg CA [Abatzoglou and Boivin, 2009; Chottier, 2011; RECORD, 2009; Sigot, 2014] en fonction de différents facteurs comme la nature du matériau carboné (noix de coco, houille, bois, ...), le type d'activation, la concentration d'H<sub>2</sub>S dans le gaz et l'humidité.

Pour les CAI, la capacité d'adsorption varie significativement en fonction du type d'imprégnant. Plusieurs études comparatives le montrent [Chottier, 2011; Micoli et al., 2014; Sitthikhankaew et al., 2011], néanmoins peu de données sont disponibles sur les taux de charge des CAI (capacité d'adsorption maximale). Des retours d'expérience<sup>34</sup> de notre partenaire industriel sur des installations de traitement de biogaz d'ISDND avec du CAI (600 Nm<sup>3</sup>/h, 4000 ppmv H<sub>2</sub>S) donnent des taux de charge proches de 500 g H<sub>2</sub>S/kg CAI lors du remplacement du média filtrant. Desotec, principal fournisseur de CAI, indique, quant à lui, des taux de charge de 600 g H<sub>2</sub>S/kg CAI. Dans la bibliographie, quelques études réalisées montrent des capacités d'adsorption entre 19 et 440 g H<sub>2</sub>S/kg CAI [Abatzoglou and Boivin, 2009; Chottier, 2011; Xiao et al., 2008a], donc parfois des valeurs assez proches de celles de CA « standards ». Des capacités d'adsorption nettement supérieures d'environ 800 g H<sub>2</sub>S/kg CAI semblent avoir été atteintes [Sigot et al., 2016]. Ces capacités de traitements plus élevées que les CA « standards » sont naturellement l'argument commercial des fournisseurs de CAI.

**(c) Coût**

Actuellement, les coûts de CAI proposés par les différents fournisseurs sont aux alentours de 3-3,5 €/kg alors qu'ils sont de l'ordre de 2 €/kg pour des CA non-imprégnés. Cependant, comme le montre l'étude allemande *ETZ Entwicklungszentrum* [RECORD, 2009] en comparant le coût spécifique en €/kg de S éliminé, les CAI demeurent plus intéressants pour l'élimination spécifique d'H<sub>2</sub>S. A ce coût du matériau s'ajoutent celui de la location du silo (si cette solution est choisie), des frais de transport lors du remplacement du silo (ou remplacement de la charge de CA), ainsi que des frais de retraitement/élimination des CA usagés.

Pour avoir un ordre d'idée du coût opérationnel annuel destiné au traitement de désulfuration du biogaz dans une ISDND, une plateforme de valorisation électrique avec des caractéristiques que l'on peut retrouver « habituellement » en France a été choisie. Cette plateforme valorise 600 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz d'ISDND contenant en moyenne 3000 ppmv d'H<sub>2</sub>S avec un moteur de puissance installée de 1MWe et utilisant un traitement par CAI (deux silos de 12 m<sup>3</sup> en série). Le coût de l'élimination d'H<sub>2</sub>S est de l'ordre de 350 k€/an, soit la moitié des gains obtenus par la vente de l'électricité produite sur le réseau EDF (estimés à 700 k€/an). Ce coût est donc très important!

Les principaux fournisseurs de charbon actif sont Desotec, Verdesis, Sorbotech et Chemviron Carbon.

---

<sup>34</sup> Projet sur l'optimisation du traitement d'H<sub>2</sub>S par des CAI sur une ISDND de Suez.

### III.1.4 Les oxydes et hydroxydes métalliques

#### (a) Généralités

Les adsorbants « à base » métalliques sont des milieux poreux riches en oxydes ou hydroxydes principalement de fer, mais aussi de zinc ou de manganèse. Les plus utilisés sont les « éponges métalliques » (*iron sponge*), lesquelles utilisent un support adsorbant sélectif pour H<sub>2</sub>S (typiquement oxydes ou hydroxydes de fer) imprégné sur un matériau poreux qui sert de support (copeaux de bois, matériau céramique, ...). La teneur en fer peut aller jusqu'à 20 % en masse rapportée à la masse sèche [Ryckebosch et al., 2011; Truong and Abatzoglou, 2005; Zicari, 2003].

Un exemple commercial de solution de traitement de biogaz basée sur la réaction entre H<sub>2</sub>S et le fer est *Sulfatreat*<sup>35</sup>. Il s'agit d'un silicate d'aluminium imprégné par un mélange d'oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et d'un agent catalytique (mélange d'oxydes de métaux Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pb, Ti, ..., 0,13 à 5 % en masse) [Abatzoglou and Boivin, 2009; Truong and Abatzoglou, 2005; Zicari, 2003]. Cette technique est utilisée surtout pour traiter du biogaz de STEP. En France, la société OVIVE propose également ce type de solution en commercialisant le procédé *FDS*<sup>36</sup> produit à partir de boues minières chargées en oxydes de fer.

#### (b) Taux de charge

Les taux de charge de ce type d'adsorbants varient, selon les informations commerciales, entre 120 (*Sulfatreat*<sup>®</sup>) et 350 g H<sub>2</sub>S/kg (*FDS*<sup>®</sup>).

#### (c) Coût

Le coût de désulfuration du biogaz avec des oxydes métalliques est comparable à celui des charbons actifs non-imprégnés, autour de 2 €/kg environ [Abatzoglou and Boivin, 2009; RECORD, 2009].

D'autres adsorbants peuvent être utilisés pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz, comme les tamis moléculaires<sup>37</sup>, dont les zéolites [Micoli et al., 2014; Sigot et al., 2016]. A l'heure actuelle, ces types d'adsorbants ne sont pas utilisés industriellement. Les références trouvées dans la bibliographie correspondent à des essais à petite échelle, avec spécialement l'étude d'applications pour l'élimination poussée d'H<sub>2</sub>S avant une valorisation en biométhane ou pile à combustible. Des taux de charge de l'ordre de 140 g H<sub>2</sub>S/kg ont été obtenus [Sigot et al., 2016] lors d'essais terrain. Le coût des adsorbants de type tamis moléculaires est encore prohibitif et leur application pour du biogaz d'ISDND en vue d'une valorisation électrique n'est pas envisageable pour l'instant [RECORD, 2009].

### III.1.5 Mécanismes réactionnels d'élimination d'H<sub>2</sub>S par des adsorbants

Les mécanismes réactionnels mis en jeu pendant l'adsorption sont complexes. Des phénomènes différents ont lieu selon les propriétés de l'adsorbant (composition, pH, porosité, ...) et les conditions

<sup>35</sup> Source : [http://www.vapor-tech.com/files/comm\\_id\\_13/products/sulfatreat\\_product\\_bulletin.pdf](http://www.vapor-tech.com/files/comm_id_13/products/sulfatreat_product_bulletin.pdf) (04/12/2016).

<sup>36</sup> Source : <http://www.ovive.fr/process-produits/traitement-du-biogaz/traitement-de-lh2s-par-voie-seche-ovive-fds/> (01/02/2017).

<sup>37</sup> Source : <http://www.cecachemicals.com/fr/expertises/tamis-moleculaires/gas-naturel/> (04/12/2016).

opérationnelles (humidité, présence d'oxygène, teneur en H<sub>2</sub>S, ...). En général, il s'agit d'une combinaison de trois phénomènes principaux : la physisorption, la chimisorption et l'oxydation (catalytique) d'H<sub>2</sub>S. Ces 2 derniers étant souvent associés. Une synthèse des études dans la littérature scientifique sur la compréhension des mécanismes de rétention d'H<sub>2</sub>S est effectuée dans le Tableau 9. Les phénomènes qui participent à la rétention d'H<sub>2</sub>S ont été groupés en fonction des plusieurs facteurs clés identifiés : la porosité, l'eau, l'oxygène, le pH, l'imprégnation, les oxydes basiques, les métaux et la teneur d'H<sub>2</sub>S.

Tableau 9. Synthèse des phénomènes et réactions « potentiellement » impliqués dans la rétention d'H<sub>2</sub>S par des adsorbants solides en fonction de plusieurs facteurs clés.

Facteur	Influence sur les phénomènes de rétention et réactions	Références
Porosité	<p>Les micropores permettent la formation d'un film d'eau pour de faibles pressions partielles. Ils représentent le siège principal de la chimisorption d'H<sub>2</sub>S.</p> <p>Dans le cas des CAI, le remplissage des pores est responsable de la saturation du matériau (accumulation des produits soufrés dans les pores). Cela est indiqué par une diminution significative de la surface spécifique.</p>	[Adib et al., 1999a, 1999b; Bandosz, 2002; Xiao et al., 2008a]
Eau	<p>En présence d'humidité, l'eau adsorbée forme un film liquide à la surface des micro et mésopores des CAI, favorisant la dissolution des espèces (H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> et imprégnant) et les réactions (oxydation et/ou acide-base).</p> $\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ $\text{H}_2\text{S}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HS}^{-}_{(aq)} + \text{H}^{+}$ <p>Dans le même temps, l'oxygène provenant du biogaz ou de l'eau diffusent dans les pores et s'adsorbent en se dissociant à la surface du charbon actif (O*).</p> $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}^{*}_{(ads)}$ <p>L'efficacité des CAI est nettement améliorée grâce à la présence d'eau, soit par une pré-humidification de l'adsorbant, soit par l'utilisation d'un gaz humide.</p> <p>Dans des conditions sèches, la physisorption est prépondérante.</p>	[Bagreev and Bandosz, 2001; Elsayed et al., 2009; Sigot et al., 2016]
Oxygène et groupes oxygénés de surface	<p>La présence d'oxygène au sein de la matrice gazeuse est un paramètre influant sur l'oxydation d'H<sub>2</sub>S. Plus la quantité d'O<sub>2</sub> est importante, plus il sera adsorbé, dissocié et réactif avec H<sub>2</sub>S.</p> <p>La présence de groupes oxygénés de surface (C<sub>o</sub>) permet également de favoriser l'oxydation d'H<sub>2</sub>S, même en absence d'O<sub>2</sub> dans la matrice gazeuse.</p> $\text{C}_o + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}(\text{S})_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	[Bagreev et al., 2001c; Shi et al., 2015; Xiao et al., 2008a]
pH de surface (pH du film d'eau)	<p>Lorsque le pH de surface des charbons actifs est basique, la réaction de dissociation d'H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup> dans le film d'eau est favorisée. Les ions HS<sup>-</sup> sont facilement oxydés en polysulfures qui sont ensuite polymérisés en soufre natif (S<sub>8</sub>), très stable et résistant à l'oxydation.</p> $\text{HS}^{-}_{(aq)} + \text{O}^{*}_{(ads)} \rightleftharpoons \text{OH}^{-} + \text{S}_{(ads)}$ $8\text{S}_{(ads)} \rightleftharpoons \text{S}_{8(s)}$ <p>Lorsque le pH de surface est acide (4,5 &lt; pH &lt; 7), très peu d'H<sub>2</sub>S est dissocié en HS<sup>-</sup>. L'HS<sup>-</sup> présent en faibles concentrations dans les pores est converti en soufre très dispersé et facilement oxydable en SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub>.</p> $\text{H}_2\text{S}_{(aq)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{S}_{(ads)}$ $\text{HS}^{-}_{(aq)} + \text{O}^{*}_{(ads)} \rightleftharpoons \text{OH}^{-} + \text{S}_{(ads)}$ $\text{S}_{(ads)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(ads)}$ $\text{SO}_{2(ads)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{3(ads)}$	[Adib et al., 1999a; Bagreev et al., 2001a; Bagreev and Bandosz, 2001; Bandosz, 2002; Steijns and Mars, 1974; Yan et al., 2002]

Facteur	Influence sur les phénomènes de rétention et réactions	Références
	<p>De l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) risque de se former ensuite, en présence d'eau, lequel a des effets négatifs sur la rétention d'H<sub>2</sub>S.</p> $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2 + \text{O}^*_{(\text{ads})} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>Quand le milieu est très acide (pH&lt;4,5), la concentration d'HS<sup>-</sup> est quasiment nulle. Dans ce cas, seule la physisorption a lieu.</p> $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \Rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{g-ads})}$	
Imprégnation	<p>La chimie de surface est très impliquée dans l'efficacité épuratoire des adsorbants. Les imprégnations avec les solutions alcalines permettent d'améliorer cette chimie de surface en augmentant la basicité de la surface des CAI.</p> <p>La concentration d'HS<sup>-</sup> dans le film d'eau est donc plus importante. Dans ce cas, des réactions acide-base d'HS<sup>-</sup> avec l'imprégnant ont lieu (par exemple avec KOH).</p> $\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{KOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{KHS}_{(\text{ads})} + \text{OH}^-$ $2\text{HS}^-_{(\text{aq})} + 2\text{KOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_{(\text{ads})} + 2\text{OH}^-$ <p>L'oxydation des composés KHS et K<sub>2</sub>S formés peut avoir lieu et former du S natif et du sulfate de potassium.</p> $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{KHS} \Rightarrow \text{KOH} + \text{S}_{(\text{s})}$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{KOH} + \text{S}_{(\text{s})}$ $2\text{O}_2 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{S} \Rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>[Bagreev and Bandosz, 2005, 2002; Guo et al., 2007; Sitthikhankaew et al., 2011; Yan et al., 2002]</p>
Oxydes basiques	<p>Les oxydes de calcium, magnésium, potassium, sodium, ... fournissent pour leur part des centres basiques, lesquels jouent le rôle de catalyseurs procurant les conditions favorables à l'oxydation d'H<sub>2</sub>S en S natif. Le S natif migre et remplit les pores de la phase carbonée de l'adsorbant. N'étant pas directement impliqués dans la réaction, ces centres basiques sont régénérés (catalyse).</p> $\text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{S}_{(\text{s})}$	<p>[Bagreev and Bandosz, 2005]</p>
Métaux	<p>La nature des espèces minérales joue un rôle primordial dans l'adsorption d'H<sub>2</sub>S. L'impact bénéfique de petites particules d'oxydes de fer et de calcium bien dispersées dans le volume poreux est clair pour la rétention d'H<sub>2</sub>S.</p> <p>Le fer (sous forme d'oxyde ou hydroxyde) et les métaux lourds comme le cuivre (Cu), zinc (Zn) ou manganèse (Mn) sont identifiés comme catalyseurs pour l'oxydation d'H<sub>2</sub>S.</p> $\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{FeO}(\text{OH}) \Rightarrow \text{FeO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 2\text{FeO} + 2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Pour les oxydes de fer, H<sub>2</sub>S réagit directement avec ceux-ci pour former des sulfures. Le sulfure de fer réagit ensuite avec l'O<sub>2</sub> du gaz pour former du soufre natif.</p> $3\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{FeS}_{(\text{s})} + \text{FeS}_{2(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{s})} + 3\text{S}_{(\text{s})}$	<p>[Abatzoglou and Boivin, 2009; N. de Arespacochaga et al., 2014; Seredych and Bandosz, 2007; Yan et al., 2002]</p>
Teneur en H <sub>2</sub> S	<p>Lorsque la concentration en polluant augmente, le mécanisme de réaction impliquant les propriétés de surface peut changer selon la disponibilité des sites d'adsorption et l'énergie des interactions polluant-adsorbant.</p>	<p>[Elsayed et al., 2009]</p>

### III.1.6 Régénérabilité des adsorbants

La régénération des matériaux adsorbants pour être réactivés et réutilisés pour le traitement de biogaz est rarement réalisée.

Concernant les CAI, ils ne sont pas actuellement régénérés car ils nécessiteraient un traitement thermique sévère trop consommateur d'énergie, et donc trop coûteux. Seuls les charbons actifs non-imprégnés sont potentiellement régénérables, mais plutôt lors du traitement des COV (pas donc pour H<sub>2</sub>S). Toutefois, des méthodes existent pour la régénération des charbons actifs : la régénération thermique par TSA ou par changement de pression par PSA.

Les oxydes de fer, par contre, peuvent être régénérés « facilement » par oxydation des sulfures en faisant circuler de l'air. Le soufre solide produit par la réaction peut ainsi être récupéré (Équation 4). Cette réaction est très exothermique. Il est donc nécessaire de contrôler le flux d'air et la température afin d'éviter une auto-inflammation [Davydov et al., 1998].



La régénération des oxydes de fer est réalisée industriellement, in situ ou chez le fournisseur. A cause du problème lié à l'exothermicité de la régénération, les installations à petite échelle préfèrent ne pas régénérer l'oxyde de fer sur place. Au bout de plusieurs cycles de régénération, l'adsorbant est éliminé dans des installations de stockage adaptées.

## III.2 Autres techniques

D'autres techniques spécialement développées pour H<sub>2</sub>S existent. Ici sont présentées l'absorption gaz-liquide et les procédés biologiques.

### III.2.1 Absorption gaz-liquide

L'absorption, aussi appelée « lavage », est une opération unitaire dont le principe est basé sur le passage d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse dans une phase liquide, en jouant sur les différences de solubilité (ou la réactivité) des composés [Roustan, 2004]. Il existe plusieurs types de réacteurs gaz-liquide, les plus utilisés étant les colonnes à garnissage fonctionnant à contre-courant. Les solutions alcalines à base de soude (NaOH) sont les plus utilisées dans l'absorption réactive d'H<sub>2</sub>S [Roustan, 2004]. La réaction avec H<sub>2</sub>S se déroule selon l'Équation 5. Toutefois, la soude peut réagir également avec le CO<sub>2</sub> selon l'Équation 6, et former des carbonates. Ceci diminue la sélectivité pour H<sub>2</sub>S et augmente la consommation de réactif.



Le fournisseur DMT propose le procédé *Sulfurex*<sup>38</sup> qui, grâce à l'optimisation des conditions d'absorption (contrôle de la vitesse du gaz, concentration, pH, température et pression de traitement), permet une désulfuration sélective en minimisant l'absorption de CO<sub>2</sub>. Une installation *Sulfurex*<sup>®</sup> a été installée en 2011 en France (Valhorin) pour la désulfuration du biogaz.

Le procédé *Thiopaq*<sup>39</sup> (PAQUES) est une solution commerciale « améliorée » qui combine l'absorption d'H<sub>2</sub>S par NaOH et la régénération de la soude par des bactéries. Les ions sulfures de NaHS sont alors oxydés en soufre élémentaire S° selon l'Équation 7. Le S° est récupéré ensuite.

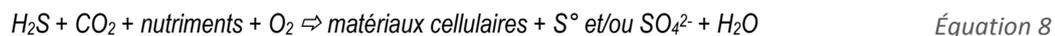


Les techniques d'absorption sont préconisées lorsque les teneurs en H<sub>2</sub>S dans le biogaz sont importantes [Abatzoglou and Boivin, 2009].

La désulfuration du biogaz par absorption dans des solutions basiques est une technique actuellement beaucoup moins utilisée que l'adsorption. Une des causes est liée à l'utilisation de réactif et d'eau, avec pour conséquence une production importante d'effluents liquides à traiter. De plus, la colonne d'eau engendre des pertes de charge non négligeables.

### III.2.2 Procédés biologiques

L'utilisation des micro-organismes pour le traitement des gaz est récente. Le principe repose sur la capacité des bactéries, habituellement de type chimiotrophe<sup>40</sup>, d'oxyder les ions sulfures d'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire (S°) avec un apport minimal de nutriments (Équation 8). Ces bactéries ne peuvent se développer qu'en milieu aqueux. Le maintien d'une quantité suffisante d'eau est donc indispensable [N. De de Arespachaga et al., 2014; Syed et al., 2006].



Les procédés de désulfuration biologique sont mis en œuvre dans des « bioréacteurs ». Trois types existent sur le marché : les biofiltres, les filtres percolateurs et les biolaveurs. La société ATZ-EVUS commercialise le biofiltre *BioSulfex*<sup>®</sup>, avec six unités implantées en Allemagne et au Japon. Les filtres percolateurs ont été mis en œuvre à l'échelle industrielle plus récemment [Pré et al., 2004; Ramírez et al., 2009]. Le procédé *bioSulfurex*<sup>®41</sup> (DMT) est actuellement commercialisé, avec une installation en France (SEDA Angers). Une autre solution de filtre percolateur est commercialisée par OVIVE,

<sup>38</sup> Source :

<http://pdf.directindustry.com/pdf/dmt-environmental-technology/dmt-sulfurex-chemical-bio-gas-desulphurisation/90057-296131.html> (04/12/2016)

<sup>39</sup> Source : <http://en.paques.nl/applications/featured/biogaz-desulphurisation> (06/12/2016)

<sup>40</sup> Les bactéries chimiotrophes se développent en utilisant l'énergie chimique issue de l'oxydation d'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub> comme source de carbone [Syed et al., 2006].

<sup>41</sup> Source : <http://methanesys.com/wp-content/uploads/English-Leaflet-DMT-BioSulfurex-Biological-biogaz-desulphurisation.pdf> (05/12/2016)

le BDS<sup>42</sup>. Les biolaveurs sont de conception plus récente, avec comme exemple, le procédé *Thiopaq*<sup>®</sup> (présenté auparavant dans §III.2.1).

Aujourd'hui, bien que les procédés biologiques soient reconnus pour le traitement d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz, ils ne sont que très peu utilisés. Ces techniques de désulfuration sont généralement considérées comme économiques et respectueuses de l'environnement, notamment parce que l'utilisation de produits chimiques est réduite [Abatzoglou and Boivin, 2009]. Cependant, les variations des conditions (composition biogaz, teneur en O<sub>2</sub>, température), ainsi que le colmatage causé par la précipitation du S<sup>°</sup>, ont un impact sur l'efficacité du procédé [N. De de Arespacochaga et al., 2014]. Ces procédés nécessitent la présence de personnels dédiés à leur suivi quotidien, à l'inverse des procédés d'adsorption. De plus, les volumes d'effluents liquides à traiter sont considérables, notamment dans le cas des filtres percolateurs produisant un effluent chargé d'acide sulfurique. Tout ceci freine leur mise en œuvre industrielle, surtout dans des ISDND.

### III.3 Bilan

L'état de l'art sur les techniques d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz, notamment issus d'ISDND, a montré que diverses solutions existent. ***L'épuration par adsorption, spécialement avec des CAI, reste le traitement le plus utilisé industriellement***, mais les autres techniques se développent vite. Aujourd'hui, la recherche s'oriente vers le développement de systèmes régénératifs et plus sélectifs afin de réduire le coût de renouvellement des adsorbants. Les traitements biologiques peuvent constituer une solution pertinente pour réaliser un premier abattement d'H<sub>2</sub>S à coût réduit.

En conclusion, ***des facteurs communs peuvent être mis en relief pour la majorité des traitements de désulfuration***, visant à l'élimination d'H<sub>2</sub>S. Ces facteurs sont listés ci-dessous :

- Une phase aqueuse : sous forme de solution pour l'absorption ou bioréacteurs, ou bien sous forme de film d'eau pour l'adsorption.
- Un milieu basique : charbons actifs imprégnés avec des bases fortes, solutions de lavage alcalines pour favoriser la dissociation en HS<sup>-</sup>.
- Un milieu oxydant (oxydes métalliques, oxygène) et/ou un milieu avec des micro-organismes (bioréacteurs) qui permet l'oxydation d'H<sub>2</sub>S en S<sup>°</sup>.
- La présence d'un support solide poreux (tailles de pores adéquates, micro et/ou mésopores) et de surface spécifique importante (adsorbants, garnissage) lequel sert de support d'adsorption, réaction et/ou catalyse.

Le Tableau 10 fait une synthèse des techniques courantes d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz présentées précédemment. Leur adéquation vis-à-vis de l'élimination d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz d'ISDND, les avantages et inconvénients, ainsi que les éléments de coût (CAPEX<sup>43</sup> et OPEX<sup>44</sup>) sont synthétisés.

---

<sup>42</sup> Source : <http://www.ovive.fr/process-produits/traitement-du-biogaz/traitement-biologique-de-lh2s-ovive-bds/> (01/02/2017).

<sup>43</sup> CAPEX : dépenses d'investissement (ou *Capital Expenditure*).

<sup>44</sup> OPEX : dépenses d'exploitation (ou *Operational Expenditure*).

Tableau 10. Récapitulatif de techniques existantes d'épuration d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz.

Technique	Media	Adéquation pour l'élimination d'H <sub>2</sub> S	CAPEX	OPEX	Avantages	Inconvénients	Remarque
<b>Adsorption physique</b>	Charbons actifs	+	+	++	Adsorbant régénérable et simplicité opérationnelle	Faible taux de charge pour H <sub>2</sub> S (peu de sélectivité)	Plus adapté pour les COV et COVSi
<b>Adsorption chimique</b>	Charbons actifs imprégnés	+++	+	+++	Adsorption sélective pour H <sub>2</sub> S et simplicité opérationnelle	Pas régénérable	Technique robuste. La plus utilisée
	Oxydes et hydroxydes métalliques	+++	+	++	Adsorption sélective pour H <sub>2</sub> S et épuration en continu grâce au cycle épuration/régénération.	Régénération très exothermique et limitée	Prise en masse constatée
<b>Absorption gaz-liquide</b>	Absorption avec NaOH	++	++	++	Absorption sélective d'H <sub>2</sub> S	Consommation d'eau et de réactifs. Traitement des effluents	Technicité importante
<b>Procédés biologiques</b>	Biolaveurs	+++	+++	++	Absorption sélective pour H <sub>2</sub> S et régénération du réactif.	Technicité importante	De plus en plus utilisé
	Biofiltres	++	++	+	Pas de réactifs	Besoin d'O <sub>2</sub> . Faible adaptabilité aux variations du biogaz et température. Vidange et rinçage réguliers pour éviter l'encrassement et accumulation de soufre.	Premier abattement d'H <sub>2</sub> S
	Biofiltres percolateurs	++	++	++	Pas de réactifs. Adapté pour des gros débits et fortes concentrations en H <sub>2</sub> S	Besoin d'O <sub>2</sub> . Faible adaptabilité aux variations du biogaz et température. Vidange et rinçage réguliers pour éviter l'encrassement et accumulation de soufre. Effluents liquides acides à traiter.	Premier abattement d'H <sub>2</sub> S

Bien que la recherche d'une efficacité optimum des techniques conventionnelles de désulfuration du biogaz qui viennent d'être décrites soit un objectif primordial pour les acteurs de la filière biogaz, ces dernières génèrent, malgré tout, des coûts opérationnels conséquents. **La recherche de solutions épuratoires « alternatives » se développe naturellement dans cette optique de réduction des coûts.**

L'état de l'art et le niveau de développement de ces solutions sont présentés dans le paragraphe qui suit.

## IV. Techniques « alternatives » d'élimination d'H<sub>2</sub>S dans les biogaz

---

Toutes les techniques alternatives qui vont être rapidement décrites sont **généralement basées sur des procédés d'adsorption réactive (ou chimisorption)**. Les matériaux adsorbants sont des déchets/résidus de filières industrielles, majoritairement de procédés thermiques. Le descriptif de ces différentes recherches sera complété par un bilan cherchant à mettre en évidence les caractéristiques physicochimiques principales des matériaux testés pour le traitement d'H<sub>2</sub>S.

De ce fait, nous les avons listées par matériaux, puisque les procédés d'épuration sont du même type (adsorption solide/gaz).

### IV.1 Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND)

Le potentiel des MIDND pour l'épuration du biogaz a été étudié dans plusieurs travaux. Nous présentons une synthèse des types d'essais, des conditions expérimentales utilisées et des résultats obtenus, en termes d'efficacité épuratoire. Nous ne développerons pas, pour les MIDND, certaines informations (caractéristiques physico-chimiques, gisements, modes de valorisation existants, ...) déjà présentées auparavant (§1.3 Chapitre 1).

#### IV.1.1 Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants

- **Doctorat Daniela Radu-Tirnovanu (France, 2004)**

Une des premières études sur l'utilisation de MIDND pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S dans un biogaz d'ISDND a été décrites dans le mémoire de doctorat de Daniela Radu-Tirnovanu menée au laboratoire LAEPSI de l'INSA de Lyon en 2004 [Radu-Tirnovanu, 2004].

Un réacteur-pilote de traitement a été installé (Figure 24) sur la plateforme de valorisation du biogaz de l'ISDND de Roche la Molière (Loire) (production de 4500-6000 m<sup>3</sup>/h de biogaz, 7 moteurs de valorisation d'1 MWe). Le pilote était composé d'un réacteur en PVC (colonne de 30 cm de diamètre). Le biogaz brut contenait environ 100 ppmv d'H<sub>2</sub>S et était séché par refroidissement du gaz à 5°C. Le mâchefer utilisé dans le cadre de ce travail provenait de l'UIDND de Valorly (Rhône) à 84 km de l'ISDND. Le pH de 9,8 indiquait une carbonatation partielle du mâchefer brut. Le matériau a été réhumidifié à une teneur en eau de 15 % pour les essais. Chaque manipulation a duré environ 3 semaines, avec un débit de biogaz fixé de 900 L/h et 13 kg de MIDND (temps de contact entre le gaz et le solide de 33 s). Le suivi des teneurs amont/aval du réacteur a été réalisé en quasi-continu par micro-chromatographie.

Les résultats expérimentaux ont démontré que les MIDND sont capables de retenir H<sub>2</sub>S. Des capacités d'adsorption de l'ordre de 3 g H<sub>2</sub>S/kg MS<sup>45</sup> (rétention de 50 % d'H<sub>2</sub>S intrant à l'arrêt d'une expérience de 17 jours) ont été atteintes.

---

<sup>45</sup> MS : masse sèche d'adsorbant.



Figure 24. Installation du pilote de désulfuration du biogaz avec des MIDND [Radu-Tirnovanu, 2004].

- **Procédé BABIU (Autriche et Italie, 2008-2014)**

Depuis 2007, l'équipe du professeur Mostbauer travaille en Autriche sur les capacités des mâchefer, grâce à leur alcalinité, d'éliminer le  $\text{CO}_2$  dans des biogaz d'ISDND. Il s'agit dans ce cas d'utiliser ces matériaux pour l'enrichissement du biogaz (augmenter sa teneur en  $\text{CH}_4$ ) ; le procédé développé est dénommé BABIU.

Des **essais en laboratoire** ont tout d'abord été réalisés avec du gaz synthétique  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  et des quantités relativement importantes de mâchefer (76-92 kg) provenant de deux UIDND différentes [Mostbauer et al., 2008]. Les débits de gaz variaient entre 38 et 131 L/h. La fraction granulométrique utilisée était inférieure à 20 mm et le pH initial des mâchefer entre 11,5 et 12,8. Les quantités retenues étaient comprises entre 15,5 et 39 g  $\text{CO}_2/\text{kg MS}$  selon les essais.

Quelques années plus tard, la même équipe, en collaboration avec l'Université de Florence, a réalisé des essais comparables en laboratoire avec des MIDND provenant d'Italie [Mostbauer et al., 2014, 2012]. Au cours d'un des tests,  $\text{H}_2\text{S}$  (à 237 ppmv) a été ajouté dans le mélange de gaz synthétique  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ . Les débits de gaz étaient entre 2,7 et 4,2 L/min. Les résultats de cet essai montraient des taux d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  à la percée très faibles de 0,04 g  $\text{H}_2\text{S}/\text{kg MS}$ .

Dans une seconde phase, une **installation pilote** (Figure 25) a été mise en œuvre sur une ISDND afin de valider la faisabilité technico-économique du procédé d'élimination de  $\text{CO}_2$  [Mostbauer et al., 2014, 2012]. Elle consistait en deux réacteurs de 316 L (500 kg de MIDND) en série, sur un biogaz séché peu chargé en  $\text{H}_2\text{S}$  (86 ppmv). Des débits variables ont été testés (2,3 à 9,2  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ). Les essais sur site ont duré entre 4 et 8 heures. Seule une percée d' $\text{H}_2\text{S}$  a été observée avant la fin des tests (à 400 min), correspondant à l'essai avec le débit spécifique le plus grand (18,8  $\text{Nm}^3/\text{h}\cdot\text{t}_{\text{MIDND}}$ ). Aucun taux d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  n'a été calculé. Il faut signaler que le débit spécifique (débit de biogaz/masse adsorbant) choisi pour les essais était très faible, et permet d'expliquer la percée tardive d' $\text{H}_2\text{S}$ . La quantité maximale de  $\text{CO}_2$  retenue par les MIDND dans les conditions de ces essais était de 22,9 g  $\text{CO}_2/\text{kg}$  de mâchefer.



Figure 25. Pilote BABIU à l'ISDND de Podere Rota en Italie [Mostbauer et al., 2012].

Ces travaux visant principalement l'élimination de  $\text{CO}_2$ , les données recueillies sur les interactions MIDND/sulfure d'hydrogène sont plutôt marginales et assez peu renseignées. Ces travaux ont été poursuivis par l'étude économique d'une mise en œuvre à échelle industrielle (avec l'utilisation de containers) du procédé d'enrichissement du biogaz par des MIDND [Lombardi et al., 2015, 2013].

- **Travaux de Del Valle- Zermeño et al. (Espagne, 2015)**

L'équipe espagnole de Del Valle-Zermeño s'est également intéressée au potentiel épuratoire des mâchefers, vis-à-vis d' $\text{H}_2\text{S}$  [del Valle-Zermeño et al., 2015]. Les essais ont été réalisés en laboratoire, sur du biogaz issu de deux digesteurs identiques contenant des biodéchets. La composition moyenne du biogaz était d'environ 70 %  $\text{CH}_4$ , 30 %  $\text{CO}_2$  et 30-50 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$  (le débit n'est pas spécifié). Les travaux voulaient évaluer l'influence de la granulométrie (fractions 0-2, 0-4 et 0-8 mm) et de la maturation (frais – en sortie du four– et mûré<sup>46</sup>) des mâchefers provenant d'une UIDND espagnole.

Les résultats sur l'adsorption de  $\text{CO}_2$  (30-50 g  $\text{CO}_2$ /kg MS) sont similaires à ceux du procédé BABIU. Concernant  $\text{H}_2\text{S}$ , sa rétention semble être indépendante de la granulométrie des mâchefers (capacité d'adsorption moyenne de 2,8 g  $\text{H}_2\text{S}$ /kg MS). Par contre, ce sont les mâchefers mûrés/carbonatés (pH voisin de 9) qui sont les plus efficaces avec une capacité d'absorption variant de 3,1 à 5,2 g  $\text{H}_2\text{S}$ /kg MS.

Del Valle-Zermeño et al. (2015) attribuent la rétention d' $\text{H}_2\text{S}$  aux cations métalliques présents dans les mâchefers, notamment les oxydes de fer comme l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), qui réagissent pour former des sulfures métalliques (non démontré dans le travail). La distribution de ces éléments dans les mâchefers utilisés est homogène selon les fractions granulométriques, ce qui explique le premier résultat. Ensuite, d'après les auteurs, les métaux présents dans les mâchefers, qui ont subi une maturation, ont été oxydés par contact avec l'air atmosphérique. Cette oxydation justifierait la meilleure performance des MIDND mûrés.

Un retour d'expérience de SITA BioEnergies sur des tests à échelle pilote réalisés en 2012 avec des MIDND (1 t) et du biogaz d'ISDND (3500 ppmv d' $\text{H}_2\text{S}$ ) ont montré des résultats prometteurs qui ont

---

<sup>46</sup> Le pH des mâchefers mûré n'est pas mentionné dans l'article.

motivé les recherches présentes. L'étude et les résultats ne sont détaillés ici par de raisons de confidentialité.

Une synthèse des différentes expériences décrites précédemment est faite dans le Tableau 11 :

Tableau 11. Synthèse des expériences biogaz-MIDND (uniquement vis-à-vis de l'adsorption d'H<sub>2</sub>S).

Référence	Expérience					Capacité d'adsorption (g H <sub>2</sub> S/kg MS)
	Conditions	Echelle	Biogaz	MIDND	Durée	
[Radu-Tirnoveanu, 2004]	Terrain	Moyenne échelle	Biogaz d'ISDND Séché à 5°C 100 ppmv H <sub>2</sub> S 66 Nm <sup>3</sup> /h·t <sub>MIDND</sub>	13 kg MIDND non-criblé, mûré (pH 9), teneur en eau 15 %	16,8 jours	3,0
<b>Procédé BABIU</b> [Mostbauer et al., 2014]	Laboratoire	Semi-industrielle	Biogaz synthétique 237 ppmv H <sub>2</sub> S 2-3 Nm <sup>3</sup> /h·t <sub>MIDND</sub>	76-92 kg MIDND non-criblé, teneur en eau de 22 %	7 h	0,04-0,9
	Terrain	Semi-industrielle	Biogaz d'ISDND 86 ppmv H <sub>2</sub> S 5,6 Nm <sup>3</sup> /h·t <sub>MIDND</sub>	500 kg MIDND non-criblé, teneur en eau de 22 %	4,8-8,2 h	Pas de percée observée
[del Valle-Zermeño et al., 2015]	Laboratoire	Petite échelle	Biogaz de digesteur anaérobie 30-50 ppmv H <sub>2</sub> S (débit spécifique inconnu)	20 g MIDND mûrés (pH 9) Fractions 0-2, 0-4, 0-8 mm	3 h	3,1-5,2
				20 g MIDND frais Fractions 0-2, 0-4, 0-8 mm		2,8 en moyenne

## IV.2 Cendres de Combustion de Biomasse (CCB)

Le développement actuel des chaufferies bois conduit à une production de plus en plus importante (en France et dans le monde) de résidus de combustion (cendres sous chaudière, ou cendres volantes de traitement des fumées). Les caractéristiques de ces déchets/matériaux, leur gisement en France et les essais d'utilisation pour l'épuration du biogaz sont résumés ci-après.

### IV.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

La biomasse végétale, dont le bois, est constituée majoritairement de macromolécules organiques, et d'une petite fraction massique d'éléments minéraux, absorbés durant la croissance du végétal. Après combustion, dans les cendres, la fraction organique est quasiment absente et les minéraux sont présents sous leur forme oxydée.

La composition moyenne de ces cendres présente :

- Des éléments majoritaires<sup>47</sup> (ceux présents à plus de 1 % en masse) : SiO<sub>2</sub> (16-37 %), CaO (8-38 %), K<sub>2</sub>O (5-20 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-8 %), MgO (1-4 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-2 %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1-2,5 %) et Na<sub>2</sub>O (0,2-2 %).
- De très nombreux autres métaux ou métalloïdes également présents à des teneurs beaucoup plus faibles (du mg au g/kg) : en particulier Ba, Zn, As, Cd, Ni, Sb, Se, Pb, Ti, Zn, etc. [Abraham et al., 2013; Hadjisavvas, 2012; Hinojosa et al., 2014; Vassilev et al., 2013].

<sup>47</sup> Les compositions des solides en relation aux éléments majoritaires dans les paragraphes « caractéristiques physico-chimiques » seront toujours exprimées en oxydes (e.g SiO<sub>2</sub> pour le silicium).

Le contenu en matière organique (imbrûlés plus ou moins transformés) peut varier de 3 à 20 % dans le cas d'une mauvaise combustion. Les lixiviats à l'eau des CCB sont toujours très basiques, pH entre 11-13 [Vassilev et al., 2013]. Ce pH est bien entendu dû aux espèces basiques formées en milieu aqueux comme la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), la potasse (KOH), ou la soude ( $\text{NaOH}$ ). Selon les procédés, les cendres peuvent être refroidies, comme les mâchefers, par trempe à l'eau en sortie de four, ce qui leur confère une certaine humidité « naturelle ». Les CCB présentent une surface spécifique assez importante, selon les études dans une fourchette de 100 à 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , nettement plus importante que celle des MIDND [Abraham et al., 2013].

### IV.2.2 Synthèse de l'étude relative à leur utilisation comme adsorbant

Mostbauer et al. (2015) ont fourni des résultats d'un traitement à échelle pilote de biogaz issu d'un digesteur de biodéchets avec des CCB (411-856 kg MS). De la même façon que pour le procédé BABIU décrits précédemment (§IV.1.1), les cendres ont été principalement mises en œuvre pour éliminer  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz [Mostbauer et al., 2015].

Le biogaz contenait, en moyenne, 65 %  $\text{CH}_4$ , 34 %  $\text{CO}_2$  et 200 à 500 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ . Le débit était entre 2,6 et 5,2  $\text{m}^3/\text{h}$ . Les tests ont duré entre 6 jours et 1,2 mois. La saturation en  $\text{H}_2\text{S}$  de l'adsorbant était quasiment atteinte en fin d'expérience. Les taux de charge obtenus variaient entre 0,56 et 1,25 g  $\text{H}_2\text{S}/\text{kg MS}$ . Les auteurs ont suggéré que la teneur en eau et en fer (et éventuellement d'autres métaux comme Mn et Zn) dans les CCB jouent un rôle important dans la rétention d' $\text{H}_2\text{S}$ , estimant que les mécanismes semblaient relever de la chimisorption. Une étude économique a été réalisée pour le site en question sur la base d'une consommation de CCB de 200 et 1300 t/an pour l'épuration d' $\text{H}_2\text{S}$  (remplacement du réacteur lorsque le ratio  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}}/[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}}$  est  $< 80\%$ ) et en prenant en compte deux scénarios de fin de vie des cendres, en ISDND ou valorisés en épandage.

### IV.2.3 Gisement et voies actuelles de valorisation

Dans les chaufferies industrielles, la combustion de la biomasse (plaquettes forestières, produits bois en fin de vie, sous-produits de l'industrie du bois, ...) génère de la chaleur et permet de produire de l'électricité. Les cendres de combustion de biomasse (CCB) représentent de 0,5 à 2 % du volume du bois sec [Hadjisavvas, 2012]. La quantité de cendres produite dépend de la puissance de la chaudière et du combustible utilisé. A titre d'exemple, une installation de 8 MW produit environ 600 tonnes de cendres par an [ADEME, 2001]. Environ 4400 chaufferies biomasse collectives/tertiaires ou industrielles étaient en fonctionnement en 2011. Les objectifs 2020 (5,2 Mtep d'énergie primaire à partir du bois) encouragent l'installation de nouvelles chaufferies biomasse. Actuellement, le gisement total de CCB en France est estimé à environ 40 kt/an [ADEME, 2001].

Les CCB sont généralement valorisées en épandage agricole et forestier (si leur teneur en certains métaux ne dépasse pas des seuils réglementaires). Elles peuvent aussi être utilisées dans les sous-couches routières pour compléter la granulométrie d'un matériau pauvre en fraction fine (par exemple mâchefers). Dans le cas où le caractère polluant (métaux lourds) des cendres est trop grand, elles sont envoyées en centres de stockage.

Quelques études, trouvées dans la littérature, visent à développer des nouvelles voies de valorisation des CCB, comme par exemple en tant que matériau de construction [Hinojosa et al., 2014; Kizinievic

and Kizinievic, 2016; Sklivaniti et al., 2017] où comme adsorbant/catalyseur [Ruiz et al., 2016] pour éliminer SO<sub>2</sub> [Abraham et al., 2013].

### IV.3 Résidus de l'industrie métallurgique

Deux types de sous-produits ont été principalement retenus pour des expérimentations de traitement de gaz (H<sub>2</sub>S). Il s'agit de 2 laitiers d'aciérie : les LAC (laitiers d'aciérie de conversion) et les LAFE (laitiers d'aciérie de four électrique). D'une manière générale, les laitiers correspondent aux scories résultant du traitement des minerais de fer à haute température.

#### IV.3.1 Caractérisation physico-chimique

Les LAC et LAFE se présentent sous forme de granulés. Leurs masses volumiques sont plutôt élevées, de l'ordre de 3 g/cm<sup>3</sup>. Les deux sous-produits ont des compositions assez similaires : CaO (30-46 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14-35 %), SiO<sub>2</sub> (6-20 %), MnO (2-7 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-6 %) et MgO (1-7 %) [Asaoka et al., 2012; CEREMA, 2012; Kim et al., 2012; Sarperi et al., 2014]. Leur pH est proche de 12,5. La surface spécifique de ces matériaux est faible, entre 0,4 et 7,2 m<sup>2</sup>/g [Sarperi, 2014]. La matrice de ces déchets est donc majoritairement silico-calcique, basique, avec une proportion de fer assez importante.

#### IV.3.2 Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants

Les LAC ont fait l'objet de plusieurs travaux relatifs à l'adsorption d'H<sub>2</sub>S en solution et gaz. Les travaux d'Asaoka et al. (2013) et Kim et al. (2012) pour épurer des solutions d'H<sub>2</sub>S dans l'eau en réacteurs batch, indiquent des taux de charge de 7,5 et 38 g S/kg respectivement [Asaoka et al., 2013; Kim et al., 2012]. Selon le premier, 81 % du soufre serait stocké dans le matériau sous forme de soufre natif.

D'autre part, dans sa thèse de doctorat, Laura Sarperi étudie l'utilisation des LAC pour l'enrichissement de biogaz (adsorption de CO<sub>2</sub>) et, parallèlement, la rétention d'H<sub>2</sub>S [Sarperi, 2014]. Des expériences batch en laboratoire (réacteur à lit fixe) avec du gaz synthétique ont confirmé cette réactivité, avec des capacités de rétention de l'ordre de 60 g CO<sub>2</sub>/kg LAC et de 140 g H<sub>2</sub>S/kg LAC. Un réacteur de petite échelle (capacité de 200 g) a permis de réaliser des essais terrain avec du biogaz issu d'un digesteur agricole (250 ppmv H<sub>2</sub>S, débit de 24 NL/min). Le taux de charge pour CO<sub>2</sub> était de 73 g CO<sub>2</sub>/kg LAC. La percée d'H<sub>2</sub>S n'a pas été observée pendant la durée de l'essai (2h). L'influence de l'eau sur la capacité d'adsorption est également évaluée avec un ratio L/S optimum de 0,2 L eau/kg LAC.

#### IV.3.3 Gisement et Voies actuelles de valorisation

En France, il y a deux aciéries de conversion et deux aciéries de four électrique (en Lorraine). Le gisement de LAC et LAFE provenant de ces aciéries est évalué à 3,30 et 0,13 Mt/an respectivement [Reeb and Wallez, 2013].

Les LAC et LAFE sont des sous-produits potentiellement valorisables en tant que matériaux de sous-couche routière ou remblais [CEREMA, 2012]. Malgré cela, environ 30 % de la production de ces déchets est stocké en attente de valorisation [Sarperi, 2014]. Cela constitue donc une source intéressante pour de nouveaux modes de valorisation.

## IV.4 Biochars

Les biochars constituent l'ensemble des résidus solides issus de procédés thermo-chimiques de valorisation de biomasse (naturelle ou de résidus de procédés industriels) par pyrolyse et gazéification. Des exemples de biomasses sont : le bois de différents arbres (eucalyptus, pin, peuplier, chêne, sapin, ...), écorce, charbon, tige de maïs, paille de riz, de coton ou bambou, les boues de STEP ou les déchets alimentaires [Hervy, 2016; Shang et al., 2013]. La pyrolyse et la gazéification sont aujourd'hui en développement en tant que nouveaux procédés de traitement de déchets.

### IV.4.1 Caractérisation physico-chimique

Les biochars ont des propriétés physico-chimiques différentes, selon qu'ils sont issus d'un procédé de pyrolyse ou de gazéification. En général, il s'agit de résidus carbonés pouvant contenir de nombreux composés inorganiques et métalliques. Ils contiennent également de nombreux groupes oxygénés formés par l'insertion d'atomes d'oxygène au sein de la matrice carbonée [Hervy, 2016].

La composition chimique globale des biochars dépend de la nature de la biomasse traitée et du contrôle des conditions de pyrolyse/gazéification, notamment la température. Dans sa composition élémentaire, on y retrouve également un peu de silicium  $\text{SiO}_2$  (0,6-6 %), des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment  $\text{CaO}$  (17-47 %),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (4-27%),  $\text{K}_2\text{O}$  (4-19 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0-42 %),  $\text{MgO}$  (0-13 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,6-7 %) et autres métaux lourds (Cu, Zn, Ti, Pb, ...) à des teneurs plus faibles [Hervy, 2016].

Le pH des biochars varie de 4 à 12, mais est en général basique, en lien avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux présents. Leur surface spécifique est très variable, de 1 à 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , mais en général ne dépasse pas les 150  $\text{m}^2/\text{g}$  [Hervy, 2016; Shang et al., 2013; Yuan and Bandosz, 2007].

### IV.4.2 Synthèse des travaux relatifs à leur utilisation comme adsorbants

L'utilisation de biochars comme matériau adsorbant pour l'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  est de plus en plus étudiée. On trouve dans la littérature plusieurs travaux de recherche sur la désulfuration ( $\text{H}_2\text{S}$ ) d'effluents industriels, de biogaz et, plus récemment, de gaz de synthèse ou « syngas ». Ils utilisent tous des biochars issus de pyrolyse, gazéification ou calcination de déchets de différentes origines. Une très grande partie des travaux dans la bibliographie concernent les biochars issus des boues de STEP pour la désulfuration de biogaz. Dans tous les cas, les essais sont réalisés à petite échelle, en laboratoire et avec du gaz synthétique. Des informations intéressantes peuvent être extraites des travaux car un intérêt est porté sur les mécanismes réactionnels avec  $\text{H}_2\text{S}$  et sur la caractérisation (assez poussée) des biochars.

- **Travaux sur des biochars issus de différents déchets**

Une thèse de l'Ecole de Mines d'Albi-Carmaux a été soutenue en 2016 portant sur la valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasses pour la purification du syngas ( $\text{H}_2\text{S}$  et goudrons) [Hervy, 2016]. Les chars ont été générés au laboratoire à partir de trois déchets : bois de palettes usagées, déchets alimentaires et boues de coagulation-floculation de STEP. Des essais à petite échelle (quelques g de char) ont été menés en laboratoire avec un gaz synthétique ( $\text{N}_2$ , air ou syngas avec 200 ppmv d' $\text{H}_2\text{S}$ ). Les capacités d'adsorption des chars de pyrolyse « bruts » sont faibles (< 0,2 g  $\text{H}_2\text{S}/\text{kg}$ ) ; elles sont nettement améliorées par un traitement d'oxygénation et d'activation à la vapeur d'eau (jusqu'à

64 g H<sub>2</sub>S/kg). Les propriétés clés qui favorisent l'élimination d'H<sub>2</sub>S sont *a priori* nombreuses : pH alcalin, oxydes métalliques en surface du matériau, volume assez important de mésopores et de micropores, groupes oxygénés basiques en surface et une structure carbonée bien développée. Les mécanismes en jeu semblent être la chimisorption et l'oxydation, avec des produits de réaction multiples : sulfures, sulfates métalliques, soufre élémentaire, radicaux soufrés, polysulfures et composés acides.

Les biochars démontrent des efficacités pour retenir H<sub>2</sub>S parfois supérieures à celles des charbons actifs. Shang et al. (2013) obtiennent des taux de charge de 382 g H<sub>2</sub>S/kg pour des biochars issus de la pyrolyse de cosse de riz. Sun et al. (2016) proposent une valorisation de la liqueur noire (résidu de la fabrication du papier) sous forme de biochars destinés à l'élimination d'H<sub>2</sub>S d'effluents industriels. Ils obtiennent des taux de charge inférieurs, mais tout de même d'environ 70 g H<sub>2</sub>S/kg [Shang et al., 2013; Sun et al., 2016]. De très bonnes capacités d'adsorption (282 g H<sub>2</sub>S/kg) sont obtenues également par des chars issus de pyrolyse de résidus de l'industrie du café [Nowicki et al., 2014]. Xu et al. (2014) comparent les performances des deux biochars, l'un issu de boues de STEP et l'autre de lisiers de porc. Les adsorbants sont caractérisés afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. L'influence de l'humidité de l'adsorbant est également étudiée. La teneur en eau, le caractère basique et le caractère minéral des biochars favorisent l'oxydation d'H<sub>2</sub>S en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (la formation de gypse est identifiée) [Xu et al., 2014].

- **Travaux sur des boues de STEP activées**

Dans ces travaux, le terme de boues de station d'épuration activées (en anglais, *activated sewage-sludge*) est employé. Cette activation des boues est généralement obtenue par pyrolyse ou calcination.

Parmi l'ensemble des travaux, des essais en laboratoire avec du biogaz synthétique (2000 ppmv H<sub>2</sub>S) ont été menés avec des boues de STEP activées par deux méthodes différentes et imprégnées avec des bases KOH et NaOH [Gutiérrez Ortiz et al., 2014]. L'influence de l'humidité et de l'oxygène sur la rétention d'H<sub>2</sub>S a été évaluée. Des capacités d'adsorption entre 1,4 et 8,6 g H<sub>2</sub>S/kg ont été obtenues, lesquelles sont de l'ordre de grandeur de celles du charbon actif commercial mais inférieures à celle du CAI testés dans les mêmes conditions. L'oxygène dans le milieu gazeux semble favoriser l'adsorption, ainsi que la surface spécifique, le volume de micropores et la présence de Fe, Ca et Mg dans la matrice solide. Par contre, l'imprégnation « basique » n'a aucun effet sur la performance des boues activées par pyrolyse et la présence d'eau ne semble pas améliorer la capacité d'adsorption.

D'autres auteurs étudient l'influence du type d'activation sur les caractéristiques des boues et sur le taux de charge en soufre. Ils montrent des capacités d'adsorption supérieures, variant de 20 à 315 g H<sub>2</sub>S/kg [Bagreev and Bandosz, 2002; Bandosz and Block, 2006; Lu and Lau, 1996; Xu et al., 2014; Yuan and Bandosz, 2007].

D'après la littérature, les mécanismes de rétention suggérés sont basés sur de la chimisorption et des réactions d'oxydation catalysées par les oxydes métalliques. Le soufre est *a priori* retenu sous forme de soufre élémentaire.

Finalement, des études de régénéralité des boues de STEP activées, en faisant circuler de la vapeur d'eau et puis de l'air, ont donné de bons résultats sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré [Aguilera and Gutiérrez Ortiz, 2016].

### IV.4.3 Gisement et voies de valorisation

Les biochars de pyrolyse représentent 15 à 35 % en masse de la biomasse initiale. Pour la gazéification, la quantité de char produite dépendra de la « qualité » de la gazéification (complète ou non). En France, les procédés de pyrolyse, gazéification ou calcination sont encore des procédés de traitement de déchets en développement. Les biochars sont donc, pour le moment, des matériaux alternatifs qui ne sont pas disponibles en quantité importantes.

A ce jour, les biochars peuvent être valorisés dans quatre types d'applications : amendement des sols [Chan et al., 2007; Singh et al., 2010], catalyse et support de catalyseurs [Ducouso et al., 2015; Klinghoffer et al., 2015; Shen, 2015], dépollution d'effluents par adsorption [Boshir Ahmed et al., 2016; Smith et al., 2009] et/ou remblais.

*Nota : En France, il n'y a pour l'instant que peu de retours d'expérience sur ces voies de valorisation potentielles.*

## IV.5 Autres résidus testés comme adsorbants pour le traitement de gaz

### IV.5.1 Boues rouges

Les boues rouges sont des résidus très basiques (pH 11-13) issus de l'extraction de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de la bauxite. En France, l'exploitation de l'alumine par le procédé Bayer produit 300 kt de boues rouges par an (Site de Gardanne, seul site en France). Actuellement rejetées en mer (interdit depuis 2015) ou stockées dans d'immenses bassins à l'air libre pour séchage, des voies de valorisation pour ce déchet sont activement recherchées. La valorisation des résidus de bauxite est une vraie nécessité, plusieurs types de réutilisation sont possibles : matériau adsorbant pour dépollution d'effluents et sols, remblai et sous-couche routière, matériau pour la réhabilitation des ISDND et des carrières, support agricole, etc. [Klauber et al., 2011]. D'ailleurs, un procédé permettant de réduire le volume de ce déchet a été mis en œuvre en 2006, qui consiste à faire passer ces boues dans un filtre-pressé et permet d'obtenir une pâte appelée Bauxaline<sup>®</sup>. Ce procédé génère 130 kt/an de Bauxaline<sup>®</sup> à Gardanne, laquelle peut ensuite être valorisée en tant que coproduit<sup>48</sup>.

Les composants principaux des boues rouges (et de la Bauxaline<sup>®</sup>) sont principalement l'Al, le Fe et le Si :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30-60 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-20 %),  $\text{SiO}_2$  (3-50 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (2-10 %),  $\text{CaO}$  (2-9 %) et  $\text{TiO}_2$  (<10 %). Les espèces minérales majoritaires sont l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et le quartz ( $\text{SiO}_2$ ). La surface spécifique des boues rouges est d'environ 32  $\text{m}^2/\text{g}$  [Klauber et al., 2011; Sahu et al., 2011].

Sahu et al. (2011) ont étudié, à échelle laboratoire et en batch, le potentiel réactif des boues rouges en suspension pour l'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  dans des fumées industrielles. Des capacités d'adsorption de l'ordre de 20 g  $\text{H}_2\text{S}/\text{kg}$  ont été obtenues. Des sulfures de fer ( $\text{FeS}_2$  et  $\text{FeS}$ ) et du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont les principaux produits des réactions (Sahu et al. 2011).

---

<sup>48</sup> Source : [https://www.alteo-alumina.com/fr/business/product\\_line/bauxaline%C2%AE](https://www.alteo-alumina.com/fr/business/product_line/bauxaline%C2%AE) (13/12/2016).

### IV.5.2 Déchets riches en carbonate de calcium

La production de carbonate et bicarbonate de soude ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , respectivement), des produits chimiques largement utilisés dans différents domaines (détergents, industrie pharmaceutique, du papier, etc.), génère un précipité contenant principalement du carbonate de calcium. La production de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  au niveau mondial est estimée à 55 Mt/an (2011). Des quantités énormes de sous-produit riche en carbonate de calcium sont donc produites et sont encore souvent directement rejetées dans la mer<sup>49</sup>.

La composition chimique élémentaire de ces sous-produits est 97-98 %  $\text{CaCO}_3$  et des teneurs < 1 % en Mg, Al, Si, Fe, S, Cl et Na. Leur surface spécifique est très faible (< 3 m<sup>2</sup>/g) [Xuan et al., 2015].

Xuan et al. (2015) étudient le potentiel épuratoire de deux déchets riches en calcium sur du gaz synthétique (50 ppmv d' $\text{H}_2\text{S}$  dans de l'air sec) en laboratoire. Les auteurs comparent les capacités d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  de ces déchets préalablement calcinés à différentes températures (105-580 °C) pour augmenter leur efficacité et la rapprocher de celle de produits commerciaux : charbon actif et  $\text{CaCO}_3$  pur. De plus, l'effet de l'addition de fer dans le matériau est évalué. Des capacités d'adsorption allant de 0,02 à 0,25 g  $\text{H}_2\text{S}$ /kg ont été obtenues. Elles sont supérieures à celle de la calcite pure. L'ajout d'1 % de Fe (par une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) améliore le taux de charge jusqu'à dépasser celui du charbon actif [Xuan et al., 2015]. Ces résultats semblent confirmer qu'en plus de la basicité apportée par le carbonate de calcium, les métaux et les oxydes métalliques (présents ou ajoutés) participent en tant que sites actifs pour l'adsorption/réaction d' $\text{H}_2\text{S}$ .

### IV.5.3 Résidus de production de laine minérale

Les déchets issus de la production de laine minérale, MWW (*mineral wool waste*) et RMW (*rod mill waste*), ont des caractéristiques qui peuvent être intéressantes pour la désulfuration ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Ces résidus de laine minérale sont composés principalement de fer : 93 % Fe pour les MWW et 99% pour les RMW. Environ 1000 t MWW/an et 8000 t RMW/an sont produits par une usine (usine Rockwool en Norvège) [Bergersen and Haarstad, 2014]. La majorité de ces sous-produits sont envoyés en centre d'enfouissement technique car, pour l'instant, il n'existe aucune voie de valorisation. Bergersen et Haarstad (2014) ont travaillé sur l'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec des MWW et RWM. Des essais sur site avec du biogaz d'ISDND avec les adsorbants seuls et en mélange ont été menés. Des capacités d'adsorption de 14 et 260 g  $\text{H}_2\text{S}$ /kg sont obtenues avec les MWW et les RMW, respectivement [Bergersen and Haarstad, 2014].

La chimisorption semble être le mécanisme principal de la rétention d' $\text{H}_2\text{S}$  par ces sous-produits. L'eau est nécessaire pour la dissociation d' $\text{H}_2\text{S}$  et la réaction avec des métaux pour former vraisemblablement des sulfures métalliques [Bergersen and Haarstad, 2014].

### IV.5.4 Résidus organiques

Les déchets organiques ont attiré l'attention de plusieurs auteurs pour l'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz. Zicari (2003) réalise des essais terrain (biogaz agricole, 1500 ppmv  $\text{H}_2\text{S}$ ) à deux échelles

---

<sup>49</sup> Source : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/naco/tecnaco.htm> (13/12/2016)

différentes avec du compost issu de fumier bovin. Les performances obtenues sont prometteuses, avec des capacités d'élimination d'environ 100 g S/kg MS. La composition en éléments majeurs du compost utilisé est 5 % Ca ; 1-2 % Mg, K et P ; < 1 % S, Al, Fe et des traces de métaux lourds. La teneur en eau est très élevée, de 73 % [Zicari, 2003].

D'autres auteurs ont utilisé des déchets verts (digérés et non-digérés) et des résidus de culture de tabac comme supports pour la fabrication d'éponges de fer. Ils les ont appelé les « *bio-based iron sponge* » [Cherosky and Li, 2012]. Les résidus ont été imprégnés avec  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  à une concentration en fer de 12,5 % en masse (la même que pour l'adsorbant commercial de référence, SulfaMaster®). Les résultats des tests en laboratoire avec les déchets verts sont comparables à ceux obtenus par le SulfaMaster®.

Enfin, des mélanges de déchets ont été testés de manière anecdotique comme des mélanges de boues de STEP activées avec des résidus de poisson [Wallace et al., 2014] ou avec des cendres volantes [Seredych et al., 2008]. Certaines synergies paraissent impacter la capacité d'adsorption. Skerman et al. (2017) comparent les capacités d'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  de 6 matériaux « alternatifs » (résidus d'aciérie, sol rouge, compost, fumier et biochar) avec des essais en laboratoire. Les meilleurs résultats sont obtenus par le sol rouge (*red soil* en anglais) (2-12 g S/kg à la percée) ; cependant très inférieurs à ceux obtenus par un oxyde de fer commercial (cgs) (143 g S/kg à la percée) [Skerman et al., 2016].

## IV.6 Synthèse

Le Tableau 12 regroupe les principales caractéristiques des essais de traitement de biogaz avec des matériaux « alternatifs ». Sont indiquées les caractéristiques physico-chimiques (composition, pH et surface spécifique BET ( $\text{SS}_{\text{BET}}$ )), les voies de valorisation majoritaires, les caractéristiques des essais (échelle, site/terrain, type de biogaz) et les capacités d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  obtenues. De plus, une évaluation sur le gisement en termes de quantités générées en France et de disponibilité dans le territoire (locale, nationale) pour leur valorisation éventuelle en épuration de biogaz, principalement d'ISDND. Le symbole (++++) signifie que le déchet est disponible quasiment sur tous les territoires français et donc bien réparti géographiquement. Par contre (+) signifie que le déchet n'est disponible qu'en 1 ou 2 points géographiques. L'intérêt de cette « classification » est de montrer s'il existe une bonne adéquation « économique et environnementale » entre la répartition des sites de production du déchet et celle des sites d'utilisation possibles en tant que matériau « alternatif » de traitement de biogaz.

Tableau 12. Synthèse des techniques d'épuration d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz en développement

Déchet	Caractéristiques physico-chimiques	Voies de valorisation majoritaires	Gisement	Echelle des essais	Capacité d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$ (g $\text{H}_2\text{S}$ /kg)	Références
Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIDND)	Si, Ca, Fe, Al et traces de métaux lourds pH MIDND frais = 11-13 pH MIDND 91atures = 8-9 $\text{SS}_{\text{BET}}$ = 4-30 $\text{m}^2/\text{g}$	Technique routière	++++	Laboratoire/biogaz synthétique Terrain/ biogaz d'ISDND	0,04-170	[Ducom et al., 2009; Lombardi et al., 2015; Mostbauer et al., 2014, 2012, 2008; Radu-Timoveanu, 2004]

Déchet	Caractéristiques physico-chimiques	Voies de valorisation majoritaires	Gisement	Echelle des essais	Capacité d'adsorption d'H <sub>2</sub> S (g H <sub>2</sub> S/kg)	Références
<b>Cendres de chaufferie de bois (CCB)</b>	Si, Ca, K et traces d'Al, Mg, Fe, P, Na pH = 11-13 SS <sub>BET</sub> = 116-687 m <sup>2</sup> /g	Epandage agricole et forestier	+++	Terrain/ biogaz méthaniseur et biogaz ISDND	0,6-1,3	[Mostbauer et al., 2015]
<b>Sous-produits d'aciérie (LAC et LAFE)</b>	Ca, Fe, Si, Mn, Al, Mg pH = 12,5 SS <sub>BET</sub> = 0,4-7,2 m <sup>2</sup> /g	Travaux publics	++	Laboratoire/solution H <sub>2</sub> S Terrain/ biogaz STEP et biogaz ISDND	2-140	[Asaoka et al., 2012; Kim et al., 2012; Sarperi, 2014; Sarperi et al., 2014]
<b>Biochars</b>	C, O, Ca, Si, P, K, Al, Mg, Fe et traces d'autres métaux SS <sub>BET</sub> = 1-600 m <sup>2</sup> /g	Amendement des sols, dépollution effluents	0 Non disponibles actuellement	Laboratoire/H <sub>2</sub> S et biogaz synthétique	0,2-382	[Hervy, 2016; Shang et al., 2013; Sun et al., 2016]
<b>Boues de STEP activées</b>	C, O, Ca, Si, P, K, Al, Mg, Fe et traces d'autres métaux SS <sub>BET</sub> = 1-600 m <sup>2</sup> /g	Epandage, incinération, méthanisation	0 Non disponibles actuellement	Laboratoire/H <sub>2</sub> S et biogaz synthétique	1,4-315	[Aguilera and Gutiérrez Ortiz, 2016; Bagreev and Bandosz, 2002; Bandosz and Block, 2006; Gutiérrez Ortiz et al., 2014; Lu and Lau, 1996; Seredych et al., 2008; Wallace et al., 2014; Yuan and Bandosz, 2007]
<b>Boues rouges de l'industrie de l'aluminium</b>	Fe, Al, Si, Na, Ca, Ti pH = 11-13 SS <sub>BET</sub> = 32 m <sup>2</sup> /g	Bauxaline® (technique routière, dépolluant, remblais)	+ Gardanne	Laboratoire/H <sub>2</sub> S Terrain/biogaz ISDND	20	[Sahu et al., 2011]
<b>Déchets riches en carbonate de calcium</b>	CaCO <sub>3</sub> et traces de métaux pH = 9 SS <sub>BET</sub> < 3 m <sup>2</sup> /g	Aucune	++	Laboratoire/H <sub>2</sub> S	0,02-0,3	[Xuan et al., 2015]
<b>Résidus de la production de laine minérale (MWW et RWM)</b>	Fe et traces de Mn, Cu, Ni, Cr pH = 5,2-5,6 SS <sub>BET</sub> = 0,4-7,2 m <sup>2</sup> /g	Aucune	0 Pas en France	Terrain/biogaz ISDND	14-260	[Bergersen and Haarstad, 2014]
<b>Résidus organiques</b>	Matrice organique Ca, K, P, Mg, traces de Fe (pour le compost) Imprégnation à 13% Fe (pour les bio-based iron sponge)	Epandage, digestion, compostage	Déchets verts et compost disponibles	Terrain/biogaz agricole Laboratoire/H <sub>2</sub> S	100	[Cherosky and Li, 2012; Zicari, 2003]

## IV.7 Bilan : caractéristiques communes aux matériaux « alternatifs » pour le traitement épuratoire d'H<sub>2</sub>S

Suite à cet état de l'art, nous remarquons qu'il existe une forte volonté de rechercher des solutions alternatives, moins coûteuses et avec de faibles impacts sur l'environnement, pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S (notamment dans les biogaz, mais aussi dans d'autres gaz). Les recherches se dirigent vers la **valorisation directe de déchets et sous-produits industriels** qui montrent un fort potentiel de rétention d'H<sub>2</sub>S (e.g. MIDND, CCB, résidus aciérie), **et vers le développement d'adsorbants** produits à partir de traitement d'activation de déchets (e.g. biochars), ou de mélanges de déchets bruts.

Ces adsorbants « alternatifs » présentent des **caractéristiques physico-chimiques communes ou complémentaires**. Il en ressort : un pH basique, la présence de métaux, dont le fer et l'aluminium et une matrice minérale de type calcique ou silico-calcique. Ces caractéristiques semblent nécessaires pour une bonne réaction avec H<sub>2</sub>S. Les mécanismes souvent proposés, mais rarement démontrés dans la littérature s'orientent vers une réaction chimique catalysée par les oxydes métalliques présents. Toutefois, en vue d'une application à grande échelle de ces adsorbants pour l'épuration, en particulier de biogaz d'ISDND, la **quantité de déchet (gisement) potentiellement valorisable et sa disponibilité au niveau local/régional/national doit obligatoirement être prise en compte**, surtout d'un point de vue technico-économique.

## V. Bilan et orientation des travaux

---

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable (sous forme d'électricité, chaleur ou carburant), dont le gisement disponible permettrait de couvrir 20 % de la consommation de gaz en France. Aujourd'hui, le fort potentiel du biogaz est insuffisamment valorisé, spécialement celui issu des ISDND. Une « qualité » suffisante du biogaz doit être atteinte avant toute valorisation énergétique, ce qui nécessite la mise en œuvre de traitements épuratoires. Les biogaz contiennent toujours des composés pénalisants, dont H<sub>2</sub>S est l'un des principaux en termes d'impacts (technico-économiques, environnementaux et sur la sécurité) sur la chaîne de valorisation. Le sulfure d'hydrogène est omniprésent dans tous les biogaz et souvent à des teneurs importantes. Plusieurs techniques de traitement sont actuellement utilisées pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S, la plus utilisée industriellement étant l'adsorption par des matériaux comme les Charbons actifs Imprégnés et les oxydes de fer, où H<sub>2</sub>S est éliminé par des mécanismes de chimisorption (souvent une oxydation avec formation de soufre natif). Ces traitements sont très coûteux et peuvent limiter de ce fait la rentabilité économique de la valorisation du gaz.

L'étude de la littérature dédiée met en évidence l'émergence d'une réflexion et le développement de quelques travaux sur des procédés de traitement « bon marché ». Les études, pour la plupart à l'échelle du laboratoire, sont basées sur l'utilisation d'adsorbants « alternatifs » à base de déchets ou de sous-produits industriels. Ces derniers ont des caractéristiques physico-chimiques communes (matrice minérale, pH basique, présence de métaux, d'oxydes...). Les MIDND, qui sont produits en grandes quantités en France, ont été testés dans plusieurs travaux pour l'élimination de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S. Le comportement de ces résidus d'incinération est très bien documenté *vis-à-vis* du CO<sub>2</sub>

(carbonatation), mais des recherches semblent être encore nécessaires sur leur capacité de rétention d' $\text{H}_2\text{S}$ .

Les MIDND ont été choisis par notre partenaire industriel comme matériau d'étude dans cette thèse. En effet, ils constituent un gisement important, géographiquement disponible dans une bonne partie des territoires, qui a besoin de nouvelles voies de valorisation et qui pourrait avoir des capacités d'adsorption prometteuses.

La Figure 26 montre de façon schématisée le bilan de la partie Etat de l'art, la problématique et l'orientation des travaux de thèse.

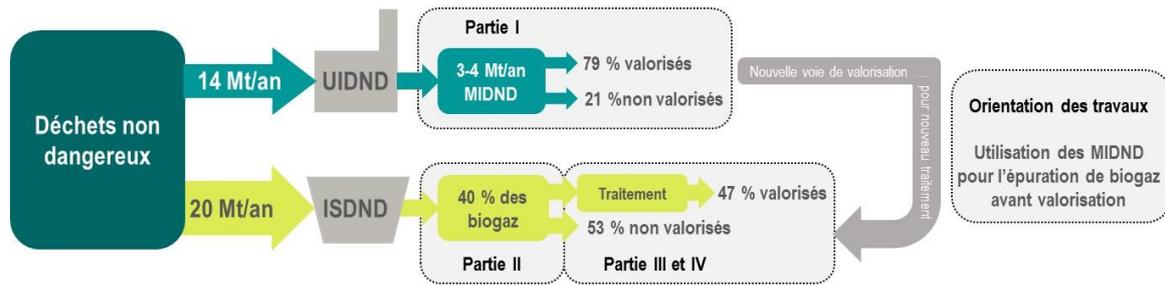


Figure 26. Schéma du bilan de l'état de l'art, la problématique et l'orientation des travaux.

Ainsi, cette thèse, à caractère très appliqué, doit être réalisée conformément aux objectifs précis de notre partenaire industriel. Le but principal est la réalisation d'une étude de faisabilité pour la mise en œuvre d'un procédé de désulfuration du biogaz d'ISDND avec des MIDND. Les verrous techniques et scientifiques auxquels nous devons répondre sont multiples, et la liste qui suit n'est sans doute pas exhaustive :

- Quelle est la capacité maximale d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  des MIDND ?
- Est-ce que l'origine des MIDND a une influence sur leur potentiel épuratoire ?
- Quels sont les paramètres clé du procédé ? comment les contrôler pour optimiser le traitement ?
- Comment est retenu  $\text{H}_2\text{S}$  par les MIDND ? Quelle est la spéciation du soufre retenu ? quel est l'impact du biogaz sur le scénario de fin de vie des mâchefers ?
- Quelle est la faisabilité technico-économique d'un tel procédé épuratoire de biogaz par des MIDND ? Y a-t-il un bénéfice ou un préjudice environnemental ?

Pour tenter de répondre à ces questions, une approche expérimentale avec des essais à deux échelles différentes, majoritairement sur le terrain (ISDND), a été adoptée. La partie expérimentale sera complétée par une approche plus académique pour la compréhension des mécanismes réactionnels, indispensable en vue de l'optimisation d'un procédé. La démarche globale du travail qui a été réalisé est décrite dans la partie qui suit.

Le Chapitre 2 est consacré aux « Matériels et méthodes » utilisés dans la thèse. Le site expérimental sera présenté, ainsi que la qualité du biogaz qui est produit par les déchets qu'y sont stockés. Les aspects communs aux deux échelles d'expérimentation seront également décrits : l'unité pilote, le suivi de paramètres et la méthode d'exploitation des résultats. Les matériels et méthodes spécifiques pour les essais sur l'influence des paramètres clés seront détaillés dans le Chapitre 3 « Résultats ».

# CHAPITRE 2.

## MATERIELS ET METHODES

---



## Préambule

---

Ce chapitre est composé de 5 parties. La première est dédiée à la description des 6 usines d'incinération de déchets non dangereux (UIDND) qui nous ont fourni les lots de MIDND. La deuxième partie décrit la démarche analytique qui a été suivie et les techniques utilisées dans chaque analyse. La troisième partie est consacrée à la description du site expérimental où quasiment la totalité des essais ont été réalisés. Les caractéristiques générales du biogaz utilisé sont présentées. La quatrième partie est dédiée à l'unité pilote, avec sa description générale et celle des dispositifs et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les différents essais. Enfin, la cinquième partie présente la méthodologie d'exploitation des données expérimentales.

## I. MIDND utilisés

---

### I.1 Choix des MIDND

Le choix des 6 MIDND, et donc des 6 unités d'incinération qui nous ont approvisionné en échantillons, a été fait en concertation avec notre partenaire industriel selon plusieurs critères, listés ci-dessous :

- **Type d'UIDND de caractéristiques non homogènes** : des sites d'incinération avec des caractéristiques différentes (e.g. capacité, type de déchets intrants, année de construction, technologie de combustion, traitement des mâchefers, etc.) ont été choisis afin de disposer d'un panel de MIDND « différents ». Un des objectifs était d'étudier l'impact (ou non) de ces différences sur leur efficacité vis-à-vis de l'élimination d'H<sub>2</sub>S contenu dans le biogaz.
- **Localisation des UIDND** : nous avons priorisé les sites d'incinération proches (maximum à 250 km) du site expérimental.
- **Sécurisation des échantillonnages sur site** : les sites devaient être d'accord pour nous fournir des échantillons de mâchefers (quelques kg) en suivant un protocole d'échantillonnage cohérent et transparent. Les gestionnaires devaient également nous fournir le maximum d'informations concernant les caractéristiques de leur site (y compris le traitement des MIDND).

En fonction de ces critères, les 6 UIDND ont été choisies et ont accepté de contribuer à la thèse, en tant que fournisseurs de mâchefers pour nos essais. Les caractéristiques de chacun des sites, le protocole d'échantillonnage et de conditionnement des mâchefers, de même que les techniques analytiques utilisées pour leur caractérisation sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

#### I.1.1 Caractéristiques des UIDND et des traitements des MIDND

Pour des raisons de confidentialité, les 6 UIDND choisies dans le cadre de la thèse seront nommées : A, B, C, D, E et F. Elles se trouvent toutes en France, dans la région Centre-Est.

Des aspects caractéristiques de chaque site d'incinération concernant des aspects généraux, la nature des déchets intrants, le procédé d'incinération, les quantités de sous-produits générées, la gestion et les traitements des MIDND, ont été recueillis et sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13. Caractéristiques des 6 UIDND choisies.

UIDND	A	B	C	D	E	F
<b>Général</b>						
Distance de l'ISDND (km)	200	150	200	240	38	180
Année de construction	2013	1994	1994	1989	1989	1991
Capacité de traitement (t/an)	150000	37000	57000	37500	150000	22000
<b>Incinération</b>						
<b>Nature des déchets incinérés (% masse)</b>						
Déchets ménagers	-	95	68	89	90	90
Refus de centre de tri	71	5	-	-	10	-
DAE	12	-	21	11	-	-
Boues de STEP	-	-	12	-	-	10
Encombrants	11	-	-	-	-	-
Autres	6	-	-	-	-	-
<b>Prétraitement des déchets</b>	Criblage (incinération de la fraction > 75 mm)	Criblage (incinération de la fraction > 40 mm)	Aucun	Aucun*	Aucun	Aucun
<b>Type de four</b>	A rouleaux	A grille	A grille	A grille	A rouleaux	A grille
<b>Sous-produits</b>						
<b>MIDND produits/déchets incinérés (kg/t)</b>	215	108	204	142	185	188
<b>Métaux ferreux récupérés/déchets incinérés (kg/t)</b>	21,8	30,5	20,3	14,2	11,8	27,2
<b>Métaux non-ferreux récupérés/déchets incinérés (kg/t)</b>	4,9	-	2,4	2,5	-	-
<b>Gestion et traitements des MIDND</b>						
<b>Technologie d'extraction</b>	Compression et égouttage (poussoir)	Compression et égouttage (poussoir)	Tapis roulant	Compression et égouttage (poussoir)	Compression et égouttage (poussoir)	Tapis roulant
<b>Extraction des métaux</b>						
Endroit	Sur plateforme	Sur plateforme	En ligne	Sur plateforme	En ligne	En ligne
Technologie d'extraction des ferreux	Electro-aimant	Electro-aimant	Electro-aimant	Electro-aimant	Electro-aimant	Electro-aimant
Technologie d'extraction des non-ferreux	Courant de Foucault	Aucune	Courant de Foucault	Courant de Foucault	Aucune	Aucune
<b>Criblage</b>	Séparation de la fraction > 30 mm	Oui	Oui	Oui	Aucun	Oui
<b>Stockage</b>	Fermé	Fermé	Air libre	Fermé	Fermé	Air libre
<b>Lieu de traitement des MIDND</b>	UIDND	UIDND	UIDND	UIDND	IME** (seulement extraction des ferreux les plus grossiers dans l'UIDND)	UIDND
<b>Lieu de maturation</b>	UIDND	UIDND	UIDND	Une moitié en UIDND, l'autre en IME	IME	UIDND

\* A l'heure actuelle, le site comporte un compte un système de criblage des déchets intrants.

\*\* IME : Installation de Maturation et d'Elaboration des mâchefers.

Même si toutes les données concernant les 6 unités d'incinération sont dans le tableau ci-dessus, il nous a paru nécessaire d'y ajouter quelques commentaires sur certaines particularités ou différences marquantes:

- Le site d'incinération A est le plus particulier parmi les UIDND choisis. Il s'agit d'un site récent (2013), de grande capacité (150000 t/an), qui fait partie d'un complexe de traitement de déchets moderne et optimisé. Les déchets incinérés sont seulement constitués de la fraction ultime des déchets ménagers, ce qui n'est pas le cas dans les autres sites qui reçoivent majoritairement des déchets ménagers (environ 89-95 %, et 68 % pour le site C lequel accepte beaucoup de déchets d'activités économiques - DAE, et des boues de STEP). Il s'agit en fait de la fraction qui reste après le tri pour séparer les matériaux valorisables, y compris les déchets recyclables. Les fractions organiques collectées séparément sont, quant à elles, envoyées en digestion anaérobie ou compostage. Les déchets ménagers sont criblés en entrée d'incinérateur à 75 mm (fraction la plus fine appelée aussi fraction humide, envoyée vers l'unité de stabilisation). D'autres types de déchets comme les DAE, encombrants et autres sont aussi co-incinérés dans le site A.
- Les capacités de traitement varient significativement entre 22000 et 150000 t/an selon leur localisation (petite ou grande agglomération).
- Concernant la production des MIDND, les ratios entre la quantité de MIDND produits par tonne de déchets incinérés apportent des indicateurs sur la qualité des déchets intrants (taux d'inertes notamment) et sur la technique et la qualité de la combustion. Le criblage des déchets avant l'entrée du four ou la collecte sélective des déchets ménagers évitent d'incinérer des éléments inertes comme le verre et les métaux, et conduit normalement à un ratio MIDND/déchets plutôt faible [Rendek et al., 2007]. Pour le site A, malgré le faible taux d'inertes attendus dans les déchets intrants, le ratio MIDND/déchets est le plus grand (215 kg MIDND/t déchets). Nous aurions pu attendre un ratio beaucoup plus faible. Une explication est la réinjection des ferrailles extraites de la fraction < 75 mm dans la fraction > 75 mm qui est ensuite traitée dans l'unité de valorisation énergétique.
- D'un point de vue plus technique : Deux sites (A et E) utilisent la technologie des fours à rouleaux, alors que les autres utilisent des fours à grille. La température et le temps de séjour à respecter sont les mêmes dans tous les cas (850 °C et 2 s).
- Les mâchefers sont toujours refroidis par trempe dans un bain d'eau, mais le mode d'extraction peut être différent. Les sites A, B, D et E extraient leurs mâchefers par un système de compression et égouttage qui permet d'éliminer une quantité d'eau importante. Ils seront donc plus secs, que ceux des sites C et F qui, eux, disposent d'un simple système d'extraction par tapis roulant. Les écarts de teneur en eau des mâchefers peuvent être de 5 à 10 %, et avoir des conséquences sur la maturation à suivre.
- Concernant la gestion et le traitement des MIDND, il existe quelques différences notables selon les sites. C'est sur le site A que le traitement semble le plus complet, en particulier avec une meilleure séparation des ferreux et non-ferreux (taux de récupération assez élevé, surtout pour les non-ferreux ≈ 5 %) et un criblage des mâchefers à une taille inférieure à 30 mm. Les sites B, E et F ne disposent pas de technologie d'extraction des non-ferreux (aluminium, cuivre, ...). Pour le site E, l'extraction des ferreux qui est réalisée au sein de l'UIDND est assez grossière. D'ailleurs, comme on peut le noter dans le Tableau 13, le taux de récupération de métaux ferreux est le plus faible (11,8 %). Dans quasiment tous les cas, le traitement et la maturation des mâchefers ont lieu sur une plateforme d'élaboration faisant partie de l'UIDND. Sauf pour le site E, où le traitement des

MIDND en sortie d'incinérateur est presque inexistant et nécessite l'envoi de la totalité des mâchefers dans une IME externe. Enfin, pour le site D, la moitié des mâchefers est envoyée pour maturation dans une IME externe à cause du manque d'espace au sein de la plateforme de l'UIDND.

### I.1.2 Lots de MIDND utilisés

Dans le Tableau 14 sont détaillés pour les 8 lots de MIDND issus des 6 sites d'incinération : l'origine, la date de production, la date du prélèvement et le nombre de mois de stockage/maturation dans les UIDND. Il est également indiqué les essais dans lesquels ils ont été utilisés.

Tableau 14. Informations générales sur les lots des MIDND utilisés.

Lot de MIDND	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B	C	D	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	F
Origine (UIDND)	A	A	B	C	D	E	E	F
Date de production	Mars 2014	Déc 2014	Août 2014	Avril 2014	Mai 2014	Mai 2014	Jan 2016	Avril 2014
Date de prélèvement	Mai 2014	Fév 2015	Août 2014	Juillet 2014	Mai 2014	Mai 2014	Jan 2016	Mai 2014
Durée de stockage en UIDND (mois)	2	2	0	3	0	0	0	1
Quantité (kg)	6	80	2	2	6	5	50	2
Essais	Petite échelle	Petite et moyenne échelle	Petite échelle	Petite échelle	Petite échelle	Petite échelle	Moyenne échelle	Petite échelle

## I.2 Protocoles d'échantillonnage et de conditionnement des MIDND

### I.2.1 Echantillonnage en UIDND

Les MIDND utilisés dans la thèse ont été prélevés par des personnels des UIDND en même temps que l'échantillon envoyé pour suivi réglementaire mensuel à un laboratoire d'analyses environnementales, en suivant exactement la même procédure d'échantillonnage et de conditionnement, assurant ainsi une bonne représentativité de l'échantillon.

En effet, les sites suivent des recommandations pour l'échantillonnage des mâchefers issues du guide SETRA 2012 [SETRA, 2012]. Le guide définit, non seulement les analyses à réaliser et les seuils à ne pas dépasser pour déterminer si les mâchefers sont valorisables (V1 et/ou V2) comme matériaux de sous-couche routière, mais aussi les méthodes de prélèvement et de réduction d'un échantillon pour l'envoi en laboratoire de contrôle. Les analyses sont effectuées sur un échantillon représentatif d'un lot mensuel. Ce lot mensuel (minimum 45 kg) est réalisé par des prélèvements hebdomadaires sur bande transporteuse ou sur stock (à la pelle). L'échantillon global est homogénéisé et réduit par quartage (Annexe 2), à un échantillon plus petit (minimum 2 kg) qui est ensuite envoyé au laboratoire de contrôle.

Le même protocole a été utilisé pour produire les échantillons destinés à la thèse (Figure 27).

- Pour les essais à petite échelle, des échantillons d'environ 2-6 kg représentatifs de lots mensuels des six UIDND ont été préparés et séparés parallèlement aux échantillons pour le laboratoire de contrôle.
- Pour les essais à moyenne échelle, des lots mensuels entiers (50-80 kg) ont été prélevés et préparés spécialement pour nous.

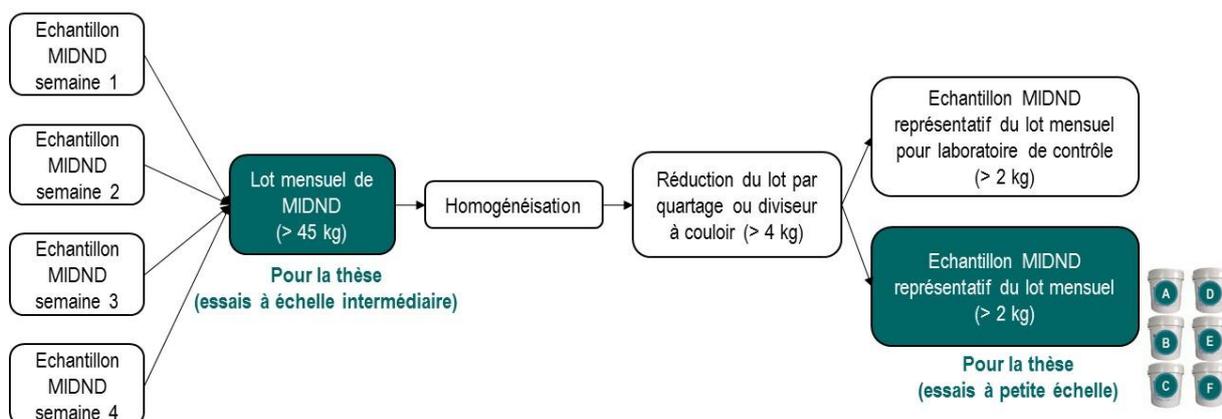


Figure 27. Protocole d'échantillonnage des MIDND utilisés.

Le conditionnement des lots pour l'envoi au laboratoire DEEP a été fait dans des flaconnages avec protection contre la lumière et l'humidité. Le protocole de sous échantillonnage et de préparation pour la caractérisation des mâchefers, pour les essais à petite échelle et à moyenne échelle est décrit ensuite.

## I.2.2 Conditionnement et sous-échantillonnage en laboratoire

Les lots de MIDND ont été séparés par quartage en deux sous-lots, un destiné aux essais et l'autre à la caractérisation physico-chimique des mâchefers. Dans le cas des essais à petite échelle, la totalité du lot a été séché à sa réception dans une étuve à 80 °C pendant une journée. Dans le cas des essais à moyenne échelle, seulement le sous-lot pour la caractérisation a été séché. Le séchage de l'échantillon a été fait pour ralentir l'évolution du matériau (carbonatation et activité microbienne) et aussi pour pouvoir réaliser les essais comparatifs entre les MIDND. La mesure de la teneur en eau (§II.3.1) a été réalisée sur une centaine de grammes du lot mère, humide. Tous les échantillons ont été conditionnés dans des flaconnages hermétiques et à température ambiante pour leur stockage.

## II. Caractérisation des MIDND

### II.1 Démarche analytique

Différentes analyses ont été réalisées sur les MIDND utilisés dans la thèse. Des analyses physico-chimiques ont été faites de manière systématique, c'est-à-dire, sur tous les MIDND et pour tous les essais, avant et après contact avec le biogaz. On parlera d' « **analyses systématiques** ». Les objectifs de celles-ci étant :

- Comparer les propriétés physico-chimiques générales des 6 MIDND de façon à évaluer l'influence sur leur potentiel épuratoire.

- Evaluer les changements des MIDND après leur contact avec le biogaz.
- Réaliser les bilans matière du soufre.

D'autres analyses plus spécifiques ont été mises en œuvre pour la compréhension des mécanismes d'adsorption. Elles ont été réalisées uniquement sur quelques échantillons représentatifs, avec des quantités de soufre adsorbées significatives. On parlera dans ce cas d' « **analyses ponctuelles** ». Les objectifs de celles-ci étant :

- Identifier la forme chimique du soufre (spéciation) adsorbé par les MIDND.
- Comprendre les mécanismes de rétention d' $H_2S$  par les MIDND à partir des évolutions physico-chimiques de la matrice, de la spéciation finale du soufre et de l'identification des composés ou éléments réactifs de la matrice.

Dans la Figure 28 sont listées les analyses qui ont été faites selon cette classification. Les techniques analytiques utilisées seront présentées ensuite.

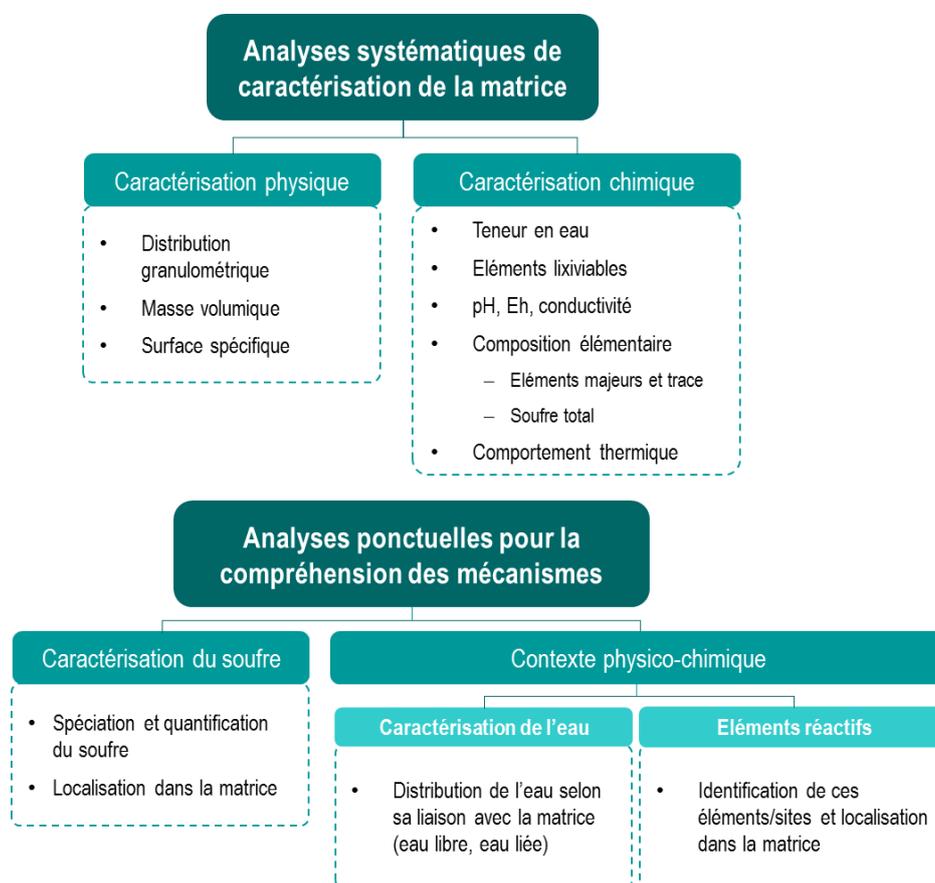


Figure 28. Analyses réalisées sur les MIDND.

## II.2 Techniques analytiques pour la caractérisation physique

### II.2.1 Distribution granulométrique

- **Objectif** : déterminer la répartition (% massique dans l'échantillon global) selon des catégories de taille de particules/grains afin de comparer les différents MIDND. La connaissance de la répartition

*granulométrie peut apporter des éléments de compréhension de la réactivité d'un matériau granulaire (fraction fine potentiellement plus « réactive » que la fraction grossière).*

- **Echantillons** : tous les MIDND bruts.

La séparation granulométrique, en cinq fractions, a été réalisée à partir d'1 kg de matériau sec. Ce tri granulométrique par tamisages successifs a été effectué à l'aide d'une tamiseuse *Retsch AS 200* à vibration en utilisant des tamis de mailles : 6, 4, 2, 1 et 0,5 mm.

## II.2.2 Masse volumique apparente

- **Objectif** : déterminer le volume occupé par une masse donnée de MIDND (non compacté) afin de comparer les mâchefers entre eux, mais aussi avec d'autres adsorbants, comme un charbon actif par exemple. La masse volumique a un impact direct sur le comparatif économique entre traitements épuratoires (e.g. MIDND versus CAI) qui sera explicité en fin de mémoire.
- **Echantillons** : tous les MIDND bruts.

Pour évaluer la masse volumique apparente des mâchefers, une méthode simple a été utilisée, basée sur la mesure du volume d'eau déplacé dans une éprouvette lorsque l'on introduit une masse connue de mâchefer sec. De cette manière, la masse volumique apparente ( $\rho_a$ ) est la masse du mâchefer sec introduite dans l'éprouvette ( $M_{sec}$ ) divisée par le volume d'eau déplacé ( $V$ ) (Équation 9). Le volume d'eau initial dans l'éprouvette est de 20 mL et la quantité de mâchefer sec introduit d'environ 10 g. Cette mesure a été faite en triplicats.

$$\rho_a [g/L] = \frac{M_{sec}}{V} \quad \text{Équation 9}$$

## II.2.3 Mesure de la surface spécifique (méthode BET)

- **Objectif** : évaluer et comparer la surface spécifique pour chacun des différents MIDND bruts (et avec d'autres adsorbants), et suivre son évolution après épuration d' $H_2S$ .  
*Évaluer le rôle de la surface spécifique dans les performances des MIDND.*
- **Echantillons** : tous les MIDND bruts et  $A_2$  usagé.

La mesure de surface spécifique ( $m^2/g$ ) a été réalisée par l'Institut de Recherche en Mines (IRME) de l'Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) à Rouyn-Noranda (Canada), à l'aide d'un appareil *Micromeritics GERMINI 2375*. Les échantillons sont séchés sous vide à 60 °C pendant 24 h. Le volume d'azote adsorbé par le matériau est mesuré pour différentes pressions relatives ( $P/P_0$ ), entre 0,05 et 0,3, et à la température d'ébullition de l'azote (77 K = -196 °C). La quantité de gaz adsorbée par le matériau est corrélée à la surface totale des particules (pores et surface) selon la méthode BET (*Brunauer, Emmett et Teller*). Cet analyseur ne permettait pas la mesure de la taille et distribution des micropores.

Seule la fraction 0-2 mm des mâchefers a été utilisée pour la mesure de la surface spécifique en raison du diamètre des tubes où le matériau est introduit dans l'appareil qui limitait la taille maximale des particules à 5 mm (diamètre des tubes  $\approx$  5 mm). De plus, l'appareil présentait une incertitude trop importante (40 %) pour la mesure de surface spécifique d'un matériau avec une granulométrie  $> 2$

mm. De ce fait, les échantillons ont été tamisés à 2 mm. Dans ces conditions, l'incertitude de mesure annoncée était de 1 %.

La mesure de surface spécifique a été faite sur un seul échantillon de chaque mâchefer, sur des masses de 100 g minimum (obtenues après plusieurs quartages).

## II.3 Techniques analytiques pour la caractérisation chimique

### II.3.1 Mesure de la teneur en eau

- **Objectif** : déterminer la teneur en eau des MIDND bruts et usagés pouvant jouer un rôle dans les mécanismes de rétention d' $H_2S$ .
- **Echantillons** : tous les MIDND bruts et usagés.

L'humidité du matériau représente la quantité d'eau qu'il contient (calcul selon Équation 10). Elle est déterminée afin de calculer la masse sèche de l'échantillon. La détermination de la teneur en eau (H en % massique) est réalisée en séchant, dans une étuve à 105 °C, un échantillon de masse connue de matériau humide ( $M_{brut}$ ) pendant 24 h ( $M_{sec}$ ). Cette mesure est faite en triplicats sur des échantillons de 20 g.

$$H [\%] = \frac{M_{brut} - M_{sec}}{M_{brut}} \quad \text{Équation 10}$$

### II.3.2 Tests de lixiviation

- **Objectif** : déterminer le pH des lixiviats de MIDND brut (indicateur de maturation des mâchefers) et usagés, ainsi que leur potentiel d'oxydo-réduction et leur conductivité. Ces paramètres peuvent jouer un rôle dans la solubilisation des espèces chimiques et leur spéciation en phase aqueuse (eau dans les pores et la surface des mâchefers). Comparer leur évolution avant/après épuration d' $H_2S$ . L'analyse des lixiviats permet aussi de connaître le degré d'acceptabilité environnementale des MIDND usagés en prenant en compte les seuils réglementaires des différents scénarios de fin de vie (valorisation, classe de déchet).
- **Echantillons** : tous les MIDND bruts et usagés.

Ces tests de lixiviation « batch » à l'eau ont été faits en triplicats sur des masses de 20 g en suivant la norme EN 12457-2. L'échantillon est préalablement séché et broyé à 4 mm à l'aide d'un concasseur à mâchoires (*Retsch BB200 rostfrei*). Ensuite il est mélangé avec de l'eau déminéralisée, selon un rapport massique L/S = 10 (L/kg) dans des flacons en polypropylène de 0,5 L. Ces mélanges sont mis sous agitation à l'aide d'un éluteur rotatif (*Heidolph Reax20*, 9 rpm), pendant 24h. Puis, les lixiviats sont filtrés sur un filtre à membrane de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  avant les mesures de pH, de conductivité (*Consort multi-parameter analyser C3020*, électrode *Bioblock 90437* pour le pH et *Consort SK10T* pour la conductivité) et de potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (*Radiometer analytical*, électrode combiné MC3051Pt-9). Ensuite, les cations dans les lixiviats sont analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) (*HORIBA Jobin Yvon, Ultima Expert*) et les anions par chromatographie ionique (CI) (*HPIC Dionex IC25* avec générateur automatique d'éluant *KOH EG40*). Les éléments qui ont été analysés par le service analytique du laboratoire DEEP sont les suivants : Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Zn, chlorures et sulfates.

- **ICP-OES**

L'ICP-OES est une technique d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique dont la source d'excitation est un plasma de gaz rare (généralement de l'argon) généré et entretenu par couplage inductif. L'appellation OES est employée car les raies analysées peuvent être des raies ioniques et pas uniquement des raies atomiques. L'ICP-OES permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  (ppb).

- **Chromatographie ionique**

La CI permet le dosage des ions présents dans les éluats à partir de leur séparation sur une colonne constituée d'une résine échangeuse d'ions (phase stationnaire). La rétention des ions sur la résine est fonction de leur charge et de leur taille. Le temps de rétention est donc spécifique à chaque espèce ionique. La solution à analyser est introduite dans la colonne et est entraînée par un éluant (phase mobile). Une cellule de conductivité électrique installée en sortie de colonne, permet de doser les espèces ioniques dans l'échantillon liquide.

### II.3.3 Composition élémentaire : majeurs et traces

- **Objectif** : connaître « l'identité » globale de la matrice solide des 6 échantillons afin de disposer d'éléments de comparaison. Ces éléments auront leur utilité dans l'interprétation des interactions chimiques (directes ou indirectes) entre les différents MIDND et  $\text{H}_2\text{S}$ .  
Déterminer la teneur en soufre total dans les MIDND bruts et usagés afin de réaliser le bilan matière sur le soufre et le corrélérer avec la quantité d' $\text{H}_2\text{S}$  retenue dans les tests terrain.
- **Echantillons** : Majeurs et traces, tous les MIDND bruts. Soufre total, tous les MIDND bruts et usagés.

L'analyse élémentaire consiste à identifier et quantifier les éléments chimiques contenus dans un solide, sans en donner la spéciation. Des méthodes analytiques spécifiques ont été utilisées selon les éléments à analyser. Ces analyses ont été réalisées par des laboratoires externes. Avant l'envoi des échantillons, ils ont été réduits en poudre fine (microbroyés) à l'aide d'un broyeur à billes en agate (*Retsch*, amplitude 40, pendant 1-5 min). Les analyses ont été faites sur un seul échantillon de chaque mâchefer, sur des masses de 500 g minimum.

Concernant les limites de détection (LD) et les incertitudes de chaque méthode analytique, elles dépendent respectivement de l'élément analysé et de la gamme de concentration. Ces informations sont détaillées dans l'Annexe 3.

- **Contenu total**

Les éléments présents dans les mâchefers à des teneurs supérieures à 10 g/kg sont appelés « **majeurs** ». 12 éléments sont analysés : Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti et Cl.

Les éléments « **traces** » ou « **mineurs** », sont ceux qui sont présents dans le solide à des teneurs beaucoup plus faibles (< 10 g/kg). Ils comprennent normalement plusieurs métaux lourds. 43 éléments sont analysés : As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn et Zr.

La détermination du contenu total nécessite la mise en solution du solide (au cours d'une étape dite de « minéralisation »), suivie de l'analyse des éléments chimiques présents dans la phase liquide obtenue par des méthodes spécifiques aux éléments étudiés. Dans le cas des mâchefers, la minéralisation est faite par fusion alcaline au  $\text{LiBO}_3$  dans des creusets en platine et ensuite par l'ajout d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Pour que la mise en solution soit effective, les échantillons doivent être microbroyés. Les éléments majeurs en solution sont analysés par ICP-OES, méthode décrite auparavant (§II.3.2), avec un appareil *Thermofischer ICap 6500 (Thermo Scientific)* et les éléments mineurs par ICP-MS avec un appareil *Thermo Elemental X7 à filtre quadripolaire (Thermo Scientific)*.

L'ICP-MS est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma. L'ionisation des éléments est réalisée de la même manière qu'en ICP-OES. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge électrique ( $z$ ) et de leur masse ( $m$ ). L'ICP-MS est doté d'une excellente sensibilité. Sans séparation chimique, elle permet l'analyse de nombreux éléments en traces (du ppb au ppm) voire en « ultra-traces » (< ppb).

Le chlore est déterminé par dosage potentiométrique (spectrophotométrie UV/Visible) après mise en solution de l'échantillon par fusion au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 900 °C, puis reprise à l'eau distillée au bain marie.

- **Soufre total**

Le soufre total est déterminé avec un analyseur de soufre (*Leco SC 144DRPC*) par calcination à 1400 °C de l'échantillon sous courant d'oxygène, puis dosage du  $\text{SO}_2$  formé par infrarouge. L'incertitude relative indiquée par le laboratoire est de 12,8 %.

*Nota : Deux laboratoires ont été sollicités pour réaliser les analyses élémentaires. Le premier est le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy, lequel a réalisé les analyses pour les échantillons utilisés dans les essais à petite échelle. Le deuxième est Eurofins (à Saverne), pour les analyses des échantillons utilisés dans les essais avec le pilote à moyenne échelle. La raison pour laquelle nous avons changé de laboratoire a été le long délai d'envoi des résultats, de plus de 4 mois pour le SARM.*

### II.3.4 Analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle (ATG-ACD)

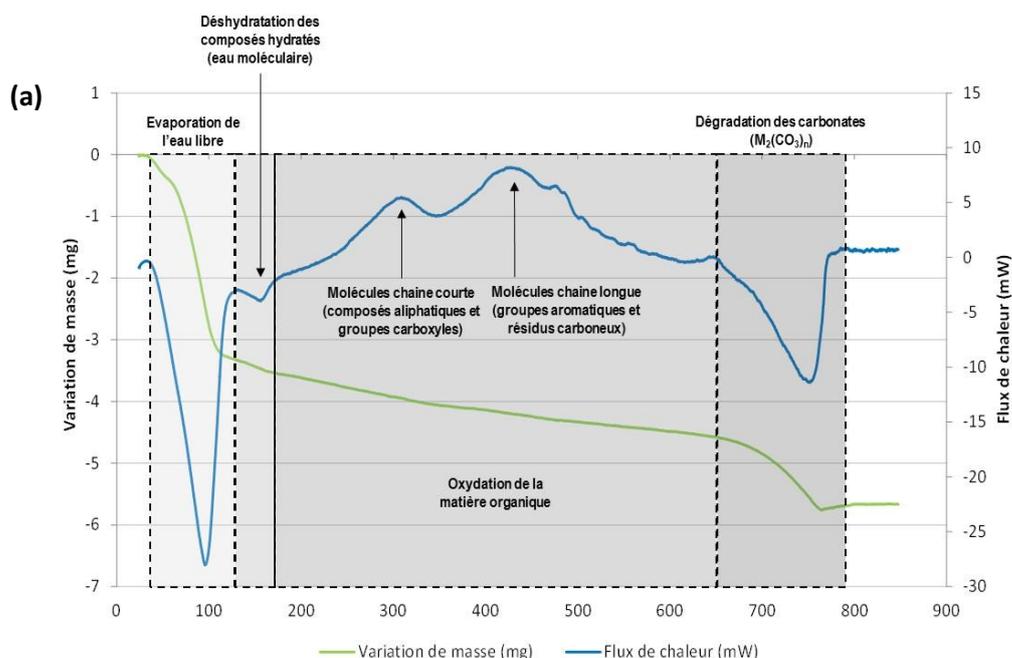
- **Objectif** : quantifier les teneurs en matière organique et en carbonates dans les MIDND bruts et voir les évolutions de ces paramètres après contact de la matrice avec le biogaz (e.g. rétention de composés organiques volatils et  $\text{CO}_2$ ). Quantifier au mieux le soufre retenu par les MIDND pour avoir un autre bilan matière de référence en essayant de préciser les spéciations du soufre. Estimer les possibilités de régénération des MIDND usagés par traitement thermique.
- **Echantillons** : tous les MIDND bruts et usagés.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre en continu, en fonction de la température, les variations de masse d'un échantillon, placé dans un four à température programmable et balayé par un flux de gaz vecteur (air, azote, argon, ...). La variation de masse de l'échantillon est suivie par une balance de précision intégrée à l'appareil. Les températures de déshydratation, de vaporisation ou de

décomposition (par exemple) sont caractéristiques de chaque composé et permettent ainsi leur identification. Les phénomènes physico-chimiques associés à des pertes de masse sont généralement irréversibles. La courbe dérivée qui donne la vitesse de perte de masse en fonction du temps ou de la température (DTG) facilite l'exploitation de la courbe ATG.

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) permet de mesurer les flux de chaleur, absorbés ou dégagés par un échantillon, en fonction des transformations qu'il subit sous l'effet de la température. Ces mesures sont effectuées par des thermocouples et comparées à une référence inerte (subissant le même traitement thermique), d'où le terme « différentielle ». Il est ainsi possible de visualiser des phénomènes réversibles (fusion, modification allotropique, ...) et irréversibles (déshydratation, décomposition, vaporisation, oxydation, ...). Le caractère endothermique ou exothermique associé à la transformation donne également des indications pour l'identification du phénomène. Une fusion, une évaporation, une déshydratation ou une décomposition sont par exemple associées à des phénomènes endothermiques. Une combustion est par contre accompagnée d'un phénomène exothermique.

Le couplage ATG-ACD est utile pour l'exploitation des résultats car l'observation, dans un même thermogramme, des pertes de masse et des phénomènes endothermiques ou exothermiques, permet d'identifier et de quantifier certains composés présents dans l'échantillon. Il faut noter, par contre, que pour des échantillons complexes (comme le cas des MIDND), l'interprétation de l'ATG-ACD est parfois difficile en raison de chevauchements ou de superpositions de transformations de la matière sur une même plage de température. Un exemple d'exploitation de thermogramme ATG/ACD d'un MIDND brut est montré ci-dessous. Le comportement thermique du MIDND soumis à une rampe de température de 25 °C à 850 °C sous air présente trois ou quatre étapes principales, identifiées dans la Figure 29a. Une description plus détaillée est faite dans l'Annexe 4. L'exploitation quantitative se fait comme le montre la Figure 29b.



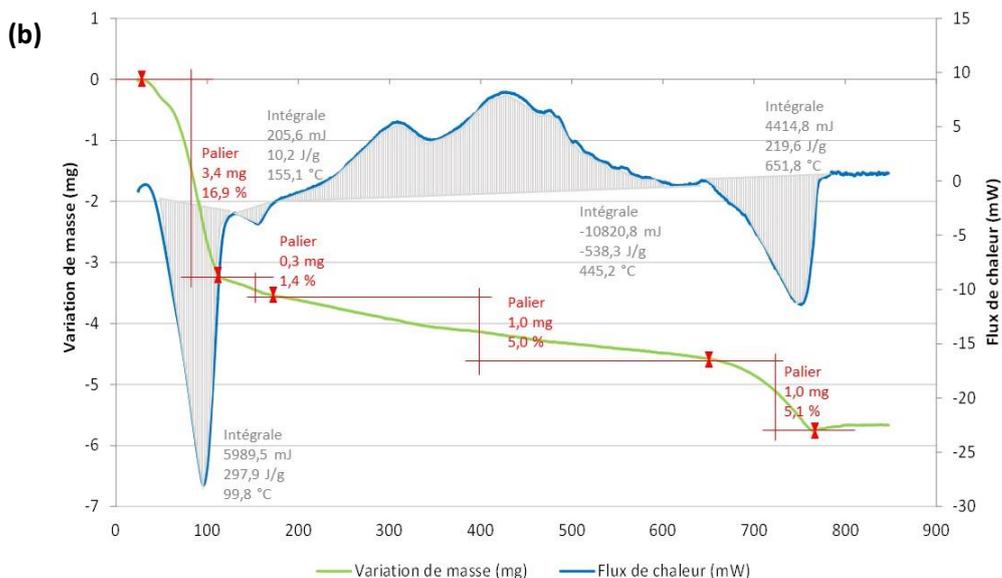


Figure 29. Exemple de thermogramme ATG-ACD d'un MIDND (25-850 °C, sous air) : (a) identification des principaux phénomènes ; (b) exemple d'exploitation quantitative.

La perte de masse, relative (par rapport à la masse initiale en %) et absolue (en mg), est calculée par la différence de masse entre deux paliers horizontaux à deux températures ( $T_{\text{initial}}$  et  $T_{\text{final}}$ ). La courbe DTG permet d'identifier plus facilement ces températures pour chaque phénomène. La quantité de chaleur (enthalpie) libérée ou absorbée est calculée par l'intégration de l'aire sous la courbe de flux de chaleur entre les températures  $T_{\text{initial}}$  et  $T_{\text{final}}$  (normalement correspondant à celles de la perte de masse associée), en prenant une ligne de base horizontale. Les énergies associées à une transformation sont exprimées en relatif (J/g d'échantillon) et en absolu (mJ).

Les analyses ATG-ACD ont été réalisées au laboratoire DEEP à l'aide d'un appareil *Mettler Toledo TGA 2-Analyseur thermogravimétrique grand four (GF)*. Des creusets en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (permettant de réaliser des ATG jusqu'à 1600 °C) de capacité 70  $\mu\text{L}$  ont été utilisés. Deux gaz vecteurs, air ou azote, ont été utilisés en fonction des objectifs d'analyse (atmosphère oxydante ou inerte). Plusieurs méthodes ont été établies selon les objectifs des analyses ATG-ACD. Elles sont détaillées dans l'Annexe 4.

Les analyses ont été faites en duplicats sur des masses comprises entre 20-40 mg. Les échantillons ont été préalablement microbroyés. Des blancs (creusets vides) ont été réalisés afin d'éliminer un effet possible de la différence de capacités thermiques des creusets sur la réponse différentielle.

## II.4 Techniques analytiques utilisées pour la compréhension des mécanismes d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$

### II.4.1 Analyse des sulfates dans le solide

- **Objectif** : déterminer la quantité de soufre sous la forme de sulfates dans les MIDND bruts et usagés afin d'identifier la spéciation du soufre retenu après épuration d' $\text{H}_2\text{S}$ .
- **Echantillons** : MIDND  $\text{A}_2$  et  $\text{E}_2$  bruts et MIDND  $\text{A}_2$  usagés.

La quantification des sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les MIDND a été faite à l'IRME (Québec), selon la procédure expérimentale développée pour la spéciation du soufre dans les résidus miniers (PE3 AC-15). L'essai est basé sur des lixiviations sélectives des différentes espèces de soufre pour ensuite analyser les résidus originaux et lixiviés pour leur teneur en soufre, suite à une digestion  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{Br}_2/\text{HCl}$ , par ICP-OES (*Perkin Elmer Optima 3100 RL*). La méthode originale comporte les lixiviations qui servent à déterminer la teneur en soufre extractible à l'acide chlorhydrique (les sulfates), en soufre extractible à l'acide nitrique (les sulfures) et en soufre non extractible (le soufre organique). D'un côté, le soufre contenu dans l'échantillon est analysé (§II.3.3) cette valeur est considérée comme soufre total. D'un autre côté, le même échantillon est mis en solution avec de l'HCl à 40 %v. Cette lixiviation entraîne les sulfates. Après lavage, le filtrat est analysé à l'ICP-OES pour le soufre sous forme sulfate extrait du solide. Ce résultat est exprimé selon la teneur en soufre sous forme de sulfate du solide. La lixiviation du soufre dans des molécules organiques est considérée comme négligeable. A noter que la barite ( $\text{BaSO}_4$ ) n'est pas extraite avec cette méthode. La teneur en soufre sous forme de sulfure correspond donc à la différence entre la teneur en soufre total de l'échantillon et la teneur en soufre sous forme de sulfate (lixivié et dans la barite).

L'échantillon doit être préalablement séché et microbroyé. Une quantité de 200 à 500 g d'échantillon a été séparée (après quartage) pour ces analyses. La mesure est faite une seule fois.

## II.4.2 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

- **Objectif** : comparer les spectres IR d'un MIDND brut et usagé afin de mettre en évidence l'apparition/disparition de bandes d'absorption spécifiques et identifiables à des molécules ou composés consécutifs au contact des mâchefers avec le biogaz (e.g. composés soufrés retenus, COV, ...).
- **Echantillons** : MIDND  $A_2$  et  $E_2$  bruts et MIDND  $A_2$  usagés.

Cette technique est souvent présentée comme un outil pour la caractérisation de déchets tels que les biodéchets, le compost, les déchets ménagers, les boues de station d'épuration et les mâchefers. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Un faisceau infrarouge monochromatique focalisé sur l'échantillon pourra transmettre son énergie à toute liaison chimique dont la fréquence de vibration est identique à la fréquence de l'onde électromagnétique. Chaque liaison possède différents modes vibrationnels associés à une fréquence caractéristique. Les modes de vibration les plus détectables sont les élongations symétrique et asymétrique ( $\nu$ ), et la déformation angulaire dans le plan ( $\delta$ ). Ainsi, l'analyse des radiations absorbées permet d'identifier différents types de liaisons et de groupements fonctionnels présents dans l'échantillon (e.g. O-H, S-O, Si-O, ...).

Les analyses FTIR ont été réalisées à l'IRME (Québec) à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Bruker Optics Tensor 27*). Les spectres ont été obtenus, sous azote, avec 128 scans à une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Pour obtenir des spectres d'absorption corrects, il est nécessaire de diluer l'échantillon avec du bromure de potassium (KBr) pur et sec. Les échantillons, préalablement microbroyés (10 à 50  $\mu\text{m}$ ), étaient dilués à 15 % avec du KBr en poudre (qui n'influence pas le spectre infrarouge dans le domaine utilisé).

L'interprétation des spectres d'absorption IR obtenus consiste à identifier la présence de bandes d'absorption caractéristiques de groupements fonctionnels en se reportant à des tables de référence

listant les domaines de fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) où elles apparaissent (Cf. Annexe 5). Une approche qualitative et comparative des spectres IR a été privilégiée plutôt qu'une identification fine des bandes d'absorption. A noter que le soufre élémentaire ( $\text{S}^0$ ) ne peut pas être identifié par FTIR.

Une quantité d'environ 200 g d'échantillon a été utilisée pour ces analyses. La mesure a été faite une seule fois.

### II.4.3 Microscope optique

- **Objectif** : compléter l'identification morphologique (enrobages, taille, hétérogénéité) et minéralogique (phases vitreuses, phases métalliques, ...) des différents MIDND bruts, les comparer entre eux.

*Localiser visuellement les phases potentiellement réactives avec  $\text{H}_2\text{S}$ .*

- **Echantillons** : tous les MIDND bruts.

Les observations au microscope optique ont été réalisées à l'IRME (Québec) à l'aide d'un microscope à lumière réfléchi Zeiss Axio Imager.M2m muni d'une caméra numérique de haute résolution (Zeiss AxioCam MRc 5). La préparation des échantillons pour les observations au microscope optique et électronique a nécessité leur montage en **section polies** (Cf. Figure 32). Cette préparation consiste à mélanger l'échantillon avec une résine Epoxy mélangée à un durcisseur. Les échantillons subissent ensuite 6 étapes de polissage avec des grains de plus en plus fins. Les trois dernières étapes de polissage se font avec des suspensions diamantées (9, 3 et 1  $\mu\text{m}$ ).

Les images obtenues par microscope optique à lumière réfléchi permettent de différencier, par contraste, différents types de composés dans un matériau et dans une même particule (e.g. les composés vitreux des composés métalliques dans les MIDND). Un exemple d'image est illustré par la Figure 30. Ensuite, les particules identifiées peuvent être observées au microscope électronique à balayage avec microanalyse X (§II.4.4).

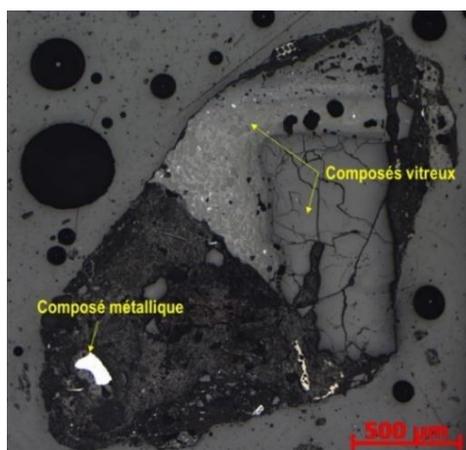


Figure 30. Exemple d'image obtenue par microscope optique à lumière réfléchi.

Une quantité d'environ 200 g d'échantillon a été utilisée pour les observations au microscope optique et les analyses MEB-EDS. Une section polie par échantillon de MIDND a été préparée.

#### II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microanalyse X (EDS)

- **Objectif** : obtenir une « image » très fine des MIDND bruts et usagés afin d'approfondir leurs caractéristiques texturales (porosité, surface) et leurs « cartographies » chimiques. Obtenir des informations sur la distribution spécifique du soufre retenu dans les MIDND usagés (cartographie du polluant/adsorbat). Identifier s'il s'agit d'un phénomène de surface ou au sein de la porosité (ou les 2). Déterminer de manière complémentaire la spéciation du soufre retenu (soufre natif, sulfates, sulfures ...) dans le solide afin de compléter/valider les mécanismes réactionnels.
- **Echantillons** : MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qualitative qui permet l'obtention d'images en 2 dimensions fournissant des indications sur le relief avec des résolutions de l'ordre du nm. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (appelés électrons primaires), lesquels sont générés sous vide par un canon électronique par effet de champ (0,5 et 30 kV). Un système de lentilles électromagnétiques permet la mise en forme du faisceau incident (focalisation, collimation, etc.). Des interactions entre les électrons incidents et la surface des échantillons génèrent des signaux provenant de la surface des échantillons. Les électrons provenant de la surface vont être collectés pour reconstruire pixel par pixel l'image dont les niveaux de gris correspondent à l'intensité détectée. La quantité d'électrons émise peut dépendre de la topographie de la surface de l'échantillon mais aussi de sa composition. Les images à partir d'électrons secondaires donnent la topographie de l'échantillon ; les images à partir d'électrons rétrodiffusés, des informations sur la variabilité qualitative de l'échantillon.

Lorsque le microscope est couplé à un détecteur de photon X, il permet l'analyse élémentaire de la surface par la technique EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). Lors de l'émission d'un électron secondaire par l'échantillon, l'atome ayant subi l'ionisation se retrouve excité. La relaxation de cet atome pour retourner au niveau fondamental se traduit par l'émission soit de photons X, soit d'électrons Auger (en keV), caractéristique de l'atome.

Ainsi, le couplage avec EDS permet des informations qualitatives et quantitatives de la composition élémentaire de la surface de l'échantillon. Il est possible de travailler en pointé (analyse d'un volume de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^3$ ) ou en cartographie (analyse de la totalité de la surface de l'image par balayage et collection pixel par pixel des photons X). Nous avons travaillé en pointé. Les résultats se présentent sous la forme des spectres élémentaires comme celui de la Figure 31. D'après la fiche technique de l'appareillage, la résolution de l'analyse chimique serait de 0,01 % massique.

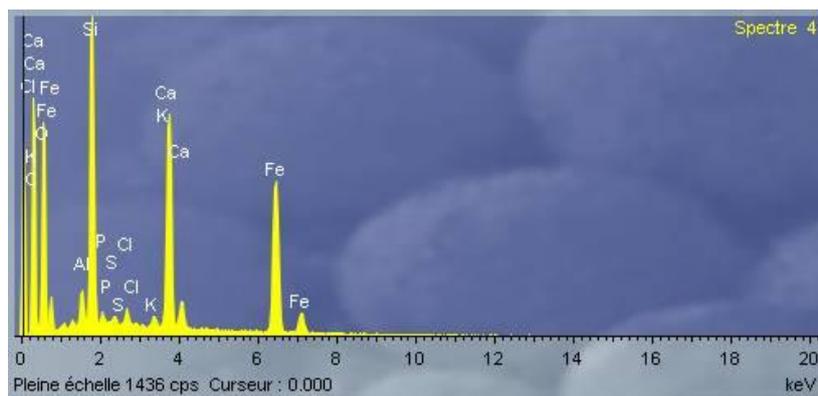


Figure 31. Exemple d'un spectre (en pointé) obtenu par MEB-EDS.

Les analyses MEB-EDS ont été réalisées à l'IRME (Québec) à l'aide d'un microscope SEM (*Hitachi S-3500N*) avec système de microanalyse EDS (*Silicon Drift Detector X-Max 20 mm<sup>2</sup> Oxford*). Le logiciel de traitement des spectres est *INCA 450 Energy*. Les conditions opératoires choisies étaient : énergie de 20 keV, Intensité  $\approx 100 \mu\text{A}$ , distance de travail = 10 mm.

Les échantillons ont été observés « tels quels », sous forme de **poudres**, mais également sous forme de **sections polies** (§II.4.3) (Figure 32). Dans tous les cas, les échantillons doivent être conducteurs afin d'obtenir une image de bonne qualité. S'ils ne le sont pas, des accumulations de charges se produisent à la surface de l'échantillon et des effets de charge apparaissent sur l'image (surbrillance). Pour pallier ce problème, les échantillons (poudres) sont métallisés avec du noir de carbone (appareil *Emitech K450X*).

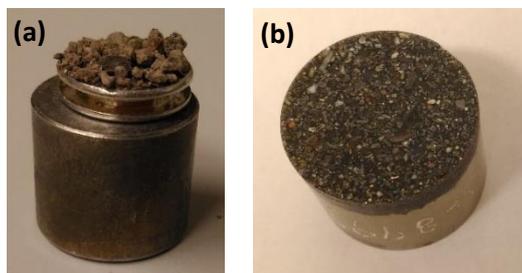


Figure 32. Préparation d'un échantillon de mâchefer sous forme de poudre (a) et de section polie (b) pour les observations au microscope optique et électronique.

#### II.4.5 Diffraction des rayons X (DRX)

– **Objectif** : comparer les diffractogrammes d'un MIDND brut et usagé afin d'identifier l'apparition/disparition de pics de diffraction pouvant être liés à des espèces soufrées dans la phase cristalline (spéciation du soufre).

Identifier les espèces minérales cristallisées présentes dans les MIDND bruts et leur degré de cristallinité. Interpréter les éventuelles évolutions des matériaux après contact avec le biogaz.

– **Echantillons** : MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés.

La DRX consiste à irradier un échantillon solide (préalablement microbroyé à 10-50  $\mu\text{m}$ ) avec un faisceau de rayons X, de longueur d'onde ( $\lambda$ ) fixée, sous un angle d'incidence ( $\theta$ ) variable. Le faisceau de rayons X est diffracté par les plans réticulaires des cristaux, selon des angles  $2\theta$  (par rapport au rayonnement incident), dépendants de leurs distances interréticulaires ( $d$ ) et de la longueur d'onde du faisceau incident. Chaque phase cristalline est caractérisée par des distances interréticulaires propres,

et donc par un ensemble caractéristique de maxima d'intensité diffractée (pics de diffraction) en fonction de  $2\theta$ , qui constitue sa signature. Chaque espèce minérale cristallisée a un diffractogramme unique. L'identification des phases cristallines présentes dans une matrice est alors possible en comparant son diffractogramme avec ceux de toutes les phases cristallines connues (base de données de référence).

Une partie des analyses a été faite à l'IRME et une autre à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) à Villeurbanne. Dans les deux cas, le même appareil a été utilisé, un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre. Les mesures ont été effectuées pour des angles ( $2\theta$ ) compris entre 4 et 70° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 4 s. Les diffractogrammes ont été exploités par le logiciel *DIFFRAC.EVA* (version v4.1.1, *Brunker*). La base de données utilisée pour la recherche des espèces minérales est la *Powder Diffraction File* (PDF-4 2016) distribuée par l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Cette base de données contient plus de 170 000 fiches de référence. Une quantification (estimative) permet de donner un ordre de grandeur des proportions (% massiques) des espèces minérales majoritaires dans un échantillon par la méthode RIR (*Reference Intensity Ratio*) proposée par le logiciel, laquelle utilise les valeurs  $I/I_{cor}$  spécifiées dans la base de données PDF-4 pour chaque espèce minérale identifiée. Une estimation du degré de cristallinité de l'échantillon peut également être réalisée.

Une quantité d'environ 200 g d'échantillon a été séparée (après quartage) pour ces analyses. La mesure a été faite une seule fois.

#### II.4.6 Sorption dynamique de la vapeur d'eau (DVS)

- **Objectif** : déterminer les isothermes d'adsorption et désorption de l'eau (vapeur) par les MIDND pour connaître le type d'adsorption (monomoléculaire, monocouche, en surface), le type de porosité du solide (non poreux, macroporeux, microporeux), et quantifier les pourcentages d'eau liées sous différentes « formes ». Tous ces aspects peuvent avoir une influence sur les mécanismes réactionnels.
- **Echantillons** : MIDND  $A_2$  et  $E_2$  bruts et MIDND  $A_2$  usagés.

La sorption dynamique de la vapeur d'eau (*Dynamic vapour sorption*, DVS) est une technique pour étudier l'interaction de la vapeur d'eau avec des solides. Elle est très appliquée dans le cas de produits pharmaceutiques et alimentaires (bonbons, pâtes, farines,..) pour étudier l'impact de l'eau, au sens hygrométrique, sur leur stabilité (biologique, physicochimique) lors d'un stockage/conditionnement. Cette technique relativement simple, permet d'obtenir beaucoup d'informations sur les caractéristiques texturales d'un matériau (comme la porosité, la surface spécifique ou le contenu d'amorphes) et aussi sur les types d'interactions entre l'eau et la surface du solide [García-Bernet et al., 2011; Popescu et al., 2015; Vaxelaire and Cézac, 2004].

Le principe de la DVS consiste à mesurer la quantité d'eau adsorbée et désorbée par un matériau solide lorsqu'il est en contact avec de la vapeur d'eau à différentes pressions relatives ( $P/P_0$ )<sup>50</sup>, entre 0 et 0,9, et à température constante (25 °C). L'échantillon (< 100 mg) est introduit dans un creuset (en

---

<sup>50</sup> Dans le cas de la vapeur d'eau, la pression relative  $P/P_0$  en pourcentage est équivalente à l'humidité relative du gaz (%) à la température de l'essai. On parlera donc parfois d'humidité relative (HR).

aluminium) et posé sur une nacelle reliée à une balance. Il est séché avant le démarrage du test DVS. La vapeur d'eau est générée, à température, pression et débit contrôlés, par le mélange d'un gaz vecteur (souvent N<sub>2</sub>) sec avec un gaz vecteur saturé. Les gains et pertes de masse (eau) sont mesurés par une microbalance (*SMS UltraBalance*). La pression relative de la vapeur d'eau est augmentée progressivement selon un pas de temps défini. La vitesse de la variation de masse de l'échantillon ( $dm/dt$ ) est mesurée pour suivre l'évolution de l'équilibre thermodynamique (pour chaque pression relative). Lorsque cette vitesse est (quasiment) nulle, la pression relative est modifiée au pas suivant (voir exemple sur la Figure 33).

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'École Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (CPE) à Villeurbanne. L'appareil utilisé était un analyseur automatique de sorption gravimétrique *multi-vapeur DVS Advantage Elevated Temperature* (ET). Les conditions d'analyse sont résumées dans le Tableau 15 :

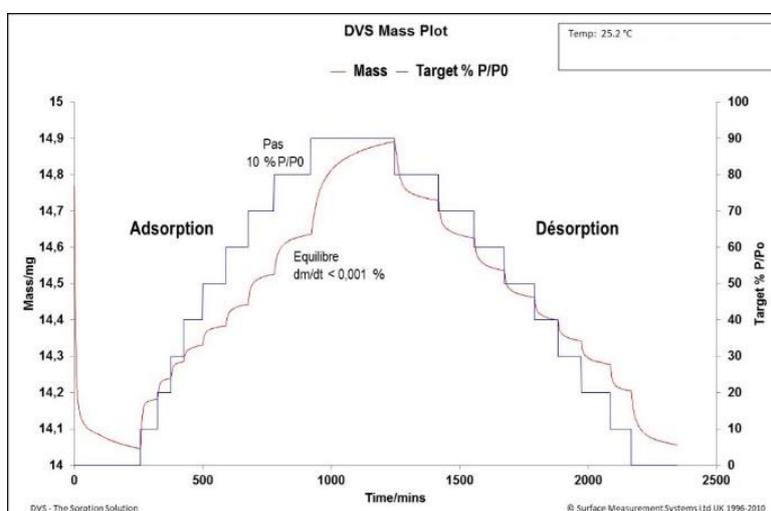


Figure 33. Exemple de la cinétique de sorption et désorption de la vapeur d'eau d'un échantillon, entre 0 et 90 % (P/P0) avec un pas de 10 % et une condition à l'équilibre  $dm/dt < 0,001$  %.

Tableau 15. Conditions opératoires des analyses DVS réalisées.

<b>Masse échantillon (mg) :</b>	≈ 20 mg
<b>Gaz vecteur :</b>	azote
<b>Température (°C) :</b>	25
<b>Gamme P/P0 (%) :</b>	0-90
<b>Pas (%) :</b>	10
<b><math>dm/dt</math> (%) limite :</b>	0,001
<b>Séchage de l'échantillon :</b>	oui

Une quantité d'environ 100 g d'échantillon a été séparée (après quartage) et microbroyée pour ces analyses. La mesure a été faite une seule fois.

### III. Site expérimental : plateforme de valorisation d'une ISDND

---

La quasi-totalité des essais a été réalisée sur la plateforme de valorisation du biogaz issu d'une installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) située dans la région Centre-Est.

*Nota : La description générale du site et les données chiffrées correspondent au fonctionnement du site jusqu'à fin 2016. Des travaux de modernisation et d'agrandissement de la plateforme de valorisation sont menés depuis fin 2016 et devraient être terminés courant 2017.*

#### III.1 Généralités

Le site ISDND a été ouvert en 1972 et comprend actuellement<sup>51</sup> une surface de 71 hectares, avec une capacité de 300000 tonnes de déchets par an. Il accueille essentiellement des déchets non dangereux issus des activités économiques (DNDAE), anciennement dénommés déchets industriels banal (DIB). Les DNDAE correspondent à l'ensemble des déchets non inertes et non dangereux générés par les entreprises, industriels, commerçants, artisans et prestataires de services ; ferrailles, métaux non ferreux, papiers-cartons, verres, textiles, bois, plastiques, etc. A noter que la plupart de ces matériaux sont maintenant généralement triés à la source et valorisés. Ce centre de stockage n'est pas autorisé à enfouir des déchets fermentescibles (présents dans les ordures ménagères).

Le site est composé de 5 casiers d'enfouissement (divisés en alvéoles) d'une surface voisine de 5000 m<sup>2</sup> chacune. Le biogaz généré par la dégradation anaérobie des déchets provient de 3 zones exploitées de 1990 à actuellement. Il est récupéré et valorisé depuis l'année 2000. Le gaz est capté (aspiration) par un réseau de 120 puits en PE<sup>52</sup> et acheminé vers la plateforme de valorisation où une partie est transformée en électricité. Jusqu'en 2016, environ 8000 MWh/an étaient produits, ce qui correspondait à la consommation de 1550 foyers. L'agrandissement de la plateforme de valorisation du biogaz devrait permettre de multiplier par 3 cette production d'énergie. Le site dispose de torchères de sécurité, utilisées pour brûler le solde de biogaz en cas de surproduction ou lors des opérations de maintenance de la plateforme de valorisation.

Les lixiviats sont récupérés dans le fond des casiers et dirigés par pompage vers l'installation de traitement de lixiviats in situ (3 tonnes/h de lixiviats traités). Celle-ci dispose d'un traitement par évaporation à 120-140 °C. L'eau est évaporée, la fumée est filtrée, et les résidus solides restants (1 % de la masse entrante) sont récupérés après séchage dans des big-bags et envoyés en traitement/élimination. Une partie du biogaz capté est utilisé comme source d'énergie pour faire fonctionner le procédé. A noter également que ce système de traitement utilisant l'énergie de combustion du biogaz est en cours de remplacement et conduira à l'utilisation de l'énergie de cogénération provenant des moteurs.

---

<sup>51</sup> Au moment des travaux de thèse (2014-2017).

<sup>52</sup> PE : polyéthylène.

Les eaux de ruissellement (eaux de pluie qui n'ont pas été en contact avec les déchets) sont récupérées dans des bassins étanches. Après vérification de leur qualité, elles sont rejetées dans des zones d'infiltration. La Figure 34 montre une vue générale de l'ISDND.

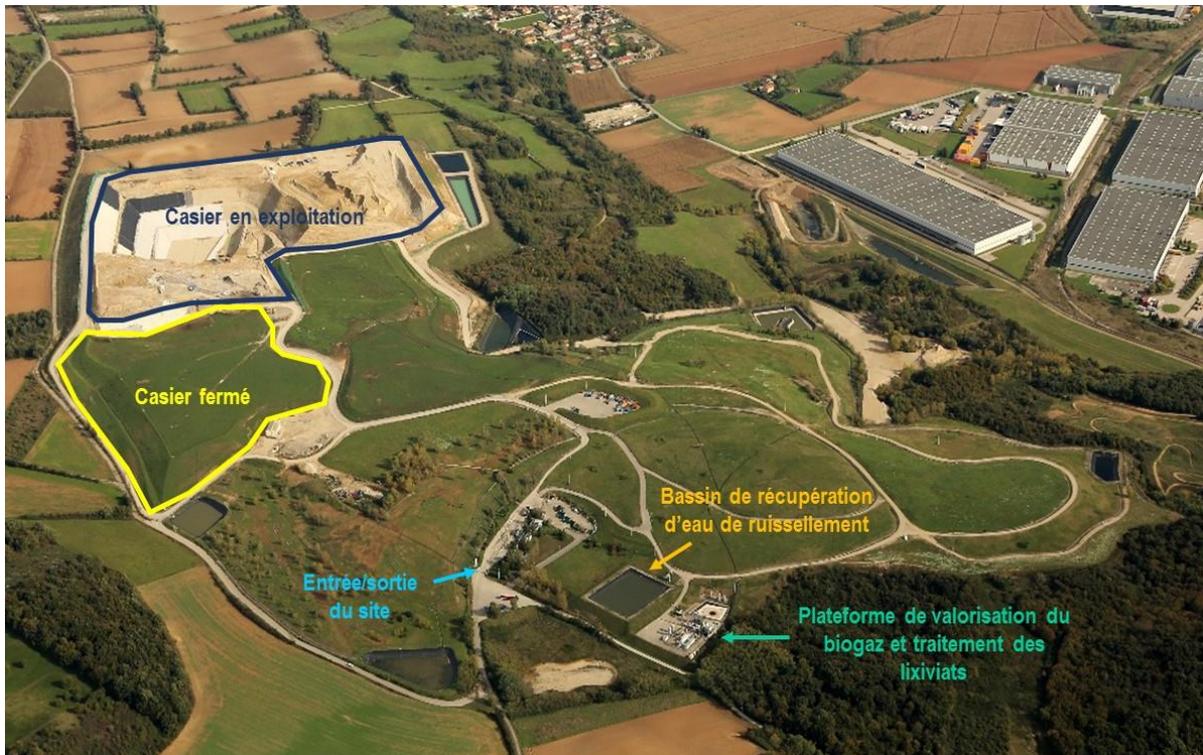


Figure 34. Vue générale de l'ISDND où la plateforme expérimentale a été installée (image prise en 2015).

## III.2 Valorisation énergétique du biogaz produit

*Nota :* les données qui suivent sont celles qui étaient valides pendant la majeure partie du travail expérimental sur le site (jusqu'à fin 2016).

### III.2.1 Qualité du biogaz

La « qualité » du biogaz est différente selon le casier d'origine (ancienneté et nature de déchets enfouis). Le site dispose d'un système de captage (puits, conduites, vannes) réglable selon la quantité de méthane. Au moment de la thèse, l'ensemble du biogaz était utilisé pour la production d'électricité par l'intermédiaire d'1 moteur à gaz et pour le traitement des lixiviats par un procédé d'évapoconcentration. Des mélanges des biogaz provenant des différentes zones du centre d'enfouissement technique et dérivations vers les 2 utilisations peuvent avoir lieu à certains moments, avec, entre autres, comme conséquence une variation de la teneur en H<sub>2</sub>S.

Depuis 2016, ce fonctionnement est en cours de modification en raison de la volonté de valoriser la quasi-totalité du biogaz produit avec 3 moteurs à gaz avec récupération de chaleur.

### III.2.2 Traitements du biogaz

Au total, environ 1900 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz sont captés (depuis les différentes alvéoles) et dirigés vers la plateforme de valorisation de biogaz et traitement des lixiviats : environ 600 Nm<sup>3</sup>/h sont utilisés pour

la production d'électricité, le reste est utilisé pour l'évaporation des lixiviats et le système d'anti panache. Un moteur d'1 MWe<sup>53</sup> est installé et relié à un transformateur. L'électricité produite est vendue au réseau EDF. Le biogaz utilisé pour la production d'électricité passe par une série de traitements avant d'entrer dans le moteur, car tel quel il n'est pas valorisable (Figure 35). Une vue générale de la plateforme de valorisation du biogaz est illustré par la Figure 36.

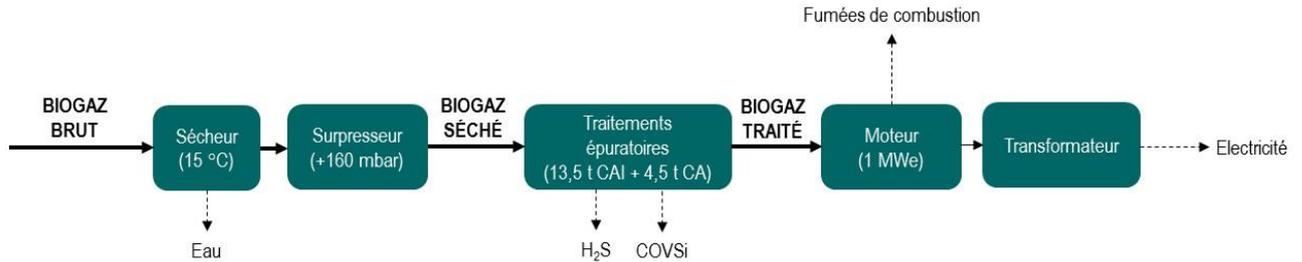


Figure 35. Schéma des traitements subis par le biogaz d'ISDND pour le rendre valorisable [légende : CA (charbon actif) ; CAI (charbon actif imprégné)].

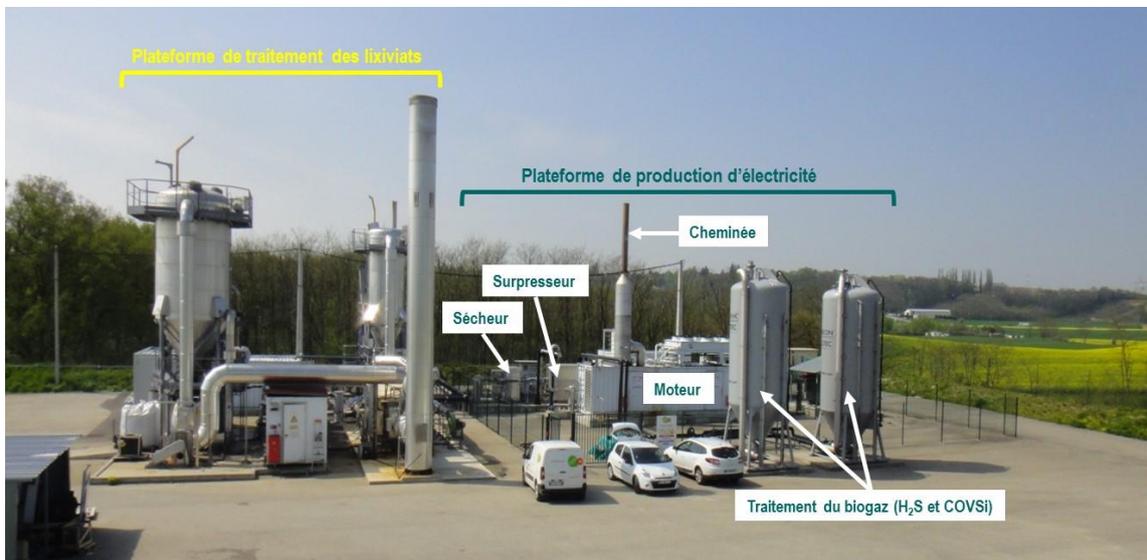


Figure 36. Plateforme de valorisation du biogaz à côté de l'unité de traitement des lixiviats de l'ISDND (image prise en 2015).

Le biogaz est saturé en eau (à la température ambiante) en sortie des alvéoles. A l'arrivée sur la plateforme, sa pression relative est de l'ordre de -40 mbar. Une partie de l'eau est éliminée par un sécheur, par refroidissement à un point de rosée de 4 °C (théoriquement). Ensuite, le biogaz passe par un surpresseur qui le compresse à +160 mbar, afin de surmonter les pertes de charges associées au procédé de traitement (d'environ 50 mbar). En sortie du surpresseur la température du biogaz est d'environ 15 °C. Le biogaz généré par cette ISDND est principalement chargé en H<sub>2</sub>S, COVSi et COV ; un système d'épuration de ces composés est donc nécessaire. H<sub>2</sub>S (et d'autres composés soufrés) est éliminé par un traitement avec du charbon actif imprégné (CAI) ; les COVSi (et COV) sont éliminés par du charbon actif (CA). Les adsorbants se trouvent dans deux réacteurs de 9 tonnes de capacité (utile) en série, l'un est rempli complètement par du CAI et l'autre avec 50 % de CAI et 50 % de CA « standard ».

<sup>53</sup> MWe (mégawatt électrique) : puissance produite sous forme électrique.

### III.3 Caractéristiques du biogaz utilisé pour les essais

Le biogaz utilisé pour la majorité des essais est le **biogaz séché non traité**. Un point de prélèvement équipé d'une vanne a été installé sur une partie de canalisation située après le sécheur, entre le surpresseur et l'entrée du premier réacteur de traitement épuratoire du biogaz. Un tuyau en polypropylène a été installé pour amener le gaz jusqu'à l'unité pilote.

#### III.3.1 Composition du biogaz pendant la période d'essais

Une fourchette de la composition moyenne du biogaz issu de l'ISDND est fournie dans le Tableau 16, de même pour les températures extrêmes du gaz. Cette composition est issue d'analyses réalisées sur le biogaz séché non traité de manière ponctuelle (COVSi) ou en continu, pendant des périodes longues de plusieurs mois, entre les années 2014 et 2016. Les techniques analytiques de suivi sont précisées dans le §IV.2.3

Tableau 16. Composition et température du biogaz séché (fourchette de valeurs) pendant la période de la thèse (2014-2016).

	Composition du biogaz
CH <sub>4</sub> (%v)	35-47
CO <sub>2</sub> (%v)	20-39
O <sub>2</sub> (%v)	1,5-6
H <sub>2</sub> O (%v)	0,4-3,5
H <sub>2</sub> S (ppmv)	500-3000
COVSi (mg Si <sub>total</sub> /m <sup>3</sup> )	19-34
Température (°C)	7-40

#### III.3.2 Variabilité du biogaz

Le suivi analytique *in situ* pendant de longues périodes et en continu nous a permis de noter la forte variabilité de la composition du biogaz, notamment pour H<sub>2</sub>S (des teneurs très fortes, de plus de 6000 ppmv, ont été détectées ponctuellement). Cette variabilité est essentiellement due à des phénomènes intrinsèques à la « respiration » du centre d'enfouissement technique, aux aléas climatiques (température, pression, périodes sèches ou pluvieuses) ou à des actions menées pour l'exploitation du site et la gestion du biogaz. Voici un exemple du suivi de la composition du biogaz sur une période de 52 jours (entre octobre et décembre 2014<sup>54</sup>) : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (Figure 37) et H<sub>2</sub>S (Figure 38).

<sup>54</sup> Période correspondant aux expérimentations à petite échelle du traitement de biogaz avec MIDND.

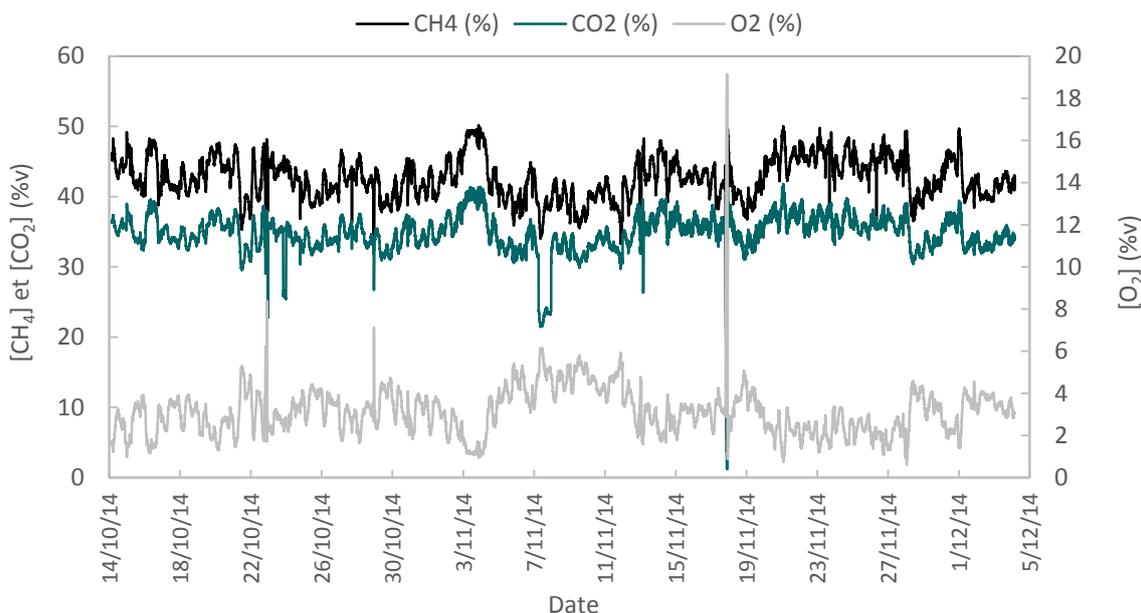


Figure 37. Teneur de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  dans le biogaz séché non traité (période Octobre-Décembre 2014). Mesures en continu.

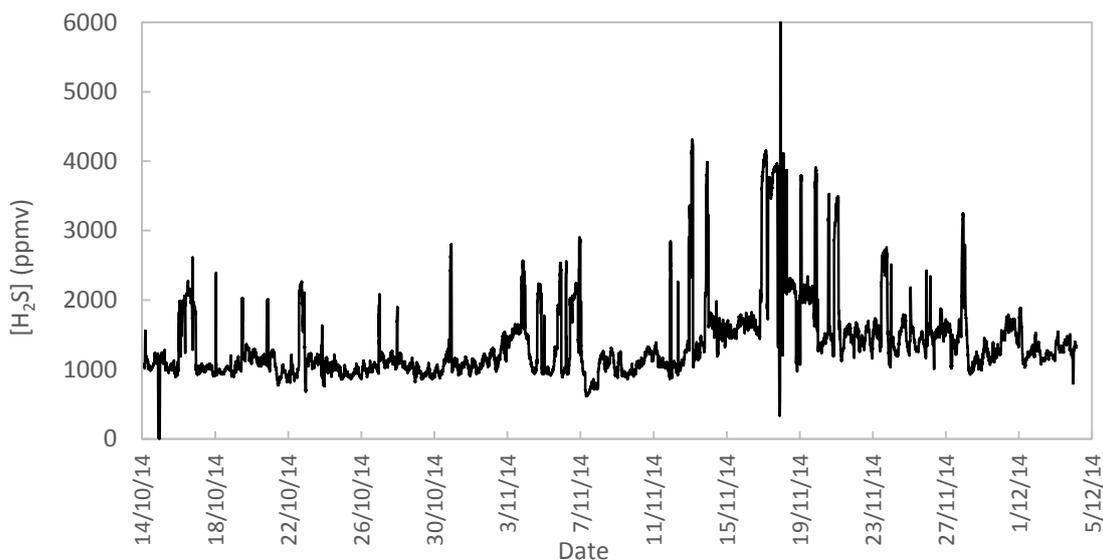


Figure 38. Teneur d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz séché non traité (période Octobre-Décembre 2014). Mesure en continu.

Les concentrations élevées d' $\text{O}_2$  (i.e. le 18/11/14) correspondent à des arrêts du moteur à gaz. À ce moment, le biogaz provenant du centre d'enfouissement technique est dérivé vers les torchères, il n'y a donc pas de biogaz allant vers la plateforme de valorisation.

Concernant la teneur en eau et la température du biogaz séché, elles dépendent de la température ambiante et de l'efficacité du sécheur. Des cycles jour-nuit sont identifiés par le suivi du biogaz pendant plusieurs périodes.

La Figure 39 montre un exemple du suivi pendant 5 jours (automne 2014) de la teneur en eau (%v), la température et l'humidité relative (HR) du biogaz séché non traité<sup>55</sup>.

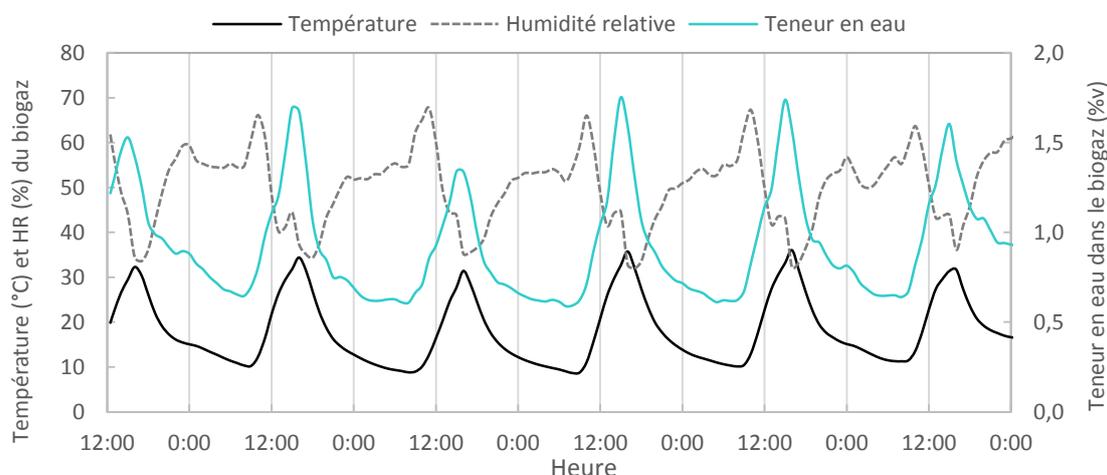


Figure 39. Teneur en eau (en %v), température et humidité relative (HR) du biogaz séché non traité (automne 2014, 5 jours). Mesures en continu.

Pendant la journée, quand il fait plus chaud, le biogaz contient plus d'eau (voir diagramme de Mollier de l'air dans Annexe 6). En conséquence, l'humidité relative du biogaz fluctue aussi. Si nous constatons de telles variations après le sécheur qui est censé réguler l'humidité du biogaz (point de rosée théorique à 4 °C), c'est que celui-ci n'a pas la capacité suffisante pour traiter le biogaz chaud et saturé en eau pendant les périodes les plus chaudes.

## IV. Mise en œuvre des expérimentations sur site

Dans ce paragraphe sont décrits les dispositifs d'expérimentation utilisés de manière systématique pour les tests terrain de traitement de biogaz par des MIDND (à petite et moyenne échelle). Dans un premier temps, l'installation expérimentale, les réacteurs utilisés pour les deux échelles et les instruments de mesure et de suivi sont présentés.

### IV.1 Généralités

Un cabanon a été construit pour abriter les éléments principaux du dispositif expérimental utilisé pour les essais terrain, indiqués dans la Figure 40. Un appareil de climatisation réversible a été utilisé pour protéger les instruments analytiques des températures extrêmes (spécialement l'analyseur de biogaz, Cf. Tableau 17).

<sup>55</sup> La mesure de la température est réalisée dans la conduite de biogaz séché qui alimente les réacteurs d'expérimentation à petite échelle du traitement de biogaz avec MIDND, lesquels se trouvent dans une enceinte climatisée.

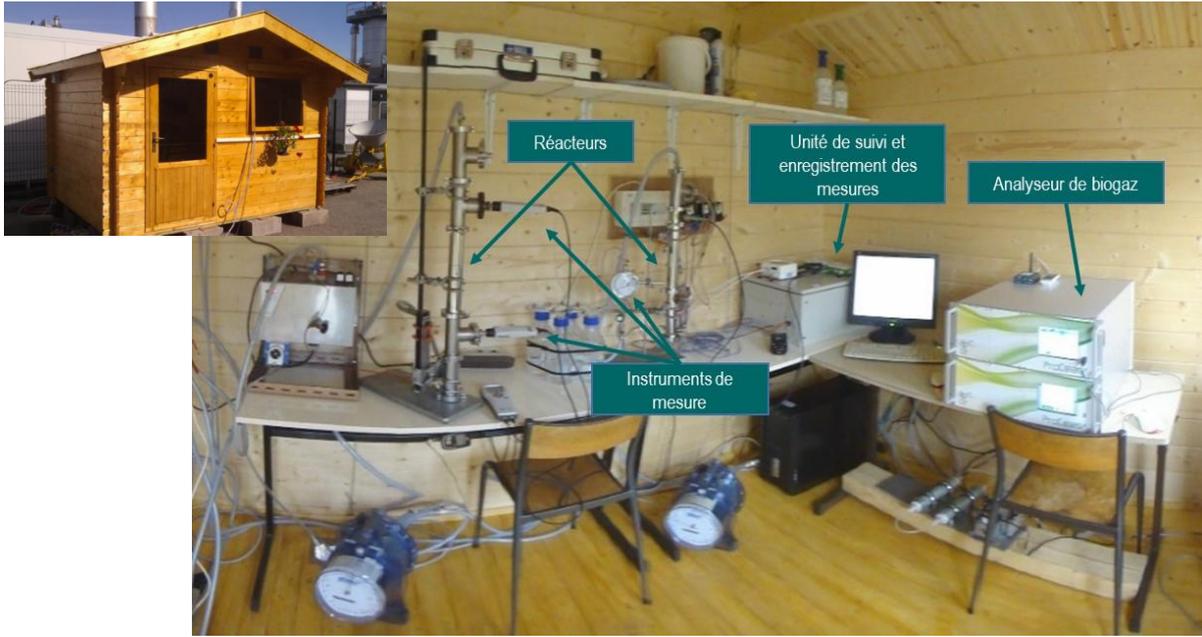


Figure 40. Installation pilote sur la plateforme de valorisation de biogaz. Eléments principaux du dispositif expérimental.

## IV.2 Description des éléments du dispositif expérimental

Deux réacteurs identiques ont été mis en œuvre pour réaliser deux essais simultanément. La Figure 41 schématise le dispositif expérimental. Le réacteur, les instruments de mesure et le système de suivi et d'acquisition des données sont détaillés par la suite.

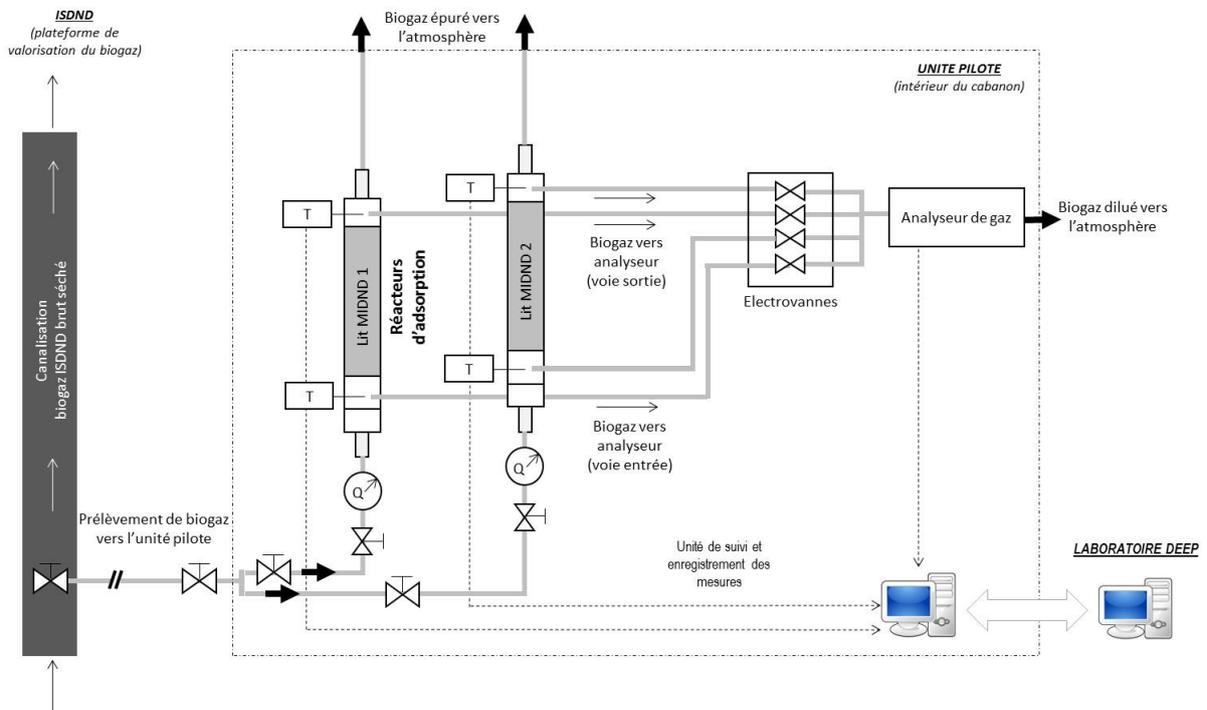


Figure 41. Schéma du dispositif expérimental des essais terrain. Q : mesure du débit de biogaz en entrée du réacteur ; T : mesure de la température du biogaz en entrée et sortie du réacteur.

Pour le suivi de la composition du biogaz amont/aval ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), un système d'électrovannes a été utilisé, installé et programmé (ordre et temps d'ouverture) afin d'analyser avec le même analyseur le biogaz en entrée des réacteurs (pendant 20 min), et en sortie des réacteurs 1 et 2 (pendant 20 min). Ainsi, sur un cycle d'1 h, nous avons le suivi (amont/aval) des deux réacteurs.

### IV.2.1 Réacteurs d'adsorption

Le réacteur d'adsorption utilisé pour tous les essais est de type lit fixe. Il consiste en une colonne (cylindre vertical) contenant le lit de mâchefers, lequel repose sur une grille. La circulation du biogaz est réalisée en flux ascendant au travers du lit adsorbant, comme dans les réacteurs d'adsorption industriels pour l'épuration d' $\text{H}_2\text{S}$  (silos verticaux et flux ascendant). La hauteur de lit, la masse volumique apparente de l'adsorbant et le diamètre de la colonne déterminent la quantité d'adsorbant dans le réacteur.

- **Réacteur utilisé pour les essais à petite échelle**

Dans le cas des essais à petite échelle, nous avons utilisé une colonne en acier inoxydable (*Pneurop*) (Figure 42a), résistante à la corrosion d' $\text{H}_2\text{S}$ , de **4 cm de diamètre interne** et **24,5 cm de hauteur**. Des éléments intermédiaires ont été prévus en amont et aval de la colonne pour permettre l'installation des sondes de mesure et les piquages pour le prélèvement et l'analyse du biogaz (Figure 42a). Pour assurer l'étanchéité du réacteur, nous avons utilisé des colliers d'étanchéité (*Pneurop*) (Figure 42b). Pour assurer une distribution correcte du gaz, des anneaux *Raschig* et une grille de distribution ont été mis en entrée de colonne.

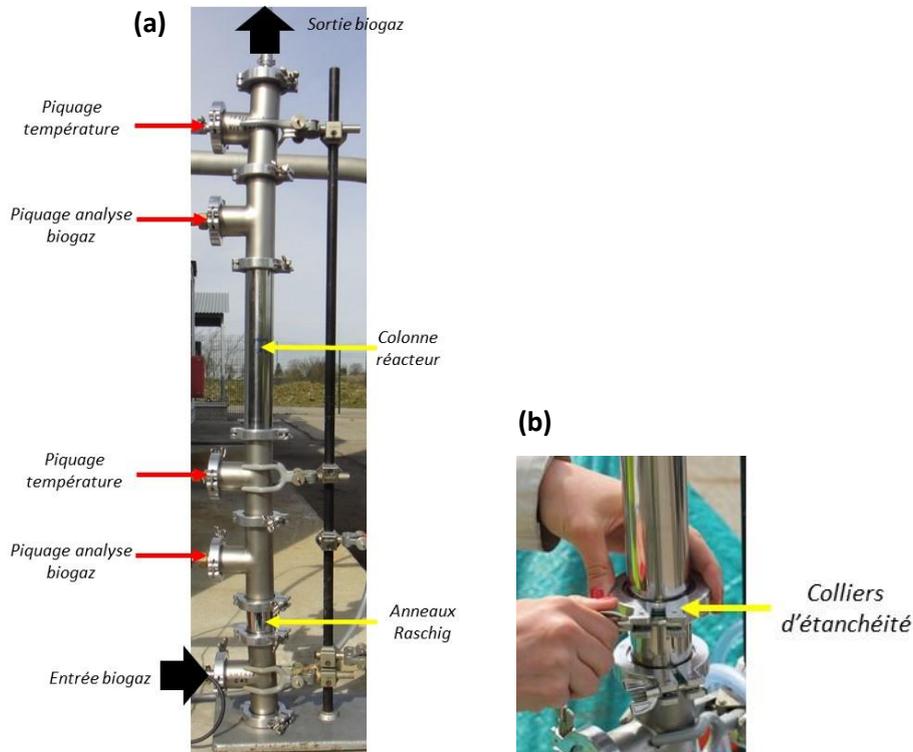


Figure 42. Eléments constitutifs du réacteur d'adsorption pour les essais à petite échelle : (a) piquages, colonne et section de distribution du gaz ; (b) colliers d'étanchéité.

- **Réacteur utilisé pour les essais à moyenne échelle**

Pour les essais à moyenne échelle, un réacteur en PE a été conçu (à partir de conduites de captage biogaz d'une ISDND). Les dimensions étaient les suivantes : **14 cm de diamètre interne** et **97 cm de hauteur**. Dans la partie inférieure du réacteur, une cuve d'eau a été installée pour humidifier le biogaz. Celui-ci est injecté directement dans l'eau via un tuyau équipé d'une grille perforée. Le gaz peut ainsi se saturer en eau à la température du réacteur avant de traverser le lit de mâchefer. Le lit de mâchefer repose sur une grille en PVC recouverte d'un bidim. Un espace entre l'eau et le mâchefer est réservé pour les capteurs. Une grille perforée est placée sur le réservoir d'eau afin d'éviter le contact avec les capteurs. La Figure 43 illustre les réacteurs.

*Nota : Deux prototypes, R(1) et R(2), ont été développés dans la thèse, le second étant une amélioration du premier. La différence principale étant le volume de la cuve d'eau. Seul ce dernier est montré ici.*

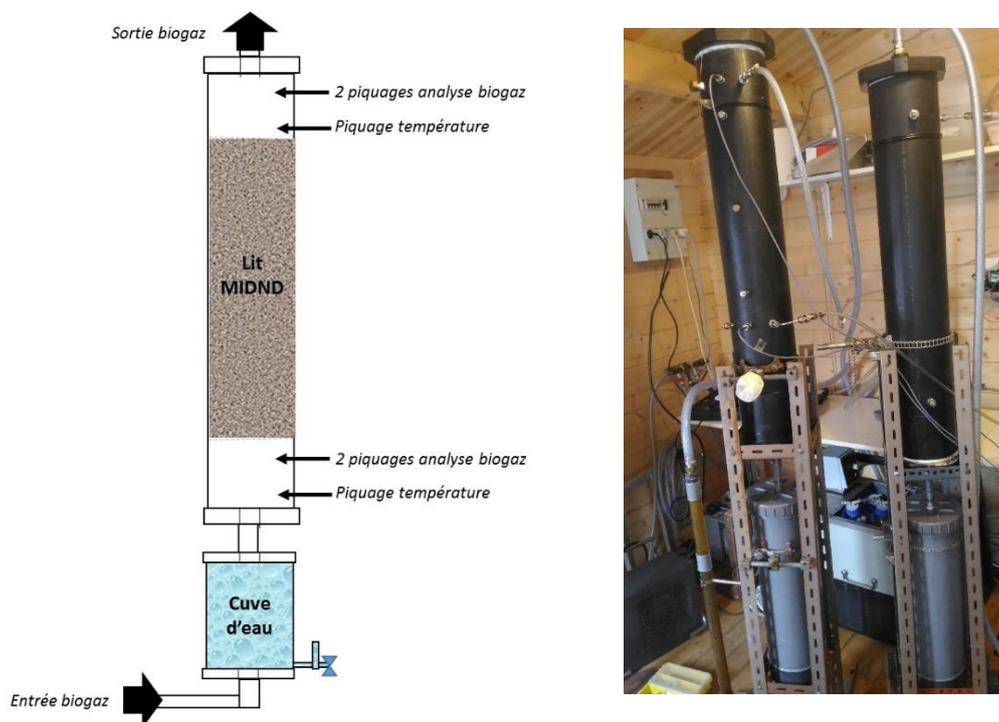


Figure 43. Eléments constitutifs du réacteur d'adsorption pour les essais à moyenne échelle.

## IV.2.2 Instrumentation de suivi paramétriques

Pour tous les essais, plusieurs paramètres ont été mesurés et enregistrés en continu, en amont et en aval des réacteurs. Ces paramètres et les instruments utilisés sont décrits dans ce qui suit.

- **Mesure du débit et de la température**

La mesure précise du débit est très importante pour un calcul « au plus juste » de la capacité d'adsorption des MIDND. Le débit a été mesuré en entrée des réacteurs par des débitmètres à flotteur *Yokogawa model RAKD* (Figure 44a) de deux gammes différentes (en fonction de l'échelle des essais) : 30-330 L/h et 80-800 L/h. Les débitmètres étaient étalonnés pour un biogaz à 50 % CH<sub>4</sub> (masse volumique 1,3 kg/Nm<sup>3</sup>). Cet appareil est équipé de transmetteurs électroniques permettant la connexion et la transmission de la mesure vers une carte d'acquisition.

*Nota :* Le débit moyen (moyenne des mesures pendant la durée de l'essai) a été comparé, en trois occasions, à la valeur de débit calculée à partir d'un compteur volumétrique de biogaz (Ritter Serv'Instrumentation) installé en sortie des réacteurs des essais à petite échelle (Figure 44b). Un écart d'environ 9 % a été observé. Une incertitude relative de 10 % sur la mesure du débit a été ainsi considérée.

La mesure de la température du gaz a été faite à l'aide de thermocouples Pt1000 (KIMO), équipés de transmetteurs électroniques (Figure 44c) permettant la connexion et la transmission des mesures vers la carte d'acquisition. Pour certaines expériences, l'humidité relative du biogaz a été mesurée à l'aide d'un hygromètre portable Vaisala MI70 (Figure 44d).

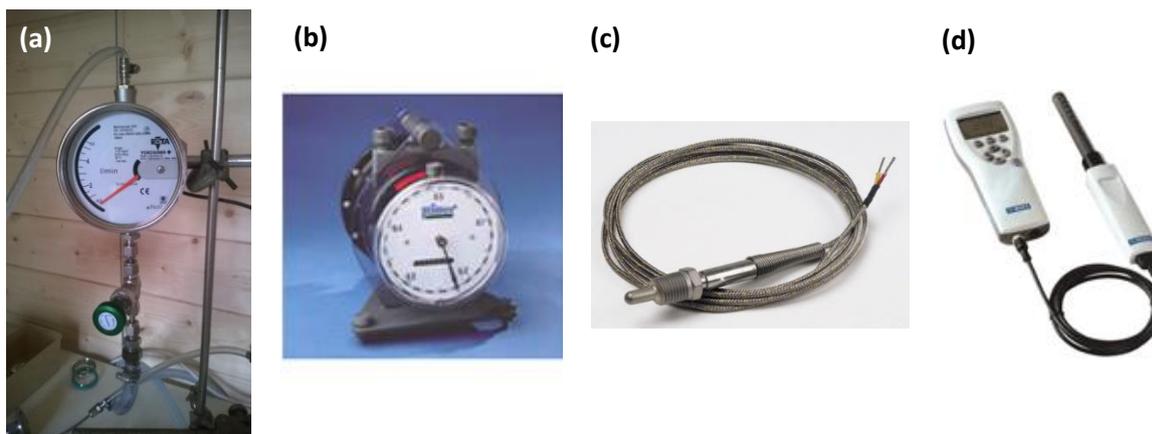


Figure 44. Débitmètre (a), compteur volumétrique de gaz (b), sondes de température (c) et hygromètre (d).

- **Système d'enregistrement et suivi des données**

Les instruments de mesure ont été reliés à une carte d'acquisition (*EasyIO FG-32*) connectée par Modbus sur un ordinateur. Un logiciel a été développé pour l'enregistrement automatique et la surveillance en ligne de tous les paramètres mesurés, via un modem 3G. L'ensemble a permis de suivre à distance le fonctionnement de l'expérience, et, le cas échéant, de détecter un dysfonctionnement. Le pas de temps pour l'enregistrement de chaque paramètre a été fixé à une minute.

### IV.2.3 Techniques d'analyse du biogaz

- **Suivi analytique de la composition du biogaz : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S**

Comme évoqué auparavant, un appareil « original » d'analyse de gaz par spectrométrie laser, le ProCeas<sup>®</sup>, a été choisi dans cette thèse pour le suivi de la composition du biogaz (5 composés). Le ProCeas<sup>®</sup> est un appareil de fabrication française (société AP2E, Aix-en-Provence) conçu pour l'analyse, en continu, de gaz complexes comme le biogaz. La technologie qu'utilise le ProCeas<sup>®</sup> est basée sur un mode de prélèvement à basse pression associé à la spectroscopie laser infra-rouge par amplification résonante d'absorption (*Optical Feedback-Cavity Enhanced Adsorption Spectroscopy*, OF-CEAS). Un schéma de la chaîne d'analyse (de la sonde de prélèvement, à l'analyseur) est présenté sur la Figure 45.

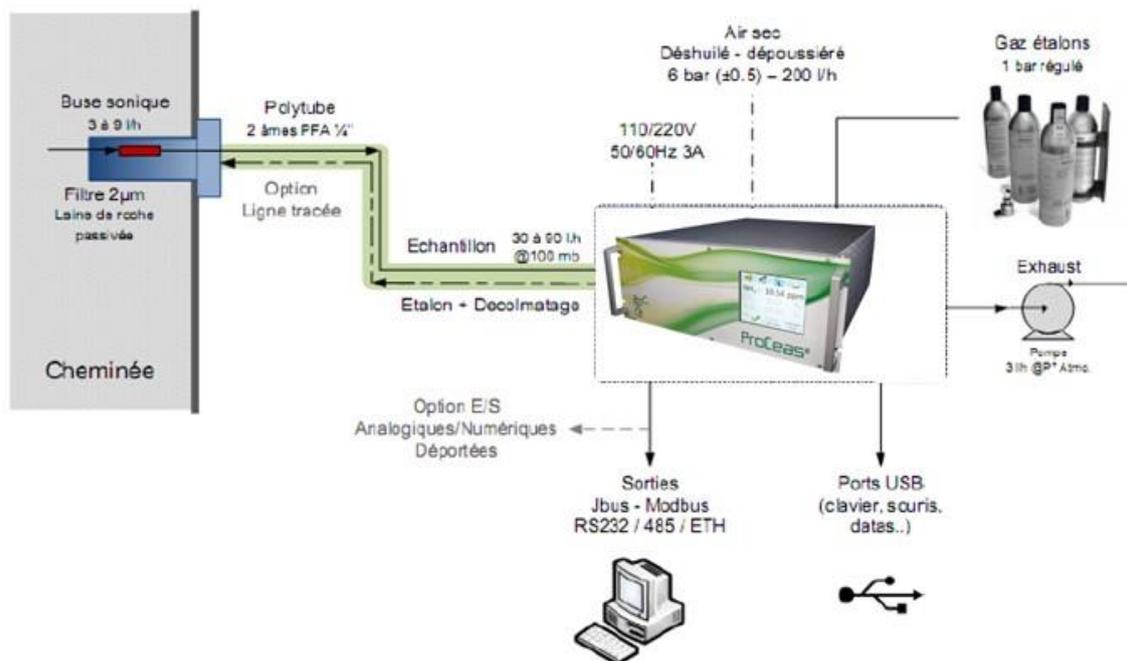


Figure 45. Schéma de la chaîne d'analyse avec le ProCeas® (AP2E<sup>56</sup>).

L'utilisation du ProCeas® permet la mesure en temps réel et en continu (1 mesure/seconde) ; il présente un temps de réponse rapide, une robustesse analytique pour les matrices gazeuses complexes, humides et corrosives. Son utilisation est relativement simple et ne nécessite pas de gaz vecteur, comme la chromatographie par exemple. L'échantillonnage se fait avec un système de prélèvement à basse pression (50-100 mbar), permettant de garder le point de rosée en dessous de la température ambiante, évitant ainsi l'utilisation d'une ligne chauffée. Cette technique est basée sur l'utilisation de buses/cols soniques qui permettent de garder le débit constant dans la ligne tout en augmentant la vitesse pour atteindre la vitesse du son. De plus, l'analyseur peut être étalonné sur une large gamme de concentrations, ce qui est particulièrement utile pour la mesure d'H<sub>2</sub>S dans un biogaz brut et traité, à des teneurs très différentes. Les conditions de fonctionnement du ProCeas® sont décrites dans le Tableau 17.

Tableau 17. Conditions d'échantillonnage et installation du ProCeas (AP2E).

<b>Débit de prélèvement</b>	3 – 9 L/h
<b>Température maximale de l'échantillon</b>	600 °C
<b>Teneur en eau absolue maximale</b>	25 %v
<b>Pression au point de prélèvement</b>	P atmosphérique ± 100 mbar
<b>Plage de températures de fonctionnement</b>	15-35 °C

Le ProCeas® a été configuré préalablement par AP2E selon les exigences et les objectifs analytiques de la thèse : une composition moyenne du biogaz d'ISDND voisine de celle du Tableau 16 (§III.3.1) et le besoin d'analyser en même temps (avec un seul appareil) H<sub>2</sub>S dans le biogaz brut (fortes teneurs) et après traitement (faibles teneurs) par les MIDND. Voici une description de la configuration.

<sup>56</sup> Source : <http://www.ap2e.com/our-gas-analyzers-en/> (29/01/2017).

- **Composés analysés** : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S.
- **Système d'analyse** : une cuve thermostatée avec 2 cavités optiques, chacune associée à une diode laser. La diode laser 1 est réglée pour analyser les molécules d'H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>, et la diode laser 2 les molécules de CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les gammes établies par AP2E selon les spécifications techniques pour les molécules ciblées sont données dans le Tableau 18. L'incertitude relative de la mesure donnée par le fournisseur est de 2 %.
- **Multiplexeur** : possibilité d'analyser alternativement 2 prélèvements en fixant le pas de temps, permettant ainsi des mesures sur le biogaz en entrée et sortie du réacteur.
- **Système de prélèvement** : sondes de prélèvement standards (buse sonique + filtre à particules) avec manchon chauffant et tuyau en PFA de 15 m. Les sondes de prélèvement sont connectées, l'une en entrée du réacteur et l'autre en sortie.

Tableau 18. Gammes de mesure du ProCeas® (configuration de l'appareil utilisé dans la thèse).

Composé	Gamme
CH <sub>4</sub>	0-100 %v
CO <sub>2</sub>	0-50 %v
O <sub>2</sub>	0-20 %v
H <sub>2</sub> O	0-20 %v
H <sub>2</sub> S	0-10000 ppmv

Les mesures enregistrées sont téléchargeables en format « texte » sur une clé USB.

- **Analyse des composés organiques volatils du silicium (COVSi)**

Un système de prélèvement et d'analyse pour déterminer le Si total dans le biogaz (développé et breveté par le laboratoire DEEP) a été utilisé. Il s'agit d'une technique d'analyse ponctuelle. Le prélèvement est fait par absorption des COVSi polaires et peu polaires dans deux solutions différentes. Le biogaz circule à travers 4 flacons remplis avec les deux solutions. Ces dernières sont ensuite analysées (Si) par ICP-OES (technique décrite dans §II.3.2) au laboratoire DEEP. Le volume de biogaz prélevé est d'environ 20 L (débit d'1 L/min pendant 20 min). Le résultat est donné en termes de mg Si<sub>total</sub>/m<sup>3</sup> biogaz, mg Si<sub>polaires</sub>/m<sup>3</sup> biogaz et mg Si<sub>peu polaires</sub>/m<sup>3</sup> biogaz. Une incertitude de 15 % est considérée pour l'ensemble prélèvement et analyse. La Figure 46 illustre le système de prélèvement.

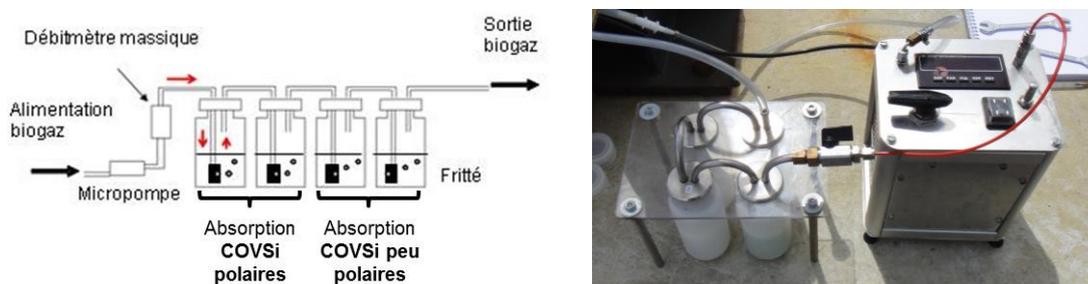


Figure 46. Système de prélèvement de biogaz pour la quantification des COVSi (polaires et peu polaires) contenus dans le biogaz.

## IV.3 Mise au point des essais

### IV.3.1 Généralités

La mise à point des essais nécessite la prise en compte d'une grande variété de paramètres. Le système étudié est complexe et nous devons, en plus, tenir compte des facteurs externes liés au terrain industriel. Des conditions opératoires sont fixées pour les différents essais, imposées par une durée d'expérience « raisonnable » et par l'optimisation des paramètres d'adsorption. Idéalement, une expérience complète doit être celle qui nous permet de réaliser une courbe de percée (§V.1 Chapitre 2) complète, avec une phase d'adsorption assez longue pour permettre un temps de contact entre les polluants et le mâchefer suffisant et une quantité de soufre retenue dans le MIDND maximale. Les paramètres suivants sont ceux qui doivent être définis.

- **Lit d'adsorbant** : les caractéristiques du lit de mâchefer sont définies par la hauteur du lit ( $h_{Lit}$ ), la section du lit ( $S_{Lit}$ ) et la quantité de mâchefer ( $M$ ).
- **Débit de biogaz (Q)** : le débit de biogaz a été ajusté pour chaque essai afin d'assurer un temps de contact suffisant entre le gaz et le mâchefer, en fonction des contraintes des manipulations (taille des réacteurs et durée des expériences).
- **Débit spécifique (Q')** : le débit spécifique (Équation 11) a servi de paramètre de référence lors du changement d'échelle du procédé d'adsorption.

$$Q' [m^3 / (h \cdot t_{MS})] = \frac{Q}{M_{sec}} \quad \text{Équation 11}$$

Avec :  $Q$  ( $m^3/s$ ) et  $M_{sec}$  (quantité de mâchefer sec, t).

- **Temps de contact ou de séjour ( $\tau$ )** : il s'agit du temps que met le gaz pour traverser le lit adsorbant. La hauteur, la section du lit et le débit de biogaz déterminent le temps de contact (Équation 12). Les valeurs caractéristiques pour l'adsorption des gaz dans du charbon actif varient généralement de 0,1 à 5 s [Le Cloirec, 2003]. Nous avons suivi ces gammes de valeurs recommandées pour déterminer  $h_{Lit}$  et  $Q$ .

$$\tau [s] = \frac{S_{Lit} \times h_{Lit}}{Q} \quad \text{Équation 12}$$

Avec :  $S_{Lit}$  ( $m^2$ ) et  $Q$  ( $m^3/s$ ).

Un débit trop élevé pour une hauteur de lit trop faible peut conduire à un temps de contact insuffisant pour que l'adsorption gaz-solide soit complète et efficace. La percée du polluant (e.g.  $H_2S$ ) peut ne pas être causée par la saturation du lit, mais par un temps de contact trop faible qui limite l'adsorption.

- **Vitesse du gaz en fût vide ( $u_0$ )** : le rapport entre le débit de biogaz et la section de lit adsorbant détermine la vitesse du gaz en fût vide (Équation 13). Plus la vitesse est faible, meilleure est l'adsorption. Des vitesses de l'ordre de 0,14 à 0,17  $m \cdot s^{-1}$  sont généralement utilisées dans les processus d'adsorption ; dans le cas de composés très bien adsorbés, elles peuvent être supérieures 0,28-0,56  $m \cdot s^{-1}$  [Le Cloirec, 2003].

$$u_0 [m/s] = \frac{Q}{S_{Lit}} \quad \text{Équation 13}$$

Nous pensons nécessaire de souligner que le travail expérimental « terrain » ne permet pas toujours d'obtenir toutes ces conditions « académiques » idéales. Les aléas rencontrés ont été de plusieurs natures :

- **Les conditions météorologiques** (température et pression) : les variations de température et pression pendant un essai donné, ou entre différentes journées d'expérimentation peuvent avoir un effet sur les caractéristiques du biogaz (au minimum sur la teneur en eau et en oxygène) et par conséquence, sur la capacité de rétention des MIDND.
- **Le fonctionnement du site industriel** : les opérations de maintenance sur la plateforme de valorisation, les arrêts du moteur ou les opérations industrielles sur les réseaux de captage du biogaz, ont pu avoir des impacts sur nos expérimentations.
- **La variation des caractéristiques du biogaz** issu de l'ISDND : le biogaz généré par les déchets ne présente pas forcément une composition constante dans le temps, surtout en H<sub>2</sub>S (Cf. §III.3.2). C'est en particulier le cas lors du raccordement d'une nouvelle alvéole, avec des déchets « frais » qui génèrent des teneurs en H<sub>2</sub>S plus élevées en début de méthanisation
- **Durée de l'expérience** : afin d'obtenir le maximum de résultats concluants dans la durée de la thèse, il a été nécessaire de contraindre la durée de chaque essai.

### IV.3.2 Expériences préliminaires pour la mise à point des essais à petite échelle

Le choix des conditions opératoires pour les essais à petite échelle a requis une série d'expérimentations préalables, lesquelles ont été réalisées également sur le terrain.

- **Choix de la hauteur de lit adsorbant et du débit de biogaz**

La colonne d'adsorption utilisée imposait la section du lit et, d'une certaine façon, sa hauteur. Les essais ont été réalisés sur un même mâchefer. Les paramètres que nous avons fait varier ont été :  $h_{lit}$  et  $Q$ . Le Tableau 19 montre la série d'expériences préliminaires qui ont été faites. Les 2 hauteurs de lit et les débits choisis ont déterminé 4 temps de contact et 2 vitesses. Nous avons priorisé un temps de contact long et donc une vitesse beaucoup plus lente, si on compare aux gammes spécifiées dans les Techniques de l'Ingénieur [Le Cloirec, 2003].

Tableau 19. Paramètres testés dans les essais préliminaires pour le choix des conditions opérationnelles des essais à petite échelle :  $h_{lit}$  et  $Q$ .

$h_{lit}$ (cm)	$Q$ (L/min)	$\tau$ (s)	$u_0$ (m/s)
10 cm	1	7,5	0,013
	4	1,9	0,053
20 cm	1	15,1	0,013
	4	3,8	0,053

Nous avons observé une percée immédiate lorsque le débit augmentait de 1 à 4 L/min (exemple pour une hauteur de lit de 10 cm, Figure 47a). A un **débit de 1 L/min**, les résultats ont montré qu'une hauteur de lit de 20 cm améliorerait l'adsorption (exemple dans Figure 47b) : la percée<sup>57</sup> était significativement retardée lorsque la hauteur doublait (au bout de 6h au lieu d'1h), la capacité d'adsorption était par

<sup>57</sup> Percée à 10 %.

contre similaire. Ces résultats nous ont fait choisir les meilleures conditions opérationnelles avec **un lit d'adsorbant de hauteur égale à 20 cm**.

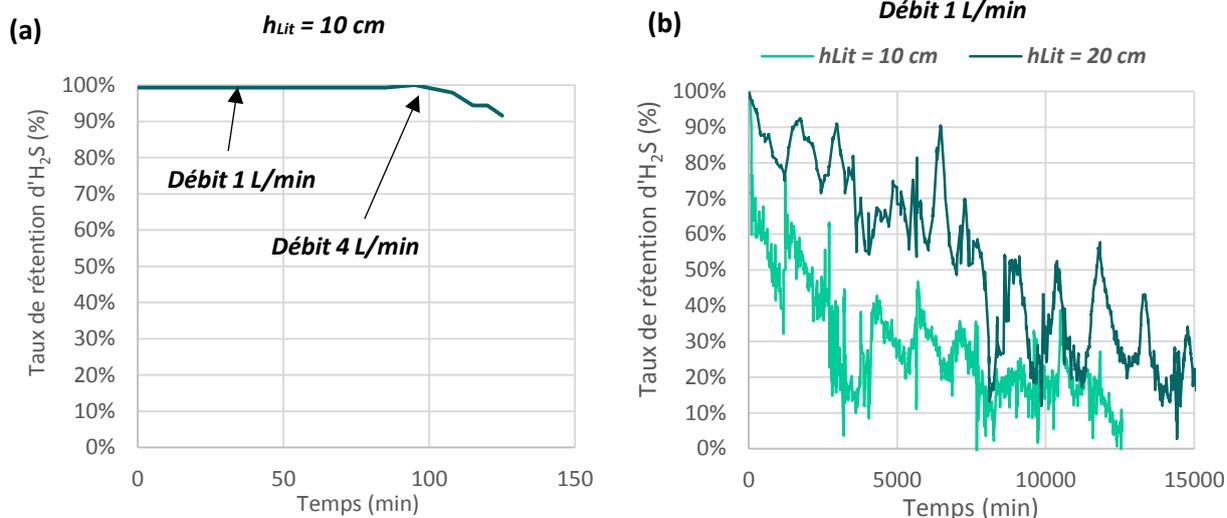


Figure 47. Résultats de quelques essais préliminaires sur l'influence du débit (a) et de la hauteur de lit (b).

#### • Teneur en eau des MIDND

Aucun travail dans la littérature n'a étudié l'influence de la teneur en eau des MIDND sur la rétention d'H<sub>2</sub>S. Cependant, il existe plusieurs études relatives à l'impact du taux d'humidité des mâchefer sur leur carbonatation [Kaibouchi, 2004; Rendek et al., 2006]. Les résultats montrent que la teneur en eau optimale pour une bonne carbonatation se situe autour de 10 à 15 % selon le mâchefer. Nous avons choisi cette valeur comme référence et avons réalisé une série d'essais préliminaires à 4 humidités<sup>58</sup> voisines des valeurs suivantes : 0, 6, 12 et 20 % en masse. Les **meilleurs résultats ont été obtenus avec une teneur en eau autour de 12 %** (Figure 48). C'est donc cette teneur en eau qui a été utilisée pour les essais comparatifs à petite échelle.

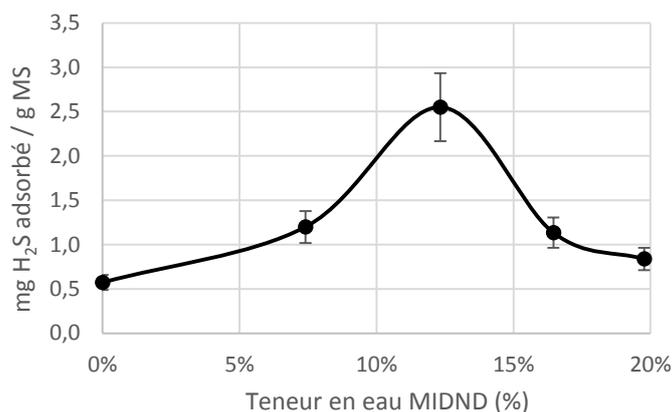


Figure 48. Quantité d'H<sub>2</sub>S retenu par le MIDND en fonction de sa teneur en eau ( $h_{Lit} = 20$  cm et débit 1 L/min).

<sup>58</sup> Il a été observé par des tests en laboratoire, que le comportement des mâchefer « bruts » et « séchés » lors de l'absorption d'eau n'est pas le même. En effet, l'aspect d'un mâchefer brut avec 25 % d'eau reste « granuleux » et celui d'un mâchefer brut, séché et réhumidifié à la même teneur en eau, est plutôt « boueux ».

### IV.3.3 Expériences préliminaires pour la mise au point des essais à moyenne échelle

- **Hauteur de lit adsorbant et débit de biogaz**

La hauteur du lit de mâchefer a été fixée à environ 50 cm en raison de différentes contraintes liées à la hauteur totale de la colonne et des emplacements des points de prélèvement amont/aval. Concernant le choix du débit, nous nous sommes projetés vers une mise en œuvre industrielle du traitement épuratoire avec des MIDND. Ainsi, le débit de gaz a été choisi de façon à avoir un **débit spécifique et un temps de séjour théorique comparables à ceux du procédé de traitement avec des charbons actifs** actuellement en fonctionnement sur la plateforme de valorisation de biogaz de l'ISDND<sup>59</sup> : environ  $65 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{t}_{\text{MS}}$  et 78 s. L'échelle pour nos essais était **1/1000 du traitement industriel réel**. La quantité d'adsorbant et le débit ont donc été respectivement fixés à  $\approx 9 \text{ kg}$  et  $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ . Le choix de ce débit (un peu plus faible que la stricte proportion) a été validé par des essais de comportement hydrodynamique du biogaz qui sont présentés ci-dessous.

*Nota :* Les conditions utilisées pour les essais terrain dans la littérature (procédé BABIU [Mostbauer et al., 2014]) présentent un débit spécifique plus faible (entre 2 et  $19 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{t}_{\text{MS}}$ ) et un temps de séjour beaucoup plus long (entre 2 et 21 min). Cela favorise l'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  par l'adsorbant. On peut considérer que les conditions que nous avons fixées sont, a priori, moins favorables que celles utilisées dans d'autres études, mais elles sont plus réalistes par rapport à un fonctionnement industriel. Afin d'avoir des conditions opérationnelles plus favorables, nous pourrions imaginer 2 silos MIDND en parallèle.

- **Comportement hydrodynamique du biogaz dans le réacteur**

Des essais de distribution de temps de séjour (DTS) du biogaz dans le réacteur R(1) nous ont permis d'avoir des informations sur le type d'écoulement du gaz (uniforme ou pas), de détecter la présence d'éventuelles zones mortes ou court-circuits, de valider le choix du débit et de connaître le temps de séjour réel. La Figure 49 montre le montage expérimental utilisé pour la DTS.

Nous avons injecté de façon « quasi-instantanée », à l'aide d'une seringue, une quantité connue d'isobutylène (inerte avec les mâchefers) dans un flux d'air traversant le réacteur de bas en haut. Une mesure avec un détecteur PID portable (modèle *102 Snap-On*, lampe de 10,6 eV, gamme de mesure 1-3000 ppm) permettait de suivre la teneur en isobutylène en sortie du réacteur.

Les essais suivants ont été réalisés :

- Avec le réacteur vide et le réacteur rempli de sa charge de MIDND.
- Pour une gamme de débit d'air de 80 à 1560 L/h.

---

<sup>59</sup> Le dimensionnement du traitement par CAI correspond à un débit de biogaz et une teneur d' $\text{H}_2\text{S}$  représentatives d'autres ISDND.

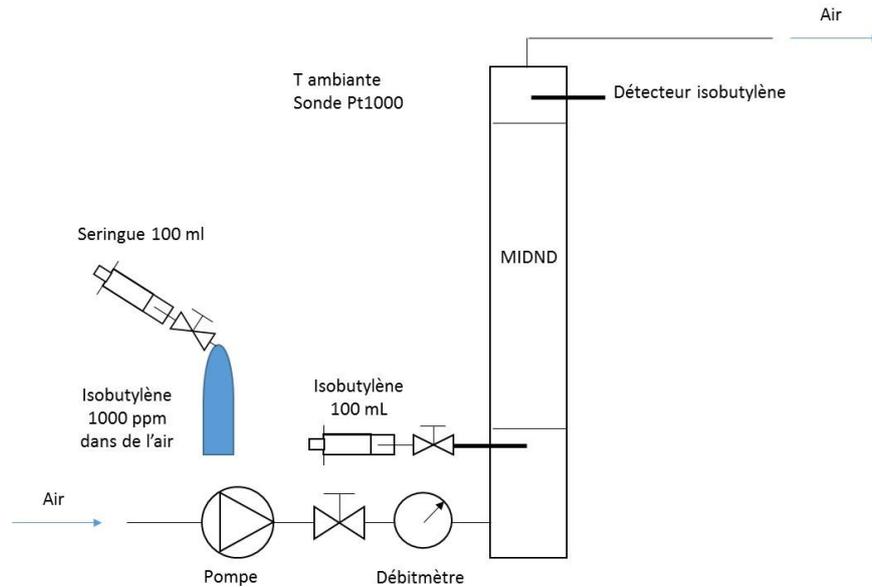


Figure 49. Montage expérimental des essais DTS.

L'exploitation des résultats a permis d'obtenir :

- Les courbes de concentration d'isobutylène en sortie de réacteur (vide et en charge) en fonction du temps. L'aire sous cette courbe correspond au « temps de séjour réel » ou « temps de séjour moyen (TSM) ».
- Les courbes du TSM et du « temps de séjour théorique » ou « *empty bed reactor time (EBRT)* » (Équation 14 et Équation 15) en fonction du débit d'air, pour le réacteur vide et rempli avec MIDND.

$$EBRT_{vide} [s] = \frac{V}{Q_{air}} \quad \text{Équation 14}$$

$$EBRT_{plein} [s] = \frac{V \times \varepsilon}{Q_{air}} \quad \text{Équation 15}$$

Avec :  $V$  (volume du réacteur,  $m^3$ ),  $Q_{air}$  (débit d'air,  $m^3/s$ ) et  $\varepsilon$  (porosité du lit adsorbant).

Les résultats détaillés de la DTS se trouvent dans l'Annexe 7. Les conclusions ont été les suivantes : le **flux de biogaz est de type non-uniforme et dispersif, typique des milieux poreux hétérogènes** (comme les MIDND). Une bonne corrélation entre le temps de séjour théorique (EBRT) et le temps de séjour réel (TSM) à des débits au moins égaux à  $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$  a été obtenue. Cela indique que le **réacteur est conforme, sans zones mortes ni passages préférentiels du gaz**. Aussi, un débit de biogaz de  $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$  a été choisi pour les essais à moyenne échelle.

#### IV.4 Résumé des choix de conditions opératoires

Le Tableau 20 résume les conditions choisies pour tous les essais à petite et moyenne échelle. Le choix de la granulométrie des mâchefers est expliqué dans le paragraphe suivant §IV.5.

Tableau 20. Conditions opérationnelles pour les essais à petite et moyenne échelle.

	Essais à petite échelle	Essais à moyenne échelle
Section du lit adsorbant (cm <sup>2</sup> )	12,6	153,9
Hauteur du lit adsorbant (cm)	20	50
Granulométrie MIDND (mm)	0-4	0-10
Masse d'adsorbant sec (g)	entre 300 et 360 g	entre 8 et 9 kg
Débit de gaz (L/min)	1	6,7 (0,4 m <sup>3</sup> /h)
Débit spécifique de biogaz (m <sup>3</sup> /h·t MS)	entre 167 et 200	entre 44 et 57
Temps de contact (s)	15,1	69,3
Vitesse en fût vide (m/s)	0,013	0,007

## IV.5 Protocoles opératoires

Dans la Figure 50 est présenté de façon générale le protocole opératoire suivi pour les essais sur le terrain.

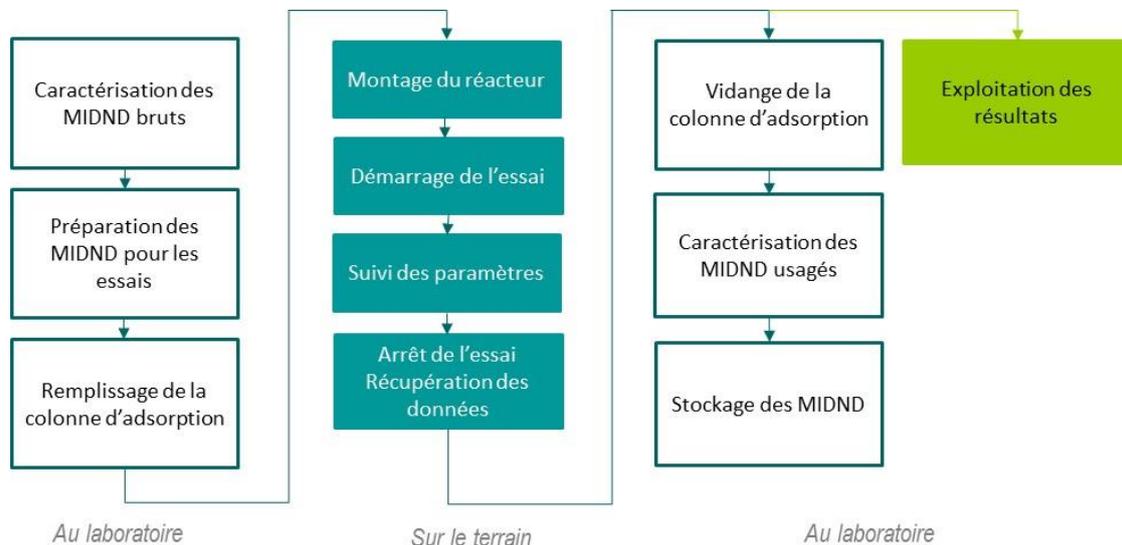


Figure 50. Protocole opératoire des essais sur site.

Concernant la préparation des mâchefers pour les essais à petite et moyenne échelle, une granulométrie maximale a été fixée. Les mâchefers secs ont été broyés à une taille adéquate avant de les introduire dans le réacteur afin de diminuer les chemins préférentiels du gaz au travers du lit d'adsorbant : à 4 et 10 mm pour les essais à petite et moyenne échelle respectivement. Nous avons suivi les préconisations habituelles des procédés d'adsorption qui recommandent un rapport des diamètres  $D_{\text{réacteur}}/D_{\text{adsorbant}}$  compris entre 10 et 20.

Dans le cas des essais à petite échelle, la teneur en eau des mâchefers a été fixée à une valeur souhaitée selon les expériences. Ainsi, un protocole d'humidification des mâchefers a été mis en œuvre pour assurer que tous les échantillons soient humidifiés de la même manière et de façon la plus homogène possible. L'humidité de chaque échantillon préparé a été vérifiée (triplicats) et est appelée « teneur en eau initiale ». Ce protocole est décrit dans l'Annexe 8.

Les mâchefers ont été introduits dans les réacteurs d'adsorption et tassés pour avoir la hauteur de lit souhaité. La quantité de mâchefer humide dans le lit d'adsorbant a été notée avant et après chaque expérience.

## V. Méthode d'exploitation des résultats

### V.1 Généralités

La **courbe de percée** décrit l'évolution du rapport de la concentration en polluant en sortie de la colonne d'adsorption sur la concentration en entrée, en fonction du temps. Tant que le front d'adsorption n'atteint pas la sortie de la colonne, la concentration en polluant dans le gaz traité est nulle. La **percée** correspond au temps au bout duquel la concentration en polluant dans le gaz épuré (en sortie de colonne) n'est plus nulle, c'est-à-dire que le taux de rétention n'est plus de 100 %. Pour des raisons analytiques, la percée est généralement considérée à 5 ou 10 % de la concentration en polluant en entrée de colonne. Au cours du temps, la zone saturée en polluant progresse dans le lit d'adsorbant et la colonne se sature. Lorsque l'adsorbant atteint la quantité maximale de polluant qu'il peut adsorber, on dit qu'il est « **saturé** ». A ce moment-là, la concentration en polluant du gaz en sortie de colonne est égale à celle en entrée.

L'intégration, discrétisée en utilisant la méthode des trapèzes, commence au début de l'essai et s'arrête quand le critère seuil est atteint. La **quantité adsorbée**, exprimée en  $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}.\text{kg}_{\text{MS}}^{-1}$ , correspond géométriquement à l'aire au-dessus de la courbe de percée multipliée par le débit de gaz et la concentration en entrée, et divisée par la masse d'adsorbant. La quantité adsorbée à saturation est appelée « **taux de charge** ». Une représentation schématique est donnée sur la Figure 51. Plus la percée et la saturation de l'adsorbant seront lentes, plus le taux de charge sera élevé.

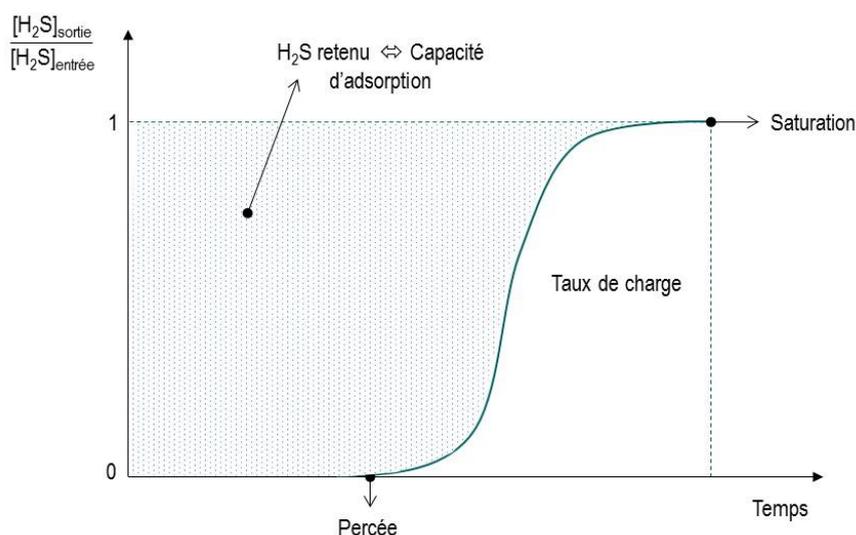


Figure 51. Représentation schématique des indicateurs de rétention d' $\text{H}_2\text{S}$  par des adsorbants sur une courbe de percée.

## V.2 Mode de calcul de la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S lors d'un essai

Un traitement des données brutes a été nécessaire pour arriver à extraire des informations claires sur les expériences et pour faire les bilans en soufre adsorbé (un exemple des données obtenues avec le ProCeas® est dans l'Annexe 9).

Les moyennes horaires ont été réalisées pour tous les paramètres ([H<sub>2</sub>S], T, Q, ...). Ensuite la concentration d'H<sub>2</sub>S (ppmv) a été convertie en mg/L en utilisant la température mesurée et l'équation des gaz parfaits (la pression est 1 atm). La charge de polluant qui entrait dans le réacteur à l'instant  $t$  a été calculée selon l'Équation 16, et le cumul selon l'Équation 17 :

$$\text{Charge polluante à l'instant } t \text{ [g H}_2\text{S/kg}_{MS}] = \frac{\sum_{t-1}^{t+1} ([H_2S]_{\text{entrée}})_t \times \frac{1}{2} \times \Delta t \times Q}{M_{\text{sec}}} \quad \text{Équation 16}$$

$$\text{Charge polluante cumulée [g H}_2\text{S/kg}_{MS}] = (\text{charge polluante})_t + (\text{charge polluante})_{t+1} \quad \text{Équation 17}$$

La quantité d'H<sub>2</sub>S retenue par le lit adsorbant à l'instant  $t$  a été calculée selon l'Équation 18, et le cumul selon l'Équation 19 :

$$H_2S \text{ retenu à l'instant } t \text{ [g H}_2\text{S/kg}_{MS}] = \frac{\sum_{t-1}^{t+1} ([H_2S]_{\text{entrée}} - [H_2S]_{\text{sortie}})_t \times \frac{1}{2} \times \Delta t \times Q}{M_{\text{sec}}} \quad \text{Équation 18}$$

$$H_2S \text{ retenu cumulé [g H}_2\text{S/kg}_{MS}] = (H_2S \text{ retenu})_t + (H_2S \text{ retenu})_{t+1} \quad \text{Équation 19}$$

Avec : [H<sub>2</sub>S] (concentration d'H<sub>2</sub>S, mg/L),  $t$  (temps, min),  $Q$  (débit biogaz, L/min) et  $M_{\text{sec}}$  (masse lit adsorbant sec, kg).

Le total d'H<sub>2</sub>S retenu à la fin de l'essai correspond à la **capacité d'adsorption** (Équation 20).

## V.3 Indicateurs utilisés

L'efficacité du traitement et du matériau adsorbant a été évaluée sous plusieurs angles (indicateurs) pour apporter différentes visions de l'efficacité épuratoire. Ainsi, les quatre indicateurs suivants ont été systématiquement calculés :

$$\text{Capacité d'adsorption [g H}_2\text{S/kg}_{MS}] = \frac{\text{Masse totale d'H}_2\text{S retenu}}{\text{Masse matériau sec}} \quad \text{Équation 20}$$

$$\text{Efficacité d'abattement d'H}_2\text{S [\%]} = \frac{\text{Masse totale d'H}_2\text{S retenu}}{\text{Charge polluante totale}} \times 100 \quad \text{Équation 21}$$

$$\text{Taux de rétention d'H}_2\text{S [\%]} = \frac{(\text{teneur H}_2\text{S entrée} - \text{teneur H}_2\text{S sortie})}{\text{teneur H}_2\text{S entrée}} \times 100 \quad \text{Équation 22}$$

$$\text{Percée à 10 \% [h, jours]} = \text{moment auquel H}_2\text{S en sortie est 10 \% d' H}_2\text{S en entrée} \quad \text{Équation 23}$$

Une **incertitude** relative égale à 15 % a été considérée pour le calcul de la capacité d'adsorption, laquelle comprend l'incertitude liée à la mesure de débit (la plus importante), ainsi que celle liée à la mesure des teneurs en H<sub>2</sub>S et de la température.

L'indicateur « efficacité d'abattement » permet d'éviter l'incertitude liée au débit du fait qu'il est indépendant de ce paramètre. Une incertitude relative de 10 % est considérée sur ce paramètre. Pour le taux de rétention, elle est de 5 %.

## VI. Bilan

---

D'une manière générale, le matériel qui vient d'être décrit a permis de réaliser des essais d'adsorption sur biogaz réel et en continu sur une période d'environ 20 mois. Les conditions expérimentales qui ont été définies préalablement sont un compromis entre l'idéal académique et la réalité du terrain. Cette confrontation à de multiples aléas, liés au fonctionnement (et dysfonctionnements..) d'un site industriel, mais aussi aux difficultés d'analyse d'un gaz complexe et corrosif, a également permis de tester des matériels et leur fiabilité. Sur ce point, et avec du recul, il nous semble que le questionnement le plus important se situe au niveau des mesures de débit, ce qui est d'ailleurs le cas également pour les professionnels du domaine.

Moyennant ces réflexions, nous estimons que les résultats qui vont suivre sont valides, même si toutes les expériences n'ont pas pu, matériellement, être effectuées dans des conditions strictement identiques, comme cela aurait été possible au laboratoire.



# CHAPITRE 3.

## EPURATION D'H<sub>2</sub>S PAR DES MIDND : caractérisation des mâchefers et résultats des essais sur site

---

Partie I. Caractérisation comparative des mâchefers

Partie II. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers (tests à petite échelle) : comparaison de 6 MIDND et étude de paramètres influents

Partie III. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers en conditions optimisées (tests à moyenne échelle)



## Préambule

---

Dans ce chapitre, les résultats sont présentés en 3 parties.

La 1<sup>ère</sup> partie est consacrée aux résultats de la caractérisation des MIDND, d'un point de vue physique (aspect, granulométrie, masse volumique, surface spécifique) et chimique (teneur en eau, pH, comportement à la lixiviation, composition élémentaire et comportement thermique). Une Analyse en Composantes Principales (ACP) est réalisée avec ces données pour mettre en évidence, aussi bien les différences, que les similitudes de propriétés des mâchefers testés comme adsorbants.

La 2<sup>ème</sup> partie présente les résultats des tests à petite échelle sur les performances épuratoires des mâchefers. Premièrement, les résultats sur l'influence de l'origine des MIDND sur l'élimination d'H<sub>2</sub>S sont présentés. Ensuite, les résultats des tests sur les paramètres influents (eau et oxygène) sur l'efficacité épuratoire des MIDND sont détaillés. Les conclusions des tests à petite échelle seront utilisées pour la conception et la mise en œuvre du pilote à moyenne échelle.

Finalement, la 3<sup>ème</sup> partie est consacrée aux essais pilote à moyenne échelle dans des conditions optimisées. Les résultats concernent le taux de charge en soufre des MIDND, la rétention des COVSi et le comportement des mâchefers dans le réacteur. Le bilan en soufre retenu est calculé par différentes méthodes de quantification pour comparaison, d'une part, et pour servir de support à l'étude de faisabilité technico-économique d'autre part (Chapitre 5).

# Partie I. Caractérisation comparative des MIDND

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des MIDND provenant des 6 UIDND sont présentés dans cette partie. La caractérisation est faite sur les MIDND « bruts », c'est à dire avant traitement du biogaz. Cette caractérisation comprend les analyses « systématiques » détaillées dans le Chapitre 2 (§ II.2 et II.3).

## I. Résultats de la caractérisation physico-chimique des mâchefers

### I.1 Caractérisation physique

#### I.1.1 Aspect général

Les caractéristiques organoleptiques des échantillons présentent des différences à « l'œil nu », en particulier au niveau de l'homogénéité (morceaux de ferraille, papier, verre, ...), et de la granulométrie (Tableau 21).

Tableau 21. Aspect général des échantillons de MIDND.

MIDND	Aspect général des échantillons
A	Hétérogène, gros morceaux (> 20 mm) de verre et céramique, fraction importante de particules fines, pas de ferraille.
B	Hétérogène, très pulvérulent, absence de gros morceaux de verre et ferraille, de nombreux petits morceaux de ferraille (clous, vis...) et de fines.
C	Hétérogène, des gros cailloux et morceaux de verre (> 20 mm) et des fractions moyennes (6-10 mm).
D	Hétérogène, beaucoup de gros morceaux (> 20 mm), surtout de verre et céramique, des restes de papier.
E	Très homogène, absence de gros morceaux, quelques particules de taille 6-10 mm, d'agglomérats de mâchefer et de verre, très peu de ferraille.
F	Assez homogène, très pulvérulent, beaucoup de particules très fines (poussière), petits morceaux (< 6 mm) de verre et ferraille, pas de gros morceaux.

#### I.1.2 Distribution granulométrique

La détermination de la répartition granulométrique des mâchefers a donné le pourcentage de chacune des fractions qui suivent : > 6 mm, 6-4 mm, 4-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm et < 0,5 mm. A titre d'exemple, quelques photos représentatives des différentes coupes d'un mâchefer sont présentées sur la Figure 52.

La distribution granulométrique de chaque mâchefer est présentée par la Figure 53.

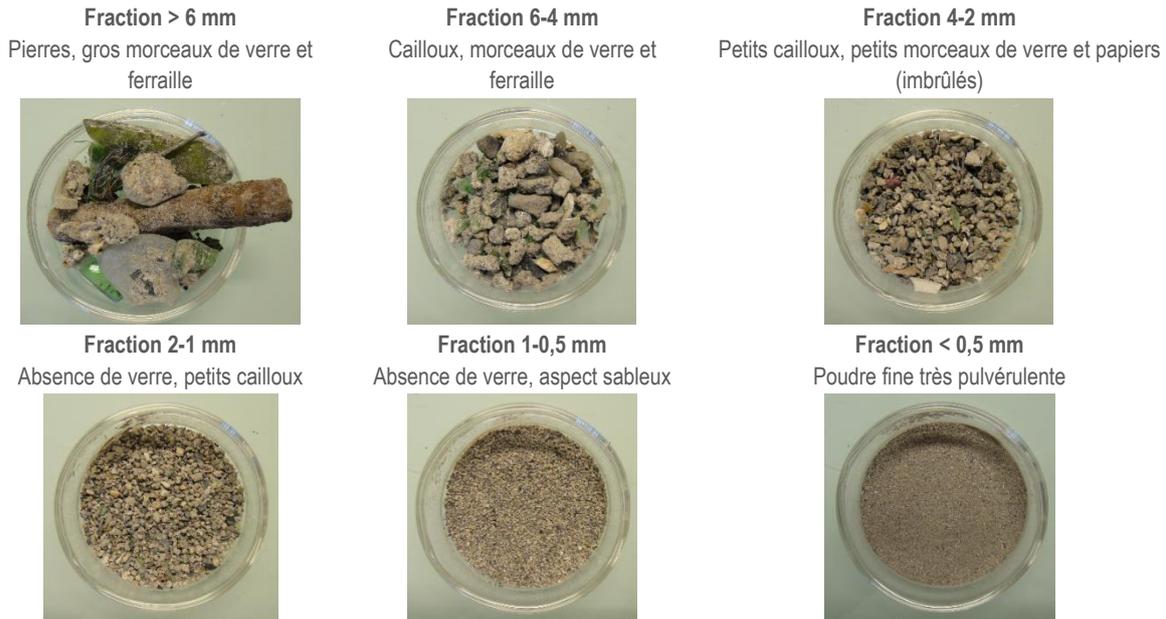


Figure 52. Aspect des différentes fractions granulométriques d'un des mâchefers.

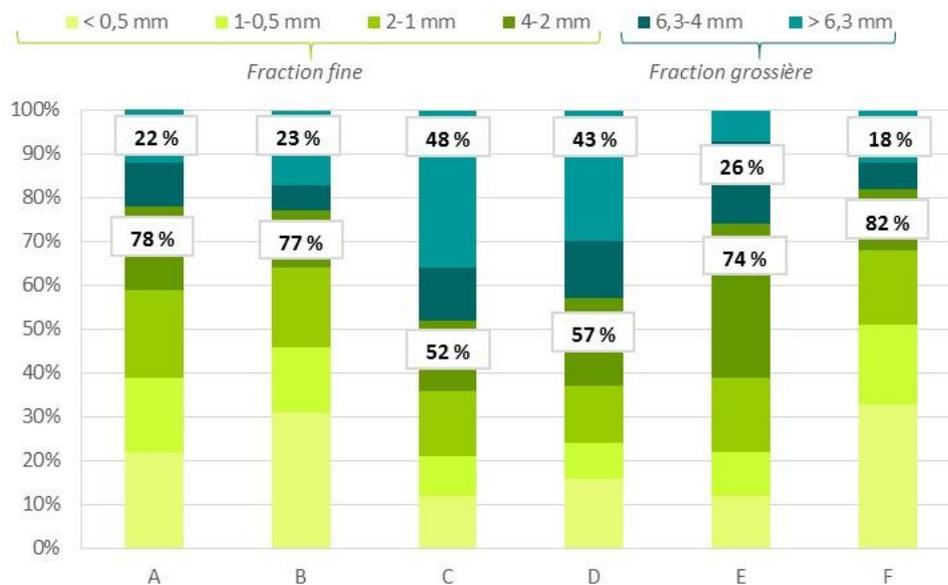


Figure 53. Distribution granulométrique des échantillons de mâchefers selon les fractions > 6, 6-4, 4-2, 2-1, 1-0,5 et < 0,5 mm. Pourcentage massique de la fraction fine (0-4 mm) et de la fraction grossière (> 4 mm).

Il ressort de la Figure 53 que les distributions granulométriques des différents mâchefers sont sensiblement différentes, mais que les mâchefers peuvent être classés en 2 groupes. Les MIDND C et D présentent une répartition quasi égale de particules inférieures et supérieures à 4 mm. La distribution granulométrique des autres MIDND montre qu'ils contiennent plus de fines (75-80 %).

Comme expliqué dans §IV.5 du Chapitre 2, une taille adéquate des particules (de maximum 4 mm) est nécessaire par rapport à la taille du réacteur utilisé dans les essais à petite échelle (réacteur cylindrique de 4 cm de diamètre). Dans la mesure où la fraction inférieure à 4 mm varie selon le mâchefer entre 52 et 80 %, il a été décidé d'ajouter la fraction > 4mm, concassée (à 4 mm), pour les tests puisque dans certains cas, elle représente au moins la moitié du lot.

### I.1.3 Masse volumique apparente

La masse volumique apparente mesurée pour les différents mâchefers secs varie beaucoup, entre 1100 et 2300 kg/m<sup>3</sup> (les données sont regroupées dans le Tableau 22). Lors de cette mesure, les mâchefers sont déferrailés et seule la fraction < 30 mm est utilisée. Les valeurs ainsi obtenues sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature pour des mâchefers déferrailés et concassés [Blanchard et al., 1989], mais du même ordre que les valeurs trouvées par Izquierdo et al. (2002), de 1800-2200 kg/m<sup>3</sup>. Les écarts entre mâchefers sont importants. Ce fait peut s'expliquer par l'hétérogénéité des échantillons. En effet, les mâchefers A et D ont la masse volumique apparente la plus grande (gros morceaux identifiés à l'œil nu) et ceux de F (très pulvérulents) ont la masse volumique apparente la plus petite. Pour les MIDND E, qui semblent les plus homogènes, la valeur correspond à la moyenne des 6 MIDND.

La masse volumique des mâchefers déterminera la quantité de matériau dans le réacteur de traitement de biogaz. Pour un volume fixe du lit adsorbant, la quantité de MIDND sera évidemment d'autant plus importante que la masse volumique sera élevée.

### I.1.4 Surface spécifique

Les résultats de la mesure de la surface spécifique des mâchefers (fraction < 2 mm) par BET (§II.2.3 Chapitre 2) sont présentés dans Tableau 22. Le mâchefer A semble présenter une surface spécifique supérieure à celles des autres. Cependant, ces valeurs sont plutôt (très) faibles comparées à celles des adsorbants classiquement utilisés comme les charbons activés.

Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET ont été comparées à celles calculées à partir de l'analyse DVS (isothermes de sorption) pour deux des échantillons (A et E), en sachant que la mesure par DVS était réalisée sur la totalité des échantillons (sans tamisage) séchés et microbroyés. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur, mais légèrement supérieures : 17,6 et 8,8 g/m<sup>2</sup> pour A et E respectivement. Ce résultat s'explique aisément par le broyage qui induit une augmentation « automatique » de la surface spécifique par réduction de la taille moyenne des grains. Nous pouvons donc conclure que la mesure BET sur la fraction < 2 mm est représentative et que cette fraction semble contribuer le plus à la surface spécifique des mâchefers.

Tableau 22. Masse volumique apparente et surface spécifique BET des échantillons de mâchefer.

	A	B	C	D	E	F
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	2300 ± 180	1917 ± 164	1677 ± 4	1973 ± 89	1790 ± 153	1073 ± 49
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	16,9	3,5	8,1	8,9	5,5	4,9

## I.2 Caractérisation chimique

### I.2.1 Composition élémentaire des mâchefers

Les teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les mâchefers sont présentées par les Figure 54 et Figure 55. Les éléments majeurs sont exprimés en oxydes (% massique) et seuls les éléments trace dont la concentration est supérieure à 40 mg/kg sont indiqués. Les incertitudes sur les mesures de

teneurs en éléments majeurs et mineurs sont respectivement entre 1-10 % et 5-15 % (Cf. Annexe 3). La Figure 56 présente les résultats concernant les teneurs en soufre total des échantillons.

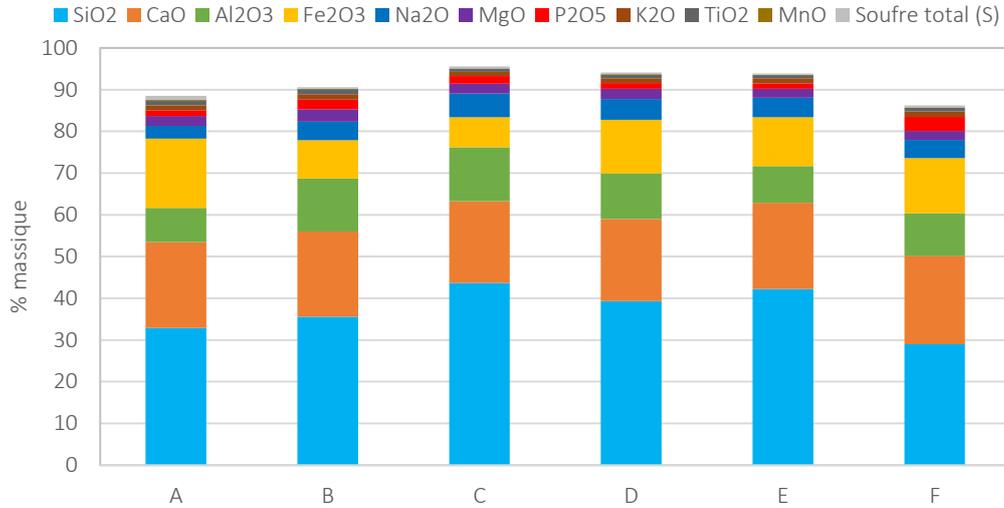


Figure 54. Eléments majeurs (exprimés en oxydes, % massique) des mâchefers

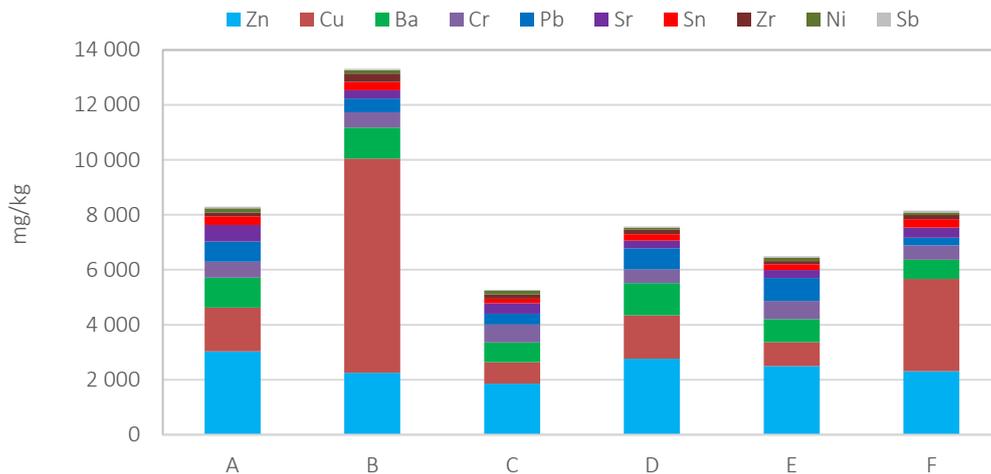


Figure 55. Eléments mineurs (en mg/kg) des mâchefers. Seuls les éléments avec une concentration > 40 mg/kg sont indiqués.

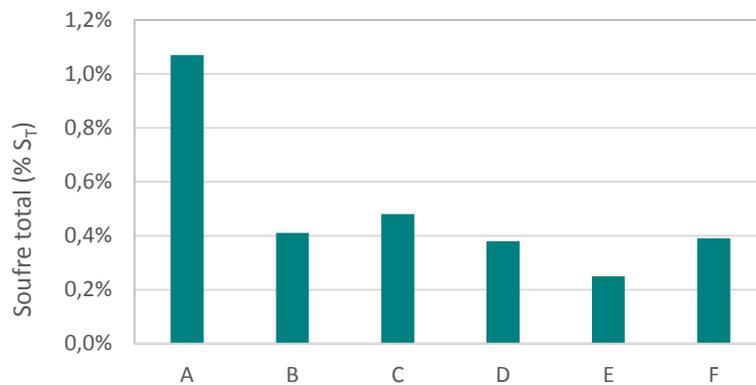


Figure 56. Soufre total dans les mâchefers bruts (% massique S<sub>T</sub>).

La composition élémentaire des mâchefers est cohérente avec la composition moyenne de MIDND généralement trouvée dans la littérature [Dabo, 2008; Forteza et al., 2004; Sabbas et al., 2003; Van Gerven et al., 2005]. Il s'agit globalement de matrices silico-calciques dont la composition est voisine de celle de l'écorce terrestre. Cependant, nous observons quelques différences entre les mâchefers des 6 UIDND.

En ce qui concerne les éléments majoritaires, si la teneur en calcium est similaire pour tous les mâchefers avec environ 20 %, la teneur en silicium varie de 29 % pour le MIDND F à 44 % pour le C. Ce dernier présente la plus faible quantité de fer (7 %) alors que le MIDND A possède la plus grande (17 %). La teneur en aluminium est conséquente, mais assez variable, entre 8 et 13 %. La quantité de soufre dans les MIDND varie entre 0,3 et 1,1 %, il s'agit de formes oxydées lors de la combustion (sulfates, thiosulfates, ...). Les différences dans la composition élémentaire des MIDND sont essentiellement liées à la variété des déchets incinérés par chaque UIDND, aux paramètres de fonctionnement du four et au traitement des MIDND (séparation des métaux, ferreux et non-ferreux, et criblage) [Jung et al., 2004; Li et al., 2004; Rendek et al., 2007; Saqib and Bäckström, 2016; Van Gerven et al., 2005].

Les éléments trace présents aux teneurs les plus élevées sont, dans l'ordre décroissant : Cu, Zn, Ba, Cr et Pb. A noter que l'analyse des MIDND B montrent une teneur très élevées en cuivre (avec 8000 mg/kg), valeur qu'il faut relativiser car elle peut être due à un « effet pépite » dans l'échantillon analysé. Malheureusement, l'analyse élémentaire n'a pas pu être dupliquée. De manière plus générale, les MIDND présentent des teneurs en métaux lourds comprises entre 5 et 8 g/kg.

## 1.2.2 Teneur en eau

La teneur en eau des échantillons de MIDND varie entre 12 et 26 % en masse, la moyenne se situant autour de 20 % (Tableau 23).

Tableau 23. Teneur en eau des échantillons de mâchefers.

(% massique)	A	B	C	D	E	F
Teneur en eau	12,2 ± 0,6	24,7 ± 0,9	25,5 ± 0,4	15,7 ± 0,4	20,0 ± 0,8	19,8 ± 0,4

Les mâchefers les plus humides sont B et C, et les plus secs, A et D. Comme indiqué dans §1.3.3 du Chapitre 1, la teneur en eau des MIDND dépend essentiellement de deux aspects liés au traitement des mâchefers : le mode d'extraction après refroidissement dans le bain d'eau et le mode de stockage (Cf. Tableau 13 dans page 98). Ainsi, les MIDND C, extraits par simple extraction (tapis roulant) et stockés en extérieur, ont une humidité élevée (25,5 %). De plus, le prélèvement s'était fait en juillet où il y avait eu des fortes pluies. Par contre, les MIDND A sont extraits par compression et égouttage, et stockés dans des locaux fermés, ce qui expliquerait leur plus faible humidité.

## 1.2.3 Tests de lixiviation

Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la conductivité des lixiviats des mâchefers sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24. pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des lixiviats des échantillons des mâchefers bruts.

	A	B	C	D	E	F
<b>pH</b>	12,3 ± 0,0	11,2 ± 0,2	11,7 ± 0,0	12,5 ± 0,0	12,7 ± 0,0	12,0 ± 0,1
<b>Conductivité (mS/cm)</b>	2,9 ± 0,2	4,3 ± 0,1	4,2 ± 0,2	3,1 ± 0,3	4,0 ± 0,1	4,2 ± 0,2
<b>Eh (mV)</b>	231 ± 2	215 ± 7	198 ± 2	231 ± 2	231 ± 2	227 ± 1

Le pH des différents MIDND est très basique, autour de 12. Ceci indique que les mâchefers n'ont pas été maturés et que leur carbonatation n'a pas encore eu lieu. Pour les mâchefers B et C (pH 11,2 et 11,7 respectivement), la carbonatation semble un peu plus avancée car les pH sont plus bas, mais loin d'être autour de 8-9 (mâchefer totalement carbonaté). En général, il n'y a pas des différences significatives entre le Eh des mâchefers. Leurs lixiviats sont tous oxydants avec une valeur moyenne d'Eh autour de 210-220 mV. Cependant, un potentiel redox plus bas peut indiquer une carbonatation plus avancée des mâchefers, comme c'est le cas des MIDND B et C dont leur pH et Eh sont les plus faibles. Concernant la conductivité, on observe des écarts entre les lixiviats des différents MIDND (de 2,9 à 5,3 mS/cm), liés aux espèces ioniques solubilisées, dont la quantification est donnée ci-après.

Les concentrations dans les lixiviats des éléments analysés par ICP-OES (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S et Zn) et des ions sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et chlorures (Cl<sup>-</sup>) analysés par Chromatographie Ionique (CI), sont présentées dans les Figure 57 et Figure 58 respectivement. Les valeurs sont exprimées en mg/kg de mâchefer sec (MS).

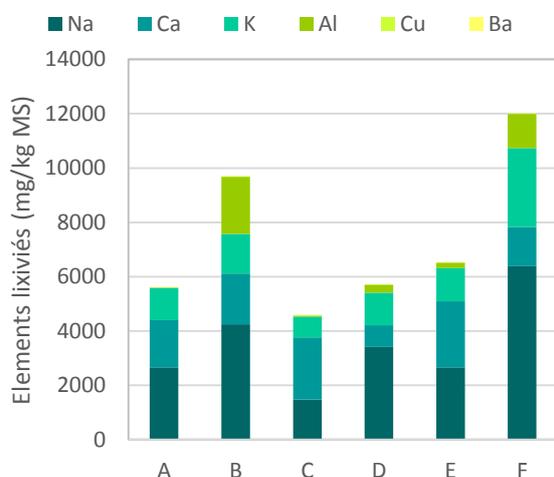


Figure 57. Concentration en métaux (Na, Ca, K, Al, Cu et Ba) dans les lixiviats des mâchefers bruts (en mg/kg MS). Les éléments suivants sont présents dans les lixiviats à une teneur < 1 mg/kg MS : Cr, Fe, Mg, Pb et Zn.

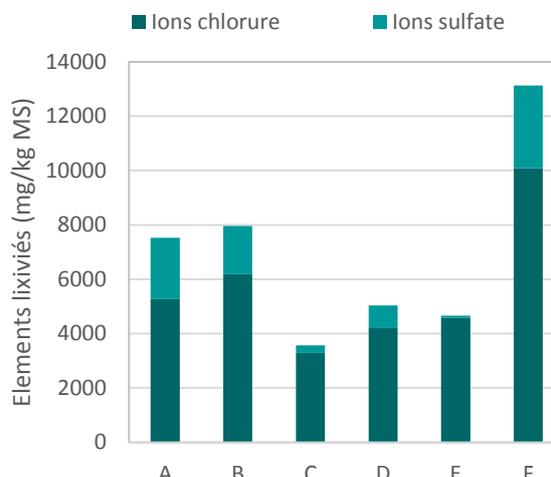


Figure 58. Concentration des ions chlorure et sulfate dans les lixiviats des mâchefers bruts (en mg/kg MS).

D'après l'analyse des éléments majoritairement lixiviés par les mâchefers, ces derniers ont des comportements à la lixiviation un peu différents. Le MIDND F a la capacité de lixiviation la plus élevée, notamment le relargage de métaux (en particulier Na, K et Al), de chlorures et de sulfates. Au contraire, la capacité de lixiviation du MIDND C est assez faible. De nombreux facteurs, tels que la granulométrie, l'association des éléments trace, la minéralogie, le pH et le potentiel redox affectent directement la mobilité des éléments [Saqib and Bäckström, 2016].

## I.2.4 Analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle (ATG-ACD)

### (a) Comportement thermique des MIDND : identification des phénomènes entre 25 et 850 °C

Les Figure 59 et Figure 60 illustrent respectivement les variations de flux de chaleur et de masse des échantillons de mâchefers (séchés et broyés) pendant les analyses ATG-ACD selon la Méthode 1 (25-850 °C, 10K/min, sous air) (Cf. Annexe 4).

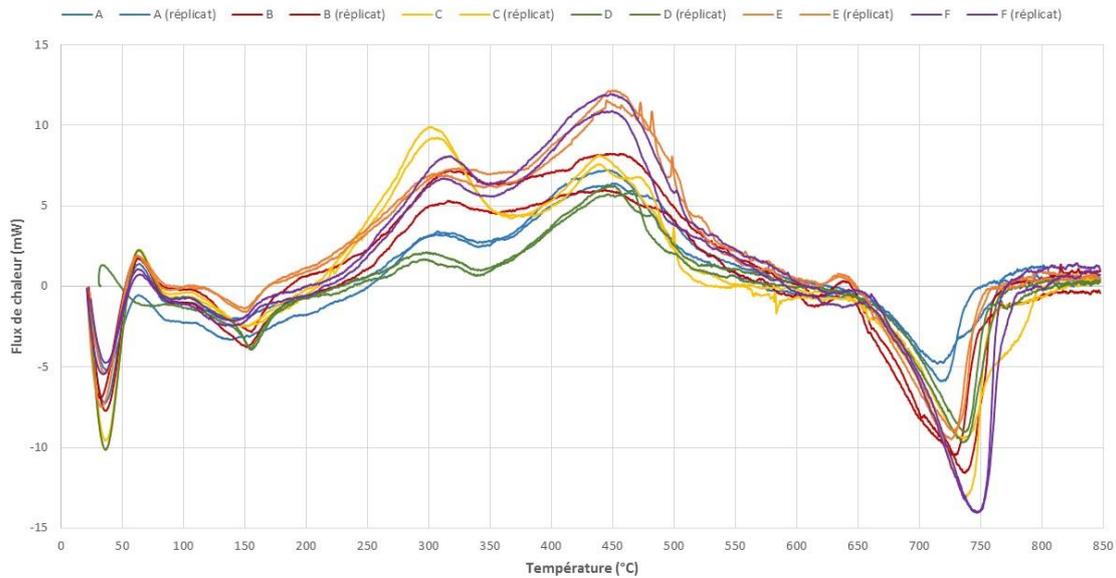


Figure 59. Thermogrammes de la variation de flux de chaleur (en mW) des mâchefers selon la Méthode 1 (25-850 °C, 10K/min, sous air).

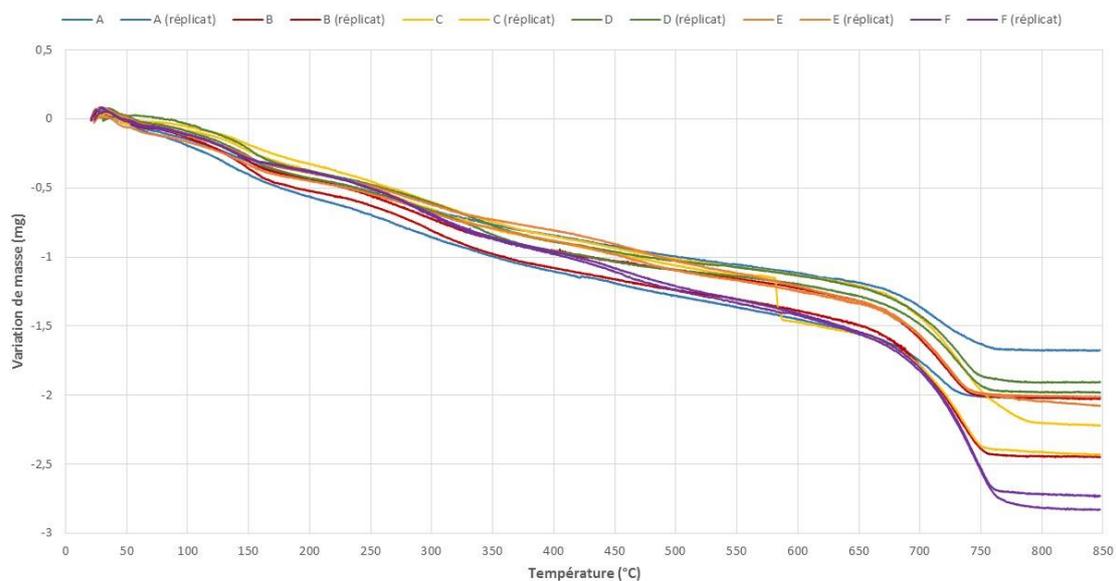


Figure 60. Thermogrammes de la variation de masse (en mg) des mâchefers selon la Méthode 1 (25-850 °C, 10K/min, sous air). *Nota* : la perte de masse à 580 °C de l'échantillon C (réplicat) correspond à un artefact de l'analyse, donc à ne pas prendre en compte.

Au vu de ces thermogrammes, il est assez évident que le comportement thermique des 6 mâchefers est tout à fait semblable, en termes de phénomènes physico-chimiques observés se traduisant par une perte de masse et un effet thermique associé. Les principaux phénomènes caractéristiques des MIDND (Cf. Annexe 4) ainsi identifiés sont :

- L'évaporation d'eau très peu liée a lieu dès le début du chauffage, bien que les échantillons aient été séchés préalablement.
- La présence de composés définis hydratés (e.g. gypse, ettringite, ...) est confirmée par une perte de masse et une absorption de chaleur (pic endothermique) liées à la déshydratation (libération des molécules d'eau). A noter que celle-ci a lieu à des températures différentes selon les mâchefers : à 130-140 °C (gypse) dans le cas des MIDND A et F, et à 150-160 °C (ettringite) pour les autres mâchefers.
- La combustion de la matière organique (MO) a lieu pour tous les mâchefers entre 200 et 600 °C, et se présente sous la forme de 2 pics exothermiques, avec perte de masse (départ *a minima* d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub>). Le 1<sup>er</sup> effet correspond à l'oxydation de molécules de chaînes courtes vers 300-320 °C et le 2<sup>ème</sup> à la dégradation oxydative des molécules à plus longues chaînes (cellulose par exemple), vers 440-450 °C. De légers décalages sont observés selon les mâchefers : la MO contenue dans les MIDND C et D s'oxyde à des températures légèrement plus basses que pour les autres mâchefers.
- La décomposition des carbonates a lieu entre 650 et 750 °C selon les mâchefers. Elle se traduit par un effet endothermique associé à une perte de masse (libération de CO<sub>2</sub>). Selon la littérature [Földvári, 2011], cette gamme de température serait proche de celle de la dégradation de la dolomite (MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 750-800 °C) ou d'autres doubles-carbonates à base de calcite avec des métaux comme Mn, Mg ou Fe (e.g. ankerite (Mg,Fe)Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 700-750 °C). La décomposition de la calcite pure (CaCO<sub>3</sub>) a normalement lieu à une température plus élevée, proche de 850 °C. D'évidence, il doit s'agir d'un mélange de carbonates complexes (de Na, K, Ca, Ba, ...), ce qui explique que le phénomène ait lieu sur une plage de température assez large.

Concernant la représentativité de l'analyse, des différences entre duplicats sont observées particulièrement pour les MIDND A et B. Pour les autres mâchefers, les thermogrammes des duplicats sont très similaires. Malgré l'hétérogénéité « naturelle » des MIDND et le fait qu'une faible masse (≈ 20 mg) soit utilisée en ATG-ACD, nous pouvons considérer que ces analyses reflètent bien un comportement thermique représentatif des échantillons.

### **(b) Exploitation quantitative des thermogrammes**

La quantité d'eau libre, d'eau moléculaire (eau dans les composés hydratés), de matière organique totale et de carbonates dans les échantillons de mâchefer a été calculée à partir des pertes de masse. Les résultats des duplicats (moyenne ± écart type) sont présentés dans le Tableau 25.

*Nota : Les analyses ATG-ACD ont également été réalisés pour les échantillons « bruts », non séchés ni broyés. La quantification du pourcentage d'eau libre est faite à partir des analyses ATG-ACD des mâchefers « bruts ».*

Tableau 25. Quantification (en % massique) de la quantité d'eau libre, eau moléculaire, matière organique et carbonates dans les échantillons de mâchefer bruts à partir des analyses ATG-ACD selon la Méthode 1.

		A	B	C	D	E	F
<b>Eau libre</b>		14,0 ± 0,3	24,7 ± 0,2	25,0 ± 0,7	12,5 ± 0,5	16,9 ± 0,2	16,9 ± 0,5
<b>Eau moléculaire (composés hydratés)</b>		1,5 ± 0,1	2,2 ± 0,3	0,3 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,4
<b>MO</b>	(% sur brut)	5,1 ± 0,1	4,6 ± 0,3	4,2 ± 0,2	4,6 ± 0,5	3,4 ± 0,2	5,0 ± 0,1
	(% sur MS)	5,9 ± 0,1	6,1 ± 0,3	5,6 ± 0,2	5,2 ± 0,5	4,1 ± 0,2	6,0 ± 0,1
<b>Carbonates</b>	(% sur brut)	2,5 ± 0,4	3,7 ± 0,4	3,7 ± 0,8	2,7 ± 0,2	2,5 ± 0,2	5,1 ± 0,1
	(% sur MS)	2,9 ± 0,4	4,9 ± 0,4	4,9 ± 0,8	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2	6,1 ± 0,1

La teneur en eau « libre » des mâchefers obtenue par ATG-ACD est comparable à celle obtenue par la méthode conventionnelle de mesure de taux d'humidité (§II.3.1 Chapitre 2) (Cf. Tableau 23). Les teneurs en eau moléculaire varient entre 0,3 et 2,2 % selon les échantillons. Cela s'explique par le fait que différents composés hydratés peuvent se trouver dans les MIDND, leur présence peut dépendre des conditions de refroidissement (par trempé à l'eau) en sortie du four d'incinération. Comme indiqué précédemment, on peut trouver, entre autres, le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la gismondine ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), l'ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) ou l'hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

La quantité de matière organique dans les mâchefers selon la méthode ATG-ACD varie entre 4,1 et 6,5 % sur MS. Des valeurs tout à fait similaires ont été obtenues par la méthode de la « perte au feu » (calcination à 550 °C). Ces valeurs sont en accord avec celles retrouvées dans la littérature [Izquierdo et al., 2002; Tang et al., 2015]. Elles sont plutôt élevées, notamment pour les MIDND A, B et F. La nature des déchets et les conditions de combustion (température, brassage des déchets et répartition sur les grilles du four, temps de séjour) influent sur le taux de matière organique résiduelle dans les MIDND. A noter aussi que les valeurs obtenues par ATG-ACD et par la méthode de la « perte au feu » sont sans doute à pondérer à la baisse car elles peuvent englober la perte de masse associée à la décomposition endothermique (masquée) de la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui a lieu entre 400 et 500 °C. Ceci est d'ailleurs remarqué par les résultats de la mesure du COT sur deux mâchefers (A et E) par des laboratoires externes (Cf. Tableaux 67 et 68, Annexe 12), avec des valeurs notamment plus faibles entre 1,7 et 2 %.

Tous les mâchefers contiennent des carbonates à des teneurs entre 2,9 et 6,1 % sur MS. La teneur en carbonates (calcite et autres carbonates) peut indiquer le degré de carbonatation des mâchefers. Les MIDND A, D et E sont ceux qui contiennent le moins de carbonates. Les MIDND B, C et notamment F en contiennent le plus. En effet, le pH des premiers est plus élevé ( $\text{pH} > 12$  ; Cf. Tableau 24), ce qui indiquerait que peu de carbonates ne se soient formés (faible maturation) et donc que les métaux (notamment le calcium) soient encore sous forme d'hydroxydes (e.g.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

## II. Analyse en composantes principales (ACP)

Afin de mieux interpréter les résultats de la caractérisation physico-chimique des 6 MIDND, une technique de statistique multivariée a été utilisée. L'Analyse en composantes principales (ACP) permet d'analyser toutes les variables simultanément comme un seul groupe dans une matrice de données et

fournit un affichage graphique des données, ce qui permet une meilleure interprétation/comparaison des résultats. Les variables originales sont transformées en nouvelles variables décorréelées (orthogonales). Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales », ou axes principaux, et sont utilisées pour décrire les informations pertinentes contenues dans les observations originales. Le logiciel XLSTAT® a été utilisé pour l'ACP.

Les variables choisies pour l'ACP ont été celles présentant un écart important entre les 6 mâchefers : les résultats de l'analyse élémentaire (majeurs et mineurs), du test de lixiviation (éléments dans les lixiviats et conductivité) et de la mesure de surface spécifique. Seules des variables quantitatives ont été utilisées et ont été évaluées dans une même ACP.

Les résultats de l'ACP sont présentés par les Figure 61 et Figure 62. Deux axes principaux, F1 et F2, expliquent la variation de 65 % de l'ensemble des données. Tandis que les autres axes, F3, F4 et F5, représentaient moins de 35 %. Ainsi, F1 et F2 ont été choisis pour l'interprétation comparative des résultats. L'affichage graphique des variables est donné par la Figure 61. Le cercle de corrélation a été utilisé comme un indicateur de la représentativité des variables par les composantes principales choisies (F1 et F2). Plus le vecteur se rapproche du cercle de corrélation, mieux la variable est représentée. La répartition des 6 MIDND selon les axes F1 et F2 est représentée par la Figure 62.

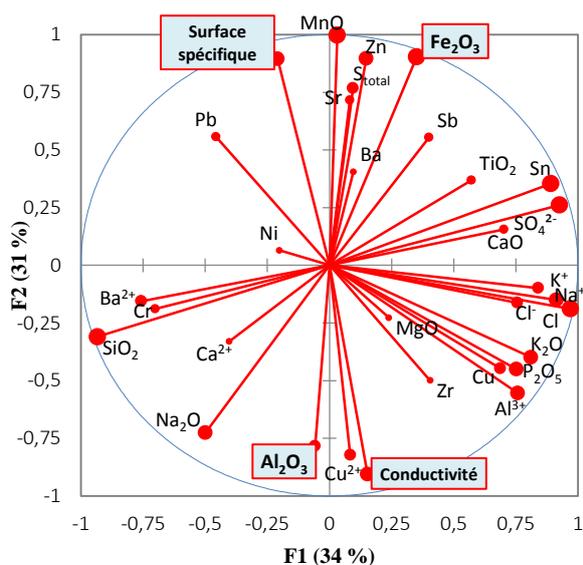


Figure 61. Représentation des variables par les axes principaux F1 et F2.

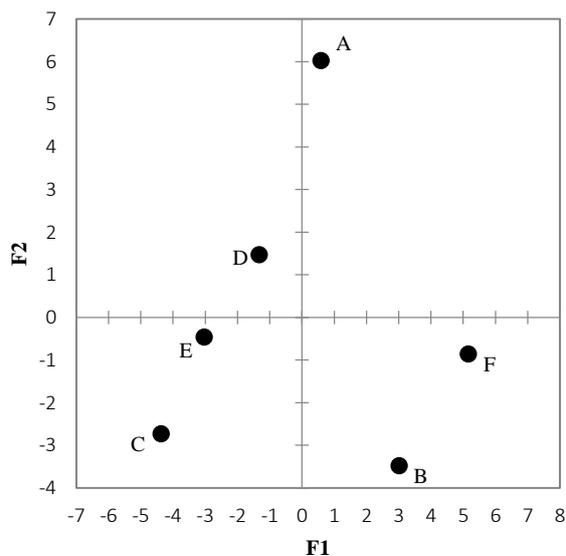


Figure 62. Répartition des 6 MIDND selon les axes principaux F1 et F2.

Plusieurs informations ressortent d'après les deux figures. En analysant la répartition des MIDND dans la Figure 62, il apparaît clairement que les MIDND provenant de l'incinérateur A se distinguent des 5 autres, notamment par rapport à l'axe F2. La Figure 61 nous montre que cette position du MIDND A est essentiellement due à une surface spécifique et à une teneur en fer plus importantes, mais également à une plus faible teneur en aluminium et à un plus faible relargage lors de la lixiviation (paramètres encadrés sur la Figure 61).

Parmi les autres résultats de l'ACP, la position légèrement esseulée du MIDND F est essentiellement due aux fortes concentrations en métaux et en ions chlorures et sulfates, caractérisée par l'axe F1. Les 3 autres MIDND (C, D et E) peuvent être regroupés. Enfin, pour B, il se distingue des autres par rapport

à sa forte teneur en cuivre. Ce résultat nous paraît à relativiser car il s'agit probablement d'un « effet pépite » dans l'échantillon analysé, pas forcément représentatif du lot complet.

### III. Bilan

---

La caractérisation physico-chimique des 6 MIDND a permis de relever un certain nombre de similitudes, mais également quelques différences, sur des paramètres qui peuvent participer à l'élimination d'H<sub>2</sub>S, ou impacter l'efficacité épuratoire.

- Tous les mâchefers sont plutôt « frais » (pas ou peu de maturation/carbonatation).
- La teneur en calcium est très proche pour tous les mâchefers. Les écarts les plus significatifs sont relevés sur les teneurs en fer, aluminium et silicium. **L'ACP montre notamment que le mâchefer de l'incinérateur A se distingue des autres par sa teneur en fer plus élevée.**
- Les mâchefers ont tous une grande variété de métaux trace, mais on retrouve le même groupe d'éléments prépondérants dans les 6 MIDND. Leurs teneurs, en revanche, peuvent fluctuer beaucoup (effet pépite, échantillonnage).
- Le comportement thermique des 6 MIDND est similaire.
- Le taux de matière organique varie légèrement.
- Les lixiviats des mâchefers sont tous oxydants, mais la conductivité varie sensiblement selon les échantillons, ce qui est reflété par la quantité d'éléments lixiviés (assez faible pour MIDND A).
- La distribution granulométrique est assez différente entre MIDND, le % de fines (fraction la plus réactive) varie significativement entre les échantillons.
- La surface spécifique des MIDND est faible, cependant **les MIDND A montrent une surface significativement plus importante.**

Après cette phase de caractérisation, l'efficacité épuratoire (H<sub>2</sub>S) des mâchefers a été testée sur du biogaz réel d'ISDND. Les parties suivantes sont consacrées aux résultats obtenus lors des essais terrain.

## Partie II. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers (tests à petite échelle) : comparaison de 6 MIDND et étude de paramètres influents

### I. Influence de l'origine des MIDND sur la rétention d'H<sub>2</sub>S

Les capacités épuratoires de 6 mâchefers ont été testées sur du biogaz réel à petite échelle. Les essais ont été réalisés avec le montage expérimental décrit dans §IV.2 du Chapitre 2, permettant de réaliser deux expériences simultanées. L'idéal aurait été de réaliser tous les essais en même temps pour s'assurer que les conditions expérimentales pour les 6 MIDND soient exactement les mêmes. Cela aurait supposé une installation expérimentale trop complexe et difficile à gérer. Toutefois, il a été décidé de faire un réplicat de l'un des mâchefers avec l'objectif de confirmer la répétabilité des résultats et une éventuelle influence de la variabilité des conditions expérimentales.

La caractérisation des MIDND usagés est détaillée uniquement dans cette partie, avec pour objectif d'évaluer le changement de la matrice avant/après traitement du biogaz. Les premières observations sur l'influence de l'humidité du biogaz sur l'efficacité du traitement sont également effectuées.

#### I.1 Organisation des essais

Le plan expérimental (Tableau 26) mis en œuvre de mi-octobre à fin-novembre 2014 a donc permis de tester tous les mâchefers au moins une fois. Au total, 7 essais ont été effectués: un avec chacun des 6 MIDND et un réplicat avec A.

Tableau 26. Plan des expériences sur la comparaison de l'efficacité épuratoire des MIDND.

Expériences	MIDND testés	Période
Essai # 1	A	17 – 28/10/2014
	E	23 – 28/10/2014
Essai # 2	C	28/10 – 05/11/2014
	F	
Essai # 3	B	05 – 13/11/2014
	D	
Essai # 4 (réplicat de l'essai # 1)	A	13 – 25/11/2014

#### I.2 Conditions expérimentales

Concernant les conditions expérimentales, elles sont résumées ensuite pour chacun des essais. Le Tableau 27 présente les paramètres relatifs au biogaz en entrée du réacteur.

Tableau 27. Synthèse des caractéristiques du biogaz en entrée du réacteur (concentration d'H<sub>2</sub>S en ppmv, d'H<sub>2</sub>O en %v, humidité absolue H en g/m<sup>3</sup>, humidité relative HR et température T) pour chaque essai. Moyenne de toutes les mesures pendant la durée des essais et [valeur minimale ; valeur maximale].

	Essai # 1	Essai # 2	Essai # 3	Essai # 4 (réplicat)
[H <sub>2</sub> S] <sub>entrée</sub> (ppmv)	1081 [675 ; 2267]	1188 [817 ; 2805]	1230 [616 ; 4310]	1913 [969 ; 6607]
[H <sub>2</sub> O] <sub>entrée</sub> (%v)	1,0 [0,5 ; 2,1]	0,9 [0,6 ; 2,3]	0,7 [0,4 ; 1,3]	0,8 [0,5 ; 1,5]
H (g/m <sup>3</sup> ) <sup>60</sup>	7,6	6,8	5,3	6,1
HR (%)	57 [33 ; 76]	53 [31 ; 69]	43 [27 ; 58]	46 [33 ; 65]
T (°C)	17 [7 ; 32]	17 [9 ; 37]	17 [12 ; 32]	17 [13 ; 30]

La variation de température du biogaz est directement corrélée à la température ambiante (l'isolation du cabanon n'étant pas optimale). Sur les 2 mois considérés, elle peut descendre jusqu'à 7 °C et monter jusqu'à plus de 35 °C, la température reste néanmoins autour de 17 °C. L'humidité du biogaz reste en moyenne autour de 1 %v (5-7 g/m<sup>3</sup>) et varie en fonction de l'heure de la journée (Cf. Figure 39). Ceci est essentiellement dû à un fonctionnement non optimal du sécheur. L'humidité relative du biogaz varie entre 30 et 65 %. La teneur en H<sub>2</sub>S dans le biogaz fluctue de 700 ppmv à plus de 4000 ppmv (exceptionnellement); la concentration moyenne reste proche de 1000 ppmv pour les 3 premiers essais et augmente jusqu'à 2000 ppmv durant l'essai 4.

Les caractéristiques du lit adsorbant, le volume de biogaz et la quantité d'H<sub>2</sub>S traitée par les mâchefers sont donnés par le Tableau 28. La charge polluante traitée n'est pas la même pour tous les tests car la durée des essais, le débit, le volume de biogaz et la teneur d'H<sub>2</sub>S en entrée ont varié d'un essai à l'autre.

Tableau 28. Caractéristiques du lit adsorbant (quantité de matériau dans le réacteur et teneur en eau initiale des 6 MIDND) et paramètres expérimentaux (débit moyen de biogaz, durée de chaque essai, volume total de biogaz et charge polluante traitée par les MIDND).

	A	A (réplicat)	B	C	D	E	F
<b>Caractéristiques du lit adsorbant</b>							
Masse du lit de MIDND (g humide)	357	361	300	307	305	318	301
Teneur en eau initiale (%m)	11,6 ± 0,6	12,9 ± 0,2	13,2 ± 0,0	12,0 ± 0,2	12,7 ± 0,4	11,5 ± 0,4	12,8 ± 0,7
<b>Paramètres expérimentaux</b>							
Débit moyen (L/min)	1,2	0,9	0,9	1,2	1,1	1,0	1,0
Durée de l'essai (jour)	11	12	8	8	8	7	8
Volume total de biogaz traité (m <sup>3</sup> )	18,5	17,3	10,9	14,5	13,0	6,9	11,7
Charge polluante (mg H <sub>2</sub> S/g MS)	80,2	130,5	64,4	81,2	75,3	32,6	66,5

### I.3 Résultats de l'efficacité épuratoire (H<sub>2</sub>S) des 6 MIDND

Les courbes de percée ont été obtenues pour chacun des mâchefers. Un exemple (MIDND A), présentant l'allure de ces courbes est montré sur la Figure 63.

<sup>60</sup> Humidité absolue (H) : calculée à partir de la teneur volumique d'eau dans le gaz et la température moyenne, en appliquant la loi des gaz parfaits PV=nRT, où pression (P) en Pa, volume (V) en m<sup>3</sup>), n (mol), R (8,314 Pa·m<sup>3</sup>/K·mol), T (température) en K.

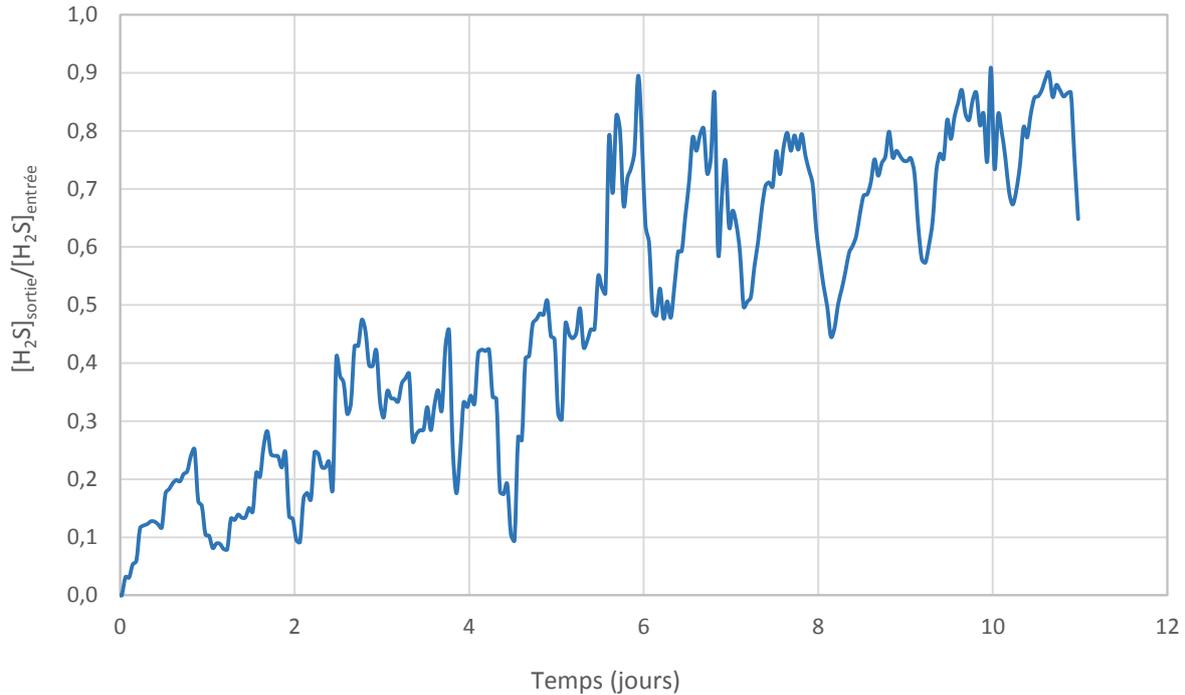


Figure 63. Courbe de percée d'H<sub>2</sub>S de l'essai 1 avec le MIDND A.

Le rapport  $[H_2S]_{\text{sortie}}/[H_2S]_{\text{entrée}}$  fluctue considérablement. Nous n'obtenons pas une courbe de percée classique, « lisse » et homogène. Ceci est très certainement la conséquence de la variabilité, en particulier « nocturne/diurne », des conditions sur le terrain et du fait que nous avons effectué un suivi quasi continu des teneurs en H<sub>2</sub>S (moyenne de 20 valeurs/heure), ce qui est rarement fait dans ce type d'études.

Afin de mieux interpréter les courbes de percée et de pouvoir comparer les performances des MIDND correctement, nous avons opté pour le tracé du cumul d'H<sub>2</sub>S retenu par rapport à la quantité initiale de mâchefer sec (cumul mg H<sub>2</sub>S<sub>retenu</sub>/g MS) en fonction de la charge polluante entrante (cumul mg H<sub>2</sub>S<sub>entrant dans le réacteur</sub>/g MS) calculés à chaque heure. La méthodologie de calcul est détaillée dans le §V du Chapitre 2. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 64.

La capacité d'adsorption et l'efficacité d'abattement ( $\eta$ ) des 6 MIDND en prenant comme référence la même charge de polluant entrant (64 mg H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/g MS) ont été comparées. Cette charge correspond à la quantité minimum d'H<sub>2</sub>S « vue » par tous les mâchefers, sauf pour E. L'essai avec le MIDND E a dû être arrêté plus tôt (à 30 mg H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/g MS) mais sa courbe de cumul suit la même tendance que les autres du même « groupe ». Sa capacité d'adsorption est donc donnée par défaut. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 29.

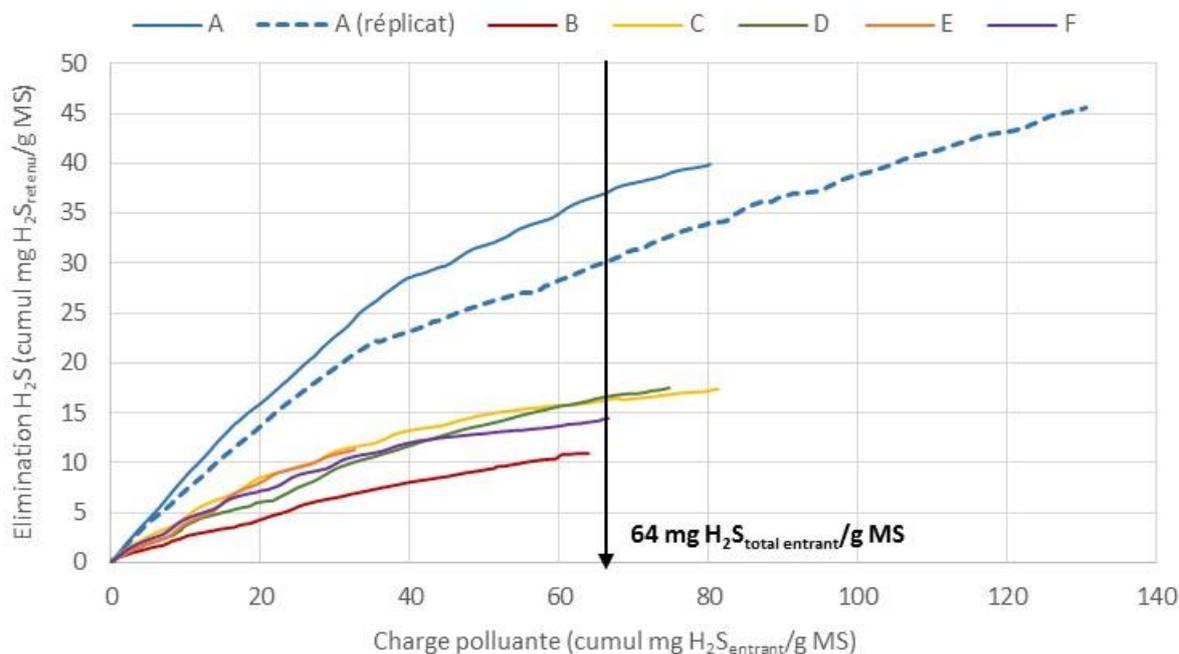


Figure 64. Rétention d'H<sub>2</sub>S par les 6 MIDND. Représentation d'H<sub>2</sub>S retenu par les mâchefers (exprimé en cumul mg H<sub>2</sub>S retenu/g MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée en cumul mg H<sub>2</sub>S entrant/g MS).

Tableau 29. Résultats d'efficacité épuratoire (H<sub>2</sub>S) des 6 MIDND (avec réplicat avec le MIDND A). La capacité d'adsorption et l'efficacité d'abattement sont calculées pour la même charge de polluant (64 mg H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/g MS).

	A	A (réplicat)	B	C	D	E	F
<b>Capacité d'adsorption (mg H<sub>2</sub>S/g MS)</b>	36,6	30,0	10,9	16,0	16,3	11,3	14,1
<b>Efficacité d'abattement</b>	57 %	47 %	17 %	25 %	25 %	18 %	22 %
<b>Percée à 10 %</b>	4,5 h	2,4 h	10 min	30 min	10 min	50 min	30 min

La première observation significative est que **les mâchefers produits par l'UIDND A sont capables de retenir beaucoup plus d'H<sub>2</sub>S que les autres mâchefers**. Leur capacité d'adsorption et leur efficacité d'élimination sont jusqu'à 3 fois supérieures à celles des autres MIDND :  $\approx 37$  mg H<sub>2</sub>S/kg MS et 57 % respectivement. Les autres MIDND sont moins performants, avec des capacités d'adsorption allant de 11 à 16 mg H<sub>2</sub>S/kg MS et de 17 à 25 % de l'H<sub>2</sub>S éliminé. Lorsque les expériences ont été arrêtées, l'ensemble des MIDND étaient quasiment saturés, à l'exception du mâchefer A (encore 20 % de rétention).

L'écart de performances épuratoires des MIDND A par rapport aux autres mâchefers peut être corrélé aux résultats de l'ACP, où nous avons noté certaines particularités de ces mâchefers. Ceci nous donne des éléments de réflexion sur les facteurs liés à la matrice qui jouent, potentiellement, un rôle important sur la rétention d'H<sub>2</sub>S. Nous allons approfondir ces aspects dans la Chapitre 4 sur les mécanismes réactionnels.

Il est intéressant de noter également que la percée en H<sub>2</sub>S se produit quasi immédiatement, quel que soit le mâchefer. Cependant, les MIDND A ont montré une percée plus lente de 2-4 heures (percée à 10 %) au lieu de moins d'une heure pour les autres mâchefers. Une percée si rapide indique clairement

qu'un temps de contact plus élevé serait nécessaire, et que les conditions hydrodynamiques ne sont pas optimales dans ces petites colonnes. Des capacités d'adsorption plus élevées pourraient ainsi être attendues à plus grande échelle, avec des conditions opérationnelles optimisées.

Enfin, les résultats obtenus pour l'essai réplikat du MIDND A confirment la tendance du premier test bien que les conditions aient été légèrement différentes, notamment la concentration d'H<sub>2</sub>S en entrée. Nous pouvons ainsi conclure que, malgré les aléas du terrain, les tests à petite échelle étaient répétables, et qu'ils nous montrent clairement que l'un des matériaux se distingue des autres dans son efficacité épuratoire.

- **Élimination du CO<sub>2</sub> par les MIDND**

Le CO<sub>2</sub> contenu dans le biogaz est retenu par les MIDND tout au début des essais, uniquement pendant les 10-20 premières minutes, ce qui indique **la carbonatation immédiate des mâchefers**. La diminution du pH au sein de l'eau contenue dans le matériau (répartie en surface et dans les pores) a donc lieu rapidement au début du traitement. Cette observation est importante car le pH détermine la solubilisation d'H<sub>2</sub>S dans le milieu aqueux et sa forme chimique selon les constantes d'équilibre d'H<sub>2</sub>S ( $pK_{a1} (H_2S/HS^-)=7,2$  et  $pK_{a2} (HS^-/S^{2-})=12,9$ ). Ceci sera étudié plus profondément dans le Chapitre 4 sur la compréhension des mécanismes réactionnels.

La capacité d'élimination du CO<sub>2</sub> est « relativement » similaire pour les 6 MIDND, elle varie entre **33 et 52 mg CO<sub>2</sub>/g MS**. Nos résultats, à cette échelle, sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par les travaux de Mostbauer et al. [Mostbauer et al., 2014, 2012, 2008], avec 16-39 mg CO<sub>2</sub>/g MS, ou les tests de Del Valle-Zermeño et al. [del Valle-Zermeño et al., 2015], avec 30-50 mg CO<sub>2</sub>/g MS.

- **Mise en évidence de l'impact de l'eau sur l'élimination d'H<sub>2</sub>S**

Le suivi en continu du biogaz a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres température et/ou eau dans le biogaz sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Un exemple est présenté dans la Figure 65, pour un des essais (MIDND F). L'efficacité des mâchefers semble s'améliorer quand le biogaz est plus chaud et plus humide. Il est difficile de déterminer lequel des deux paramètres (T, [H<sub>2</sub>O]) impacte le plus sur le taux de rétention, mais ils sont bien évidemment liés.

Concernant la température, selon la loi d'Arrhenius<sup>61</sup>, la vitesse de réaction de la plupart des réactions chimiques augmente avec la température, et il serait logique qu'il en soit de même pour la chimisorption d'H<sub>2</sub>S.

---

<sup>61</sup> Loi d'Arrhenius :  $d \ln k / dT = E_a / (R \cdot T^2)$  ; k (coefficient de vitesse) ; T (température) ; R (8,314 J/K·mol) ; E<sub>a</sub> (énergie d'activation).

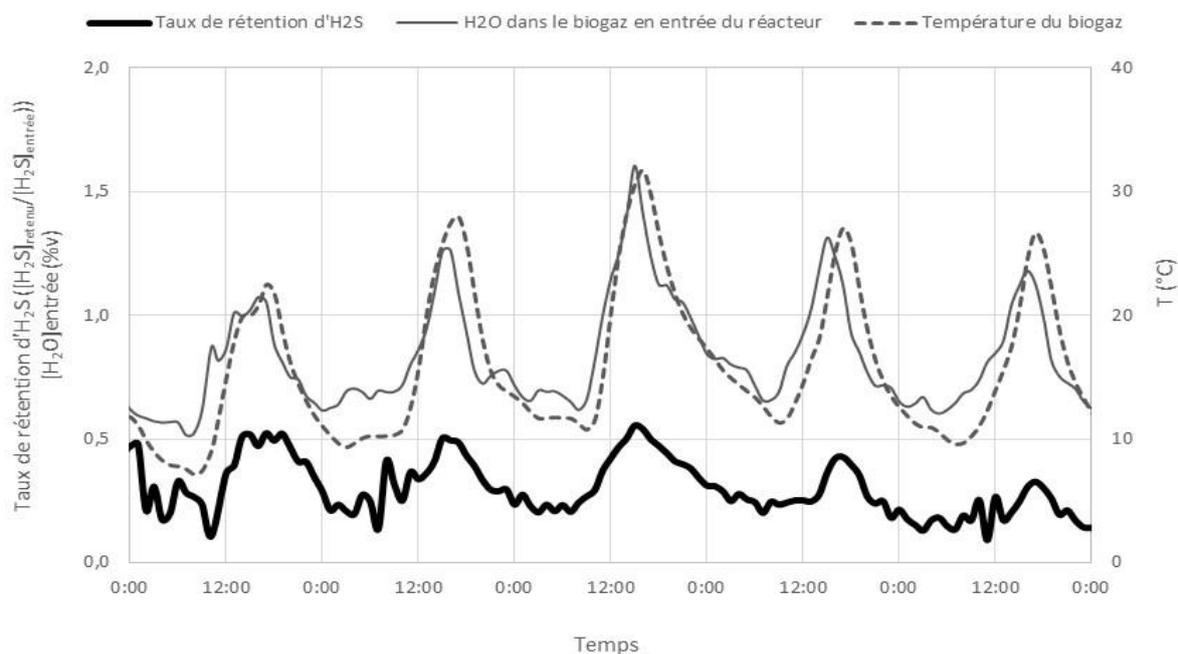


Figure 65. Mise en évidence de l'effet des conditions physiques (T et H) du biogaz sur la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S par le mâchefer (Exemple MIDND F).

## I.4 Caractérisation des MIDND usagés

### I.4.1 Pesée du lit adsorbant

La quantité de lit adsorbant a été pesée à la fin des essais. Une augmentation de la masse (sur base sèche) a été observée systématiquement. Le Tableau 30 regroupe, d'une part, la variation de masse du lit adsorbant obtenue par pesée du matériau avant/après essai et, d'autre part, la variation de masse calculée à partir des mesures des teneurs en CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz amont/aval.

Tableau 30. Variation de la masse du lit adsorbant après contact avec le biogaz et masse ajoutée au MIDND (exprimé en % S+CO<sub>2</sub> sur MS) lors du contact avec le biogaz.

$\Delta m_{\text{lit MIDND}} (\% \text{ MS})$	A	A (réplicat)	B	C	D	E	F
A partir des pesées du lit adsorbant (avant/après)	6	7	5	4	4	3	5
A partir des analyses du biogaz (amont/aval)	7,9	9,5	4,3	6,1	5,1	4,3	5,5

Si l'on compare les valeurs, elles sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme que l'augmentation de la masse dans le réacteur est due, principalement, à la rétention d'H<sub>2</sub>S et de CO<sub>2</sub>. Toutefois, il semblerait que le calcul par analyse du biogaz majore légèrement les quantités adsorbées de soufre et CO<sub>2</sub>. Nous allons évaluer ceci par la suite, lors du bilan de soufre retenu par d'autres méthodes.

*Nota :* dans la mesure où nous ne connaissons pas exactement le type de carbonates qui a été décomposé, la fixation de CO<sub>2</sub> a pu être accompagnée d'un départ d'une autre molécule (de l'eau par exemple). De ce fait, ces résultats ne doivent être pris que comme une tendance, confirmée par les 2 approches.

## I.4.2 Aspect général des mâchefers après contact avec le biogaz

L'aspect des mâchefers présentait quelques différences à l'œil nu :

- la couleur des mâchefers est passée de gris-marron au gris-noir.
- l'odeur des mâchefers était différente. Au début, les mâchefers avaient une odeur de « chaux » puis, après adsorption, une autre odeur, très forte, était présente. Cette odeur pourrait correspondre à un mélange d'odeur de COV et d'H<sub>2</sub>S présents dans le sein du réacteur.
- Les mâchefers prenaient légèrement en masse. Après chaque essai, la quantité de mâchefer qui se vidait seule en retournant la colonne a été pesée. Seul 1 à 4 % de la masse totale du lit s'était renversée par gravité selon les essais, indiquant une prise en masse de l'adsorbant. Malgré cela, la colonne était facilement vidée à l'aide d'une spatule, les « agglomérats » se cassant assez facilement. A noter également que les mâchefers avaient une bonne adhérence à la paroi de la colonne ; il ne semble donc pas y avoir eu de chemins préférentiels, ou effets « de bord ».

## I.4.3 Bilan massique en soufre « retenu »

Les résultats de l'analyse élémentaire du soufre total dans les MIDND confirment la rétention d'H<sub>2</sub>S. La teneur en soufre (% massique de S) dans les MIDND usagés est systématiquement supérieure (Tableau 31) à l'initiale. Les quantités de soufre retenues sont comparées avec celles calculées à partir des différences de teneur (mesurées) en H<sub>2</sub>S entrée/sortie de colonne. Les valeurs sont exprimées avec une incertitude de 10 % pour les analyses des MIDND (incertitude sur l'échantillonnage et la mesure) et de 15 % pour les résultats obtenus à partir de l'analyse du biogaz (incertitude sur la mesure (ProCeas®) d'H<sub>2</sub>S, le débit et la température). Les résultats des deux méthodes présentent une corrélation plutôt satisfaisante, si l'on tient compte de toutes les incertitudes.

Tableau 31. Bilan en soufre. Teneur en soufre dans les MIDND bruts et usagés (en % massique S). Calcul de la quantité de soufre retenue à partir des résultats des analyses élémentaires des MIDND et de l'analyse du biogaz (mesure des teneurs amont/aval en H<sub>2</sub>S).

(% massique S)	A	A (réplicat)	B	C	D	E	F
<b>MIDND bruts</b>	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,1
<b>MIDND usagés</b>	4,0 ± 0,5	4,2 ± 0,6	1,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2
<b>Soufre retenu (analyse élémentaire)</b>	2,9 ± 0,3	3,1 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1
<b>Soufre retenu (analyse du biogaz)</b>	3,8 ± 0,6	4,3 ± 0,7	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2

## I.4.4 Teneur en eau des mâchefers

Pour tous les essais, l'humidité des mâchefers usagés était très inférieure à l'humidité initiale, les mâchefers ayant perdu entre 30 et 40 g d'eau (Figure 66). Le passage du biogaz, non-saturé en eau, a donc asséché les MIDND. A noter que les teneurs en eau des mâchefers en fin d'expérience sont toutes comprises entre 2 et 4 % (en masse).

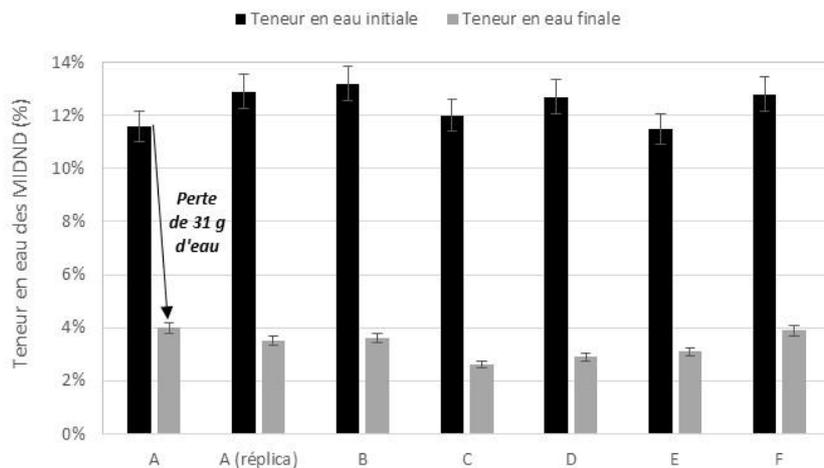


Figure 66. Teneur en eau des MIDND bruts et usagés.

### I.4.5 Tests de lixiviation

Le comportement à la lixiviation des MIDND usagés change également. Le plus évident est la baisse du pH jusqu'à environ 8,5 (Tableau 32), laquelle confirme la carbonatation des MIDND (adsorption de CO<sub>2</sub>). La rétention d'H<sub>2</sub>S peut jouer également un peu sur cette baisse de pH étant donné son caractère acide. Cette diminution de pH provoque des changements dans la solubilisation/précipitation de composés chimiques et minéralogiques. Le milieu aqueux est plus oxydant après contact avec le biogaz (300-350 mV), la conductivité ne varie pas significativement (Tableau 32).

Tableau 32. pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des lixiviats des échantillons des mâchefers usagés.

	A	A (réplikat)	B	C	D	E	F
pH	8,1 ± 0,0	8,2 ± 0,0	8,7 ± 0,1	8,5 ± 0,0	8,5 ± 0,0	8,5 ± 0,0	8,8 ± 0,0
Conductivité (mS/cm)	4,8 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,0 ± 0,0	3,9 ± 0,0	4,1 ± 0,0	3,4 ± 0,1	6,6 ± 0,1
Eh (mV)	360 ± 2	350 ± 3	308 ± 11	324 ± 3	316 ± 1	338 ± 6	301 ± 2

Pour ne pas alourdir le manuscrit, nous avons simplement donné, dans le Tableau 33, une tendance des concentrations des éléments dans les lixiviats issus du matériau brut et de celui qui a été en contact avec le biogaz. Les métaux lourds Al, Cr, Cu, Zn sont moins lixiviés après contact avec le biogaz. C'est tout à fait logique car la solubilité de ces composés diminue quand le pH est entre 7-10 (ce qui correspond au pH des lixiviats des mâchefers usagés). Le baryum et le potassium sont aussi moins lixiviés. D'autre part, on retrouve plus de calcium et de magnésium dans les lixiviats de la plupart des MIDND. L'augmentation des sulfates dans les lixiviats n'est pas forcément liée au soufre retenu (éventuellement sous forme de sulfates ?) mais à l'augmentation de la solubilité des sulfates (déjà dans le matériau) quand le milieu s'acidifie [González et al., 2014].

Tableau 33. Evolution qualitative des résultats ICP-OES et CI des éléments majeurs lixiviés par les MIDND bruts et usagés.

	MIDND bruts	MIDND usagés
<b>Composés majeurs dans les lixiviats</b>		
<b>Al</b>	+	-
<b>K</b>	+	-
<b>Ca</b>	-	+ (sauf E et B)
<b>Mg</b>	-	+
<b>S</b>	-	++
<b>Sulfates</b>	-	++
<b>Chlorures</b>	≈	≈
<b>Composés mineurs dans les lixiviats</b>		
<b>Ba</b>	+	-
<b>Cr</b>	+	-
<b>Cu</b>	+	-
<b>Zn</b>	+	-
<b>Fe</b>	≈	≈
<b>Pb</b>	≈	≈

En conclusion, le comportement des matériaux à la lixiviation après contact avec le biogaz est surtout impacté par la baisse de pH provoquée par la carbonatation (comme lors d'un vieillissement en IME).

## I.5 Conclusions

Les essais à petite échelle et les conditions opérationnelles choisies ont permis la réalisation de tests comparatifs sur le terrain. De plus, ils ont permis de mettre en évidence des paramètres physiques (du biogaz et des mâchefers) qui paraissent influencer sur l'efficacité du procédé d'épuration.

- **Les MIDND provenant de l'UIDND A ont une capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S significativement supérieure à celles des autres mâchefers (jusqu'à 3 fois supérieure).** Les caractéristiques physico-chimiques des MIDND A semblent favoriser *a priori* la rétention d'H<sub>2</sub>S. L'ACP des 6 MIDND montre une spécificité de ces mâchefers par rapport aux autres, en particulier par leur teneur en fer et leur surface spécifique.
- L'eau et la température semblent jouer un rôle important pour la rétention d'H<sub>2</sub>S par les MIDND. **L'élimination d'H<sub>2</sub>S est fortement affectée par la teneur en eau du mâchefer**, laquelle est « contrôlée » par l'humidité et la température du biogaz qui traverse le lit adsorbant.

Le contrôle de l'humidité du biogaz pourrait être une option intéressante pour optimiser le procédé de traitement. Les essais suivants vont étudier ceci.

## II. Tests paramétriques de mise en évidence du rôle de l'eau dans les interactions H<sub>2</sub>S/mâchefer

---

Deux séries d'expériences ont été réalisées concernant l'influence de l'eau sur l'efficacité épuratoire des MIDND :

- **Essais sur l'influence de l'humidité du biogaz** : 2 essais ont été réalisés sur le terrain avec les mâchefers provenant de l'UIDND A. Nous avons choisi le mâchefer avec la capacité d'adsorption la plus grande, d'après les résultats des essais comparatifs précédents (§1.2 Chapitre 3). Deux conditions ont été testées : biogaz séché (point de rosée de 4 °C) et biogaz humidifié (saturé à température ambiante).
  - **Objectif** : évaluer l'impact de l'humidité du biogaz sur le taux de charge du MIDND.
- **Essais multiparamétriques (3 MIDND, 3 teneurs en eau du MIDND et 3 humidités du biogaz)** : un total de 13 essais a été réalisé sur le terrain pour étudier l'influence de l'origine, de la teneur en eau des mâchefers et de l'humidité du biogaz sur le comportement des MIDND vis-à-vis de l'épuration d'H<sub>2</sub>S. Les 3 MIDND choisis ont été A, D et E. Le choix a été fait selon les critères suivants :
  - MIDND A : provenant d'une UIDND récente, mâchefers « atypiques ».
  - MIDND D : provenant d'une UIDND petite avec un faible taux MIDND/déchets, mâchefers de « qualité moyenne ».
  - MIDND E : représentatif d'un mâchefer provenant d'une UIDND « standard ».

Les MIDND ont été humidifiés à 3 teneurs en eau différentes, autour de 10, 15 et 20 % en masse. Ces humidités se veulent représentatives des humidités « naturelles » habituelles des MIDND. Concernant l'humidité du gaz, elle a été établie par humidification du biogaz par barbotage dans de l'eau ou séchage du biogaz à une température fixée, comme dans les essais décrits précédemment. Ainsi, 3 températures ont été établies (10, 20 et 30 °C) et donc 3 humidités différentes. Les températures choisies se voulaient être proches de températures « moyennes » de différentes saisons.

- **Objectif** : évaluer l'impact de l'origine du MIDND, de l'humidité du biogaz et de la teneur en eau des mâchefers sur leur taux de charge et leur prise en masse.

*Nota* : Un nouveau lot<sup>62</sup> provenant de l'UIDND A a été utilisé pour ces tests, le MIDND A<sub>2</sub>. Le lot A<sub>2</sub> a été caractérisé de la même façon que les autres mâchefers, les résultats sont présentés en annexe (Annexe 10). Les caractéristiques physico-chimiques sont similaires à celles du lot précédent (que l'on appellera A<sub>1</sub>), la teneur en fer est un peu plus grande (23 % au lieu de 17 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

---

<sup>62</sup> Lot de MIDND : production de mâchefers par une UIDND pendant 1 mois.

## II.1 Dispositif expérimental de contrôle d'humidité du biogaz

Le contrôle de l'humidité du biogaz a été fait à l'aide d'un sécheur par refroidissement à effet *Peltier* (*Sample Gas Cooler PKE 52, BÜHLER*) (Figure 67) ou l'utilisation d'un système d'humidification du gaz par barbotage dans de l'eau, avec ou sans régulation de température (bain thermostaté) (Figure 68). Dans ce dernier cas, le biogaz circule à travers des flacons en verre remplis avec de l'eau déminéralisée (environ 500 mL). Ainsi, le gaz est censé absorber de l'eau jusqu'à saturation à une température donnée. L'unité pilote (réacteurs, instruments de mesure, ...) était la même que pour les essais précédents (§IV.2 Chapitre 2).



Figure 67. Sécheur par refroidissement « Peltier » du biogaz en entrée du réacteur.



Figure 68. Système d'humidification du biogaz par absorption d'eau (ici sans bain thermostaté).

Pour les essais avec humidification du biogaz à 20 et 30 °C, un système chauffant a été installé, consistant en un cordon avec des résistances chauffantes réglables à la température désirée. L'objectif était de maintenir au mieux 100 % de saturation du biogaz jusqu'à l'entrée du réacteur, en évitant toute condensation parasite par point froid.

## II.2 Plan des expériences

Le plan expérimental pour la première série d'essais (gaz sec/humide avec MIDND A<sub>2</sub>) a été mis en œuvre fin 2015. Pour la deuxième série d'essais, un plan expérimental a été développé par la méthode des surfaces de réponses avec une matrice type *Box-Behnken* [Kamoun et al., 2011] de 3 facteur et 3 niveau (3...3). En statistiques, la méthode des surfaces de réponses a pour but d'explorer les relations entre les variables dépendantes et indépendantes impliquées dans une expérience, afin de développer un modèle mathématique sur le taux de charge en fonction des 3 facteurs testés. Pour cela le logiciel *Nemrodw* a été utilisé. La matrice d'expériences obtenue a fixé les 13 essais à réaliser (Tableau 34). Ils ont été mis en œuvre de fin-janvier à fin-mars 2015.

Tableau 34. Plan d'expériences des essais multiparamétriques (origine, humidité du MIDND et humidité du biogaz).

Expérience	MIDND testé	Humidité mâchefer (%)	H biogaz (T°C)	Période
Essai # 1	E	10	20	19-26/02/2015
Essai # 2	D	10	20	
Essai # 3	E	20	20	04-12/03/2015
Essai # 4	D	20	20	
Essai # 5	E	15	10	27/01-03/02/2015
Essai # 6	D	15	10	
Essai # 7	E	15	30	26/02-04/03/2015
Essai # 8	D	15	30	
Essai # 9	A <sub>2</sub>	10	10	25/03-02/04/2015
Essai # 10	A <sub>2</sub>	20	10	
Essai # 11	A <sub>2</sub>	10	30	12-20/03/2015
Essai # 12	A <sub>2</sub>	20	30	
Essai # 13	A <sub>2</sub>	15	20	02-09/04/2015
Réplicat de l'essai # 13	A <sub>2</sub>	15	20	

### II.3 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales étaient les mêmes que pour les essais précédents (Cf. Tableau 20 dans page 132). Le Tableau 35 résume les quantités de MIDND utilisées et leur teneur en eau initiale, ainsi que les données relatives à la charge polluante traitée, le débit moyen de biogaz, la durée de chaque essai et le volume total de biogaz passé dans les adsorbants.

Tableau 35. Quantité, teneur en eau initiale des MIDND, débit moyen, durée des essais, volume de biogaz traité et charge polluante traitée.

	Essai « biogaz sec »	Essai « biogaz humide »
<b>Masse (humide) du lit de MIDND (g)</b>	393	408
<b>Teneur en eau initiale (%)</b>	12,1 ± 0,2	12,1 ± 0,2
<b>Débit moyen (L/min)</b>	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
<b>Durée de l'essai (jour)</b>	9,0	9,1
<b>Volume total de biogaz traité (m<sup>3</sup>)</b>	15,5	16,2
<b>Charge polluante traitée (mg H<sub>2</sub>S/g MS)</b>	78,3	80,0

Les conditions d'humidité du biogaz pour les différents essais sont résumées dans le Tableau 36.

Tableau 36. Conditions d'humidité du biogaz pour les différents essais sur l'influence de l'eau.

	Essai « biogaz sec »		Essai « biogaz brut »	Essai « biogaz humide »		
Température	4 °C	10 °C	11-38 °C	6-34 °C	20 °C	30 °C
<b>Humidité absolue</b>	0,6 %v eau 4,5 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>	1,2 %v eau 9,4 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>	0,5-1,5 %v eau 4-11 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>	0,8-3,7 %v eau 8-24 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>	2,3 %v eau 17,3 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>	4,2 %v eau 30,3 g <sub>eau</sub> /m <sup>3</sup>
<b>Humidité relative</b>	100 %	100 %	33-65 %	100 %	100 %	100 %

## II.4 Résultats des essais sur l'influence de l'humidité du biogaz

De la même façon que pour les essais précédents, nous présentons ici les courbes de percée du cumul d'H<sub>2</sub>S retenu en fonction de la charge polluante entrante (Figure 69). La courbe de l'essai #1 avec A<sub>1</sub> sans contrôle de l'humidité du biogaz est également rappelée à titre de comparaison, nommée « Biogaz brut », même s'il ne s'agit pas du même lot de MIDND.

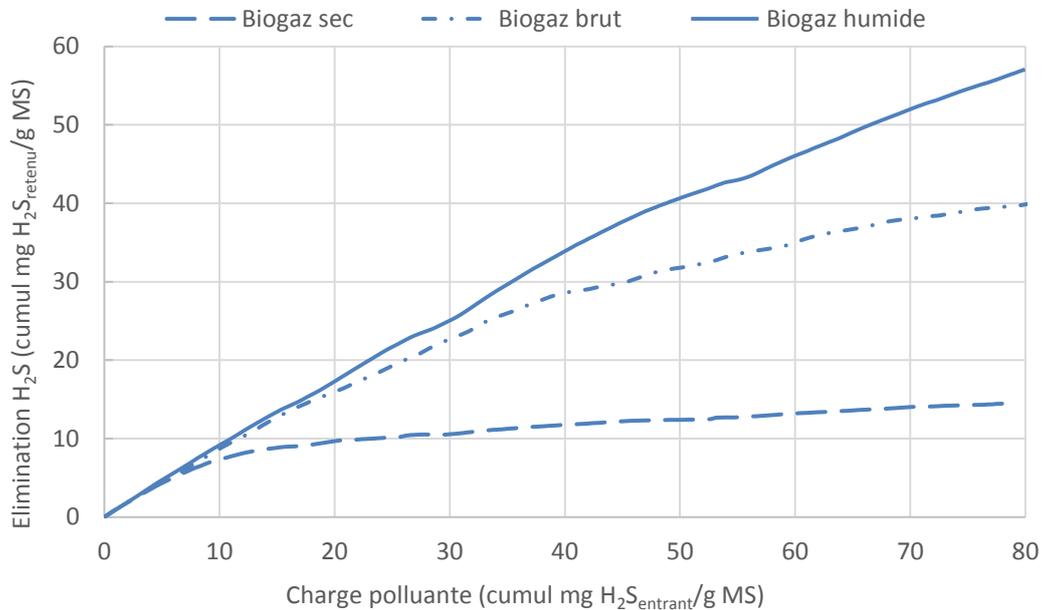


Figure 69. Rétention d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers provenant de l'UIDND A avec un biogaz sec, brut ou humide. Représentation de l'élimination d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers (exprimé comme cumul mg H<sub>2</sub>S retenu/g MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée comme cumul mg H<sub>2</sub>S entrant/g MS).

Toutes les courbes de la Figure 69 ont la même pente au début de l'essai (durant environ 2 jours), puis la pente de la courbe de l'essai « biogaz sec » diminue drastiquement alors que celle de l'essai « biogaz humide » reste pratiquement constante. La pente de la courbe de l'essai « biogaz brut » diminue également mais plus tard, après 4 jours. Cette modification de la pente correspond à une diminution de l'efficacité de l'élimination d'H<sub>2</sub>S.

Les indicateurs d'élimination d'H<sub>2</sub>S sont comparés dans le Tableau 37 pour les 3 essais à humidités différentes du biogaz.

Tableau 37. Résultats d'efficacité épuratoire du MIDND A avec un biogaz sec, brut ou humide. La capacité d'adsorption, l'efficacité d'élimination et le taux de rétention sont calculées pour la même charge de polluant entrant (78 mg H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/g MS).

	Essai « biogaz sec »	Essai « biogaz brut »	Essai « biogaz humide »
<b>Capacité d'adsorption (mg H<sub>2</sub>S/g MS)</b>	14,5	39,6	56,3
<b>Efficacité d'élimination</b>	18,5	50,5	71,7
<b>Percée à 10 %</b>	3 h	4,5 h	13,3 h
<b>Taux de rétention</b>	7 %	20 %	50 %

**La capacité des MIDND à retenir H<sub>2</sub>S dépend de façon très significative de l'humidité du biogaz.** L'humidification du biogaz à température ambiante a donné les meilleurs résultats, avec une capacité d'adsorption de 56 mg H<sub>2</sub>S/g MS et une efficacité d'élimination de 72 %. L'efficacité du traitement a diminué de près de 4 fois lorsque le biogaz était sec.

Afin de voir la relation entre la capacité d'adsorption H<sub>2</sub>S et la teneur en eau des mâchefers au cours des expériences, cette dernière a été estimée. La quantité d'eau absorbée (g<sub>eau</sub>) par le biogaz lors de son passage à travers le réacteur a été calculée à chaque heure à partir de la mesure d'H<sub>2</sub>O (%v) dans le biogaz amont/aval donnée par le ProCeas®, la température et le débit de gaz. L'hypothèse réalisée est que l'eau absorbée par le biogaz provenait uniquement des MIDND. Ensuite, la teneur en eau (g<sub>eau</sub>/g<sub>MIDND</sub>) a été calculée à chaque heure en enlevant l'eau absorbée par le biogaz à l'instant *t* de la teneur en eau du mâchefer à l'instant *t-1*. La « teneur en eau estimée » des mâchefers a été représentée avec le cumul d'H<sub>2</sub>S éliminé en fonction du temps. Un exemple est illustré dans la Figure 70, pour l'essai « biogaz sec ».

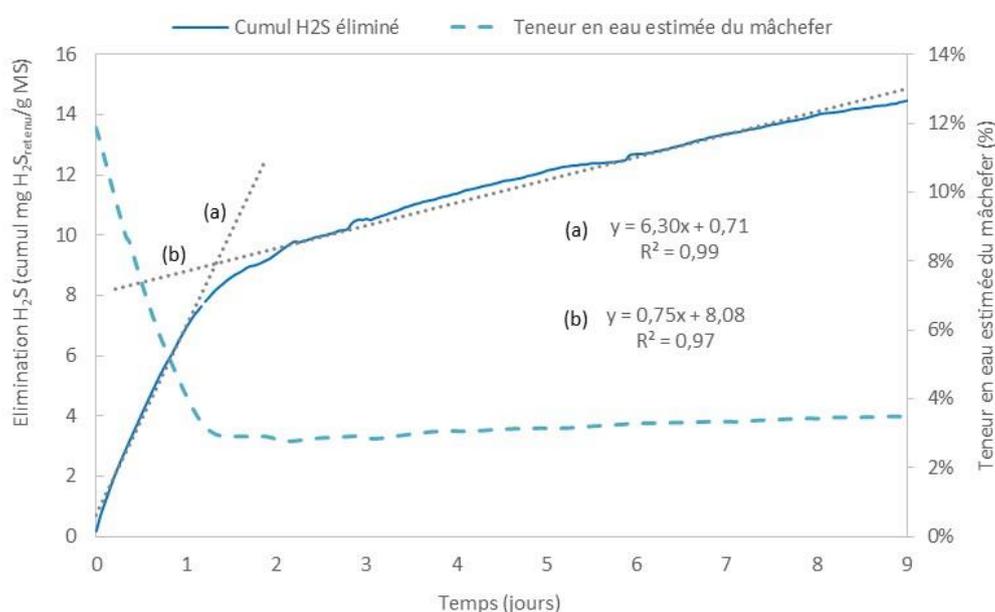


Figure 70. Cumul d'H<sub>2</sub>S éliminé et teneur en eau estimée du mâchefer (exemple essai « biogaz sec »).

La cassure de la droite (a) au bout d'un jour et demi, correspond à une forte diminution de la teneur en eau des MIDND, de 12 à 3-4 %. A partir de cet instant, le gaz n'absorbe plus d'eau, la teneur en eau des mâchefers reste constante. Deux courbes de tendance, (a) et (b), ont été calculées, leurs équations étant indiquées sur la Figure 70. Les pentes sont 6,3 et 0,8 respectivement. En conclusion, **la vitesse d'élimination d'H<sub>2</sub>S est significativement plus lente lorsque la teneur en eau des mâchefers atteint une valeur limite « basse »**. Cette conclusion sera reprise plus tard dans le manuscrit lorsque sera abordé le rôle de l'eau dans le mécanisme réactionnel (voir Chapitre 4).

La mesure de la teneur en eau des mâchefers usagés en fin d'essai a confirmé l'estimation effectuée à partir des mesures sur le biogaz, avec 2,2 % et 5,6 % pour l'essai « biogaz sec » et « biogaz humide » respectivement.

## II.5 Résultats des essais multiparamétriques

Les résultats des essais multiparamétriques n'ont hélas pas pu être exploités statistiquement, avec un modèle mathématique, à cause d'une erreur dans la définition des facteurs de la matrice Box-Behnken. Cependant, nous avons pu extraire des informations « qualitatives » concluantes. La Figure 71 représente les résultats des 13 expériences de manière à évaluer visuellement l'impact des 3 facteurs testés sur la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S par les MIDND.

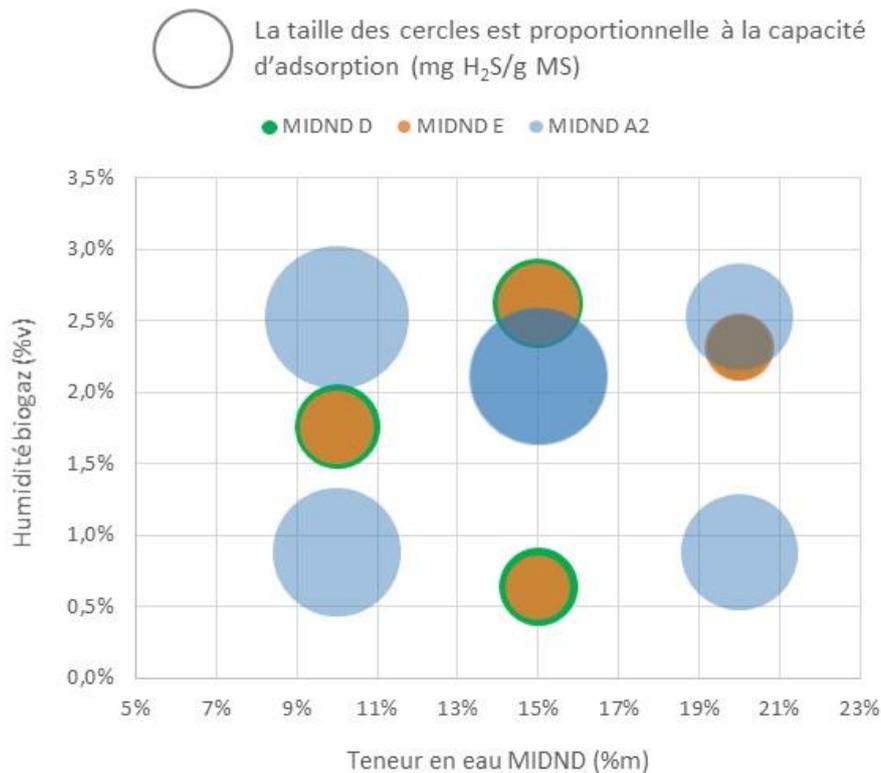


Figure 71. Capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S par les MIDND A<sub>2</sub>, E et D (mg H<sub>2</sub>S/g MS) en fonction de l'humidité du biogaz (%v eau) et la teneur en eau des MIDND (% m). La taille des cercles est proportionnelle à la capacité d'adsorption.

La première observation évidente est que la capacité d'adsorption des MIDND A<sub>2</sub> est toujours supérieure, quelles que soient les conditions d'humidité du biogaz et des mâchefers. Les mâchefers de l'incinérateur A ont confirmé à nouveau une capacité supérieure à éliminer H<sub>2</sub>S. A noter qu'il s'agissait d'un nouveau lot, A<sub>2</sub>. Mais, pour aller plus loin dans l'analyse, les résultats des essais, séparés par conditions d'humidité du biogaz, sont présentés dans la Figure 72. Les courbes de cumul d'H<sub>2</sub>S retenu en fonction de la charge polluante nous apportent ainsi d'autres informations remarquables.

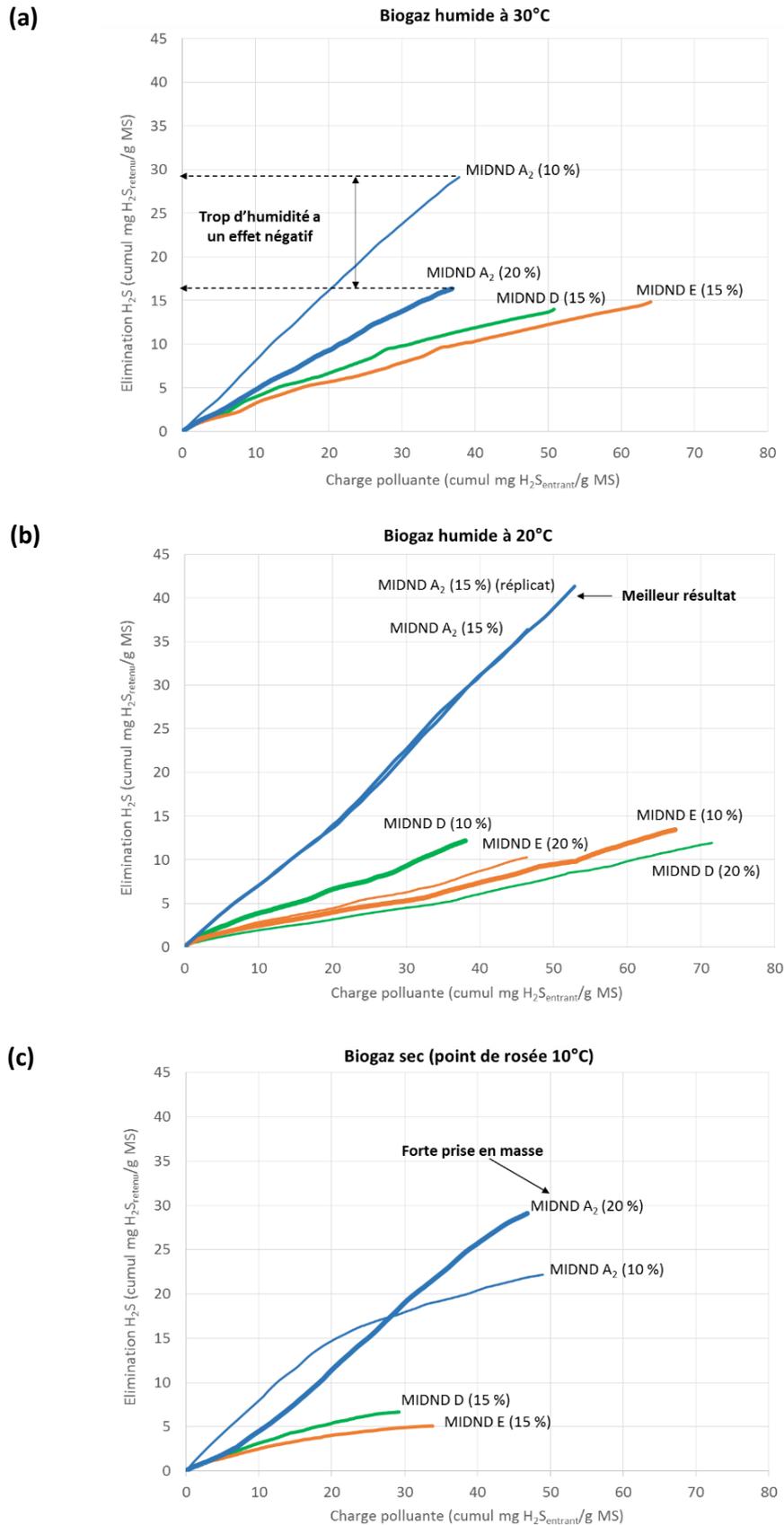


Figure 72. Elimination d'H<sub>2</sub>S par les MIDND A<sub>2</sub>, D et E à 10, 15 et 20 % d'humidité avec biogaz saturé à 30 °C (a), biogaz saturé à 20°C (b) et biogaz sec (point de rosée 10 °C) (c).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mâchefer A<sub>2</sub> humidifié à 15 % et un biogaz saturé à 20 °C, avec 42 mg H<sub>2</sub>S/kg MS retenus (valeur comparable aux résultats des essais précédents avec A<sub>1</sub>) (Figure 72b). Dans ces conditions, le mâchefer ne prend pas en masse, ce qui est un résultat également positif *vis-à-vis* de la mise en œuvre du procédé industriel. En effet, la prise en masse de l'adsorbant (durcissement, voir exemple dans Figure 73) rend plus compliquées et plus coûteuses les opérations de dépotage du réacteur et de gestion des mâchefers après usage.

Lorsque le mâchefer et le biogaz sont très humides, la prise en masse semble également évitée mais, par contre, la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S est beaucoup moins bonne. Ceci est montré pour les MIDND D dans la Figure 72b et, plus clairement, par les MIDND A<sub>2</sub> dans la Figure 72a. Cela pourrait indiquer que la réaction se produit principalement dans les pores de la matrice solide.

Comme dans les essais précédents (§II.4), les résultats les moins satisfaisants ont été obtenus avec un biogaz plus sec (point de rosée à 10 °C), tant pour la rétention d'H<sub>2</sub>S que pour la prise en masse (Figure 72c). On observe une très forte prise de masse avec le MIDND A<sub>2</sub> humide à 20 % et le biogaz sec.



Figure 73. Exemples de la prise en masse des mâchefers.

Le Tableau 38 résume les principaux résultats obtenus à partir de cette étude paramétrique.

Tableau 38. Influence de l'humidité du biogaz et des mâchefers sur la rétention d'H<sub>2</sub>S et la prise en masse des mâchefers.

Humidité biogaz	Teneur en eau MIDND	Rétention H <sub>2</sub> S	Prise en masse
●	●		
●●	●●		
●	-		
-	●		
-	●●		
-	-		

## II.6 Conclusions

L'ensemble de ces essais préliminaires (à petite échelle) avec du biogaz de teneurs en eau variables et des MIDND à différentes conditions d'humidité ont permis de proposer un « jeu » de conditions à optimiser pour un procédé de traitement le plus efficace possible. Voici les principales conclusions :

- **L'eau joue un rôle clé dans le processus d'élimination d'H<sub>2</sub>S par les MIDND** : l'efficacité des mâchefers à retenir H<sub>2</sub>S diminue fortement à partir d'une teneur en eau « seuil », pour laquelle

l'adsorbant ne contient pas suffisamment d'eau pour que les réactions aient lieu. Cette observation sera développée en étudiant les états de l'eau dans le mâchefer dans le chapitre concernant les mécanismes réactionnels.

- Les résultats du plan expérimental confirment que **les mâchefers provenant de l'UIDND A ont des performances, vis-à-vis de l'épuration d'H<sub>2</sub>S, largement supérieures aux autres.**
- **Quand le biogaz est sec, l'efficacité du traitement diminue à cause de l'assèchement rapide du mâchefer.** Lors d'une mise en œuvre industrielle, il faudra donc éviter de placer le traitement épuratoire avec des MIDND après le séchage du biogaz, ou bien il faudra prévoir une ré-humidification du gaz (ou de l'adsorbant).
- **La prise en masse de l'adsorbant doit pouvoir être contrôlée en maîtrisant les conditions d'humidité.** L'assèchement d'un mâchefer très humide engendre une prise en masse très forte, avec les conséquences que ceci implique sur la gestion du matériau en fin de vie (dépotage difficile, coûts induits, ...).

La partie suivante est consacrée à l'influence d'un autre paramètre, l'oxygène, dont la teneur peut varier, principalement selon les conditions d'exploitation des ISDND (dépression du réseau de captage, mode de couverture, conditions atmosphériques, etc.).

### III. Tests paramétriques sur l'influence de l'oxygène dans les interactions H<sub>2</sub>S/mâchefer

---

L'objectif de ces expériences a été d'évaluer l'influence de l'oxygène dans le processus d'épuration du biogaz avec des MIDND pour, d'une part, mieux comprendre quels sont les mécanismes des réactions qui interviennent et d'autre part, voir si ce paramètre fait partie des paramètres clés pour l'optimisation et le contrôle du procédé. Les essais ont eu lieu en laboratoire avec un gaz synthétique pour des raisons opérationnelles évidentes, devant la difficulté d'enlever de manière contrôlée l'O<sub>2</sub> d'un biogaz réel d'ISDND.

#### III.1 Dispositif expérimental au laboratoire

Nous avons utilisé une bouteille d'H<sub>2</sub>S à 2052 ppmv et une bouteille de CO<sub>2</sub> à 100 %v pour générer un gaz synthétique pollué contenant environ 500 ppmv d'H<sub>2</sub>S, ceci à l'aide d'un diluteur *GazMix*. Pour les essais avec de l'oxygène, de l'air (bouteille d'air de composition 20 %v O<sub>2</sub> et 80 %v N<sub>2</sub>) a été injecté dans le gaz pollué.

Trois mélanges gazeux ont été générés pour les essais avec et sans O<sub>2</sub> :

- **Mélange 1** : 500 ppmv H<sub>2</sub>S, dans une matrice gaz 75 % CO<sub>2</sub> et 25 % N<sub>2</sub>
- **Mélange 2** : 500 ppmv H<sub>2</sub>S, dans une matrice gaz 65 % CO<sub>2</sub>, 33 % N<sub>2</sub> et 2 % O<sub>2</sub>
- **Mélange 3** : 500 ppmv H<sub>2</sub>S, dans une matrice gaz 50 % CO<sub>2</sub>, 45 % N<sub>2</sub> et 5 % O<sub>2</sub>

Les débits de gaz pollué et d'air ont été réglés de façon à avoir toujours un débit total en entrée du réacteur de 1 L/min, une teneur d'environ 500 ppmv d'H<sub>2</sub>S et les teneurs désirées en O<sub>2</sub>. Le mélange résultant a été humidifié par passage/saturation dans un flacon d'eau avant d'entrer dans le réacteur

rempli avec les MIDND. La température étant autour de 21°C, la quantité d'eau dans le gaz intrant était d'environ 2,5 %v.

Le gaz circulait au travers d'une colonne en inox (*Pneurop*) de 2,5 cm de diamètre et 24,5 cm de haut. Sa composition était mesurée en entrée et sortie du réacteur par le ProCeas®. Les Figure 74 et Figure 75 montrent respectivement le schéma et une photo du montage expérimental.

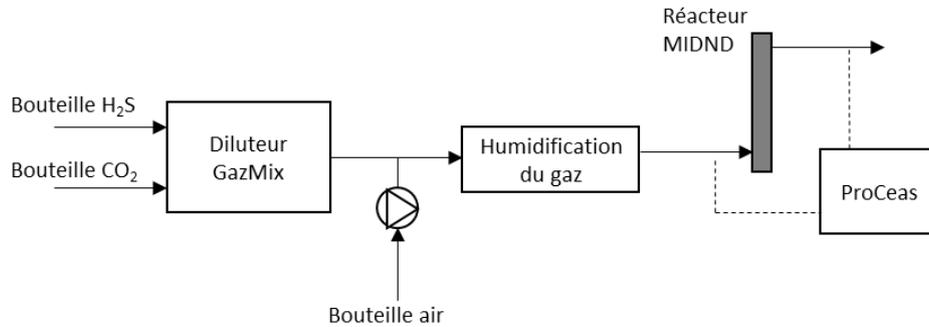


Figure 74. Schéma du montage expérimental pour les essais sur l'influence de l'oxygène.

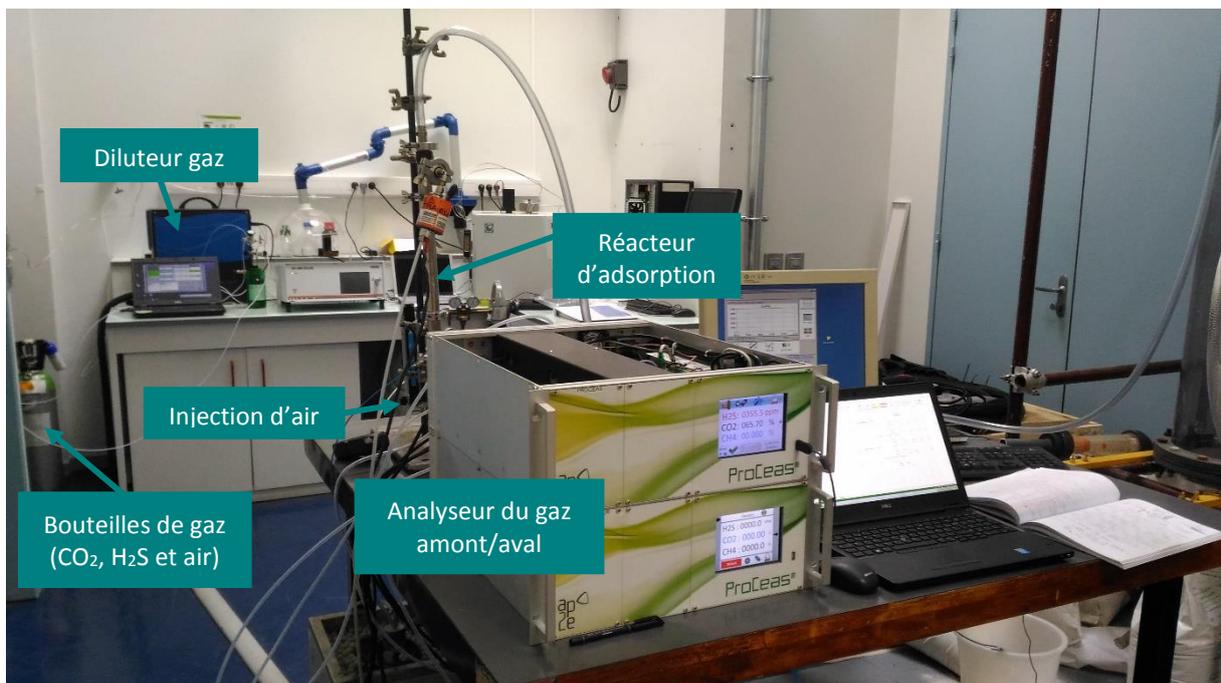


Figure 75. Montage expérimental pour les essais sur l'influence de l'oxygène.

### III.2 Plan des expériences

Un premier test préliminaire, où nous avons fait plusieurs entrées d'O<sub>2</sub> (air) pendant un même essai, a été réalisé. Ensuite, nous avons réalisé 3 essais en maîtrisant et en régulant les différentes teneurs en O<sub>2</sub>.

### III.3 Conditions expérimentales

Les mâchefers utilisés proviennent du site UIDND A. La teneur en eau était de 10,7 %. Les mâchefers ont été utilisés à leur humidité « naturelle ». La hauteur du lit adsorbant a été fixée à 20 cm, ce qui faisait environ 143 g de mâchefer brut (granulométrie 0-4 mm). Avec cette hauteur de lit et un débit d'1 L/min, le temps de séjour était assez faible, 6 s, mais suffisant pour que l'adsorption ait lieu. Préalablement à chaque expérience, nous avons fait circuler du CO<sub>2</sub> pur à travers la colonne de mâchefers pendant 30 minutes afin de simuler les conditions réelles sur site où le mâchefer se carbonate rapidement en début de traitement (avec une baisse du pH autour de 9).

Le Tableau 39 résume les conditions expérimentales des trois essais. Nous avons considéré une incertitude relative sur les concentrations d'H<sub>2</sub>S et d'O<sub>2</sub> de 5 % (incertitude du ProCeas®, diluteur, débitmètre et bouteilles).

Tableau 39. Conditions expérimentales des essais sur l'influence de l'oxygène.

	Essai « sans O <sub>2</sub> »	Essais « avec O <sub>2</sub> »	
Teneur H <sub>2</sub> S moyenne en entrée (ppmv)	575 ± 29	548 ± 27	515 ± 26
Teneur O <sub>2</sub> moyenne en entrée (%v)	0,0 ± 0,0	2,6 ± 0,1	6,7 ± 0,3
Ratio [O <sub>2</sub> ] / [H <sub>2</sub> S] (%v/%v)	0	47	130
Durée de l'essai (h)	8,0	5,7	18,4

### III.4 Résultats de l'essai préliminaire de basculement avec/sans O<sub>2</sub>

Cet essai nous a permis d'observer « en direct » l'effet de l'oxygène sur la capacité de rétention d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers. Nous avons commencé sans O<sub>2</sub> et nous avons ensuite injecté de l'air pour avoir environ 6 % d'O<sub>2</sub>. La teneur en H<sub>2</sub>S en entrée (rouge) et en sortie du réacteur (vert) est représentée dans la Figure 76 en fonction du temps, ainsi que la teneur en O<sub>2</sub> dans le gaz.



Figure 76. Suivi des teneurs en H<sub>2</sub>S (entrée/sortie) et O<sub>2</sub> en fonction du temps.

La percée d'H<sub>2</sub>S est rapide, cependant le mâchefer retient environ la moitié de l'H<sub>2</sub>S entrant, même en absence d'O<sub>2</sub> dans le gaz. Dès que l'air est injecté, l'H<sub>2</sub>S est mieux retenu par le mâchefer, la teneur en sortie diminuant de 220 à 120 ppmv la première fois et de 300 à 60 ppmv la deuxième fois. L'effet de l'oxygène paraît évident. Il est également intéressant de noter que lors de l'arrêt de l'injection d'O<sub>2</sub>, la teneur en H<sub>2</sub>S en sortie de réacteur reprend sensiblement le même niveau qu'elle avait avant l'injection d'O<sub>2</sub>.

### III.5 Résultats des essais à différentes teneurs en O<sub>2</sub>

Les courbes de percée des trois essais (0%, 2,6% et 6,7% d'oxygène) sont représentées sur la Figure 77.

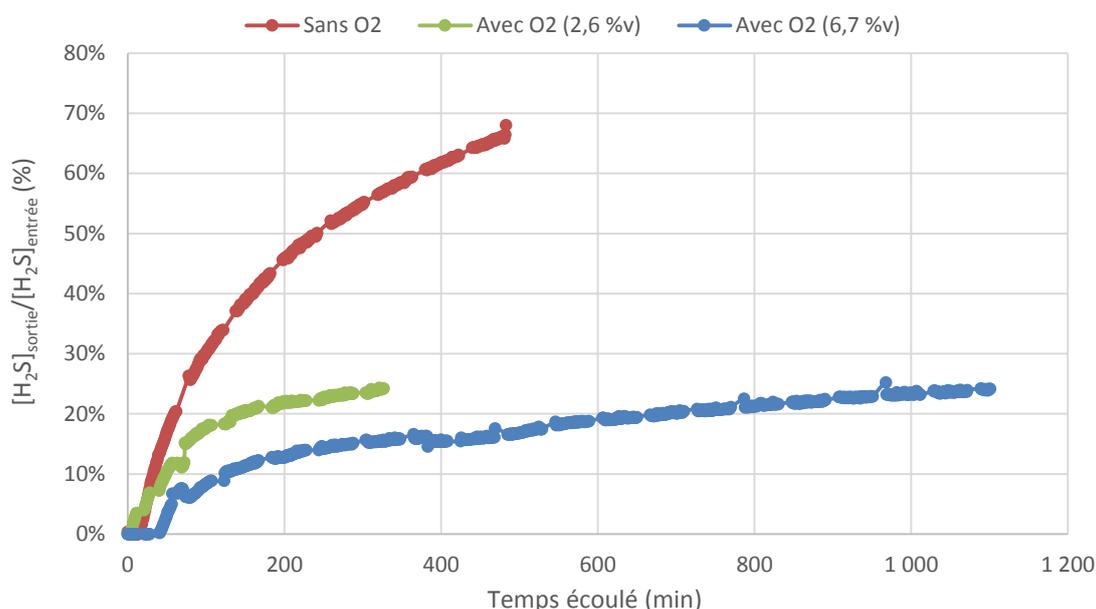


Figure 77. Courbes de percée pour les essais à différentes teneurs d'O<sub>2</sub>.

Ainsi, plus il y a d'oxygène dans le gaz, meilleure est la rétention d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers. La percée pour l'essai avec un gaz à 6,7 %v d'O<sub>2</sub> est légèrement plus lente (40 min) et le taux d'abattement d'H<sub>2</sub>S nettement améliorée (92 % face à 66 %). Le rôle de l'oxygène dans les mécanismes réactionnels est discuté plus tard dans le Chapitre 4.

*Nota :* Les conditions expérimentales non optimisées de ces tests ne permettent pas de considérer ces résultats comme absolus, il s'agit essentiellement de comparaisons et de tendances

### III.6 Conclusions

- **L'oxygène est un deuxième paramètre clé** dans le processus d'adsorption d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers.
- **La rétention d'H<sub>2</sub>S est nettement améliorée dès qu'il y a de l'oxygène dans le gaz.**
- Cependant, l'H<sub>2</sub>S est quand même éliminé par les mâchefers en absence totale d'O<sub>2</sub> dans le gaz. Il semblerait donc que plusieurs mécanismes interviennent dans le processus de rétention d'H<sub>2</sub>S. Cette piste sera explorée dans le chapitre suivant sur les mécanismes réactionnels.

- **L'élimination d'H<sub>2</sub>S, par des MIDND, d'un biogaz qui contient un peu d'oxygène, ce qui est le cas du biogaz issu d'ISDND<sup>63</sup>, sera donc plus efficace.** En revanche, dans le cas de biogaz de méthanisation, la teneur en O<sub>2</sub> est en général très faible, voire nulle, due aux conditions anaérobies strictes du procédé de digestion et les performances des MIDND risquent d'être moindres. A titre indicatif, le ratio [O<sub>2</sub>]/[H<sub>2</sub>S] dans le biogaz de l'ISDND étudié est d'environ 30 (%v/%v).

## IV. Bilan

Les essais à petite échelle ont permis de réaliser une grande quantité d'expériences pendant la première phase de la thèse (2014-2015). La mise au point des conditions opératoires et de la méthodologie d'exploitation des données, qui a été délicate, a donné des résultats satisfaisants pour l'évaluation du comportement des MIDND (rétention d'H<sub>2</sub>S, prise en masse), la quantification de l'H<sub>2</sub>S retenu et l'identification de paramètres influents sur le procédé de traitement. Avec la caractérisation physico-chimique des 6 MIDND, les premières pistes sur les mécanismes réactionnels mis en jeu ont été identifiées. Ces résultats, ont permis de dimensionner un pilote de taille supérieure pour un traitement optimisé d'H<sub>2</sub>S. La Figure 78 illustre le schéma bilan de cette première phase de résultats.

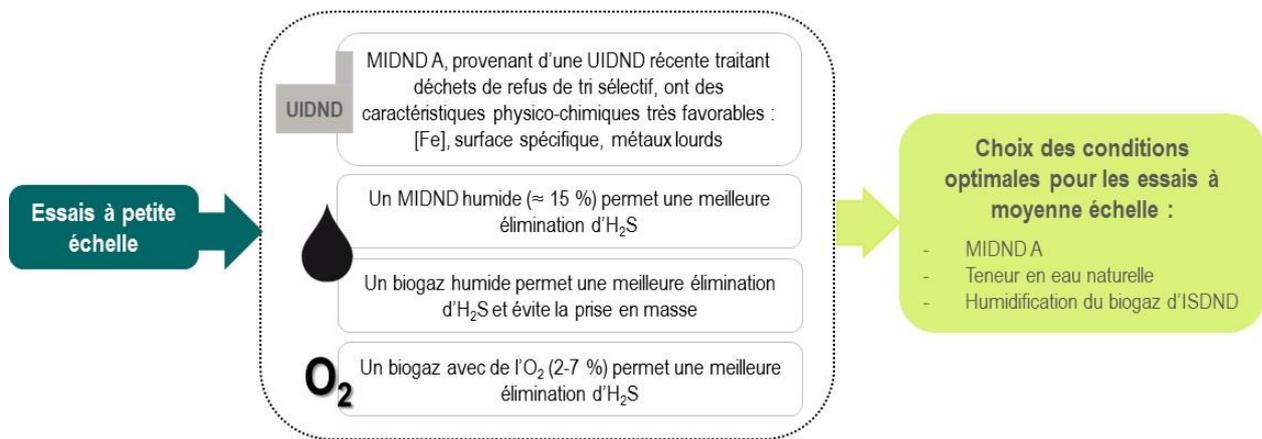


Figure 78. Schéma bilan la Partie I et II.

<sup>63</sup> La teneur moyenne du biogaz de l'ISDND d'étude varie de 1 à 6 %v.

# Partie III. Performances épuratoires (H<sub>2</sub>S) des mâchefers en conditions optimisées (tests à moyenne échelle)

## I. Description des essais réalisés à moyenne échelle

---

### I.1 Choix expérimentaux

- **Choix des MIDND utilisés**

Le choix des mâchefers pour les essais à moyenne échelle a été fait d'après les résultats des expériences précédentes en petite colonne. Nous avons décidé de réaliser des essais avec 2 MIDND différents, ayant des performances épuratoires éloignées, afin de connaître la « fourchette » de taux de charge d'un traitement du biogaz utilisant des MIDND de qualités différentes. Ainsi, les MIDND provenant des incinérateurs A et E ont été utilisés. Les premiers sont produits par une UIDND « moderne » et ont démontré à petite échelle une capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S supérieure à celle des autres mâchefers (45 mg H<sub>2</sub>S/g MS); les deuxièmes sont produits par une UIDND « standard » et paraissaient moins performants (11 mg H<sub>2</sub>S/g MS). Les lots utilisés étaient A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> (nouveaux lots prélevés en janvier 2016).

*Nota : Le nouveau lot provenant de l'UIDND E, le MIDND E<sub>2</sub> a été caractérisé de la même façon que les autres mâchefers, les résultats sont présentés en annexe (Annexe 10). Les caractéristiques physico-chimiques sont similaires à celles du lot précédent (que l'on appellera E<sub>1</sub>).*

- **Choix du système d'humidification**

Afin de maintenir la teneur en eau des MIDND pour une rétention d'H<sub>2</sub>S optimale, deux options étaient envisageables : (1) un système d'humidification discontinu des mâchefers par arrosage qui permettrait d'ajouter de l'eau lorsqu'ils seraient trop secs, ou bien, (2) un système de saturation du biogaz en eau pour éviter qu'il absorbe l'eau contenue dans le mâchefer lorsqu'il traverse le lit adsorbant. Dans ce cas, le biogaz doit être saturé en eau à une température la plus proche possible du lit d'adsorbant pour diminuer le risque de points froids et donc de condensation d'eau dans le système, mais aussi pour s'assurer que le gaz reste saturé en eau.

La deuxième option, plus simple à mettre en œuvre, a été choisie pour le design du pilote. Celui-ci est décrit dans §IV.2 du Chapitre 2.

- **Choix du biogaz utilisé**

Le biogaz utilisé est le même que pour les essais à petite échelle (après sécheur). Nous aurions pu prendre le biogaz brut (saturé en eau), cependant nous avons choisi pour les essais d'utiliser le biogaz brut après le sécheur et en surpression, et de le ré-humidifier jusqu'à saturation. Les raisons principales de ce choix ont été :

- de nous projeter dans un prétraitement avec des mâchefers positionnés en amont du traitement avec des charbons actifs,
- de mieux contrôler l'humidité du biogaz entrant dans les réacteurs et d'assurer une teneur relativement constante d'H<sub>2</sub>O et d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz pendant les essais (la variabilité de ces composés est plus importante dans le cas du biogaz brut).

## I.2 Plan des expériences

Trois essais ont été réalisés sur une longue période de plus d'1 an, de mi-juin 2015 à fin-juillet 2016 (Tableau 40).

Tableau 40. Plan des expériences à moyenne échelle. Durée de chaque essai en tenant compte des arrêts (prévus et imprévus).

Expériences	MIDND testé	Période	Durée (jours effectifs)	Arrêt essai * (jours)	Arrêts moteur ** (jours cumulés)
Essai # 1.1	A <sub>2</sub>	18/06 – 20/10/2015	62	46 jours en juillet-août	10
Essai # 1.2	A <sub>2</sub>	24/11/2015 – 26/07/2016	184	41 jours en mai-juin	5
Essai # 2	E <sub>2</sub>	16/02 – 26/07/2016	101	41 jours en mai-juin	2

\* Arrêt de l'expérience pendant la période de vacances d'été pour l'essai # 1.1 et à cause du déplacement du cabanon pour les 2 autres essais.

\*\* Arrêts du moteur de valorisation du biogaz pour maintenance, donc pas de circulation de gaz dans les réacteurs pilote.

- **Essai # 1.1** : un essai avec le premier prototype de réacteur de taille moyenne (une dizaine de kg d'adsorbant) et les MIDND A<sub>2</sub> nous a permis d'évaluer les effets du changement d'échelle sur certains aspects du procédé : le comportement hydrodynamique du biogaz dans le réacteur (essais de distribution de temps de séjour (Cf. §IV.3.3 Chapitre 2), l'évolution de la température du lit d'adsorbant (exothermie ?), la consommation et l'évolution de la qualité de l'eau utilisée pour l'humidification du gaz. De plus, cet essai a permis de détecter des problèmes opérationnels et de proposer des améliorations. L'essai # 1.1 a été arrêté après environ 2 mois de fonctionnement. Pendant cette période, nous avons rencontré beaucoup de problèmes de coupures électriques, d'arrêts du moteur de valorisation du biogaz, d'acquisition des données, etc. qui ont compliqué l'exploitation des données pour le calcul de la capacité d'adsorption.
- **Essai # 1.2** : le deuxième essai a été réalisé avec le second prototype et les mêmes mâchefers A<sub>2</sub>. Cet essai a permis également d'évaluer la capacité des mâchefers à filtrer les COVSi en plus d'H<sub>2</sub>S. L'essai #1.2 n'a pas connu de problèmes majeurs en dehors des aléas de fonctionnement du site. Il a été arrêté après environ 7 mois de fonctionnement.
- **Essai # 2** : cet essai a été réalisé sur plus de 3 mois, avec les mâchefers E<sub>2</sub> afin de comparer leurs performances par rapport au précédent, dans des conditions identiques en termes de procédé et de qualité de biogaz.

Finalement, une caractérisation des mâchefers usagés a été réalisée après chacun des essais.

### I.3 Conditions expérimentales

Les caractéristiques du lit d'adsorbant (Tableau 41) et les paramètres suivis relatifs au biogaz en entrée du réacteur, après l'humidification dans le réservoir d'eau, sont résumés pour chacun des essais (Tableau 42).

Tableau 41. Hauteur, masse (humide) et masse volumique du lit de MIDND, teneur en eau initiale du mâchefer et volume d'eau initial dans la cuve d'humidification du biogaz.

	Essai # 1.1	Essai # 1.2	Essai # 2
Hauteur de lit de MIDND (cm)	50	50	47
Masse (humide) du lit de MIDND (kg)	8,9	8,7	9,2
Masse volumique ( $M_{\text{MIDND humides}}/V_{\text{lit MIDND}}$ )	1271	1243	1270
Teneur en eau initiale (%)	14,8 ± 0,1	14,8 ± 0,1	20,8 ± 0,4
Volume eau dans la cuve d'humidification (L)	3	7	7

Tableau 42. Synthèse des caractéristiques du biogaz en entrée du réacteur (humidité relative HR et absolue H, température et concentration d'H<sub>2</sub>S) pour chaque essai.

	Essai # 1.1	Essai # 1.2	Essai # 2
CH <sub>4</sub> (%v)	47 ± 5	47 ± 5	46 ± 4
CO <sub>2</sub> (%v)	32 ± 3	32 ± 3	32 ± 4
O <sub>2</sub> (%v)	3,0 ± 1,0	3,5 ± 1,4	3,3 ± 1,3
H <sub>2</sub> S (ppmv)	1000 ± 340	950 ± 240	890 ± 325
H <sub>2</sub> O (%v)	2,9 ± 0,8	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,3
H (g/m <sup>3</sup> )	21,2 ± 5,9	14,8 ± 3,0	14,8 ± 2,2
T (°C)	27 ± 7	24 ± 2	23 ± 3
HR (%)	90 ± 7	72 ± 12	74 ± 8

Les 3 essais ont été réalisés avec un débit identique. Concernant le volume de biogaz et la quantité d'H<sub>2</sub>S entrée dans les réacteurs, ils sont résumés par le Tableau 43.

Tableau 43. Données relatives à la charge polluante traitée par les MIDND : débit moyen de biogaz, volume total de biogaz et charge polluante entrante.

	Essai # 1.1	Essai # 1.2	Essai # 2
Débit moyen (L/h)	400 ± 50	400 ± 50	400 ± 50
Volume total de biogaz traité (m <sup>3</sup> )	≈ 600	1686	924
Charge polluante entrante (g H <sub>2</sub> S/kg MS)	≈ 117	326	178

## II. Résultats des tests à moyenne échelle

### II.1 Suivi de la température dans le réacteur

L'installation a été instrumentée par des thermocouples à différents niveaux. Ceci a permis de relever et de suivre pendant 1 mois : La température ambiante, la température du biogaz amont/aval du réacteur et celle du mâchefer à différentes hauteurs de lit. La température du gaz et du mâchefer varient de la même façon que la température ambiante hormis sur les dix premières heures de l'essai. En effet, une exothermie importante a été observée lors du démarrage de l'essai (Figure 79). Une forte élévation de la température est notée, atteignant 45 °C au cœur du matériau après 100 min. Cet échauffement est dû à la réaction de carbonatation. Cette exothermie provoque l'échauffement du flux de biogaz d'environ 10 °C pendant une courte durée. Il s'agit d'un phénomène dont il faudra peut-être tenir compte dans le cas d'un traitement industriel utilisant un fort débit de biogaz.

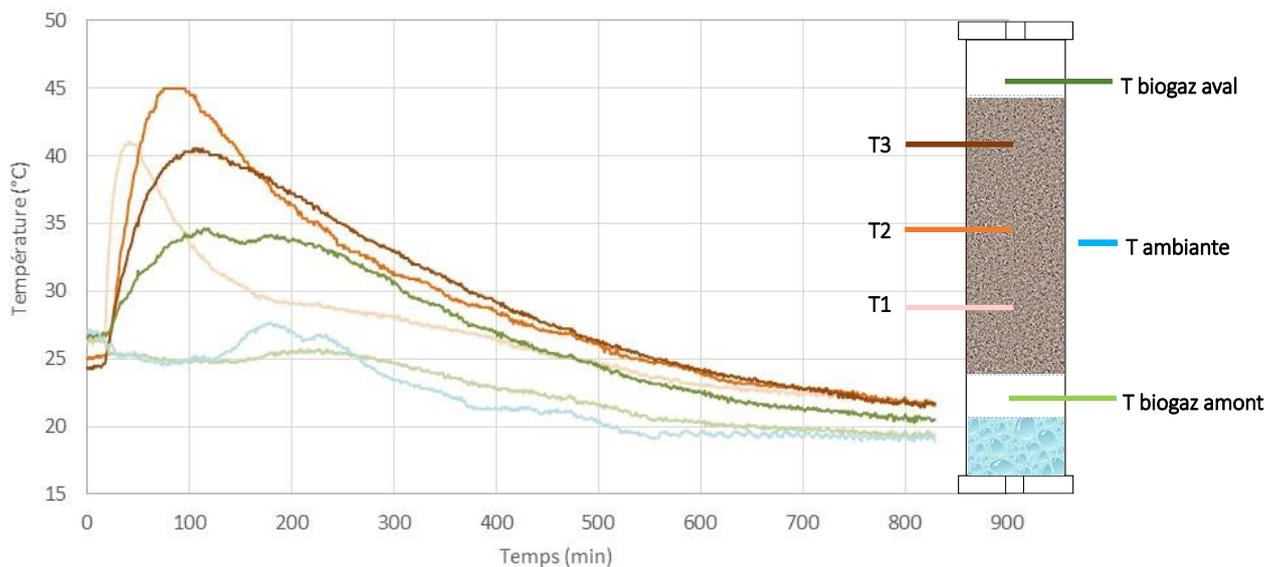


Figure 79. Suivi de la température dans le réacteur au démarrage de l'essai.

### II.2 Suivi des COVSi amont/aval du réacteur

Les prélèvements de biogaz pour l'analyse des COVSi (technique décrite dans §IV.2.3 Chapitre 2) ont été réalisés en 3 points, tels qu'indiqué sur la Figure 80 : dans le biogaz séché non traité, dans le biogaz ré-humidifié et en sortie de réacteur. L'objectif était d'évaluer séparément la rétention des COVSi dans l'eau d'humidification et dans les mâchefers. Les prélèvements ont été effectués après 3, 10, 21 et 49 jours. Les résultats sont présentés sur la Figure 80 en mg Si<sub>total</sub>/m<sup>3</sup> biogaz.

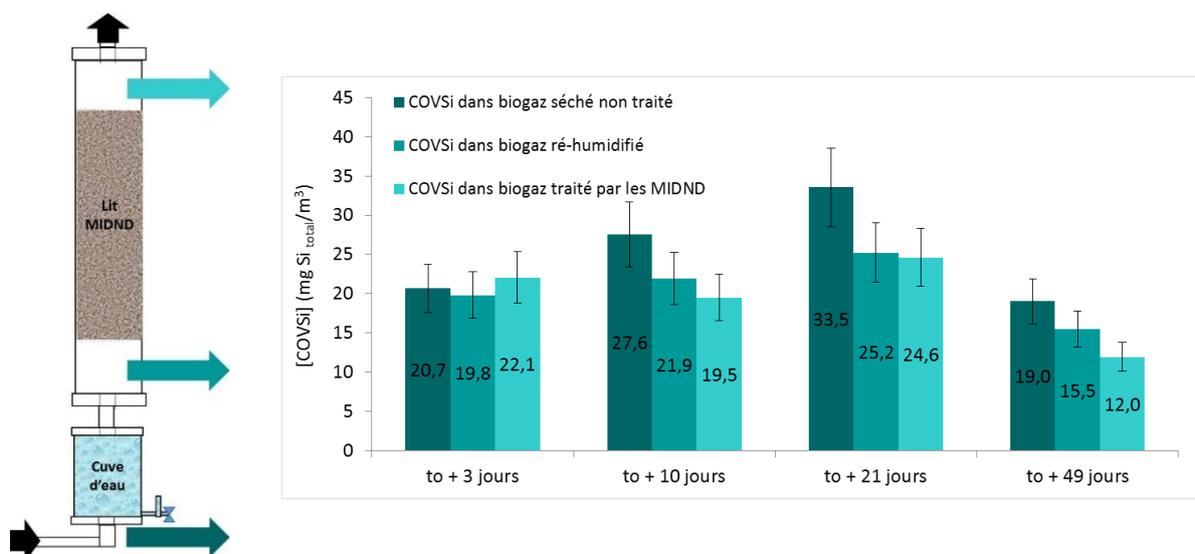


Figure 80. Résultats d'analyses du Si total (en mg Si<sub>total</sub>/m<sup>3</sup>) dans le biogaz séché non traité, le biogaz ré-humidifié et le biogaz traité par les MIDND. Nota : Les teneurs en silicium à t<sub>0</sub>+1h étaient étonnamment faibles (4,2 mg Si/m<sup>3</sup>) et par conséquent difficiles à interpréter, elles n'ont pas été incluses dans le graphique.

La concentration moyenne dans le biogaz brut (séché non-traité) est comprise entre 20-30 mg Si<sub>total</sub>/m<sup>3</sup> biogaz, dont environ les 2/3 correspondant à des COVSi peu polaires et 1/3 à des COVSi polaires (TMSol). On constate qu'une partie des COVSi (les polaires) est (logiquement) retenue dans l'eau de la cuve d'humidification du biogaz. Le biogaz en aval du lit de mâchefers contient des teneurs en silicium proches de celles du biogaz en amont. En tenant compte du fait que l'incertitude sur la chaîne analytique est de l'ordre de 15 %, il semble évident que les mâchefers ne retiennent pas (ou très peu) de COVSi, et ne peuvent pas être considérés comme des adsorbants de siloxanes.

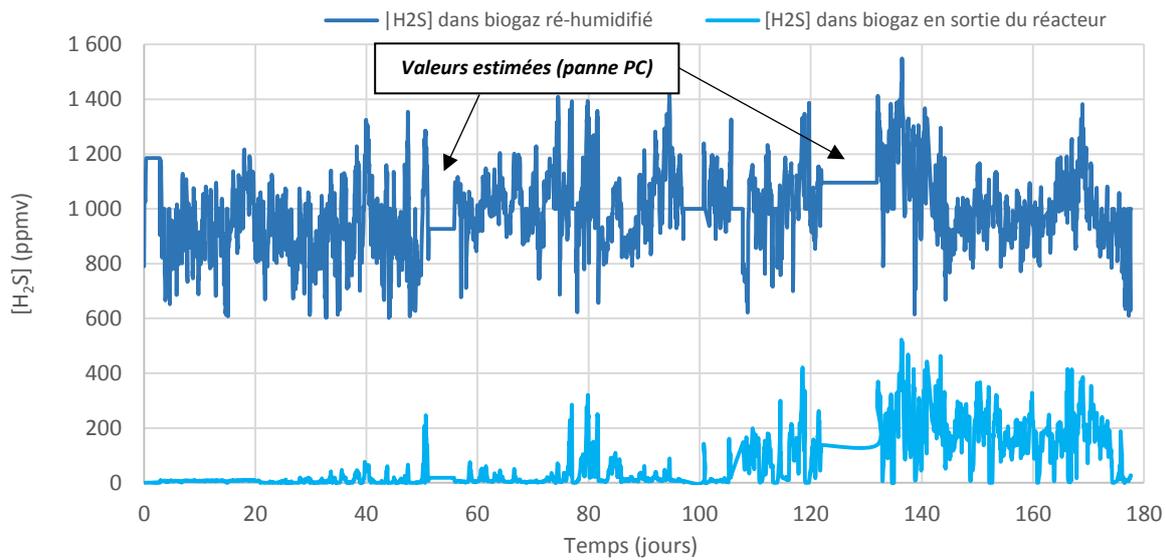
**En conclusion, un traitement avec des MIDND ne paraît pas, a priori, satisfaisant pour éliminer les COVSi d'un biogaz.**

### II.3 Suivi de la rétention d'H<sub>2</sub>S

Pour les raisons indiquées précédemment, seuls les résultats des essais # 1.2 et 2 sont présentés ici. Les courbes de percée des 2 tests sont présentées sur la Figure 81. La teneur en H<sub>2</sub>S dans le biogaz ré-humidifié (en entrée du lit d'adsorbant) et dans le biogaz en sortie du réacteur sont représentées en fonction du temps pour chacune des expériences.

Les résultats obtenus sont très bons, dépassant largement les attentes suscitées par les essais à petite échelle. En effet, après 6 mois pour le MIDND A<sub>2</sub> et 3 mois pour E<sub>2</sub>, ces derniers continuaient de retenir la majeure partie de l'H<sub>2</sub>S entrant. Malheureusement, les essais n'ont pu être poursuivis jusqu'à saturation totale des adsorbants, afin de préserver le temps nécessaire pour l'exploitation et l'interprétation des résultats, mais également afin de pouvoir consacrer un temps suffisant à la caractérisation des mâchefers usagés.

(a) MIDND A<sub>2</sub> (essai # 1.2)



(b) MIDND E<sub>2</sub> (essai # 2)

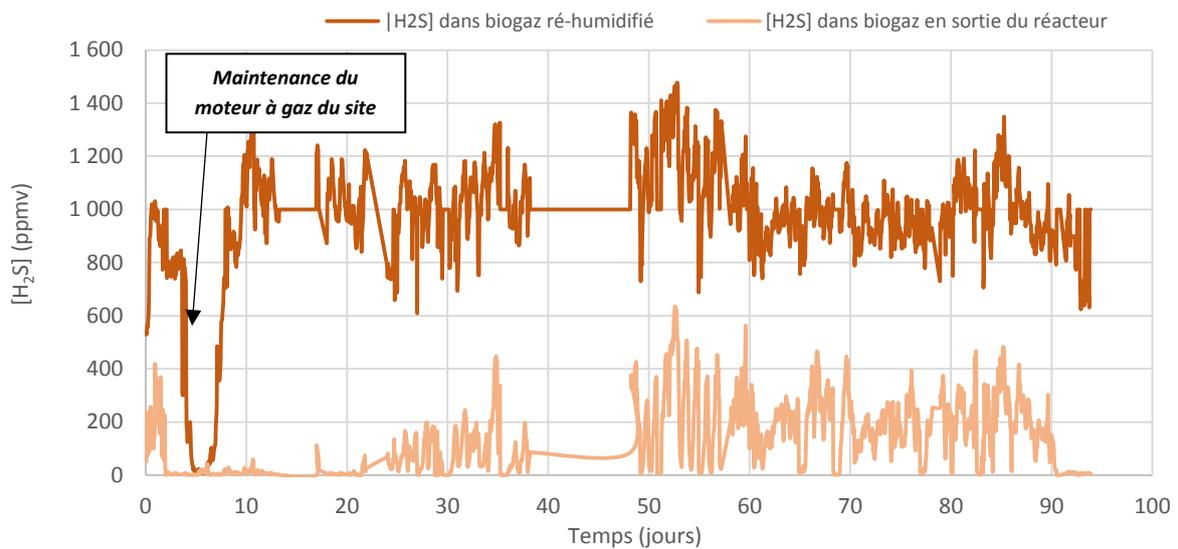


Figure 81. Courbes de percée d'H<sub>2</sub>S de l'essai #1.2 avec les MIDND A<sub>2</sub> (a) et l'essai # 2 avec les MIDND E<sub>2</sub> (b) : teneur d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz ré-humidifié et dans le biogaz en sortie des réacteurs en fonction du temps.

Néanmoins, il est intéressant de constater que, dans nos conditions expérimentales, les mâchefers retiennent quasiment tout l'H<sub>2</sub>S qui entre dans le réacteur pendant une très longue période. La teneur en H<sub>2</sub>S reste inférieure à 50 ppmv en sortie des réacteurs pendant plus de 2 mois (74 j) dans le cas des MIDND A<sub>2</sub>, et pendant 21 j pour les MIDND E<sub>2</sub>. A chaque démarrage d'un essai, un peu d'H<sub>2</sub>S est mesuré en sortie du réacteur (100-400 ppmv), mais au bout de quelques jours, la teneur en H<sub>2</sub>S revient quasiment à zéro. Il semblerait que de meilleures conditions physico-chimiques du milieu sont atteintes au bout d'un certain temps, lorsque la carbonatation est finie ou que l'humidité des mâchefers s'est stabilisée à une valeur optimale. Les MIDND E<sub>2</sub> semblent cependant être globalement moins performants que l'échantillon A<sub>2</sub>, confirmant ainsi les résultats à petite échelle.

La percée réelle à 10 % a lieu au bout de 105 et 25 jours, pour A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> respectivement, malgré quelques percées ponctuelles et erratiques de très courte durée. Ensuite, les mâchefers continuent à éliminer environ 80 % d'H<sub>2</sub>S.

*Nota :* Plusieurs dysfonctionnements informatiques de la centrale de stockage des données ont eu lieu pendant la période des essais avec, comme conséquence, la perte de quelques séries de mesures. Nous avons dû estimer ces données manquantes, en considérant une teneur moyenne d'H<sub>2</sub>S en entrée et un taux de rétention moyen. Ces valeurs ont été estimées par rapport aux « bonnes » valeurs, avant et après les incidents.

Dans la Figure 82, le taux de rétention d'H<sub>2</sub>S est représenté en fonction du taux de charge (en %) pour les deux mâchefers. Afin de mieux visualiser les courbes, les moyennes mobiles (sur 35 valeurs) sont reportées.

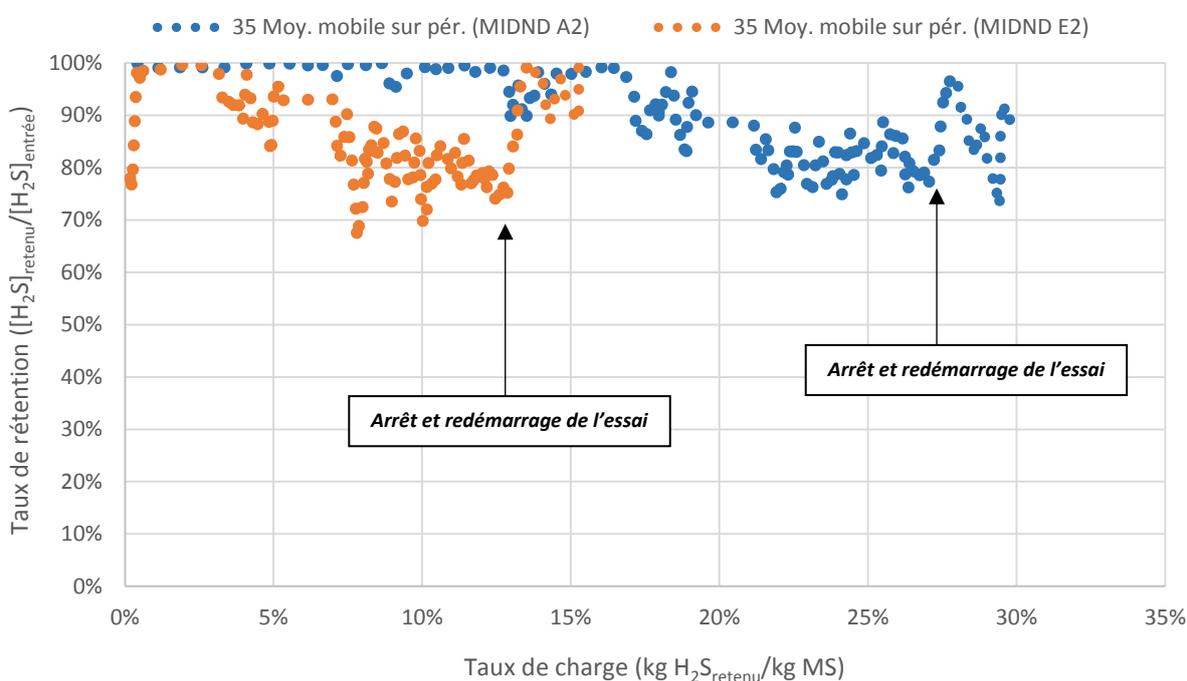


Figure 82. Taux de rétention d'H<sub>2</sub>S en fonction du taux de charge pour l'essai #1.2 (MIDND A<sub>2</sub>) et l'essai # 2 (MIDND E<sub>2</sub>). Moyenne mobile sur 35 valeurs.

Deux observations peuvent être extraites de ces courbes. La première, déjà évoquée précédemment, confirme que les MIDND E<sub>2</sub> percent plus rapidement que les MIDND A<sub>2</sub>. La deuxième observation indique que, lors de l'arrêt et du redémarrage des réacteurs, la capacité d'adsorption des mâchefers augmente à nouveau, comme si une sorte de « régénération » avait eu lieu. Ceci est encore plus évident pour les mâchefers E<sub>2</sub>. A noter que, pendant l'arrêt, les réacteurs sont restés complètement fermés, sans entrée d'air. Ce constat avait déjà été fait sur certains essais avec les petits réacteurs. A la différence des oxydes de fer ou des CAI, nous n'avons pas observé une diminution brusque du taux de rétention d'H<sub>2</sub>S par les MIDND à partir d'un certain taux de charge, ou en tout cas, cette saturation n'a pas été atteinte au moment de l'arrêt des expériences.

Les courbes d'élimination d'H<sub>2</sub>S en fonction de la charge polluante entrante pour les deux MIDND sont présentées sur la Figure 83. Il est intéressant de noter sur cette figure que la pente des courbes ne

diminue pas au cours du temps. Les résultats quantitatifs sont résumés dans le Tableau 44. La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination des mâchefers ont été comparées en prenant comme référence la même charge de polluant (178 g H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/kg MS).

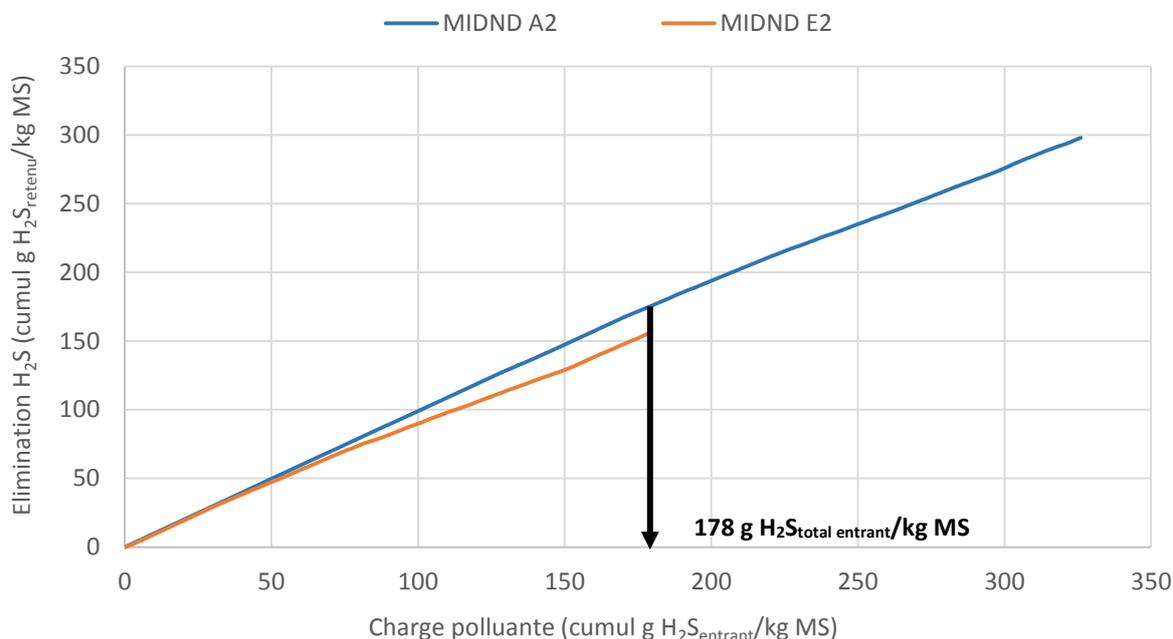


Figure 83. Elimination d'H<sub>2</sub>S par les MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>. Représentation de l'élimination d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers (exprimé en cumul g H<sub>2</sub>S retenu/kg MS) en fonction de la charge polluante traitée (exprimée en cumul g H<sub>2</sub>S entrant/kg MS).

Tableau 44. Résultats d'efficacité épuratoire des MIDND avec le pilote à moyenne échelle. La 2<sup>ème</sup> colonne correspond aux performances MIDND A<sub>2</sub> pour la même charge polluante qu'E<sub>2</sub> (178 g H<sub>2</sub>S<sub>total entrant</sub>/kg MS).

	Essai # 1.2 MIDND A <sub>2</sub> (à la fin de l'essai)	Essai # 1.2 MIDND A <sub>2</sub> (à la même charge polluante qu'E <sub>2</sub> )	Essai # 2 MIDND E <sub>2</sub> (à la fin de l'essai)
Capacité d'adsorption (g H <sub>2</sub> S/kg MS)	298	175	137
Quantité de soufre retenue (kg)	2,1	1,2	1,1
Efficacité d'élimination	91,4 %	97,8 %	76,3 %
Percée à 90 % (jours)	150	-	25

Les capacités d'adsorption obtenues avec les réacteurs à moyenne échelle sont excellentes, d'environ 30 % pour les mâchefers provenant de l'UIDND A et d'environ 14 % pour ceux de l'UIDND E. De telles performances n'avaient encore jamais été publiées dans la littérature scientifique. De plus, il s'agit de capacité d'adsorption « par défaut » dans la mesure où les mâchefers retiennent encore près de 80 % de l'H<sub>2</sub>S entrant en fin d'expérience. Ainsi, grâce à des conditions opérationnelles optimisées, des performances similaires (voir supérieures) à celles de charbons actifs non-imprégnés (< 20 %) ou d'oxydes de fer (< 35 %) ont été obtenues (Cf. §III.1.3 et III.1.4 Chapitre 1).

## II.4 Consommation et analyse de l'eau d'humidification

De l'eau a dû être ajoutée au cours des essais dans la cuve d'humidification du biogaz située en amont de la colonne lorsque le niveau d'eau baissait. Pour tous les essais, la consommation d'eau par volume de biogaz traité a été très faible, d'environ 10 mL/m<sup>3</sup>. Aussi, si l'on se projette dans des conditions industrielles, pour un débit de biogaz de 600 m<sup>3</sup>/h et une période de traitement de 2 mois, la consommation d'eau serait uniquement de 10 m<sup>3</sup>.

Pour l'essai # 1.1, l'eau de la cuve a été analysée après le passage de 300 m<sup>3</sup> de biogaz (1,5 mois de traitement). Le pH de l'eau a été mesuré et les éléments listés dans le Tableau 45 ont été analysés par ICP-OES.

Tableau 45. Résultats des analyses réalisées sur l'eau d'humidification du biogaz.

<b>pH</b>	5-6
<b>Eléments (mg/L) :</b>	
<b>S</b>	67,9
<b>Si</b>	6,1
<b>Ca</b>	12,5
<b>As</b>	1,5
<b>Mg</b>	1,1
<b>Sb</b>	0,7
<b>Ni</b>	0,5
<b>Sr</b>	0,04
<b>Ba</b>	0,02
<b>Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Te, Zn</b>	< LD <sup>64</sup>

Ces résultats peuvent donner une bonne idée de la composition d'une eau en contact et en équilibre avec les composés présents dans un biogaz, par exemple un lixiviat de centre d'enfouissement technique ou une eau de condensation dans un sécheur de biogaz. Les quantités de soufre et de silicium solubilisées sont inférieures aux quantités maximales (théoriques) qui pourraient être retenues dans l'eau d'humidification, surtout en ce qui concerne le soufre. Le silicium absorbé correspond essentiellement au triméthylsilanol (TMSol<sup>65</sup>), principal COVSi polaire dans le biogaz. Sa solubilité limite dans l'eau pure à 25 °C est de 995 mg TMSol/L, ainsi le maximum de silicium absorbé dans l'eau serait d'environ 16 mg Si/L (on en trouve 6 mg Si/L). Pour H<sub>2</sub>S, dont la solubilité à 20 °C est de 4 g H<sub>2</sub>S/L, on atteindrait 3765 mg S/L dans l'eau de la cuve (on en trouve que 68 mg S/L). L'eau s'est acidifiée, après la solubilisation du CO<sub>2</sub>, à des pH voisins de 5-6, ce qui limite l'absorption d'H<sub>2</sub>S. Des quantités importantes de calcium sont détectées dans l'eau, on y trouve également des métaux lourds, parmi lesquels l'arsenic et l'antimoine sont les plus abondants. Ces deux métaux ont déjà été détectés à des teneurs de l'ordre de quelques dizaines de µg/m<sup>3</sup> dans des biogaz d'ISDND.

<sup>64</sup> LD : limite de détection.

<sup>65</sup> Masse molaire du TMSol : 90,2 g/mol.

## II.5 Suivi de paramètres influents : eau et O<sub>2</sub>

Le suivi des paramètres clés, eau et O<sub>2</sub>, a été réalisé tout au long des essais. La teneur en eau dans le biogaz après ré-humidification reste autour de 1 à 3 %v. Nous observons pour les essais # 1.2 et # 2 que, pendant le 2 premiers mois, l'humidité du gaz après avoir traversé le lit adsorbant est légèrement plus faible (le mâchefer n'est donc pas asséché). Pour le reste de l'essai, le biogaz absorbe un peu d'eau contenu dans le mâchefer.

La teneur en oxygène dans le biogaz fluctue entre 1 et 7 %v et reste assez constante amont/aval du réacteur. Toutefois, une légère diminution dans le biogaz en sortie du réacteur peut être remarquée, ce qui indiquerait *a priori* qu'une petite partie de l'oxygène est consommée lors de l'élimination d'H<sub>2</sub>S. Un écart plus important pourrait être attendu dans le cas d'une teneur d'H<sub>2</sub>S plus élevée dans le biogaz à traiter.

## III. Caractérisation des MIDND usagés

### III.1 Echantillonnage

A la fin de l'essai # 1.2, nous avons décidé de vider le réacteur en 3 fractions : 16 cm de la partie haute du lit d'adsorbant ont été extraits, correspondant à 2,91 kg ; 16 cm de la partie du milieu (3,52 kg) et 17 cm de la partie basse (4,10 kg) (Figure 84). Une petite quantité de la partie la plus basse du lit (0,84 kg) a été séparée car elle présentait un aspect un peu différent. Comme indiqué sur la Figure 84, la masse volumique des mâchefers usagés diffère selon la hauteur du lit : plus l'on monte dans le réacteur, plus la masse volumique diminue.

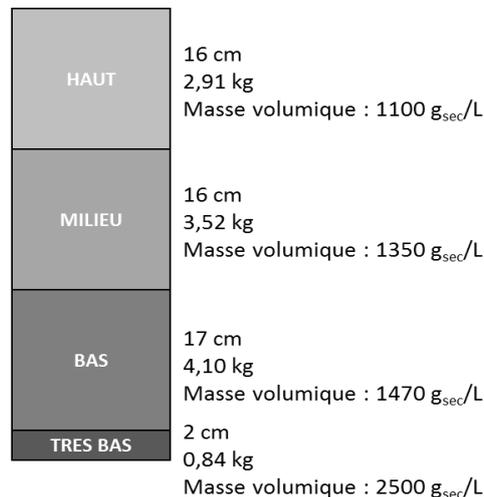


Figure 84. Sections du lit des MIDND A<sub>2</sub> séparées lors de la vidange du réacteur à la fin de l'essai # 1.2.

Chacune des sections a été ensuite caractérisée séparément. Un échantillon de l'ensemble a été préparé en mélangeant des quantités proportionnelles de chaque section, appelé « MIDND A<sub>2</sub> usagés global ». Cette partition n'a été effectuée que pour les mâchefers de l'essai # 1.2. Pour les autres essais, le lit de mâchefers a été extrait en entier.

### III.2 Prise en masse et assèchement

Malgré le système d'humidification du biogaz, les mâchefers étaient assez secs (Tableau 46) pour tous les essais (passant de 14,8 à 6,0 % pour A<sub>2</sub> et de 20,8 à 7,4 % pour E<sub>2</sub>). De plus, les mâchefers avaient partiellement pris en masse : des agglomérats s'étaient formés, visiblement recouverts d'un dépôt. Ces agrégats étaient malgré tout assez friables lorsqu'une légère pression était appliquée (Figure 85). La prise en masse était plus prononcée sur la couche inférieure du réacteur. Mais en aucun cas, ce durcissement ne pouvait être comparable à la prise hydraulique d'un ciment.



Figure 85. Prise en masse des MIDND. Agglomérats de mâchefers usagés.

Tableau 46. Teneur en eau des MIDND usagés après essais # 1.2 et 2.

(% massique)	Essai # 1.2 - MIDND A <sub>2</sub>					Essai # 2 MIDND E <sub>2</sub>
	« Très bas »	« Bas »	« Milieu »	« Haut »	« Global »	
Teneur en eau	8,7 ± 0,4	6,1 ± 0,2	5,7 ± 0,5	6,3 ± 0,2	6,0 ± 0,8	7,4 ± 0,5

### III.3 Bilan massique en soufre « retenu »

La quantification du soufre adsorbé par le mâchefer pendant l'expérience est un élément important pour l'étude de faisabilité technico-économique qui sera réalisé ensuite. Le bilan massique en soufre « retenu » a été réalisé et comparé par différentes méthodes, pour les différents échantillons de MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>. Comme pour les essais à petite échelle, le calcul du taux de charge a été fait par le suivi analytique continu du biogaz en amont et en aval du réacteur et a été comparé aux résultats des analyses élémentaires du soufre total dans les MIDND (avant et après usage). Une autre méthode a été développée en utilisant l'analyse thermogravimétrique et le couplage avec la calorimétrie différentielle (ATG-ACD). La description de cette méthode sera détaillée dans le Chapitre 4, seuls les résultats quantitatifs sont donnés ici.

#### III.3.1 Quantification par analyse élémentaire (soufre total)

Les résultats de l'analyse élémentaire des mâchefers sont résumés dans le Tableau 47. L'incertitude relative sur la mesure, indiquée par le laboratoire d'analyses, est de 13 %.

*\* Nota : la quantité de soufre dans l'échantillon « global » (24,1 %) a été calculée à partir des pourcentages en soufre dans chaque fraction et des proportions massiques des fractions. En effet, les résultats de l'analyse élémentaire pour cet échantillon (19 %) ne nous paraissent pas justes, loin de la valeur attendue, peut-être à cause d'un mauvais échantillonnage ou bien d'une erreur analytique. Le soufre retenu a été calculé en utilisant la valeur calculée de 24,1 %.*

Tableau 47. Résultats de la quantification par analyse élémentaire du soufre total (en % massique S) dans les MIDND usagés des essais # 1.2 (toutes les fractions) et # 2.

(% massique S)	Essai # 1.2 - MIDND A <sub>2</sub>					Essai # 2 MIDND E <sub>2</sub>	
	« Très bas »	« Bas »	« Milieu »	« Haut »	« Global »		
<b>MIDND bruts</b>	-					0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1
<b>MIDND usagés</b>	27 ± 4	26 ± 3	26 ± 3	18 ± 2	24,1*	11 ± 1	
<b>Soufre retenu Par analyse élémentaire</b>	<b>26,2</b>	<b>25,2</b>	<b>25,2</b>	<b>17,2</b>	<b>23,3</b>	<b>10,5</b>	

La répartition du soufre dans le lit de mâchefers n'est pas homogène, avec près de 26 % de S sur les 3/4 inférieurs du lit et seulement 17 % sur le 1/4 supérieur. Ceci confirme que l'adsorbant n'est effectivement pas saturé. Pour l'essai # 2, le soufre retenu selon l'analyse élémentaire est d'environ 11 %.

### III.3.2 Quantification par ATG-ACD

Les 4 fractions des MIDND A<sub>2</sub> usagés ont été analysées par ATG-ACD et les résultats sont présentés sur la Figure 86, uniquement pour des températures allant de 25 à 400°C, pour mieux voir les phénomènes liés à la présence de soufre.

A noter que les duplicats ont des profils assez similaires, malgré l'hétérogénéité des échantillons et la faible masse utilisée pour les analyses. Il est important de garder à l'esprit que la fiabilité du bilan matière par ATG-ACD (réalisé sur 20 mg d'échantillon) dépend fortement de la représentativité de l'échantillon de mâchefer.

Les résultats obtenus par ATG-ACD sont concordants avec ceux de l'analyse élémentaire (Tableau 47). La perte de masse,  $\Delta m_2$ , et la chaleur dégagée,  $\Delta H_2$ , sont directement liées à la quantité de soufre oxydé (ceci est décrit avec plus de détails dans le Chapitre 4). Elles varient en fonction de la segmentation du lit de mâchefers, ce qui indique une répartition de la quantité de soufre retenu au long du lit d'adsorbant. La même observation est faite pour  $\Delta H_0$ , correspondant à la fusion du soufre natif (S°).

Nous avons quantifié la perte de masse  $\Delta m_2$  pour tous les échantillons, et l'avons exprimée en % massique de soufre S dans l'échantillon sec. Ceci nous a permis de calculer le taux de soufre natif S°, de SO<sub>2</sub> et/ou de sulfures dans les MIDND usagés (% S<sub>ox</sub>). La quantité de soufre sous forme de sulfates (gypse) a été quantifiée à partir de la déshydratation ( $\Delta m_1$ ) de 2 molécules d'H<sub>2</sub>O. Elle a également été exprimée en % massique de soufre S dans l'échantillon sec (% S<sub>sulfates</sub>). Ainsi, le soufre total a été calculé pour tous les échantillons (% S<sub>T</sub> = % S<sub>sulfates</sub> + % S<sub>ox</sub>). Les résultats qui sont présentés ensuite sont les moyennes et les écarts moyens des duplicats (Tableau 48).

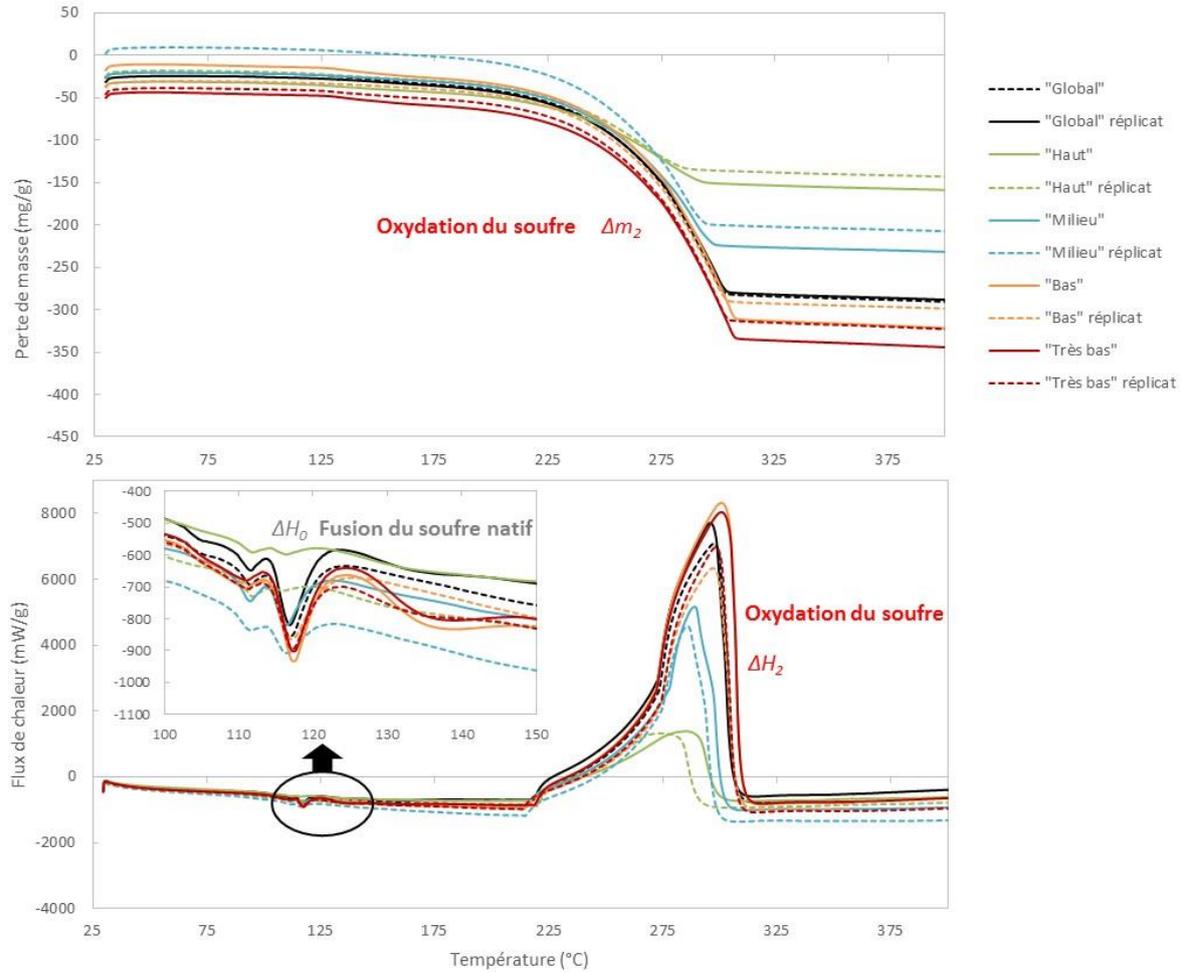


Figure 86. Résultats de l'ATG-ACD des MIDND A<sub>2</sub> usagés après l'essai # 1.2 : échantillon « global » et les 4 fractions « haut », « milieu », « bas », « très bas », en duplicats, avec la méthode 2 (25-850 °C, sous air).

Tableau 48. Résultats de la quantification par ATG-ACD du soufre sous forme sulfates, soufre sous autres formes et soufre total (en % massique S) dans les MIDND usagés des essais # 1.2 (toutes les fractions) et # 2.

(% massique S)		Essai # 1.2 - MIDND A <sub>2</sub>					Essai # 2 MIDND E <sub>2</sub>
		« Très bas »	« Bas »	« Milieu »	« Haut »	« Global »	
MIDND bruts	% S <sub>ox</sub>	-				0	0
	% S <sub>sulfates</sub>	-				0,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1
	% S <sub>T</sub>	* une quantité de 0,8 % est considérée pour le calcul du soufre retenu				0,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1
MIDND usagés	% S <sub>ox</sub>	29,6 ± 0,7	27,3 ± 0,3	21,2 ± 0,5	11,5 ± 0,1	26,3 ± 0,3	10,6 ± 0,1
	% S <sub>sulfates</sub>	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,0	1,8 ± 0,0	1,0 ± 0,1
	% S <sub>T</sub>	30,6 ± 0,8	28,0 ± 0,3	21,9 ± 0,5	12,5 ± 0,1	28,1 ± 0,4	11,6 ± 0,1
Soufre retenu Par ATG-ACD		29,8	27,2	21,1	11,7	27,3	11,4

La première observation est que quasiment la totalité du soufre retenu dans les MIDND est dégradé à une température inférieure à 350 °C. Le pourcentage de soufre sous la forme de sulfates est minime et correspond peu ou prou au soufre initial (< 1 %).

La quantité de soufre retenu par les MIDND A<sub>2</sub> dans l'essai # 1.2, d'après l'ATG-ACD, est d'environ 27 %. La quantification du soufre total dans les différentes couches par cette méthode confirme sa répartition dans le lit de mâchefers (30 % en bas et 12 % en haut), déjà indiquée par les analyses élémentaire (Cf. Tableau 47). Pour l'essai # 2, le soufre retenu selon l'ATG-ACD est d'environ 11 %. Une incertitude de 5 % est considérée pour cette méthode.

Les résultats obtenus par ATG-ACD suivent sensiblement la même tendance que ceux obtenus par l'analyse élémentaire. Une légère surestimation semble avoir lieu avec la quantification par ATG-ACD, laquelle peut s'expliquer par le fait qu'une partie de la perte de masse entre 170-300 °C correspondrait à l'oxydation de la matière organique des molécules à chaînes courtes (environ 2 % contenue dans les échantillons bruts A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>).

### III.3.3 Estimation finale du taux de charge des MIDND

La Figure 87 résume le bilan massique en soufre retenu par les échantillons A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> usagés, calculé par les différentes méthodes, avec les incertitudes relatives associées à chaque méthode.

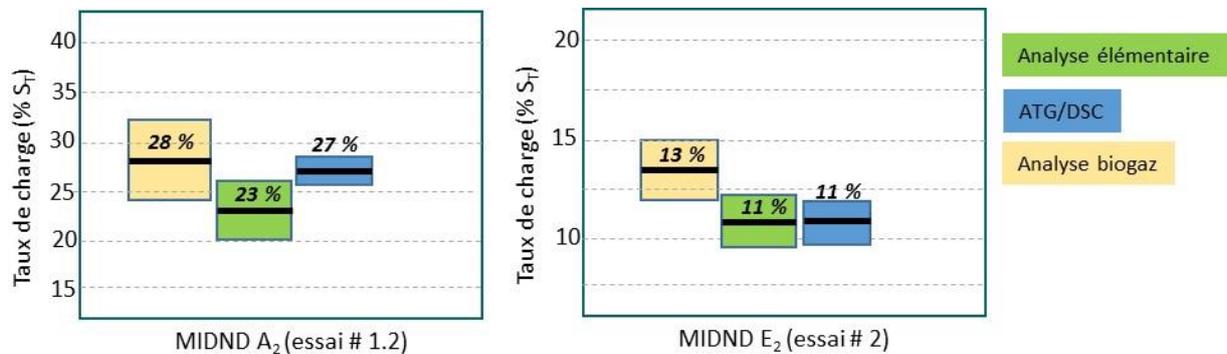


Figure 87. Bilan massique de soufre dans les MIDND usagés après les essais # 1.2 et # 2, par les différentes méthodes de quantification (en % S<sub>T</sub>). Une incertitude relative de 13 % est donnée pour l'analyse élémentaire, de 5 % pour l'ATG-ACD et de 15 % pour le calcul de la capacité d'adsorption à partir de la mesure du biogaz.

Les résultats par les différentes approches sont du même ordre de grandeur. Toutefois, le calcul par la mesure d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz amont/aval semble être surestimé. Ceci a déjà été mis en évidence pour les résultats du bilan de soufre à petite échelle. En effet, l'expérimentation sur site a impliqué plusieurs aléas (opérations de maintenance, arrêts moteur, pannes électriques, panne du PC, etc.) qui nous ont obligé à estimer certaines valeurs ; l'incertitude sur ces résultats est donc assez élevée. De plus, le calcul de la capacité d'adsorption par la mesure d'H<sub>2</sub>S amont/aval dans le biogaz dépend fortement de la mesure du débit qui, cumulée sur toute la durée de l'expérience, peut également engendrer une surestimation non-négligeable de la capacité d'adsorption des MIDND.

En conclusion, les différentes techniques peuvent être utilisées pour la quantification du soufre total retenu par les MIDND lors d'un traitement épuratoire du biogaz. **Pour l'étude de faisabilité de la mise en œuvre du procédé industriel, nous allons considérer une capacité d'adsorption moyenne des MIDND de 25 %.**

## IV. Devenir du mâchefer

La gestion de l'adsorbant en fin de vie est importante dans l'analyse économique et environnementale de tout procédé de traitement de biogaz. En général, cette information est très peu connue pour les adsorbants commerciaux usagés, mais le destin le plus fréquent, par exemple pour des charbons actifs imprégnés très chargés en soufre, reste l'enfouissement comme déchet dangereux.

### IV.1 Evaluation de l'acceptabilité des MIDND usagés dans les installations de stockage de déchets

Dans le cas des MIDND usagés, des échantillons d'environ 4 kg ont été préparés et envoyés aux laboratoires agréés pour réaliser une série d'analyses afin de caractériser la « dangerosité » des MIDND et de déterminer le scénario de fin de vie (enfouissement en tant que déchet non dangereux, ISDND, ou déchet dangereux, ISDD).

Les analyses qui ont été réalisées sur les mâchefers usagés sont les mêmes que celles qui sont réalisées sur les mâchefers bruts lors des tests d'acceptabilité en technique routière (classement en V1 et/ou V2) [SETRA, 2012]. Les tests comprennent :

- les analyses par lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 (L/S=10) des éléments suivants : Hg, Pb, Cd, As, Cr, Ba, Cu, Mo, Ni, Sb, Se, Zn, chlorures, sulfates et fluorures ; la fraction soluble et le COT.
- les analyses des BTEX, des hydrocarbures (C10 à C40), de 18 HAP, de 7 PCB sur solide (ISO 11464).
- les analyses de dioxines, de furannes et du taux d'imbrulés à 550 °C sur solide (EPA 1613B).

Nous avons comparé les résultats de ces analyses, réalisés sur les MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts et usagés après les essais # 1.2 et 2, avec les valeurs limites pour une mise en ISDND selon des seuils spécifiques appliqués dans les ISDND exploitées par notre partenaire industriel.

Les MIDND A<sub>2</sub> avant leur utilisation pour traiter le biogaz sont classés comme valorisables V1 et V2 ; et seulement en V2 pour les MIDND E<sub>2</sub>. Le contact avec le biogaz engendre plusieurs changements dans le matériau, les plus importants étant la diminution du pH et l'ajout de soufre, majoritairement S°. **Les mâchefers usagés A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> devraient être classés comme déchets dangereux à cause de concentrations en arsenic (As) et antimoine (Sb) dans les lixiviats des mâchefers** qui dépassent les seuils fixés (de 4 mg<sub>As</sub>/kg MS et 2,1 mg<sub>Sb</sub>/kg MS). Les teneurs de ces deux composés dans les lixiviats des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts sont inférieures aux limites de quantification. Après contact avec le biogaz, les valeurs sont très supérieures : 11 mg<sub>As</sub>/kg MS et 7,2 mg<sub>Sb</sub>/kg MS relargués par les MIDND A<sub>2</sub> usagés et 7,9 mg<sub>As</sub>/kg MS et 2,5 mg<sub>Sb</sub>/kg MS relargués par les MIDND E<sub>2</sub> usagés. A titre indicatif, ces valeurs dépassent largement les seuils d'acceptabilité des mâchefers en technique routière V1 et V2 (teneur en As environ 15 fois supérieure et teneur en Sb entre 3 à 10 fois supérieure).

L'augmentation de la concentration de ces 2 éléments dans les lixiviats pourrait être causée par la diminution du pH des mâchefers et/ou par la rétention par les MIDND d'As et Sb contenus dans le biogaz. En effet, parmi l'ensemble de métaux lourds contenus dans le biogaz d'ISDND, ce sont ceux que l'on trouve toujours aux teneurs les plus importantes (sous forme de composés volatils méthylés). Si l'on regarde leur solubilité, la littérature indique qu'elle augmente lorsque le mâchefer se carbonate,

et que le pH diminue en dessous de 12 [Cornelis et al., 2006; Van Gerven et al., 2005]. Pour Sb, la solubilité diminue à nouveau quand le pH est inférieur à 8. Cela expliquerait l'augmentation d'As et Sb dans l'éluât des MIDND usagés (pH 8-9). Ces deux métaux ont été analysés par IPC-OES après minéralisation à l'eau régale (analyse élémentaire) dans les MIDND usagés et comparés aux teneurs initiales dans les MIDND bruts. Les concentrations d'As et Sb dans les mâchefers augmentent après contact avec le biogaz, de 22,2 à 32,3 mg<sub>As</sub>/kg MS et de 99,9 à 123,0 mg<sub>Sb</sub>/kg MS. **En résumé, l'augmentation de ces métaux dangereux dans les lixiviats peut s'expliquer de deux façons, par un pH propice à leurs libérations, mais également par une augmentation de leurs teneurs dans le mâchefer.**

Par rapport aux sulfates lixiviés, leur teneur augmente beaucoup dans les éluâts (les concentrations dans les lixiviats sont multipliées par 20 dans le cas d'A<sub>2</sub> et par 7 dans le cas d'E<sub>2</sub>). Dans ce cas, il s'agit également de l'effet de la baisse de pH des mâchefers, qui favorise toujours la lixiviation des sulfates. Malgré cette augmentation, les teneurs restent inférieures aux seuils d'acceptabilité en ISDND. Le COT reste, quant à lui, faible, avec des valeurs autour de 15 g/kg MS.

En ce qui concerne les BTEX, hydrocarbures, HAP, PCB, dioxines et furanes, les variations entre les mâchefers bruts et usagés sont faibles, et non significatives. A noter que ces composés ne sont pas inclus dans les seuils d'acceptabilité en ISDND ou ISDD. La totalité des résultats est présentée dans l'Annexe 11.

En conclusion, les MIDND après traitement de biogaz seront probablement classés comme déchets dangereux et seront **enfouis dans une installation de stockage de déchets dangereux classe 1**. Il faut noter que le nombre d'ISDD en France est assez limité (4 ou 5). Ce scénario de fin de vie sera pris en compte lors du calcul économique dans le Chapitre 5.

## IV.2 Régénéralité des MIDND usagés: quelques mots

Le caractère régénéral d'un adsorbant a une importance significative dans l'analyse économique et environnementale d'un traitement de biogaz. Dans le cas des MIDND, leur régénéral n'a pas vraiment de sens économique, étant donné qu'il s'agit déjà d'un déchet/résidu, avec un tarif d'achat très faible et que la régénéral impliquerait un coût énergétique important. Toutefois, un essai de faisabilité de régénéral a été réalisé.

D'après les résultats des analyses micro-calorimétriques par ATG-ACD, une bonne manière de « régénéral » les MIDND serait un traitement thermique, à une température minimum de 350 °C, sous air. A cette température, le soufre piégé est totalement oxydé en SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> gazeux.

Un échantillon de MIDND usagé (après essai # 1.2) a été calciné dans un four à 350 °C pendant 4 heures, a ensuite été ré-humidifié jusqu'à une teneur en eau de 15 % (proche de celle des mâchefers bruts) et réutilisé pour tester sa capacité d'adsorption. Un réacteur rempli avec des MIDND bruts a été installé, en parallèle, dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats ont montré que les MIDND régénérés pourraient être utilisés (au moins) une deuxième fois pour adsorber du H<sub>2</sub>S, la capacité d'adsorption étant très proche de celle des mâchefers bruts.

## V. Bilan

Les essais qui viennent d'être décrits, et les résultats obtenus, ont permis d'évaluer la capacité d'adsorption des MIDND dans des conditions opérationnelles optimisées et à plus grande échelle. De plus, ces essais ont proportionné des informations sur les conséquences et les effets du changement d'échelle sur certaines problématiques « procédés » comme la prise en masse, l'assèchement, la montée en température ou autre.

Les résultats obtenus seront utilisés pour l'étude de faisabilité technico-économique (Chapitre 5) d'une mise en œuvre industrielle. Par ailleurs, les MIDND très chargés en soufre sont la base du travail plus académique développé ci-après. Ils ont en particulier été utilisés pour affiner la connaissance de la spéciation du soufre et par la même d'avancer des hypothèses relatives aux mécanismes réactionnels de sorption d'H<sub>2</sub>S.

Les acquis de ces expériences de terrain sont résumés dans le schéma bilan ci-dessous (Figure 88) :

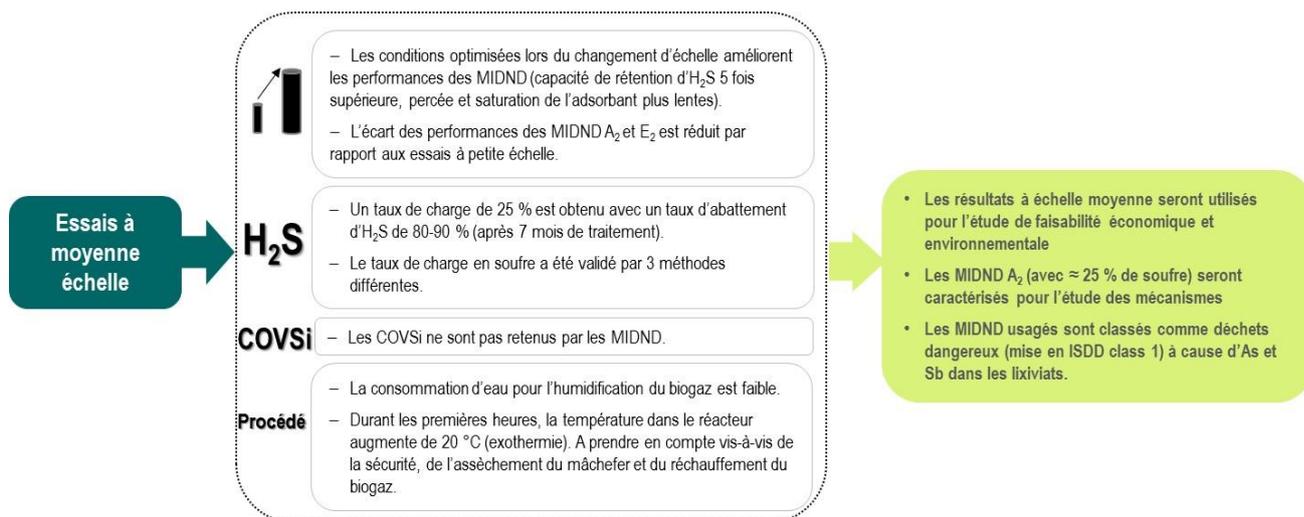


Figure 88. Schéma bilan la Partie III.



# CHAPITRE 4.

# MECANISMES REACTIONNELS

---



## I. Démarche scientifique

La démarche scientifique que nous avons utilisée pour la compréhension des mécanismes réactionnels entre  $H_2S$  et les MIDND s'appuie sur une série d'analyses réalisées sur les mâchefers  $A_2$  bruts et usagés après les essais de longue durée (moyenne échelle). L'objectif principal de ces caractérisations du solide est d'obtenir un maximum d'éléments « croisés » qui conforteront l'état du soufre (sa spéciation au sens chimique) dans la matrice ayant adsorbé, ou réagit, avec  $H_2S$ . Cette spéciation du soufre devra permettre de remonter aux réactions chimiques et aux mécanismes réactionnels les plus plausibles.

Afin d'identifier la spéciation du soufre adsorbé par les MIDND, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques quantitatives (ATG-ACD, analyse des sulfates dans le solide) et semi-quantitatives (DRX, FTIR, MEB-EDS). La microscopie optique et le MEB-EDS ont été utilisés pour obtenir une « image » des MIDND bruts et usagés afin d'approfondir leurs caractéristiques texturales et leurs « cartographies » chimiques, notamment sur la distribution du soufre retenu dans les MIDND usagés (en surface, dans les pores ? affinité chimique ?). La DVS a été utilisée pour avoir des informations sur les états et la distribution de l'eau dans la matrice et la relation possible de ces paramètres avec l'adsorption d' $H_2S$ . La Figure 89 résume cette démarche analytique. Toutes les techniques utilisées ont été décrites dans le Chapitre 2 « Matériel et méthodes ».

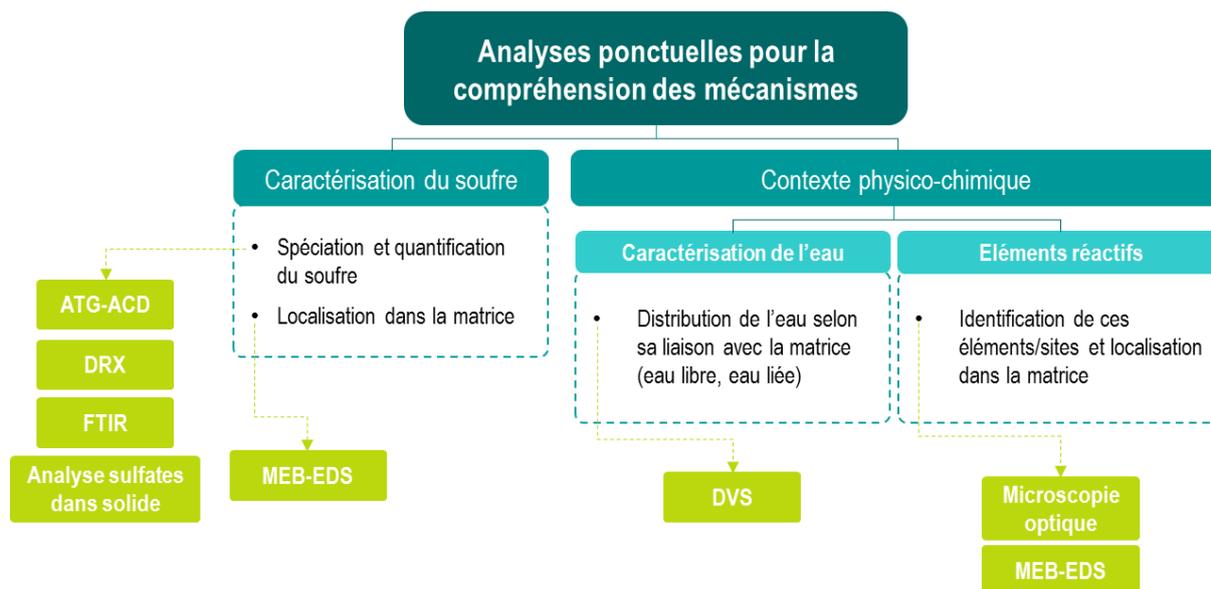


Figure 89. Démarche analytique pour la compréhension des mécanismes réactionnels.

## II. Spéciation et quantification du soufre

### II.1 Analyse micro-calorimétrique (ATG-ACD)

Le couplage de l'analyse thermogravimétrique avec l'analyse calorimétrique différentielle nous a apporté des informations sur la spéciation du soufre retenu par les MIDND. De plus, nous avons développé une méthode de quantification du soufre total (% S<sub>T</sub>), du soufre sous forme de soufre natif (% S<sub>S<sup>0</sup></sub>) et sous forme de sulfates (% S<sub>Sulfates</sub>) dans les mâchefers. Cette méthode, qui pourrait être adaptée à d'autres matériaux ayant adsorbé du soufre, est présentée par la suite.

#### II.1.1 Effets thermiques associés à la présence de soufre sous différents états d'oxydation

Le Tableau 49 résume les phénomènes liés au soufre, sous différents état d'oxydation, qui peuvent avoir lieu entre 25 et 1400 °C (gamme de températures de l'appareil d'ATG-ACD) en présence d'air.

Tableau 49. Phénomènes qui peuvent avoir lieu entre 25 et 1400 °C en présence d'air lors de l'ATG-ACD d'un matériau ayant adsorbé du sulfure d'hydrogène [Bagreev et al., 2001c; Bagreev and Bandosz, 2001; Földvári, 2011; INERIS, 2003].

Etape	Température théorique	Réactions	Phénomène ATG	Phénomène ACD
Transformation cristalline du soufre S <sub>α</sub> à S <sub>β</sub>	95,5 °C	S <sub>α(s)</sub> ⇌ S <sub>β(s)</sub>	-	Pic endothermique
Fusion du soufre S <sub>α</sub> et S <sub>β</sub>	S <sub>α</sub> : 112,8 °C S <sub>β</sub> : 119,4 °C	S <sub>α(s)</sub> ⇌ S <sub>α(L)</sub> S <sub>β(s)</sub> ⇌ S <sub>β(L)</sub>	-	Pic endothermique
Désorption d'H <sub>2</sub> S	120 °C	H <sub>2</sub> S <sub>(ads)</sub> ⇌ H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	-	Pic endothermique
Déshydratation du gypse	150-250 °C	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> ⇌ 1,5H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> ⇌ 0,5H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> + CaSO <sub>4(s)</sub>	Perte de masse	Pic endothermique
Désorption de SO <sub>2</sub>	250 °C	SO <sub>2(ads)</sub> ⇌ SO <sub>2(g)</sub>	-	Pic endothermique
Oxydation du soufre natif	200-380 °C	S <sub>(L)</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ SO <sub>2(g)</sub> S <sub>(L)</sub> + 1,5O <sub>2</sub> ⇌ SO <sub>3(g)</sub>	Perte de masse	Pic exothermique
Oxydation de FeS	400-500 °C	FeS <sub>(s)</sub> + 7,5O <sub>2</sub> ⇌ Fe <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> + 4SO <sub>3(g)</sub>	Perte de masse	Pic exothermique
Décomposition de l'anhydrite	1200 °C	CaSO <sub>4(s)</sub> ⇌ CaO <sub>(s)</sub> + SO <sub>3(g)</sub>	Perte de masse	Pic endothermique

**Le soufre natif (ou élémentaire) solide se trouve généralement sous deux formes cristallisées stables : S<sub>α</sub> et S<sub>β</sub>, lesquelles se distinguent notamment par leur systèmes cristallins, leur densité et leur coloration. Les deux formes correspondent à des chaînes polymériques de 8 atomes de soufre (octasoufre S<sub>8</sub>) (Figure 90), soit sous forme orthorhombique dans le cas de S<sub>α</sub>, soit sous forme monoclinique dans le cas de S<sub>β</sub>. A 95,5 °C, on observe la transition réversible du S<sub>α</sub> en S<sub>β</sub>.**

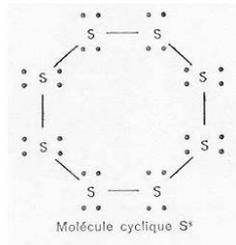


Figure 90. Structure du soufre natif octasoufre S<sub>8</sub> [INERIS, 2003].

## II.1.2 Résultats et interprétation

Les résultats obtenus pour le MIDND A<sub>2</sub> brut et usagé après l'essai #1.2 (échantillon « global ») sont présentés sur la Figure 91. Les mêmes profils ont été obtenus pour le MIDND E<sub>2</sub>. Pour rendre les thermogrammes plus lisibles, nous avons séparé les enregistrements concernant les pertes de masse de ceux qui correspondent aux flux de chaleur. Chaque phénomène est identifié par une numérotation associée à un effet thermique (variation d'enthalpie  $\Delta H$ ), et/ou à une perte de masse ( $\Delta m$ ).

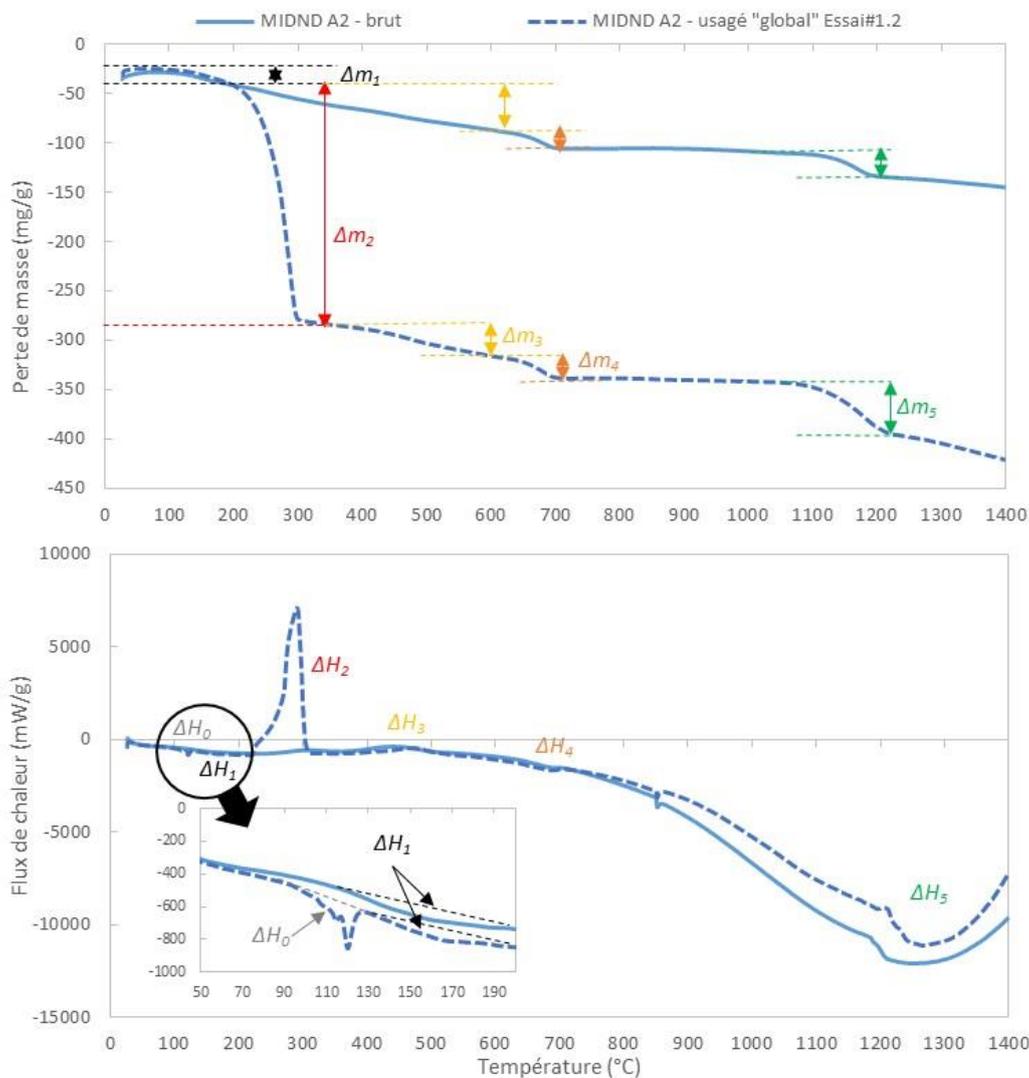


Figure 91. Thermogrammes des MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai # 1.2 (échantillon « global »), avec la méthode 3 (25-850 °C, sous air, et 850-1400 °C, sous azote).

Un certain nombre « d'accidents » thermiques sont observés sur ces enregistrements. Certains de ces phénomènes sont propres à la matrice des mâchefers, et d'autres n'apparaissent que sur le matériau ayant adsorbé du sulfure d'hydrogène. La description de ces phénomènes et les hypothèses sur l'attribution de ces effets sont développées ci-après :

- La présence de soufre natif est mise en évidence par les deux pics endothermiques  $\Delta H_0$  vers 115 et 120 °C, sans perte de masse associée. Il s'agit de la fusion des deux formes cristallines du soufre natif ou élémentaire, le  $S_\alpha$  et le  $S_\beta$ . Bien évidemment, cet effet thermique n'apparaît pas sur le thermogramme du mâchefer brut. Nous allons approfondir ce phénomène dans l'étude des mécanismes réactionnels par la suite.
- Dans les deux cas, échantillon brut et usagé, nous observons une première perte de masse  $\Delta m_1$  entre 120 et 170 °C, associée à un léger pic endothermique  $\Delta H_1$ . Ceci indiquerait la présence de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), dont la déshydratation a lieu à environ 150 °C. Cette observation est confirmée par la perte de masse  $\Delta m_5$  et le pic endothermique  $\Delta H_5$  vers 1180 °C, correspondant à la décomposition de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). En termes quantitatifs, il semble n'y avoir que peu d'écart entre les quantités de sulfates avant et après contact avec le biogaz.
- Ensuite, une perte de masse importante  $\Delta m_2$  a lieu entre 170 et 300 °C pour le MIDND usagé. Cette perte de masse est liée à un pic exothermique asymétrique  $\Delta H_2$ . Ce phénomène exothermique, avec son maximum vers 300 °C, est caractéristique de l'oxydation du soufre natif en  $\text{SO}_{2(g)}$  (ou  $\text{SO}_{3(g)}$ ) en présence d'air. D'autres composés soufrés pourraient *a priori* être désorbés dans cette gamme de températures, comme du  $\text{SO}_2$  adsorbé. On ne peut pas totalement exclure l'oxydation de sulfures (ou polysulfures) métalliques avec libération de  $\text{SO}_2$  (même si la littérature indique des températures plus élevées, vers 400-500 °C).
- Ensuite, dans l'intervalle de température 400-500°C, un effet exothermique est observé, accompagné d'une perte de masse ( $\Delta H_3$  et  $\Delta m_3$ ) : il s'agit de l'oxydation de la matière organique contenue dans les mâchefers. Il n'y a que très peu d'écarts entre les échantillons brut et usagé. Ce phénomène n'est pas lié au contact du matériau avec le biogaz.
- Enfin, aux alentours de 600-700°C, un effet endothermique  $\Delta H_4$  apparaît, associé à une perte de masse  $\Delta m_4$ . Il s'agit du phénomène, très souvent décrit, de décomposition des carbonates (de Ca, Na, K, ...). Ces observations sont faites, tant dans l'échantillon brut, qu'usagé. Par rapport aux carbonates, nous n'observons pas de différences notables dues au contact des MIDND avec le biogaz, bien que du  $\text{CO}_2$  ait été retenu pendant les essais, et que les mâchefers se soient carbonatés.

Aucun phénomène de désorption d' $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ads})}$  qui aurait pu être adsorbé en surface ou dans les pores des MIDND n'est observé.

A partir de ces attributions de phénomènes relatifs à la présence de soufre dans les mâchefers usagés, il est possible d'approfondir les calculs de la quantité totale de soufre (sous différents états) apportée par le contact avec le biogaz, et de préciser la quantité de soufre natif, en utilisant l'effet thermique de fusion.

### II.1.3 Exploitation des résultats

#### (a) Quantification du soufre total dans un échantillon de mâchefer (% S<sub>T</sub>)

La quantité totale de composés soufrés dans les mâchefers a été calculée en utilisant les pertes de masse  $\Delta m_2$  (oxydation) et  $\Delta m_5$  (décomposition des sulfates). La formule de calcul est précisée dans l'Annexe 12.

#### (b) Quantification du soufre natif dans un échantillon de mâchefer (% S<sub>S°</sub>)

Pour déterminer la quantité de soufre qui se trouve sous la forme de soufre natif (S°), un « étalon » de soufre (soufre solide polymérique S<sub>8</sub>) (fleur de soufre *Prolabo*, S%min. 99) a d'abord été analysé seul par ATG-ACD dans les mêmes conditions que les échantillons de mâchefers (creuset 70  $\mu$ L, flux d'air à 50 mL, vitesse de 10 °C/min). Les températures et les enthalpies de fusion et d'oxydation ont ainsi été déterminées. Les résultats sont présentés dans la Figure 92.

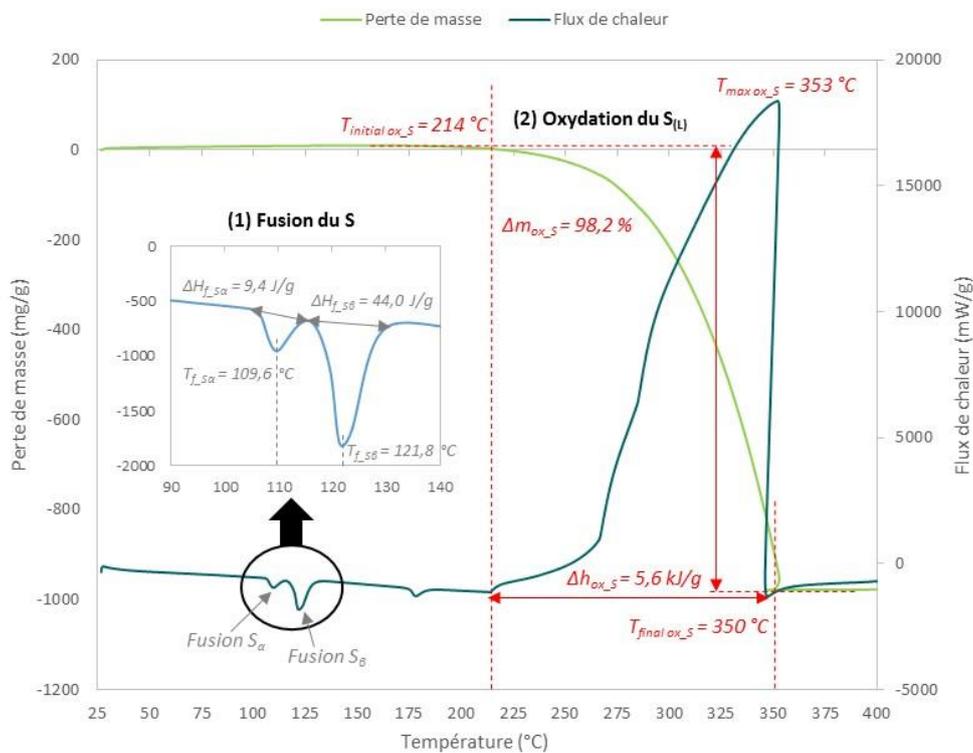


Figure 92. Thermogramme du soufre natif S<sub>8</sub> (31,6 mg de soufre, montée de 25 °C à 450 °C, à 10 °C/min, sous flux d'air).

Ensuite, afin d'évaluer l'impact de la matrice des mâchefers sur les paramètres thermodynamiques du soufre, l'ATG-ACD a été réalisé sur des étalons internes : MIDND brut mélangé avec une quantité connue de soufre natif « étalon ». Des mélanges pour avoir 5, 10, 20 et 30 % en masse de soufre dans le mâchefer ont été préparés. Les résultats sont résumés dans la Figure 93 (les analyses ont été faites en duplicats, les profils étant très similaires, ils ne sont pas présentés dans la figure).

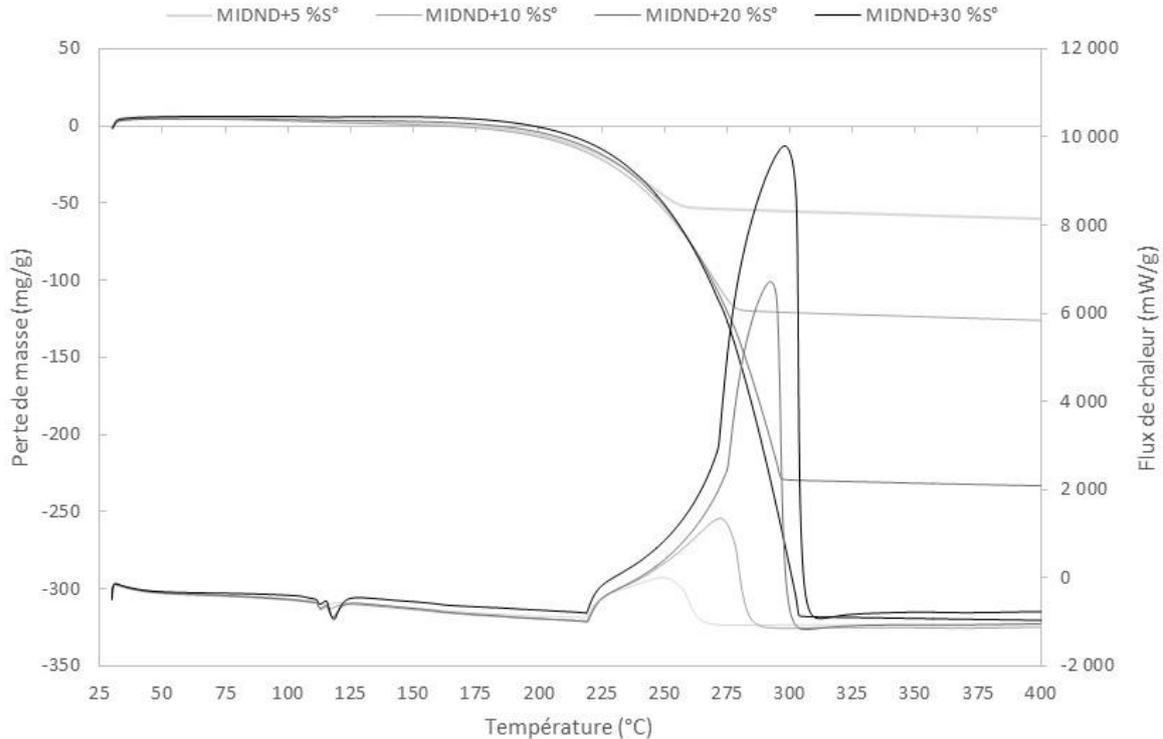


Figure 93. Thermogrammes des étalons internes de soufre natif  $S_8$  dans les MIDND  $A_2$  bruts (5, 10, 20 et 30 % de S, montée de 25 °C à 450 °C, à 10 °C/min, sous flux d'air).

Les profils des thermogrammes du soufre dans une matrice MIDND sont comparables avec le profil du soufre natif « étalon » seul. Les températures de fusion du  $S_\alpha$  et  $S_\beta$  sont légèrement différentes, mais très similaires à celles de l'étalon, elles varient entre 112,5-113,2 °C et 116,9-118,3 °C respectivement selon le % de soufre. Concernant l'oxydation du soufre, le phénomène a lieu dans la même gamme de températures, même si la perte de masse commence un peu plus tôt. Les températures maximale et finale d'oxydation varient légèrement selon le % de soufre dans la matrice. D'après ces résultats, nous avons déterminé les températures de référence ( $T_{\text{initiale}}$  et  $T_{\text{finale}}$ ) pour la fusion et l'oxydation. Ce sont ces températures qui ont été systématiquement utilisées pour la quantification du soufre natif dans les MIDND usagés. Une fois ces températures de référence définies, les enthalpies de fusion et d'oxydation du soufre ont été déterminées. Ainsi, le bilan matière concernant le soufre natif ( $S^\circ$ ) a été calculé par 3 méthodes :

- à partir de l'enthalpie de fusion du soufre ;
- à partir de l'enthalpie d'oxydation du soufre ;
- à partir de la perte de masse due à l'oxydation du soufre ;

Le détail des formules utilisées dans les 3 méthodes est dans l'Annexe 12. Le calcul à partir de la fusion du soufre est celui qui s'approche le plus de la quantité de soufre natif des étalons internes (Tableau 50). La méthode basée sur l'enthalpie de fusion a donc été adoptée pour la quantification du pourcentage de soufre sous la forme de soufre natif dans les mâchefers.

Tableau 50. Bilan en soufre natif dans les étalons internes (en % S) par les 3 méthodes de calcul.

Echantillon	Bilan de soufre (% S)		
	A partir de l'enthalpie de fusion du soufre	A partir de l'enthalpie d'oxydation du soufre	A partir de la perte de masse due à l'oxydation du soufre
MIDND + 30 % S°	30,6 ± 0,5	31,6 ± 0,6	34,4 ± 1,9
MIDND + 20 % S°	20,8 ± 0,4	18,1 ± 1,2	22,9 ± 0,5
MIDND + 10 % S°	10,6 ± 1,0	6,8 ± 0,8	11,8 ± 0,5
MIDND + 5 % S°	4,8 ± 0,0	2,8 ± 0,1	5,9 ± 0,1

**(c) Quantification des sulfates dans un échantillon de mâchefer (% S<sub>sulfates</sub>)**

La quantité de soufre sous forme de sulfates a été quantifiée à partir de la dégradation de l'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) à 1180 °C. Dans la plupart des mâchefers usagés, le sulfate de calcium se trouve sous la forme hydraté (gypse, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Dans ce cas, la quantification peut aussi se faire à partir de la déshydratation de 2 molécules d'H<sub>2</sub>O (Δm<sub>1</sub>) vers 150 °C. Les formules utilisées pour le calcul du % de soufre sous forme sulfates sont détaillées dans l'Annexe 12.

**(d) Quantification d'autres espèces soufrées dans un échantillon de mâchefers (% S<sub>autres</sub>)**

Le pourcentage des espèces soufrées qui ne correspondent ni au soufre natif, ni aux sulfates, a été déduit par différence (Annexe 12).

**II.1.4 Résultats et bilan**

L'approche micro-calorimétrique que nous avons développée a permis de mettre en évidence plusieurs éléments importants : spéciation du soufre dans la matrice et ordre de grandeur du % massique des espèces majoritaires. Les calculs ont été conduits comme indiqué dans l'Annexe 12, les résultats sont présentés par le Tableau 51. Les thermogrammes ATG-ACD des mâchefers A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts et usagés sont présentés dans l'Annexe 13.

Tableau 51. Résultats de la quantification des différentes espèces de soufre identifiées par ATG-ACD dans les échantillons A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts et usagés après les essais # 1.2 et # 2.

		MIDND A <sub>2</sub> « global » essai # 1.2	MIDND E <sub>2</sub> essai # 2
<b>Valeurs de perte de masse et enthalpies utilisés pour la quantification des différentes espèces de soufre identifiées</b>			
Fusion du soufre	ΔH <sub>0</sub> (J/g MS)	7,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1
Oxydation des espèces soufrées	ΔH <sub>2</sub> (J/g MS)	1695,0 ± 31,3	798,5 ± 14,6
	Δm <sub>2</sub> (% sur MS)	26,3 ± 0,4	10,4 ± 0,2
Décomposition des sulfates	Δm <sub>5</sub> (% sur MS)	6,7 ± 0,0	3,9 ± 0,1
<b>Quantification des différentes espèces de soufre identifiées</b>			
% massique de soufre selon la spéciation *	% S <sub>S°</sub>	16,3 ± 0,3	7,3 ± 0,1
	% S <sub>sulfates</sub>	1,8 ± 0,0	1,0 ± 0,1
	% S <sub>autres</sub>	10,0 ± 0,3	3,3 ± 0,1
Répartition du soufre retenu selon la spéciation (%) **	S <sub>S°</sub>	61 % ± 3 %	64 % ± 3 %
	S <sub>sulfates</sub>	4 % ± 1 %	7 % ± 1 %
	S <sub>autres</sub>	35 % ± 2 %	29 % ± 2 %
	Total	100 %	100 %

\* Moyenne ± écart moyen des duplicats.

\*\* Une incertitude relative totale de 5 % est considérée.

*Nota : En ce qui concerne les aspects quantitatifs, et en particulier la valeur calculée de  $\approx 60\%$  de soufre sous forme native, il faut préciser que l'exploitation des courbes, à partir des 2 endothermes de fusion du soufre (Figure 92), est assez délicate. En effet, comme c'est visible sur les thermogrammes, les enthalpies de fusion des deux formes de S sont énergétiquement faibles, et en partie superposées. Nous pensons possible que cette valeur de  $\approx 60\%$  soit sous-estimée.*

Les éléments de conclusion sont les suivants dans le cas de l'échantillon le plus analysé ( $A_2$ ) :

- **La majeure partie des sulfures (d'hydrogène) ont été oxydés sous forme de soufre natif (élémentaire)  $S^0$ , l'exploitation quantitative des thermogrammes permet de conclure que plus de  $60\%$  du soufre adsorbé est sous la forme  $S_s$ .**
- Nous estimons que le pourcentage de sulfates « ajoutés » au MIDND lors de ses interactions avec  $H_2S$  est très faible, environ  $0,8\%$  en masse (exprimé en  $CaSO_4$ ). Ce qui se traduit en un pourcentage de **soufre sous forme sulfates dans le mâchefer usagé de 4 à 7 %  $S_{sulfates}$ .**
- Le complément, soit environ  $30\%$   $S_{autres}$ , n'a pas pu être formellement attribué à une espèce particulière. Néanmoins, il est possible d'éliminer la présence d' $H_2S$  (adsorbé sans modification). **La présence de  $SO_2$**  adsorbé paraît plausible, il serait désorbé entre  $200$  et  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . On ne peut pas exclure non plus la présence de quelques **sulfures métalliques** (Fe, Cu, Al, ...), difficiles à identifier par cette technique. Néanmoins, la décomposition de certains polysulfures non stœchiométriques, comme  $FeS_x$ , peut libérer du soufre, qui s'oxyderait lui aussi dans le domaine de température  $200$  à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

## II.2 Identification des espèces cristallines par diffraction de rayons X (DRX)

Afin de valider la présence de soufre natif et d'essayer d'identifier d'autres formes chimiques du soufre, des analyses DRX ont été réalisées sur les échantillons de mâchefer  $A_2$  brut et les mâchefers usagés après les essais # 1.1 et 1.2. Les diffractogrammes présentés sur la Figure 94 correspondent aux mâchefers usagés de l'essai # 1.2 et sont tout à fait représentatifs des autres échantillons. Ces diffractogrammes relèvent la présence des phases cristallisées majoritaires.

**Les composés soufrés dans les MIDND usagés identifiés par DRX sont très majoritairement le soufre natif (soufre orthorhombique  $S_\alpha$ ) et le gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).** Des formes cristallines de sulfures, comme la pyrite ( $FeS_2$ ) et l'isocubanite ( $CuFe_2S_3$ ), ont été également détectées mais à des teneurs beaucoup plus faibles. Ceci indiquerait que, soit aucun sulfure métallique ne s'est formé lors du contact avec  $H_2S$ , soit, si ces sulfures existent, ils ne sont pas cristallisés et ne sont pas observables par DRX.

Il n'y a pas de soufre natif dans le mâchefer brut. Cependant, de l'anhydrite ( $CaSO_4$ ) est détectée, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse de sulfates dans le solide et de l'ATG-ACD. Une partie du gypse dans le mâchefer usagé proviendrait donc de l'hydratation de l'anhydrite déjà présente dans la matrice initiale.

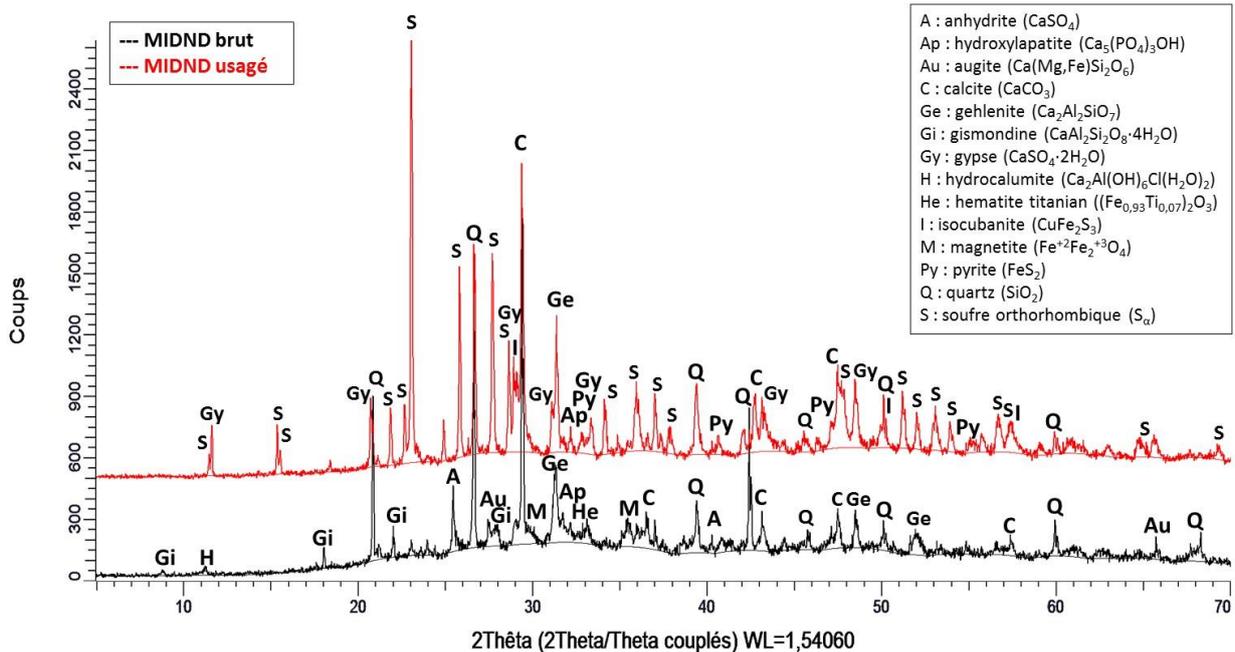


Figure 94. Diffractogrammes X des MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A<sub>2</sub> usagé « global » après essai # 1.2).

En dehors des composés contenant du soufre, les phases majoritaires détectées dans les mâchefers bruts sont le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), des espèces silicatées : la gismondine ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et la gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), l'hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ ), l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), puis des espèces contenant du fer : magnétite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}_3\text{O}_4$ ), hématite titanian ( $(\text{Fe}_{0,93}\text{Ti}_{0,07})_2\text{O}_3$ ) et l'augite ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ). Cela est cohérent avec les résultats obtenus en contenu total pour Si, Ca, Fe et Al, qui représentent plus de 50 % en masse de la matrice. Parmi de nombreuses autres phases, celles-ci sont couramment répertoriées dans la littérature comme caractéristiques des MIDND [Bayuseno and Schmahl, 2010; Chimenos et al., 2003, 1999; Freyssinet et al., 2002; Gonzalez, 2014; Tang et al., 2015; Wei et al., 2011].

Une estimation de la proportion de phases cristallines et amorphes dans la matrice a été faite par le logiciel *DIFFRAC.EVA v4.1.1*. Avant contact avec le biogaz, les mâchefers sont formés par environ 42 % de phases minérales cristallines et 58 % de phases amorphes. Après traitement du biogaz, la cristallinité des mâchefers augmente à 65 % (35 % de phase amorphe), ce qui est sûrement dû à la formation de soufre natif (cristallisé) lors de la rétention d' $\text{H}_2\text{S}$ .

Une estimation semi-quantitative de la proportion (au sein de la phase cristalline) des diverses espèces identifiées a été effectuée selon la méthode RIR (le seuil de détection est de l'ordre de 1 % en masse pour le logiciel *DIFFRAC.EVA*). Les proportions annoncées dans le Tableau 52 sont donc à prendre avec du recul, il s'agit d'une estimation et non d'un résultat absolu.

Tableau 52. Proportion des phases majoritaires (au sein de la phase cristalline) dans les MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A<sub>2</sub> usagé « global » après essai # 1.2) détectées par DRX (données logiciel DIFFRACT.EVA, méthode RIR).

Echantillon	MIDND brut (%)	MIDND usagé (%)
Anhydrite	9	-
Gypse	-	8
Soufre	-	43
Pyrite	-	1
Isocubanite	-	2
Augite	6	-
Calcite	40	26
Gehlenite	6	8
Gismondine	11	-
Hématite titanian	2	2
Hydrocalumite	2	-
Hydroxilapatite	6	-
Magnétite	1	-
Quartz	17	10

En conclusion, cette étude par DRX confirme la présence massive de soufre natif (cristallisé et polymérisé sous forme S<sub>8</sub>) dans la matrice ayant été en contact avec le biogaz. Pour le reste, on peut constater une conversion anhydrite-gypse par hydratation en provenance du biogaz. La présence d'éventuels sulfures métalliques n'est pas mise en évidence.

### II.3 Recherche des liaisons associées au soufre par spectrométrie infrarouge (FTIR)

L'analyse des mâchefers par FTIR permet de confirmer la présence de phases minéralogiques (cristallines ou amorphes) par identification de certaines bandes d'absorption du spectre. Les spectres IR des MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés (en triplicats) sont présentés sur la Figure 95.

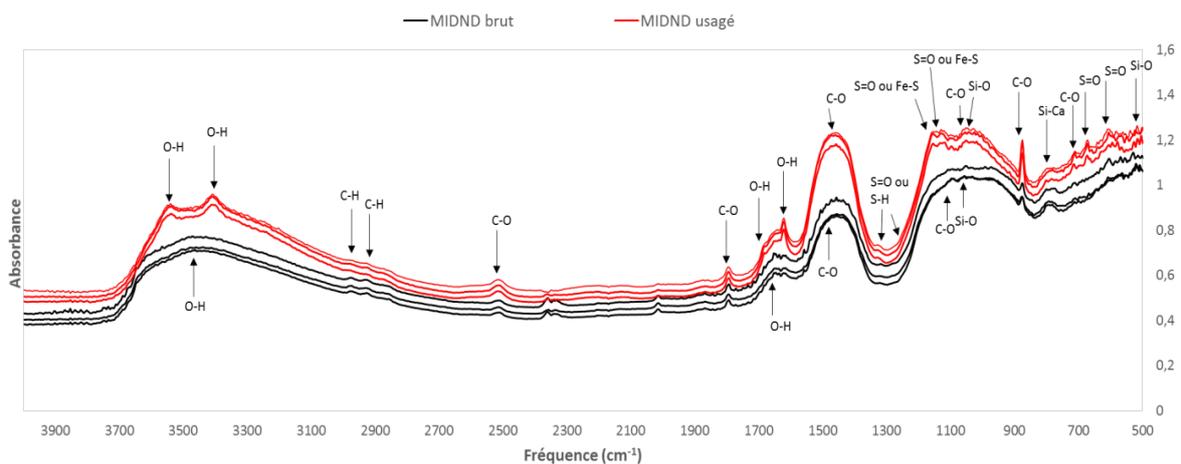


Figure 95. Spectre IR des MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés (MIDND A<sub>2</sub> usagé après essai # 1.1).

La principale différence entre les spectres IR des mâchefers avant et après adsorption d'H<sub>2</sub>S est, d'une part, l'apparition des plusieurs bandes à 3530, 3380, 1685 et 1620 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées à la vibration d'étirement O-H caractéristique du gypse. Des bandes à 1160 et 1115 cm<sup>-1</sup> seraient peut-être attribuées à la vibration S=O des sulfates. La détection du gypse par FTIR dans l'échantillon usagé semble confirmer les résultats de la DRX. Toutefois, dans cette même zone, la signature FTIR Fe-S du

sulfure de fer (pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) se caractérise par des bandes d'absorbance entre  $1010\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$  (ainsi qu'à  $808$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ ). D'autre part, nous observons une intensité importante des bandes caractéristiques des liaisons C-O des carbonates, dont le carbonate de calcium (calcite,  $\text{CaCO}_3$ ), dans les mâchefers usagés (vers  $1450$  et  $873\text{ cm}^{-1}$ ). Cette observation est cohérente avec le fait que les mâchefers se sont carbonatés pendant les essais pilote. A noter que la signature du  $\text{CS}_2$  solide se trouve vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  [Ito, 1965], proche de celle de C-O. Des épaulements très faibles sont observés vers  $1315$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ , lesquelles pourraient *a priori* indiquer la présence de  $\text{SO}_2$  ( $\text{S}=\text{O}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$ )<sup>66</sup> et  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S-H}$ ,  $1350\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ )<sup>67</sup>.

Des bandes caractéristiques de la matrice sont détectées dans les deux cas, comme les vibrations Si-O du quartz, Si-Ca des silicates, les vibrations C-H des groupes alkyles ou celles de O-H des composés hydratés (portlandite, ettringite, ...).

***Concernant les principales informations apportées, et en sachant que la technique FTIR ne peut pas détecter la présence de soufre natif, on notera la conversion anhydrite-gypse pendant la phase de contact avec le biogaz et son humidité, et l'on retiendra la présence possible de  $\text{SO}_2$  dans le matériau.***

## II.4 Identification et visualisation de la distribution des espèces soufrées par microscopie électronique (MEB-EDS)

Les MIDND  $\text{A}_2$  bruts et usagés ont été observés au microscope électronique à balayage. Les échantillons ont été préparés pour des observations en surface (préparation sous forme de poudre) et à l'intérieur des grains/particules de mâchefer (préparation sous forme de sections polies, détaillée dans §II.4.3 du Chapitre 2. Les grains ont été observés un par un, puis des « sites d'intérêt » (zones d'entre  $100\text{ }\mu\text{m}^2$  à  $1\text{ mm}^2$ ) ont été sélectionnés pour la microanalyse-X par EDS. La microanalyse-X a permis l'identification locale des composés par quantification des éléments chimiques (spectres et concentrations en % massique) présents dans la zone d'analyse (quelques microns). Cette technique permet également d'obtenir une cartographie de rayons X montrant la distribution des éléments chimiques dans le site d'intérêt en fonction de leur concentration et, grâce à la fonction *Cameo*, d'attribuer des niveaux de couleur à chaque élément.

Afin d'assurer un maximum de représentativité, et en raison de l'hétérogénéité des mâchefers, une grande quantité de sites d'intérêt ont été analysés par MEB-EDS :

- concernant les mâchefers  $\text{A}_2$  bruts : 9 sites d'intérêts sur la poudre et 13 sur des sections polies ;
- concernant les mâchefers  $\text{A}_2$  usagés (essai # 1.1): 18 sites d'intérêts sur la poudre et 25 sur des sections polies.

Parmi la grande quantité d'images obtenues, nous présenterons uniquement ici les images les plus représentatives des observations. L'exemple pour un site d'intérêt est montré ci-après. Cette procédure a été utilisée pour tous les autres sites d'intérêt des échantillons étudiés.

<sup>66</sup> Source : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7446095&Type=IR-SPEC&Index=0> (06/03/2017).

<sup>67</sup> Source : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783064&Mask=80> (06/03/2017).

La Figure 96 présente deux photographies MEB de la surface de grains de mâchefers avant et après contact avec le biogaz.

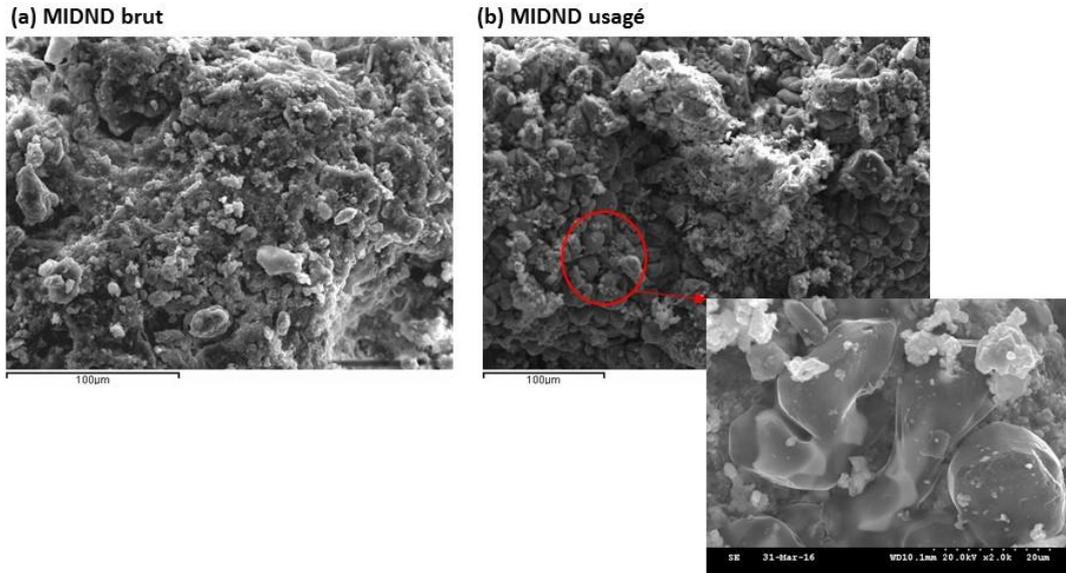


Figure 96. Photographies au MEB du site d'intérêt # 1 de la surface d'un grain de mâchefer brut (a) et usagé (b), échelle de 100  $\mu\text{m}$ . Image de droite, zoomée à 20  $\mu\text{m}$ .

Visuellement, les différences ne sont pas évidentes. Toutefois, nous pouvons identifier des particules de forme assez régulière, « comme un lissage », sur la surface de l'échantillon usagé. Les résultats de l'analyse EDS ont permis de déterminer la composition élémentaire relative à ce site.

La Figure 97 représente maintenant la cartographie X du site d'intérêt # 1 à la surface de ce grain, pour les éléments S, O, Ca, Fe, Si, Mg et Al. **Le soufre est l'élément qui apparaît le plus**, il est présent sur quasiment toute la surface analysée et ne paraît pas être associé aux autres éléments détectés.

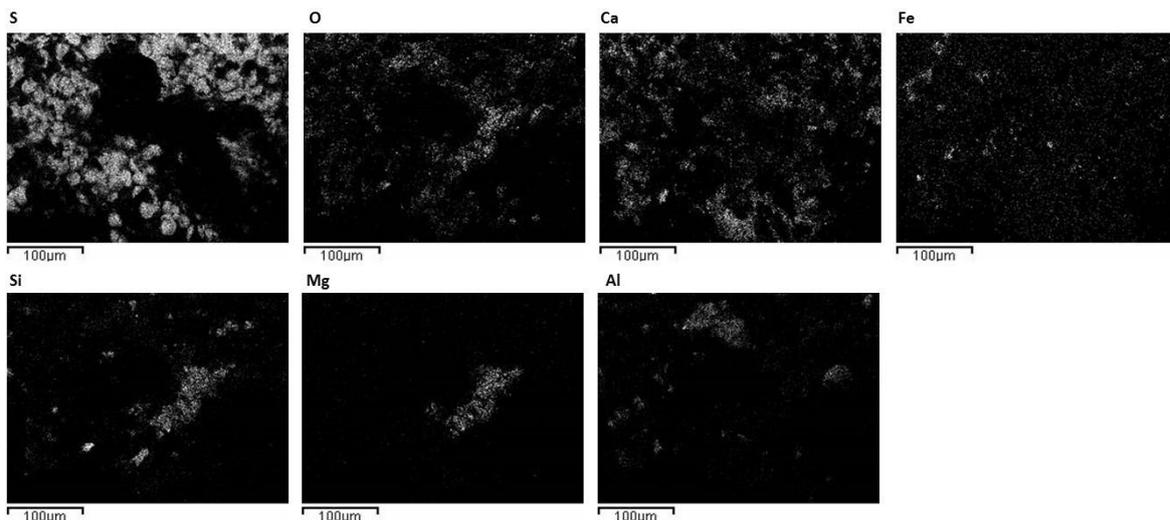


Figure 97. Cartographie X du site d'intérêt # 1 de la surface du grain de mâchefer usagé.

La microanalyse a été réalisée sur plusieurs points du site d'intérêt dans la zone de prédominance du soufre précédemment déterminée. Les spectres élémentaires et la composition obtenus sont présentés sur la Figure 98b. A titre comparatif, un exemple est donné pour les MIDND bruts (Figure 98a). Les résultats ont montré que les particules régulières (d'une taille entre 15 à 25  $\mu\text{m}$ )

correspondent à du soufre natif. Du soufre (associé à d'autres éléments) est également détecté dans certaines zones des mâchefers bruts mais à des teneurs beaucoup plus faibles (entre 0 et 9 % en masse). Nous retrouvons, par microanalyse X, les éléments majeurs O, Si, Ca, Fe, Al de la matrice.

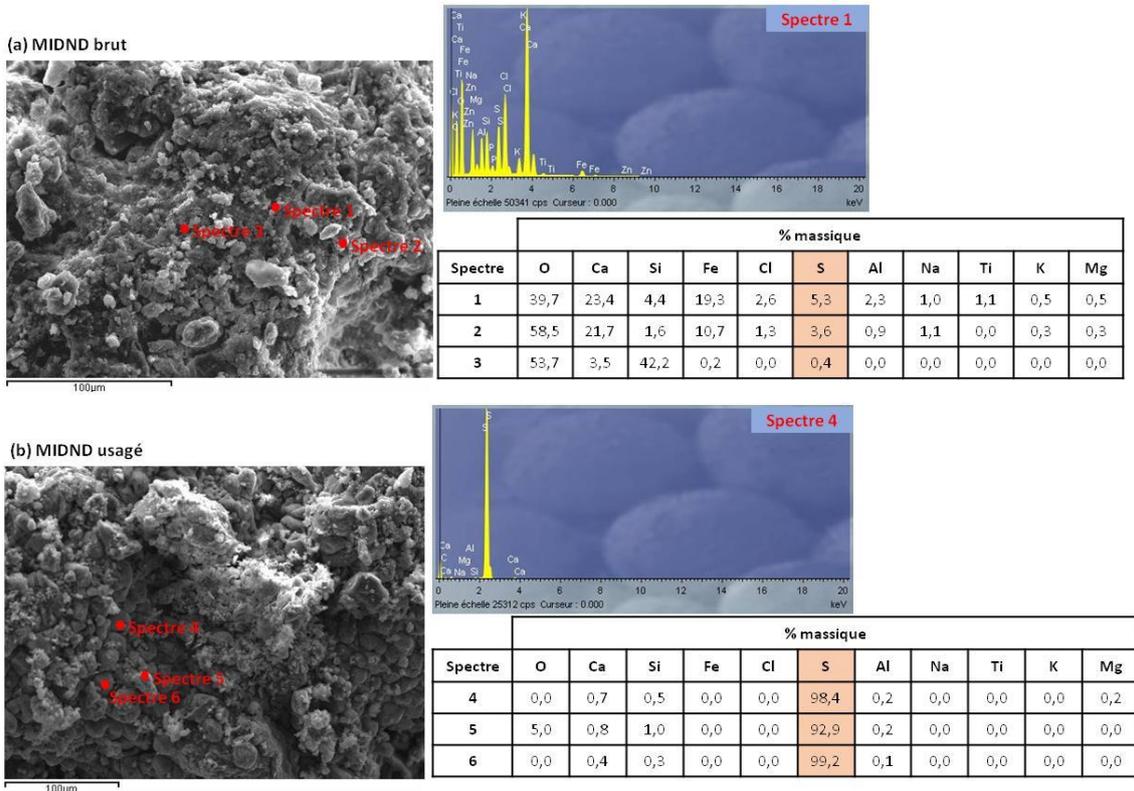


Figure 98. Microanalyse X des particules de soufre sur le mâchefer brut (a) et usagé (b) (sites d'intérêt # 1) : spectres des éléments détectés et quantification en % massique.

Une cartographie de couleurs a été réalisée afin d'avoir une image directe de la répartition du soufre (et des autres éléments) sur la surface des échantillons. Celle correspondant au site d'intérêt # 1 du mâchefer brut et usagé est présentée sur la Figure 99. Les correspondances des couleurs sont les suivantes : S (jaune), Si (rouge), Ca (bleu), Fe (vert), P (violet).

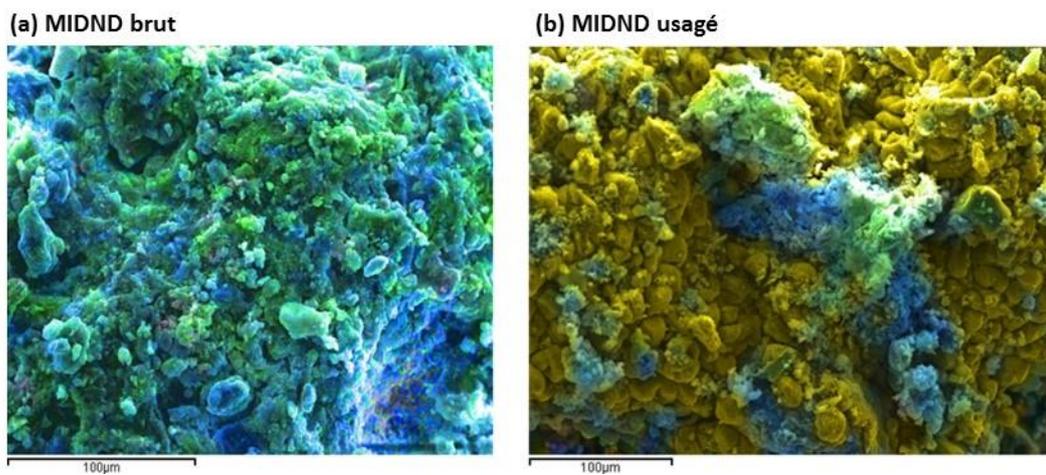


Figure 99. Cartographie de couleurs selon la répartition d'éléments chimiques de deux sites d'intérêt de la surface d'un grain de mâchefer brut (a) et usagé (b).

La différence entre les deux échantillons est très évidente : la surface du grain est recouverte d'un dépôt de soufre natif. L'analyse des autres sites d'intérêt a montré qu'une grande partie des grains de mâchefer est recouverte de soufre, certains grains le sont plus que d'autres (voir exemples complémentaires sur la Figure 100).

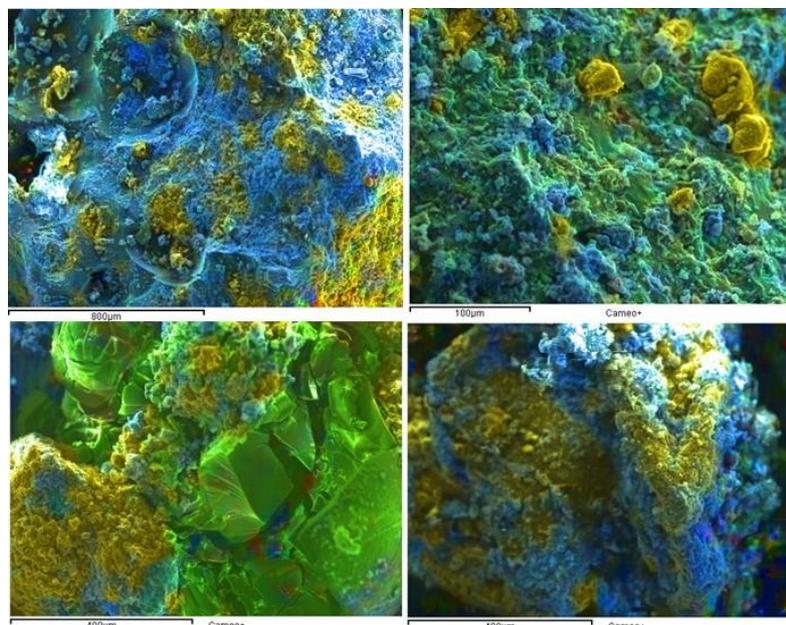


Figure 100. Photographies MEB des sites d'intérêt des grains de mâchefer usagé : cartographie de couleurs.

La plupart des microanalyses X ont identifié du soufre natif (100 % S) et, occasionnellement, le soufre était associé à d'autres éléments comme le Ca, Si, O, Fe ou Al. A partir du bilan massique des spectres obtenus, nous avons identifié des espèces minérales contenant du soufre, tout en prenant en compte les résultats obtenus par DRX. Il s'agit *a priori* de sulfates de calcium (comme le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) et l'orschallite ( $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )), des sulfates métalliques (comme la mikasaïte ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et la zaherite ( $\text{Al}_{12}(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_{26} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ )), des mélanges de sulfates et carbonates (comme la rapidcreekite ( $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )) et des sulfures métalliques (comme la covallite ( $\text{CuS}$ )). A noter qu'aucun sulfures de fer n'a été identifié par MEB-EDS sur l'échantillon étudié et les sites d'intérêt analysés, ce qui ne veut pas dire qu'il n'y en a pas du tout dans les mâchefers usagés, mais que, s'il y en a, ils sont très minoritaires. Ceci est cohérent avec les résultats de la DRX.

## II.5 Conclusions

**L'utilisation de la micro-calorimétrie (couplage ATG-ACD)** a permis de réaliser un bilan de la quantité de soufre total « retenu » dans le MIDND, de déterminer de manière quantitative le pourcentage de soufre sous forme de soufre natif  $\text{S}^0$  (plus de 60 % du total) et sous forme de sulfates (moins de 7 % du total), et enfin a indiqué l'existence possible d'autres espèces soufrées.

**L'analyse par DRX et les observations au MEB-EDS** ont confirmé que le  $\text{S}^0$  est l'espèce majoritaire dans les MIDND usagés, correspondant à des molécules de soufre polymérisé  $\text{S}_8$  bien distribués dans la matrice (« dépôt »). Le soufre est cristallisé majoritairement sous la forme cyclique  $\text{S}_\alpha$ .

**Enfin, l'analyse par FTIR** (moins concluante) a confirmé la présence de gypse et a apporté des pistes sur les autres espèces soufrées: le  $\text{SO}_2$  et les sulfures de fer.

*En conclusion, les différentes techniques analytiques utilisées confirment que l'H<sub>2</sub>S est retenu par les mâchefers majoritairement sous la forme de soufre natif et d'autres formes chimiques plus minoritaires : des sulfates de calcium (gypse, notamment) et probablement du SO<sub>2</sub> (adsorbé ?) et sulfures métalliques (principalement sulfures de fer et cuivre).*

### III. Mise en évidence des phases « réactives » avec H<sub>2</sub>S : affinité chimique

Les observations au MEB et la microanalyse X des échantillons sous forme « poudre » nous ont permis d'identifier le soufre natif sur la surface des mâchefers. Dans ce qui suit, l'analyse des sections polies au microscope optique et au MEB-EDS peut apporter des informations complémentaires concernant la localisation du soufre. Les sections polies des mâchefers bruts et usagés ont d'abord été observées au microscope optique afin d'identifier de façon visuelle et rapide (par réflexion de la lumière selon le type de composés : métaux, verre, ...) les types de particules composant les mâchefers. Dans un 2<sup>ème</sup> temps, les observations au MEB et la microanalyse X des particules ciblées ont été réalisées.

#### III.1 Description des phases minérales potentiellement réactives

Les observations au microscope optique des sections polies ont montré que la majorité des grains qui composent les mâchefers est entourée par un « encroutement ». Il s'agit de la phase scoriacée ou relique, habituellement identifiée dans les MIDND, très hétérogène et poreuse [Saffarzadeh et al., 2011; Santos et al., 2013; Wei et al., 2011]. Cette phase scoriacée, entre 20-800 µm, entoure le « cœur » des grains. Un exemple (MIDND A<sub>2</sub>) est illustré par la Figure 101.

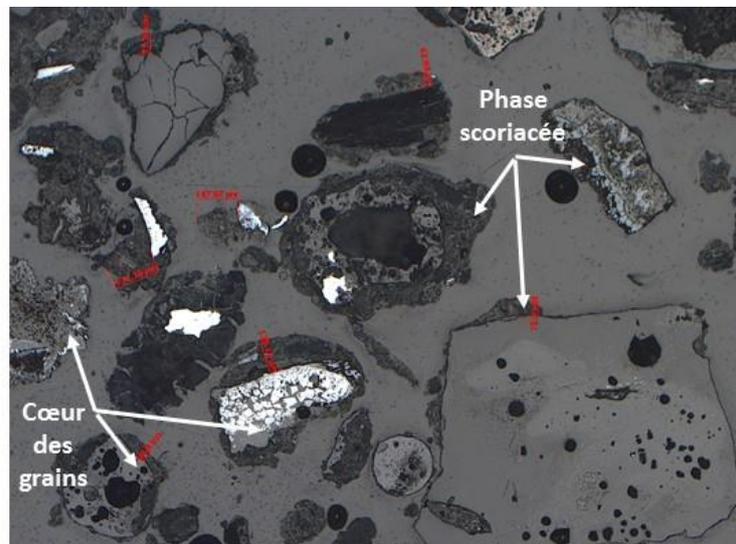


Figure 101. Photographie au microscope optique d'un mâchefer (MIDND A<sub>2</sub> brut) : identification de la phase scoriacée et du cœur des grains formé par les phases primaire, secondaire et métalliques.

La composition de la **phase scoriacée (ou encroutement)**, déterminée par MEB-EDS, consiste en un cumul de petites particules métalliques (oxydes de fer, aluminium), d'oxydes de calcium (famille des apatites Ca-P-O, perovskite CaTiO<sub>3</sub>), de calcite et de silicates de calcium, piégées dans une matrice Ca-Fe-Si-Al-Cl-O (voir exemple dans la Figure 102).

Phase scoriacée « encroutement »

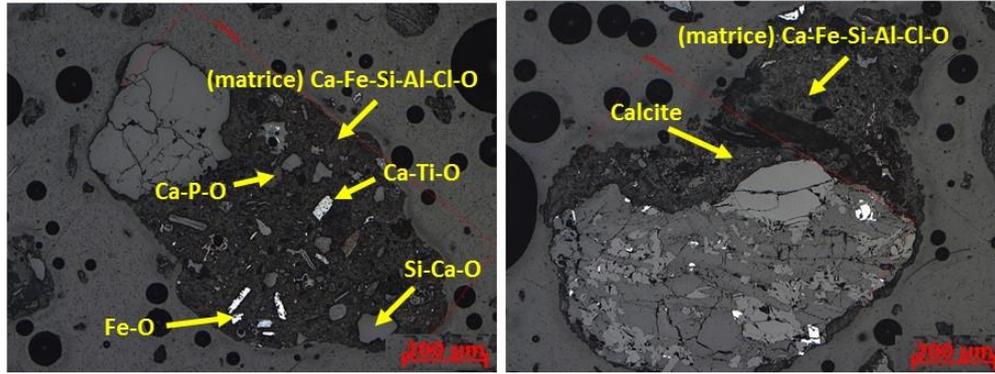


Figure 102. Photographies au microscope optique de la phase scoriacée (ou encroutement) des mâchefers. La composition élémentaire des principales phases déterminée au MEB-EDS est indiquée.

La composition des cœurs de grains a également été étudiée. En général, 3 principaux types de particules, communes à tous les mâchefers ont été identifiés au microscope optique. Elles ont été classées selon leur aspect, leur couleur et leur réflectivité. Le premier type correspond à des particules d'aspect homogène de couleur gris-clair (Figure 103a), le deuxième à des particules plutôt hétérogènes de couleur gris-foncé (Figure 103b), puis le troisième type à des particules avec une forte réflectivité (Figure 103c). La composition chimique de ces particules a été déterminée par MEB-EDS.

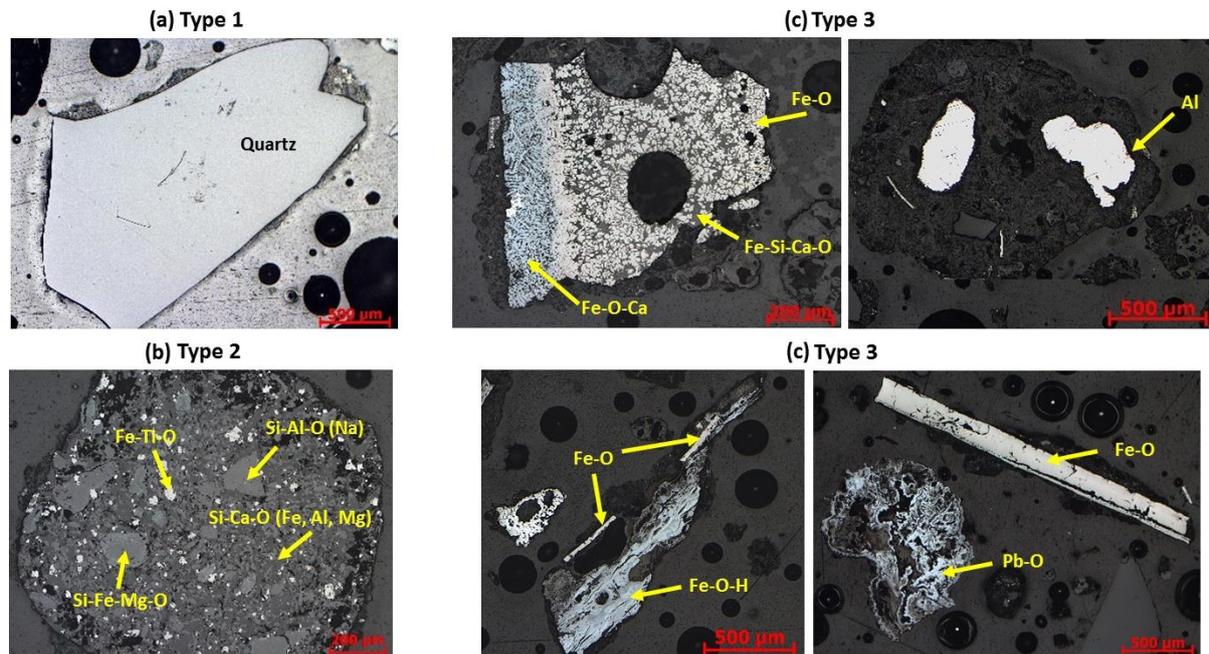


Figure 103. Photographies au microscope optique des 3 types de particules identifiées dans les mâchefers. La composition élémentaire des principales phases composant la matrice déterminée au MEB-EDS est indiquée.

Chaque type de particules a été associé aux différentes phases minéralogiques typiques des mâchefers :

- **Type 1 - phase primaire « homogène »** : particules de verre/quartz ( $\text{SiO}_2$ ).

- **Type 2 - phase primaire « hétérogène »** : particules type silicates (Ca,Fe,Al,Mg)-Si-O que l'on peut attribuer aux composés type melilite, gehlenite, gismondine, anorthite ou olivine, avec inclusions métalliques (souvent d'oxyde de titane).
- **Type 3 - phase métallique** : majoritairement composée d'oxydes de fer (comme la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou la wüstite  $\text{FeO}$ ) et de particules d'aluminium métallique. Des particules hétérogènes, composées par des mélanges de deux phases à base de Fe-Si-Ca-O et de magnétite, sont également visibles.

Ces résultats de classification minéralogique sont en accord avec ce qui est généralement décrit dans la bibliographie (§1.3.1 Chapitre 1). Plusieurs auteurs ont en effet identifié ce type de phases dans les mâchefers par microscopie optique et électronique [Bayuseno and Schmahl, 2010; Saffarzadeh et al., 2011; Speiser et al., 2001; Wei et al., 2011].

### III.2 Mise en évidence de l'affinité chimique du soufre

Les résultats des observations de sections polies (MEB-EDS) montrent que **le soufre ne se trouve pas uniquement en surface des mâchefers, mais également dans les pores**. D'autre part, certaines particules semblent être plus « réactives » avec  $\text{H}_2\text{S}$ , étant donné qu'elles contiennent plus de soufre natif (et autres composés soufrés) que d'autres. Quelques exemples pour les MIDND  $\text{A}_2$  usagés sont illustrés dans Figure 104.

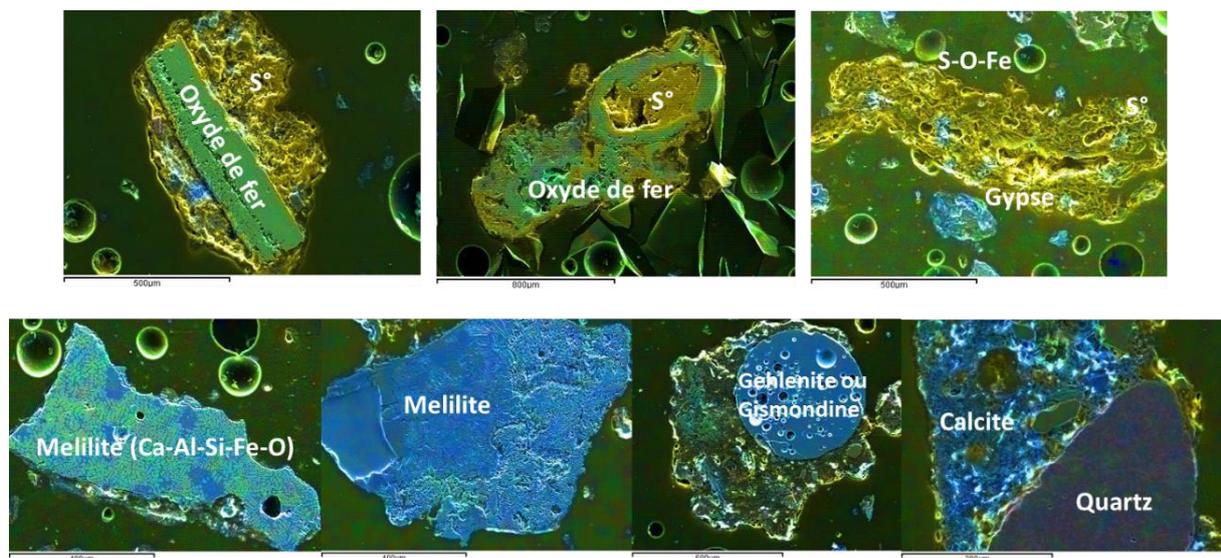


Figure 104. Photographies au MEB avec cartographie de couleurs de la localisation du soufre dans les pores de certaines particules (MIDND  $\text{A}_2$  usagés essai # 1.1).

**Les oxydes de fer semblent être des « sites réactionnels » prépondérants pour la rétention d' $\text{H}_2\text{S}$ .** Le soufre natif se dépose autour et dans les pores de ces particules. Les molécules d' $\text{H}_2\text{S}$  semblent diffuser dans le réseau poreux de la phase scoriacée qui entoure les oxydes de fer, puis elles sont converties en soufre natif par oxydation. Par contre, les phases de type silicate (phases primaires) semblent être beaucoup moins réactives avec  $\text{H}_2\text{S}$ . Le fait que cette réaction d'oxydation se fasse de manière spécifique en surface et dans les pores des particules d'oxydes métalliques indiquerait qu'il s'agit d'une **réaction d'oxydation catalytique. Les métaux, sous leur forme oxydée, jouent le rôle de catalyseurs**

et ne participent pas directement à la réaction globale. Par conséquent, la matrice n'est pas, ou peu « consommée ».

La mesure de la surface spécifique des mâchefers par la méthode BET après le contact avec le biogaz a été réalisée pour les MIDND A<sub>2</sub> (essai # 1.1). La surface spécifique diminue de 16,9 à 9,2 m<sup>2</sup>/g, ce qui confirme qu'une partie de **la porosité des MIDND a été recouverte, probablement par du soufre**.

Selon la littérature, la fraction la plus fine des mâchefers serait la plus réactive avec H<sub>2</sub>S car elle contient plus de métaux et une surface spécifique plus importante. Nous avons quantifié le soufre total par analyse élémentaire (Cf. §II.3.3 Chapitre 2) dans la fraction inférieure à 2 mm et supérieure à 2 mm des mâchefers A<sub>2</sub> bruts et usagés (après essai # 1.1) : 68 % du soufre total se trouve dans la fraction fine et 32 % dans la fraction > 2 mm. Ceci confirme que **la fraction fine adsorbe plus de soufre**.

### III.3 Conclusion

**En résumé, la rétention d'H<sub>2</sub>S a lieu majoritairement en surface et dans les pores des particules les plus fines contenant des oxydes de fer. La phase scoriacée semble être le support poreux (surface spécifique plus importante) où la réaction d'oxydation a lieu. Les métaux, sous leur forme oxydée, favorisent l'oxydation par effet catalytique.** L'approche statistique par ACP montrait déjà l'importance du fer et de la surface spécifique sur la capacité d'adsorption des mâchefers, les résultats qui viennent d'être présentés vont tout à fait dans le même sens.

Les caractéristiques physiques et chimiques de la matrice solide sont déterminantes dans l'adsorption d'H<sub>2</sub>S, mais nous avons vu également, par les essais sur site, que la présence d'une phase aqueuse est tout aussi importante. Les caractéristiques de ce milieu aqueux (pH, quantité d'eau) semblent impacter aussi la réactivité d'H<sub>2</sub>S à l'interface de la matrice solide. Les différents états « énergétiques » de l'eau ont été étudiés grâce à l'analyse dynamique de la sorption de la vapeur d'eau (DVS) à partir de la détermination des isothermes d'adsorption.

## IV. Distribution et états de l'eau dans la matrice : disponibilité pour la réaction

---

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus par DVS, méthode décrite dans §II.4.6 Chapitre 2.

Les isothermes d'adsorption et désorption de vapeur d'eau par les MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts, et l'exploitation des courbes sont présentées dans la Figure 105. Le pourcentage, sur masse sèche, d'eau adsorbée et désorbée (à température constante de 25 °C) est représenté en fonction de l'activité de l'eau entre 0 et 0,9 (équivalent à P/P<sub>0</sub> et à l'humidité relative du flux d'azote).

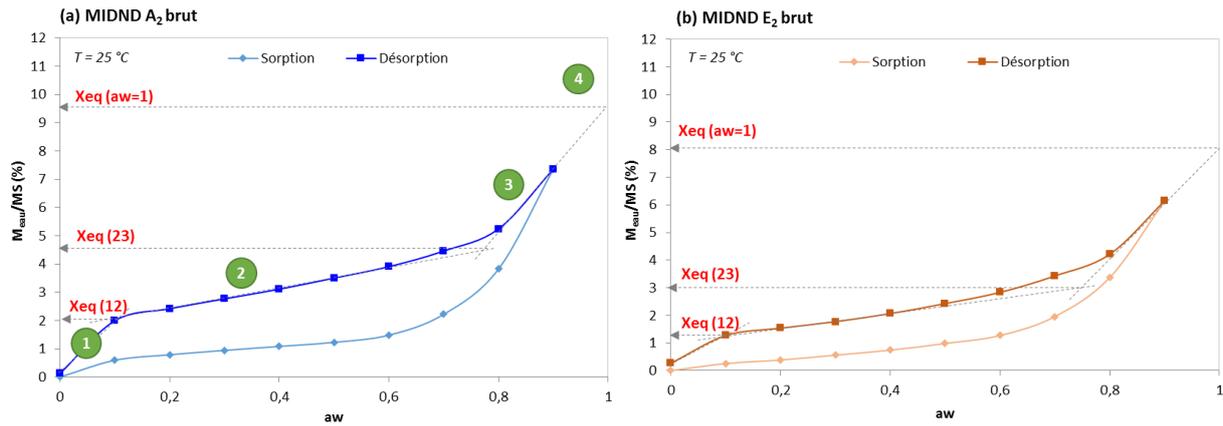


Figure 105. Isothermes à 25 °C d'adsorption et désorption de vapeur d'eau par les MIDND A<sub>2</sub> (a) et E<sub>2</sub> bruts (b).

Ces courbes nous donnent tout d'abord des informations sur le type d'isotherme, et par là même, sur le type d'interactions de l'eau avec le matériau. Il s'agit, dans les deux cas, d'isothermes de type II selon la classification IUPAC (Cf. §III.1.1 Chapitre 1). Ce type d'isothermes indique que le matériau est plutôt non poreux ou macroporeux (ce qui n'est pas surprenant pour les mâchefers), et il est caractéristique d'une adsorption d'eau multimoléculaire (ou multicouches) avec épaissement progressif de la couche adsorbée. Les deux courbes (sorption et désorption) sont différentes : ceci signifie que le phénomène n'est pas réversible. En effet, il y a des modifications de structure et de porosité lors du séchage (désorption) ou de l'humidification (adsorption) du matériau. On observe donc entre ces deux courbes le phénomène d'hystérèse.

L'exploitation de l'isotherme de désorption permet d'accéder aux différentes valeurs  $X_{eq}$ . Les cassures des courbes indiquent les transitions entre différents états de l'eau selon la force des liaisons eau-matrice [Jannot, 2008]. Ainsi, il est possible de classer les états de l'eau comme suit (Figure 106) :

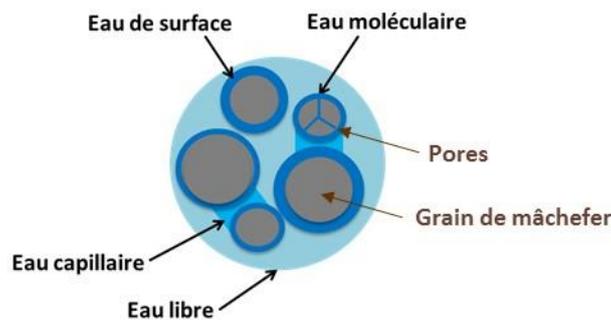


Figure 106. Représentation des types d'eau dans la matrice solide de mâchefers.

- **L'eau libre** : eau à l'état liquide, aucune force chimique ni physique n'existe entre les molécules d'eau et la matrice solide (seulement des liaisons hydrogène entre molécules d'eau). Cette eau est disponible pour être l'interface réactionnelle entre  $H_2S_{(g)}$  (mais aussi  $CO_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}$ ) et le mâchefer. Ces composés contenus dans le biogaz peuvent se solubiliser, se dissocier (selon le pH), réagir, etc. dans le milieu aqueux. → correspond à la zone (4) dans la Figure 105a ( $aw > 1$ ).
- **L'eau liée** : il existe des liaisons chimiques ou physiques entre les molécules d'eau et la matrice solide. Cette eau, en fonction de la force de liaison, est peu (ou pas) disponible pour la réaction

d'H<sub>2</sub>S avec le mâchefer. On différencie plusieurs types d'eau liée selon la force de liaison. → le % d'eau liée dans le MIDND sec est théoriquement égal à  $X_{eq(aw=1)}$ .

- **Eau capillaire ou interstitielle** : eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide. L'eau est considérée comme liée par des forces de capillarité (liaison mécanique). → correspond à la zone (3) dans la Figure 105a. Le % d'eau capillaire dans le MIDND sec est calculé comme  $X_{eq(aw=1)} - X_{eq(23)}$ .
- **Eau de surface multicouche** : eau adsorbée par des liaisons hydrogène (liaison physique). L'adsorption des molécules d'eau se fait sur une monocouche initiale à la surface du solide, puis de façon progressive couche par couche (n couches) par un agencement des molécules. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide. → correspond à la zone (2) dans la Figure 105a. Le % d'eau de surface multicouche dans le MIDND sec est calculé comme  $X_{eq(23)} - X_{eq(12)}$ .
- **Eau de surface monocouche** : elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles du solide et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores. L'eau est dans un état « rigide » due à la force de liaison entre les molécules d'eau et la surface du mâchefer. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée. → correspond à la zone (1) dans la Figure 105a. Le % d'eau de surface monocouche dans le MIDND sec est égale à  $X_{eq(12)}$ .

Le Tableau 53 résume les résultats obtenus par l'analyse DVS :

Tableau 53. Résultats des analyses DVS des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts : pourcentage des différents types d'eau (% massique sur MS).

	MIDND A <sub>2</sub> brut	MIDND E <sub>2</sub> brut
% eau libre (sur MS)	> 9,5	> 8,0
% eau liée (sur MS)	9,5	8,0
% eau capillaire (sur MS)	5,5	4,9
% eau de surface multicouche (sur MS) « a »	2,5	1,8
% eau de surface monocouche (sur MS) « b »	2,0	1,3
<b>% eau pas (ou peu) disponible pour H<sub>2</sub>S = a + b</b>	<b>4,5</b>	<b>3,1</b>

Tous les paramètres sont du même ordre de grandeur pour les deux mâchefers. Nous avons considéré que l'eau non disponible pour l'adsorption d'H<sub>2</sub>S est celle qui est physiquement très liée. Ainsi, en dessous de 3 à 5 % d'eau dans les mâchefers, cette eau n'est pas disponible en tant que solvant. Au delà de cette teneur en eau, l'eau est disponible et la solubilisation d'H<sub>2</sub>S est favorisée. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus dans les essais pilote à petite échelle, qui ont montré une baisse de la rétention d'H<sub>2</sub>S lorsque la teneur en eau dans le mâchefer est proche à 4 % (sur MS) (Cf. Figure 70 dans page 164).

**En conclusion, comme pour tout matériau, en particulier inorganique, les interactions avec les molécules d'eau sont complexes. On peut considérer qu'il existe, au sein d'un même matériau, des molécules d'eau présentant des états énergétiques différents qui leur confèrent des propriétés et une disponibilité également différentes. Les développements présentés ci-dessus mettent en évidence un**

**seuil minimal de la teneur en eau pour permettre le bon déroulement des mécanismes réactionnels mâchefer/H<sub>2</sub>S dans l'interface aqueuse. Dans le cas du mâchefer le plus testé, ce seuil minimal se situe aux alentours de 4 à 5 % d'eau. Il s'agit d'un paramètre très important dans le cahier des charges de l'utilisation de ce matériau.**

## V. Hypothèses sur les mécanismes de rétention d'H<sub>2</sub>S par les MIDND

Les mécanismes de rétention d'H<sub>2</sub>S par les MIDND sont certainement très complexes. Nous avons vu, d'après l'examen de la littérature, que même pour des adsorbants avec une matrice plus « simple » (composition chimique assez bien connue, matériau homogène, ...) comme les charbons actifs standards ou imprégnés, les mécanismes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S sont multiples. Ils sont en particulier fortement dépendants du contexte physico-chimique, non seulement de l'adsorbant mais aussi du milieu gazeux. L'étude des mécanismes réactionnels est relativement bien documentée en ce qui concerne les CA et CAI, mais beaucoup moins pour les oxydes de fer [Abatzoglou and Boivin, 2009; Adib et al., 1999a, 1999b; Bagreev and Bandosz, 2001; Bandosz, 2002; N. De de Arespacochaga et al., 2014; Elsayed et al., 2009; Seredych and Bandosz, 2007; Shi et al., 2015; Xiao et al., 2008b; Yan et al., 2002]. Dans le cas des MIDND, les mécanismes réactionnels avec H<sub>2</sub>S n'ont pas véritablement été étudiés jusqu'à présent.

L'étude des paramètres influents lors des expériences préliminaires à petite échelle et le travail de caractérisation des mâchefers (avant-après réaction) montrent que, dans le cas des MIDND, les caractéristiques physico-chimiques de la matrice et de l'environnement gazeux jouent aussi un rôle fondamental dans l'efficacité du traitement et dans la spéciation des produits obtenus. Pour que la rétention d'H<sub>2</sub>S soit maximale, un contexte physique et chimique particulier doit se mettre en place. Ce contexte sera décrit dans ce qui suit, de même que les éléments principaux du(des) mécanisme(s) réactionnel(s) proposé(s).

Les étapes de l'évolution du matériau et de l'avancée de la réaction sont proposées ci-dessous.

- **1<sup>ère</sup> étape : établissement des conditions physico-chimiques du milieu** (Figure 107)

Il faut une **quantité suffisante d'eau** dans les mâchefers pour que la dissolution des espèces soit possible. La quantité minimale est d'environ 4 à 5 % (Cf. Tableau 53), l'eau se trouvant assez libre (faibles liaisons avec la matrice) pour permettre la solubilisation de certains composés du biogaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub>) et du mâchefer (Ca(OH)<sub>2</sub> et autres composés réactifs). Cette eau se trouve en surface et dans les pores de l'adsorbant, sous forme de « film ». Lorsque la quantité d'eau est trop importante (> 20 %, §II.5 Chapitre 3), ce film d'eau est trop important ce qui limite le contact direct entre le gaz et la matrice et nuit à sa réactivité.

L'étape de dissolution est majoritairement liée aux **conditions de pH** dans ce film d'eau. Ce pH est lui-même directement lié à la composition de l'adsorbant. Pour les mâchefers frais, le pH est de 11-12. Il est fixé par la dissolution des espèces basiques, en particulier la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>). Lors de la carbonatation du mâchefer, le CO<sub>2</sub> contenu dans le biogaz se dissout dans l'eau des pores et réagit avec Ca(OH)<sub>2</sub> pour former de la calcite (CaCO<sub>3(s)</sub>). En conséquence, le pH diminue jusqu'à des valeurs

de 8-9. A ce pH, compris entre les deux constantes d'équilibre d' $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  ( $\text{pK}_{\text{a}1}=7,2$  et  $\text{pK}_{\text{a}2}=12,9$ ), la **formation et la solubilisation d' $\text{HS}_{(\text{aq})}^-$**  à des concentrations importantes sont possibles (Cf. Figure 19 dans page 64). A noter que le pH en surface de l'adsorbant a un rôle sur la spéciation finale du soufre [Adib et al., 1999a; Bagreev et al., 2001a; Bagreev and Bandosz, 2001; Bandosz, 2002]. Dans le même temps, **l'oxygène présent dans le biogaz va également se solubiliser** et diffuser dans la matrice aqueuse, en se dissociant à la surface de l'adsorbant  $\text{O}_{(\text{ads})}$  (comme pour les CA) [Bagreev et al., 2001a; Elsayed et al., 2009].

**1- Baisse du pH du milieu aqueux par la carbonatation    2- Dissolution et dissociation d' $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau disponible**

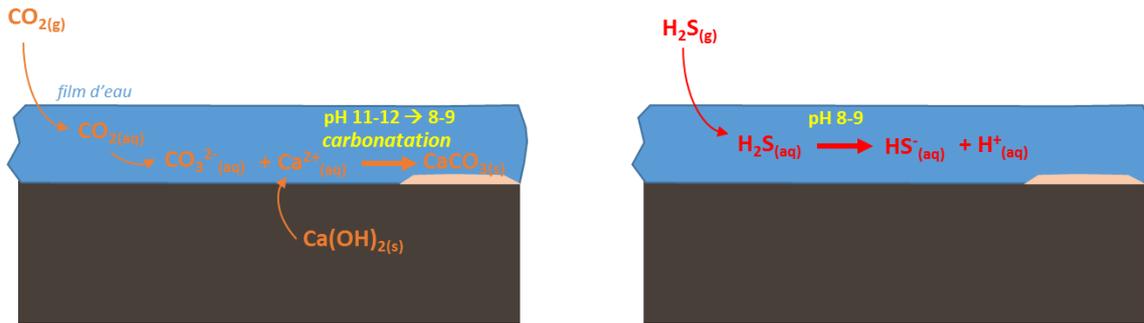


Figure 107. Représentation de la 1<sup>ère</sup> étape du mécanisme réactionnel.

• **2<sup>ème</sup> étape : réaction principale d'oxydation catalytique d' $\text{HS}^-$  et formation de soufre natif ( $\text{S}^0$ )**

Le produit majoritaire dans les mâchefers après le traitement du biogaz est le soufre natif sous forme polymérique  $\text{S}_8$ . Il a été bien identifié et quantifié par plusieurs techniques analytiques. L'oxydation d' $\text{HS}^-$  pour former du soufre natif est donc identifiée comme la réaction prioritaire dans les conditions expérimentales de nos essais.

Les tests en laboratoire (§III.5 Chapitre 3) ont montré que l'oxygène est nécessaire à la conversion d' $\text{H}_2\text{S}$ . Sur le terrain, la **principale source d'oxygène est l' $\text{O}_2$  provenant du biogaz** (1-6 %v). L'oxygène gazeux réagit avec  $\text{HS}^-$  dans le milieu aqueux, lorsqu'il est dissocié/adsorbé ( $\text{O}_{(\text{ads})}$ ). Les mâchefers sont composés majoritairement par un mélange de composés oxydés complexes, notamment d'oxydes métalliques (Fe, Al, Cu, Zn,...) (Cf. Tableau 2). La présence de ces oxydes et les conditions de pH basiques permettent de générer une surface réactive avec de **très nombreux sites oxygénés ( $\text{O}^-$ )** qui peuvent favoriser l'oxydation catalytique d' $\text{HS}^-$  résumée ci-après. Si l'on considère un métal **M** quelconque, et son oxyde normal  $\text{M}_2\text{O}_n$ , le schéma réactionnel mettant en jeu cet oxyde pourrait être le suivant :



De cette manière, l'oxyde métallique peut être considéré comme un catalyseur qui participe à la réaction d'oxydation de l'ion sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ) en soufre natif  $\text{S}^0$ , mais n'apparaîtra pas dans le bilan final. Ces molécules d'oxydes métalliques retrouvent leur intégrité et sont régénérées. Il s'agit bien de la définition **d'une réaction catalytique**, en outre, **hétérogène** dans ce cas car elle a lieu entre un constituant solide et un réactif en solution.

La réaction bilan est :  $HS^- + O \rightleftharpoons S + OH^-$

Lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'O<sub>2</sub> dans le biogaz, ce sont les groupes oxygénés en surface de la matrice qui vont réagir avec HS<sup>-</sup> selon la réaction 1, mais la réaction 2 ne pourra pas avoir lieu. Dans ce cas, les oxydes métalliques seront consommés et l'élimination d'H<sub>2</sub>S fortement limitée. C'est ce que nous avons pu constater lors des essais laboratoire sans oxygène (Cf. Figure 76 dans page 170). Ce mécanisme « non catalytique » est le plus souvent décrit dans la littérature. [Bagreev et al., 2001b; Shi et al., 2015; Xiao et al., 2008b].

Enfin, le soufre natif S<sup>0</sup> qui est formé se trouve sous forme de polymères linéaires (S<sub>β</sub>) ou cycliques (S<sub>α</sub>) de 8 molécules, le **cyclooctasoufre S<sub>8</sub>**, de couleur jaune-verdâtre. Cette forme, majoritaire dans les mâchefers usagés, est **très stable** et peu soluble.

3- Réaction principale : oxydation d'HS<sup>-</sup> par l'oxygène adsorbé, catalysée par des oxydes métalliques : formation de soufre natif  
4- Formation de polymères de soufre S<sub>8</sub>

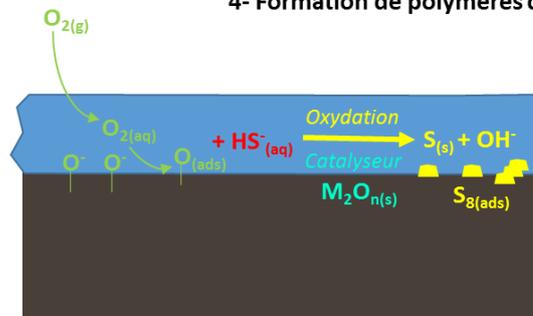
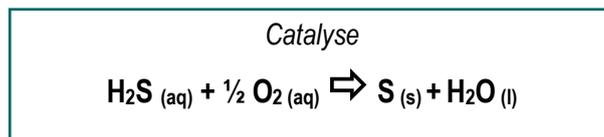


Figure 108. Représentation de la 2<sup>ème</sup> étape du mécanisme réactionnel.

En conclusion, la **réaction globale** en phase aqueuse qui explique la chimisorption d'H<sub>2</sub>S par les mâchefers est la suivante :



**La matrice du mâchefer, d'une part, fournit les conditions basiques nécessaires pour la dissolution et la dissociation d'H<sub>2</sub>S, et, d'autre part, sert de support catalytique à la réaction d'oxydation d'HS<sup>-</sup> en S<sub>8</sub> grâce à son contenu en oxydes métalliques. La surface spécifique, apportée par la porosité, notamment de la phase scoriacée, permet l'adsorption (stockage) du soufre natif et la stabilité du film d'eau. Selon l'hypothèse présentée ici, la saturation de l'adsorbant aura lieu lorsque les sites actifs seront tous recouverts (limitation physique). Elle ne sera pas causée par l'épuisement des espèces chimiques (limitation chimique), car elles ne sont pas consommées par H<sub>2</sub>S.**



# **CHAPITRE 5. VERS UNE MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE**

---



## Préambule

---

Les objectifs des développements qui suivent :

- réaliser une analyse économique sur les coûts opérationnels liés à un procédé de traitement industriel pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S avec des MIDND, en comparaison avec un procédé « conventionnel » par adsorption avec des charbons actifs imprégnés (CAI). Cette analyse économique permettra de donner quelques indications sur les possibles bénéfices économiques liés à l'utilisation d'un déchet pour le traitement de biogaz.
- proposer un modèle de chaîne de traitement de biogaz incluant une étape de désulfuration par des MIDND.

L'analyse économique a été réalisée en concertation avec notre partenaire industriel. Les valeurs utilisées et les hypothèses prises ont été choisies conjointement, l'objectif étant d'utiliser des données d'entrée les plus réalistes possibles.

## I. Analyse économique

---

L'analyse économique a donc été réalisée en imaginant, sur une plateforme de traitement de biogaz, une unité de traitement « alternatif » d'H<sub>2</sub>S par des MIDND, en comparaison avec une unité d'épuration « classique » par des CAI. L'unité de comparaison choisie et qui a paru la plus adéquate pour le partenaire industriel a été la « **charge limite transportable par un camion standard** ». Une feuille de calcul Excel a ainsi été développée pour l'analyse économique, les données d'entrée pouvant être modifiées (débit de biogaz, concentrations d'H<sub>2</sub>S, tailles des réacteurs, ...) et les coûts de traitement annuels automatiquement recalculés.

### I.1 Coûts considérés

L'analyse économique a été réalisée en prenant uniquement en compte des **coûts opérationnels (OPEX)** sur **1 année**, associés à toute l'unité de traitement. Le coût total comprend :

- le coût de l'adsorbant et de l'amortissement/location du réacteur ;
- les coûts associés à la rotation des adsorbants bruts et usagés, qui incluent la mise en place et le remplacement (remplissage/dépotage) et les transports du matériau brut jusqu'à la plateforme de valorisation de biogaz d'une part, et, d'autre part, du matériau usagé jusqu'au site de traitement ou d'enfouissement ;
- les coûts associés à la fin de vie du matériau usagé (coût du traitement ou de la mise en centre d'enfouissement technique).

### I.2 Scenarii considérés

Pour l'étude économique, un scénario de débit a été considéré (**600 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz** à 50 %v de méthane), ce débit permettant de faire fonctionner 1 moteur produisant 1 MW électrique. Quatre teneurs en H<sub>2</sub>S ont été considérées pour le calcul, pour représenter des concentrations habituelles, ou

extrêmes, que l'on peut trouver dans des biogaz d'ISDND (ou parfois de digesteurs..): **1000, 3000, 5000 et 10000 ppmv H<sub>2</sub>S**. La charge polluante a été calculée pour chaque cas (dans les CNTP<sup>68</sup>) en tonnes d'H<sub>2</sub>S à traiter par an. Cela correspond respectivement, selon le débit ci-dessus à 8, 24, 40 et 80 t H<sub>2</sub>S à traiter par an.

En ce qui concerne les MIDND, nous avons choisi, d'après les résultats obtenus dans la thèse, **3 taux de charge : 100, 200 et 300 kg H<sub>2</sub>S/t MIDND sec**. L'objectif était de représenter les coûts d'un traitement épuratoire avec des mâchefers de « moyenne, bonne et très bonne qualité épuratoire ». A remarquer que les expérimentations avec le pilote à moyenne échelle, dans nos conditions expérimentales, ont montré une capacité d'adsorption des MIDND proche de 25 % (250 kg H<sub>2</sub>S/t MS) pour un abattement d'au moins 80 % d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz. Il s'agit donc, dans ce cas, d'un taux de charge par défaut, et, à saturation de l'adsorbant, des taux de charge supérieurs pourraient être atteints.

Dans le cas des CAI, un taux de charge de **500 kg H<sub>2</sub>S/t CAI** (ce qui correspond à une valeur réaliste pour des charbons actifs imprégnés commerciaux) a été considéré.

## I.3 Hypothèses et données utilisées

### I.3.1 Dimensionnement et coûts associés

Le choix de la quantité d'adsorbant (MIDND et CAI) a été fait sur la base de la contrainte de transport (tonnage par rotation de silo) de l'adsorbant en camion jusqu'à/ depuis la plateforme de valorisation de biogaz à chaque rotation. Une rotation correspond au remplacement de l'adsorbant usagé par de l'adsorbant « neuf ».

Deux types de réacteurs, fixes ou mobiles, ont été envisagés. Les réacteurs fixes sont installés de manière permanente sur la plateforme de valorisation de biogaz, seul le lit adsorbant est remplacé à chaque rotation. Le dépotage et le remplissage du réacteur sont réalisés sur le site. Les réacteurs mobiles sont des unités qui comprennent un ensemble réacteur+adsorbant qui est remplacé intégralement à chaque rotation. L'opération de dépotage et de remplissage du nouveau lit d'adsorbant est donc réalisée ailleurs (chez le fournisseur). Le véhicule de transport sera adapté selon le cas. Concernant le coût opérationnel annuel associé au réacteur, un coût journalier a été calculé à partir du prix de location (cas du réacteur mobile) ou à partir du prix d'achat et d'amortissement (cas du réacteur fixe).

- **Réacteur de traitement par des mâchefers**

Dans le cas d'une unité d'épuration utilisant des MIDND, nous avons considéré un réacteur fixe. La capacité d'un camion standard est de 20 tonnes, donc une quantité maximale de 20 t de matériau peut être transportée à chaque rotation. Le choix de 20 t de MIDND usagés (qui prend en compte la masse de soufre ajoutée et l'humidité des mâchefers : MIDND+S+eau) a été fait selon cette contrainte de

---

<sup>68</sup> CNTP : conditions normales de température et pression (0 °C et 1 atmosphère).

transport (1 camion plein à chaque rotation). Ensuite, pour le dimensionnement du réacteur, nous avons pris les conditions suivantes, en grande partie extraites de nos expériences :

- Une teneur en eau de 15 % pour les MIDND bruts, qui correspond à l'humidité moyenne habituelle des MIDND en sortie d'incinérateur.
- Une teneur en eau de 6 % pour les MIDND usagés. C'est l'humidité à laquelle se trouvaient généralement les mâchefers usagés après les essais pilote, correspondant à une quantité d'eau relativement bien liée à la matrice. On peut considérer cette valeur comme la teneur en eau minimale qu'aura un mâchefer usagé. Elle pourra être supérieure si le biogaz qui traverse le lit adsorbant est toujours saturé en eau.
- Un taux de charge de 300 kg S/t MS au remplacement de l'adsorbant.
- Une masse volumique moyenne des MIDND de 1200 kg/m<sup>3</sup> (cette valeur est considérée comme maximale, pour une compaction naturelle dans le réacteur des mâchefers bruts humide déferrailés et criblés à 40 mm).
- Un volume utile des réacteurs (volume occupé par le lit adsorbant) égal aux 2/3 du volume total.

***Un réacteur fixe de capacité 19 m<sup>3</sup>, avec un volume utile de 12,5 m<sup>3</sup> contenant environ 15 t de MIDND brut humide a été considéré comme une bonne option pour le dimensionnement de l'unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S à échelle industrielle.***

Concernant le prix des MIDND (5 €/t), il a été convenu avec notre partenaire par rapport au prix maximum actuel de vente des mâchefers destinés à la valorisation en technique routière.

L'achat du réacteur, avec un amortissement sur 10 ans, a été évalué à 19 €/jour. Cette valeur a servi pour le calcul du coût annuel relatif au réacteur.

- **Réacteur de traitement par des charbons actifs imprégnés**

Pour les CAI, nous nous sommes basés sur le type de réacteur utilisé pour traiter le biogaz de l'ISDND où a eu lieu notre étude : il s'agit d'un réacteur mobile contenant 9 t de CAI, remplacé entièrement à l'aide d'un camion spécial à chaque rotation. Le volume utile du réacteur est de 18 m<sup>3</sup> (nous avons considéré une masse volumique apparente de 500 kg/m<sup>3</sup>) pour un volume total de 27 m<sup>3</sup>.

Concernant le prix des CAI, un prix moyen de 3250 €/t a été choisi, en accord avec la réalité industrielle. Le coût de la location du réacteur est de 27 €/j.

### **1.3.2 Mode d'évaluation de la consommation d'adsorbant (rotations)**

La quantité d'adsorbant consommée annuellement pour l'élimination de la charge polluante d'H<sub>2</sub>S a été calculée, pour chaque scénario, comme suit:

$$\text{Masse adsorbant consommée [t/an]} = \frac{\text{Charge polluante [tH}_2\text{S/an]}}{\text{Taux de charge (\%)}} \quad \text{Équation 24}$$

Ensuite, le nombre de rotations annuelles a été calculé :

$$\text{N}^\circ \text{ rotations } \left[ \frac{\text{rotations}}{\text{an}} \right] = \frac{\text{Masse adsorbant consommée [t/an]}}{\text{Capacité utile du réacteur (t)}} \quad \text{Équation 25}$$

Dans le cas où, par exemple, le nombre de rotations calculé était égal à 1,3 rotations/an, nous avons arrondi à la valeur entière supérieure, i.e. 2 rotations/an. Le coût associé à la mise en œuvre et au remplacement a été calculé par rapport au nombre total de rotations en 1 an. Le coût associé à l'adsorbant (achat et gestion en fin de vie) a été calculé à partir de la quantité exacte d'adsorbant utilisé pendant 1 année (t/an).

Les coûts opérationnels calculés pour chaque rotation sont de 3430 €/rotation et 1765 €/rotation, pour les MIDND et les CAI respectivement. Ces valeurs comprennent, comme indiqué auparavant, le coût de transport de l'adsorbant brut (service et carburant) depuis l'UIDND pour les mâchefers (ou depuis le site du fournisseur dans le cas des CAI) jusqu'à la plateforme de valorisation, le coût de transport de l'adsorbant usagé depuis la plateforme vers le centre de traitement/stockage, et le coût de remplissage/mise en œuvre/reprise du réacteur et/ou de l'adsorbant.

Dans le cas des MIDND, une distance moyenne entre l'UIDND et la plateforme de valorisation égale à 150 km a été considérée. Pour la fin de vie des mâchefers (enfouissement en tant que déchet dangereux), la distance moyenne considérée est de 300 km, car il n'existe que 4 ou 5 installations de stockage de déchets dangereux (ISDD classe 1) en France.

### I.3.3 Fin de vie de l'adsorbant

D'après les résultats des analyses réalisées par des laboratoires agréés, les mâchefers sont classés comme déchets dangereux après contact avec le biogaz, en particulier à cause des teneurs en arsenic et en antimoine dans les lixiviats. Le scénario de fin de vie considéré pour les MIDND a été donc la mise en centre d'enfouissement technique classe 1, avec un coût associé de 200 €/t de mâchefer.

Pour les CAI, les données fournisseur pour la prise en charge de l'adsorbant usagé (sans indication de destination) indiquent des coûts de 450 €/t.

### I.3.4 Synthèse

Les données utilisées pour le calcul des coûts opérationnels sont résumées dans le Tableau 54. La consommation d'adsorbant (t/an) et le nombre de rotations par an pour chaque scénario sont détaillés dans le Tableau 55.

Tableau 54. Résumé des données utilisées pour l'OPEX.

	MIDND	CAI
<b>Unité d'épuration :</b>		
Volume utile de réacteur (m <sup>3</sup> )	12,5	18
Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	1200	500
Masse adsorbant dans le réacteur (t)	15	9
<b>Coûts unitaires :</b>		
Location réacteur (€/j)	19	27
Adsorbant (€/t)	5	3250
Mise en œuvre/remplacement (€/rotation)	3430	1765
Fin de vie (€/t)	200	450

Le débit spécifique et le temps de contact sont :

- pour les MIDND, 40 m<sup>3</sup>/t·h et 1,3 min.
- pour les CAI, 67 m<sup>3</sup>/t·h et 1,8 min.

Pour rappel, les valeurs pour le pilote à moyenne échelle étaient très proches (43-45 m<sup>3</sup>/t·h et 1,2 min). La vitesse en fût vide dépendra du design du réacteur et en particulier de sa section.

Tableau 55. Consommation annuelle d'adsorbant et nombre de rotations par an.

Taux de charge :	CAI	MIDND		
	50 %	10 %	20 %	30 %
1000	16,0 t/an	80,0 t/an	40,0 t/an	26,7 t/an
	2 rotations/an	6 rotations/an	3 rotations/an	2 rotations/an
3000	48,0 t/an	240,0 t/an	120,0 t/an	80,0 t/an
	6 rotations/an	16 rotations/an	8 rotations/an	6 rotations/an
5000	80,0 t/an	400,1 t/an	200,0 t/an	133,4 t/an
	9 rotations/an	27 rotations/an	14 rotations/an	9 rotations/an
10000	160,0 t/an	800,2 t/an	400,1 t/an	266,7 t/an
	18 rotations/an	53 rotations/an	27 rotations/an	18 rotations/an

[H<sub>2</sub>S] dans le biogaz (ppmv) :

#### I.4 Comparaison du coût annuel d'un traitement d'épuration d'H<sub>2</sub>S par des MIDND et par des CAI

Les coûts totaux annuels (OPEX) pour un traitement d'élimination d'H<sub>2</sub>S par des MIDND, selon différents scénarii de charge polluante et de taux de charge, sont détaillés dans le Tableau 56 et comparés à ceux d'un traitement « classique » utilisant des CAI.

Tableau 56. Coût total annuel, OPEX (€), d'un traitement d'épuration d'H<sub>2</sub>S classique par des CAI et d'un traitement « alternatif » par des MIDND, pour les différents scénarii.

Taux de charge :	CAI	MIDND		
	50 %	10 %	20 %	30 %
1000	76 198 €	49 239 €	28 087 €	<b>21 036 €</b>
3000	208 883 €	129 796 €	70 390 €	49 239 €
5000	339 804 €	206 303 €	108 644 €	73 391 €
10000	669 753 €	<b>405 672 €</b>	206 303 €	139 847 €

[H<sub>2</sub>S] dans biogaz (ppmv) :

**Le coût opérationnel annuel d'un traitement avec des MIDND varie de 21 à 406 k€/an** selon la concentration d'H<sub>2</sub>S à éliminer et la « qualité » des mâchefers (taux de charge). **Dans tous les scénarii proposés, le traitement « alternatif » avec des MIDND reste nettement moins cher** que l'utilisation de CAI. Selon ces calculs, et avec les hypothèses retenues, les économies réalisées seraient comprises

entre 35 % (scénario 1000 ppmv H<sub>2</sub>S ; taux de charge 10 %) et 79 % (scénario 10000 ppmv H<sub>2</sub>S ; taux de charge 30 %). Le principal facteur qui induit cette différence dans le coût total de traitement est relatif au prix de l'adsorbant, comme le montre la répartition des coûts pour les différents scénarii (Figure 109). Par contre, les coûts relatifs à la mise en œuvre, le remplacement, le transport, etc. sont, dans tous les cas, supérieurs dans le cas des MIDND (nombre de rotations annuelles, taux de charge). Le coût de gestion des mâchefers usagés est supérieur à celui du CAI pour un taux de charge de 10 %.

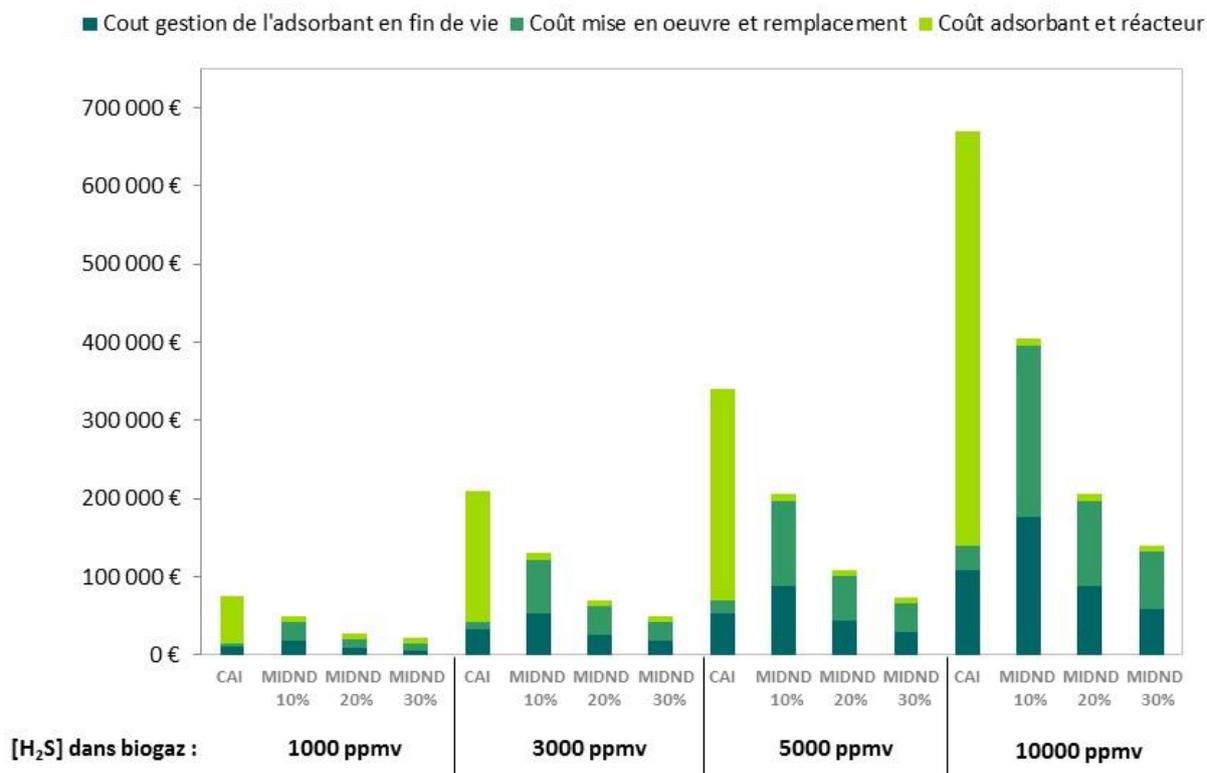


Figure 109. Répartition des coûts opérationnels annuels, OPEX (€), – coûts liés à l'adsorbant et le réacteur, coûts de mise en œuvre et remplacement et coûts de gestion de l'adsorbant en fin de vie –, d'un traitement d'épuration d'H<sub>2</sub>S classique par des CAI et d'un traitement « alternatif » par des MIDND, pour les différents scénarii (CAI, MIDND avec 10, 20 et 30 % de taux de charge ; teneurs d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz de 1000, 3000, 5000 et 10000 ppmv).

## I.5 Bilan

**Avec les hypothèses choisies, la viabilité technico-économique d'un traitement « alternatif » avec un déchet comme les MIDND a été démontrée.** Bien que la capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S des mâchefers soit plus faible que celle de certains adsorbants commerciaux, elle est malgré tout très importante pour un matériau qui est un déchet et n'a pas été fabriqué à cette fin. A noter que la différence des masses volumiques entre les MIDND et les CAI (2,4 fois plus grande pour les mâchefers) joue en faveur des MIDND.

Enfin, une analyse économique plus poussée sur une chaîne de traitement, associant par exemple MIDND+CAI, pourrait être intéressante. Pour l'amener à bien, une modélisation dynamique des courbes de rétention d'H<sub>2</sub>S par MIDND et par les CAI devrait être réalisée.

## II. Analyse environnementale

---

Les bénéfices économiques de la réutilisation de MIDND pour la désulfuration de biogaz devraient se traduire également en bénéfices pour l'environnement. La réalisation d'une analyse de cycle de vie (ACV) comparative entre une unité de traitement d' $\text{H}_2\text{S}$  par MIDND et un autre traitement « courant » (comme les CAI) permettrait de quantifier les différents impacts sur l'environnement de chaque traitement (gaz à effet de serre, appauvrissement des ressources fossiles, disparition de la couche d'ozone, acidification terrestre, eutrophisation de l'eau, demande énergétique et autres). La principale difficulté de l'ACV réside dans la collecte de données nécessaires à la prise en compte du système du « berceau à la tombe », donc dans toutes les étapes, depuis la production de matières premières (e.g. houille pour la production de charbon actif) jusqu'à la fin de vie du système. Les choix de l'unité fonctionnelle et des hypothèses ont aussi un grand impact sur les résultats de l'ACV. Cette étude longue et complexe n'a pas pu être effectuée dans le cadre de cette thèse.

Quelques études ACV ont été réalisées pour comparer différentes technologies de traitement de biogaz pour l'élimination de  $\text{CO}_2$  (procédé BABIU, [Mostbauer et al., 2014]). Les bénéfices sur les gaz à effet de serre sont clairs pour le procédé BABIU grâce au stockage de  $\text{CO}_2$  dans les mâchefers (émissions évitées vers l'atmosphère) et par le fait que la matière primaire soit un résidu d'un procédé industriel (pas de consommation de ressources fossiles pour la production de matériaux adsorbants et/ou produits chimiques) [Pertl et al., 2010; Starr et al., 2012].

## III. Proposition d'intégration des MIDND dans une chaîne de traitement de biogaz

---

Le traitement proposé concerne la désulfuration de biogaz d'ISDND (chargé en  $\text{H}_2\text{S}$  et avec de l' $\text{O}_2$ ). Le biogaz d'ISDND est généralement valorisé dans des moteurs à gaz, souvent de cogénération, pour produire de l'électricité. Comme indiqué déjà dans la bibliographie, les préconisations des motoristes concernant les composés pénalisants sont les suivantes :

- Teneur en méthane minimum de 38 %v.
- Élimination de l'eau par séchage du biogaz.
- Élimination des poussières.
- Élimination d' $\text{H}_2\text{S}$ , teneur maximum en entrée des moteurs de 500 ppmv. Pour rappel, si des arrêtés préfectoraux sont appliqués, la teneur maximale de  $\text{SO}_2$  dans les fumées de combustion est limitée à  $300 \text{ mg/Nm}^3$  (cas de l'ISDND de l'étude), ce qui équivaut à un maximum de 840 ppmv d' $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz en entrée de moteur.
- Élimination des COVSi, teneur maximum en entrée des moteurs qui est différente selon les motoristes.

L'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$  et des COVSi dans le biogaz d'ISDND est généralement réalisée par des traitements épuratoires avec des charbons actifs. La combinaison d'une unité d'épuration par des charbons actifs imprégnés (CAI) en série avec une autre mettant en œuvre des charbons actifs « standard » (CA) est la

plus utilisée. L'eau est éliminée du biogaz par refroidissement (diminution du point de rosée) dans la plupart des cas avant les traitements épuratoires.

Dans une optique de développement industriel d'un traitement « alternatif » par des MIDND, il pourrait être judicieux de considérer ce traitement comme une étape supplémentaire de la chaîne d'épuration (étape de prétraitement) et non pas comme une étape qui remplacerait un traitement par CAI. **Un traitement avec des MIDND permettrait un premier abattement d'H<sub>2</sub>S**, mais également un écrêtement des variations parfois très fortes des teneurs. Un traitement de « finition » par des CAI (ou autre) pourrait être conservé avant l'entrée du biogaz dans le moteur afin d'assurer une qualité suffisante du gaz. Etant donné que les MIDND ne retiennent pas les COVSi, une étape d'épuration des COVSi resterait obligatoire.

Comme vu précédemment dans ce travail, une efficacité optimale d'un traitement d'H<sub>2</sub>S par des mâchefers nécessite la conservation d'une humidité suffisante au sein du matériau : le biogaz doit donc être assez humide. Afin d'assurer une quantité d'eau suffisante dans le biogaz ( $> 15 \text{ g}_{\text{eau}}/\text{m}^3$ ) et une humidité relative proche de 100 % en entrée du traitement, une **unité d'humidification du biogaz brut serait fortement recommandée**. Celle-ci pourrait être intégrée à l'unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S par des MIDND pour minimiser les impacts des évolutions de température sur l'humidité relative (et absolue) du biogaz. Dans tous les cas, il serait conseillé de sécher le biogaz après l'étape de traitement par des MIDND (selon le type de traitement en aval et les contraintes d'entrée). Ainsi, la chaîne « alternative » proposée est illustrée par Figure 110.



Figure 110. Proposition d'une chaîne « alternative » de traitement de biogaz d'ISDND, avec une 1<sup>ère</sup> étape d'abattement d'H<sub>2</sub>S avec des MIDND.

A noter que plusieurs réacteurs de MIDND pourraient être installés, en série ou en parallèle, pour augmenter encore plus la durée de vie des CAI. Une configuration en série (Figure 111) ou en parallèle (augmentation du temps de contact du biogaz avec le lit adsorbant, en diminuant le débit de gaz en entrée de chaque réacteur) (Figure 112) permettrait de retarder la percée d'H<sub>2</sub>S et diminuer ainsi la charge polluante vers les CAI. Il resterait bien entendu nécessaire de faire l'analyse économique relative à ces configurations, notamment en termes de pertes de charge dues à la multiplication de réacteurs, impliquant la nécessité d'ajouter un surpresseur suffisamment puissant.

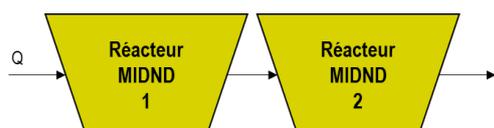


Figure 111. Configuration de réacteurs de MIDND en série.

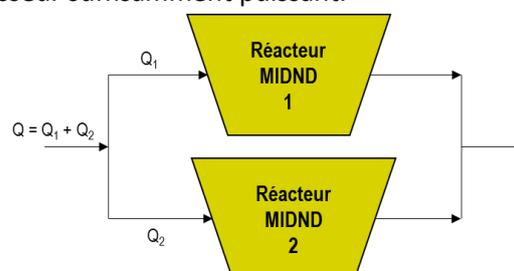


Figure 112. Configuration de réacteurs de MIDND en parallèle.

## IV. Bilan

---

- ***D'un point de vue économique***, les coûts opérationnels annuels ont été calculés pour une unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S par des MIDND et comparés à ceux d'une unité d'épuration par des CAI à partir de données réalistes convenues avec notre partenaire industriel. Les résultats ont montré que, pour les scénarii et les hypothèses considérés, ***la mise en œuvre d'un traitement par des MIDND*** pour la désulfuration de 600 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz d'ISDND (équivalent au fonctionnement d'1 moteur d'1 MWe) ***permettrait d'économiser entre 27 et 530 k€*** par an selon la charge polluante à traiter et la qualité des MIDND (taux de charge).
- ***D'un point de vue environnemental, l'utilisation des MIDND (un déchet) permettrait de diminuer les impacts sur l'environnement et la demande énergétique liés à la production de matière primaire*** pour la fabrication des adsorbants « commerciaux ». La réalisation d'une ACV comparative entre une unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S par MIDND ou par d'autres systèmes conventionnels serait très intéressante.
- ***Enfin, la faisabilité technico-économique du procédé de traitement pour l'élimination d'H<sub>2</sub>S par des MIDND qui a été démontrée*** valide une nouvelle voie de valorisation de ces résidus d'incinération (plus de 3 Mt/an en France) qui s'inscrit parfaitement dans une démarche d'économie circulaire.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---



Le bilan qui suit résume et regroupe les principales avancées et conclusions détaillées dans les travaux de recherche exposés dans ce manuscrit.

En premier lieu, il faut rappeler que cette thèse, de caractère très appliquée, a été réalisée en partenariat et grâce au financement de SUEZ. Deux filiales de SUEZ ont été impliquées dans la définition et la mise en œuvre du projet de recherche: SITA BioEnergies (SBE), dédiée à la valorisation et au traitement de biogaz, et SITA dont la spécialité est le traitement de déchets, aussi bien le stockage en ISDND, que l'incinération en UIDND. Ce partenariat a notablement enrichi le projet et les échanges. D'un point de vue pratique, cela a énormément facilité l'accès au site expérimental (plateforme de valorisation de biogaz de l'ISDND) et aux matériaux testés (MIDND de plusieurs incinérateurs). Toutes les informations et données sur le biogaz (historique, composition, ...) et sur les mâchefers (information sur les incinérateurs, analyses réglementaires des mâchefers, ...) ont été mises à notre disposition sans difficultés, et en confiance.

Cet environnement favorable a créé les « bonnes » conditions, pour que cette étude, très largement basée sur une approche expérimentale « terrain », réponde en grande partie aux objectifs industriels et scientifiques fixés.

- **Objectifs industriels :**

- **Evaluer la faisabilité technique d'un traitement d'élimination d'H<sub>2</sub>S par des MIDND et définir les paramètres clé de l'optimisation du procédé industriel**

**Pour répondre à ces objectifs**, une installation expérimentale « fixe » a été mise en œuvre sur une ISDND dont le biogaz est valorisé dans un moteur à gaz pauvre pour production électrique. Cette installation comptait, au début de la thèse, un système de traitement d'H<sub>2</sub>S (1000 – 2000 ppmv) par des charbons actifs standards et imprégnés (au total 18 tonnes). Notre installation expérimentale, épurant le même biogaz que le traitement industriel, a permis de réaliser des essais multi-échelles. Des réacteurs de petite taille (≈ 500 g MIDND) adaptés et instrumentés ont permis de réaliser une grande quantité d'essais comparatifs (MIDND et paramètres physico-chimiques). Au total, plus de 4200 h d'expérimentations ont eu lieu lors de ces premiers tests ! Les résultats obtenus ont permis de choisir les meilleures conditions pour un procédé de désulfuration par des MIDND. Ces conditions optimisées, en particulier celles qui concernent l'humidité de l'adsorbant, ont été utilisées pour réaliser le réacteur à moyenne échelle (≈ 10 kg MIDND) afin de mieux évaluer le taux de charge de l'adsorbant (g H<sub>2</sub>S retenus/kg MIDND sec).

Ce pilote, et son environnement de capteurs, a été opérationnel en continu pendant quasiment 9 mois (5900 h !). La maîtrise d'un certain nombre de paramètres (biogaz et mâchefers) a permis d'atteindre des capacités d'adsorption que l'on peut considérer comme exceptionnelles, au vu des expériences comparables décrites dans la littérature. Le taux de charge, à l'arrêt du test, était de l'ordre de 25 % (en masse sur MS), avec un abattement qui était encore de 80 % d'H<sub>2</sub>S entrant. Des performances supérieures pourraient être atteintes si l'on arrivait à la saturation de l'adsorbant. Les mâchefers testés, dans ces conditions optimisées, paraissent donc compétitifs avec les adsorbants commerciaux les plus performants (taux de charge de 30 à 60 % environ). A noter que les composés organiques volatils du silicium (COVSi ou siloxanes) ne sont pas (ou très peu) retenus par les mâchefers dans les

conditions de nos tests, une étape de traitement dédiée resterait donc nécessaire lors d'une mise en œuvre industrielle.

L'utilisation de l'analyseur ProCeas® pour la mesure, **en continu**, de la composition chimique (dont H<sub>2</sub>S) et de l'humidité du biogaz a sans doute constitué le maillon le plus important de la chaîne de suivi expérimental. La robustesse, la sensibilité et la rapidité de réponse de cet appareil ont permis d'observer de nombreux phénomènes intéressants (suivi du % H<sub>2</sub>O dans le gaz amont/aval, réponse des mâchefers aux variations de la concentration d'H<sub>2</sub>S et des conditions expérimentales comme la température du gaz, etc.) pour la compréhension du procédé et son optimisation. A noter que la mesure du débit reste une difficulté sur ce type de gaz complexe et humide et constitue probablement, dans notre cas, la source d'incertitude la plus importante sur les valeurs de taux de charge des mâchefers. Les autres difficultés rencontrées sont d'une part, liées à la durée des tests, à l'accumulation et aux traitements de très nombreuses données, et, d'autre part, aux aléas du terrain industriel (arrêts moteur, modification des conditions de pression, dysfonctionnement du sécheur, conditions météorologiques extrêmes, ...).

- **Evaluer la faisabilité économique et environnementale d'une mise en œuvre industrielle du traitement par les MIDND, en la comparant avec un traitement par des CAI**

L'analyse économique a démontré l'intérêt possible d'une mise en œuvre industrielle de ce procédé utilisant des déchets solides pour épurer un biogaz. Les hypothèses de dimensionnement sur cette mise en œuvre ont permis d'évaluer le coût opérationnel d'une unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S par des MIDND (15 t de mâchefer humide, 600 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz (à 50% CH<sub>4</sub>) d'ISDND pour faire fonctionner un moteur d'1 MWe). Ce coût varierait entre 21 et 400 k€/an, selon la concentration d'H<sub>2</sub>S à éliminer, (1000 à 10000 ppmv) et le taux de charge des MIDND dans un cas défavorable (10 %), et un cas très favorable (30 %). Pour une unité conventionnelle utilisant des CAI (9 t, 50 % de taux de charge et les mêmes débits de biogaz), le coût est au moins deux fois plus élevé. Nos calculs comprennent l'achat de l'adsorbant, la location (ou l'amortissement) du réacteur, la mise en œuvre, le remplacement, le transport (livraison et élimination) et la mise en centre d'enfouissement technique classe 1 (déchet dangereux). Les bénéfices environnementaux n'ont pas été véritablement calculés dans le cadre de la thèse, mais devraient s'avérer, *a priori* positifs, du fait de la réutilisation d'un sous-produit à qui l'on donne une deuxième vie avant l'élimination, et du fait de l'évitement des impacts qu'implique la fabrication d'un produit comme un charbon actif imprégné.

- **Objectifs scientifiques :**

- **Comprendre les mécanismes réactionnels entre H<sub>2</sub>S et MIDND et identifier les paramètres clés pour l'optimisation du procédé**

Les essais comparatifs à petite échelle et la démarche analytique adoptée ont permis de mieux comprendre le(s) phénomène(s) qui semble(nt) gouverner la chimisorption d'H<sub>2</sub>S dans la matrice solide des mâchefers. La compréhension des mécanismes réactionnels et l'identification des paramètres clés de la réaction se sont faites en parallèle. C'est surtout la démarche de caractérisation du soufre, dans le but de connaître sa spéciation (analyses ATG-ACD, DRX, FTIR, microscopie optique et électronique MEB-EDS), qui nous a apporté les éléments les plus décisifs pour proposer un mécanisme réactionnel

principal. Ci-dessous, une bonne partie des réponses aux questions « **comment et pourquoi les mâchefers sont-ils de bons adsorbants d'H<sub>2</sub>S?** » est présentée :

- grâce à leur contenu en nombreux oxydes et hydroxydes (comme la chaux, l'ettringite,..) qui leur confère un caractère très basique. Ce paramètre favorise la carbonatation de la matrice par le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présent à des teneurs > à 30 %v dans le biogaz ;
- grâce à l'effet tampon très important de la matrice, induit par la présence des carbonates, et qui permet de bien stabiliser le pH autour de 8-9, favorisant la dissociation d'H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> dans l'interface aqueuse et du même coup la solubilisation du soufre ;
- grâce à la présence de grandes quantités d'oxydes métalliques contenus dans les différentes phases minéralogiques. Ces oxydes, en conditions basiques, vont agir comme catalyseurs pour l'oxydation d'HS<sup>-</sup> et conduire finalement à la formation majoritaire de soufre natif ;
- grâce à leur porosité et leur surface spécifique, bien que relativement faibles par rapport à celles des adsorbants commerciaux standards, localisées notamment au niveau des particules les plus fines (< 2 mm) et de la phase scoriacée. Ces surfaces semblent les plus propices à l'accumulation des molécules de soufre sous forme polymérisée S<sub>8</sub> (cyclique ou linéaire).

D'autre part, les résultats expérimentaux ont montré que ce n'est pas seulement la matrice qui joue un rôle dans la rétention d'H<sub>2</sub>S. **Quels sont alors les paramètres « procédé » à maîtriser ?** Il s'agit principalement de l'eau dans la matrice solide et l'oxygène dans le gaz. Ces deux paramètres jouent un rôle important sur les mécanismes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S par les MIDND et un rôle fondamental sur l'efficacité de cette adsorption, c'est-à-dire, sur l'atteinte d'un taux de charge maximal.

- Pour l'élimination optimale d'H<sub>2</sub>S il faudra que la teneur en eau des mâchefers soit maintenue entre 10-15 %m. Dans tous les cas, il y a un seuil minimal de teneur en eau du MIDND (aux alentours de 4 %m) en dessous duquel l'interface aqueuse n'est pas suffisante pour permettre le développement des processus de solubilisation ni des réactions décrites précédemment. Il faudra trouver les moyens de maîtriser ce paramètre dans le cas d'un procédé industriel.
- De même, il faudra assurer des teneurs suffisantes en O<sub>2</sub> dans le biogaz. Ces teneurs minimales seront, bien entendu, à adapter aux teneurs en H<sub>2</sub>S à traiter. Le biogaz d'ISDND contient habituellement assez d'oxygène (2 à 6 %v) pour que le procédé reste efficace avec des teneurs en H<sub>2</sub>S allant jusqu'à 5 à 6000 ppmv. Le problème se posera pour utiliser les MIDND dans l'épuration de biogaz issu d'un digesteur de méthanisation totalement anaérobie. Mais ce problème se pose également pour les autres traitements où la chimisorption a lieu.

En conclusion, des éléments de réponses ont été apportés aux différents questionnements scientifiques et verrous techniques initialement soulevés. Cependant, au fur et à mesure de l'avancée du projet, de nouvelles pistes de réflexion se sont ouvertes sans qu'il soit toujours possible d'y répondre ou de s'y attarder. C'est sans doute l'essence même de la recherche et le propre d'un domaine où les perspectives sont nombreuses.

### Perspectives ...

Dans la continuité de la thèse, il serait logique, d'un point de vue industriel, de réfléchir à la conception et au dimensionnement précis d'une unité d'épuration d'H<sub>2</sub>S par des MIDND à partir d'un premier cahier des charges technique. Le passage par une phase de « démonstrateur » (pilote de quelques

tonnes) serait conseillé, afin de valider les résultats obtenus avec le réacteur à moyenne échelle. Malgré quelques hypothèses émises, le problème de la prise en masse de l'adsorbant à l'intérieur du réacteur, qui n'a pas pu être complètement abordé dans la thèse, mériterait d'être plus étudié. Est-ce que la prise en masse est due à la formation de soufre et à sa polymérisation entre les grains de la matrice ? Comment peut-elle être évitée ? Il s'agit peut-être de trouver le compromis (économique) entre taux de charge et prise en masse. De la même façon, nous pourrions continuer à travailler pour optimiser le système d'humidification du biogaz (contact gaz-liquide, ...) et imaginer le design d'un système industriel pour ce paramètre important du procédé.

De plus, l'analyse de cycle de vie (ACV) pourrait compléter l'étude de faisabilité, apportant des valeurs quantitatives sur les impacts environnementaux d'une filière de traitement « alternative » avec une étape de désulfuration par des MIDND, en comparaison avec une filière de traitement « conventionnelle ».

D'un point de vue scientifique, une modélisation du procédé pourrait (devrait) être envisagée. La modélisation de la courbe de percée, en fonction de différentes variables d'entrée (comme la teneur en  $H_2S$ , le débit, la teneur en eau ou en oxygène dans le biogaz) permettrait de décrire et de quantifier l'ensemble des phénomènes ayant lieu, notamment le transfert de matière (par convection, diffusion à l'intérieur des pores, adsorption gaz-solide) des espèces présentes dans le biogaz et les réactions chimiques décrites dans ce travail. Ceci permettrait d'améliorer l'optimisation du traitement et de mieux évaluer le volet économique d'une filière mixte MIDND+CAI.

La définition du cahier des charges du « bon » mâchefer est une question qui subsiste, même si les résultats obtenus à moyenne échelle avec le MIDND E semblent montrer qu'il n'y a pas de « mauvais » mâchefers. Cette question est très intéressante et importante vis-à-vis du choix du gestionnaire quant à la bonne voie de valorisation de « son » mâchefer (valorisation en technique routière, comme matériaux de construction ou comme adsorbant pour traiter du biogaz). Une étude sur l'impact de différents conditionnements des MIDND (tri granulométrique, séparation des inertes, ...) permettrait sans doute d'optimiser les performances de l'adsorbant. Quels en seraient les impacts économiques ? Il serait également intéressant d'étudier l'efficacité épuratoire des mâchefers, en mélange avec d'autres résidus/déchets, pour évaluer les éventuelles synergies positives.

Quoiqu'il en soit, il nous semble qu'une étape a été franchie dans la reconnaissance du potentiel des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux pour désulfurer ( $H_2S$ ) un gaz. Les résultats obtenus sont sans commune mesure avec les équivalents trouvés dans la littérature, avec des taux de charge 10 fois supérieurs aux meilleurs d'entre eux. Ces avancées pourraient être bénéfiques à l'ensemble de la filière biogaz vis-à-vis de la « fuite en avant » des coûts associés à la chaîne de traitement. Y compris dans le cas d'un site visant à l'enrichissement d'un biogaz pour le transformer en biométhane, la possibilité d'abaisser le coût global des traitements en utilisant un procédé « alternatif » pour éliminer  $H_2S$  avec des mâchefers en amont des traitements plus nobles, réservés à la finition, semble crédible. D'un point de vue plus global et sociétal, utiliser un résidu d'incinération de déchets pour traiter (et valoriser) un (bio)gaz issu lui aussi de déchets, est un exemple concret du concept, parfois abstrait, de ce que pourrait (ou devrait) être ***l'économie circulaire***.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



## Références bibliographiques

---

- Abatzoglou, N., Boivin, S., 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6, n°3, pp246–256. doi:10.1002/bbb
- Abraham, R., George, J., Thomas, J., Yusuff, K.K.M., 2013. Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. *Fuel*, 109, pp366–372. doi:10.1016/j.fuel.2013.02.067
- ADEME, 2015. Chiffres-clés des déchets 2015 [WWW Document]. URL [http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/dechets\\_chiffres-cles2016\\_8813.pdf](http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/dechets_chiffres-cles2016_8813.pdf) (Consulté le : 19/3/2017).
- ADEME, 2012. Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050 [WWW Document]. URL [http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/85536\\_scenarios\\_2030\\_2050\\_synt\\_hese\\_0613.pdf](http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/85536_scenarios_2030_2050_synt_hese_0613.pdf) (Consulté le : 19/3/2017).
- ADEME, 2001. Etude de valorisation des cendres de chaufferies bois [WWW Document]. URL [https://www.ofme.org/bois-energie/documents/Environnement/Valorisation\\_cendres.pdf](https://www.ofme.org/bois-energie/documents/Environnement/Valorisation_cendres.pdf) (Consulté le : 19/3/2017).
- ADEME, 1999. Le biogaz et sa valorisation - Guide méthodologique. Angers.
- Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T.J., 1999a. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, pp360–369.
- Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T.J., 1999b. Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, pp407–415.
- Aguilera, P.G., Gutiérrez Ortiz, F.J., 2016. High performance regenerative adsorption of hydrogen sulfide from biogas on thermally-treated sewage-sludge. *Fuel Processing Technology*, 145, pp148–156. doi:10.1016/j.fuproc.2016.01.036
- AMORCE, 2012. Etat des lieux de la gestion des mâchefers en France [WWW Document]. URL <http://www.amorce.asso.fr/fr/espace-adherents/publications/rdc/valorisation-energetique/dt50-etat-des-lieux-de-la-gestion-des-machefers-en-france/> (Consulté le : 19/3/2017).
- AMORCE, 2007. Les Installations de Stockage de Déchets [WWW Document]. URL [http://www.amorce.asso.fr/media/filer\\_public/2d/c0/2dc04308-1855-4404-9a6e-18b1cc4bd1d1/dt22.pdf](http://www.amorce.asso.fr/media/filer_public/2d/c0/2dc04308-1855-4404-9a6e-18b1cc4bd1d1/dt22.pdf) (Consulté le : 19/3/2017).
- Asaoka, S., Hayakawa, S., Kim, K.H., Takeda, K., Katayama, M., Yamamoto, T., 2012. Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, n°1, pp284–290. doi:10.1016/j.jcis.2012.03.023
- Asaoka, S., Okamura, H., Morisawa, R., Murakami, H., Fukushi, K., Okajima, T., Katayama, M., Inada, Y., Yogi, C., Ohta, T., 2013. Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp843–849. doi:10.1016/j.cej.2013.05.065

- Bach, T.T.H., 2010. Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins. Thèse de doctorat : Spécialité Chimie-Physique. Université de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques. 238p.
- Baciocchi, R., Costa, G., Lategano, E., Marini, C., Poletini, A., Pomi, R., Postorino, P., Rocca, S., 2010. Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration. *Waste Management*, 30, n°7, pp1310–1317. doi:10.1016/j.wasman.2009.11.027
- Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T.J., 2001a. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. *Carbon*, 39, pp1897–1905.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2005. On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, n°3, pp530–538.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2002. H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on materials obtained using sulfuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer. *Journal of colloid and interface science*, 252, n°1, pp188–194. doi:10.1006/jcis.2002.8419
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2001. H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons : importance of prehumidification. *Carbon*, 39, pp2303–2311.
- Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C., Bandosz, T.J., 2001b. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology*, 35, n°7, pp1537–1543.
- Bagreev, A., Rahman, H., Bandosz, T.J., 2001c. Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. *Carbon*, 39, pp1319–1326.
- Bandosz, T.J., 2002. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of colloid and interface science*, 246, pp1–20. doi:10.1006/jcis.2001.7952
- Bandosz, T.J., Block, K., 2006. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. *Applied Catalysis*, 67, pp77–85. doi:10.1016/j.apcatb.2006.04.006
- Bayuseno, A.P., Schmahl, W.W., 2010. Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management*, 30, n°8–9, pp1509–1520. doi:10.1016/j.wasman.2010.03.010
- Bergersen, O., Haarstad, K., 2014. Treating landfill gas hydrogen sulphide with mineral wool waste (MWW) and rod mill waste (RMW). *Waste Management*, 34, n°1, pp141–147. doi:10.1016/j.wasman.2013.09.012
- Blanchard, J., Comel, C., Navarro, A., Revin, P., Veron, J., Pillay, G., 1989. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. I. Principales propriétés. *Techniques Sciences Méthodes - L'Eau*, 84, n°3, pp127–140.
- Boshir Ahmed, M., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chen, M., 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 214, pp836–851. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.057
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of*

- the American Chemical Society*, 60, n°2, pp309–319. doi:10.1021/ja01269a023
- Cabrera-Codony, A., Gonzalez-Olmos, R., Martín, M.J., 2015. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 285, pp501–508. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.11.053
- CEREMA, 2012. Guides d'utilisation des matériaux lorrains en technique routière. Guide laitiers d'aciérie de four électrique. [WWW Document]. URL [http://www.est.cerema.fr/IMG/pdf/guide\\_laitier\\_acierie\\_four\\_electrique\\_cle2a1d2f-1.pdf](http://www.est.cerema.fr/IMG/pdf/guide_laitier_acierie_four_electrique_cle2a1d2f-1.pdf) (Consulté le : 19/3/2017).
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45, n°8, pp629–634. doi:10.1071/SR07109
- Chatain, V., Ohanessian, A., Germain, P., 2011. Valorisation du biogaz et traitements épuratoires, in: Moletta, R. (Ed.), *La Méthanisation*. Chapitre 15. 2ème Édition. Lavoisier, pp. 459–476.
- Cherosky, P., Li, Y., 2012. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. *Biosystems Engineering*, 114, n°1, pp55–59. doi:10.1016/j.biosystemseng.2012.10.010
- Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F., 2003. Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. *Waste Management*, 23, n°10, pp887–895. doi:10.1016/S0956-053X(03)00074-6
- Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Nadal, R., Espiell, F., 2000. Short-term natural weathering of MSWI bottom ash, 79, pp287–299. doi:10.1016/S0956-053X(03)00074-6
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernandez, M.A., Espiell, F., 1999. Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, A:64, pp211–222.
- Chottier, C., 2011. Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène. Analyse-Traitement-Impact sur la valorisation des biogaz. Thèse de doctorat: Spécialité en Sciences de l'environnement industriel et urbain. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LGCIÉ. 279p.
- Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R., 1996. Gas-generating processes in landfills, in: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (Eds.), *Gas-Generating Processes in Landfills*. E&FN Spon Verlag, London, GB, pp. 27–50.
- Cornelis, G., Van Gerven, T., Vandecasteele, C., 2006. Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp1284–1292. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.048
- Dabo, D., 2008. Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière: caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique. Thèse de doctorat : Spécialité en Hydrologie, hydrogéologie quantitatives. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.262p.
- Davydov, A., Chuang, K.T., Sanger, A.R., 1998. Mechanism of H<sub>2</sub>S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces. *Journal of Physics and Chemical*, 5647, n°98, pp4745–4752.
- de Arespacochaga, N., Valderrama, C., Mesa, C., Bouchy, L., Cortina, J.L., 2014. Biogas deep clean-up

- based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. *Chemical Engineering Journal*, 255, pp593–603. doi:10.1016/j.cej.2014.06.072
- de Arespacochaga, N. De, Valderrama, C., Mesa, C., Bouchy, L., Cortina, J.L., 2014. Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Engineering Journal*, 255, pp677–685. doi:10.1016/j.cej.2014.06.073
- del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I., 2013. Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material. *Waste Management*, 33, n°3, pp621–627. doi:10.1016/j.wasman.2012.09.015
- del Valle-Zermeño, R., Romero-Güiza, M.S., Chimenos, J.M., Formosa, J., Mata-Alvarez, J., Astals, S., 2015. Biogas upgrading using MSWI bottom ash: An integrated municipal solid waste management. *Renewable Energy*, 80, pp184–189. doi:10.1016/j.renene.2015.02.006
- Ducom, G., Radu-Tirnovéanu, D., Pascual, C., Benadda, B., Germain, P., 2009. Biogas - Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: Sulphur compounds removal. *Journal of Hazardous Materials*, 166, n°2–3, pp1102–1108. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.024
- Ducouso, M., Weiss-hortala, E., Nzihou, A., Castaldi, M.J., 2015. Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications. *Fuel*, 159, pp491–499. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.100
- Elsayed, Y., Seredych, M., Dallas, A., Bandosz, T.J., 2009. Desulfurization of air at high and low H<sub>2</sub>S concentrations. *Chemical Engineering Journal*, 155, n°3, pp594–602. doi:10.1016/j.cej.2009.08.010
- EurObserv'ER, 2015. The state of renewable energies in Europe, Edition 2015, 15th EurObserv'ER Report. 103p.
- Fernández-Bertos, M., Simons, S.J., Hills, C., Carey, P., 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 112, pp193–205. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.019
- Földvári, M., 2011. Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Volume 213. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011, 179p. Central European Geology. doi:10.1556/CEuGeol.56.2013.4.6
- Forteza, R., Far, M., Seguí, C., Cerdà, V., 2004. Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base. *Waste Management*, 24, n°9, pp899–909. doi:10.1016/j.wasman.2004.07.004
- Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D., Baubron, J., 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*, 22, n°2, pp159–172. doi:10.1016/S0956-053X(01)00065-4
- García-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.P., Escudie, R., 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal*, 172, n°2–3, pp924–928. doi:10.1016/j.cej.2011.07.003
- Ginés, O., Chimenos, J.M., Vizcarro, A., Formosa, J., Rosell, J.R., 2009. Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *Journal of Hazardous Materials*, 169, n°1–3, pp643–650.

doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.141

- Godon, J., 2011. Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation, in: Moletta, R. (Ed.), La Méthanisation, Chapitre 3, 2ème Édition. Lavoisier, pp. 62–83.
- González, L., Blanc, D., de Brauer, C., 2014. Geochemical modeling of major and trace elements leaching behavior from MSWI bottom ash, in: Proceeding of the International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. 25-28 August 2014. Rio de Janeiro, Brazil, pp. 1–17.
- Gonzalez, M.L., 2014. Gestion et Valorisation des Mâchefers d’Incinération de Déchets non Dangereux (MIDND) : étude du comportement des polluants inorganiques traces au cours de la maturation et en fonction de la Pour obtenir. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Gori, M., Bergfeldt, B., Pfrang-Stotz, G., Reichelt, J., Sirini, P., 2011. Effect of short-term natural weathering on MSWI and wood waste bottom ash leaching behaviour. *Journal of Hazardous Materials*, 189, n°1–2, pp435–443. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.045
- GrDF-ADEME, 2011. Principes et procédés d’épuration du biométhane pour l’injection dans les réseaux de gaz naturel. Phase: faisabilité du projet d’injection, Etape: considérations générales, Version 19/08/2011. [WWW Document]. URL [http://www.injectionbiomethane.labomatix.com/wp-content/uploads/2016/12/document\\_autre-1\\_1\\_techniques\\_d\\_epurations\\_12012012\\_v2-20120112-1-1.pdf](http://www.injectionbiomethane.labomatix.com/wp-content/uploads/2016/12/document_autre-1_1_techniques_d_epurations_12012012_v2-20120112-1-1.pdf) (Consulté le : 20/3/2017).
- Grisey, E., 2013. Impact de l’évolution des déchets d’une installation de stockage de déchets non dangereux sur l’environnement. Thèse de doctorat : Spécialité Sciences de la Terre et de l’Environnement. Université de Franche-Comté, Laboratoire Chrono-Environnement. p. 210.
- Guo, J., Luo, Y., Aik, C.L., Ru-an, C., Yan-li, C., Xiu-ting, B., Shou-xin, X., 2007. Adsorption of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) by activated carbons derived from oil-palm shell. *Carbon*, 45, pp330–336. doi:10.1016/j.carbon.2006.09.016
- Gutiérrez Ortiz, F.J., Aguilera, P.G., Ollero, P., 2014. Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge. *Separation and Purification Technology*, 123, pp200–213. doi:10.1016/j.seppur.2013.12.025
- Hadjisavvas, D., 2012. Origines et impacts de certains éléments-traces minéraux sur la filière bois-énergie. utilisation d’une approche statistique de caractérisation et de différenciation. Report de stage : Master Recherche SEIU. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LGCIE. 67p.
- Hervy, M., 2016. Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasses pour la purification du syngas : lien entre propriétés physico-chimiques et efficacité du traitement. Thèse de doctorat. Ecole de Mines d’Albi-Carmaux. 286p.
- Hinojosa, M.J.R., Galvín, A.P., Agrela, F., Perianes, M., Barbudo, A., 2014. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material : Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *FUEL*, 128, pp248–259. doi:10.1016/j.fuel.2014.03.017
- INERIS, 2011. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Le sulfure d’hydrogène. Rapport : N°2.2, DRC-07-83451-15432B. INERIS, 2011, 106p.
- INERIS, 2009. Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation. Rapport d’étude: N° DRC-09-94520-13867A. INERIS, 2009, 107p.

- INERIS, 2003. Rubrique 1523 : Soufre Fabrication industrielle, fusion et distillation, emploi et stockage.
- INRS, 2006. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail. Adsorption. Rapport technique : ED 4263. INRS, 2006, 6p.
- IPCC, 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Rapport technique : IPCC National Greenhouse Gas Inventories Programme. Hayama, Japan : IGES, 2006, 83p. Hayama, Japan.
- Ito, M., 1965. Raman and infrared spectra of crystalline carbon disulfide. *The journal of chemical physics*, 42, n°3,. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1696065>
- IUPAC, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry*, 57, n°4, pp603–619.
- Izquierdo, M., López-Soler, Á., Ramonich, E.V., Barra, M., Querol, X., 2002. Characterisation of bottom ash from municipal solid waste incineration in Catalonia. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, n°5, pp576–583. doi:10.1002/jctb.605
- Jannot, Y., 2008. Isothermes de sorption : modèles et détermination. Consulté le :2008
- Jung, C.H., Matsuto, T., Tanaka, N., Okada, T., 2004. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Management*, 24, n°April 2001, pp381–391. doi:10.1016/S0956-053X(03)00137-5
- Kaibouchi, S., 2004. Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères : contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective. Thèse de doctorat : Spécialité en Sciences et techniques du déchet. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LAEPI. 236p.
- Kamoun, A., Chaabouni, M.M., Ayedi, H.F., 2011. Plans d'expériences et traitements de surface - Méthodologie des surfaces de réponses (MSR). *Techniques de l'Ingénieur* n°M1429, pp23.
- Kim, K., Asaoka, S., Yamamoto, T., Hayakawa, S., Takeda, K., Katayama, M., Onoue, T., 2012. Mechanisms of hydrogen sulfide removal with steel making slag. *Environmental Science and Technology*, 46, n°18, pp10169–10174. doi:10.1021/es301575u
- Kizinievic, O., Kizinievic, V., 2016. Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products. *Construction and Building Materials*, 127, pp264–273. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.124
- Klauber, C., Gräfe, M., Power, G., 2011. Bauxite residue issues : II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 108, n°1–2, pp11–32. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.007
- Klinghoffer, N.B., Castaldi, M.J., Nzihou, A., 2015. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, 157, pp37–47. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.036
- Labatut, R.A., Angenent, L.T., Scott, N.R., 2011. Bioresource Technology Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, 102, n°3, pp2255–2264. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.035
- Le Cloirec, P., 2003. Adsorption en traitement de l'air. *Techniques de l'Ingénieur* n°G1770, pp13.

- Li, M., Xiang, J., Hu, S., Sun, L., Su, S., Li, P., Sun, X., 2004. Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator. *Fuel*, 83, pp1397–1405. doi:10.1016/j.fuel.2004.01.005
- Lin, W.Y., Heng, K.S., Sun, X., Wang, J.Y., 2015. Influence of moisture content and temperature on degree of carbonation and the effect on Cu and Cr leaching from incineration bottom ash. *Waste Management*, 43, pp264–272. doi:10.1016/j.wasman.2015.05.029
- Lombardi, L., Carnevale, E., Frassinetti, L., Olivieri, T., Zipoli, L., 2013. Solid residues from waste incineration used for biogas upgrading, in: Proceeding of the 14th International Waste Management and Landfill Symposium. 30 September-4 October 2013. Sardinia, Italy, p. 13.
- Lombardi, L., Carnevale, E., Paradisi, A., Rossi, S., 2015. Landfill gas processing for improving methane content, in: Proceeding of the 15th International Waste Management and Landfill Symposium. 5-9 October 2015. Sardinia, Italy, p. 14.
- Lu, G.Q.M., Lau, D.D., 1996. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H<sub>2</sub>S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation & Purification*, 10, n°2, pp103–111. doi:10.1016/0950-4214(96)00011-4
- Madejova, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31, pp1–10. doi:S0924-2031(02)00065-6
- MEEM, 2017. Chiffres clés des énergies renouvelables, Edition 2016, Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat (MEEM) [WWW Document]. URL [http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits\\_editoriaux/Publications/Datalab/2017/Datalab-8-CC-des-energies-renouvelables-edition-2016-fevrier2017.pdf](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits_editoriaux/Publications/Datalab/2017/Datalab-8-CC-des-energies-renouvelables-edition-2016-fevrier2017.pdf) (Consulté le : 20/3/2017).
- Micoli, L., Bagnasco, G., Turco, M., 2014. H<sub>2</sub>S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, n°4, pp1783–1787. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.126
- Mostbauer, P., Lenz, S., Lechner, P., 2008. MSWI Bottom Ash for upgrading of biogas and landfill gas. *Environmental Technology*, 29, n°7, pp757–764. doi:10.1080/09593330801987061
- Mostbauer, P., Lombardi, L., Olivieri, T., Lenz, S., 2014. Pilot scale evaluation of the BABIU process - Upgrading of landfill gas or biogas with the use of MSWI bottom ash. *Waste Management*, 34, n°1, pp125–133. doi:10.1016/j.wasman.2013.09.016
- Mostbauer, P., Olivieri, T., Lombardi, L., Paradisi, A., Sergio, E., 2012. Pilot-scale upgrading of landfill gas and sequestration of CO<sub>2</sub> by MSWI bottom ash, in: Proceeding of Ash. 25-27 January 2012. Stockholm, Sweden.
- Mostbauer, P., Tertsch, S., Bockreis, A., 2015. Removal of hydrogen sulphide from biogas - Results of the Neustift pilot plant, in: Proceeding of the 15th International Waste Management and Landfill Symposium. 5-9 October 2015. Sardinia, Italy, p. 11.
- Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R., 2014. Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chemical Engineering Journal*, 248, pp208–215. doi:10.1016/j.cej.2014.03.052
- NREAP-France, 2009. Plan d'action national en faveur des énergies renouvelables. Période 2009-2020. Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer. [WWW Document].

- URL [http://www.ebb-eu.org/legis/ActionPlanDirective2009\\_28/national\\_renewable\\_energy\\_action\\_plan\\_france\\_fr.pdf](http://www.ebb-eu.org/legis/ActionPlanDirective2009_28/national_renewable_energy_action_plan_france_fr.pdf) (Consulté le : 20/3/2017).
- Observ'ER, 2015. Le Baromètre 2015 des énergies renouvelables électriques en France, Observ'ER, 6ème édition. 168p.
- OFRIR, 2012. Mâchefers d'incinération de déchets non dangereux. OFRIR-matériaux. [WWW Document].
- Pertl, A., Mostbauer, P., Obersteiner, G., 2010. Climate balance of biogas upgrading systems. *Waste Management*, 30, n°1, pp92–99. doi:10.1016/j.wasman.2009.08.011
- Peu, P., Picard, S., Diara, A., Girault, R., Béline, F., Bridoux, G., Dabert, P., 2012. Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. *Bioresource Technology*, 121, pp419–424. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.112
- Popescu, C.M., Hill, C.A.S., Anthony, R., Ormondroyd, G., Curling, S., 2015. Equilibrium and dynamic vapour water sorption properties of biochar derived from apple wood. *Polymer Degradation and Stability*, 111, pp263–268. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.014
- Poulleau, J., 2002. Caractérisation des biogaz. Bibliographie et mesures sur sites. Rapport technique : DRC-02-27158-AIRE-n°316b-JPo. INERIS, 2002, 82p.
- Pré, P., Andrès, Y., Cloirec, P.L.E., 2004. Bioprocédés en traitement de l'air - Mise en œuvre. *Techniques de l'Ingénieur*, 33, n°G1780 V1, pp24.
- Radu-Tirnovanu, D., 2004. Etude des propriétés épuratoires des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et de leur mise en œuvre. Thèse de doctorat: Spécialité en Sciences et techniques du déchet. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LAEPSI.254p.
- Ramírez, M., Manuel, J., Aroca, G., Cantero, D., 2009. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, 100, n°21, pp4989–4995. doi:10.1016/j.biortech.2009.05.022
- Rasi, S., Läntelä, J., Rintala, J., 2011. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. *Energy Conversion and Management*, 52, n°12, pp3369–3375. doi:10.1016/j.enconman.2011.07.005
- Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J., 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants, 32, pp1375–1380. doi:10.1016/j.energy.2006.10.018
- RECORD, 2014. Analyse d'effluents gazeux complexes. mise en œuvre sur site et au laboratoire de nouvelles techniques spectrales (laser) en cavités. Etude RECORD : N° 13-0149/1A. RECORD, 2014, 155p.
- RECORD, 2009. Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse. Etude RECORD : N° 07-0226/1A. RECORD, 2009, 254p.
- Reeb, P., Wallez, M., 2013. Les familles de laitiers. Journée technique Laitiers HF, Metz, 01 février 2013 [WWW Document]. URL <http://www.solodet.fr/Documentation/journ%25C3%25A9e%2013/JT%20LHF%20-%2001-02-13%20-%202.1%20Pr%25C3%25A9sentation.pdf> (Consulté le : 20/3/2017).

- Reig, F.B., Adelantado, J.V.G., Moreno, M.C.M.M., 2002. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method . Application to geological samples. *Talanta*, 58, pp811–821. doi:S0039-9140(02)00372-7
- Rendek, E., 2006. Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM). Thèse de doctorat: Spécialité en Sciences et techniques du déchet. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LAEPLI. 211p. Consulté le :2006
- Rendek, E., Ducom, G., Germain, P., 2007. Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality. *Waste Management*, 27, n°10, pp1403–1407. doi:10.1016/j.wasman.2007.03.016
- Rendek, E., Ducom, G., Germain, P., 2006. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 128, n°1, pp73–79. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.033
- Roustan, M., 2004. Absorption en traitement d'air. *Techniques de l'Ingénieur* n°G1750, pp15.
- Ruiz, B., Girón, R.P., Fuente, E., 2016. From fly ash of forest biomass combustion (FBC) to micro-mesoporous silica adsorbent materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, pp164–174. doi:10.1016/j.psep.2016.11.005
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35, n°5, pp1633–1645. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- Sabbas, T., Polettini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelm, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P., 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Management*, 23, n°1, pp61–88. doi:10.1016/S0956-053X(02)00161-7
- Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Wei, Y., Gardner, K.H., Musselman, C.N., 2011. Impacts of natural weathering on the transformation/neof ormation processes in landfilled MSWI bottom ash: A geoenvironmental perspective. *Waste Management*, 31, n°12, pp2440–2454. doi:10.1016/j.wasman.2011.07.017
- Sahu, R.C., Patel, R., Ray, B.C., 2011. Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. *Fuel Processing Technology*, 92, n°8, pp1587–1592. doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.002
- Santos, R.M., Mertens, G., Salman, M., Cizer, Ö., Van Gerven, T., 2013. Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching. *Journal of Environmental Management*, 128, pp807–821. doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.033
- Saqib, N., Bäckström, M., 2016. Chemical association and mobility of trace elements in 13 different fuel incineration bottom ashes. *Fuel*, 172, pp105–117. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.010
- Sarperi, L., 2014. Développement d'une filière bio-GNV à partir du biogaz agricole à l'échelle individuelle. Thèse de doctorat : Spécialité Génie des procédés et de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nantes, GEPEA-UMRS CNRS 6144. 226p.
- Sarperi, L., Surbrenat, A., Kerihuel, A., Chazarenc, F., 2014. The use of an industrial by-product as a

- sorbent to remove CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, n°2, pp1207–1213. doi:10.1016/j.jece.2014.05.002
- Seredych, M., Bandosz, T.J., 2007. Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 128, pp59–67. doi:10.1016/j.cej.2006.06.025
- Seredych, M., Strydom, C., 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, n°10, pp1983–1992. doi:10.1016/j.wasman.2007.08.020
- SETRA, 2012. Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale. France.
- Shang, G., Shen, G., Liu, L., Chen, Q., Xu, Z., 2013. Bioresource Technology Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars. *Bioresource Technology*, 133, pp495–499. doi:10.1016/j.biortech.2013.01.114
- Shen, Y., 2015. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, pp281–295. doi:10.1016/j.rser.2014.11.061
- Shi, L., Ke, Y., Qiaopo, Z., Haiyan, W., Qun, C., 2015. Characterization and mechanisms of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbon. *Energy&Fuels*, 29, pp6678–6685.
- Sigot, L., 2014. Épuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC – Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat: Spécialité en Science et Technique du Déchet. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, LGCIE. 244p.
- Sigot, L., Fontseré Obis, M., Benbelkacem, H., Germain, P., Ducom, G., 2016. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H<sub>2</sub>S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *Hydrogen energy*, 41, pp18533–18541. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.100
- Singh, B., Pal Singh, B., Cowie, A.L., 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48, pp516–525.
- Sitthikhankaew, R., Predapitakkun, S., Wibulswas, R., 2011. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated Carbons for hot fuel gas purification. *Energy Procedia*, 9, pp15–24. doi:10.1016/j.egypro.2011.09.003
- Skerman, A.G., Heubeck, S., Batstone, D.J., Tait, S., 2016. Low-cost filter media for removal of hydrogen sulphide from piggery biogas. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, pp117–126. doi:10.1016/j.psep.2016.11.001
- Sklivaniti, V., Tsakiridis, P.E., Katsiotis, N.S., Velissariou, D., Pisto, N., Papageorgiou, D., Beazi, M., 2017. Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement : A characterization and hydration study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp205–213. doi:10.1016/j.jece.2016.11.042
- Smidt, E., Meissl, K., 2008. Classification of waste materials using Fourier transform infrared spectroscopy and soft independent modeling of class analogy. *Waste Management*, 28, pp1699–

1710. doi:10.1016/j.wasman.2007.08.003
- Smith, K.M., Fowler, G.D., Pullket, S., Graham, N.J.D., 2009. Sewage sludge-based adsorbents : A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, 43, n°10, pp2569–2594. doi:10.1016/j.watres.2009.02.038
- Speiser, T., Baumann, R., Niessner, C., 2001. Characterization of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash by scanning electron microscopy and quantitative energy dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX). *Journal of Analytical Chemistry*, 370, pp752–759.
- Starr, K., Gabarrell, X., Villalba, G., Talens, L., Lombardi, L., 2012. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Management*, 32, n°5, pp991–999. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.016
- Staub, M., Gourc, J., Simonin, R., 2009. Intérêt environnemental des recherches sur les couvertures d'installations de stockage de déchets. *Annales du bâtiment et des travaux publics*, 5, pp37–44.
- Steijns, M., Derks, F., Verloop, A., Mars, P., 1976. The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide. II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalyzed by sulfur. *Journal of Catalysis*, 42, pp87–95.
- Steijns, M., Mars, P., 1974. The role of sulfur trapped in micropores in the catalytic partial oxidation of hydrogen sulfide with oxygen. *Journal of Catalysis*, 35, pp11–17.
- Stiernström, S., Enell, A., Wik, O., Borg, H., Breitholtz, M., 2014. An ecotoxicological evaluation of aged bottom ash for use in constructions. *Waste Management*, 34, n°1, pp86–92. doi:10.1016/j.wasman.2013.10.003
- Sun, L., Meunier, F., Baron, G., 2005. Adsorption - Propriétés et applications. *Techniques de l'Ingénieur* n°J2731, pp23.
- Sun, Y., Ping, J., Wen, C., Zhang, L., 2016. An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H<sub>2</sub>S removal. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 104, pp1–12. doi:10.1016/j.cep.2016.02.006
- Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., Béland, M., 2006. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review. *Canadian Biosystems Engineering*, 48, pp1–14.
- Symons, G., Buswell, A., 1933. The methane fermentation of carbohydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 5, n°55, pp2025–2036.
- Tang, P., Florea, M.V.A., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H., 2015. Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants. *Construction and Building Materials*, 83, pp77–94. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.033
- Truong, L.V.A., Abatzoglou, N., 2005. A H<sub>2</sub>S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, 29, n°2, pp142–151. doi:10.1016/j.biombioe.2005.03.001
- USEPA, 2005. Landfill Gas Emissions Model (LandGEM) Version 3.02 User's Guide. Washington, DC. doi:no. EPA-600/R-05/047
- Van Gerven, T., Van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G., Vandecasteele, C., 2005. Carbonation

- of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. *Waste Management*, 25, n°3, pp291–300. doi:10.1016/j.wasman.2004.07.008
- Vassilev, S. V, Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash . Part 1 . Phase – mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, pp40–76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041
- Vaxelaire, J., Cézac, P., 2004. Moisture distribution in activated sludges: A review. *Water Research*, 38, n°9, pp2214–2229. doi:10.1016/j.watres.2004.02.021
- Wallace, R., Seredych, M., Zhang, P., Badosz, T.J., 2014. Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture. *Chemical Engineering Journal*, 237, pp88–94. doi:10.1016/j.cej.2013.10.005
- Wei, Y., Shimaoka, T., Saffarzadeh, A., Takahashi, F., 2011. Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases. *Journal of Hazardous Materials*, 187, n°1–3, pp534–543. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.070
- Xiao, Y., Wang, S., Wu, D., Yuan, Q., 2008a. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 59, n°3, pp326–332. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.042
- Xiao, Y., Wang, S., Wu, D., Yuan, Q., 2008b. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 153, n°3, pp1193–1200. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.081
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Sun, T., 2014. Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal. *Chemosphere*, 111, pp296–303. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.014
- Xuan, H.P., Minh, D.P., Martinez, M.G., Nzihou, A., Xuan, H.P., Minh, D.P., Martinez, M.G., Nzihou, A., Sharrock, P., 2015. Valorization of calcium carbonate-based solid wastes for the treatment of hydrogen sulfide from the gas phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, pp4915–4922. doi:10.1021
- Yan, R., Liang, D.T., Tsen, L., Tay, J.H., 2002. Kinetics and mechanisms of H<sub>2</sub>S adsorption by alkaline activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 36, n°20, pp4460–4466. doi:10.1021/es0205840
- Yuan, W., Badosz, T.J., 2007. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel*, 86, n°17–18, pp2736–2746. doi:10.1016/j.fuel.2007.03.012
- Zicari, S.M., 2003. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. A Thesis presented to the Faculty of the Graduate School of Cornell University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science. Rapport de stage : Degree of Master of Science. Faculty of the Graduate School of Cornell University. 132p.

# ANNEXES

---



## Annexe 1 – Seuils à respecter pour la valorisation en technique routière de MIDND

Tableau 57. Valeurs limites à respecter en concentrations (mg/kg MS) d'éléments dans les lixiviats et de contenu total dans le solide pour la valorisation en technique routières des MIDND (arrêté 18 novembre 2011).

(mg/kg MS)	Valorisation en technique routière V1	Valorisation en technique routière V2
<b>Fraction soluble</b>	20000	10000
<b>Hg</b>	0,002	0,01
<b>Pb</b>	1,6	1
<b>Cd</b>	0,05	0,05
<b>As</b>	0,6	0,6
<b>Cr total</b>	2	1
<b>Ba</b>	56	28
<b>Cu</b>	50	50
<b>Mo</b>	5,6	2,8
<b>Ni</b>	0,5	0,5
<b>Sb</b>	0,7	0,6
<b>Se</b>	0,1	0,1
<b>Zn</b>	50	50
<b>Chlorures</b>	10000	5000
<b>Sulfates</b>	10000	5000
<b>Fluorures</b>	60	30
<b>COT (g/kg MS)</b>	30	30
<b>BTEX</b>	6	6
<b>PCB</b>	1	1
<b>Hydrocarbure (C10 à C40)</b>	500	500
<b>HAP</b>	50	50
<b>Dioxines et furanes (ng I-TEQ<sub>OMS 2005</sub>/kg MS)</b>	10	10

## Annexe 2 – Technique de quartage

---

1. L'échantillon est mélangé au moins 3 fois, puis étalé
2. Il est coupé en 4 quarts
3. Les 2 quarts opposés sont regroupés et séparés
4. On recommence jusqu'à obtenir un échantillon de la quantité souhaité.

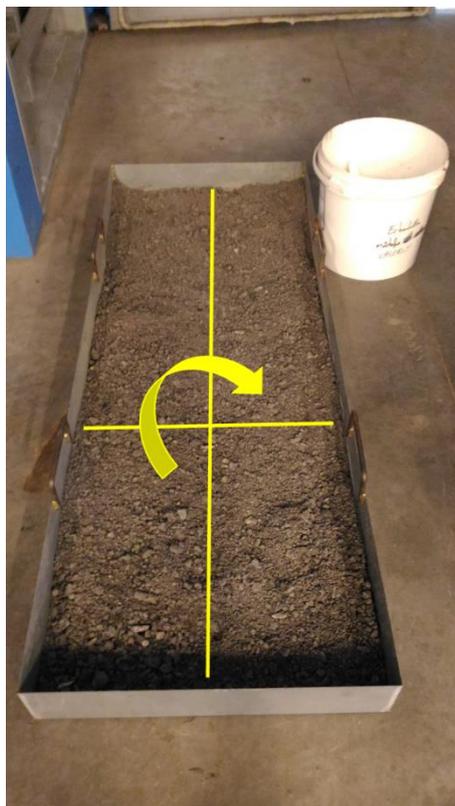


Figure 113. Quartage d'un échantillon de mâchefers.

## Annexe 3 – Incertitudes sur les analyses élémentaires

Tableau 58. Valeurs des incertitudes relatives des analyses élémentaires selon l'élément analysé et sa teneur (% massique).

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	**			1,50
Ba	<5%	<10%	**			1,60
Be	<5%	<10%	**			0,40
Bi		<5%	<10%	**		0,10
Cd		<5%	<15%	**		0,12
Ce		<5%	<10%	**		0,14
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,40
Cr	<5%	<10%	**			4,00
Cs		<5%	<10%	**		0,10
Cu	<5%	<10%	**			5,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01
Er			<5%	<10%	**	0,01
Eu				<5%	<10%	0,005
Ga		<5%	<8%	**		0,20
Gd				<5%	<10%	0,013
Ge		<5%	<8%	**		0,15
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,03
Ho			<5%	<10%	**	0,002
In			<5%	**		0,07
La			<5%	<10%	**	0,09
Lu				<5%	<10%	0,003

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
Mo		<5%	<10%	**		0,50
Nb		<5%	<10%	<15%	**	0,09
Nd			<5%	<10%	**	0,06
Ni	<5%	**				5,00
Pb		<5%	<10%	**		0,70
Pr			<5%	<10%	**	0,015
Rb		<5%	<10%	**		0,40
Sb		<5%	<10%	**		0,20
Sm			<5%	<10%	**	0,015
Sn	<5%	<10%	<15%	**		0,45
Sr	<5%	<10%	**			2,00
Ta		<5%	<10%	<15%	**	0,01
Tb				<5%	10%	0,003
Th		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Tm			<5%	<10%	**	0,001
U	<5%	<10%		<15%	**	0,03
V	<5%	<10%	**			0,70
W	<5%	<10%	<15%	**		0,25
Y		<5%	**			0,20
Yb			<5%	<10%	**	0,007
Zn	<10%	**				11,00
Zr	<8%	<15%	**			1,00

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO <sub>2</sub>	<1%		<5%			<15%	**		0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1%			<10%		<15%	**		0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			<2%		<5%	<15%	**		0,02
MnO			<1%		<5%		<10%	**	0,0002
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,015
CaO		<2%		<5%		<15%	**		0,03
Na <sub>2</sub> O		<2%		<5%		<15%	**		0,01
K <sub>2</sub> O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO <sub>2</sub>				<5%	<10%	**			0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			<5%		<10%	**			0,04
					>50 ppm	>20 ppm	>10 ppm	>1 ppm	* L.D. ppm
Sc					<5%		<15%	**	1,00

\* La limite de détermination (L.D.) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

\*\* L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué. Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

## Annexe 4 – ATG-ACD : phénomènes thermiques caractéristiques des MIDND et méthodes utilisées

- Phénomènes caractéristiques des MIDND lors d'une analyse par ATG-ACD

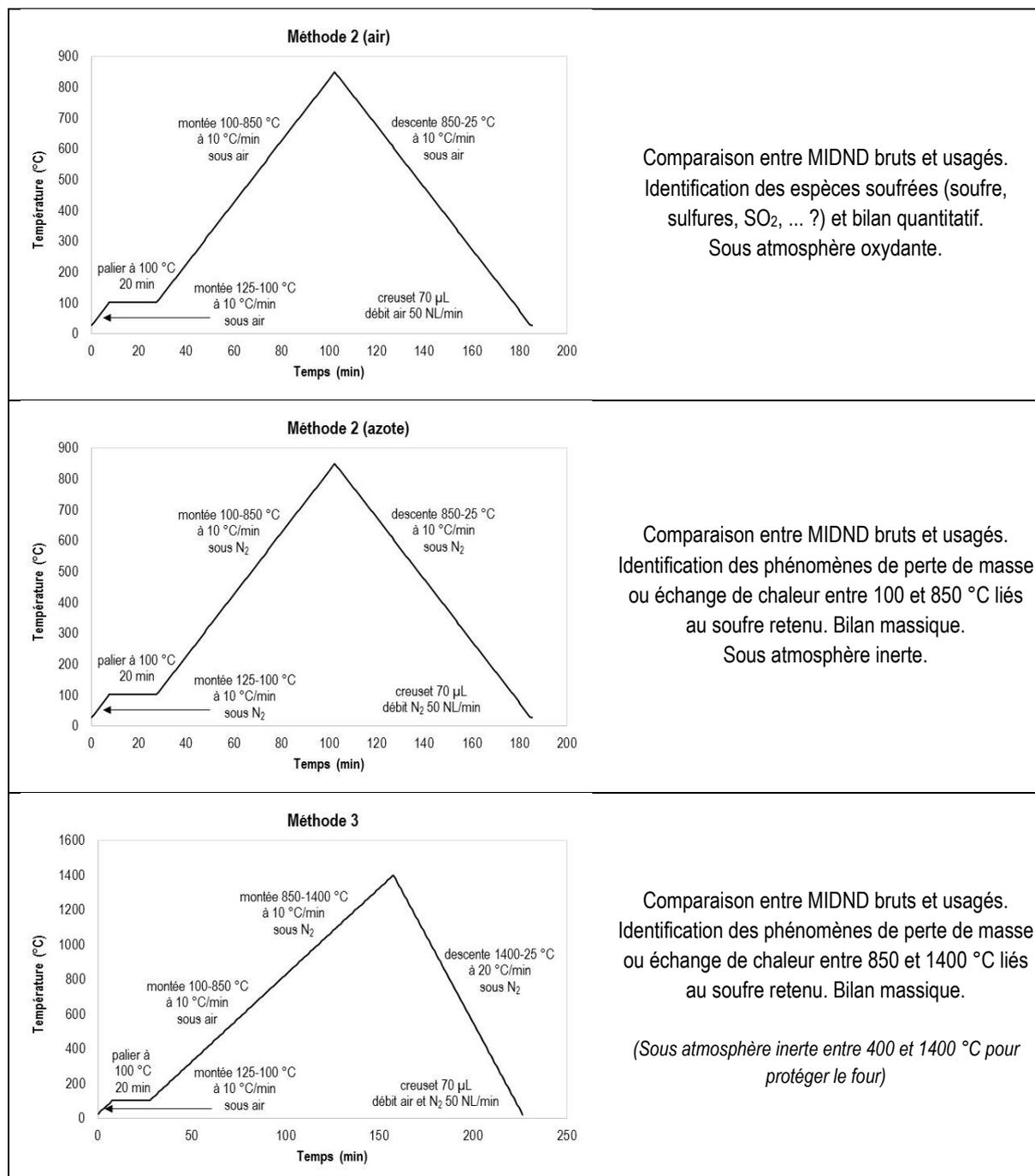
Tableau 59. Description des phénomènes principaux (gamme de températures, réactions, phénomènes de perte de masse et/ou échange de chaleur) observables par ATG-ACD lorsqu'un MIDND est soumis à une montée en température de 25 à 850 °C sous atmosphère oxydante (air).

Etape	Gamme de température	Réactions	Phénomène ATG	Phénomène ACD
Evaporation de l'eau libre	25-120 °C	$H_2O_{(l)} \Rightarrow H_2O_{(g)}$	Perte de masse	Pic endothermique
Déshydratation des composés hydratés (e.g. gypse, ettringite, ..)	120-180 °C	$X \cdot nH_2O_{(s)} \Rightarrow X_{(s)} + nH_2O_{(g)}$	Perte de masse	Pic endothermique
Oxydation de la matière organique (MO)	180-650 °C	$MO_{(s)} + O_{2(g)} \Rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$	Perte de masse	Pic exothermique
Dégradation des carbonates	650-850 °C	$M_2(CO_3)_{n(s)} \Rightarrow M_2O_n + nCO_{2(g)}$	Perte de masse	Pic endothermique

- Méthodes développées pour l'analyse ATG-ACD des mâchefers

Tableau 60. Méthodes utilisées pour les analyses ATG-ACD.

Méthodes	Objectifs
<p><b>Méthode 1</b></p> <p>montée 25-850 °C à 10 °C/min sous air</p> <p>descente 850-25 °C à 10 °C/min sous air</p> <p>creuset 70 µL débit air 50 NL/min</p>	<p>Caractérisation du comportement thermique général des MIDND.</p> <p>Quantification de la teneur en eau, matière organique et carbonates.</p>



## Annexe 5 – FTIR : signatures d’absorbance de certains composés dans les MIDND

Le Tableau 61 résume les bandes d’adsorption caractéristiques de groupes fonctionnels potentiellement présents dans les MIDND (bruts et/ou usagés) utilisés dans la thèse.

Tableau 61. Bandes d’absorbance (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des principaux composés des MIDND et des composés soufrés potentiellement retenus dans les MIDND usagés [Madejova, 2003; Reig et al., 2002; Smidt and Meissl, 2008]. Le site [www.ruff.info](http://www.ruff.info) a également été consulté.

Composé ou groupe fonctionnel	Vibration	Bande d’absorbance ( $\text{cm}^{-1}$ )
Quartz	v Si-O	775, 1050, 1087
Minéraux silicatés avec aluminium	v Si-O-Si v Si-O-Al	1030 957-959 400-800
avec calcium	v Si-Ca	794
Carbonates	v C-O	713, 720, 876, 1426, 1430, 1798, 2515
calcite	v C-O	874, 1393
Portlandite	v O-H v O-H (eau)	3640 1477, 1638, 3415
Ettringite	v O-H (eau) v S=O $\delta$ S=O	1630, 3635, 3654 1100, 1120, 1138 610-639
Sulfates gypse	v S=O v O-H (eau) $\delta$ O-H (eau)	594, 667, 1110, 1120, 1145 3392, 3527 1616, 1678
Hématite	v Fe-O	428, 511
Pyrite	v Fe-S	808, 1010-1110, 3200
Aluminium	v Al-O	561, 742
Sulfure d’hydrogène	v S-H	2500-2625
Eau	v O-H	2700-3700

## Annexe 6 – Diagramme de Mollier : capacité du gaz à absorber/désorber l'eau

Un exemple est donné ici en utilisant le diagramme de Mollier de l'air. Un biogaz, à 50 % HR (humidité relative), à 10 °C peut absorber jusqu'à 4 g d'eau/m<sup>3</sup>. A 30 °C, toujours à 50 % HR, le gaz peut absorber jusqu'à 15 g/m<sup>3</sup>. La quantité d'eau absorbée est bien plus grande lorsque le gaz est plus chaud.

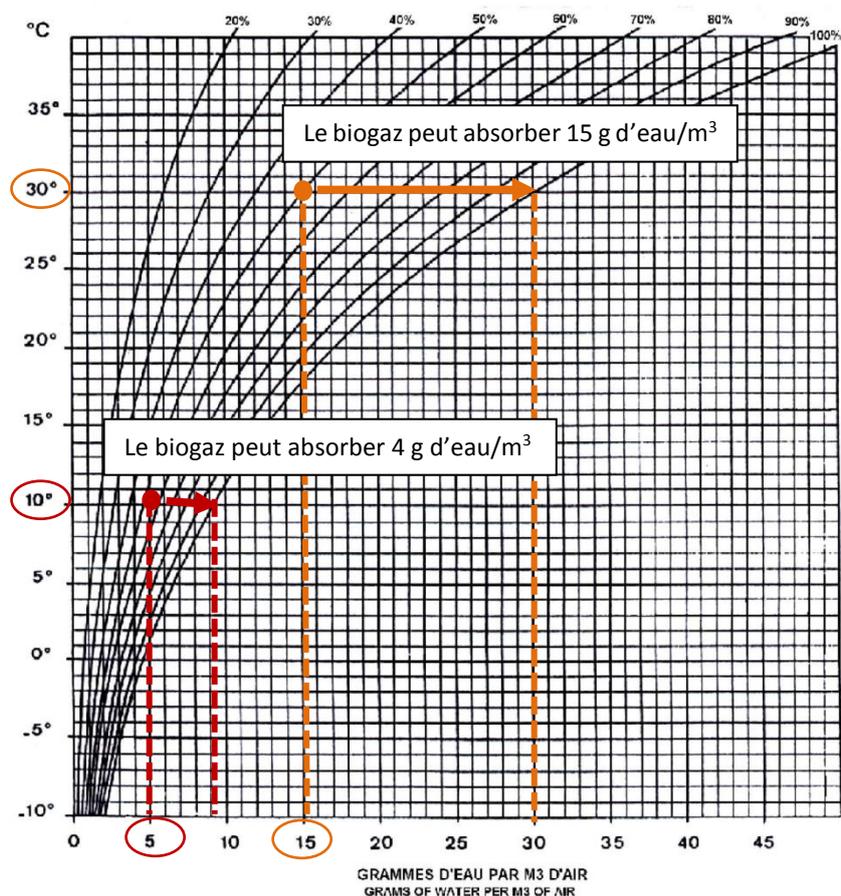


Figure 114. Diagramme de Mollier. Capacité du gaz à se saturer en eau selon sa température et son humidité initiales.

## Annexe 7 – Résultats des tests de distribution du temps de séjour (DTS) du réacteur à moyenne échelle

- Détermination du temps de séjour moyen (TSM)

Les courbes de l'évolution de la teneur en isobutylène en fonction du temps en sortie du réacteur vide et plein sont données dans la Figure 115. L'aire sous les courbes équivaut au **temps de séjour moyen (TSM)**, représentant le temps de séjour réel. La forme des courbes donne une indication sur la nature de l'écoulement de gaz qui traverse le réacteur.

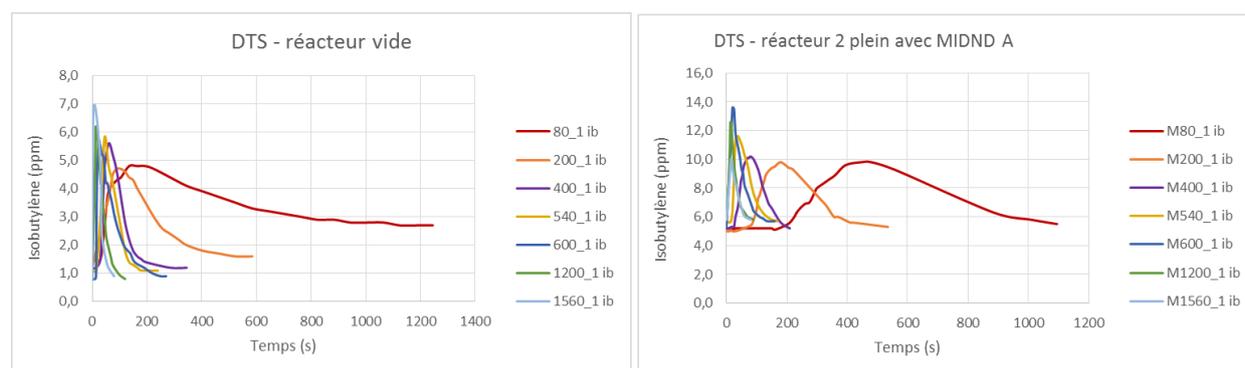


Figure 115. Courbes de l'évolution de la teneur en isobutylène en fonction du temps en sortie du réacteur vide et du réacteur rempli avec des MIDND A.

La Figure 116 montre le TSM et le temps de séjour théorique (ou *empty bed reactor time*, EBRT) obtenus en fonction de la vitesse du flux d'air (m/h) pour le réacteur plein et rempli avec des MIDND A. L'EBRT est calculé comme le rapport entre le volume du réacteur (cas réacteur vide) ou volume de vide lorsque la colonne contient l'adsorbant (cas réacteur plein) et le débit.

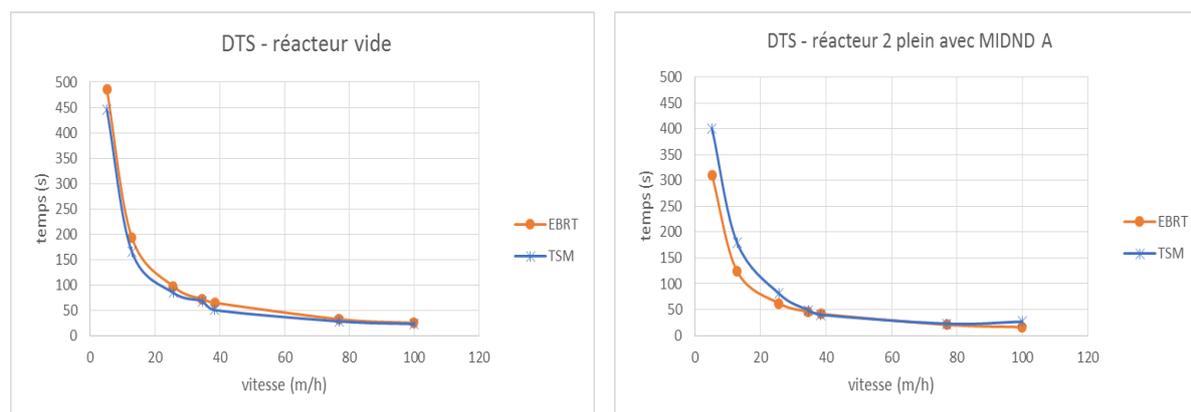


Figure 116. Courbes du TSM et de l'EBRT en fonction de la vitesse du flux d'air pour le réacteur vide et le réacteur rempli avec des MIDND A.

## Annexe 8 – Protocole d’humidification des mâchefers

1. Mesurer l’humidité résiduelle du MIDND. Pour cela peser environ 20 g de mâchefer, noter la masse et laisser sécher dans l’étuve à 105 °C pendant 24h. Réaliser 3 répliques. Peser les échantillons après séchage et noter leurs masses. Calculer l’humidité avec la formule suivante :

$$Hr = \frac{(MH - MS)}{MH} \times 100 \quad \text{Équation 26}$$

Avec : *MH* : masse du MIOM avant humidification (g)

*MS* : masse du MIOM sec (g)

*Hr* : humidité résiduelle (%)

*Hr moyenne* (%) = (*Hr1* + *Hr2* + *Hr3*) / 3

2. Calculer la masse sèche (*MS*) pour une masse humide de mâchefer (*M*) suffisante pour faire la manipulation et les analyses, à partir de l’*Hr* moyenne. Utiliser la formule suivante :

$$Ms [g] = M \times \left(1 - \frac{Hr}{100}\right) \quad \text{Équation 27}$$

Avec : *MS* : masse sèche (g)

*M* : quantité minimum de MIOM pour la manip et les analyses (g)

*Hr* : humidité résiduelle moyenne (%)

3. Calculer la masse (*M’w*) de MIOM après humidification. Pour cela fixer une humidité *H* et la masse sèche *Ms* calculé dans (2). Utiliser la formule suivante :

$$MH' [g] = MS / \left(1 - \frac{H}{100}\right) \quad \text{Équation 28}$$

Avec : *MH’* : masse du MIOM après humidification (g)

*H* : humidité qu’on veut achever (%)

*MS* : masse sèche (g)

4. Calculer le volume d’eau déminéralisée à additionner au MIOM pour avoir l’humidité *H* désirée.

$$M_{eau} [g] = MH' - M \quad \text{Équation 29}$$

5. Peser une quantité *M* de MIDND dans un flocon en plastique de 500 ml.
6. Ajouter le volume d’eau déminéralisée au MIDND et mélanger le flocon pour homogénéiser et avec l’aide d’une spatule.
7. Placer à l’éluteur pendant 2 heures à 9 min<sup>-1</sup>.
8. Vérifier l’humidité (*H*) de l’échantillon. Pour cela, procéder de la même manière que dans le pas (1).

## Annexe 9 – Suivi de la composition du biogaz avec l'appareil ProCeas®

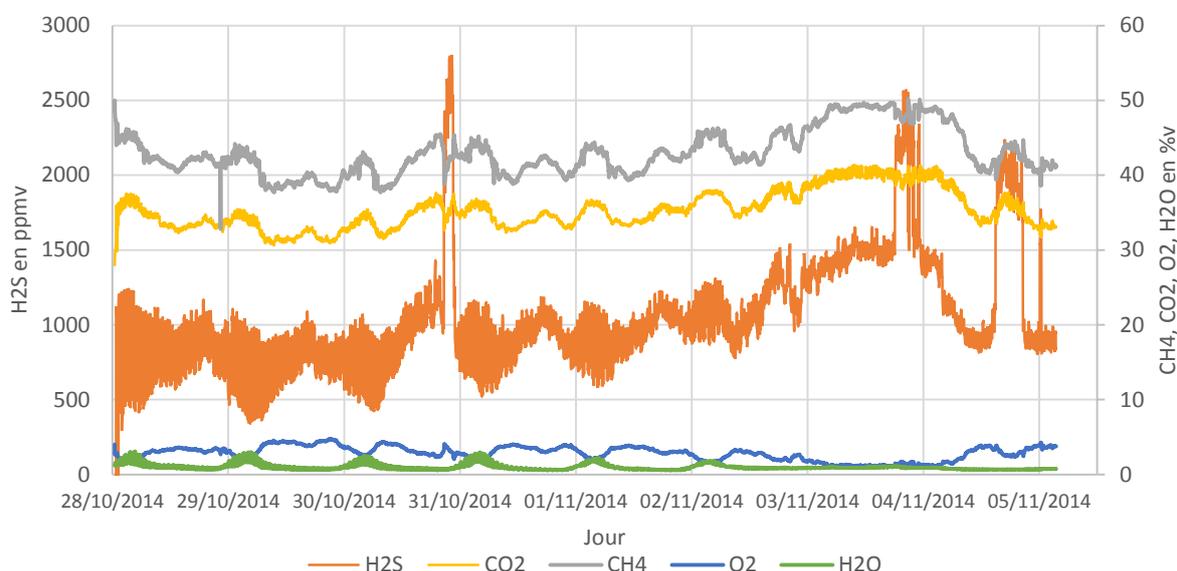


Figure 117. Suivi du biogaz en entrée et sortie du pilote par l'appareil d'analyse ProCeas®. Exemple des données brutes d'un essai (9 jours).

La Figure 118 montre un zoom de 2 jours sur le suivi H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. Pour la courbe H<sub>2</sub>S, les valeurs les plus hautes (900-1200 ppmv) correspondent à la teneur d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz brut analysé pendant 10 min. Les valeurs plus faibles (0-800 ppmv) sont les mesures du biogaz en sortie des réacteurs analysé alternativement pendant 20 min. Pour la courbe de l'eau, c'est le contraire : les valeurs hautes correspondent au biogaz traité (humidifié par le lit de mâchefer).

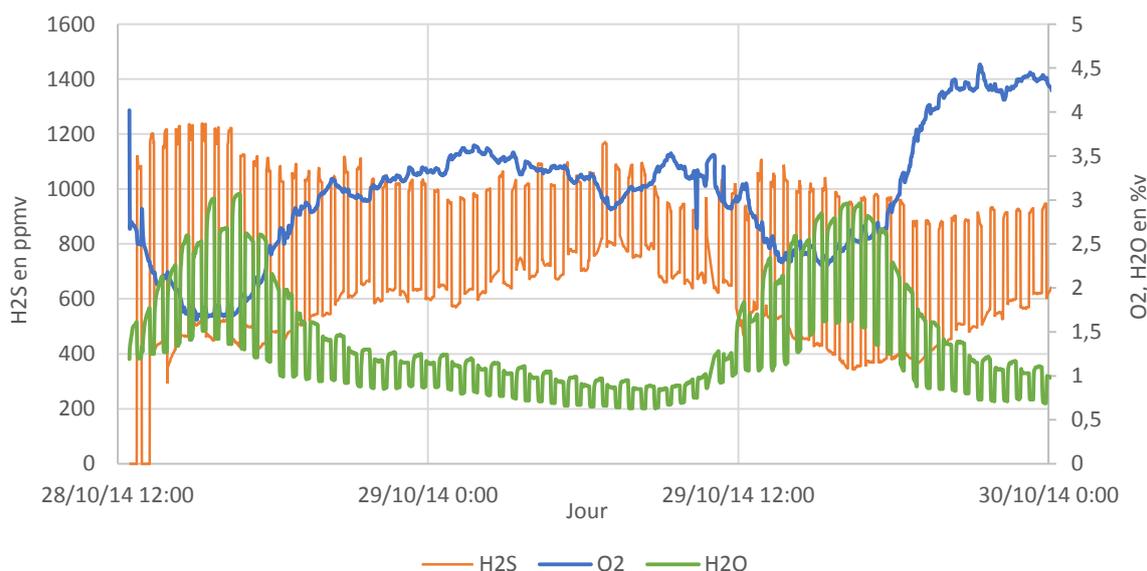


Figure 118. Zoom sur la mesure H<sub>2</sub>S, eau et O<sub>2</sub> du biogaz amont/aval du réacteur. Exemple des données brutes d'un essai.

## Annexe 10 – Caractérisation physico-chimiques des lots MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>

- **Caractérisation physique**

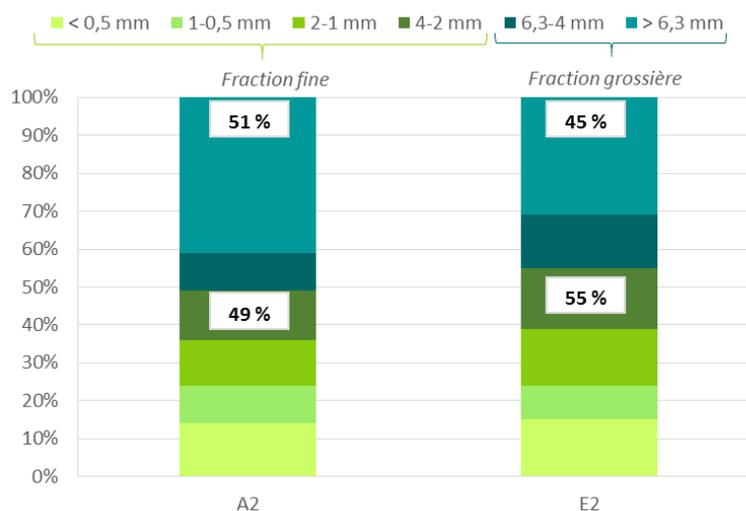


Figure 119. Répartition granulométrique des lots des mâchefers A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>. Pourcentages indiqués de la fraction fine (< 4 mm) et la fraction grossière (> 4 mm).

Tableau 62. Mesure de la masse volumique apparente, la surface spécifique par la méthode BET et la teneur en eau des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>.

	MIDND A <sub>2</sub>	MIDND E <sub>2</sub>
<b>Masse volumique apparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	2054 ± 54	1871 ± 49
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	16,9	6,7
<b>Teneur en eau (% massique)</b>	14,8 ± 0,3	20,8 ± 0,4

- **Caractérisation chimique**

Tableau 63. Résultats de l'analyse élémentaire : éléments majeurs (% massique, exprimés en oxydes) et mineurs/trace (mg/kg) contenus dans les MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>.

	MIDND A <sub>2</sub>	MIDND E <sub>2</sub>
<b>Éléments majeurs (% massique):</b>		
SiO <sub>2</sub>	35,47	49,1
CaO	16,50	19,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,32	8,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,30	8,3
Na <sub>2</sub> O	3,65	5,4
MgO	1,91	2,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,91	1,5
K <sub>2</sub> O	0,97	1,1

	MIDND A <sub>2</sub>	MIDND E <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	0,89	0,7
MnO	0,18	0,1
Soufre total (S)	0,81	0,53
Éléments trace (mg/kg):		
Cl	5370	3440
Zn	3302	3180
Cu	22740 *	2380
Ba	1102	412
Cr	647,3	73,6
Pb	803,1	573
Sr	543,1	361
Sn	754,6	152
Zr	260,2	11,2
Ni	929,1	95,9
Sb	99,93	29,1

\* Valeur très élevée, sûrement causée par un effet pépité

Tableau 64. Résultats des tests de lixiviation : éléments et anions contenus dans les lixiviats des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>; pH, Eh et conductivité des lixiviats.

	Éléments lixiviés (mg/kg MS)								pH	Conductivité (mS/cm)	Eh (mV)
	Na	Ca	K	Al	Cu	Ba	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
MIDND A <sub>2</sub>	2773	2123	1370	67	18	8	5743	507	12,0 ± 0,0	5,0 ± 0,4	186 ± 4
MIDND E <sub>2</sub>	2170	1807	917	802	19	1	3305	1034	11,7 ± 0,0	2,1 ± 0,2	207 ± 10

Tableau 65. Résultats de l'analyse micro-calorimétrique par ATG-ACD des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>.

(% massique)		MIDND A <sub>2</sub>	MIDND E <sub>2</sub>
Eau libre		14,8 ± 0,2	24,7 ± 2,9
Eau moléculaire (composés hydratés)		1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Matière organique	(% sur brut)	5,5 ± 0,2	2,3 ± 0,2
	(% sur MS)	6,5 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Carbonates	(% sur brut)	2,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1
	(% sur MS)	3,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1

## Annexe 11 – Résultats des analyses d'acceptabilité des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> bruts usagés

### MIDND A<sub>2</sub>

Tableau 66. Résultats des analyses d'acceptabilité (en technique routière) des MIDND A<sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai #1.2 («échantillon « global »»). Analyses réalisées par le laboratoire PROTEC.

Polluants analysés	Unités	MIDND A2 brut	MIDND A2 usagé "global" essai #1,2
<b>Test lixiviation NF EN 12457-2 (L/S=10)</b>			
Fraction soluble	mg/kg MS	< 2000	15700
Hg	mg/kg MS	< 0,002	0,002
Pb	mg/kg MS	0,052	0,05
Cd	mg/kg MS	< 0,005	0,005
As	mg/kg MS	< 0,05	11
Cr	mg/kg MS	< 0,05	0,05
Ba	mg/kg MS	0,32	0,5
Cu	mg/kg MS	0,071	1,2
Mo	mg/kg MS	0,065	0,13
Ni	mg/kg MS	< 0,05	0,12
Sb	mg/kg MS	< 0,05	7,2
Se	mg/kg MS	< 0,05	0,05
Zn	mg/kg MS	< 0,5	0,5
Chlorures	mg/kg MS	25	3600
Sulfates	mg/kg MS	250	5100
Fluorures	mg/kg MS	1,8	1
<b>Analyses sur brut (COT, BTEX, HC, HAP et PCB – ISO 11464 ; dioxines, furanes – EPA 1613B)</b>			
COT	g/kg MS	20	14
Total BTEX	mg/kg MS	0,25	1,36
Total hydrocarbures (C10 à C40)	mg/kg MS	72	71
Total PCDD, PCDF (dioxines, furanes)	ng/kg MS	150	260
Total I-TEQ OMS 2005 (dioxines, furanes)	ng/kg MS	3	3,3
Total PCB (7)	mg/kg MS	0,07	0,07
Total HAP (18)	mg/kg MS	0,8	0,8
<b>pH, Conductivité NF EN 12457-2 (L/S=10)</b>			
pH	-	8,35 *valeur probablement erronée	8,35
Conductivité	µS/cm	144	1120

**MIDND E<sub>2</sub>**

Tableau 67. Résultats des analyses d'acceptabilité (en technique routière) des MIDND E<sub>2</sub> bruts et usagés après l'essai #2. Analyses réalisées par le laboratoire SOCOR.

Polluants analysés	Unité	MIDND E2 brut	MIDND E2 usagé essai #2
<b>Test lixiviation NF EN 12457-2 (L/S=10)</b>			
Fraction soluble	mg/kg MS	16470	17780
Hg	mg/kg MS	< 0,001	< 0,001
Pb	mg/kg MS	0,92	< 0,05
Cd	mg/kg MS	< 0,005	< 0,005
As	mg/kg MS	< 0,01	7,87
Cr total	mg/kg MS	< 0,06	< 0,05
Ba	mg/kg MS	1,39	0,4
Cu	mg/kg MS	21,47	0,89
Mo	mg/kg MS	0,77	0,52
Ni	mg/kg MS	< 0,12	0,05
Sb	mg/kg MS	< 0,4	2,51
Se	mg/kg MS	0,03	0,01
Zn	mg/kg MS	< 0,84	< 0,5
Chlorures	mg/kg MS	3305	3331
Sulfates	mg/kg MS	1034	6813
Fluorures	mg/kg MS	< 1	1,3
<b>Analyses sur brut (COT, BTEX, HC, HAP et PCB – ISO 11464 ; dioxines, furanes – EPA 1613B)</b>			
COT	g/kg MS	16,7	13
BTEX	mg/kg MS	< 0,6	< 0,6
Hydrocarbures totaux (C10 à C40)	mg/kg MS	56	50
2378TCDD	ng/kg MS	0,2022	8,17
12378-PCDD	ng/kg MS	9,7425	5,64
123478-HeCDD	ng/kg MS	14,3414	10,76
123678-HeCDD	ng/kg MS		
123789-HeCDD	ng/kg MS		
1234678-HpCDD	ng/kg MS	20,5336	15,15
OCDD	ng/kg MS	40,2855	-
2378TCDF	ng/kg MS	4,1073	87,44

Polluants analysés	Unité	MIDND E2 brut	MIDND E2 usagé essai #2
12378-PCDF	ng/kg MS	60,6644	44,96
23478-PCDF	ng/kg MS		-
123478-HeCDF	ng/kg MS	39,4585	33,69
123678-HeCDF	ng/kg MS		
234678-HeCDF	ng/kg MS		
123789-HeCDF	ng/kg MS		
1234678-HpCDF	ng/kg MS	30,6032	25,16
1234789-HpCDF	ng/kg MS		
OCDF	ng/kg MS	20,6494	87,44
Total en I-TEQ OMS 2005	ng/kg MS	4,8	4,1
PCB 28	ng/kg MS	10000	-
PCB 52	ng/kg MS	10000	-
PCB 101	ng/kg MS	10000	-
PCB 118	ng/kg MS	10000	-
PCB 138	ng/kg MS	10000	-
PCB 153	ng/kg MS	10000	-
PCB 180	ng/kg MS	10000	-
Total	ng/kg MS	70000	70000
Fluoranthène	µg/kg MS	50	50
Benzo(b)fluoranthène	µg/kg MS	50	50
Benzo(k)fluoranthène	µg/kg MS	50	50
Benzo(a)pyrène	µg/kg MS	50	50
Benzo(ghi)pérylène	µg/kg MS	50	50
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	µg/kg MS	50	50
Anthracène	µg/kg MS	50	50
Acénaphène	µg/kg MS	50	50
Chrysène	µg/kg MS	50	50
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/kg MS	50	50
Fluorène	µg/kg MS	50	50
Naphtalène	µg/kg MS	50	50
Pyrène	µg/kg MS	50	50
Phénantrène	µg/kg MS	70	70
Acénaphthylène	µg/kg MS	50	50
Benzo(a)anthracène	µg/kg MS	50	50
Total	µg/kg MS	820	820
<b>pH, Conductivité NF EN 12457-2 (L/S=10)</b>			
pH	-	11,45	8,35
Conductivité	µS/cm	2378	2365

## Annexe 12 – Méthode de calcul pour la quantification des espèces soufrées par ATG-ACD

### Exploitation des résultats ATG-ACD pour la quantification du soufre natif S° dans un échantillon de mâchefer : essais d'étalonnage interne (MIDND avec 5, 10, 20 et 30 % en masse de soufre)

- A partir de l'enthalpie de fusion du soufre :

$$\% S_{S^{\circ}} = \frac{\Delta H_{f S^{\circ}}}{\Delta H^{\circ}_{f S^{\circ} \text{ moyenne}} \times MS_{\text{initiale}}} \times 100 \quad \text{Équation 30}$$

Avec :

$\% S_{S^{\circ}}$  : pourcentage de soufre sous la forme de soufre natif dans les mâchefers [% S].

$\Delta H_{f S^{\circ}}$  : enthalpie total de fusion du soufre ( $S_{\alpha}$  et  $S_{\beta}$ ) obtenue par ATG-ACD [J].

$\Delta H^{\circ}_{f S^{\circ} \text{ moyenne}}$  : enthalpie moyenne de fusion du soufre ( $S_{\alpha}$  et  $S_{\beta}$ ) obtenue à partir des enthalpies de fusion du  $S_{\alpha}$  (62,3 J/g) et  $S_{\beta}$  (43,5 J/g) [J/mg S°], selon l'équation  $\Delta H^{\circ}_{f S^{\circ} \text{ moyenne}} = \Delta H^{\circ}_{f S_{\alpha}} \times \% S_{\alpha} + \Delta H^{\circ}_{f S_{\beta}} \times (1 - \% S_{\alpha})$  et  $\% S_{\alpha} = 25 \%$ . Le pourcentage de  $S_{\alpha}$  a été calculé utilisant la fonction Solver d'Excel pour l'étalon interne de 30 % de soufre.

$MS_{\text{initiale}}$  : masse initiale de l'échantillon sec (MIDND + soufre) [mg].

- A partir de l'enthalpie d'oxydation du soufre :

$$\% S_{S^{\circ}} = \frac{\Delta H_{ox S^{\circ}}}{\Delta H^{\circ}_{ox S^{\circ} \text{ moyenne}} \times MS_{\text{initiale}}} \times 100 \quad \text{Équation 31}$$

Avec :

$\Delta H_{ox S^{\circ}}$  : enthalpie d'oxydation du soufre obtenue par ATG-ACD [KJ].

$\Delta H^{\circ}_{ox S^{\circ} \text{ moyenne}}$  : enthalpie moyenne d'oxydation du soufre en  $SO_2$  ou en  $SO_3$  obtenue à partir des enthalpies d'oxydation respectives (9,3 KJ/g pour  $SO_2$ ) et  $S_{\beta}$  (2,4 KJ/g pour  $SO_3$ ) [KJ/mg S°], selon l'équation  $\Delta H^{\circ}_{ox S^{\circ} \text{ moyenne}} = \Delta H^{\circ}_{ox SO_2} \times \% SO_2 + \Delta H^{\circ}_{ox SO_3} \times (1 - \% SO_2)$  et  $\% SO_2 = 61 \%$ . Le pourcentage de  $SO_2$  a été calculé utilisant la fonction Solver d'Excel pour l'étalon interne de 30 % de soufre.

$MS_{\text{initiale}}$  : masse initiale de l'échantillon sec (MIDND + soufre) [mg].

- A partir de la perte de masse due à l'oxydation du soufre :

$$\% S_{S^{\circ}} = \frac{\Delta m_{ox S^{\circ}}}{MS_{\text{initiale}}} \times 100 \quad \text{Équation 32}$$

Avec :

$\Delta m_{ox S^{\circ}}$  : perte de masse [mg S].

$MS_{\text{initiale}}$  : masse initiale de l'échantillon sec (MIDND + soufre) [mg].

### Exploitation des résultats ATG-ACD pour la quantification des différentes espèces de soufre dans un échantillon de mâchefer :

#### Quantification du soufre total dans un échantillon de mâchefer (% S<sub>T</sub>)

La quantité totale de composés soufrés dans les mâchefers a été calculée comme suit :

$$\% S_T = \frac{\Delta m_2 + \Delta m_5 \times \left(\frac{32}{118}\right)}{MS_{initiale}} \times 100 \quad \text{Équation 33}$$

Avec :

$\% S_T$  : pourcentage total de soufre dans les mâchefers [% S].

$\Delta m_2$  : perte de masse due à l'oxydation du soufre natif,  $SO_2$ , sulfures [mg S].

$\Delta m_5$  : perte de masse due à la décomposition de l'anhydrite [mg S]. Masse molaire S : 32 g/mol; masse molaire  $CaSO_4$  : 118 g/mol.

$MS_{initiale}$  : masse initiale de l'échantillon sec [mg].

### **Quantification de soufre natif S° dans un échantillon de mâchefer :**

- A partir de l'enthalpie de fusion du soufre [Équation 30].

### **Quantification des sulfates dans un échantillon de mâchefer :**

La quantité de soufre sous forme de sulfates a été quantifiée à partir de la dégradation de l'anhydrite ( $CaSO_4$ ) à 1180 °C. Dans la plupart des mâchefers usagés, le sulfate de calcium se trouve sous la forme hydraté (gypse,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Dans ce cas, la quantification peut aussi se faire à partir de la déshydratation de 2 molécules d' $H_2O$  ( $\Delta m_1$ ) vers 150 °C.

- A partir de la perte de masse due à la décomposition de l'anhydrite :

$$\% S_{sulfates} = \frac{\Delta m_5 \times \left(\frac{32}{118}\right)}{MS_{initial}} \times 100 \quad \text{Équation 34}$$

Avec :

$\% S_{sulfates}$  : pourcentage de soufre sous la forme de sulfates dans les mâchefers [% S].

$\Delta m_5$  : perte de masse due à la décomposition de l'anhydrite [mg S]. Masse molaire S : 32 g/mol; masse molaire  $CaSO_4$  : 118 g/mol.

$MS_{initiale}$  : masse initiale de l'échantillon sec [mg].

- A partir de la perte de masse due à la déshydratation du gypse :

$$\% S_{sulfates} = \frac{\Delta m_1 \times \left(\frac{32}{18 \times 2}\right)}{MS_{initial}} \times 100 \quad \text{Équation 35}$$

Avec :

$\% S_{sulfates}$  : pourcentage de soufre sous la forme de sulfates dans les mâchefers [% S].

$\Delta m_1$  : perte de masse de 2 molécules d'eau du gypse [mg S]. Masse molaire S : 32 g/mol; masse molaire  $H_2O$  : 18 g/mol.

$MS_{initiale}$  : masse initiale de l'échantillon sec [mg].

### **Quantification d'autres espèces soufrées dans un échantillon de mâchefers :**

Le pourcentage des espèces soufrées qui ne correspondent ni au soufre natif, ni aux sulfates, a été quantifié comme suit (en % S) :

$$\% S_{autres} = \% S_{total} - \% S^{\circ} - \% S_{sulfates} \quad \text{Équation 36}$$

## Annexe 13 – Thermogrammes obtenus par ATG-ACD des MIDND A<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> usagés

### MIDND A<sub>2</sub> usagé « global » après essai # 1.2

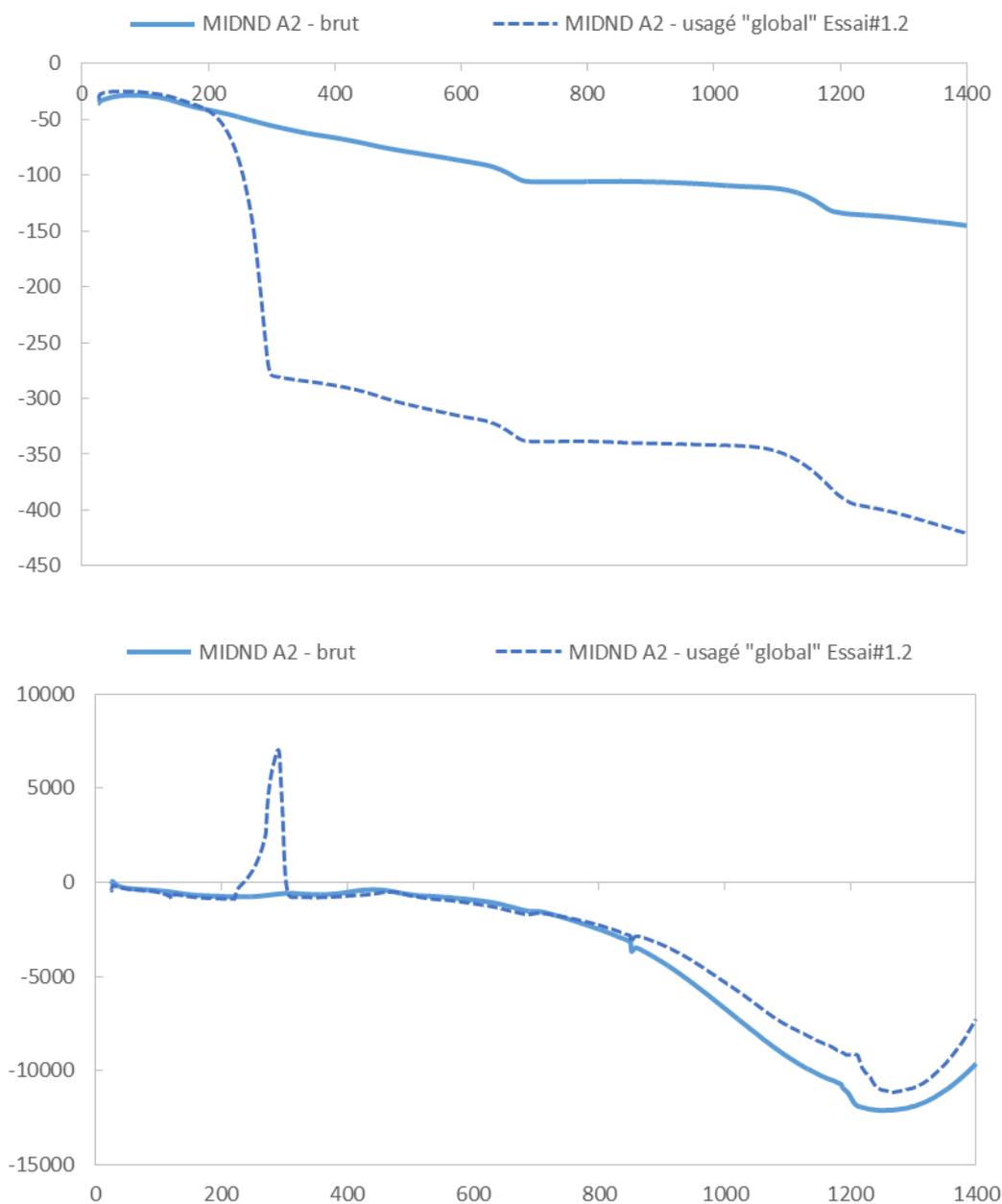


Figure 120. Thermogrammes ATG-ACD des MIDND A<sub>2</sub> usagés (échantillon « global ») après l'essai # 1.2. Méthode 3 (25-850 °C, sous air, 10 K/min ; 850-1400 °C, sous azote, 10 K/min).

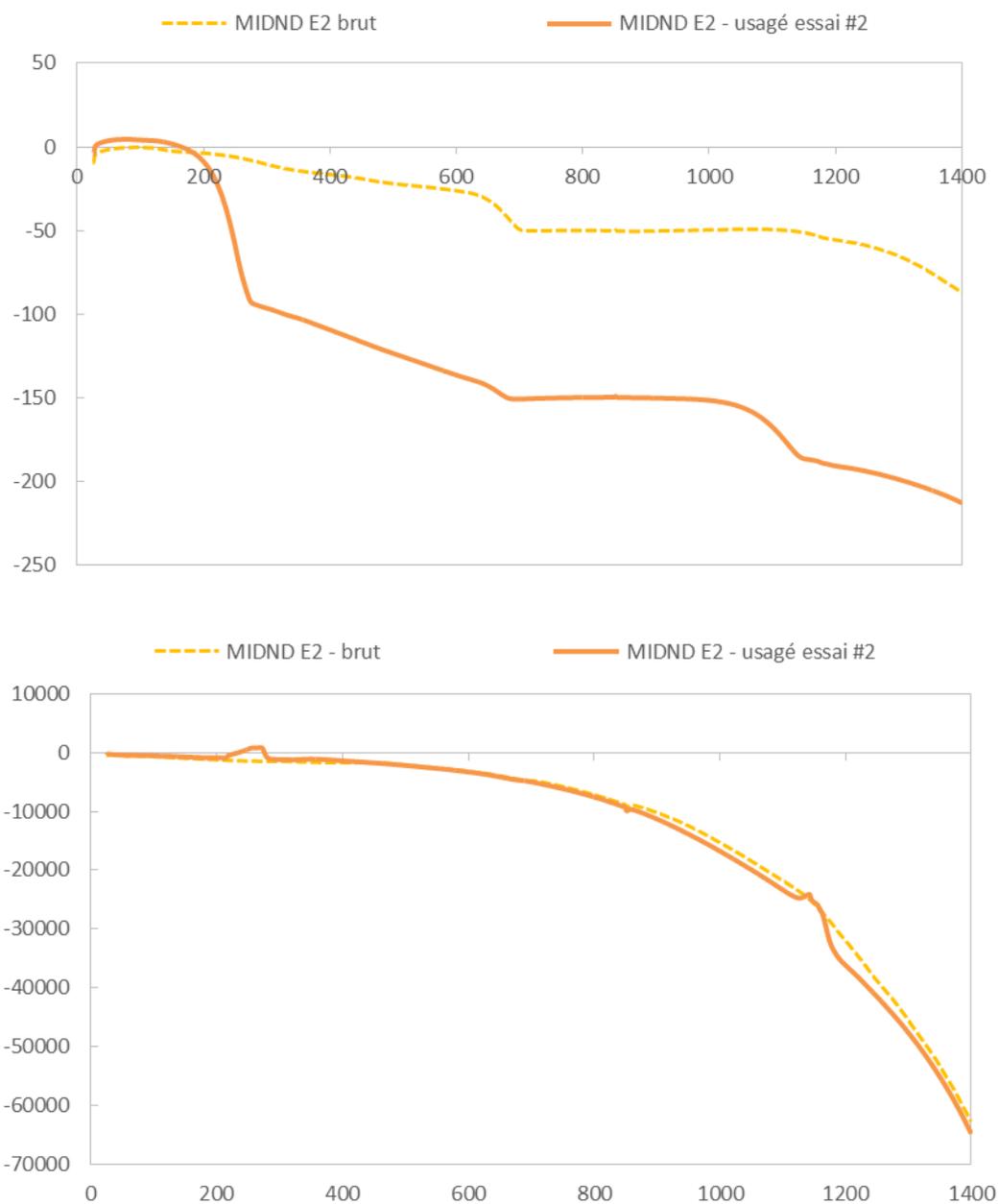
**MIDND E<sub>2</sub> usagé après essai # 2**

Figure 121. Thermogrammes ATG-ACD des MIDND E<sub>2</sub> usagés après l'essai #.2. Méthode 3 (25-850 °C, sous air, 10 K/min ; 850-1400 °C, sous azote, 10 K/min).







FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : FONTSERE OBIS

DATE de SOUTENANCE : 18 mai 2017

Prénoms : Marta

TITRE :

Vers une nouvelle solution d'épuration de biogaz par des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux : développement et mise en œuvre d'un procédé d'adsorption d'H<sub>2</sub>S

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI038

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité : Procédés

RESUME :

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable, dont le potentiel est insuffisamment valorisé à l'heure actuelle. Avant toute valorisation énergétique, des traitements épuratoires coûteux (e.g. adsorption par des charbons actifs imprégnés, CAI) sont nécessaires, limitant la rentabilité économique. Un intérêt vers le développement de procédés de traitement « bon marché » est mis en évidence au travers d'études, la plupart à l'échelle du laboratoire, basées sur l'utilisation de déchets/sous-produits. Nous avons ainsi réalisé une étude de faisabilité d'un procédé d'élimination d'H<sub>2</sub>S, composé très corrosif et toxique, par des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND).

Une unité pilote a été installée sur la plateforme de valorisation de biogaz d'une installation de stockage de déchets non dangereux. Des essais à petite échelle (500 g) ont permis le screening de 6 différents MIDND et l'identification des paramètres influents sur le traitement d'H<sub>2</sub>S. Le transfert d'échelle (10 kg), ainsi que des conditions opératoires optimisées, ont permis d'obtenir une capacité d'adsorption des MIDND supérieure à 200 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/kg<sub>MS</sub>, proche de celle de certains adsorbants commerciaux.

Ce travail expérimental a été complété par un questionnement scientifique sur les mécanismes de rétention d'H<sub>2</sub>S. Un panel de techniques analytiques a permis de caractériser la matrice (avant et après traitement), de réaliser les bilans de soufre et d'identifier sa spéciation. Le mécanisme proposé repose majoritairement sur l'oxydation catalytique d'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire dans un contexte physico-chimique adéquat (humidité, pH, porosité, présence d'O<sub>2</sub> et de métaux).

L'intérêt économique de la mise en œuvre industrielle du procédé de désulfuration avec des MIDND a été démontré, avec une réduction conséquente des coûts de traitement par rapport à l'utilisation de CAI. Ce travail montre également l'intérêt environnemental d'un tel procédé qui entre parfaitement dans le cadre de l'économie circulaire.

MOTS-CLÉS : Biogaz, Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND), sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), épuration des biogaz, désulfuration, traitement alternatif, Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), valorisation énergétique, valorisation de déchets, adsorption, mécanismes réactionnels, spéciation du soufre, charbon actif, économie circulaire.

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions)

Directeur de thèse : Patrick GERMAIN et Hassen BENBELKACEM

Président de jury :

Composition du jury :

Directeur de thèse, Patrick GERMAIN, Professeur, INSA Lyon

Co-directeur de thèse, Hassen BENBELKACEM, Maître de conférences, INSA Lyon

Rapporteur, Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines Albi-Carmaux

Rapporteur, Patrick SHARROCK, Professeur, Université de Toulouse

Examinateur, Diane THOMAS, Professeur, Université de Mons

Examinateur, Anthony DUFOUR, Chargé de recherche, Université de Lorraine