



**HAL**  
open science

# Épuration d'H<sub>2</sub>S du biogaz à partir de résidus de traitement thermique bruts et formulés : Comparaison des performances et compréhension des mécanismes d'adsorption

Valentine Gasquet

► **To cite this version:**

Valentine Gasquet. Épuration d'H<sub>2</sub>S du biogaz à partir de résidus de traitement thermique bruts et formulés : Comparaison des performances et compréhension des mécanismes d'adsorption. Ecologie, Environnement. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI106 . tel-03177730

**HAL Id: tel-03177730**

**<https://theses.hal.science/tel-03177730v1>**

Submitted on 23 Mar 2021

**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.



# INSA

N° d'ordre NNT : 2020LYSEI106

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

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité/ discipline de doctorat : Procédés**

Soutenue publiquement le 04/12/2020, par :  
**Valentine Gasquet**

---

**Epuration d'H<sub>2</sub>S du biogaz à partir de  
résidus de traitement thermique bruts  
et formulés : comparaison des  
performances et compréhension des  
mécanismes d'adsorption**

---

Devant le jury composé de :

COUVERT, Annabelle	Professeure (ENSCR)	Rapporteure
HORT, Cécile	Maître de conférences (UPPA)	Rapporteure
BUFFIERE, Pierre	Professeur (INSA Lyon)	Examineur
VALLIERES, Cécile	Professeure (UL)	Examinatrice
FONTSERE, Marta	Ingénieure de recherche (Deltalys)	Invitée
BENBELKACEM, Hassen	Maître de conférences (INSA Lyon)	Directeur de thèse
KIM, Boram	Maître de conférences (INSA Lyon)	Co-directrice de thèse



**Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020**

<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> INSA : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a> Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr">ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 <a href="mailto:gerard.scorletti@ec-lyon.fr">gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Philippe NORMAND</b> UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:philippe.normand@univ-lyon1.fr">philippe.normand@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b> Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 <a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b> Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 <a href="mailto:hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr">hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATÉRIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIÈRE</b> INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jocelyn BONJOUR</b> INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr">http://ed483.univ-lyon2.fr</a> Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:veronique.cervantes@univ-lyon2.fr">veronique.cervantes@univ-lyon2.fr</a>	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 <a href="mailto:christian.montes@univ-lyon2.fr">christian.montes@univ-lyon2.fr</a> *ScSo

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Résumé

Le biogaz est un vecteur énergétique renouvelable, local, non intermittent et aux multiples usages. Avant toute forme de valorisation, il est cependant nécessaire d'épurer ce gaz. Cette épuration consiste notamment à l'abattement du sulfure d'hydrogène (ou H<sub>2</sub>S). Celui-ci peut aujourd'hui être traité par adsorption sur des matériaux nobles tels que le charbon actif. Afin de s'inscrire dans l'économie circulaire et économiser des ressources naturelles tout en réduisant les coûts de traitement, l'idée est d'utiliser des résidus de traitement thermiques (RTT), proches des adsorbants traditionnels, pour éliminer l'H<sub>2</sub>S du biogaz.

Dans un premier temps, une méthode analytique a été mise au point pour quantifier la quantité de soufre élémentaire présente dans des résidus de traitement thermique avec l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle (ATG-ACD) sous air et sous azote. La quantité de matière organique dans la matrice solide et sa porosité ont une influence sur l'oxydation du soufre lors des essais sous air et également sur sa vaporisation. La vulcanisation de la matière organique a également pu être observée.

Par la suite, trois types de résidus de traitement thermique (cendre de biomasse – CCB, biochar – BCH et cendre de boues d'épuration – CBE) ont été utilisés pour adsorber l'H<sub>2</sub>S d'un biogaz d'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). Il s'est avéré que deux d'entre eux ne pouvaient pas épurer efficacement l'H<sub>2</sub>S. Les capacités d'adsorption finales des BCH et CBE étaient en effet assez faibles et ces matériaux ne retenaient jamais la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant. Au contraire, les CCB se sont révélées être de bons adsorbants avec une capacité d'adsorption massique en fin d'essai de 175 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>. La caractérisation des matériaux a permis de comprendre les mécanismes d'adsorption à l'origine de la rétention de l'H<sub>2</sub>S. Pour tous les matériaux, en début d'essai, les conditions sont favorables à la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire. Cependant, alors que les CCB et les CBE ont un pouvoir tampon qui leur permet de rester basique, les BCH s'acidifient. De la physisorption non sélective a alors lieu avec ces matériaux. Les CBE sont toutefois limitées par leur absence de microporosité pour stocker le soufre chimisorbé et les BCH par l'absence de minéraux catalyseurs et leur trop faible densité. Cette comparaison des performances épuratoires des RTT a mis également en avant l'influence de l'humidité pour les CBE ainsi que celle de la cinétique avec un essai à débit réduit.

A partir de la comparaison des efficacités d'adsorption des RTT bruts, il nous a semblé intéressant d'associer des matériaux aux caractéristiques différentes pour tenter d'obtenir un adsorbant plus efficace et donc de réussir à valoriser ces résidus. Des tests d'adsorption avec un biogaz synthétique ont d'abord été réalisés pour estimer le potentiel de différentes formulations. Le seul mélange pour lequel une forte synergie a été observée est celui constitué de CBE et de 10 à 30 %m charbon actif (CA). Les résultats encourageants obtenus lors des essais avec le biogaz synthétique ont été confirmés lors d'essai avec un biogaz d'ISDND, avec un réacteur de plus grande taille. La CBE seule était en effet un mauvais adsorbant mais l'ajout de CA a permis retenir de manière beaucoup plus efficace l'H<sub>2</sub>S et de rendre ce RTT utilisable pour l'épuration de biogaz à l'échelle industrielle. Le CA a en fait apporté la porosité nécessaire pour qu'ait lieu la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S et le stockage du soufre élémentaire.

## Mots-clés :

Résidus de traitement thermique, biogaz, sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), adsorption, mécanismes de rétention, formulation, ATG-ACD

# Abstract

Biogas is a renewable, local, non-intermittent energy which can be used in different ways. Before its valorization, it is necessary to clean this gas, notably to remove hydrogen sulfide ( $H_2S$ ). This component can be removed by adsorption on noble materials such as activated carbon (AC). In order to reduce the waste disposal and participate to circular economy while reducing the cleaning costs, the use of thermal treatment residues (TTR), close to traditional adsorbents, receives more and more attention to remove  $H_2S$  from biogas.

First, an analytical method was developed in order to quantify the amount of sulfur present in different materials with TGA-DSC under air and nitrogen atmosphere. The amount of organic matter in the material and its porosity affect elemental sulfur oxidation when experiments were carried out with air and also its vaporization. Organic matter vulcanization was also observed, leading to the formation of longer and more complex carbon chains.

During this thesis, three types of TTR were used for the removal of  $H_2S$  from a landfill biogas: biomass ash (BA), biochar (BCH) and incinerated sewage sludge (ISS). It was found that two of them are not sufficiently efficient as themselves for  $H_2S$  removal. Final adsorption capacities of BCH and ISS were quite low and these materials never adsorbed the total amount of  $H_2S$  entering in the reactor. On the contrary, BA was a good adsorbent with a final adsorption capacity of  $175 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{DM}$ . The materials characterization let us understand the adsorption mechanisms leading to  $H_2S$  removal. For all the materials, at the beginning of the experiment, the conditions are favorable to  $H_2S$  chemisorption into elemental sulfur. However, while BA and ISS have a buffering capacity leading to the basicity of the solid, BCH begin acid. Then, non-selective physisorption takes place with this TTR. ISS adsorption was limited by its too low porosity and BCH by the absence of catalyst minerals and its too low density. Comparison of removal performances of TTR also highlights the influence of humidity on adsorption efficiency for ISS as well as the effect of gas flow on experimental adsorption test.

With the adsorption efficiency comparison between the different TTR, it seems interesting to associate materials with different characteristics in order to try to obtain more efficient adsorbents and consequently find a valorization way for all the TTR. Adsorption experiments with a synthetic biogas were first performed in order to assess the potential of various formulations. A strong synergy was observed with the formulation with ISS and 10-30 % of AC. The encouraging results obtained with the synthetic biogas were confirmed with an experiment using a landfill biogas and a larger reactor. ISS itself was indeed a bad adsorbent but the addition of AC provides enough porosity to efficiently adsorb  $H_2S$ .

## Key words:

Thermal treatment residue, biogas, hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), adsorption, removal mechanisms, formulation, TGA-DSC

# Remerciements

Travailler durant trois ans sur ce projet de thèse au sein du laboratoire DEEP a été pour moi une expérience très enrichissante, que ce soit sur le plan professionnel ou personnel.

J'aimerais en premier lieu remercier mes deux encadrants de thèse Hassen Benbelkacem et Boram Kim qui m'ont accompagnée chacun à leur manière sur le chemin de la recherche. Leur complémentarité a enrichi nos regards sur le sujet. Hassen, ta rigueur en tout instant et ton expertise biogaz ont permis de mieux structurer ce travail. Boram, tes connaissances de chimiste et tes compétences en R nous ont aidées à de nombreuses reprises. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous durant ces trois années.

Je remercie vivement Cécile Hort et Annabelle Couvert qui ont accepté d'être rapporteuses de ma thèse. Leur lecture attentive de mon manuscrit et les remarques pertinentes qui en ont découlé ont fait avancer ma réflexion sur le sujet. Je voudrais remercier également les membres du jury pour cette soutenance particulière en distanciel : Cécile Vallières avec qui j'avais déjà eu l'occasion de parler d'adsorption, Pierre Buffière, à ce moment-là pas encore directeur du laboratoire et Marta Fontseré, à qui j'ai succédé comme doctorante à DEEP.

Cette expérience n'aurait pas été la même sans tout le personnel du laboratoire qui m'a chaleureusement accueillie dès mon arrivée. Etre au jour le jour dans cette ambiance de travail a été un réel plaisir. Merci également à l'équipe administrative qui est d'une efficacité redoutable et d'une grande gentillesse.

Sans vouloir oublier personne, je remercierai en particulier Hervé et Richard qui m'ont particulièrement aidée pour que mes manip puissent voir le jour et fonctionner malgré les aléas du terrain. Leur apport technique infailible et leur capacité à trouver des solutions coûte que coûte ont grandement participé à la production de résultats. Les sorties sur le terrain étaient grâce à eux des moments de partage de connaissances et de biscuits. Un grand merci à Hervé pour son expertise en ATG-ACD et qui a été la technique de caractérisation sur laquelle j'ai passé le plus de temps. Le pôle technique du laboratoire ne serait pas complet sans citer Nathalie et David qui m'ont également aidé pour les caractérisations réalisées sur place et notamment la pyro GC-MS.

Je voudrais également remercier Patrick Germain et Léa Sigot pour leur suivi de ma thèse, notamment via les deux comités de pilotages. Ces réunions ont été l'occasion de prendre du recul sur le sujet et d'avoir un regard neuf sur les résultats obtenus. Je suis doublement redevable à Léa qui a par ailleurs réalisé la caractérisation de la porosité.

Concernant les personnes externes au laboratoire DEEP, je remercierai d'abord Anne Bonhommé toujours prête à m'aider pour les ATG-IR et spectroscopie Raman (ISA), Ruben Vera pour la DRX (ISA) et également toutes les personnes qui ont participé à l'acquisition de données expérimentales.

D'autre part, j'aimerais remercier le pôle recherche de Deltalys avec qui j'ai pu être en contact durant ces trois ans de thèse ; les deux Marta et Arnaud. C'est grâce au stage effectué en 2017 dans cette belle start-up que j'ai pu découvrir le laboratoire DEEP et effectuer cette thèse.



Comment maintenant ne pas citer mes camarades de travail devenus aujourd'hui des amis. D'abord Camille et Helen avec qui j'ai commencé en octobre 2017 cette folle expérience qu'est la thèse et avec qui j'ai partagé un bureau, de nombreuses bières, des fous rires mais aussi quelques moments de doutes. A ce trio initial s'ajoutent Kévin et Julie que nous avons acceptés dans le bureau 124 et avec qui j'ai également pleins de bons souvenirs, au labo et en dehors. Dans la belle équipe de doctorants de DEEP, j'aimerais citer également Amin (également de la fournée des doctorants de 2017), Qiufang, Maxime, etc. Une pensée par ailleurs aux « anciens » du labo : Manon (excellente copine de course), Rémy B., Jérémie ...

Enfin, je remercie infiniment mes parents et mes deux sœurs pour leur soutien et leur confiance permanents qui m'ont permis d'en arriver là.

Je terminerai (pour ne pas l'oublier cette fois !) en remerciant Alexis, rencontré quand j'étais encore jeune doctorante et qui partage maintenant ma vie. Merci de m'avoir remonté le moral les jours où je doutais de tout, de m'avoir laissé ton siège de bureau pour rédiger ce manuscrit et pour tout cet amour.

# Communications scientifiques

Cette thèse a conduit aux publications et autres communications suivantes :

## Publications

Gasquet, V., Kim, B., Sigot, L., Benbelkacem, H. *H<sub>2</sub>S Adsorption from Biogas with Thermal Treatment Residues*. Waste and Biomass Valorization (2020)

## Communications orales, congrès international

Gasquet, V., Kim, B., Sigot, L., Benbelkacem, H. *H<sub>2</sub>S adsorption from biogas with thermal treatment residues*. Heraklion 2019, 7<sup>th</sup> International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-28 Juin 2019, Heraklion, Grèce

Deux présentations orales ont été retenues pour la conférence WasteEng qui devait avoir lieu en juillet 2020 à Guelph au Canada mais reportée en 2021

## Communications orales, congrès national

Journées Recherche Innovation (JRI) Biogaz méthanisation, 2-4 Octobre 2018, Rennes. Présentation orale. (Comparaison d'adsorbants alternatifs pour l'épuration du biogaz)

Journée scientifique du CODEGEPRA 2018, 15 novembre 2018, Ecole des Mines de Saint-Etienne / Centre SPIN. Présentation orale flash et poster. (Comparaison d'adsorbants alternatifs pour le traitement de l'H<sub>2</sub>S dans le biogaz)

Journée de l'Ecole Doctorale de Chimie, Villeurbanne, 8 Avril 2019. Présentation orale (anglais).

# Table des matières

Résumé.....	5
Abstract .....	6
Remerciements .....	7
Communications scientifiques .....	9
Publications .....	9
Communications orales, congrès international .....	9
Communications orales, congrès national .....	9
Table des matières .....	10
Liste des abréviations .....	16
Tables des illustrations .....	17
Introduction.....	23
I. Etude bibliographique .....	29
A. Le biogaz : sa production, sa valorisation et son traitement .....	31
1. La production de biogaz .....	31
a) La dégradation anaérobie à l'origine du biogaz .....	31
b) Le biogaz d'ISDND.....	33
c) Le biogaz de méthanisation.....	34
2. Les différentes voies de valorisation du biogaz .....	35
a) Valorisation sous forme de chaleur et/ou d'électricité.....	35
b) Injection réseau et production de carburant .....	36
3. Contraintes de valorisation du biogaz.....	36
a) Contraintes pour la production d'électricité.....	37
(1) Traitement de l'eau et des composés organiques volatils (COV).....	37
(2) Traitement de l'H <sub>2</sub> S .....	37
b) Contraintes pour l'injection de biométhane dans le réseau et production de carburant .....	38
(1) Traitement de l'eau, de l'H <sub>2</sub> S et les COV .....	38
(2) Epuration du CO <sub>2</sub> .....	38
B. Epuration de l'H <sub>2</sub> S du biogaz .....	40
1. Solutions commerciales.....	40
a) Solutions in-situ .....	40
b) Solutions ex-situ humides .....	40
c) Solutions ex-situ sèches .....	41
2. Mécanismes d'adsorption d'H <sub>2</sub> S avec un charbon actif imprégné .....	43
3. Solutions alternatives pour l'adsorption d'H <sub>2</sub> S .....	46
a) Déchets industriels riches en fer .....	46
	10

b)	Autres déchets industriels .....	47
c)	Matériaux « naturels » .....	47
4.	Matériaux alternatifs formulés .....	48
C.	Utilisation de résidus de traitement thermique pour l'adsorption de l'H <sub>2</sub> S .....	50
1.	Résidus de pyrolyse – Biochars .....	51
a)	Description générale .....	51
b)	Caractérisation des résidus de pyrolyse.....	52
c)	Résultats d'adsorption .....	54
2.	Cendres sous foyer .....	59
a)	Description générale .....	59
b)	Caractérisation des cendres sous foyer.....	60
c)	Résultats d'adsorption d'H <sub>2</sub> S.....	61
D.	Bilan de la synthèse bibliographique et orientation des travaux.....	64
II.	Matériels et méthodes .....	69
A.	Choix et prétraitement des résidus de traitement thermique.....	71
1.	Matériaux bruts.....	71
a)	Les cendres de combustion de biomasse (CCB).....	71
b)	Les cendres de boues d'épuration (CBE).....	72
c)	Les charbons actifs .....	75
d)	Prétraitement des matériaux .....	75
2.	Mise au point des formulations .....	75
a)	Formulation PEX 1 .....	76
b)	Formulation PEX 2 .....	76
c)	Formulation PEX 3 .....	77
B.	Description des pilotes d'adsorption d'H <sub>2</sub> S.....	79
1.	Pilote sur l'ISDND - biogaz réel.....	79
a)	Site de l'ISDND.....	79
b)	Pilote expérimental .....	79
c)	Description du biogaz.....	81
2.	Pilote en laboratoire – biogaz synthétique .....	82
3.	Traitement des résultats .....	84
C.	Méthodes de caractérisation des résidus de traitement thermique .....	85
1.	Caractérisations physiques.....	86
a)	Teneur en eau.....	86
b)	Estimation de la densité tassée.....	86
c)	Analyse granulométrique .....	87
d)	Adsorption / désorption à 77 K – Evaluation de la porosité .....	87

2.	Caractérisations chimiques .....	88
a)	Teneur en matière organique .....	88
b)	pH .....	88
c)	Composition élémentaire .....	88
d)	Analyse CHNS .....	89
3.	Caractérisation pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption .....	89
a)	Diffraction aux Rayons X.....	89
b)	Analyses thermiques ATG-ACD et ATG-IR .....	89
(1)	ATG-ACD .....	89
(2)	ATG-IR.....	90
(3)	Méthodes utilisées .....	91
c)	Pyro GCMS.....	91
d)	Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.....	92
e)	Spectroscopie Raman .....	92
III.	Utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation d'adsorbants d'H <sub>2</sub> S.....	94
A.	Estimation de la teneur en soufre.....	96
1.	Réactions impliquant le soufre.....	96
2.	Essais dosés sous air.....	97
a)	Essais dosés avec un MIDND .....	98
b)	Essais dosés avec une cendre de biomasse.....	100
c)	Essais dosés avec un biochar.....	102
3.	Paliers à 180 et 200°C sous air .....	104
4.	ATG-ACD sous azote .....	106
5.	Conclusions.....	109
B.	Evolution de la matière organique lors de l'analyse thermique en présence de soufre .....	110
1.	Essais dosés avec une cendre de biomasse.....	110
2.	Essais dosés avec des imbrûlés .....	111
3.	Proposition de mécanismes .....	112
C.	Conclusions.....	114
IV.	Comparaison de résidus de traitement thermique bruts pour l'adsorption de l'H <sub>2</sub> S.....	116
A.	Caractérisation des RTT bruts .....	118
1.	Caractérisation physico-chimique .....	118
a)	Aspect macroscopique et analyse granulométrique.....	118
b)	pH .....	121
c)	Teneur en eau.....	121
d)	Densité apparente .....	121
2.	Composition des matériaux .....	122

a)	Composition élémentaire et analyse CHNS.....	122
b)	Diffraction aux rayons X .....	124
3.	Porosité .....	125
a)	Formes des courbes d'adsorption .....	125
b)	Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores.....	126
c)	Volume méso- et microporeux et surface spécifique .....	127
4.	Microscopie électronique à balayage .....	128
5.	Analyse thermogravimétrique et calorimétrique sous air .....	128
B.	Tests d'adsorption des RTT avec un biogaz réel.....	130
1.	Comparaison des cendres de biomasse .....	130
2.	Comparaison des cendres de boue d'épuration .....	132
a)	Influence de l'humidité des cendres de boue d'épuration .....	132
b)	Comparaison des CBE humidifiées à 20 % .....	134
c)	Influence du débit .....	135
3.	Comparaison des biochars .....	136
4.	Etude comparative des trois types de matériaux .....	137
C.	Caractérisation des matériaux après adsorption .....	140
1.	Evolution du pH .....	140
2.	Teneur en eau.....	141
3.	Porosité .....	142
a)	Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores.....	142
b)	Volumes méso et microporeux et surface spécifique, .....	143
4.	Diffraction aux rayons X .....	145
5.	Analyses thermiques .....	145
a)	Analyse thermogravimétrique et calorimétrique .....	145
(1)	Teneur en soufre .....	145
(2)	Matière organique.....	147
b)	Analyse thermogravimétrique couplée à l'Infra-Rouge .....	148
c)	Analyse thermogravimétrique sous azote .....	149
d)	Pyro GC-MS.....	151
(1)	Soufre .....	151
(2)	Composés organiques .....	152
6.	Observation de la surface des matériaux par MEB-EDX .....	153
7.	Utilisation de la spectroscopie Raman pour l'identification du soufre S <sub>8</sub> .....	155
8.	Bilan rétention du soufre .....	156
9.	Mécanismes d'adsorption .....	159
a)	Mécanismes CCB et CBE .....	159

b) Mécanismes BCH.....	159
D. Conclusions partielles.....	161
V. Formulation de résidus de traitement thermique.....	162
A. Tests d'adsorption avec un biogaz synthétique.....	164
1. Matériaux bruts.....	164
2. PEX 1 – Formulations à partir des RTT bruts.....	166
a) Formulations CCB/BCH.....	166
b) Formulations CBE/BCH.....	167
3. PEX 2 – Formulations avec du charbon actif.....	169
a) Formulations CCB/CA.....	169
b) Formulations CBE/CA.....	170
B. Tests d'adsorption avec biogaz réel (PEX3).....	173
1. Caractérisation des matériaux bruts et des mélanges.....	173
a) pH et humidité.....	173
b) Porosité.....	174
(1) Formes des courbes d'adsorption.....	174
(2) Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores.....	174
(3) Volumes méso et microporeux et surface spécifique.....	175
c) Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle sous air.....	176
2. Tests d'épuration.....	177
a) Conditions expérimentales.....	177
b) Résultats d'adsorption.....	178
3. Caractérisation des matériaux usagés et compréhension des mécanismes.....	181
a) pH et humidité des matériaux après adsorption.....	181
b) Porosité.....	182
(1) Evolution des volumes poreux relatifs.....	182
(2) Evolution des volumes micro- et mésoporeux.....	182
c) Analyses thermiques.....	184
(1) ATG sous air et sous azote – Etude des courbes de DTG.....	184
(2) ATG-ACD – Etude des flux d'énergie sous air.....	185
(3) ATG-IR – Etude des chemigrammes du SO <sub>2</sub> .....	186
(4) Pyro GC-MS.....	187
d) Utilisation de la spectroscopie Raman pour l'identification du soufre S <sub>8</sub> .....	189
e) Bilan rétention du soufre.....	190
4. Mécanismes d'adsorption avec les matériaux formulés.....	190
5. Conclusions.....	192
Conclusions et perspectives.....	194

A.	Conclusions.....	196
1.	Outil analytique.....	196
2.	Performances épuratoires.....	196
3.	Mécanismes d'adsorption.....	197
4.	Formulations de RTT.....	197
B.	Perspectives.....	198
	Bibliographie .....	200
	Annexes .....	208
A.	Méthodes de détermination de la teneur en soufre natif à partir de l'ATG-ACD.....	208
B.	Calcul de la quantité maximale de soufre vaporisable .....	210
C.	Résultats d'ATG-ACD .....	212
1.	Thermogrammes des RTT bruts sous air.....	212
2.	Thermogrammes des RTT après adsorption sous air.....	213
3.	Thermogrammes des RTT bruts sous N2.....	215
D.	Isothermes d'adsorption des RTT.....	216
E.	Test d'adsorption des CBE sèches.....	217
F.	ATG-IR.....	218
G.	Pyro GC-MS.....	219
H.	Spectres Raman des RTT bruts.....	221



# Liste des abréviations

ACD	Analyse calorimétrique différentielle
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCH	Biochar
BE	Boue d'épuration
BEP	Boue d'épuration pyrolysée
BET (surface)	Surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller
Bio-GNL	Biométhane carburant liquide
Bio-GNV	Biométhane carburant gazeux
BM	Boue métallique
CA	Charbon actif
CAI	Charbon actif imprégné
CAPEX	Capital expenditure (Investissement)
CBE	Cendre de boue d'épuration
CCB	Cendre de combustion de biomasse
CHNS (analyse)	Analyse des concentrations en carbone, hydrogène, azote et soufre
CIVE	Culture intermédiaire à vocation énergétique
COV	Composé organique volatil
CSF	Cendre sous foyer
DRX	Diffraction aux rayons X
DTG	Dérivée de Thermogravimétrie
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GNL	Gaz naturel liquéfié
GRDF	Gaz réseau distribution France
ICP-OES	Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique
ISDND	Installation de stockage de déchets non dangereux
IR	Infra-Rouge
MIDND	Mâchefer d'Incinération de Déchets Non Dangereux
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MO	Matière organique
MS	Matière sèche
MV	Matière volatile
MIDND	Mâchefer d'incinération de déchets non dangereux
OPEX	Operational expenditure (Coût opérationnel)
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PEX	Plan d'expérience
ppmv	Partie par million en volume
Pyro GC-MS	Pyrolyse couplée à une chromatographie gazeuse et spectroscopie de masse
REFIB	Résidu d'épuration des fumées d'incinération des boues
ROPA	Réacteur Ouvert Parfaitement Agité
RTT	Résidu de traitement thermique
S <sub>8</sub>	Soufre natif
STEU	Station d'épuration des eaux usées

# Tables des illustrations

## Table des Figures

Figure I-1 : Schéma de la filière biogaz [14] .....	32
Figure I-2 : Production primaire d'énergies renouvelables par filière en France en 2019 [17] .....	33
Figure I-3 : Schéma d'adsorption d'H <sub>2</sub> S dans un pore de CA - adapté d'après [56] .....	44
Figure I-4 : Nombre d'articles publiés par année sur l'adsorption de l'H <sub>2</sub> S à partir de RTT en fonction du type.....	51
Figure I-5 : Paramètres clés pour l'adsorption de l'H <sub>2</sub> S avec des RTT.....	66
Figure I-6 : Représentation schématique des objectifs de chaque chapitre de la thèse .....	68
Figure II-1: Schéma d'une chaufferie biomasse [129].....	71
Figure II-2 : Schéma de fonctionnement d'un four d'incinération à lit fluidisé [2] .....	73
Figure II-3 : Etapes de traitement et valorisation du biogaz de la plateforme expérimentale.....	79
Figure II-4 : Schéma du pilote d'adsorption sur l'ISDND .....	80
Figure II-5 : Exemple de concentrations des composants du biogaz en fonction du temps.....	81
Figure II-6 : Evolution de la température du biogaz et la concentration d'H <sub>2</sub> O.....	81
Figure II-7 : Schéma d'installation pilote avec biogaz synthétique .....	83
Figure II-8 : Illustration de la détermination de H <sub>2</sub> S <sub>cum-0,1</sub> .....	85
Figure II-9 : techniques de caractérisation appliquées aux adsorbants bruts ou usages .....	86
Figure II-10 : Classification des isothermes et des hystérésis d'adsorption [4] .....	87
Figure II-11 : Distinction des types de porosités selon la taille des pores [11].....	88
Figure III-1 : Thermogrammes de MIDND, CCB_A et BCH_A bruts 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	98
Figure III-2 : Thermogrammes des essais dosés avec le MIDND 75-375°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	99
Figure III-3 : Thermogrammes des essais dosés avec le MIDND 95-145°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	100
Figure III-4 : Thermogrammes des essais dosés avec la CCB 75-375°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	101
Figure III-5 : Thermogrammes des essais dosés avec la CCB 95-145°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	101
Figure III-6 : Thermogrammes des essais dosés avec le BCH 75-375°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	103
Figure III-7 : Thermogrammes des essais dosés avec le BCH 95-145°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	104
Figure III-8 : Thermogrammes de CCB+25%S avec différentes méthodes, 75-375°C. ....	105
Figure III-9 : Thermogrammes de CCB+15%S sous air et sous azote 100-500°C. Trait continu : perte de masse ; Pointillés : dérivée .....	107
Figure III-10 : Thermogrammes de BCH+20%S sous air et sous azote 100-500°C. Trait continu : perte de masse ; Pointillés : dérivée .....	108
Figure III-11 : Thermogrammes du soufre natif sous air et sous azote 75-375°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	109
Figure III-12 : Thermogrammes des essais dosés sous air CCB+S 300-600°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	111
Figure III-13 : Thermogrammes essais dosés de soufre avec imbrûlés. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	112
Figure III-14 : Schéma de vulcanisation au soufre.....	112
Figure IV-1 : Aspect macroscopique des cendres de biomasse .....	119

Figure IV-2 : Aspect macroscopique des biochars.....	119
Figure IV-3 : Aspect macroscopique des cendres de boue d'épuration.....	119
Figure IV-4 : Distribution granulométrique moyenne des RTT en pourcentage massique en fonction des fractions.....	120
Figure IV-5 : Analyse granulométrique laser des RTT tamisés à 1 mm .....	121
Figure IV-6 : Classification des cendres de biomasse et des cendres de boue d'épuration en fonction de leur composition .....	124
Figure IV-7 : Diffractogrammes X de BCH_A, CCB_A et CBE_A.....	125
Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote en fonction de la pression pour CCB_A, BCH_A et CBE_A.....	126
Figure IV-9 : Evaluation du volume poreux en fonction du diamètre poreux pour CCB_A, BCH_A et CBE_A.....	127
Figure IV-10 : Images MEB de CCB_A, BCH_A et CBE_A .....	128
Figure IV-11 : Thermogrammes des RTT bruts (CCB_A, CBE_A et BCH_A) ; 50-750°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	129
Figure IV-12 : Comparaison des cendres de biomasse - Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé .....	131
Figure IV-13 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour CBE_A sèche et humidifiée .....	133
Figure IV-14 : Evolution de la quantité d'H <sub>2</sub> S capté en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour CBE_A sèche et humidifiée .....	134
Figure IV-15 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour les CBE .....	135
Figure IV-16 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour CBE_C à différents débits .....	136
Figure IV-17 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour les BCH .....	137
Figure IV-18 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé dans le réacteur pour CCB_A, CBE_B et BCH_A .....	138
Figure IV-19 : Evolution du volume poreux de CCB_A, CBE_A et BCH_A avant et après adsorption .	143
Figure IV-20 : Diffractogrammes X de BCH_A, CCB_A et CBE_A avant et après adsorption d'H <sub>2</sub> S.....	145
Figure IV-21 : Thermogrammes des RTT (CCB_A, CBE_A et BCH_A) après adsorption ; 50-400°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	147
Figure IV-22 : Thermogrammes des RTT (CCB_A et BCH_A) après adsorption ; 350-750°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	148
Figure IV-23 : Thermogrammes et chemigrammes du SO <sub>2</sub> pour CCB_A, BCH_A et CBE_A après adsorption– Perte de masse en trains pleins et intensité SO <sub>2</sub> en pointillés .....	149
Figure IV-24 : Chemigramme COS pour BCH_A après adsorption .....	149
Figure IV-25 : Thermogrammes sous N <sub>2</sub> des RTT (CCB_A, CBE_A et BCH_A) après adsorption ; 100-900°C. Trait continu : perte de masse ; Pointillés : dérivée .....	150
Figure IV-26 : Teneurs en S <sub>8</sub> et CS <sub>2</sub> par pyro GC-MS pour CCB_A, BCH_A et CBE_A après adsorption et CCB_A+20% m S .....	152
Figure IV-27 : Teneurs en composés organiques par pyro GC-MS pour CCB_A, CCB_B et BCH_A avant et après adsorption .....	153
Figure IV-28 : Images MEB de CCB_A, BCH_A et CBE_A après adsorption .....	154
Figure IV-29 : Spectres Raman du soufre natif, CCB_A, BCH_A et CBE_A après adsorption .....	155
Figure IV-30 : Thermogrammes de CCB+20%S et CCB_A_ads sous air, 50-600°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	158
Figure IV-31 : Thermogrammes de BCH+30%S et BCH_A_ads sous air, 75-700°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	158

Figure IV-32 : Schémas des mécanismes d'adsorption pour chaque type de RTT .....	160
Figure V-1 : Evolution de $C/C_0$ en fonction du temps pour CBE_C, BCH_B et CCB_A .....	165
Figure V-2 : Evolution de $C/C_0$ en fonction du temps pour les formulations à partir de CCB et BCH .	167
Figure V-3 : Evolution de $C/C_0$ en fonction du temps pour les formulations à partir de CBE et BCH .	168
Figure V-4 : Evolution de $C/C_0$ en fonction du temps pour les formulations à partir de CCB et CA ...	170
Figure V-5 : Evolution de $C/C_0$ en fonction du temps pour les formulations à partir de CBE et CA....	171
Figure V-6 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote en fonction de la pression pour Sable/CA 80/20 et CBE/CA 90/10 .....	174
Figure V-7 : Evolution du volume poreux relatif en fonction du diamètre des pores pour les matériaux bruts .....	175
Figure V-8 : ATG-ACD de CBE/CA 90/10, CBE/CA 80/20 et Sable/CA bruts. Traits pleins : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	176
Figure V-9 : Concentration d'H <sub>2</sub> S en entrée de réacteur pour les essais du PEX3 .....	177
Figure V-10 : Evolution de $C/C_0$ en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé.....	179
Figure V-11 : Quantité d'H <sub>2</sub> S capté en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passé .....	180
Figure V-12 : Evolution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores pour les mélanges du PEX3 avant (traits pleins) et après adsorption (tirets) .....	182
Figure V-13 : Evolution du volume mésoporeux avant et après adsorption pour les matériaux du PEX3 .....	183
Figure V-14 : Evolution du volume microporeux avant et après adsorption .....	183
Figure V-15 : Thermogramme CBE/CA 80/20 après adsorption sous air et sous azote – Traits pleins : pertes de masse ; Pointillés : dérivée massique.....	184
Figure V-16 : Thermogramme Sable/CA 80/20 après adsorption sous air et sous azote – Traits pleins : pertes de masse ; Pointillés : dérivée massique.....	185
Figure V-17 : Thermogramme CBE/CA 80/20 et Sable/CA 80/20 après adsorption sous air et sous azote – Traits pleins : pertes de masse ; tirets : flux de chaleur .....	186
Figure V-18 : Thermogramme CBE/CA 80/20, Sable/CA 80/20 et CBE après adsorption – Traits pleins : pertes de masse ; pointillés : intensité massique SO <sub>2</sub> .....	187
Figure V-19 : Teneurs en S <sub>8</sub> et CS <sub>2</sub> par pyro GC-MS pour CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 et Sable/CA 80/20 après adsorption .....	188
Figure V-20 : Teneurs en composés organiques par pyro GC-MS pour CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 et Sable/CA 80/20 avant et après adsorption .....	189
Figure V-21 : Spectres Raman du soufre natif, de CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 et sable/CA 80/20 après adsorption .....	190
Figure C-1 : Représentation schématique des principales conclusions et des perspectives de la thèse .....	199
Figure A-1 : Evolution du rapport n/V en fonction du volume de gaz passé dans la cellule d'ATG sous azote.....	210
Figure A-2 : Schéma de principe d'intégration par la méthode des trapèzes.....	211
Figure A-3 : Thermogrammes des CCB brutes sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	212
Figure A-4 : Thermogrammes des BCH brutes sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	212
Figure A-5 : Thermogrammes des CBE brutes sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	213
Figure A-6 : Thermogrammes des CCB après adsorption sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	213
Figure A-7 : Thermogrammes des BCH après adsorption sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; Tirets : flux d'énergie.....	214

Figure A-8 : Thermogrammes des CBE après adsorption sous air ; 0-800°C. Trait continu : perte de masse ; tirets : flux d'énergie. ....	214
Figure A-9 : Thermogrammes des RTT après adsorption sous air ; 0-800°C. Trait plein : perte de masse ; Pointillés : dérivée .....	215
Figure A-10 : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> .....	216
Figure A-11 : Evolution de C/C <sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H <sub>2</sub> S passée dans le réacteur pour les CBE sèches.....	217
Figure A-12 : Chemigrammes du COS, CS <sub>2</sub> , d'un alcane et d'un composé chloré pour BCH_ads avec l'ATG-IR sous N <sub>2</sub> .....	218
Figure A-13 : Pics observés en IR pour t=82,5 min soit 240°C pour BCH_A ads sous N <sub>2</sub> .....	218
Figure A-14 : Spectres Raman de CCB_B, BCH_A et CBE_A bruts .....	221
Figure A-15 : Spectres Raman de CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 et Sable/CA bruts.....	221

## Table des Tableaux

Tableau I-1 : Spécifications du biométhane [31, 35].....	38
Tableau I-2 : Caractéristiques des techniques d'épuration du biogaz en biométhane [34] .....	39
Tableau I-3 : Récapitulatif techniques d'épuration H <sub>2</sub> S [38] [34].....	42
Tableau I-4 : Caractérisation physico-chimique des résidus de pyrolyse.....	53
Tableau I-5 : Composition élémentaire des résidus de pyrolyse (en %) .....	54
Tableau I-6 : Tests d'adsorption avec des résidus de pyrolyse .....	57
Tableau I-7 : Caractérisation physico-chimique des cendres sous foyer .....	60
Tableau I-8 : Composition élémentaire des cendres sous foyer (en %).....	61
Tableau I-9 : Tests d'adsorption avec des cendres sous foyer .....	63
Tableau II-1 : Description des stations d'épuration .....	74
Tableau II-2 : Caractérisation des charbons actifs .....	75
Tableau II-3 : Prétraitement des matériaux avant les tests d'adsorption.....	75
Tableau II-4 : Composition massique et volumique des formulations du PEX 1.....	76
Tableau II-5 : Composition massique et volumique des formulations du PEX 2.....	77
Tableau II-6 : Composition massique et volumique des formulations du PEX 3.....	78
Tableau II-7 : Composition du biogaz synthétique.....	82
Tableau II-8 : Synthèse des paramètres procédés des deux pilotes expérimentaux.....	84
Tableau II-9 : Formules et indicateurs utilisées pour comparer les essais.....	84
Tableau II-10 : Bandes d'intégration pour les spectres IR.....	91
Tableau II-11 : Récapitulatif des méthodes utilisées en ATG-ACD.....	91
Tableau III-1 : Réactions ayant lieu entre 25 et 500°C lors d'une analyse thermogravimétrique (d'après la thèse de Marta Fontseré [11]).....	97
Tableau III-2 : Evaluation des teneurs en soufre des essais dosés avec le MIDND avec les trois méthodes .....	100
Tableau III-3 : Evaluation des teneurs en soufre des essais dosés avec la CCB avec les trois méthodes .....	102
Tableau III-4 : Evaluation des teneurs en soufre des essais dosés avec le BCH avec les trois méthodes .....	104
Tableau III-5 : Etapes de calcul de la quantité de matière vaporisable lors des paliers .....	106
Tableau IV-1 : pH, humidité et densité apparente des RTT bruts.....	122
Tableau IV-2 : Analyse CHNS et composition élémentaire des résidus de traitement thermique ....	123
Tableau IV-3 : Caractérisation de la porosité des RTT bruts .....	128
Tableau IV-4 : Récapitulatif des conditions expérimentales des tests d'adsorption pour les résidus de traitement thermique .....	130
Tableau IV-5 : Récapitulatif des performances épuratoires des CCB.....	132
Tableau IV-6 : Récapitulatif des performances épuratoires des CBE.....	136
Tableau IV-7 : Récapitulatif des performances épuratoires des BCH .....	137
Tableau IV-8 : Capacités d'adsorption massiques et volumiques de CCB_A, BCH_B et CBE_B .....	139
Tableau IV-9 : Variation du pH des RTT avant et après adsorption .....	141
Tableau IV-10 : Humidité des RTT avant et après adsorption.....	142
Tableau IV-11 : Caractérisation de la porosité des RTT bruts et usagés .....	144
Tableau IV-12 : Analyse EDX de CCB_A, BCH_A et CBE_A après adsorption (liée à la Figure IV-28) ..	154
Tableau IV-13 : Teneurs en soufre des RTT après adsorption à partir de plusieurs techniques analytiques .....	156
Tableau IV-14 : Synthèse des caractérisations des RTT .....	157
Tableau V-1 : Synthèse essais matériaux bruts.....	166
Tableau V-2 : Synthèse des essais des formulations à partir de CCB et BCH – 120 min .....	167

Tableau V-3 : Synthèse des essais des formulations à partir de CBE et BCH – 60 min .....	168
Tableau V-4 : Synthèse des essais des formulations à partir de CCB et CA .....	170
Tableau V-5 : Synthèse des essais des formulations à partir de CBE et CA .....	171
Tableau V-6: Caractérisation des matériaux bruts.....	174
Tableau V-7 : Volumes poreux et surface spécifique des matériaux bruts.....	175
Tableau V-8 : Récapitulatif des pertes de masse et énergies en ATG-ACD pour les matériaux bruts	176
Tableau V-9 : Récapitulatif des essais effectués lors du PEX3 .....	178
Tableau V-10 : Synthèse des essais du PEX3 .....	181
Tableau V-11: Caractérisation des matériaux après adsorption.....	181
Tableau V-12 : Teneurs en soufre à partir de trois différentes techniques analytiques.....	190
Tableau V-13 : Synthèse des caractérisations des formulations.....	192
Tableau A-0-1 : Résultats de Pyro GC-MS concernant les composés soufrés pour tous les RTT bruts et les matériaux formulés.....	219
Tableau A-0-2 : Résultats de Pyro GC-MS pour BCH ads 330° .....	219
Tableau A-0-3 : : Résultats de pyro GC-MS concernant les composés organiques pour les RTT et les matériaux formulés bruts et usagés.....	220

# Introduction





Le changement climatique est l'un des plus grands enjeux auxquels l'humanité aura à faire face au cours du XXI<sup>ème</sup> siècle. L'industrialisation de nos sociétés a entraîné de fortes perturbations de l'environnement dans lequel nous vivons. Si aucun changement n'est effectué, les températures atteindront des valeurs supérieures de 6 à 7°C à celles de l'ère préindustrielle [1]. La hausse du niveau des océans causée par la fonte des glaciers et la dilatation de l'eau met en péril un certain nombre de littoraux à travers la planète, avec une prévision de hausse de 26 à 82 cm [2].

Ce réchauffement climatique est dû à la quantité croissante de CO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère. Ce composé, nécessaire à la présence de vie sur Terre créant ainsi un climat viable, voit sa concentration fortement augmenter depuis l'industrialisation de nos sociétés. En effet, elle était de 280 ppm<sub>v</sub> au début du XIX<sup>ème</sup> siècle et est aujourd'hui supérieure à 415 ppm<sub>v</sub>, et ne cesse de croître rapidement [3].

La production d'énergie est responsable d'une grande partie des émissions de CO<sub>2</sub>. Brûler une énergie fossile entraîne en effet la production de CO<sub>2</sub> et d'eau. 80 % de l'énergie consommée dans le monde est d'origine fossile. Le gaz fait partie intégrante du mix énergétique mondial représentant environ 1/5 de l'énergie primaire au niveau mondial [4]. Même si cette source d'énergie émet un peu moins de CO<sub>2</sub> que le charbon ou le pétrole (facteur d'émission de CO<sub>2</sub> de 244 g<sub>CO2</sub>/kWh PCI contre 324 pour le fioul domestique et 377 pour le charbon à coke [5]), elle n'en reste pas moins une énergie fossile. Cependant, le gaz a un avantage que ne possèdent pas les autres énergies fossiles : la multiplicité de ces usages. En effet, il est utilisé pour la production d'électricité, le transport routier et également le chauffage.

Or depuis le début de l'utilisation du gaz pour la production d'énergie à la fin du XIX<sup>ème</sup>, le secteur a subi de nombreuses transformations. En effet, le gaz utilisé initialement, nommé gaz de ville, était obtenu par pyrolyse de houille. Il a été progressivement remplacé par le gaz naturel, notamment après la crise de 1929. Ce dernier est présent dans certaines roches poreuses dont il est extrait par forage pour être ensuite utilisé comme combustible. Une troisième révolution du gaz est en train de voir le jour avec le biogaz. En effet, la réduction massive des émissions de gaz à effet de serre doit passer par les énergies renouvelables. L'alternative renouvelable du gaz naturel est le biométhane issu de l'épuration du biogaz produit majoritairement à partir de la digestion anaérobie de déchets organiques. Il possède les avantages du gaz naturel à quoi se rajoutent les faibles émissions de gaz à effet de serre. D'après une étude de 2017 menée par les cabinets Quantis et ENEA, le contenu carbone du biométhane produit et injecté en France serait de 23 g<sub>CO2</sub>/kWh PCI, soit dix fois moins que pour le gaz naturel [6].

Le plus large développement du biométhane et donc du biogaz nécessite que leurs coûts de production soient relativement faibles pour concurrencer les énergies fossiles. Ce n'est hélas pas encore le cas aujourd'hui avec un prix du gaz naturel d'environ 20 €/MWh contre 100 €/MWh pour le biométhane [7]. Cependant, le coût du gaz naturel ne prend pas en compte les externalités négatives qui lui sont associées, dont les émissions de CO<sub>2</sub>. Pour réduire le prix d'achat du biométhane, il faudrait réussir à diminuer les coûts de production et notamment d'épuration. Un certain nombre de polluants sont en effet présent dans le biogaz et leur traitement est nécessaire pour l'obtention d'un biométhane de qualité. En particulier, le sulfure d'hydrogène (ou H<sub>2</sub>S) est un polluant présent dans la plupart des biogaz dans des concentrations allant de quelques ppm<sub>v</sub> à plusieurs milliers. Son épuration est nécessaire pour préserver les équipements d'une corrosion prématurée et également protéger les humains et l'environnement.

Un autre enjeu mondial actuel est l'épuisement des ressources naturelles et la gestion des déchets. En effet, la planète étant un espace fini et le taux de renouvellement des ressources naturelles pouvant être très lent, nous allons vers un épuisement progressif des ressources nécessaires au fonctionnement de l'économie actuelle. Le système de production linéaire comprend l'extraction des

ressources naturelles, la fabrication de produits, leur distribution, leur consommation et enfin leur fin de vie. Or si tous les habitants du monde vivaient comme le font les Français, 2,9 planètes seraient nécessaires [8]. Avec le développement économique de nombreux pays et l'évolution des modes de consommation, le jour du dépassement, c'est-à-dire le jour à partir duquel nous avons dépensé la totalité des ressources que la planète peut régénérer en un an, est passé de fin décembre en 1970 à début août en 2018 [9]. Cependant, depuis quelques dizaines d'années l'économie circulaire tente de se développer pour préserver des ressources naturelles. Les principes fondamentaux incluent toute la chaîne de production avec notamment l'écoconception, l'écologie industrielle et territoriale, la consommation responsable, le recyclage, etc. [10]. Trouver une voie de valorisation pour des matériaux en fin de vie permet donc d'économiser des ressources vierges. L'économie circulaire peut également s'appliquer à l'épuration du biogaz. Parmi le gisement total de déchets se trouvent les résidus de traitement thermique (RTT). Ce sont les sous-produits solides de l'incinération ou la pyrolyse de matériaux organiques. La valorisation durable des résidus de traitement thermique s'inscrit alors dans l'économie circulaire.

Aujourd'hui de nombreuses solutions existent pour l'épuration du biogaz (voir Chap. I.B) mais leur coût reste important. L'utilisation de matériaux alternatifs pour l'adsorption de polluants du biogaz pourrait permettre de réduire drastiquement les coûts d'épuration tout en valorisant un matériau destiné au stockage en centre dédié. Plusieurs études portent sur l'utilisation de résidus de traitement thermique pour l'adsorption de l' $H_2S$  présent dans le biogaz.

A l'origine de ce travail se trouve la thèse réalisée par Marta Fontseré Obis au laboratoire DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions) sur la valorisation de mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) pour l'épuration de l' $H_2S$  du biogaz [11]. Son travail a montré que les MIDND étaient des matériaux prometteurs grâce à des tests d'adsorption réalisés sur une installation de stockage des déchets non dangereux (ISDND) avec des pilotes de plusieurs tailles. La méthodologie développée à différentes échelles durant sa thèse sera appliquée sur d'autres matériaux « alternatifs » (notamment des résidus de traitement thermique).

Le premier objectif de cette thèse est donc de sélectionner plusieurs résidus de traitement thermique actuellement non valorisés et de les tester comme adsorbants pour l'élimination de l' $H_2S$ . Dans un second temps, la compréhension des mécanismes d'adsorption sera également très importante pour évaluer le potentiel de nouveaux gisements. Les matériaux sélectionnés ayant des caractéristiques physico chimiques très différentes, l'association de résidus de traitement thermique dans le but d'obtenir un adsorbant plus efficace sera étudiée. Ce projet se pose donc au carrefour des problématiques de production d'énergie renouvelable et de gestion des déchets.

L'objet d'étude de cet ouvrage est l'utilisation de résidus de traitement thermique pour l'épuration de l'H<sub>2</sub>S présent dans le biogaz.

Dans un premier temps, les enjeux liés à la production, à l'épuration et à la valorisation du biogaz sont présentés. Les techniques commerciales ainsi qu'alternatives de traitement de l'H<sub>2</sub>S sont plus particulièrement détaillées. Une étude bibliographique portant sur l'utilisation de résidus de traitement thermique est notamment effectuée. Les paramètres clés identifiés pour l'adsorption d'H<sub>2</sub>S sont alors discutés.

Dans un deuxième chapitre, les matériaux et méthodes mis en œuvre lors de la thèse sont présentés. Les résidus de traitement thermique choisis pour les essais, les prétraitements qu'ils ont subis ainsi que les formulations mises au point sont décrites. Les pilotes mis en place sur site réel et en laboratoire sont ensuite présentés. Toutes les techniques analytiques utilisées lors de ce travail sont enfin détaillées.

Le troisième chapitre porte sur l'utilisation d'une technique analytique thermique, l'ATG-ACD (analyse thermogravimétrique et analyse de calorimétrie différentielle), pour la caractérisation d'adsorbants d'H<sub>2</sub>S. La teneur en soufre des adsorbants peut ainsi être estimée de plusieurs façons en utilisant cette analyse. D'autre part, la quantité de matière organique présente dans l'adsorbant ainsi que les évolutions qu'elle subit en présence de soufre sont présentées. L'ATG-ACD sera utilisée dans la suite de l'étude pour caractériser les résidus de traitement thermique.

Lors de la quatrième partie, trois types de résidus de traitement thermique sont comparés lors d'essais d'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec un biogaz d'ISDND. Pour cela, les matériaux bruts sont d'abord caractérisés. Les tests d'adsorption avec un biogaz réel et l'analyse des résultats sont ensuite présentés. Les matériaux après adsorption sont alors caractérisés dans le but de comprendre les mécanismes d'adsorption avec chaque type de matériau.

La cinquième partie aborde les formulations réalisées à partir des matériaux bruts cités ci-dessus dans l'objectif d'obtenir des adsorbants plus efficaces. Les formulations sont testées à deux échelles ; d'abord au laboratoire avec un biogaz synthétique dans le but de faire un screening de toutes les formulations. Dans un second temps, les formulations les plus prometteuses sont testées avec un biogaz d'ISDND et un réacteur de plus grand volume durant un temps plus long. Le changement d'échelle doit permettre de valider ou non les observations faites lors des essais avec le biogaz synthétique.



# Chapitre I :

# Etude bibliographique

## I. 8B Etude bibliographique

L'objet d'étude de ce travail est l'utilisation de résidus de traitement thermique pour l'épuration de l' $H_2S$  du biogaz. Afin de positionner le contexte de ce projet et notamment en comprendre les principaux enjeux, la filière du biogaz est dans un premier temps décrite. Cette présentation comprend l'origine du biogaz et donc les moyens de production, la façon dont il est valorisé aujourd'hui et enfin quels traitements il doit subir avant sa valorisation. L'étude portant en particulier sur le traitement de l' $H_2S$ , une partie lui est consacrée, en présentant notamment les solutions actuelles et alternatives de traitement ainsi que les mécanismes d'adsorption avec un charbon actif, matériau largement utilisé pour l'épuration de l' $H_2S$ . La troisième partie de ce chapitre est une revue bibliographique sur les résidus de traitement thermique utilisés pour l'adsorption de l' $H_2S$ . Ces derniers sont séparés en deux catégories : les résidus de pyrolyse et les cendres sous foyer. Enfin, la quatrième partie synthétise les résultats observés dans la littérature et donne l'orientation de la suite de l'étude.

### A. Le biogaz : sa production, sa valorisation et son traitement

#### 1. La production de biogaz

##### *a) La dégradation anaérobie à l'origine du biogaz*

Le biogaz est un gaz produit par la dégradation biologique anaérobie de matière organique (appelée également méthanisation). La méthanisation est un ensemble de réactions qui peuvent avoir lieu naturellement dans certains milieux anaérobies tels que les rizières ou les marais. C'est d'ailleurs à partir de miasmes en provenance de zones marécageuses qu'Alessandro Volta isola le premier la molécule de méthane [12]. En effet, lors de la digestion anaérobie, la matière organique est tout d'abord dégradée en molécules de plus petite taille, qui seront ensuite minéralisées en  $CH_4$  et  $CO_2$ . Ce processus séquentiel s'effectue en quatre étapes biochimiques (hydrolyse, acidogenèse, acétogenèse et méthanogenèse) réalisées par différents groupes de micro-organismes. La digestion anaérobie repose sur un équilibre dynamique fragile du fait des exigences nutritives et des caractéristiques physiologiques très différentes des groupes de micro-organismes [13]. Aujourd'hui, elle peut se faire dans des conditions physico-chimiques adaptées pour optimiser la production de gaz.

L'objectif de la méthanisation est avant tout le traitement de déchets organiques ; cette solution évitant leur incinération ou leur stockage. Le biogaz est ainsi un sous-produit gazeux alors que le digestat correspond à la fraction résiduelle liquide ou solide récupérée. Ce dernier peut être utilisé comme amendement agricole. La méthanisation permet le développement d'une industrie locale et la production d'énergie au sein des territoires de manière délocalisée. Un autre avantage est que la production énergétique s'effectue de façon continue, contrairement à d'autres énergies renouvelables telles que le photovoltaïque ou l'éolien. Par ailleurs, le biogaz peut être utilisé pour différents usages : combustible pour chaudière ou moteur, carburant pour différents types de véhicules, utilisation domestique en remplacement du gaz naturel, etc. Cette diversité d'utilisation ainsi que sa production locale et continue lui permettront de jouer un rôle essentiel dans le nouveau mix énergétique. La filière de production et de valorisation du biogaz est illustrée par la Figure I-1.



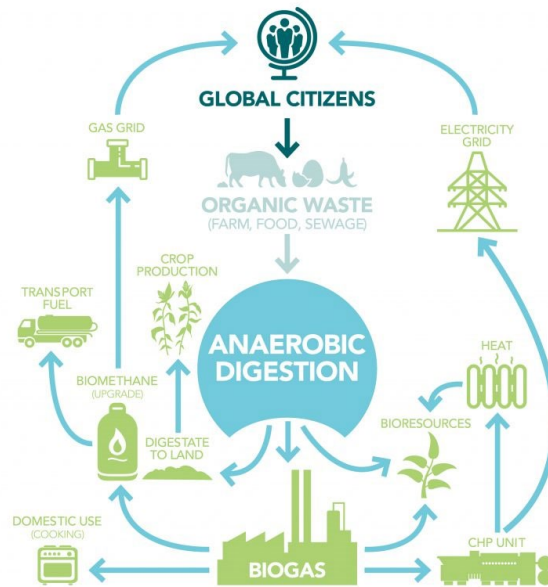
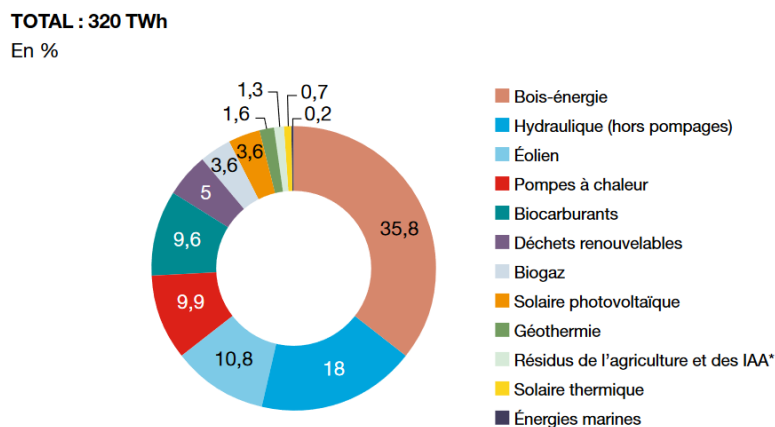


FIGURE I-1 : SCHEMA DE LA FILIERE BIOGAZ [14]

Une énergie renouvelable se définit comme une « source d'énergie d'origine naturelle dont le renouvellement est suffisamment rapide à l'échelle humaine du temps pour qu'elle puisse être considérée comme presque inépuisable » [15]. La biomasse consommée par les microorganismes pour la production de biogaz se renouvelle sur une échelle de temps relativement courte, ce qui permet de classer le biogaz comme une énergie renouvelable. Par ailleurs, la combustion contrôlée du biogaz n'augmente pas la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. En effet, le CO<sub>2</sub> du biogaz produit par l'oxydation de la matière organique appartient au cycle biogénique du carbone, c'est-à-dire le cycle court du carbone qui met en jeu la photosynthèse des plantes.

En France, le biogaz s'inscrit dans la transition énergétique et participe aux objectifs fixés par la loi de transition énergétique pour une croissance verte publiée au Journal Officiel le 18 août 2015. Cette loi fixe comme objectifs la réduction de gaz à effet de serre de 40 % entre 1990 et 2030, la réduction de la consommation énergétique primaire d'énergies fossiles de 30 % en 2030 par rapport à 2012 et l'augmentation de la part des énergies renouvelables à 23 % de la consommation finale brute d'énergie en 2020 et 32 % en 2030 [16]. En 2019, la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie primaire s'élevait à 11,7 % alors qu'elle était de 7,8 % dix ans plus tôt [17]. Comme observé sur la Figure I-2, le biogaz représentait 3,6 % de cette énergie renouvelable. Les énergies renouvelables représentaient 17,2 % de la consommation finale brute d'énergie en 2019 alors qu'elles auraient dû atteindre 21,5 % pour être en accord avec la trajectoire définie pour 2020. La France est donc en retard sur ses objectifs.



**FIGURE I-2 : PRODUCTION PRIMAIRE D'ÉNERGIES RENOUVELABLES PAR FILIERE EN FRANCE EN 2019 [17]**

*b) Le biogaz d'ISDND*

L'une des manières d'obtenir du biogaz est de capter le gaz produit lors de la décomposition des matières biodégradables au sein des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). En effet, un des modes de gestion des ordures ménagères (dont environ un tiers du contenu est fermentescible [18]) est de les stocker dans des installations dédiées. Les déchets sont entreposés dans des alvéoles fermées hermétiquement. Des microorganismes sont naturellement présents dans les intrants. Toutes les conditions sont donc réunies pour que la matière se dégrade en conditions anaérobies et forme du biogaz.

Une des caractéristiques du biogaz d'ISDND est la présence d'air dans sa composition. Du fait de la technique d'aspiration du gaz dans les alvéoles et de la gestion du réseau pour la limitation des nuisances olfactives, de l'air est présent dans le biogaz ce qui le dilue. Cela explique donc les teneurs en azote et oxygène plus élevées dans ce type de biogaz. La concentration en méthane d'un biogaz d'ISDND peut varier de 15 % durant une année, cette évolution étant notamment due aux variations de températures [19]. En ce qui concerne la concentration en H<sub>2</sub>S (voir paragraphe I.A.3.a)(2) pour plus d'informations sur ce composé), dans les ISDND, celle-ci peut atteindre plus de 10 000 ppm<sub>v</sub> dans certains cas, notamment dans des installations où des déchets contenant du plâtre ont été stockés.

Le nombre d'installations de stockage est en baisse en France depuis une vingtaine d'années passant de 399 en 2000 à 221 en 2014. Cependant, aujourd'hui, encore 29 % des ordures ménagères résiduelles terminent dans des ISDND ce qui correspond à 13,3 millions de tonnes par an [18]. Une alvéole d'ISDND produit du biogaz pendant environ trente ans après la fin de son exploitation ce qui laisse donc encore plusieurs dizaines d'années de biogaz à capter.

Jusqu'à dans les années 1990, le gaz produit dans les décharges était rejeté dans l'atmosphère. Cependant, le biogaz d'ISDND, composé majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone, a un potentiel de réchauffement global très important ; le méthane ayant un impact plus de vingt fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. En effet le pouvoir de réchauffement global du méthane est égal à 25 sur 100 ans. Ce rejet dans l'air était donc problématique du point de vue environnemental mais constituait également une perte énergétique, le biogaz ayant des propriétés intéressantes. La récupération du biogaz de décharge devint obligatoire en France en 1997.

Le biogaz d'ISDND ne devant pas être émis dans l'atmosphère, des solutions ont dû être trouvées pour l'éliminer et/ou le valoriser. La solution la plus simple consiste à le brûler dans une torchère, ce qui

permet de récupérer de la chaleur utilisée pour des besoins thermiques *in situ*, comme l'évaporation des lixiviats. D'autres moyens de valorisation seront traités dans la partie I.A.2, les voies proposées étant communes aux autres types de biogaz. D'après l'article 12 de l'arrêté du 15 février 2016, il est indiqué que le biogaz capté dans les ISDND doit être en priorité valorisé avant d'être éliminé par combustion [20]. De plus, la valorisation du biogaz d'ISDND est recommandée, l'État incitant les exploitants de sites à ne pas détruire ce gaz en torchère. En effet, la Taxe Générale sur les Activités Polluantes doit être payée par les gérants d'installations de stockage de déchets mais un dégrèvement est applicable pour les sites valorisant le biogaz à plus de 75 %. Si un rendement énergétique supérieur ou égal à 0,65 est obtenu, la taxe rapportée à la tonne de déchets est encore plus faible [21].

### *c) Le biogaz de méthanisation*

Une autre manière d'obtenir du biogaz est de placer de la matière organique dans un digesteur fermé en conditions anaérobies durant une durée adéquate se situant généralement autour de trois à quatre semaines. Plusieurs types d'intrants peuvent être utilisés : des déchets en provenance des activités agricoles (lisiers, fumiers, résidus de récoltes, etc.), des déchets de l'industrie agro-industrielle, des boues de stations d'épuration ou encore la part fermentescible des ordures ménagères. En Allemagne, le parti pris a été de développer la méthanisation de cultures dédiées telles que du maïs ou sorgho, avec des rendements énergétiques plus importants [22]. Cette stratégie est controversée en France car ces cultures énergétiques peuvent faire de la concurrence à la production alimentaire. Les cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE), telles que le seigle ou le maïs, peuvent être une alternative intéressante car elles ne créent pas de compétition d'usage et présentent des intérêts agronomiques et environnementaux.

Tous les substrats valorisés en méthanisation ne permettent pas d'obtenir la même quantité de biogaz pour une même masse d'intrants. En effet, à chaque matière est associé un potentiel méthanogène qui correspond, comme son nom l'indique, au volume de méthane qui peut être produit au maximum à partir d'une tonne de matière brute. Les substrats avec le meilleur potentiel méthanogène sont les tourteaux de colza et les céréales, d'où le problème de compétition d'usage.

Afin d'optimiser la dégradation de la matière organique dans le digesteur, plusieurs procédés sont aujourd'hui disponibles sur le marché. Ils se séparent en deux grandes catégories : la voie sèche et la voie humide, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Alors que la voie humide (moins de 15 % de matière sèche) permet une bonne homogénéisation du substrat, la méthanisation en voie sèche permet l'utilisation d'un digesteur de taille inférieure. La digestion anaérobie étant une réaction endothermique, le réacteur doit être chauffé pour assurer une bonne transformation de la matière. Trois modes de fonctionnement sont possibles selon les microorganismes mis en jeu : psychrophile entre 15 et 25°C, mésophile entre 25 et 40°C et thermophile entre 50 et 55°C. Une température plus élevée permet un temps de séjour plus court et une hygiénisation des germes pathogènes. Cependant, l'augmentation de la température de réaction entraîne une consommation énergétique relativement importante, de l'ordre de 15 à 25 % du méthane produit pour un fonctionnement en mode mésophile [23].

Selon le type d'écoulement, les digesteurs peuvent fonctionner comme des réacteurs ouverts parfaitement agités (ROPA) ou comme des réacteurs piston, pour les digesteurs fonctionnant en continu. Il est également envisageable de travailler en mode discontinu ou batch ; les digesteurs sont alors remplis puis vidés séquentiellement lorsque la production de biogaz chute. Un certain nombre de paramètres sont à maîtriser pour assurer un bon fonctionnement de l'unité de méthanisation : l'absence de dioxygène, la température, le pH et la teneur en eau.

Fin 2019, 749 méthaniseurs produisaient du biogaz en France [24]. Plus de 4 000 personnes travaillaient pour la filière biogaz en 2018, que ce soit des emplois directs ou indirects. D'ici 2030, ce

seront 17 000 à 53 000 emplois qui pourraient dépendre de cette filière, selon les scénarios envisagés [25].

La filière de méthanisation des boues de stations de traitement des eaux usées (STEU) est actuellement en développement rapide. Fin 2019, en France, 96 STEU étaient équipées d'un digesteur et 9 nouveaux projets étaient en préparation [26]. Le potentiel méthanogène des résidus issus de STEU est relativement élevé :  $250 \text{ Nm}^3_{\text{CH}_4}/\text{t}_{\text{MO}}$  pour les graisses et  $75 \text{ Nm}^3_{\text{CH}_4}/\text{t}_{\text{MO}}$  pour les boues pâteuses. De plus, le volume de boues de STEU mobilisables sur le territoire est important.

### 2. Les différentes voies de valorisation du biogaz

#### a) Valorisation sous forme de chaleur et/ou d'électricité

Le biogaz peut servir de combustible pour la production d'électricité, la plupart du temps dans des unités de cogénération pour récupérer également de la chaleur. Deux principaux types de technologies sont aujourd'hui disponibles : les moteurs à gaz et les (micro-)turbines à gaz. Les rendements électriques sont généralement de l'ordre de 40 % pour les moteurs et plus proches de 30 % pour les turbines. La production de chaleur permet de rehausser le rendement global de l'installation jusqu'à 80 % environ. Les turbines ont une puissance de l'ordre du millier de kilowatts alors que celle des micro-turbines est voisine de la dizaine de kilowatts. Les moteurs ont des puissances plus importantes, entre 100 kW et 1 MW [22].

Pour les biogaz contenant moins de 40 % de méthane, il faut favoriser les micro-turbines qui admettent des teneurs plus basses en  $\text{CH}_4$ . Il peut parfois s'avérer intéressant d'abaisser la teneur en dioxyde de carbone du biogaz lorsque que le PCI est trop faible. Un avantage des micro-turbines est leur flexibilité. En effet, comme plusieurs unités sont en parallèle, certaines peuvent être éteintes lorsque le débit du biogaz est plus faible, ce qui est plus compliqué dans le cas des moteurs qui fonctionnent de façon optimale pour leur débit nominal.

La production d'électricité à partir de biogaz en France est subventionnée par l'Etat en vue de développer l'énergie électrique renouvelable, et ce depuis 2001. A partir de 2006, le prix de rachat de l'électricité produite à partir de biogaz atteint 75 à 90 €/MWh et cette forme de valorisation devient financièrement intéressante. En 2011, l'offre est élargie et plus d'installations peuvent bénéficier d'un tarif de rachat, qui est revu à la hausse. En 2018, le tarif de base pour des installations ayant une puissance inférieure à 80 kW était de 173 €/MWh environ et de 148 €/MWh pour les installations de 500 kW, garanti pendant 20 ans [27]. Une prime allant jusqu'à 50 €/MWh peut être ajoutée à ce tarif de base lorsque les intrants sont composés d'effluents d'élevage [28]. La somme du tarif obtenue est ensuite multipliée par un coefficient d'indexation qui varie chaque année. Des obligations d'achat sont également disponibles pour les installations produisant de l'électricité à partir de matières résultant du traitement des eaux usées urbaines ou industrielles. Depuis 2016, la Commission de Régulation de l'Energie sélectionne chaque année 10 MW de projets de méthanisation en cogénération pour des compléments de rémunération. Le principe est que les producteurs de biogaz vendent directement leur électricité sur les marchés et qu'une prime vienne compenser l'écart entre les revenus tirés de cette vente et un niveau de rémunération de référence. Pour les ISDND, un dispositif de soutien à l'injection d'électricité est en place depuis juillet 2018. Celui-ci disparaîtra dès que la somme des puissances installées sera supérieure à 60 MW.

Fin 2019, 493 MW étaient installés sur le territoire pour la production électrique en ISDND et méthanisation, ce qui correspond à 738 installations [27]. La production électrique totale s'élevait alors à 2,3 TWh ce qui correspond environ à 0,5 % de la consommation française d'électricité. Les ISDND sont moins nombreuses que les installations de méthanisation (155 contre 556) mais contribuent à 54

% de la puissance totale installée [29]. La puissance électrique totale installée était en 2019 inférieure aux objectifs fixés par le plan d'action nationale en faveur des énergies renouvelables.

### *b) Injection réseau et production de carburant*

L'usage le plus récent et avec la plus grande valeur ajoutée du biogaz est sa transformation en biométhane par une épuration poussée. Le biométhane est un gaz possédant les mêmes caractéristiques que le gaz naturel et pouvant donc le remplacer pour des usages domestiques ou industriels. Une fois épuré, ce gaz peut être injecté dans le réseau de gaz naturel, sous réserve que la demande sur le territoire soit supérieure à la production pour chaque mois de l'année. Cependant, pour obtenir du biométhane, le biogaz doit subir une épuration poussée pour répondre aux normes d'injection (voir paragraphe I.A.3.b).

Les conditions d'achat du biométhane injecté dans le réseau de gaz naturel sont régulées par l'Etat par l'arrêté du 23 novembre 2011 et modifié par l'arrêté du 26 avril 2017. Pour les installations ayant une puissance supérieure ou égale à 300 kW, la priorité est donnée à l'injection par rapport à la cogénération lorsqu'elle est possible. Grâce à l'instauration d'un tarif d'achat, les producteurs sont sûrs de vendre leur biométhane à un tarif fixe pouvant aller de 45 à 125 €/MWh durant 15 ans. Le tarif de rachat dépend de la nature des intrants et de la capacité d'injection de l'installation.

Fin 2019, 123 installations injectaient du biométhane en France pour une capacité de 2,2 TWh/an [30]. Près de 60 % du parc est constitué d'installations de petite taille, inférieure à 15 GWh/an mais ne représentent que 32 % de la capacité totale installée. L'évolution est très rapide ces dernières années avec une augmentation du nombre d'installations de 63 % entre 2018 et 2019. Le biométhane produit en France en 2019 provenait à 86 % d'installations de méthanisation, 6 % d'ISDND et 8 % de STEU [30]. Les objectifs pour le développement du biométhane sont assez ambitieux avec 500 à 1 400 sites injectant dans le réseau d'ici 2030 ce qui représentera 16 % du gaz naturel consommé d'après les prévisions ADEME [6]. En 2050, c'est 73 % du gaz qui serait vert (biométhane et autres gaz renouvelables) selon le scénario de GRDF [6].

Le biométhane peut également être utilisé comme carburant pour véhicules (bio-GNV), et cela sous deux formes : comprimé ou liquéfié. Concernant la compression, elle doit s'effectuer à 250 bar, le gaz étant ensuite stocké dans des bouteilles haute pression [31]. La liquéfaction du biométhane a lieu à  $-162^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique ou à  $-120^{\circ}\text{C}$  sous 20 bar. Un avantage de la liquéfaction est la limitation du volume occupé par le carburant. En effet  $1 \text{ Nm}^3$  de biométhane à pression atmosphérique équivaut à 1,7 L de biométhane liquéfié et 4 L de biométhane comprimé à 250 bar. La filière bio-GNL carburant pourrait permettre de décarboner le transport routier des poids-lourds. Le biométhane carburant est une alternative intéressante aux carburants fossiles, du point de vue des émissions atmosphériques et de son contenu énergétique. En effet, elle permet de réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  à 5 g équivalent par km parcouru contre environ 160 g pour le diesel et l'essence. L'émission d'un certain nombre d'autres composés tels que les particules fines ou le monoxyde de carbone est également évitée. La Programmation Pluriannuelle de l'Energie indique comme objectif pour une mobilité propre 20 % de bio-GNV dans la consommation de GNV en 2023.

### 3. Contraintes de valorisation du biogaz

Le biogaz ne contient pas seulement du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  mais également d'autres composés qui peuvent s'avérer dommageables lors de l'étape de valorisation. Ces polluants doivent donc être retirés du biogaz pour éviter l'usure précoce des installations ainsi que l'émission de composés toxiques dans l'environnement. En fonction de la manière dont le biogaz est valorisé, le traitement à effectuer ne sera pas le même.

### a) Contraintes pour la production d'électricité

#### (1) Traitement de l'eau et des composés organiques volatils (COV)

Tous les biogaz sont saturés en eau, les teneurs volumiques étant directement liées à leur température (point de rosée). L'eau est ainsi considérée comme un polluant dans le biogaz car liée aux phénomènes de corrosion. L'eau liquide peut dans un premier temps être éliminée grâce à un dévésiculateur. La vapeur peut ensuite être partiellement éliminée du biogaz par condensation en refroidissant le biogaz en dessous du point de rosée. Un échangeur à 4°C permet d'abaisser l'humidité absolue du biogaz.

Les COV sont des polluants se trouvant dans le biogaz. Trois types en particulier se distinguent du fait de leur dangerosité vis-à-vis des équipements de valorisation : les composés halogénés, les composés organo-soufrés et les siloxanes. La combustion des composés halogénés (entre 0 et 150 mg/m<sup>3</sup> dans le biogaz) en présence d'eau entraîne la formation d'acides chlorhydriques ou fluorhydriques qui sont corrosifs. Pour les composés organo-soufrés, leur combustion mène à l'émission de SO<sub>2</sub> qui peut se transformer en acide sulfureux ou sulfurique en présence d'eau. L'oxydation des siloxanes entraîne la formation de dépôts cristallins de silice qui sont abrasifs et isolants. Ils représentent alors un risque pour la sécurité du procédé en isolant thermiquement et électriquement les éléments de contrôle des moteurs, les échangeurs ou encore les turbines. La teneur en siloxanes dans le biogaz se situe entre 0 et 100 mg/m<sup>3</sup> [22]. Les turbines sont particulièrement sensibles aux dépôts d'oxydes de silicium. L'utilisation de charbon actif est aujourd'hui un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des COV.

#### (2) Traitement de l'H<sub>2</sub>S

L'un des principaux polluants du biogaz est l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S). Il est produit par dégradation anaérobie de protéines contenant du soufre. Les teneurs parfois élevées en H<sub>2</sub>S dans le biogaz d'ISDND proviennent de la présence de déchets de construction contenant du gypse. En effet, le gypse est un minéral composé de sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) et d'eau. Sous certaines conditions, le gypse peut se dissoudre dans le milieu aqueux et ensuite être réduit par des bactéries utilisant les ions sulfates comme source d'oxygène pour assimiler la matière organique. Un équilibre se forme alors en fonction du pH entre les ions S<sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> et HS<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> et les molécules H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> et H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> [32]. L'H<sub>2</sub>S gazeux se caractérise par une odeur d'œuf pourri, décelable par l'homme à partir de 0,21 ppm<sub>v</sub>. L'inhalation prolongée d'H<sub>2</sub>S entraîne une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, des effets sur le système nerveux central, des troubles respiratoires et cardiaques et peut entraîner la mort [33]. L'H<sub>2</sub>S est également corrosif pour la plupart des métaux et peut alors endommager les équipements de valorisation du biogaz. L'H<sub>2</sub>S ne doit donc pas être émis dans l'atmosphère. Or cela n'est que très rarement le cas car pour être valorisé, le biogaz subit une combustion. Lors de celle-ci, l'H<sub>2</sub>S est oxydé pour former du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) qui est également toxique. C'est un polluant atmosphérique majeur, provoquant l'acidification des sols lors de pluies acides mais contribuant aussi au changement climatique. C'est pour cette raison que des normes fixent les concentrations maximales autorisées de SO<sub>2</sub> dans les fumées. L'arrêté du 15 février 2016 relatif aux ISDND indique que la quantité de SO<sub>2</sub> dans les gaz rejetés ne doit pas excéder 300 mg/Nm<sup>3</sup> pour un flux supérieur à 15 kg/h [20]. L'H<sub>2</sub>S doit donc être éliminé du biogaz pour éviter qu'il n'altère les équipements de valorisation et également pour limiter la pollution atmosphérique.

Selon le mode de production d'électricité, l'épuration de l'H<sub>2</sub>S doit être plus ou moins poussée. La technologie nécessitant le moins de traitement pour l'H<sub>2</sub>S est la turbine. Les moteurs sont plus sensibles que les turbines à l'H<sub>2</sub>S dont la concentration ne doit pas dépasser 500 ppm<sub>v</sub>, voir 50 ppm<sub>v</sub> en fonction du type [34]. Les techniques actuelles de traitement de l'H<sub>2</sub>S seront traitées dans une partie ultérieure (voir paragraphe I.B).

## b) Contraintes pour l'injection de biométhane dans le réseau et production de carburant

Les traitements nécessaires pour l'épuration du biogaz pour l'injection dans le réseau ou la production du carburant sont en partie communs avec le traitement pour la valorisation électrique. Les exigences en termes de caractérisations physico-chimiques, imposées par le fournisseur de gaz pour l'injection dans le réseau de gaz naturel ainsi que la norme applicable pour l'utilisation de bio-GNV, sont résumées dans le Tableau I-1.

TABLEAU I-1 : SPECIFICATIONS DU BIOMETHANE [31, 35]

Caractéristique	Injection biométhane	Bio-GNV – Norme 15403
Pouvoir calorifique supérieur (kWh/Nm <sup>3</sup> )	Gaz H* : 10,7 à 12,8 Gaz B** : 9,5 à 10,5	> 8,55
Point de rosée eau	< -5°C à la pression maximale de service du réseau de distribution en aval du raccordement	< T° de fonctionnement du véhicule
Teneur en soufre total (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 30	< 5
Teneur en CO <sub>2</sub> (%vol)	Gaz H : < 3,5 Gaz B : < 11,7	< 3
Teneur en O <sub>2</sub> (%vol)	Gaz H : < 0,75 Gaz B : < 3	< 3

\* Gaz H : Gaz alimentant 90 % du territoire français, en provenance de la Russie, de l'Algérie ou de la Norvège

\*\* Gaz B : Gaz utilisé uniquement dans le nord de la France, en provenance des Pays-Bas. Il présente une teneur élevée en azote ce qui diminue son pouvoir calorifique

(1) Traitement de l'eau, de l'H<sub>2</sub>S et les COV

Pour la valorisation sous forme de biométhane, l'eau doit être retirée dans sa quasi-intégralité. Pour atteindre un point de rosée plus bas, le gaz doit être comprimé. Les gouttelettes d'eau formées par condensation doivent ensuite être récupérées. Cette technique permet également d'éliminer une grande partie de l'ammoniac car ce composé est très soluble dans l'eau. L'eau peut également être adsorbée sur des tamis moléculaires ou de l'alumine.

L'H<sub>2</sub>S et les COV doivent également être éliminés du biogaz et les normes sont plus restrictives pour ce type de valorisation. En effet, comme indiqué dans le Tableau I-1, le teneur en soufre total ne doit pas excéder 30 mg/Nm<sup>3</sup> soit 20 ppm<sub>v</sub>.

(2) Epuration du CO<sub>2</sub>

La grande différence entre les traitements du biogaz pour une valorisation électrique et ceux pour une injection dans le réseau est l'épuration du dioxyde de carbone. En effet, la concentration en CO<sub>2</sub> ne doit pas dépasser 3,5 % pour une injection sur le réseau de gaz H et 11,7 % pour le gaz B (voir Tableau I-1). Plusieurs technologies sont aujourd'hui disponibles sur le marché pour épurer le CO<sub>2</sub> du biogaz. Celles-ci sont résumées dans le Tableau I-2.

L'épuration membranaire permet une séparation physique des molécules indésirables (notamment CO<sub>2</sub>) du méthane. La perméation des composés gazeux dépend de la pression appliquée (entre 8 et 19 bar) ainsi que du coefficient de diffusion des composés à travers la membrane [22]. La concentration finale en méthane peut atteindre 95 % après épuration membranaire. Les inconvénients de cette technique sont la perte de méthane dans le perméat et la mauvaise rétention par la membrane des composés traces indésirables.

Le Pressure Swing Adsorption (PSA) sépare les composants indésirables du biogaz par adsorption sur des filtres moléculaires ou des zéolithes en faisant varier la pression dans les colonnes. Plusieurs

réacteurs sont placés en parallèle et des cycles de pression leur sont appliqués alternativement. L'efficacité d'épuration varie de 95 à 98 %.

Le lavage à l'eau est une autre technique d'épuration du biogaz. Dans une tour de lavage contenant du garnissage, de l'eau circule à contrecourant avec le biogaz sous 9 bar environ. Le CO<sub>2</sub> étant bien plus soluble que le CH<sub>4</sub> dans l'eau, le flux gazeux ne contient alors presque que du méthane [36]. La concentration finale en CH<sub>4</sub> est alors supérieure à 97 %. Après le lavage, l'eau peut être régénérée en utilisant une colonne de désorption dans laquelle elle est en contact avec un gaz inerte qui volatilise le CO<sub>2</sub>. Cette solution peut s'adapter facilement à des variations de débits de biogaz.

D'autres solvants à base de glycol peuvent également être utilisés afin de réduire la dimension des installations car la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le glycol est plus élevée que dans l'eau [36]. Enfin, l'absorption du CO<sub>2</sub> peut se faire par réaction chimique avec des amines (solubilité 9 fois plus importante que dans l'eau).

Une dernière technique de séparation est la cryogénie. Le point d'ébullition du CO<sub>2</sub> est de -78°C alors que celui du méthane est de -160°C, à pression atmosphérique. En refroidissant le biogaz, il est alors possible de séparer les composants du biogaz et obtenir du méthane à haut niveau de pureté, avec une teneur finale en CH<sub>4</sub> dans le biogaz allant de 90 à 98 %. Celui-ci peut ensuite être liquéfié pour une utilisation en bio-GNL [36]. L'investissement ainsi que les coûts d'exploitation de l'épuration par cryogénie sont importants du fait du refroidissement poussé du biogaz qui requiert beaucoup d'énergie (voir Tableau I-2).

TABLEAU I-2 : CARACTERISTIQUES DES TECHNIQUES D'EPURATION DU BIOGAZ EN BIOMETHANE [34]

	Coût	Efficacité d'épuration	Dépense énergétique
<b>Membranes</b>	0,21-0,43 ct/Nm <sup>3</sup>	< 92 % CH <sub>4</sub> en une étape sinon > 96 %	Biogaz comprimé à 8-13 bar 0,22 kWh/m <sup>3</sup>
<b>PSA</b>	CAPEX important	95-98 % CH <sub>4</sub>	Réacteurs à 8 bars – dépense énergétique faible
<b>Lavage à l'eau</b>	CAPEX et OPEX élevés 0,052-0,105 €/m <sup>3</sup>	> 97 % CH <sub>4</sub>	0,4-0,5 kWh/m <sup>3</sup>
<b>Absorption avec amines</b>	CAPEX élevé - OPEX faibles	> 99 % CH <sub>4</sub>	Chaleur requise pour régénération 0,05-0,25 kWh/m <sup>3</sup>
<b>Cryogénie</b>	CAPEX et OPEX élevés	90-98 % CH <sub>4</sub>	0,5-0,8 kWh <sub>e</sub> /m <sup>3</sup> mais récupération de chaleur



## B. Epuration de l'H<sub>2</sub>S du biogaz

Comme il l'a été vu dans la partie précédente, l'H<sub>2</sub>S est un polluant qu'il faut retirer du biogaz, quel que soit son mode de valorisation. Cette problématique étant présente depuis plusieurs décennies, plusieurs techniques de traitement sont aujourd'hui disponibles à l'échelle industrielle. D'autre part, la recherche de solutions alternatives a mis en évidence plusieurs matériaux qui pourraient à l'avenir servir d'adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S.

### 1. Solutions commerciales

Il existe dans le commerce différents types de solutions pour le traitement de l'H<sub>2</sub>S. Ce polluant peut être traité directement dans le digesteur (solutions *in-situ*) ou une fois que le biogaz est produit (solutions *ex-situ*). Ces dernières peuvent être séparées en deux catégories, les solutions humides et les solutions sèches.

#### a) Solutions *in-situ*

Il est possible de désulfurer le biogaz *in-situ* (au sein du digesteur) en dosant l'air dans la phase gazeuse [37]. Les bactéries *thiobacillus*, des microorganismes autotrophes utilisant le CO<sub>2</sub> du biogaz pour couvrir leurs besoins en carbone, consomment de l'oxygène lors de l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire [38]. Cette méthode a de faibles coûts opératoires. Il faut cependant veiller à ne pas ajouter trop d'air pour ne pas dépasser la limite d'inflammabilité du biogaz dans l'air (6-12 %). Le soufre précipité est ensuite collecté dans le digestat. Cette technique ne permet toutefois pas d'éliminer la totalité de l'H<sub>2</sub>S présent [39]. La concentration d'H<sub>2</sub>S en sortie est de l'ordre de 100-300 ppm<sub>v</sub> [38].

Comme solution *in-situ*, il est également possible d'ajouter du chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) ou de l'oxyde de fer dans le digesteur, ce qui entraîne la précipitation de FeS et par conséquent évite la présence d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz. Cependant cette solution ne convient pas lorsque des teneurs faibles et constantes d'H<sub>2</sub>S sont requises en sortie [40]. La teneur en H<sub>2</sub>S peut être abaissée jusqu'à 100 ppm<sub>v</sub>. C'est une solution simple ne nécessitant qu'un réservoir pour la solution de chlorure ferrique et une pompe, le plus souvent utilisée dans les stations d'épuration des eaux usées.

#### b) Solutions *ex-situ* humides

Les solutions *ex-situ* éliminent l'H<sub>2</sub>S une fois qu'il a été produit, dans un réacteur situé en aval du digesteur. Pour les solutions humides, le biogaz est mis en contact avec un liquide qui va permettre d'absorber l'H<sub>2</sub>S. L'absorption peut être physique, chimique ou encore biologique.

Lors de l'absorption chimique, l'H<sub>2</sub>S contenu dans le biogaz, comme une partie du CO<sub>2</sub>, peut être absorbé dans une phase liquide dans des colonnes d'absorption dédiées. Le solvant utilisé peut être de l'eau mais la solubilité de l'H<sub>2</sub>S dans celle-ci n'est pas assez importante pour rendre l'opération suffisamment efficace (102 mg/L à 25°C) [19]. D'autres solvants peuvent alors être utilisés pour réduire la taille des colonnes, l'énergie nécessaire ainsi que les volumes de solvant. Ces solvants peuvent être à base de méthanol ou de glycols. De la soude peut également être utilisée, ce composé basique réagissant avec l'H<sub>2</sub>S (acide). Les ions hydroxydes peuvent réagir avec l'H<sub>2</sub>S via une colonne d'absorption à contrecourant pour former des ions hydrogénosulfures HS<sup>-</sup>.

La méthode Thiopaq utilise indirectement des microorganismes pour l'épuration du biogaz. Elle consiste à traiter le gaz riche en H<sub>2</sub>S à partir d'une solution alcaline pulvérisée à contrecourant du biogaz dans une colonne à garnissage [41]. Le liquide saturé en HS<sup>-</sup> est régénéré par une méthode biologique. Il est envoyé vers un second réacteur contenant des bactéries autotrophes qui oxydent le sulfure en soufre élémentaire. Le réacteur est alimenté en oxygène. Une fois la solution régénérée, elle est envoyée de nouveau vers la colonne d'absorption d'H<sub>2</sub>S. Une partie du liquide est pompée vers

un décanteur qui permet de récupérer des boues soufrées concentrées à 10-15 %m. L'efficacité de cette méthode est supérieure à 99 %.

Il est également possible de désulfurer le biogaz à partir de microorganismes placés dans des réacteurs tels que des biofiltres. Ce sont des colonnes à garnissage dans lesquelles le biogaz et le liquide circulent à contrecourant. Le liquide est constitué de bactéries oxydant le soufre de type *Thiobacillus*, *Sulfobus*, *Thermothrix*, etc. Il est régulièrement renouvelé afin d'éviter une concentration en soufre trop élevée et qui pourrait abaisser le pH menant à la production d' $H_2SO_4$ . Le rendement épuratoire est de 95 à 99 % en fonction de la teneur initiale mais une épuration fine à moins d'une dizaine de ppm<sub>v</sub> est difficilement atteignable [42]. Le principal problème de cette technique est que pour la bonne croissance des bactéries, le débit et la concentration en  $H_2S$  doivent être stables au cours du temps. Des variations importantes de l'un de ces deux paramètres peuvent détruire la population bactérienne et arrêter complètement l'épuration de l' $H_2S$ . Un suivi fréquent de la population bactérienne est alors nécessaire. De plus, l'ajout d'oxygène est nécessaire pour que la réaction biologique ait lieu, diluant ainsi un peu plus la concentration en  $CH_4$ , notamment si de l'air est utilisé.

### c) Solutions ex-situ sèches

L'adsorption est le processus mis en jeu dans les solutions sèches. C'est un phénomène de surface exothermique qui permet la rétention de composés contenus dans un liquide ou un gaz à la surface d'un solide. Grâce à sa porosité, un adsorbant possède une surface de contact importante à l'intérieur de ses pores. L'adsorption peut être séparée en deux types en fonction de la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Le premier type d'adsorption est l'adsorption physique. Elle a lieu grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [43]. Ce processus est réversible car il ne modifie pas la structure des molécules. Les adsorbants traditionnels ont des surfaces spécifiques importantes, généralement supérieures à 600 m<sup>2</sup>/g et pouvant atteindre plusieurs milliers de m<sup>2</sup>/g [43]. La porosité d'un adsorbant peut être séparée en différents types selon la taille des pores : les micropores ont une taille inférieure à 2 nm, les mésopores entre 2 et 50 nm et enfin les macropores sont supérieurs à 50 nm. Le second type d'adsorption est l'adsorption chimique. Elle est possible grâce à des réactions chimiques qui entraînent la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. La formation des nouvelles structures chimiques rend ce processus souvent irréversible. Les énergies mises en jeu sont bien plus importantes lors de la chimisorption, de l'ordre de 80 à 800 kJ/mol contre 30 à 40 kJ/mol pour la physisorption [19].

Une des familles d'adsorbants les plus utilisées dans l'industrie est celle des charbons actifs (CA). Ils sont obtenus par la carbonisation puis l'activation de matériaux carbonés de type bois, charbon ou encore noix de coco. Ils sont composés de micro cristallites de graphite. Une activation fine permet d'obtenir des pores de la taille souhaitée pour une adsorption ciblée. Les charbons actifs peuvent se trouver sous la forme de poudre ou être mis en forme lors de leur utilisation dans des lits fixes, sous la forme de grains ou de bâtonnets extrudés. La surface spécifique des charbons varie de 2 à 80 m<sup>2</sup>/g alors qu'elle est de 500 à 2 000 m<sup>2</sup>/g pour ceux activés [44]. Les charbons actifs sont non sélectifs et adsorbent une plus grande variété de composants (par exemple la quasi-totalité des COV du biogaz). Pour améliorer les performances du charbon pour le traitement de l' $H_2S$ , celui-ci peut être imprégné avec de l'iodure de potassium ou de l'hydroxyde de potassium. Des réactions chimiques peuvent alors avoir lieu entre l'imprégnant et l' $H_2S$ . La capacité d'adsorption du charbon actif peut aller de 100 à 600 mg d' $H_2S$  par gramme de matériau lorsqu'il a été imprégné. En pratique, le taux de charge réellement atteint par les médias filtrants dépend de plusieurs facteurs (qualité et débit du biogaz, température, humidité relative du biogaz, taux d'oxygène dans le gaz, etc.). Après utilisation, le charbon actif utilisé pour de l'adsorption physique peut être partiellement régénéré thermiquement.

Très peu de maintenance est nécessaire pour ce procédé, hormis lors du renouvellement de matériau. Son coût d'exploitation est directement lié à la quantité d'H<sub>2</sub>S à traiter. Une quantité d'oxygène minimale est nécessaire pour la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S sur le charbon actif imprégné (CAI) (voir paragraphe I.B.2).

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins formés par des enchainements de molécules de SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> qui peuvent également servir d'adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S. Ils forment des réseaux cristallins réguliers contenant des pores uniformes dans lesquels des molécules étrangères peuvent se placer [43]. Les zéolithes sont très sensibles à l'humidité et il faut sécher le gaz avant l'épuration de l'H<sub>2</sub>S avec cette technique.

Les oxydes et hydroxydes métalliques (de fer, zinc ou encore manganèse) sont d'autres types d'adsorbants utilisés. Ils peuvent réagir avec l'H<sub>2</sub>S pour former des sulfures. La réaction est endothermique et la température optimale prescrite se situe entre 25 et 50°C [42]. Le lit d'adsorbants est régénéré par circulation d'air lorsqu'il est saturé. Deux réacteurs sont généralement placés en parallèle. La régénération est cependant très exothermique et peut mener à l'auto-inflammation des réactifs. Des concentrations d'H<sub>2</sub>S allant jusqu'à 5 000 ppm<sub>v</sub> peuvent être traités avec cette technique, en ayant une teneur en sortie inférieure à 1 ppm<sub>v</sub> [42]. Son coût d'investissement est relativement faible mais les coûts d'exploitation, directement liés à la quantité d'H<sub>2</sub>S à traiter, peuvent être élevés.

Le Tableau I-3 récapitule les caractéristiques des principales techniques de désulfuration vues précédemment. La comparaison des diverses techniques d'épuration d'H<sub>2</sub>S révèle qu'il n'y a pas de solution universelle qui s'appliquerait à tous les biogaz chargés en H<sub>2</sub>S. En fonction de la concentration initiale en H<sub>2</sub>S et de sa variabilité, de la teneur maximale désirée en sortie et de l'espace disponible sur place pour la solution de traitement, la technique d'épuration optimale ne sera pas la même. Il faut également noter que toutes ces techniques ont des coûts relativement importants.

**TABLEAU I-3 : RECAPITULATIF TECHNIQUES D'EPURATION H<sub>2</sub>S [38] [34]**

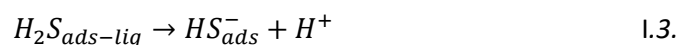
	<b>Coût</b>	<b>Efficacité d'épuration</b>	<b>Dépense énergétique</b>	<b>Autres</b>
<b>Solutions in-situ</b>	CAPEX faible – OPEX faibles pour dosage air et élevé pour injection de FeCl <sub>3</sub>	Dosage air : [H <sub>2</sub> S] = 100-300 ppm <sub>v</sub> FeCl <sub>3</sub> : [H <sub>2</sub> S] = 100-150 ppm <sub>v</sub>	Faible	Technologie compacte, dosage compliqué
<b>Biofiltre</b>	CAPEX modéré - OPEX faibles	95 à 99 %	Faible	Peu flexible – Suivi quotidien
<b>Thiopaq</b>	CAPEX important - OPEX faibles	> 99 %		Peu flexible
<b>Absorption à l'eau</b>	OPEX importants	[H <sub>2</sub> S] < 15 ppm <sub>v</sub>	Pression élevée	CO <sub>2</sub> épuré
<b>Adsorption avec CA/CAI</b>	CAPEX faible - OPEX importants	[H <sub>2</sub> S] < 3 ppm <sub>v</sub>	Régénération à 450°C	Technologie compacte et flexible
<b>Adsorption sur oxydes ferriques (OF)</b>	CAPEX faible – OPEX importants	> 99 %		Technologie compacte et flexible

## 2. Mécanismes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec un charbon actif imprégné

L'adsorption est donc une technique utilisée couramment pour l'élimination de l'H<sub>2</sub>S du biogaz. De nombreux articles traitant de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S du biogaz avec des charbons actifs ont été publiés et tentent d'expliquer les mécanismes ayant lieu entre le gaz et la phase solide [45–54]. A partir de ces lectures, une synthèse a été effectuée pour expliquer l'adsorption d'H<sub>2</sub>S par du charbon actif. Pour cela, il est considéré qu'une certaine quantité de CAI est placée dans un récipient hermétique, généralement cylindrique et qu'un biogaz pollué par de l'H<sub>2</sub>S et contenant également une faible quantité d'oxygène circule à travers le lit d'adsorbant dans un sens défini. Le solide peut être disposé sous forme de pellets ou de granulés pour faciliter sa manutention. Ce mécanisme mélange physi- et chimisorption. Il peut se décliner sous différentes formes en fonction de la nature de l'adsorbant.

Dans un premier temps, quand le biogaz est mis en contact avec l'adsorbant, les molécules d'H<sub>2</sub>S sont captées à la surface du média grâce à la physisorption, c'est-à-dire du fait d'interactions électrostatiques de polarisation (éq. 1.1. et schéma c) sur la Figure I-3). Plus la porosité sera grande, plus un nombre important de molécules pourra être retenu [45]. C'est pour cela que les matériaux avec une surface spécifique élevée peuvent potentiellement être de bons adsorbants. Concernant la porosité, la communauté scientifique émet plusieurs avis différents sur la taille optimale des pores pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Il a été montré qu'un nombre important de micropores avec un diamètre inférieur à 0,5 nm favorisait la physisorption de l'H<sub>2</sub>S [46]. Une autre étude indique que l'H<sub>2</sub>S est catalysé plus facilement en soufre élémentaire dans les mésopores [47]. Du fait de sa grande surface spécifique (supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g), le charbon actif est un matériau efficace pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S [48]. Les pores du charbon sont généralement inférieurs à 30 Å et l'hétérogénéité dans la taille des pores ont un impact sur l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S [49].

Les matériaux utilisés généralement pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S contiennent de l'eau dans leur porosité. Ce composant est en fait nécessaire à la formation d'un film aqueux à la surface de l'adsorbant. Cette eau peut également provenir du biogaz, souvent humide. Dans le film aqueux, les molécules d'H<sub>2</sub>S fixées à la surface de l'adsorbant peuvent se dissoudre sous leur forme ionique HS<sup>-</sup> (éq. 1.2.- 1.3. et schéma d) sur la Figure I-3). Cette dissociation est favorisée par un pH basique [50]. En effet, au vu du diagramme de prédominance de l'H<sub>2</sub>S, le pH doit se situer entre 7,2 et 12,9 (les constantes de dissociation de l'acide faible) afin d'obtenir les ions HS<sup>-</sup> [54]. Cependant, la dissociation de l'H<sub>2</sub>S mène à la production d'ions hydroxyde, acidifiant ainsi la surface. C'est pour cette raison que le CA peut être imprégnant avec un agent basique



D'autre part, le biogaz contient également de l'oxygène, présent naturellement dans le biogaz d'ISDND ou ajouté spécifiquement dans un biogaz provenant d'un réacteur de méthanisation. Ces molécules transférées du flux principal diffusent à l'intérieur des pores du média solide et se divisent pour former de l'oxygène dissocié adsorbé O\* (éq. 1.4.- 1.6.) [51].





Les espèces mentionnées précédemment ( $H_2S$  et  $O_2$ ) adsorbées sur des sites libres du solide peuvent ensuite réagir ensemble, entraînant la formation de soufre élémentaire et d'ions hydroxyde (éq. 1.7. et schéma e) sur la Figure I-3). Le soufre élémentaire se trouve sous la forme de microcristaux (voir schéma f) sur la Figure I-3). Il est supposé que le soufre puisse ensuite migrer des sites actifs vers les micropores du charbon, où il est stocké [50]. Cela permet de laisser la surface libre et la possibilité aux nouvelles molécules d' $H_2S$  d'être adsorbées en surface. Par ailleurs, en fonction de la stœchiométrie, lorsque l'oxygène est en excès, les radicaux d'oxygène et les ions  $HS^-$  peuvent former du dioxyde de soufre (éq. 1.8.). Si le  $SO_2$  est oxydé, de l'acide sulfurique peut être obtenu (éq. 1.9.) [55].

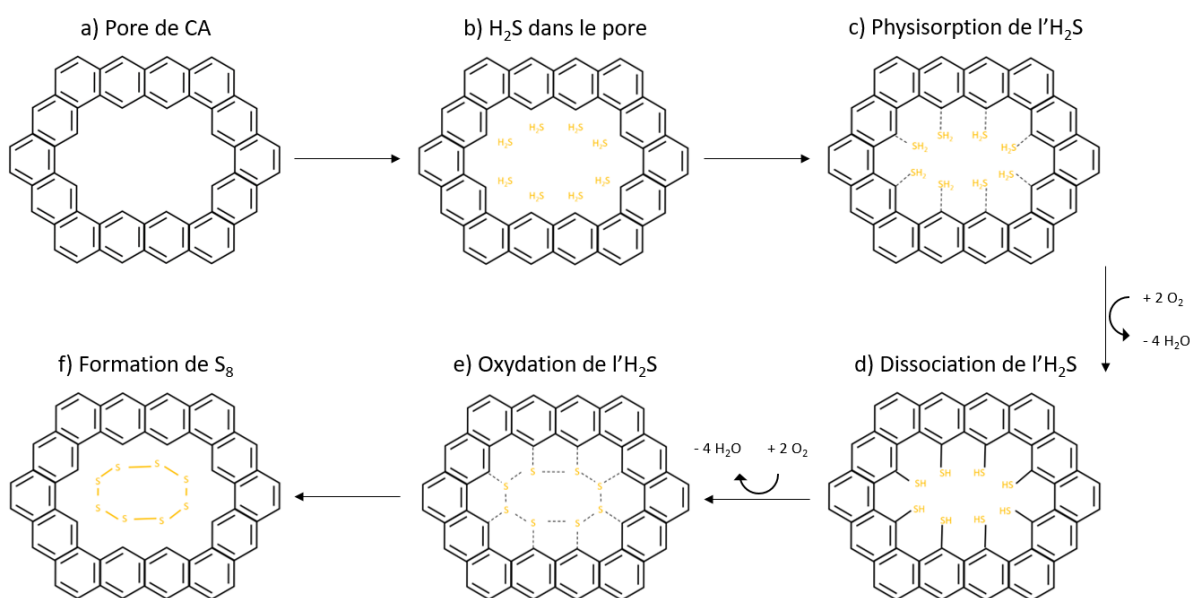
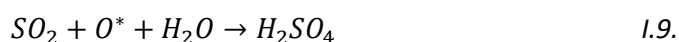
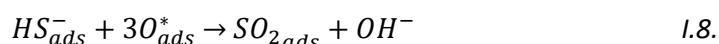
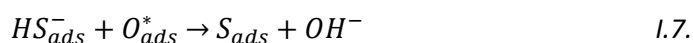
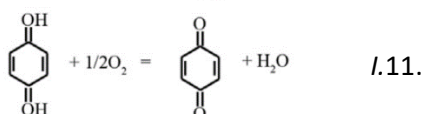
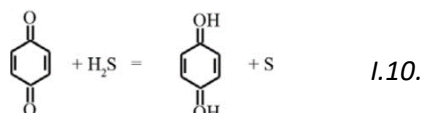


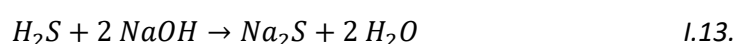
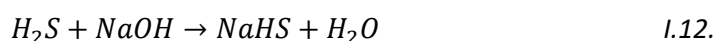
FIGURE I-3 : SCHEMA D'ADSORPTION D' $H_2S$  DANS UN PORE DE CA - ADAPTE D'APRES [56]

S'il n'y a pas d'oxygène dans la matrice gazeuse, le groupe fonctionnel benzoquinone peut jouer un rôle important dans l'oxydation catalytique de l' $H_2S$  avec des adsorbants carbonés [47]. Il oxyde l' $H_2S$  en soufre élémentaire (éq. 1.10.) et est lui-même réduit en hydroxyle phénolique. La benzoquinone peut être régénérée sous atmosphère oxydante (éq. 1.11.).



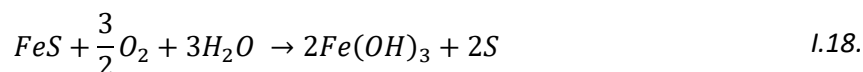
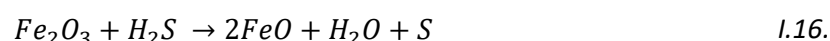
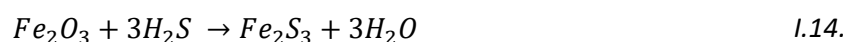
Bien que le charbon actif soit un adsorbant attractif pour l'élimination de l' $H_2S$  du fait de son coût relativement faible, sa capacité d'adsorption n'est pas toujours assez élevée pour obtenir la

concentration de sortie attendue sur un temps suffisamment long. L'imprégnation du charbon, en particulier avec des bases telles que NaOH ou KOH, semble être une bonne manière d'améliorer l'élimination de l'H<sub>2</sub>S [50]. Quand une base est présente dans le média, par imprégnation, l'adsorption chimique peut avoir lieu : le composé basique imprégné sur le charbon actif réagit avec l'H<sub>2</sub>S du biogaz comme le montrent les équations I.12. et I.13. [52]. L'imprégnation augmente le temps de percée du matériau (c'est-à-dire le temps à partir duquel de l'H<sub>2</sub>S est mesuré en sortie de réacteur), particulièrement en présence d'oxygène [53]. La capacité d'adsorption peut être multipliée par trois grâce à l'imprégnation, bien que la surface spécifique et le volume microporeux soient légèrement réduits. En effet, la physisorption est en compétition avec la chimisorption après imprégnation des charbons [51]. L'oxygène peut régénérer l'imprégnant et allonger la durée de la chimisorption. Ce type d'effet catalytique peut également fonctionner avec de l'oxyde de calcium, qui augmente le pH et réagit avec l'H<sub>2</sub>S pour former des sulfures [50].



L'adsorption du sulfure d'hydrogène peut s'arrêter pour plusieurs raisons. La diminution du taux de rétention peut être due à la formation d'acide sulfurique qui entraîne alors une diminution du pH de l'adsorbant, ce qui rend impossible la dissociation de l'H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup> [48, 55]. Avec un adsorbant imprégné, la réaction se termine lorsque toutes les espèces basiques ont été consommées, sans avoir pu être régénérées. Comme évoqué précédemment, le soufre élémentaire formé durant la chimisorption est stocké dans les pores. Au fur et à mesure de l'adsorption, la surface spécifique et le volume poreux diminuent du fait du dépôt de soufre [57]. Avec une surface de réaction plus faible, la physisorption a plus de mal à se faire. Les molécules de soufre formées se déposent dans les pores et peuvent bloquer l'accès de ces pores aux molécules d'H<sub>2</sub>S suivantes et ainsi réduire la capacité d'adsorption [58].

Au-delà de l'imprégnation, il existe un autre moyen d'améliorer la capacité d'adsorption d'un adsorbant. En effet, les réactions de dissociation et d'oxydation peuvent être catalysées par la présence d'oxydes métalliques dans le solide (éq. I.14.-I.15.). Dans un premier temps, des sulfures métalliques (sulfure ferrique pris ici en exemple) sont formés [59]. Ils sont ensuite oxydés par l'oxygène présent pour former du soufre élémentaire et régénérer les oxydes métalliques. Les sulfures métalliques peuvent également être davantage oxydés avec des espèces organiques ou inorganiques oxygénées, entraînant la formation de sulfates métalliques [59]. De plus, en réagissant directement avec l'H<sub>2</sub>S, les oxydes métalliques peuvent jouer le rôle d'agent oxydant (éq. I.16.-I.18.). Avec des sites catalytiques, la formation de SO<sub>2</sub> est aussi possible. Il est thermodynamiquement moins faisable d'obtenir des polymères de soufre avec de petits pores homogènes que du dioxyde de soufre (par oxydation des radicaux sulfurés), pouvant ensuite réagir avec l'oxygène pour former de l'acide sulfurique [50].



Les mécanismes d'adsorption de l' $H_2S$  sont donc une combinaison de plusieurs facteurs. Les éléments clés d'un bon adsorbant pour l'élimination de l' $H_2S$  sont sa nature basique, une porosité développée, sa teneur en eau et la présence d'oxydes métalliques. Le biogaz doit également posséder des caractéristiques spécifiques pour l'optimisation de l'adsorption, en contenant suffisamment d'eau et d'oxygène. L'absence d'un de ces paramètres peut réduire drastiquement la capacité d'épuration du matériau.

### 3. Solutions alternatives pour l'adsorption d' $H_2S$

Bien que ce soit un adsorbant efficace pour l'épuration de l' $H_2S$ , le CAI a un coût relativement important, au détriment de la rentabilité de la filière du biogaz. De plus, l'utilisation de CAI nécessite l'exploitation de ressources vierges et ensuite leur élimination. Dans la littérature, plusieurs matériaux ont été testés comme adsorbants alternatifs pour l'épuration d' $H_2S$ . Les résidus de traitement thermiques ont notamment été largement utilisés. Ces matériaux faisant l'objet de la thèse, une partie entière leur sera consacrée ultérieurement (voir paragraphe I.C). Les matériaux alternatifs évoqués ici sont principalement des déchets de l'industrie qui n'ont pas forcément de voie de valorisation.

#### a) Déchets industriels riches en fer

Il a été vu précédemment que les oxydes ferriques pouvaient être utilisés comme adsorbants pour l' $H_2S$ . Plutôt que d'utiliser des matériaux neufs, il est possible de trouver des sous-produits industriels ou des déchets qui contiennent du fer en grande quantité et qui peuvent potentiellement être utilisés comme adsorbants.

Dans leur étude, Cherosky et Li [60] ont utilisé des **éponges ferriques** comme adsorbants pour  $H_2S$ . Ce sont des matériaux supports biosourcés poreux, imprégnés avec une solution contenant des oxydes ou hydroxydes ferriques. Les auteurs ont montré que le support devait rester humide pour que les oxydes/hydroxydes soient hydratés. Il devait avoir également une surface spécifique assez élevée pour permettre aux oxydes de fer de s'y déposer. Dans l'étude citée, les meilleurs matériaux supports étaient des déchets verts méthanisés humidifiés à 25 %m qui ont capturé près de 90 % de l' $H_2S$  après 350 min.

Des scories, sous-produits issus de la fusion de minerais métalliques ou de l'affinage de métaux, ont également été utilisées comme adsorbants pour  $H_2S$ . Parmi eux se trouvent des **laitiers sidérurgiques issus de four de conversion à oxygène** (laitiers BOF pour Basic Oxygen Furnace) [61], des **scories d'aciers carbonatées** [62] et des **scories de sidérurgie** [63], testés lors d'essais en batch ou en continu. Les scories contiennent principalement des carbonates de calcium, de la chaux et des composés ferriques. Ce sont des matériaux peu poreux. La capture de l' $H_2S$  s'effectue grâce à la présence des oxydes ferriques qui permettent une sulfuration du fer. Celle-ci résulte de la réaction entre des ions fer et des ions sulfures. Lors d'un essai en batch de 6 h dans un lit fixe, les laitiers BOF ont retenu 119,5  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$  en réduisant la concentration d' $H_2S$  de 20 à 12 % [61]. Dans leur étude, Asaoka *et al.* ont obtenu une capacité d'adsorption de 7,5  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$  avec des laitiers sidérurgiques en suspension lors d'essais en batch [62].

Bergesen et Haarstad ont étudié l'utilisation de **déchets de production de laine minérale** [64]. Ces matériaux sont acides (pH 5) et humides avec une faible surface spécifique. Ils contiennent 23 à 46 % de fer. Le matériau a adsorbé 20  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$  à partir d'un biogaz contenant 4500 ppm<sub>v</sub> d' $H_2S$  après 80 jours d'essai. Le fer est responsable de 95 % de l'élimination de l' $H_2S$ , par la production de sulfures métalliques, qui n'est possible qu'en présence d'eau.

Plusieurs études portent sur l'utilisation de **boues/roches rouges** pour l'épuration de l' $H_2S$ . La boue rouge est un déchet basique provenant de l'extraction d'alumine à partir de bauxite. L'aluminate de

sodium est extrait du minerai de bauxite à l'aide d'une solution de NaOH laissant une boue rouge. Ses composants principaux sont  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30-60 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-20 %),  $\text{SiO}_2$  (3-50 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (2-10 %),  $\text{CaO}$  (2-8 %) et  $\text{TiO}_2$  (traces-10 %) [65]. Pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ , le matériau a été utilisé sous forme de boue [65] ou sous sa forme sèche [66]. Selon les cas, la porosité évolue de 32 à 546  $\text{m}^2/\text{g}$ . Pour la boue rouge, les tests d'adsorption en batch ont montré que c'était principalement les oxydes ferriques qui réagissaient avec l' $\text{H}_2\text{S}$  pour former des sulfures de fer, ce qui se traduit par un changement de couleur du matériau du rouge au noir. La capacité d'adsorption en fin d'essai était de 3,7  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ , avec un taux de rétention final de 95 %. Le temps de séjour dans le réacteur était toutefois très long, égal à 2,5 h. Les particules les plus fines avaient alors la meilleure capacité d'adsorption. Un meilleur résultat a ensuite été obtenu avec un échantillon de roche rouge calciné à 1000°C. Cela s'explique par la création de micropores lors la combustion des espèces volatiles. Les auteurs ont tenté de régénérer le matériau et la saturation était étonnamment moins rapide après régénération. Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure accessibilité d'espèces oxydantes après régénération.

### b) Autres déchets industriels

Hormis les sous-produits industriels contenant des teneurs élevées en fer, d'autres déchets en provenance de l'industrie ont été utilisés comme adsorbants.

Des **particules de caoutchouc fin** obtenues à partir de pneus usagés ont été utilisées pour le traitement de l' $\text{H}_2\text{S}$  [67]. Le matériau est non poreux et riche en carbone. La concentration en zinc dans l'adsorbant a eu un impact sur l'élimination de l' $\text{H}_2\text{S}$  mais la capacité d'adsorption finale était très faible (0,12  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ ). La percée a lieu au bout de 0,5 h. Il apparaît que la présence d'eau a eu un impact important sur l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ , tout comme la présence de noir de carbone qui semble améliorer l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  du fait de la présence de groupes fonctionnels.

Awe *et al.* ont pour leur part testé des solides à base de **carbonates de calcium**, provenant de sites de production de carbonate et bicarbonate de sodium [68]. Ce sont des matériaux denses, secs et peu poreux qui n'ont pas de voie de valorisation. Avec de l'air, les matériaux étaient réactifs du fait de la disponibilité des espèces basiques pour la neutralisation des espèces soufrées et grâce à l'activité catalytique des différents métaux présents. La capacité d'adsorption finale a atteint environ 22  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ . Mais avec du biogaz et sans oxygène, ces solides avaient une réactivité plus faible car il n'y avait pas de réactions d'oxydation (capacité d'adsorption égale à 4  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ ).

Dans leur étude, Ren *et al.* ont travaillé sur l'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec des boues riches en aluminium déshydratées en provenance d'une STEU française [69]. C'est un matériau contenant de la microporosité du fait de l'ajout de CA lors du traitement des eaux. Après 700 h, avec 1 g de boue et un débit de 5 L/h, la boue a retenu 374  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ . Cette excellente capacité d'adsorption pour un matériau alternatif a été obtenue, selon les auteurs, grâce à la porosité relativement élevée formée de micropores qui peuvent être les lieux de chimisorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ . Les métaux présents (Al, Ca, Mg et Fe) ont également pu favoriser l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ .

### c) Matériaux « naturels »

Certaines études portent sur l'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec des matériaux naturels, c'est-à-dire qui ne proviennent pas d'un processus industriel.

La **latérite** est une roche rouge riche en hydroxydes de fer ou d'aluminium. Elle provient de l'altération superficielle des roches silicatées ou carbonatées sous l'action d'agents atmosphériques. La latérite a été utilisée comme adsorbant pour  $\text{H}_2\text{S}$  et le taux de rétention est resté supérieur à 60 % durant les 910 premiers litres de biogaz passés [70]. Les auteurs indiquent que la latérite peut être utilisée durant plus de 25 jours, avec un volume quotidien de biogaz de 400 L. La porosité a diminué après adsorption.



Pour le complexe formé entre l' $\text{H}_2\text{S}$  et le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'énergie d'adsorption inférieure à 50 kcal/mol correspondait à une adsorption physique.

Un matériau assez similaire à la latérite nommé **sol rouge** (à ne pas confondre avec la roche rouge provenant d'un procédé d'extraction d'aluminium ou de fer) se trouvant dans les climats tempérés et humides a été utilisé comme adsorbant pour l' $\text{H}_2\text{S}$  [71]. Sa couleur est due à la présence d'oxydes ferriques (14-15 % de fer et 5-6 % d'aluminium dans les sols étudiés). Pour réduire les pertes de charge dans le réacteur, le sol rouge a été mélangé avec des paillis de sucre de canne. La capacité d'adsorption finale était de  $20 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{sol rouge}}$ . Il semble que l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  dépende de la minéralogie et non simplement de la teneur en fer. Étonnamment, le sol rouge était plus efficace après plusieurs régénérations sous air. Bien que ce matériau n'atteigne pas des performances aussi élevées qu'un charbon actif commercial, les auteurs ont envisagé son utilisation pour un traitement secondaire du biogaz, par exemple après un traitement biologique.

Du **compost** obtenu à partir de déchets organiques ou de fumier a été testé comme adsorbant [72]. Lors de tests en batch, les matériaux avaient respectivement capté 3,6 et 1,8  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ . Dans sa thèse, Zicari a travaillé sur l'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec du compost produit à partir de fumier [73]. Le taux de rétention s'élevait à 80 % environ et la capacité d'adsorption finale était de 67-72  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ . Il est difficile de dire si l' $\text{H}_2\text{S}$  a été éliminé grâce à un phénomène physique, chimique ou biologique mais la variabilité dans l'efficacité d'épuration et la chute de pH suggèrerait, selon l'auteur, plutôt un mécanisme biologique.

De la **kaolinite** provenant de kaolin a été testée comme adsorbant pour l' $\text{H}_2\text{S}$  [74]. C'est une espèce minérale composée de silicate d'aluminium. Le matériau a été calciné à  $550^\circ\text{C}$  durant 12h. Le pH était alors acide. La capacité d'adsorption de ce matériau était de  $0,087 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{matériau}}$ , ce qui est bien trop faible pour considérer le kaolin comme un adsorbant pour l' $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4. Matériaux alternatifs formulés

La formulation consiste à mélanger plusieurs matériaux afin d'obtenir un nouvel adsorbant afin d'améliorer la capacité d'adsorption d'au moins un des matériaux. Dans la littérature, plusieurs exemples de formulations à partir d'un matériau alternatif et de charbon actif ont été présentés. Les résultats de ces essais sont résumés ici.

Les déchets de carbonate de calcium (appelés CCW) étudiés par Awe *et al.* ont été mélangés avec du charbon actif dans différentes proportions [68]. Les capacités épuratoires étaient ainsi fortement améliorées en comparaison avec les matériaux seuls. Cela peut s'expliquer par la combinaison des propriétés physico-chimiques des différents matériaux. En effet, les CCW sont très basiques ce qui permet la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$ , provoquant l'accumulation d'espèces soufrées dissoutes dans le réacteur. La présence complémentaire de CA entraîne la fixation de ces espèces soufrées par adsorption à sa surface. Les mélanges CA:CCW avec des ratios massiques 3:1 et 2:1 montraient de meilleurs résultats épuratoires que le CA seul. L'utilisation de CCW permettrait donc de réduire les coûts d'épuration de l' $\text{H}_2\text{S}$  car c'est un matériau bien moins cher que le CA, pour un déchet dont la production annuelle s'élève à 60 millions de tonnes annuelles.

Une autre étude porte sur la formulation d'adsorbants pour l' $\text{H}_2\text{S}$  à partir de boue d'épuration et de CA (avec des ratios massiques 9:1 et 7:3) qui sont ensuite pyrolysés à 600, 800 ou  $950^\circ\text{C}$  [75]. La première conclusion est que la température de pyrolyse a une forte influence sur les capacités épuratoires des matériaux avec des temps de percée et des capacités d'adsorption finales bien supérieures à  $950^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, à 600 et  $800^\circ\text{C}$ , les mélanges contenant 10 % et 30 % de CA sont plus efficaces que la boue seule, mais un peu moins que le CA seul. La différence entre les formulations à 10 et à 30 % de CA est faible. Les auteurs ont calculé les capacités d'adsorption hypothétiques en

supposant que seul un mélange physique avait lieu et en prenant en compte la contribution de chaque matériau. Ces valeurs hypothétiques sont inférieures aux valeurs mesurées ce qui prouve l'effet synergique du mélange, qui décroît cependant avec l'augmentation de la concentration en CA. Lors des formulations, les surfaces spécifiques mesurées sont cependant inférieures aux valeurs théoriques, ce qui laisse penser que ce n'est pas la porosité qui régit seule l'adsorption de l' $H_2S$  dans ce cas-ci.

La formulation et la pyrolyse de boue d'épuration avec du CA ont également été étudiées par Sioukri *et al.* [76]. Les auteurs ont observé un effet synergique sur les mécanismes d'adsorption de l' $H_2S$ , en calculant les capacités d'adsorption théoriques (mélanges physiques seulement). La capacité d'adsorption passe ainsi de 30 à 80  $mg_{H_2S}/g_{MS}$  pour le mélange boue d'épuration/CA. La présence de centres catalytiques dispersés dans la matrice solide favorise donc l'adsorption de l' $H_2S$  en soufre élémentaire qui va ensuite être stocké dans les micropores. Pour les mélanges, les surfaces spécifiques sont encore importantes en fin d'essai, alors que c'était l'absence de porosité qui provoquait l'arrêt de l'adsorption pour les boues seules. Il est alors probable que certains pores soient bloqués par le dépôt de soufre à l'entrée des pores.

### C. Utilisation de résidus de traitement thermique pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S

La gestion des déchets est un enjeu actuel d'envergure. En effet, en France en 2018, les collectivités en ont récolté l'équivalent de 568 kg de déchets ménagers et assimilés par habitant [18]. 31 % des déchets collectés ont ensuite été incinérés. Traiter thermiquement les déchets peut être un moyen de les éliminer, en produisant également de l'énergie de façon renouvelable. Le traitement thermique mène à la production de résidus solides, la plupart du temps minéraux. Ces derniers doivent ensuite être valorisés ou stockés en centres dédiés. Malheureusement, du fait du faible coût lié à l'enfouissement des déchets, cette solution est la plus utilisée. Dans cette partie, l'attention sera portée sur deux types de résidus de traitement thermiques (RTT) : les résidus de pyrolyse et les cendres sous foyer.

Afin de clarifier les éléments de langage utilisés par la suite, un point va être effectué sur les différents types de traitements thermiques. Une combustion est complète lorsqu'elle est effectuée en excès d'air et mène à la production de CO<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O et de cendres minérales. Elle correspond à l'oxydation de la matière organique présente dans le combustible. Les cendres sous foyer sont obtenues après une combustion, dans la partie inférieure du four. Ce sont donc les cendres les plus denses, à ne pas confondre avec les cendres volantes, plus riches en polluants. Une pyrolyse s'effectue sans oxygène et nécessite un apport de chaleur. Lorsque la température augmente, la matière carbonée se décompose et se réassemble pour former du carbone réducteur de type coke, un mélange de gaz oxydants non condensables et d'hydrocarbures et des goudrons et matières volatiles condensables [77]. En fonction de la température de pyrolyse, les fractions de gaz, goudrons et charbons produits seront différentes. En effet, la production de charbon et de gaz augmentera avec la température alors que celle de goudron diminuera. Le solide obtenu après une pyrolyse est appelé biochar. La gazéification est une réaction anaérobie entraînant la production de syngaz à partir de char, vapeur d'eau et CO<sub>2</sub>. Ce syngaz est un combustible constitué de dihydrogène et d'oxydes de carbone. Ce procédé est endothermique et se déroule entre 800 et 1200°C [77].

Depuis une quinzaine d'année, l'intérêt de l'utilisation de RTT pour l'adsorption d'H<sub>2</sub>S s'est accru, comme cela est observé sur la Figure I-4. Ce sont notamment les biochars et les boues d'épuration qui ont retenus le plus l'attention pour l'épuration de l'H<sub>2</sub>S. En effet, 34 articles ont été publiés au total, dont 12 portant sur des boues d'épuration pyrolysées et 15 sur des biochars, certains traitant des deux en même temps. Au contraire, seul un article traite de l'adsorption avec des cendres de combustion de biomasse.

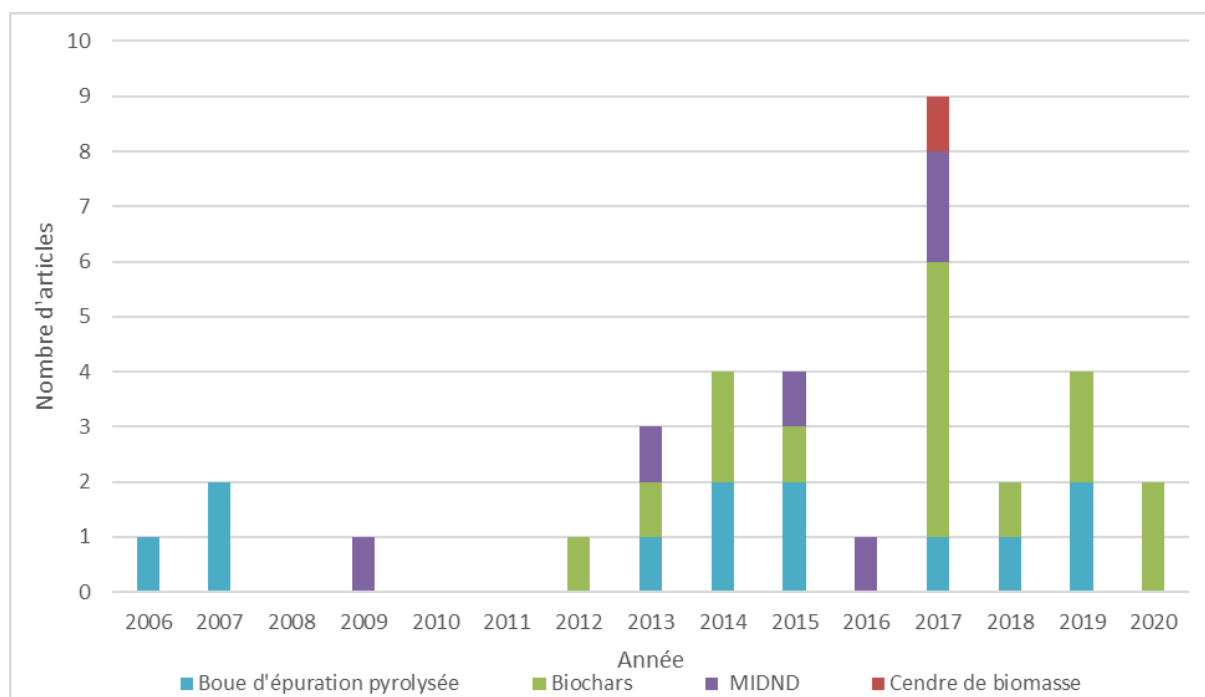


FIGURE I-4 : NOMBRE D'ARTICLES PUBLIES PAR ANNEE SUR L'ADSORPTION DE L'H<sub>2</sub>S A PARTIR DE RTT EN FONCTION DU TYPE

## 1. Résidus de pyrolyse – Biochars

### a) Description générale

Les résidus de pyrolyse, également appelés biochars, sont des matériaux riches en carbone obtenus par la décomposition thermique de biomasse, avec des teneurs en oxygène limitées. Le traitement thermique peut être une pyrolyse, une gazéification ou encore une torréfaction (ou carbonisation hydrothermale) et doit avoir lieu entre 300 et 1000°C [78].

Plusieurs types de biomasses carbonées telles que des résidus agricoles, des algues, des fumiers ou encore du digestat peuvent être utilisés comme substrat pour la production de biochars. La matière première peut être préparée avant son incinération afin de changer la taille des particules, son humidité ou la teneur en polluant, ces paramètres affectant ensuite l'échange de chaleur au sein du four et donc la transformation de la matière [79].

Depuis quelques années, le biochar (BCH) s'est avéré être un substitut économique au charbon actif pour l'épuration de polluants dans des flux aqueux ou gazeux. En effet, les biochars peuvent éliminer plusieurs polluants organiques (produits phytosanitaires, antibiotiques ou substances chimiques industrielles) et inorganiques (métaux lourds, NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) du sol ou de l'eau grâce à leur importante porosité [78, 80, 81]. En tant qu'adsorbant, le biochar est dix fois moins cher qu'un charbon actif commercial [82]. L'utilisation du biochar pour la séquestration de carbone a également été envisagée et il semble que ce matériau puisse contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre [83]. En effet, une partie de la biomasse carbonée pourrait ainsi être fixée sous forme de biochar solide qui restera ensuite dans le sol pour de nombreuses années plutôt que de se décomposer ou d'être brûlée et former du CO<sub>2</sub>. Le biochar peut aussi être utilisé comme amendement car il peut améliorer les propriétés physiques des sols (capacité de rétention en eau, teneur en oxygène, etc.), chimiques (immobilisation de polluants et séquestration du carbone) ainsi que biologiques (taille, diversité et activités des populations microbiennes) [84].

En ce qui concerne les matières carbonées pyrolysées pour l'élaboration de biochars, un précurseur semble bien plus représenté que les autres : la boue d'épuration. En effet, de nombreuses études portent sur des boues d'épurations pyrolysées (BEP) pour différentes valorisations. Elles ont par exemple été utilisées pour la sorption d'hydrocarbures aromatiques cycliques [85] ou d'indigo carmin [86]. Par ailleurs, l'utilisation de biochars de boues d'épuration comme fertilisant a été étudiée [87] et a l'avantage d'apporter deux à trois fois plus de phosphore que des boues brutes, tout en stabilisant l'amendement. Cela permet également de réduire la mobilité de métaux toxiques présents dans les sols.

### *b) Caractérisation des résidus de pyrolyse*

Le Tableau I-4 reprend les principales caractéristiques physico-chimiques des biochars et des boues d'épuration pyrolysées utilisés lors d'essais d'adsorption d'H<sub>2</sub>S des articles étudiés. Pour cela, le pH, la teneur en eau et la surface spécifique sont indiqués. Les codes BCHX et BEPX, X étant un nombre, sont utilisés pour différencier respectivement les biochars et les boues d'épuration pyrolysées.

Les biochars sont des matériaux secs et alcalins. Leur teneur en eau est très faible voire nulle, dans les articles où elle est mentionnée. Le pH des biochars augmente avec la température du procédé thermique, du fait de l'enrichissement en cendres. Il dépend de la composition organique et inorganique de la matière première. En effet, les phases minérales et organiques se décomposant à différentes températures, le pH du biochar peut varier en fonction de la composition et de la température de pyrolyse [88]. En particulier, la présence de carbonates dans le biochar peut augmenter son pH. En effet, Xu *et al.* ont mesuré un pH de 10,5 et une teneur en carbonate de 5,62 mg/g pour un biochar de fumier porcin (BCH7) alors que le pH et la quantité de carbonates étaient inférieurs pour le biochar de boues d'épuration (respectivement 8,9 et 1,20 mg/g ; BCH6) [89].

L'augmentation de la température de pyrolyse développe également la porosité du fait de la libération des substances volatiles. La surface spécifique est alors plus importante quand la température est supérieure à 500°C (voir Tableau I-4) ainsi que la taille des pores, l'hydrophobicité et le ratio C/N. La nature des matières premières a aussi une influence sur les caractéristiques des matériaux. En effet, les biochars produits à partir de biomasse ligneuse ou de résidus de culture ont une surface spécifique plus importante que ceux produits à partir de déchets ménagers ou de fumiers. Les biochars produits à partir de perille (avec pour nom latin *Perilla*) ont une porosité importante notamment formée à partir de micropores [90]. En effet, des analyses de sorption de gaz ont montré que le diamètre moyen des pores des biochars est inférieur à 2 nm, ce qui les place dans la catégorie des micropores [90]. La surface spécifique des biochars varie de 7 à 820 m<sup>2</sup>/g, mesurée par adsorption de N<sub>2</sub> (voir Tableau I-4 - BEP13 et BCH16). Pour les biochars à partir de boues d'épuration, la porosité est principalement due aux mésopores créés à haute température grâce à la matière inorganique [91].

Les boues d'épuration pyrolysées sont moins basiques après une activation au CO<sub>2</sub>, avec un pH de presque deux points de moins [92]. L'eau n'est pas adsorbée à la surface du matériau activé, ce qui signifie qu'il y a un changement dans la chimie de surface, probablement une désactivation des sites basiques.

TABLEAU I-4 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS DE PYROLYSE

Réf.	Matériau	Code <sup>†</sup>	pH	Teneur en eau (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>BIOCHAR</b>					
[93]	Copeaux de bois (80%) et digestat (20%) (600°C)	BCH1	7,98	80-85	-
[90]	Feuilles de Perilla (700°C)	BCH2	10,6	0,1	473
[88]	Balles de riz (500°C)	BCH3	10,56	0	115
[88]	Bambou (500°C)	BCH4	10,21	0	57
[82]	Déchets de feuillage (400°C)	BCH5	10,23	1,2	14
[89]	BE (500°)	BCH6	8,9	0	72
[89]	Lisier de porc (500°C)	BCH7	10,5	0	47
[59]	Déchets d'alimentation et BE (700°C)	BCH8	9,6	0	10
[59]	Déchets d'alimentation et BE (700°C) + oxygénation	BCH9	9,6	0	9
[59]	Déchets d'alimentation (700°C) + activation à la vapeur	BCH10	9,8	-	221
[94]	Epluchures de pomme de terre (500°C)	BCH11	10	-	62
[95]	Copeaux de bois gazéifiés (900°C)	BCH12	-	-	587
[96]	Micro-algue S (800°C)	BCH13	9,4		26
[96]	Micro-algue E (800°C)	BCH14	9,1		21
[97]	Déchets de café (500°C) activé au CO <sub>2</sub>	BCH15	12	Humidifié	< 20
[98]	Epis de maïs (500°C) + activation CO <sub>2</sub> (800°C – 3 h)	BCH16	9,6	4,6	820
[98]	Epis de maïs (450°C sous air) + imprégnation avec digestat	BCH17	11,8	1	8
<b>BOUE D'EPURATION PYROLYSEE</b>					
[92]	BE (90%) et déchets piscicoles (10%) pyrolysés (950°C)	BEP1	10,58	0	82
[92]	BE (90%) et déchets piscicoles (10%) pyrolysés (950°C) + activation à 850°C au CO <sub>2</sub>	BEP2	8,65	0	12
[91]	BE (pyrolyse jusqu'à 500°C puis calcination à 700°C)	BEP3	> 7	0	90
[91]	BE (calcination - 700°C)	BEP4	> 7	0	82
[99]	BE pyrolysée (600°C)	BEP5	11,4	0	99
[99]	BE pyrolysée (950°C)	BEP6	10,8	0	122
[99]	BE pyrolysée (950°C) + lavage à l'HCl	BEP7	3,8		181
[100]	50 %m BE + 50% m BM pyrolysée (650°C)	BEP8	9,63	1,4	69
[100]	90 %m BE et 10 %m BM pyrolysée (950°C)	BEP9	10,31	2,7	105
[101]	BE pyrolysée (700°C) – origine B.	BEP10	8,2	Humidifiée	13
[101]	BE pyrolysée (700°C) – origine L.	BEP11	10,2	Humidifiée	49
[102]	BE (700°C)	BEP12	12,27	0	12
[103]	BE (calcination 900°C)	BEP13	-	0	7
[103]	BE (Gazéification avec lit fluidisé 850°C sous air et vapeur)	BEP14	-	0	7
[75]	90 %m BE et 10 %m AC (600°C)	BEP15	9,30	0	116
[75]	BE (950°C)	BEP16	10,90	0	112
[104]	BE (600°C) + HCl	BEP17	~ 7	0	122
[104]	BE (600°C) + KOH	BEP18	~ 7	0	248

<sup>†</sup> BCH : biochar ; BE : boue d'épuration ; BM : boue métallique ; BEP : boue d'épuration pyrolysée

Le Tableau I-5 reprend les compositions élémentaires des biochars et des boues d'épuration pyrolysées des articles lus. Les biochars contiennent généralement une teneur importante en carbone. Par exemple, le biochar de fumier porcin contient 33,8 % de carbone, celui de boues d'épuration 27,7 % et le biochar de palettes de bois 48,2 % [89]. La teneur en matière organique est plus élevée pour les boues pyrolysées à basse température. Les biochars ont une nature globalement amorphe, illustrée par de larges pics sur les spectres DRX [93]. A la différence d'autres résidus de traitement thermique, le biochar contient peu de silice et la quantité de métaux est relativement faible (voir Tableau I-5).

Les biochars produits à partir de boues d'épuration ont des compositions relativement différentes des autres types de biochar. En effet, les teneurs en minéraux tels que le fer ou l'aluminium sont plus importantes [102], allant jusqu'à 6 % d'aluminium pour BEP14 et 19 % de fer pour BEP13. Les boues d'épuration contiennent enfin de la silice, jusqu'à plus de 25 % alors que ce composé n'est pas identifié dans les autres biochars. De la calcite est identifiée dans les boues traitées thermiquement car c'est un minéral thermiquement stable. Les composés hydratés présents initialement dans la matière première perdent leur eau cristallisée, conduisant à des transformations de phases [101].

TABLEAU I-5 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS DE PYROLYSE (EN %)

Réf.	Code <sup>†</sup>	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Zn	S
<b>BIOCHAR</b>											
[93]	BCH1	-	0,01	0,04	0,67	0,13	0,28	0,38	0,14	-	0,03
[89]	BCH6	-	0,45	2,21	6,57	2,80	0,53	-	1,70	-	-
[89]	BCH7	-	1,93	0,70	3,47	0,65	3,56	-	4,38	-	-
[59]	BCH8	-	7,30	1,12	28,0	-	5,31	-	11,4	-	-
[59]	BCH9	-	7,57	0,53	30,4	-	5,56	-	8,68	-	-
[59]	BCH10	-	9,63	0,42	24,5	-	5,98	-	11,4	-	-
[95]	BCH12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,38
<b>BOUE D'EPURATION PYROLYSEE</b>											
[91]	BEP3	26,7	4,99	6,67	10,9	1,82	-	-	-	0,11	1,31
[91]	BEP4	14,0	4,49	6,46	10,6	2,24	-	-	-	0,11	1,21
[105]	BEP8	-	-	3,65	12,3	0,59	-	-	-	8,10	-
[105]	BEP9	-	-	2,96	7,88	1,09	-	-	-	1,72	-
[101]	BEP10	9,46	2,75	2,54	8,92	-	-	-	-	-	0,4
[101]	BEP11	4,45	1,16	5,50	39,4	-	-	-	-	-	0,2
[102]	BEP12	7,31	2,45	7,04	34,2	0,9	-	-	-	0,06	0,62
[103]	BEP13	12,2	5,2	19,2	6,5	1,7	1,4	0,4	6,3	-	0,46
[103]	BEP14	-	6,1	11,6	8,4	-	-	-	5,1	-	0,41
[104]	BEP17	12,2	7,41	24,9	2,72	-	-	-	-	2,81	5,37
[104]	BEP18	19,3	3,18	20,6	1,21	-	-	-	-	0,96	4,29

<sup>†</sup> BCH : biochar ; BEP : boue d'épuration pyrolysée

### c) Résultats d'adsorption

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont été menées sur les biochars pour évaluer leur possible utilisation comme adsorbant pour l'H<sub>2</sub>S dans un gaz. Un certain nombre de ces essais est résumé dans l'article de *review* de Bamdad *et al.* [106]. Différentes matières premières ont été testées, des balles de riz, du camphre ou du bambou [54], des copeaux de bois et des résidus de digestion anaérobie [93], des feuilles de Perilla, de la paille de soja, du chêne coréen et japonais [90], des déchets de feuilles [82], des déchets d'alimentation [59], des épluchures de pommes de terre [94] et enfin des boues d'épuration [89, 91, 92, 99, 102]. Les tests d'adsorption présentés dans le Tableau I-6 ont été menés avec du biogaz (réel ou synthétique), de l'air ou du syngaz. Les essais ont duré entre 350 s pour

le plus court et 192 h (8 jours) pour le plus long. Des réacteurs de différentes tailles ont été utilisés, avec un volume entre 3 et 570 cm<sup>3</sup>. Les expériences menées sur des boues d'épuration pyrolysées pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S ont toute été réalisées à l'échelle du laboratoire, avec des volumes de réacteurs allant de 4 à 100 cm<sup>3</sup>, sur des durées courtes, entre 80 et 470 minutes. La moitié de ces expériences a été effectuée avec de l'air comme gaz vecteur. Le biogaz utilisé pour les essais est synthétique. La meilleure capacité d'adsorption enregistrée avec un biochar est de 281,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>, obtenue avec BCH15 (Tableau I-6). Lorsqu'une boue d'épuration est utilisée comme précurseur, la meilleure capacité d'adsorption était de 183 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (BEP11).

Comme cela peut être observé dans le Tableau I-6, la capacité d'adsorption des résidus de pyrolyse varie fortement de 7 (BCH2) et 281,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (BCH15). Le temps de percée et la capacité d'adsorption dépendent du **précurseur utilisé** pour la production de biochar. Avec une pyrolyse à 500°C, le temps de percée varie de 180 minutes pour le camphre à 620 minutes pour le bambou [88].

Les matériaux ont été pyrolysés à des températures allant de 100 à 950°C. Il a été démontré que l'augmentation de **la température de pyrolyse** de 100 à 500°C entraîne une augmentation du temps de percée de 100 à 400 minutes [93]. Cette corrélation a également été observée par Sahota *et al.* [82] ; pour une pyrolyse à 400°C, le biochar retient plus de 80 % de l'H<sub>2</sub>S pendant dix minutes alors que le biochar produit à 200°C en retenait au mieux 63 %, et cela durant un temps réduit. La caractérisation de ces biochars a montré que ceux produits à basse température avaient une teneur en matières volatiles plus importante et moins de carbone fixe que le biochar produit à 400°C. De plus, le pH augmente légèrement avec la température de pyrolyse (de 9,6 à 10,2), ce qui est probablement dû à la formation d'espèces alcalines. La surface spécifique augmente également, fournissant un plus grand nombre de sites d'adsorption et ainsi plus de possibilités d'adsorption pour les molécules d'H<sub>2</sub>S. La plus grande amélioration du temps de percée a été observée avec le biochar de balles de riz, avec une augmentation de 5 à 650 minutes pour une variation de la température de pyrolyse de 100 à 500°C. Pour les biochars à partir de boues d'épuration, la température de pyrolyse a également une forte influence sur la capacité d'épuration de l'adsorbant. Dans l'étude de Bagreev, la capacité d'adsorption variait de 14,9 à 82,6 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> quand la température passait de 600 à 950°C [99].

Gutiérrez *et al.* ont observé qu'en fonction du **type de traitement thermique** (pyrolyse ou calcination), la capacité d'épuration du matériau évoluait [91]. Des résultats légèrement supérieurs étaient obtenus avec la boue pyrolysée qu'avec la boue calcinée (8,6 contre 6,6 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>). Cependant, du fait de la courte durée des tests (huit minutes), il est difficile de tirer des tendances de ce résultat.

Shang *et al.* ont montré que la **taille des particules** avait un impact sur l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Le temps de percée était plus long pour les particules de diamètre 0,3-0,4 mm que les particules comprises entre 0,4 et 1,25 mm [54]. Un modèle cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre a permis de décrire les données de percée [93]. Il est supposé qu'une compétition entre les différentes espèces gazeuses présentes dans le biogaz ait lieu pour les sites d'adsorption, notamment entre le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S [90].

L'influence de **la teneur en eau** des biochars a été étudiée par Xu *et al.* avec un biochar de lisier porcin [89]. Avec une humification à 25 %m, le temps de percée passe de 120 à 200 min et la capacité d'adsorption évolue de 59,6 à 65,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>. L'humidification des matériaux permettrait donc de favoriser l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S sur ces matériaux.



La capacité d'adsorption des biochars peut être améliorée par **fonctionnalisation**, sans ajout de produit chimique. L'oxygénation gazeuse ou à la vapeur d'eau sont des techniques low-cost applicables à ce type de matériau [59]. L'oxygénation a pour but d'augmenter la quantité de groupes oxygénés à la surface du char. L'activation à la vapeur permet de développer les micro-, méso- et macroporosités. Dans l'étude de Hervy *et al.*, l'oxygénation n'avait pas d'impact positif sur les capacités épuratoires des biochars alors que l'activation à la vapeur les augmentait considérablement, avec une capacité d'épuration atteignant 66,6 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (BCH10) alors que le biochar brut ne retenait que 0,22 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (BCH8)[59].

**La présence de fer** dans les boues pyrolysées et son impact sur la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S ont également été mentionnés dans certains articles [91, 92]. Bagreev *et al.* ont observé que la présence de métaux tels que le fer, le zinc ou le cuivre dans les boues avait un impact sur l'épuration de l'H<sub>2</sub>S [99]. En effet, après un lavage acide de trois jours à l'HCl durant lequel le fer présent dans la boue s'est solubilisé en solution, la capacité d'adsorption a décru de 82,6 à 57,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (voir Tableau I-6, BEP10 et BEP7). Avec ce type de traitement, le pH du matériau diminue du fait de l'élimination des oxydes basiques et l'adsorption de l'acide chlorhydrique dans la porosité.

**L'ajout de NaOH** aux boues pyrolysées améliore leurs capacités d'adsorption lorsque celles-ci sont initialement assez acides [101]. En effet, l'ajout de soude augmente le pH et permet une meilleure dissociation de l'H<sub>2</sub>S. La titration des espèces sulfurées a montré qu'après l'ajout de soude, c'est surtout sous forme de soufre élémentaire qu'est transformé l'H<sub>2</sub>S. En effet, bien que le NaOH puisse réagir directement avec l'H<sub>2</sub>S pour former des sulfures, cela ne semble pas être le phénomène prédominant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S, du fait de la proximité avec les boues pyrolysées jouant le rôle de catalyseurs.

**L'activation des boues au CO<sub>2</sub>** a mené à une réduction importante des performances d'adsorption d'H<sub>2</sub>S, de 11,6 à 1,6 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g, comme cela peut être observé sur le TABLEAU I-6 (BEP1 et BEP2). La réaction du dioxyde de carbone avec le matériau peut mener à la formation de carbonates et à la désactivation des sites basiques à la surface de la boue [92]. D'autre part, des déchets de maïs ont également été activés physiquement au CO<sub>2</sub> à 800°C, avec des résultats très probants (capacité d'adsorption de 15,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>) [98]. Les auteurs indiquent que la teneur en oxygène, la surface spécifique et le volume microporeux bien plus importants pour l'échantillon activé physiquement, pouvaient expliquer les bonnes capacités épuratoires.

Tous les paramètres clés observés ici pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec des résidus de pyrolyse étaient déjà présents lors de l'explication des mécanismes d'adsorption avec un charbon actif imprégné.

# I. 8BEtude bibliographique

TABLEAU I-6 : TESTS D'ADSORPTION AVEC DES RESIDUS DE PYROLYSE

Réf	Code	Réacteur		Gaz	[H <sub>2</sub> S] (ppm <sub>v</sub> )	Débit (L/min)	Temps de séjour (s)	Durée	Capacité d'adsorption (mg/g)
		Diamètre (cm)	Hauteur (cm)						
<b>BIOCHARS</b>									
[93]	BCH1	6	H <sub>biochar</sub> =20 cm	Biogaz réel (55 % CH <sub>4</sub> , 40,5 % CO <sub>2</sub> )	105, 510 ou 1020	-	-	192 h	273,2
[90]	BCH2		H=0,8 cm	Biogaz synthétique (60 % CH <sub>4</sub> , 40 % CO <sub>2</sub> )	3000	0,3	0,56	350 s	7,07
[88]	BCH3	1,2	H <sub>biochar</sub> =15 cm	Azote	50	0,04	101,8	40 h	43,3
[88]	BCH4	1,2	H <sub>biochar</sub> =15 cm	Azote	50	0,04	101,8	33,3 h	39,3
[82]	BCH5	2,5	H <sub>biochar</sub> =13 cm	Biogaz réel (65 % CH <sub>4</sub> , 35 % CO <sub>2</sub> )	500-1300	-	-	50 min	Taux de rétention : 84,2 %
[89]	BCH6	0,9	H=55 cm	Air	10 000	0,5	16,8	250 min	43,9
[89]	BCH7	0,9	H=55 cm	Air	10 000	0,5	16,8	250 min	59,6
[59]	BCH8	1,4	H=2,35 cm	Azote	200	0,18	4,8		0,22
[59]	BCH9	1,4	H=2,35 cm	Azote	200	0,18	4,8		0,12
[59]	BCH10	1,4	H=2,35 cm	Azote	200	0,18	4,8	150 h	66,60
[94]	BCH11	1,27	H <sub>biochar</sub> =10 cm	Azote	1000	1	6,1	5 min	53
[95]	BCH12	0,8	H <sub>biochar</sub> =2,5 cm	Azote	250	0,1	1,3	-	6,88
[96]	BCH13	3,5	H=5,0 cm	Azote	200	0,2	48	-	0,58
[96]	BCH14	3,5	H=5,0 cm	Azote	200	0,2	48	-	5,80
[97]	BCH15	0,9	6	Air humide	1000	0,45	0,4		281,5
[98]	BCH16	1,5	23	Biogaz réel (51 % CH <sub>4</sub> , 49 % CO <sub>2</sub> )	1100-1800	0,4	6,1	23 min	15,5
[98]	BCH17	1,5	23		1100-1800	0,4	6,1	23 min	0,25

## I. 8BEtude bibliographique

Réf	Code	Réacteur		Gaz	[H <sub>2</sub> S] (ppm <sub>v</sub> )	Débit (L/min)	Temps de séjour (s)	Durée	Capacité d'adsorption (mg/g)
		Diamètre (cm)	Hauteur (cm)						
<b>BOUES D'EPURATION PYROLYSEES</b>									
[92]	BEP1	0,9	6	Air humide	1000	-	-	140 min	11,6
[92]	BEP2	3	10	Air humide	1000	-	-	70 min	1,6
[91]	BEP3	3	10	Biogaz synthétique (60 % CH <sub>4</sub> )	2000	1,1	3,9	80 min	8,63
[91]	BEP4	0,9	6	Biogaz synthétique (60 % CH <sub>4</sub> )	2000	1,1	3,9	80 min	6,64
[99]	BEP5	0,9	6	Air humide	3000	0,5	0,5	50 min	14,9
[99]	BEP6	0,9	6	Air humide	3000	0,5	0,5	200 min	82,6
[99]	BEP7	0,9	37	Air humide	3000	0,5	0,5	100 min	57,5
[105]	BEP8	0,9	37	Biogaz synthétique humide (60 % CH <sub>4</sub> )	1000	0,15	9,4	250 min	20,4
[105]	BEP9	0,9	1,5	Biogaz synthétique humide (60 % CH <sub>4</sub> )	1000	0,15	9,4	250 min	19,5
[101]	BEP10	0,9	1,5	Air humide	1000	0,15	0,4	-	73
[101]	BEP11	3,2	17	Air humide	1000	0,15	0,4	-	183
[102]	BEP12	1,2 (m=1g)	-	Air humide	1000	2,7	3,0	800 min	62
[103]	BEP13	1,2 (m=1g)	-	Syngaz de gazéification synthétique (59 %N <sub>2</sub> , 10 %CO, 15 %CO <sub>2</sub> , 10 %H <sub>2</sub> , 4 %CH <sub>4</sub> )	5000	0,05	-	250 min	46,4
[103]	BEP14	0,9	-		5000	0,05	-	250 min	33,2
[75]	BEP15	0,9	-	Azote humide	1000	0,5	-	-	19
[75]	BEP16	0,9	6	Azote humide	1000	0,5	-	-	82
[104]	BEP17	4	20	Air humide	3000	0,05	302	20 h	7,9
[104]	BEP18	4	20	Air humide	3000	0,05	302	20 h	16,5

## 2. Cendres sous foyer

### a) Description générale

Les cendres sous foyer sont les résidus thermiques obtenus lors de l'incinération de matériaux riches en matière organique. Elles sont récupérées dans la partie basse de la chambre de combustion. Deux types de combustibles seront distingués ici : les déchets non dangereux et la biomasse.

L'incinération est un mode de gestion des déchets largement répandu. En effet, cela représente 82 % du traitement des ordures ménagères en Allemagne, 64 % en France et 44 % au Royaume-Uni [107]. Le principe est de brûler les déchets dans des fours dédiés afin de produire de l'énergie thermique qui pourra être utilisée dans des réseaux de chaleur ou être transformée en électricité à l'aide d'un moteur à vapeur. L'incinération mène à l'oxydation de la partie combustible du déchet, grâce au contrôle de la température, du temps de séjour et de la turbulence dans le four. Le four doit être à une température minimale de 850°C. Les résidus d'incinération peuvent être séparés en deux types : les mâchefers récupérés en bas de four et refroidis à l'eau représentent 25 % de la masse de déchets incinérés, et les cendres volantes récupérées dans les fumées après filtration qui sont donc plus légères et généralement plus chargées en polluants (environ 3 % de la masse des déchets). A la sortie de l'incinérateur, les mâchefers sont envoyés en centre de maturation et de traitement afin de séparer et valoriser les composants métalliques et également améliorer les propriétés physico-chimiques des mâchefers pour les rendre plus facilement valorisables. Environ 18 millions de tonnes de mâchefers sont produites à partir de l'incinération de déchets en Europe chaque année [108].

Valoriser les mâchefers peut être intéressant pour limiter leur stockage, récupérer des métaux recyclables et préserver des ressources naturelles. Différents types de valorisation ont été étudiés pour les mâchefers, tels que leur utilisation dans la construction [109], la production de béton [110] ou encore en matériau de remplacement pour la fabrication de ciment de Portland [111]. Dans le cadre du biogaz, Mostbauer *et al.* ont travaillé sur l'épuration en biométhane à partir de mâchefers d'incinération de déchets non-dangereux (MIDND) [112]. Ils ont d'abord mené des essais à l'échelle du laboratoire pour évaluer la faisabilité de l'élimination du CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont obtenu une capacité d'adsorption de 11 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/t<sub>MIDND</sub>. Dans un second temps, un pilote contenant entre 500 et 1000 kg de MIDND a été installé sur une ISDND. A cette échelle, la capacité d'adsorption pour le CO<sub>2</sub> était de 10 à 23 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/t<sub>MIDND</sub> en fonction de la masse de MIDND dans le réacteur, de la durée de l'essai et du débit. Dans une étude précédente réalisée en Allemagne et en Autriche utilisant des MIDND pour l'adsorption du CO<sub>2</sub>, une capacité d'adsorption de 26 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/t<sub>MIDND</sub> a été obtenue [113]. Il est ainsi possible d'obtenir un gaz de haute qualité riche en méthane en utilisant des MIDND comme adsorbant. Les auteurs affirment que c'est par une réaction de carbonatation que le CO<sub>2</sub> peut être retenu, menant à la formation de CaCO<sub>3</sub>.

Les cendres de biomasse sont des déchets obtenus par l'incinération de biomasse dans le but de produire de la chaleur et/ou de l'électricité. En plus de la nature du combustible, plusieurs paramètres tels que le type de chaufferie, la température de consigne, les pré et post-traitements, etc. peuvent avoir un effet sur les caractéristiques physico-chimiques des cendres (leur composition élémentaire, la distribution de taille des particules, etc.) [114]. En 2016, la quantité de cendres produites était de 200 000 tonnes en France et entre 1,5 et 4 millions de tonnes en Europe [115].

Une grande quantité des cendres produites en Europe n'est pas valorisée et seulement stockée dans des décharges pour déchets dangereux ou non en fonction de leurs teneurs en polluants. Le développement de solutions de fin de vie alternatives est compliqué car le coût de stockage reste relativement faible en Europe, entre 80 et 100 € par tonne, taxes incluses. Cependant, les cendres de

biomasse peuvent être utilisées dans certaines applications comme matériaux de construction ou amendements des sols en agriculture. Dans certains pays, il est autorisé d'incorporer une certaine quantité de cendres de biomasse dans les composts industriels [116]. L'épandage de cendres est autorisé dans presque tous les pays européens excepté les Pays-Bas et la Belgique. Entre 70 et 80 % des cendres produites en France sont utilisés comme amendement pour les sols [115].

*b) Caractérisation des cendres sous foyer*

Comme pour les résidus de pyrolyse, le pH, la teneur en eau et la surface spécifique des cendres sous foyer (CSF) sont résumées dans le Tableau I-7.

La surface spécifique des CSF est faible en comparaison avec d'autres adsorbants tels que des charbons actifs. Dans la littérature, la surface spécifique des MIDND n'est pas très souvent mesurée, la seule valeur présentée étant 17 m<sup>2</sup>/g (voir Tableau I-7 – MIDND5). Pour les cendres de biomasse, la surface spécifique est également de l'ordre d'une dizaine de m<sup>2</sup>/g. L'humidité des cendres sous foyer est le plus souvent élevée du fait de la méthode de refroidissement utilisée qui consiste en une trempe rapide dans un bain d'eau froide en sortie de four. La teneur en eau varie entre 15 et 25 %m. Les CSF sont des matériaux denses et la masse volumique des mâchefers se situe entre 2400 et 2900 kg/m<sup>3</sup> d'après la littérature. Leur pH est basique du fait de la présence de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) dissoute dans l'eau interstitielle du solide. Il varie de 10 à 13. Durant la carbonatation (réaction entre la portlandite et le dioxyde de carbone), le pH décroît à 8-9. C'est un procédé naturel qui peut prendre quelques mois lorsque la CSF est stockée à l'air libre. Il est cependant possible d'accélérer le procédé en mettant en contact le solide avec un gaz riche en CO<sub>2</sub> [117].

En ce qui concerne la distribution de taille des particules, les MIDND contiennent des particules de tailles très diverses allant de quelques micromètres à plusieurs centimètres. La fraction la plus fine, avec des particules inférieures à 2 mm, représentent 30 à 50 % de la masse des MIDND. Les composants principaux des particules inférieures à 1 mm sont du verre, des métaux magnétiques, des minéraux, des céramiques synthétiques, des métaux paramagnétiques et de la matière organique imbrûlée. Pour la fraction allant de 4 à 25 mm, 50 % de la masse est du verre, 26 % des céramiques synthétiques et 8 % des minéraux [118].

TABLEAU I-7 : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CENDRES SOUS FOYER

Réf.	Matériau	Code <sup>†</sup>	pH	Teneur en eau (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>MIDND</b>					
[112]	MIDND	MIDND1	12,4	17,5	-
[119]	MIDND	MIDND2	11,7	21,1	-
[120]	MIDND mûré	MIDND3	11-12	Ajusté à 15	-
[121]	MIDND	MIDND4	9,8	Ajusté à 15	-
[122]	MIDND	MIDND5	12,3	12	17
<b>CENDRE DE BIOMASSE</b>					
[123]	Mâchefer (90%) et cendre volante d'une chaufferie biomasse	CB1	12,6	20,7-25,4	-
[114]	Cendre d'oliviers	CB2	-	-	4
[124]	Cendre de balles de riz	CB3	-	-	17
[124]	Cendre de bagasse de sucre de canne	CB4	-	-	29

<sup>†</sup> MIDND : mâchefer d'incinération de déchets non dangereux ; CB : cendre de biomasse

La composition élémentaire des CSF est présentée dans le Tableau I-8. Les phases minérales présentes ne sont pas thermodynamiquement stables à la sortie de l'incinérateur du fait de leur rapide refroidissement. Par conséquent, elles vont évoluer vers des formes plus stables durant les étapes de vieillissement ou de maturation. Les principales familles de minéraux présentes dans les MIDND sont les silicates, les carbonates, les oxydes métalliques et les hydroxydes. La composition minéralogique dépend principalement des déchets incinérés, des conditions de combustion (type d'incinérateur, température, etc.) et des traitements postcombustion.

Les cendres de biomasse sont polycomposantes et contiennent trois types de phases : de la matière inorganique, de la matière organique et de la matière fluide. La principale phase est la matière inorganique constituée de composés amorphes et cristallins. La matière organique consiste en des chars et des minéraux organiques. Enfin, la phase fluide (humidité, gaz ou inclusions gaz-liquide) est associée avec les phases organiques et inorganiques [125]. Les composants principaux des cendres de biomasse sont la chaux et la silice [115]. Elles contiennent une petite fraction d'éléments minéraux, absorbés durant la croissance végétale, mais en moins grande quantité que les MIDND.

Durant l'incinération, plusieurs étapes ont lieu, incluant le chauffage, le séchage, la pyrolyse et la combustion des substrats. Au fur et à mesure que la température augmente, des réactions impliquant des composés inorganiques ont lieu. Les éléments présents dans les cendres tels que le calcium, le magnésium ou le silicium sont souvent sous leurs formes oxydées. Le potassium et le sodium sont au contraire sous formes d'hydroxydes. Enfin, l'aluminium, le manganèse et le fer forment des oxydes lourds qui sont retrouvés au fond du four (voir Tableau I-8) [115].

TABLEAU I-8 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES CENDRES SOUS FOYER (EN %)

Réf.	Code <sup>†</sup>	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Zn	S
<b>MIDND</b>											
[119]	MIDND2	21,0	5,98	8,60	9,86	-	-	2,05	-	-	0,5
[120]	MIDND3	25,7	1,32	5,74	9,72	1,15	-	4,50	-	-	0,36
[122]	MIDND5	15,0	4,23	11,9	15,0	-	-	1,48	-	6,03	1,0
<b>CENDRE DE BIOMASSE</b>											
[123]	CB1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-
[114]	CB2	3,20	1,44	9,72	22,5	1,48	0,00	0,08	1,07	-	0,06
[124]	CB3	28,7	0,69	0,48	1,08	0,42	1,91	0,10	0,31	-	-
[124]	CB4	25,7	1,29	0,66	0,74	0,45	1,83	0,26	0,33	-	-
[125]	CB5	10,4	2,69	2,41	30,8	3,66	8,92	2,11	2,65	-	1,11

<sup>†</sup> MIDND : mâchefer d'incinération de déchets non dangereux ; CB : cendre de biomasse, - : valeur non mentionnée

### c) Résultats d'adsorption d'H<sub>2</sub>S

Comparé aux résidus de pyrolyse, peu d'études portent sur le traitement d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz avec des CSF comme le montre le Tableau I-9.

L'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des MIDND a été principalement étudiée avec des biogaz réels. Les réacteurs étaient de taille plus importante que ceux utilisés pour les biochars et les expériences ont duré plus longtemps (voir Tableau I-9). Les capacités d'adsorption variaient de 3 à 298 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>. La plus faible valeur a été obtenue avec un biogaz sec et un MIDND humidifié à 15 %.

En 2013, Mostbauer *et al.* ont étudié la faisabilité de l'utilisation de MIDND pour épurer un biogaz synthétique [112]. Pour ces tests, les auteurs ont utilisé un biogaz synthétique contenant 250 ppm<sub>v</sub> d'H<sub>2</sub>S dans un réacteur contenant 75 kg de MIDND. Ils ont obtenu un taux de rétention d'H<sub>2</sub>S de 98,5 % après 45 heures (MIDND1).

**L'influence de la teneur en eau** du biogaz sur la capacité d'adsorption des MIDND a été étudiée [126]. Un biogaz humide a permis d'obtenir une capacité d'adsorption trois fois plus importante qu'avec un biogaz sec. En effet, lorsque le biogaz est saturé en eau, le matériau peut conserver son humidité initiale sans trop s'assécher, ce qui est favorable à la dissociation de l'H<sub>2</sub>S. L'effet de **l'origine de mâchefer**, c'est-à-dire la nature des déchets incinérés et les conditions opératoires, a également été observé [122]. Il est apparu que la teneur en fer dans le MIDND et sa surface spécifique étaient les deux paramètres clés pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. En fonction de l'origine des MIDND, la capacité d'adsorption a varié de 11 à 37 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (MIDND5). Le même matériau que celui utilisé lors de l'essai avec le MIDND5 a servi pour un essai à plus grande échelle avec un système d'humidification du biogaz (MIDND7). Le temps de séjour dans le réacteur était cinq fois plus important et l'essai a duré plus de six mois. Le mâchefer a alors retenu 298 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>. Le **changement d'échelle** a donc permis d'augmenter significativement les capacités épuratoires du mâchefer. L'influence de la cinétique de chimisorption a ainsi été mise en valeur. En fin d'essai, le taux de rétention était supérieur à 60 %. L'ordre de grandeur de la capacité d'adsorption est équivalent à celui d'un adsorbant commercial tel que le charbon actif.

Seule une étude a été publiée jusqu'à présent sur l'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des cendres de biomasse. Mostbauer *et al.* ont étudié l'utilisation de ce matériau avec un pilote de 1,12 m<sup>3</sup> sur un site de méthanisation [127]. Les expériences ont duré quatorze à dix-huit jours et les capacités d'adsorption finales allaient de 0,56 à 1,25 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub> (Tableau I-9 – BEP1). Les auteurs ont observé à l'échelle du laboratoire que l'efficacité épuratoire des cendres était bien moins efficace quand celles-ci étaient sèches. C'est pour cela qu'ils ont décidé de choisir des cendres brutes et humides pour l'essai avec le pilote. L'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec les cendres de biomasse a été plus efficace que pour le CO<sub>2</sub> avec une percée plus tardive. Cela peut s'expliquer dans un premier temps par la différence de concentration entre ces deux composants et également par la présence de composés métalliques tels que du manganèse, du fer et du zinc dans la cendre qui peuvent catalyser la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S.

TABLEAU I-9 : TESTS D'ADSORPTION AVEC DES CENDRES SOUS FOYER

Réf.	Code <sup>+</sup>	Réacteur		Gaz	[H <sub>2</sub> S] (ppm)	Débit (L/min)	Temps de séjour (s)	Durée	Capacité d'adsorption (mg /g)
		Diamètre (cm)	Hauteur (cm)						
<b>MIDND</b>									
[112]	MIDND 1		33 ( m=75 kg)	Biogaz synthétique (56,6 % CH <sub>4</sub> , 43,3 % CO <sub>2</sub> )	237	-	-	> 45 h	Taux de rétention : 98,5- 99 %
[119]	MIDND2	10	10	Azote	100-2775	2	23,6	73 j	121
[120]	MIDND3	2,5	13	Biogaz réel	30-50	-	-	200 min	5,2
[121]	MIDND 4	30	170	Biogaz réel	100	15	8,1	400 h	3
[122]	MIDND 5	4	H <sub>MIDND</sub> = 20 cm	Biogaz réel	1080	1,2	13	7-12 j	36,6
[126]	MIDND 6	4	H <sub>MIDND</sub> = 20 cm	Biogaz réel humidifié	1400	1,1	14	9-12 j	39,6-56,3
[11]	MIDND7	14	H <sub>MIDMD</sub> = 50 cm	Biogaz réel humidifié	950	6,7	69,3	184 j	298
<b>CENDRE DE BIOMASSE</b>									
[123]	CB1		1,6 m x 1,0 m x 0,7 m	Biogaz réel	350	78,3	766	> 34 j	0,56-1,25



## D. Bilan de la synthèse bibliographique et orientation des travaux

L'élimination de l' $\text{H}_2\text{S}$  avant la valorisation du biogaz est nécessaire pour ne pas endommager prématurément les installations et respecter les normes en vigueur. Cependant, ce traitement a un coût certain qui est à amputer au bénéfice fait lors de la vente de l'électricité produite ou de biométhane.

Par exemple, pour une installation d'ISDND produisant  $600 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de biogaz chargé à  $1000 \text{ ppm}_v$  d' $\text{H}_2\text{S}$ , la recette annuelle pour la vente d'électricité d'un moteur de  $1 \text{ MW}$  est de  $750 \text{ k€}/\text{an}$  avec un tarif de rachat de  $9 \text{ c€}/\text{kWh}$ . Le coût associé au traitement de l' $\text{H}_2\text{S}$  seul avec un silo de charbon actif imprégné (taux de charge de  $50 \%$ ) est de  $75 \text{ k€}/\text{an}$  soit un dixième de la recette. D'autres polluants doivent également être retirés, ce qui augmente le coût total de traitement.

L'utilisation de matériaux alternatifs pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  pourrait réduire les coûts de traitement du biogaz et permettrait donc un développement plus facile pour la filière. Par ailleurs, l'utilisation de matériaux alternatifs permettrait de réduire la quantité de déchets stockés et ainsi participer à l'économie circulaire.

Après l'étude bibliographique sur les résidus de traitement thermique utilisés pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  présentée dans le paragraphe I.C, quelques premières conclusions peuvent être tirées. En effet, plusieurs facteurs clés pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  sont apparus.

En premier lieu, la **basicité** du solide semble nécessaire pour la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$  dans le film aqueux. Cette caractéristique est présente dans tous les résidus de traitement thermique. Pour les résidus de pyrolyse, le pH est toujours basique sauf lorsque le biochar a été lavé à l' $\text{HCl}$  après le traitement thermique. La conséquence directe de ce lavage était la diminution des teneurs en métaux dans le biochar. L'influence du pH seul dans ce cas est donc plus difficile à établir. L'imprégnation de biochar avec de la soude le rend plus basique. Cet ajout de  $\text{NaOH}$  permet à l' $\text{H}_2\text{S}$  de se dissocier plus facilement dans le film aqueux et mène à son adsorption sous forme de soufre élémentaire [101].

La **nature du précurseur** à l'origine du résidu de traitement thermique a un impact sur les capacités épuratoires de l'adsorbant. Par exemple, lors de la pyrolyse de balles de riz et de bambou à  $500^\circ\text{C}$  durant  $5 \text{ h}$ , les résidus obtenus ont des caractéristiques assez différentes notamment en terme de porosité [88]. La surface spécifique varie alors de  $23$  à  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cela pourrait s'expliquer par la teneur en lignine et cellulose de la matière organique. En effet, la pyrolyse de la lignine a tendance à créer des macropores alors que celle de la cellulose des micropores [128].

La **porosité** des résidus de traitement thermique varie fortement d'un type de RTT à l'autre. Il y a également de grandes diversités au sein de chaque sorte de RTT. Globalement, les résidus de pyrolyse ont une porosité plus importante que les cendres sous foyer. Cela s'explique par le type de traitement thermique (la pyrolyse) qui favorise la formation d'une structure poreuse, comme vu précédemment. La surface spécifique la plus élevée pour un biochar était de  $830 \text{ m}^2/\text{g}$  [98] alors qu'elle n'était au plus que de  $29 \text{ m}^2/\text{g}$  [124] pour les cendres sous foyer. Ces surfaces spécifiques étaient toutefois inférieures à celles des charbons actifs (adsorbants traditionnels pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ ). La porosité est en effet un paramètre important régissant la physisorption. La faible surface spécifique des cendres sous foyer laisse donc penser que des réactions chimiques ont lieu pour permettre l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ . Lors de la chimisorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ , il semblerait que les micropores et les mésopores aient tous les deux de l'importance. En effet, les mésopores serviraient à la rétention du soufre élémentaire formé [59] et permettrait une meilleure diffusion de l' $\text{H}_2\text{S}$  au sein de toute la porosité [98]. D'autres sources comparent les micropores de taille supérieure à  $0,7 \text{ nm}$  à des nanoréacteurs pour la dissociation et l'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  [98].

Par ailleurs il s'est avéré que **l'humidité du matériau et celle du biogaz** étaient des paramètres importants. C'est en présence d'eau que l' $H_2S$  peut se dissocier en  $HS^-$  avant d'être oxydé comme cela a été présenté dans le paragraphe I.B.2. Seules les cendres sous foyer contiennent initialement de l'eau. Cependant, dans la plupart des essais avec des résidus de pyrolyse, le gaz utilisé pour les tests d'adsorption est préalablement humidifié. La surface des adsorbants peut alors être recouverte d'un film aqueux. L'influence de la teneur en eau du biogaz sur l'adsorption d' $H_2S$  avec des MIDND a été étudiée par Fontseré *et al.* [126]. La capacité d'adsorption a pu être multipliée par trois avec un biogaz humide par rapport à un biogaz séché à 4°C, passant de 14,5 à 56,3  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$ .

Pour un même précurseur, lorsque le biochar est **activé à la vapeur d'eau**, sa surface spécifique et donc sa porosité sont plus développées [59]. Cela peut s'expliquer par la diminution de la quantité de carbone lors de l'activation, et l'augmentation de la quantité de cendres. Les groupes de surface acides sont également moins nombreux après activation à la vapeur. Dans cet exemple, la capacité d'adsorption du biochar est alors passée de 0,22 à 66,6  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$  [59]. L'activation d'un RTT à la vapeur permet donc d'améliorer grandement sa capacité d'adsorption. Cependant l'activation au  $CO_2$  (en chauffant l'échantillon à 850°C avec une atmosphère constituée de  $CO_2$ ) peut la réduire jusqu'à dix fois [92]. La carbonatation qui a lieu durant l'activation semble réduire la porosité du matériau et sa surface active.

La **composition du gaz**, hormis la teneur en  $H_2S$ , ne semble pas beaucoup influencer sur les capacités épuratoires des résidus de gazéification. Ainsi avec le même matériau, la capacité d'adsorption passe de 57,6 à 66,6  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$  lorsque le gaz vecteur est de l'air et de l'azote [59]. Avec du syngaz, la capacité d'adsorption est également du même ordre de grandeur (64,7  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$ ). Il n'y a donc pas d'adsorption compétitive entre le  $CO_2$  et l' $H_2S$  pour ce type de matériau.

Excepté les biochars qui ont des **compositions chimiques** assez différentes, les résidus de traitement thermiques contiennent des **oxydes métalliques**, connus pour être de potentiels catalyseurs de chimisorption. Les expériences menées en utilisant de la limaille de fer [100] ou avec un lavage acide [99] mènent à la même conclusion. En effet, le lavage acide retire une partie des oxydes métalliques du biochar qui voit alors sa capacité d'adsorption diminuer, passant de 82,6 à 57,5  $mg_{H_2S}/g_{matériau}$ .

Les différents paramètres clés pour l'adsorption de l' $H_2S$  cités précédemment (porosité, basicité, humidité, oxydes métalliques et matière organique) sont résumés dans un graphe radar sur la Figure I-5. Un adsorbant idéal se trouverait aux extrémités de chaque branche du graphique. Une moyenne des valeurs trouvées dans la littérature a été prise pour définir le positionnement de chaque type de RTT sur ce graphe. Cette figure met en avant les différences et les points communs entre les quatre types de RTT, notamment la proximité des biochars et des boues d'épuration pyrolysées d'une part et des MIDND et cendres de biomasse d'autre part.

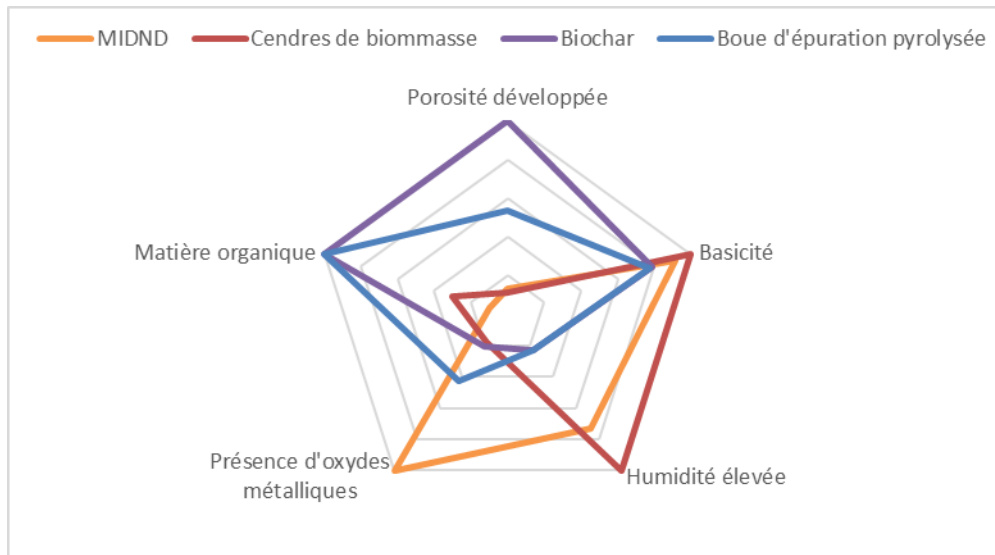


FIGURE I-5 : PARAMETRES CLES POUR L'ADSORPTION DE L'H<sub>2</sub>S AVEC DES RTT

En conclusion, il semble que les résidus de traitement thermique soient de bons candidats pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. En effet, jusqu'à 281,5 mg d'H<sub>2</sub>S ont été adsorbés par gramme de matière sèche, ce qui est du même ordre de grandeur que les adsorbants commerciaux tels que les charbons actifs (autour de 200 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>) mais moins que les charbons actifs imprégnés (environ 600 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>matériau</sub>).

Cependant, l'un des principaux problèmes liés à la comparaison de ces matériaux est l'absence d'uniformité entre tous les tests d'adsorption réalisés. En effet, pour tous les paramètres choisis pour la description des essais (voir partie I.C), les valeurs s'étendent sur une large gamme, en fonction des articles. De ce fait, cela n'a pas de sens de comparer les capacités d'adsorption obtenues dans des conditions bien différentes car des paramètres tels que le temps de séjour, la concentration en H<sub>2</sub>S ou encore la durée de l'essai ont un impact sur la quantité finale d'H<sub>2</sub>S captée. Les paramètres de procédé ne sont pas toujours optimisés et de meilleurs résultats d'adsorption pourraient être obtenus avec les mêmes matériaux mais dans d'autres conditions. De plus, une grande partie des tests ont été réalisés avec de l'air ou du biogaz synthétique. Il est possible que l'utilisation d'un biogaz réel change les mécanismes de chimisorption et les résultats de capacités d'adsorption pourraient alors évoluer. D'autre part, certains matériaux tels que les cendres de biomasse n'ont été que peu étudiés pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S, avec un seul article publié. Dans ce contexte, il est compliqué de tirer des conclusions sur ce résidu de traitement thermique. Pour comparer efficacement plusieurs types de RTT dans des conditions réelles, il faudrait donc pouvoir effectuer des essais dans les mêmes conditions opératoires avec un biogaz réel.

Une thèse a été réalisée préalablement au laboratoire DEEP sur l'utilisation de MIDND pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S du biogaz [11]. Cette étude a montré le potentiel de ce type de matériau avec notamment une capacité d'adsorption finale de près de 300 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> lors d'un essai avec biogaz d'ISDND durant 9 mois. Marta Fontseré a ainsi mis en évidence le rôle des oxydes et hydroxydes présents dans les MIDND pour l'adsorption sélective de l'H<sub>2</sub>S. De plus d'autres paramètres clés ont été mis en évidence, tels que l'effet tampon de la matrice, sa porosité, l'importance de la teneur en eau et enfin l'influence de la présence d'oxygène dans le biogaz.

Après l'étude de ce matériau, la question est de savoir si d'autres résidus de traitement thermique, avec des caractéristiques physico-chimiques plus ou moins proches, peuvent également adsorber de l'H<sub>2</sub>S de manière efficace. En effet, les RTT représentent des gisements importants dont la valorisation

est un enjeu clé pour l'économie circulaire de la filière. Deux grands types de RTT ont été présentés dans le paragraphe précédent : les résidus de pyrolyse et les cendres sous foyer. Ces deux familles de matériaux seront donc étudiées lors des tests d'adsorption. Cependant, les gisements ne sont pas aussi importants dans les deux cas et la sélection des matériaux s'est faite également en fonction des possibilités d'approvisionnement. Ainsi, deux biochars ont été choisis mais pas de boue d'épuration pyrolysée faute de gisement accessible. Cependant, des cendres de boues d'épuration (issues de l'incinération de boues de STEU dans un four à lit fluidisé) ont pu être récupérées et testées. Enfin, des cendres de combustion de biomasse ont été utilisées.

La seconde question qui se pose, après avoir établi les capacités épuratoires des RTT sélectionnés est de comprendre les mécanismes d'adsorption, si adsorption il y a. En effet, la caractérisation des RTT du paragraphe précédent a montré qu'il y avait de nombreuses différences, que ce soit en termes de porosité, de composition minéralogique, etc. Lors de sa thèse, Marta Fontseré a décrit en détail les mécanismes d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec un MIDND [11]. Celui-ci se rapproche du mécanisme décrit pour le CAI. En effet, la basicité du matériau permet la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$  en ion  $\text{HS}^-$  dans le film aqueux, qui est présent si le matériau est suffisamment humide. Celui-ci est ensuite oxydé par l'oxygène du biogaz qui s'est également dissocié dans le film aqueux, ce qui mène à la formation de soufre natif  $\text{S}^0$ . La présence d'oxydes métalliques dans le MIDND catalyse l'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$ , en apportant de nouveaux sites oxygénés. Ces derniers peuvent ensuite être régénérés en présence d'oxygène. Le soufre natif s'assemble ensuite sous la forme de polymère de cyclo-octosoufre, très stable et peu soluble. La compréhension des mécanismes d'adsorption avec tous les types de RTT sélectionnés sera donc un enjeu important.

L'étude bibliographique a également montré que certains matériaux ne retenaient que peu d' $\text{H}_2\text{S}$ . Or, les résidus de pyrolyse d'une part et les cendres sous foyer d'autre part ont des caractéristiques physico-chimiques assez différentes comme cela est observé sur la Figure I-5, notamment vis-à-vis des paramètres clés pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ . L'idée d'associer différents matériaux pour obtenir un meilleur adsorbant a été déjà étudiée, notamment par ajout de CA. Cet aspect sera également examiné lors de la thèse, avec pour objectif d'optimiser les performances du matériau et ainsi d'augmenter sa capacité d'adsorption. Plus que le simple mélange physique de deux matériaux, la formulation pourrait apporter une synergie du fait de la complémentarité des caractéristiques physicochimiques.

Lors de cette thèse une approche académique ainsi qu'expérimentale seront associées pour atteindre les objectifs fixés. La cohésion entre les chapitres du manuscrit est présentée sur la Figure I-6.

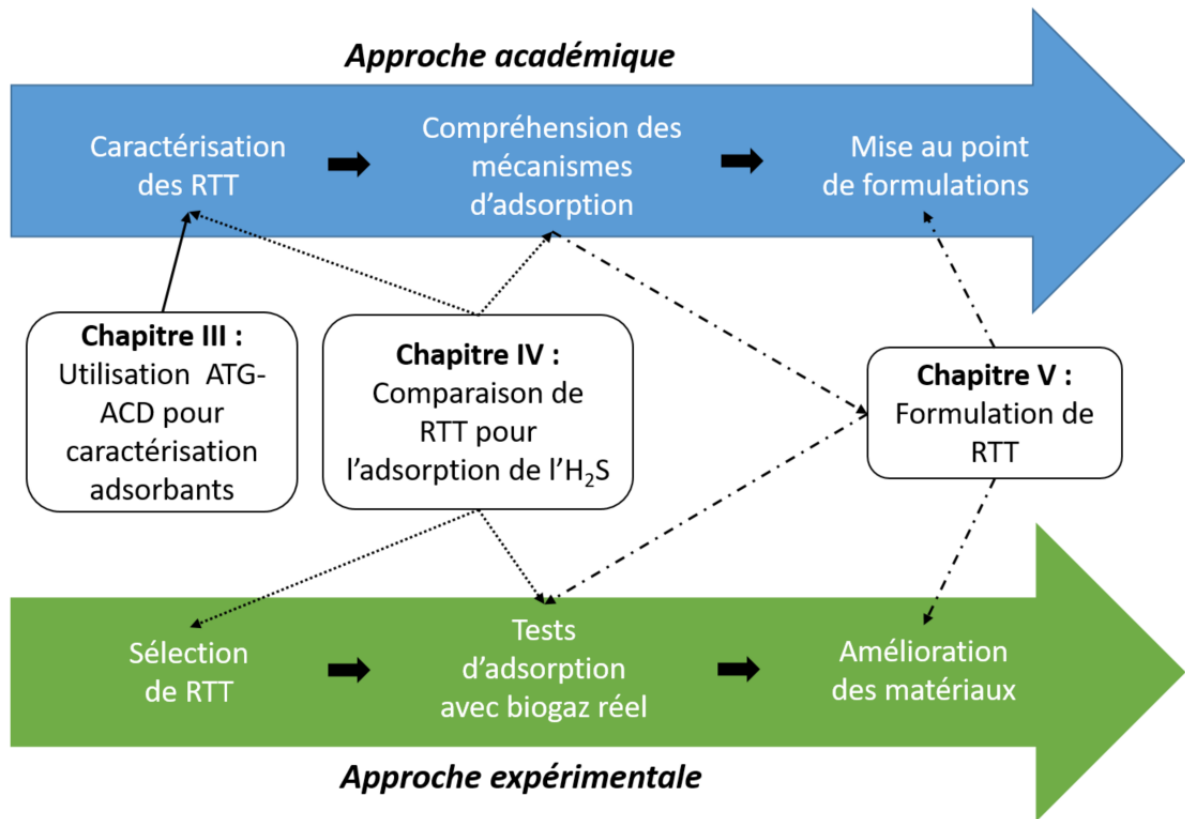


FIGURE I-6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES OBJECTIFS DE CHAQUE CHAPITRE DE LA THESE

# Chapitre II :

# Matériels et Méthodes

## II. Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux et des méthodes utilisés dans la suite de l'étude. Dans un premier temps, les résidus de traitement thermique sélectionnés pour l'étude sont présentés. La manière dont ils sont formulés par la suite est ensuite décrite. La seconde partie porte sur les pilotes d'adsorption mis en place sur une ISDND et au laboratoire pour les tests d'adsorption. La méthode de traitement des données est également présentée. Dans la dernière partie, toutes les caractérisations effectuées au laboratoire ou sous-traitées sont décrites. Cette section comprend donc les caractérisations physiques, chimiques et également celles utilisées pour la compréhension des mécanismes d'adsorption.

## A. Choix et prétraitement des résidus de traitement thermique

### 1. Matériaux bruts

A partir de l'étude bibliographique effectuée (voir chapitre I), trois types de résidus de traitement thermique (RTT) ont été sélectionnés pour les tests d'adsorption : deux cendres de combustion de biomasse (CCB), trois cendres de boues d'épuration (CBE) et deux biochars (BCH). Les CCB et BCH ont été fournis par une entreprise partenaire du laboratoire. Ces résidus de traitement thermique ont été transmis via un accord de confidentialité qui ne nous autorise pas à donner des informations sur l'origine des matériaux. Les informations concernant les biochars sont notamment très succinctes. Un des deux biochars a été activé après la pyrolyse.

Les CBE ont été récupérées dans le cadre du projet Valbifil. L'objectif est de valoriser les cendres des boues de STEU dans des procédés de filtration des effluents gazeux produits sur les STEU.

#### a) Les cendres de combustion de biomasse (CCB)

Deux cendres de biomasse ont été sélectionnées en provenance de deux chaufferies françaises. Toutes les cendres ont été refroidies par trempage. Le fonctionnement d'une chaufferie classique est décrit par la Figure II-1.

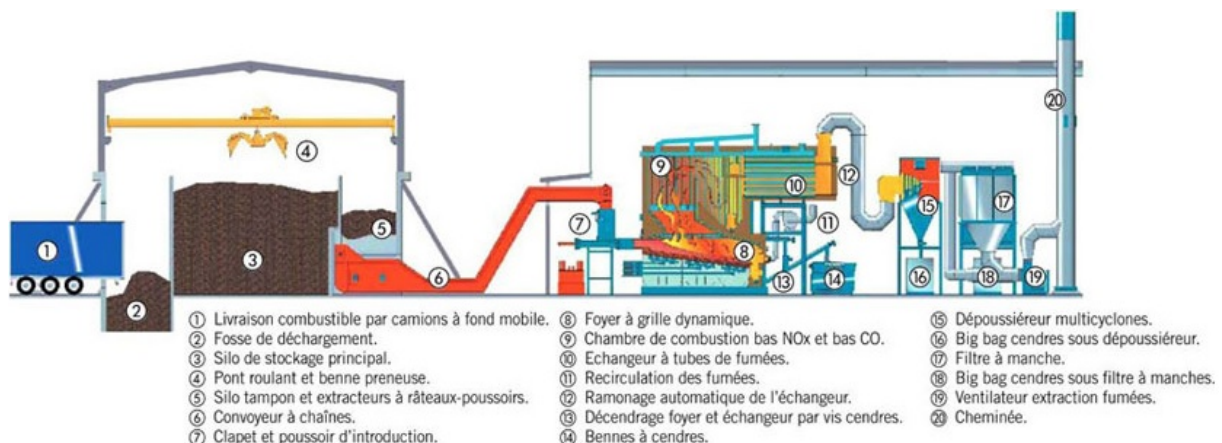


FIGURE II-1: SCHEMA D'UNE CHAUFFERIE BIOMASSE [129]

Une chaufferie biomasse a pour objectif de transformer un combustible organique en chaleur. En effet, la combustion de la biomasse est une réaction exothermique et l'énergie produite peut être transmise à un fluide caloporteur pour être utilisée comme moyen de chauffage ou produire de l'électricité.



Le générateur de chaleur est composé du foyer (représenté par le numéro 8 sur le schéma de la Figure II-1) dans lequel est créé la flamme, la chambre de combustion (développement de la flamme) et enfin l'échangeur à tubes de fumées. La valorisation énergétique du bois s'effectue en quatre étapes successives qui sont le séchage, la pyrolyse/gazéification (effectuée en déficit d'air), l'oxydation des gaz et enfin la combustion des résidus charbonneux. Les cendres produites lors de ce processus sont les matières solides imbrûlées lors de la combustion et sont donc composées principalement de minéraux mais également de matière organique récalcitrante. Ces cendres sous foyer ne doivent pas être confondues avec les résidus de dépolluierage des fumées qui sont bien plus chargés en éléments toxiques et ne peuvent pas être valorisés.

Les cendres ont été fournies par une entreprise avec qui le laboratoire DEEP est en partenariat. Elles ont été nommées CCB\_A et CCB\_B pour des soucis de confidentialité.

Les cendres CCB\_A ont été prélevées à trois occasions, en 2017, 2018 et 2019. En effet, ce matériau a été utilisé pour les tests préliminaires d'adsorption avec biogaz réel, la comparaison des résidus de traitement thermiques bruts et la formulation d'adsorbants à partir de résidus de traitement thermique. Il est supposé que les cendres évoluent au cours du temps, même si elles sont stockées dans des récipients fermés et dans des conditions de températures contrôlées. Les cendres CCB\_B ont été prélevées à deux reprises pour les essais préliminaires et la comparaison des résidus de traitement thermique.

Après leur prélèvement, les cendres ont été stockées dans des seaux étanches, certains en présence d'argon pour éviter les réactions entre l'oxygène et les cendres.

### *b) Les cendres de boues d'épuration (CBE)*

Les CBE sont des résidus d'incinération de boues d'épuration. L'une des techniques les plus répandues est l'utilisation d'un four à lit fluidisé. Le principe est de mettre en expansion un lit de sable, dans lequel les boues sont injectées, porté à haute température avec de l'air. Les boues étant des matrices relativement humides, ce mode d'incinération facilite la combustion en optimisant l'homogénéisation et la turbulence. Les boues sont généralement partiellement séchées (siccité comprise entre 15 et 40 %) avant d'être introduites dans le lit, notamment grâce à la chaleur produite par leur combustion et récupérée des fumées à l'aide d'échangeurs thermiques [130]. Les boues sont insérées en bas de four et la zone de revanche (partie supérieure du four) permet de s'assurer de la combustion totale des boues (voir Figure II-2). Lors de l'allumage, il est généralement nécessaire d'utiliser un combustible d'appoint. Le couplage du four d'incinération avec une turbine électrique est envisageable lorsque des boues auto-thermiques (fortement déshydratées) sont utilisées.

Les fumées sortant du lit fluidisé contiennent les gaz de combustion, des cendres (constituées de matières minérales) et de la vapeur d'eau. Elles passent dans un premier temps par un système de récupération de chaleur permettant de préchauffer l'air de fluidisation ainsi que de sécher partiellement les boues. Après passage dans les échangeurs, les poussières présentes dans les fumées sont séparées du flux gazeux à l'aide d'un filtre de type filtre à manches ou électrofiltre. Ce sont ces cendres qui ont été récupérées pour l'étude. Les polluants contenus dans les fumées sont pour leur part éliminés à l'aide de différentes techniques en fonction de leur nature : les acides seront neutralisés par injection de bicarbonate de sodium et les micropolluants seront piégés à l'aide de charbon actif. Un filtre à manches permet ensuite de récupérer les réactifs ainsi formés, alors appelés REFIBs (résidus d'épuration des fumées d'incinération de boues). Pour une tonne de boues d'une siccité de 25 % et un rapport MV/MS de 70 %, 75 kg de cendres sèches et 7,5 kg de REFIBs sont produits.

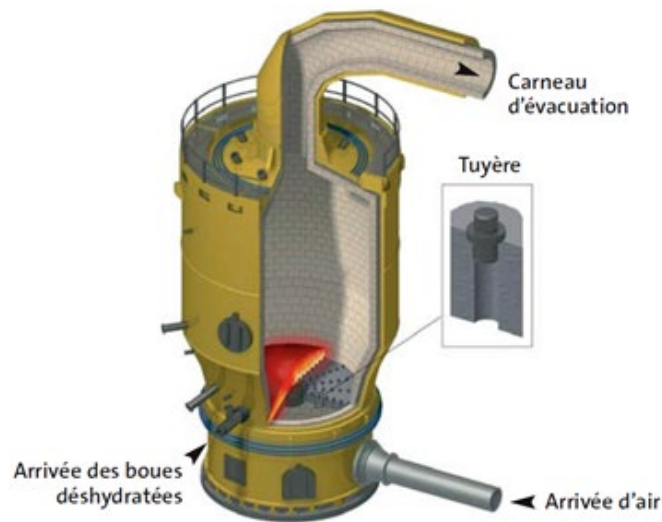


FIGURE II-2 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN FOUR D'INCINERATION A LIT FLUIDISE [2]

Lors de cette étude, trois CBE en provenance de trois incinérateurs de stations d'épuration de taille différente du bassin Rhône-Méditerranée-Corse (Tableau II-1) ont été prélevées. Pour les trois STEU, les boues incinérées sont des boues mixtes (constituées du mélange des boues primaires et secondaires). Les boues secondaires sont en général produites en plus grande quantité que les boues primaires mais la matière organique (MO) les composant est oxydée quasi-complètement lors de l'incinération.

Les boues incinérées sur la STEU de Valence proviennent de cette dernière ainsi que de la STEU de Portes les Valence (respectivement 2/3 et 1/3). Les boues de Valence sont à 97 % biologiques (il n'y a pas de traitement primaire). Les boues de Portes les Valence sont un mélange de boues primaires et de boues biologique. Un projet de méthanisation des boues est également en cours sur la STEU de Valence (mise en service prévue lors du 3<sup>ème</sup> trimestre 2021).

Pour la STEU de Grenoble, avant l'incinération, les boues sont digérées dans un méthaniseur dans le but de produire du biométhane injecté dans le réseau de gaz. La méthanisation permet de réduire le volume de boues de 50 % environ.

A la STEU de Pierre Bénite, les boues sont déshydratées par centrifugation et incinérées sur site avec des boues et graisses provenant de petites stations du département. Elle génère autour de 4000 t annuelles de CBE qui sont valorisées dans l'industrie cimentière comme liant hydraulique.

TABLEAU II-1 : DESCRIPTION DES STATIONS D'EPURATION

STEU	Valence	Lyon - Pierre-Bénite	Grenoble - Aquapôle
Dénomination cendre	CBE_A	CBE_B	CBE_C
Mise en service	2003	2005 (rénovation)	1988
Nature station	Urbain + industriel	Urbain	Urbain
Capacité nominale (EH)	171 666	950 000	433 333
<b>Données 2018</b>			
Charge max entrée (EH)	172 664	690 993	480 151
Production boues [t <sub>MS</sub> /an]	2193	12 390	8139
Traitement des boues	48,5 % Incinération – 51,5 % compostage	100 % incinération	100 % Incinération
<b>Incinération</b>			
Intrants	Boues secondaires (Valence) + boues primaires et secondaires (Portes les Valence)	Boues + graisses	Boues + graisses méthanisées
Production de CBE [t/an]	600	4200	760
<b>Prélèvement</b>			
Date	15/06/2018	25/09/2018	25/09/2018
Quantité prélevée (kg)	10	10	15

Les STEU de Grenoble et Valence incinèrent les boues, après une étape de déshydratation, dans un four à lit fluidisé PYROFLUID® d'OTV (filiale de Veolia) alors qu'un four d'ABT France utilisant le procédé Ebara et commercialisé par Lurgi AG est utilisé à Pierre Bénite.

La STEU de Valence utilise un système de filtres à manches pour séparer les particules solides du flux gazeux alors que ce sont des électrofiltres qui sont utilisés à Grenoble et Pierre-Bénite. Les trois STEU utilisent un cyclone pour séparer les particules solides du flux gazeux. Les CBE sont ensuite stockées dans des bennes et refroidissent à l'air ambiant. Les échantillons ont été prélevés dans ces bennes par le personnel des stations et récupérés par le personnel du laboratoire DEEP qui s'est déplacé aux STEU sélectionnées.

Par la suite, les CBE en provenance des STEU de Valence, Pierre-Bénite et Grenoble seront respectivement nommées CBE\_A, CBE\_B et CBE\_C.

*c) Les charbons actifs*

Deux charbons actifs non imprégnés ont été utilisés pour les formulations. Les deux charbons actifs sont produits par Chemviron, filiale de Kuraray. Ils sont tous deux obtenus par carbonisation d'écorces de noix de coco puis activation à la vapeur d'eau. L'Envirocarb 207c se trouve sous la forme de pellets. Il est généralement utilisé pour la filtration de l'air. Le Pulsorb 208CP est en poudre. Il possède une structure poreuse optimale pour l'adsorption d'impuretés organiques. La surface spécifique des deux charbons est très élevée (supérieure à 1100 m<sup>2</sup>/g) et ces matériaux sont peu denses (voir Tableau II-2). Un litre de chaque charbon a été utilisé.

**TABLEAU II-2 : CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS**

	<b>Envirocarb 207c</b>	<b>Pulsorb 208CP</b>
<b>Masse volumique en vrac (kg/m<sup>3</sup>)</b>	510	400
<b>Surface spécifique (méthode BET) (m<sup>2</sup>/g)</b>	1100	1200
<b>Gamme de pH de contact</b>	-	9 -11

*d) Prétraitement des matériaux*

Lors des tests d'adsorption avec le pilote sur ISDND, les CCB ont été tamisées à 4 mm et seule la fraction inférieure a été conservée, afin de répondre aux exigences de taille du réacteur. Pour les BCH et les CBE, la totalité des matériaux a été conservée. L'humidité des matériaux n'a pas été modifiée pour la comparaison des RTT excepté pour les essais sur l'influence de l'humidité avec les CBE. En effet, l'objectif était ici d'utiliser ces matériaux alternatifs dans l'état où ils se trouvent lorsqu'ils sont récupérés.

Pour les essais au laboratoire, les CCB et BCH ont été broyés puis tamisées à 1 mm car le réacteur utilisé dans ces essais était de plus petite taille. L'humidité de tous les matériaux a été fixée à 20 %, l'importance de la teneur en eau ayant pu être observée auparavant durant les premiers essais également grâce au travail de Marta Fontseré [11].

**TABLEAU II-3 : PRETRAITEMENT DES MATERIAUX AVANT LES TESTS D'ADSORPTION**

	<b>Pilote ISDND</b>	<b>Pilote laboratoire</b>
<b>CCB</b>	Tamissage 4 mm (refus de tamissage non conservé)	Broyage puis tamissage à 1 mm Humidification à 20 %
<b>BCH</b>	Pas de prétraitement	Broyage puis tamissage à 1 mm Humidification à 20 %
<b>CBE</b>	Humidification à 20 ou 40 % dans certains cas	Humidification à 20 %

**2. Mise au point des formulations**

Pour les formulations, les matériaux utilisés sont ceux décrits précédemment. Cependant, pour s'assurer que le contact entre le gaz et l'adsorbant se fasse dans de bonnes conditions, les matériaux bruts ont été broyés dans un broyeur centrifuge à billes (Retsch S 100). En effet, pour les essais au laboratoire, le diamètre du réacteur était de 1,7 cm et une taille de grains inférieure à celle utilisée

pour les essais avec le biogaz réel était nécessaire. Si les RTT étaient trop humides, ils ont été préalablement séchés à l'air pour éviter d'obtenir une pâte lors du broyage. Après tamisage, les matériaux ont été tamisés à 1 mm. Le refus de tamisage a été de nouveau broyé.

*a) Formulation PEX 1*

Pour le premier plan d'expérience, trois matériaux bruts ont été choisis : une cendre de biomasse, un biochar et une cendre de boue d'épuration. Ces matériaux ont été sélectionnés pour leurs différentes caractéristiques physico-chimiques. Les cendres de biomasse et les CBE ont été utilisées comme matériaux de base des formulations alors que le biochar a été utilisé comme phase active. En effet, la composition élémentaire des CCB et CBE est assez proche. Le biochar est lui un matériau poreux contenant principalement de la matière organique.

Pour les cendres de biomasse, la CCB\_A a été sélectionnée du fait de ses bonnes capacités épuratoires. CBE\_C et BCH\_A ont été choisis respectivement comme cendre de boue d'épuration et comme biochar.

L'objectif était de faire des formulations massiques avec 10 et 20 % de BCH mélangé à la CCB ou la CBE (voir Tableau II-4). Pour cela, les matériaux broyés étaient pesés et placés dans un flacon étanche. Le flacon était placé fixé dans un agitateur rotatif pendant une heure environ pour assurer un mélange homogène.

L'humidité des mélanges a été fixée à 20 %m. Si, après mélange des matériaux bruts, cette humidité était supérieure à 20 %, le matériau était séché à l'air libre dans un bac large jusqu'à atteindre la valeur souhaitée. Si l'humidité était trop faible, de l'eau était ajoutée par vaporisation sur le matériau étalé dans un bac à l'aide d'un spray. Le flacon contenant le mélange était de nouveau mélangé avec l'agitateur rotatif pour assurer une bonne homogénéisation. Une pré étude avait été effectuée afin de voir la quantité maximale d'eau qui pouvait être ajoutée à la CBE. Jusqu'à 80 % d'eau a pu être apportée avant l'observation d'eau libre dans le flacon.

**TABLEAU II-4 : COMPOSITION MASSIQUE ET VOLUMIQUE DES FORMULATIONS DU PEX 1**

PEX – BCH_B/CCB_A				
N° mélange	BCH_B (% masse)	CCB_A (% masse)	BCH_B (% vol)	CCB_A (% vol)
M1	100 %	0 %	100 %	0 %
M2	0 %	100 %	0 %	100 %
M3	22 %	78 %	40 %	60 %
M4	10 %	90 %	20 %	80 %
PEX – BCH_B/CBE_C				
N° mélange	BCH_B (% masse)	CBE_C (% masse)	BCH_B (% vol)	CBE_C (% vol)
M5	0 %	100 %	0 %	100 %
M6	20 %	80 %	43 %	57 %
M7	9 %	91 %	22 %	78 %

*b) Formulation PEX 2*

Pour la deuxième phase de formulation, de nouveaux matériaux bruts ont été utilisés, en plus de ceux décrits précédemment.

## II. Matériels et méthodes

Le biochar n'étant pas aussi poreux qu'un adsorbant commercial de type charbon actif, des formulations à partir de charbon actif ont été également réalisées, en remplacement du biochar. Le charbon Envirocarb 207c (nommé ensuite CA\_E) a été utilisé pour cette formulation.

Les formulations ont été effectuées de la même manière que lors du PEX1. Le matériau riche en matière organique (CA ou BCH) a été utilisé comme phase active et les CCB et les CBE comme matériau de base. Le Tableau II-5 présente le plan d'expérience 2.

TABLEAU II-5 : COMPOSITION MASSIQUE ET VOLUMIQUE DES FORMULATIONS DU PEX 2

PEX – CA_E/CBE_C				
N° mélange	CA_E (% masse)	CBE_C (% masse)	CA_E (% vol)	CBE_C (% vol)
N1	100 %	0 %	100 %	0 %
N2	20 %	80 %	36 %	64 %
N3	10 %	90 %	20 %	80 %
PEX – CA_E/ CCB_A				
N° mélange	CA_E (% masse)	CCB_A (% masse)	CA_E (% vol)	CCB_A (% vol)
N4	20 %	80 %	30 %	70 %
N5	10 %	90 %	16 %	84 %

### c) Formulation PEX 3

Pour la dernière campagne de formulation, CBE\_C, le charbon actif Pulsorb 208CP (nommé ensuite CA\_P) et du sable ont été utilisés.

Du sable a été utilisé pour cette campagne d'essai car il n'a pas été possible de tester le charbon actif seul. C'est en effet un matériau trop pulvérulent et qui entrainerait trop de pertes de charge dans la colonne. Pour tenter de comprendre l'effet du charbon actif dans les mélanges, un essai a été réalisé en mélangeant 20%<sub>m</sub> de CA\_P avec du sable. Le sable est un matériau inerte qui ne réagit pas avec l'H<sub>2</sub>S. Le sable choisi est un sable de HN31 produit par la société Sibelco. Il est constitué à 98,8% de silice, minéral inerte vis-à-vis de l'H<sub>2</sub>S.

Les matériaux secs ont été utilisés pour effectuer les mélanges massiques. Après homogénéisation par agitation dans un flacon fermé, de l'eau est ajoutée pour obtenir une humidité de 20%. Le flacon est de nouveau agité à la main puis placé à l'éluteur pendant une heure pour s'assurer de l'homogénéité du mélange.

## II. Matériels et méthodes

**TABLEAU II-6 : COMPOSITION MASSIQUE ET VOLUMIQUE DES FORMULATIONS DU PEX 3**

<b>CBE_C/CA_P</b>				
<b>N° mélange</b>	<b>CA_P (% masse)</b>	<b>CBE_C (% masse)</b>	<b>CA_P (% vol)</b>	<b>CBE_C (% vol)</b>
L1	20 %	80 %	8 %	92 %
L2	10 %	90 %	3 %	97 %
<b>Sable/ CA_P</b>				
<b>N° mélange</b>	<b>CA_P (% masse)</b>	<b>Sable (% masse)</b>	<b>Sable (% vol)</b>	<b>CA_P (% vol)</b>
L3	20 %	80 %	3 %	97 %

## B. Description des pilotes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S

Plusieurs pilotes ont été mis en place durant cette thèse pour tester les capacités d'adsorption en H<sub>2</sub>S des matériaux étudiés. Dans un premier temps, le pilote installé sur une ISDND est décrit. Ensuite, le pilote de laboratoire est présenté.

### 1. Pilote sur l'ISDND - biogaz réel

#### a) Site de l'ISDND

Les tests d'adsorption sont effectués avec un biogaz réel sur le site d'une ISDND française ayant une capacité de 250 000 tonnes par an et un débit de biogaz de 1900 Nm<sup>3</sup>/h. Ce biogaz est utilisé pour produire de l'électricité à partir de trois moteurs de cogénération de 2,63 MW et 2 x 3,37 MW (Figure II-3). L'H<sub>2</sub>S est aujourd'hui traité par adsorption sur du charbon actif imprégné. Un silo de charbon actif sert ensuite à adsorber les COV. Le biogaz utilisé lors des tests d'adsorption est prélevé avant le sécheur. Il est donc en dépression, non séché et non traité.

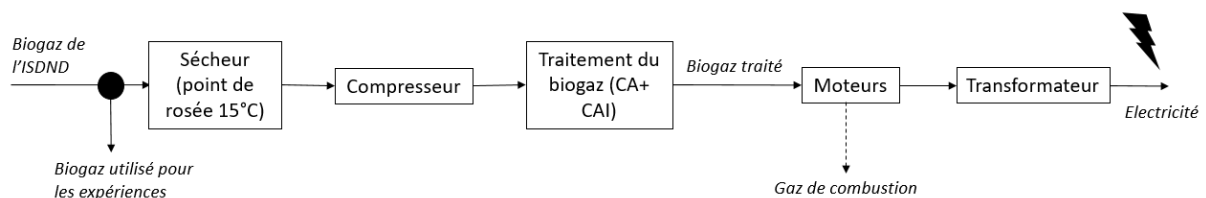


FIGURE II-3 : ETAPES DE TRAITEMENT ET VALORISATION DU BIOGAZ DE LA PLATEFORME EXPERIMENTALE

La plateforme de traitement et de valorisation sur laquelle les tests d'adsorption sont effectués fonctionne en continu, 7 jours sur 7, 24 heures sur 24. Cependant, il est arrivé qu'aucun gaz ne circule pour cause de coupure électrique. Le fait de travailler sur un site réel implique que les conditions de température et la composition du biogaz en entrée de réacteur ne soient pas contrôlées et peuvent donc varier fortement.

#### b) Pilote expérimental

Les dispositifs de tests d'adsorption sont installés dans un chalet situé à proximité de la plateforme de valorisation du biogaz et sont schématisés sur la Figure II-4. Afin de garantir une température relativement stable pendant toute la durée des expériences, celui-ci est équipé d'un chauffage et d'une climatisation. A l'entrée du chalet, le biogaz passe par un compresseur puis est séché. Deux expériences sont menées simultanément dans des réacteurs cylindriques en acier inoxydables de 24,5 cm de hauteur et 4 cm de diamètre (Figure II-4). Le réacteur est rempli avec 20 cm d'adsorbant, ce qui correspond à un volume de 251 cm<sup>3</sup> (voir Tableau II-8). Il a été choisi de fixer la hauteur de lit (et donc le volume réactionnel) pour ces expériences afin de se trouver dans un cas proche des conditions industrielles, pour lesquelles l'espace disponible pour l'épuration de l'H<sub>2</sub>S peut être limité. La masse d'adsorbant est différente pour chaque expérience car les RTT n'ont pas tous la même densité. Le biogaz est introduit dans les réacteurs par un lit contenant des anneaux de Raschig puis circule du bas vers le haut. Des grilles métalliques sont placées à chaque extrémité pour retenir les particules contenues dans les colonnes. Le débit de gaz a été fixé à 1 L/min à partir d'une mesure par compteur volumétrique puis un suivi avec un débitmètre Yokogawa. Le temps de séjour était alors de 15 secondes et la vitesse de passage de 0,013 m/s. A partir de septembre 2018, un compteur volumétrique Ritter a été utilisé pour la mesure des débits. Les tests ont été effectués entre mai et décembre 2018 puis en janvier et février 2020.



La composition du biogaz est analysée avec un spectromètre à laser infrarouge ProCeas®. Cet appareil utilise la technique innovante OFCEAS (Optical Feedback-Cavity Enhanced Adsorption Spectroscopy). Il a été calibré pour les composés suivants : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S. La plage de mesure pour H<sub>2</sub>S est de 0 à 10 000 ppm<sub>v</sub>, avec une précision relative de 4 %.

La composition du gaz, le débit et les températures en entrée et en sortie de colonne sont mesurés en continu et enregistrés via une carte d'acquisition EasyIO GC-32 relié à un ordinateur. Un logiciel a été développé pour suivre en continu et à distance les paramètres mesurés. Quatre points de mesures sont alternativement mesurés : l'entrée et la sortie de chaque colonne. En effet, l'analyseur de gaz en ligne (ProCeas) ne peut mesurer qu'une voie à la fois et un temps de stabilisation est nécessaire afin de s'assurer que tout le réseau entre le point de prélèvement et l'analyseur ait été purgé. Les mesures de concentrations sont effectuées par l'analyseur gaz décrit précédemment à l'aide d'électrovannes servant à passer d'un point de mesure à l'autre toutes les 15 ou 30 minutes selon les essais. Pour éviter la contamination entre les différents flux gazeux, après chaque période d'échantillonnage de 15 minutes, la nouvelle acquisition est réalisée au milieu de la période d'analyse (donc 8 minutes après l'ouverture de la vanne).

L'influence de la teneur en eau du biogaz et du matériau sur l'efficacité d'adsorption a été démontrée pour les mâchefers [131]. Il a donc été choisi d'humidifier le biogaz avant son entrée dans le réacteur. Pour cela, des flacons d'humidification sont utilisés. Ils sont constitués d'un flacon en verre dont l'entrée est reliée à un diffuseur pour faire buller le gaz dans l'eau et donc saturer le biogaz en eau.

Pour ces essais, les adsorbants sont tamisés à 4 mm afin de garantir un optimum hydrodynamique dans les réacteurs. Le tamisage a été fixé à 4 mm car c'est la taille maximale de particules utilisables au vu de la taille du réacteur choisi. La fraction supérieure à 4 mm n'a pas été conservée. Cela correspond à environ un tiers de la masse totale de l'échantillon pour les cendres de biomasse. Pour les autres types de matériaux, la totalité des échantillons reçus a été conservée.

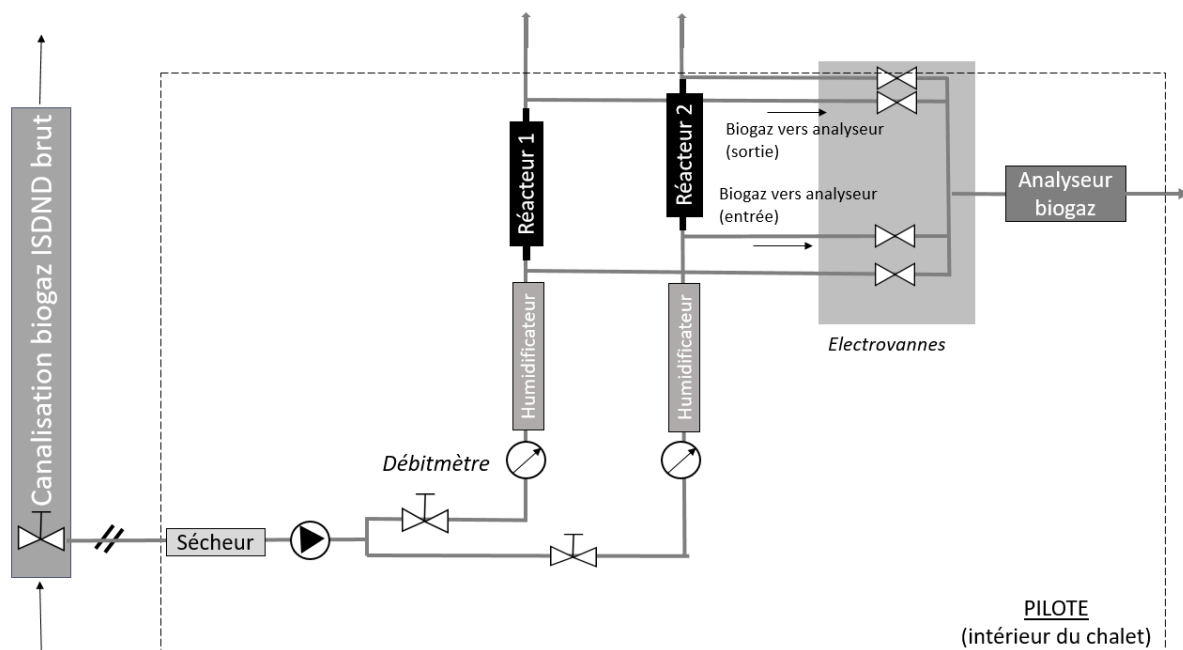


FIGURE II-4 : SCHEMA DU PILOTE D'ADSORPTION SUR L'ISDND

c) Description du biogaz

En moyenne, les teneurs en CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sont respectivement de 42 %, 32 %, 3,3 % et 2,3 %. La balance correspond au diazote qui n'est pas mesuré durant l'analyse. La concentration en H<sub>2</sub>S varie entre 1000 et 5000 ppm<sub>v</sub> avec une moyenne autour de 1200-1500 ppm<sub>v</sub>. Cependant, durant certaines périodes assez courtes, la composition du biogaz peut subir de fortes variations. La Figure II-5 représente la concentration des composés cités en fonction du temps pour donner un aperçu de leur évolution. Le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> voient leur concentration augmenter jusqu'à +10 % lors des pics. En ce qui concerne l'H<sub>2</sub>S, sa teneur peut monter jusqu'à 5000 ppm. Cela peut donc provoquer des variations importantes dans la rétention de l'H<sub>2</sub>S.

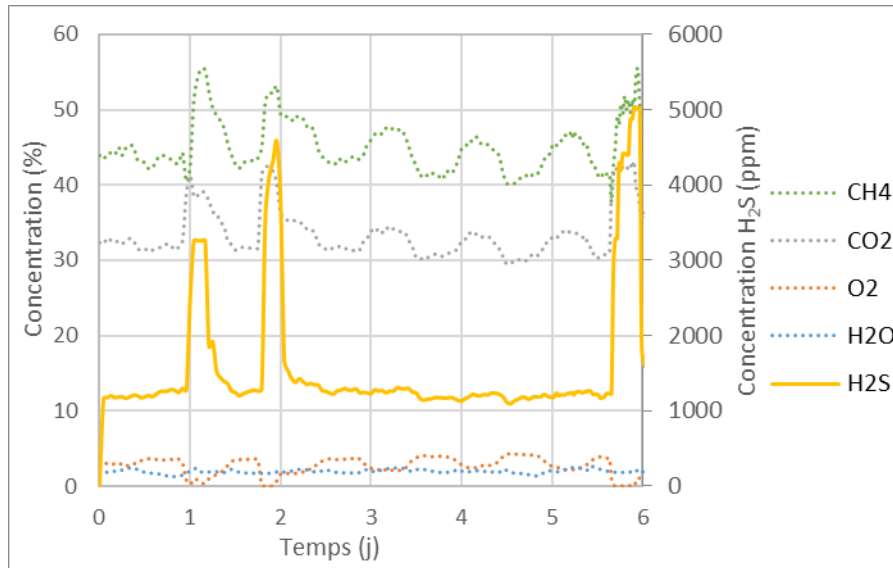


FIGURE II-5 : EXEMPLE DE CONCENTRATIONS DES COMPOSANTS DU BIOGAZ EN FONCTION DU TEMPS

Un autre point à souligner est la forte dépendance entre la température du biogaz et sa teneur en eau comme cela est représenté sur la Figure II-6. Le biogaz étant humidifié juste avant l'entrée du réacteur, il devrait être en théorie saturé en eau. Or, l'humidité absolue du biogaz dépend directement de sa pression de vapeur saturante, elle-même fonction de la température. Donc, plus la température est élevée, plus la teneur en eau dans le biogaz sera importante.

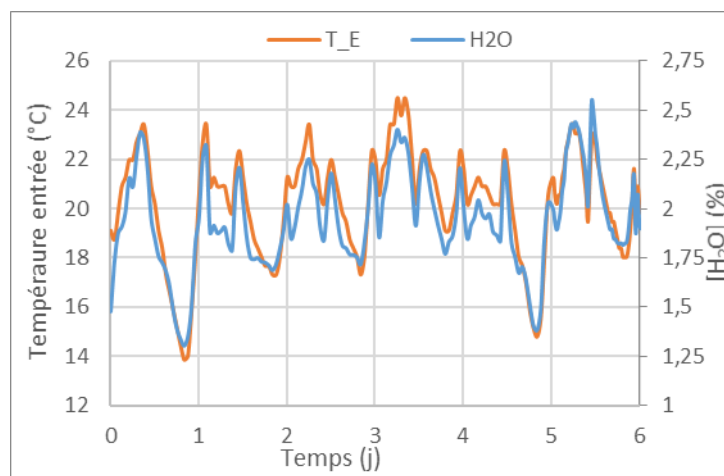


FIGURE II-6 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU BIOGAZ ET LA CONCENTRATION D'H<sub>2</sub>O

## 2. Pilote en laboratoire – biogaz synthétique

Il a été décidé d'utiliser un biogaz synthétique pour les tests d'adsorption à l'échelle laboratoire. Ces derniers ont été effectués dans des conditions de température et une composition du biogaz contrôlées, ce qui est beaucoup plus difficile à réaliser avec un biogaz réel, sur un site de production de type ISDND ou méthaniseur.

Afin de se rapprocher le plus possible d'une situation réelle, le biogaz synthétique devait avoir des caractéristiques proches d'un biogaz réel. Pour cela, trois composés majoritaires ayant une influence sur l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S ont été retenus : la teneur en H<sub>2</sub>S, l'oxygène et l'eau. Les deux composants principaux d'un biogaz réel sont le méthane et le dioxyde de carbone. Le méthane étant un gaz inflammable et participant peu aux phénomènes d'adsorption, il a été décidé ne pas en inclure dans le biogaz synthétique.

Trois bouteilles sont utilisées pour effectuer le mélange : une bouteille de CO<sub>2</sub> pur, une bouteille d'H<sub>2</sub>S dilué dans de l'azote et une bouteille d'air. Les proportions de chaque bouteille sont résumées dans le Tableau II-7. Le mélange CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S/azote s'effectue à l'aide d'un mélangeur gaz (GasMix) de AlyTech. Cet appareil est équipé d'un débitmètre massique pour chaque voie. L'air est ajouté ensuite à l'aide d'un té, son débit étant fixé avec un rotamètre. La longueur de tube entre le té et la colonne d'adsorption est suffisamment longue pour considérer que le mélange gazeux est homogène.

Pour des raisons de sécurité, les tests d'adsorption ne doivent pas durer plus d'une journée, c'est-à-dire de pouvoir observer la courbe de percée sur un temps relativement court (en comparaison avec les essais réalisés en ISDND). Pour cela la concentration en H<sub>2</sub>S dans le biogaz doit être suffisamment élevée mais pas trop non plus afin que la percée ne soit pas immédiate pour tous les matériaux et qu'une comparaison soit possible. La concentration désirée a été choisie à 3000 ppm<sub>v</sub> après des essais préliminaires en faisant varier la teneur d'H<sub>2</sub>S en entrée de réacteur.

La concentration en oxygène a été fixée à 3 %, le rapport volumique [O<sub>2</sub>]/[H<sub>2</sub>S] étant alors de 10. L'eau étant également un paramètre clé pour l'adsorption, le gaz est humidifié après le mélange, à l'aide d'un flacon dans lequel le gaz bulle dans le but de saturer le gaz en eau.

TABLEAU II-7 : COMPOSITION DU BIOGAZ SYNTHETIQUE

	Bouteille 1	Bouteille 2		Bouteille 3	
Composés	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S (ppmv)	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Concentration du composé dans la bouteille	100 %	99,5 %	5000	80 %	20 %
Proportion bouteille dans le gaz final	25 %	60 %		15 %	
Débit (L/min)	0,125	0,3		0,075	
Composition finale	25 %	59,7 %	3000	12 %	3 %

Le schéma de l'installation d'épuration d' $\text{H}_2\text{S}$  avec un biogaz synthétique est présenté sur la Figure II-7. Les réacteurs d'adsorption choisis sont en polyéthylène. Le diamètre est de 1,7 cm et la hauteur de 10 cm. La hauteur du lit a été fixée à 4 cm. Le débit est fixé à 0,5 L/min. Le volume réactionnel est donc de  $9 \text{ cm}^3$ , le temps de contact de 1,1 s et la vitesse de passage de 0,037 m/s (voir Tableau II-8). La circulation du gaz se fait du haut vers le bas de la colonne. Le temps de contact entre l'adsorbant et le gaz doit être suffisant pour laisser le temps à la réaction d'avoir lieu mais doit être réaliste avec les contraintes industrielles.

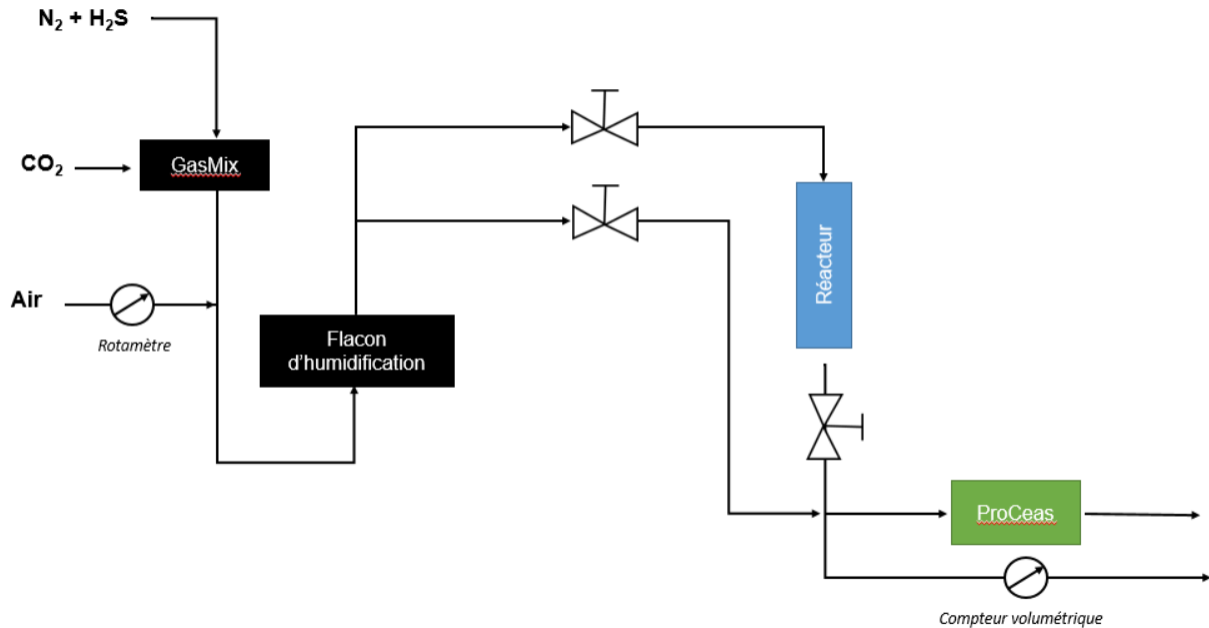


FIGURE II-7 : SCHEMA D'INSTALLATION PILOTE AVEC BIOGAZ SYNTHETIQUE

La composition du gaz est suivie grâce à l'analyseur en ligne ProCeas présenté précédemment. Cet analyseur ne mesurant qu'un seul flux à la fois, seule la sortie du réacteur est analysée. La concentration en entrée est en effet constante est fixée en début d'essai. Le débit est mesuré à l'aide d'un compteur volumétrique en fin de circuit.

L'essai est arrêté quand la concentration d' $\text{H}_2\text{S}$  en sortie est supérieure à  $1000 \text{ ppm}_v$ . L'essai peut parfois être poussé plus longtemps si la percée est trop rapide. Tous les essais ont été réalisés au minimum en duplicat, voire en triplicat si les deux premiers essais étaient trop différents.

Les paramètres procédés correspondant aux deux pilotes expérimentaux mis en œuvre sont présentés dans le Tableau II-8.

TABLEAU II-8 : SYNTHÈSE DES PARAMÈTRES PROCÉDES DES DEUX PILOTES EXPÉRIMENTAUX

Essais	ISDND	Laboratoire
Hauteur (cm)	20	4,0
Diamètre (cm)	4,0	1,7
Volume (cm <sup>3</sup> )	251,3	9,1
Débit (L/min)	1	0,5
Durée	2 semaines	1-2 h
Temps de séjour (s)	15	1,1
Vitesse ascensionnelle (cm/s)	1,33	3,67
[H <sub>2</sub> S] (ppm <sub>v</sub> )	1200	3000
Gaz	Biogaz réel	30% CO <sub>2</sub> , 3% Air, N <sub>2</sub>

### 3. Traitement des résultats

A partir de données récoltées lors des tests d'adsorption, il est possible de calculer un certain nombre de grandeurs permettant de comparer les échantillons entre eux. Le ProCeas mesure la concentration d'H<sub>2</sub>S en ppm<sub>v</sub>. Cependant, il est plus simple de travailler avec des mg/m<sup>3</sup>. Pour effectuer cette conversion, il faut multiplier la valeur de la concentration en ppm<sub>v</sub> par le ratio entre la masse molaire de l'H<sub>2</sub>S par le volume molaire calculé avec la loi des gaz parfait soit environ 1,521. La teneur en H<sub>2</sub>S en entrée pouvant varier au cours de la journée, il a été décidé de moyenner les concentrations en entrée et en sortie sur dix points.

Pour comparer les capacités épuratoires des matériaux, le rapport C/C<sub>0</sub>, qui correspond à la concentration d'H<sub>2</sub>S en sortie divisée par la concentration d'H<sub>2</sub>S en entrée pour un instant i, est tracé en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passée par la colonne (H<sub>2</sub>S<sub>cum</sub>). Ce choix de l'abscisse plutôt que le temps est dû à la difficulté rencontrée durant toutes les manipulations à obtenir un débit constant.

Dans le Tableau II-9, [H<sub>2</sub>S]<sub>e</sub>(i) et [H<sub>2</sub>S]<sub>s</sub>(i) correspondent respectivement aux concentrations d'H<sub>2</sub>S en entrée et en sortie de réacteur à l'instant i, en g/m<sup>3</sup>. Le débit de biogaz  $\dot{V}_b$  est exprimé en m<sup>3</sup>/min. Δt est le temps entre deux points de mesure successifs, en minutes. Le volume que prend le matériau dans le réacteur (V<sub>matériau</sub>) est exprimé en cm<sup>3</sup>. La capacité d'adsorption massique est exprimée en milligrammes d'H<sub>2</sub>S par gramme de matière sèche. Durant la comparaison d'adsorbants alternatifs, la capacité d'adsorption sera comparée pour une quantité fixée d'H<sub>2</sub>S passée.

TABLEAU II-9 : FORMULES ET INDICATEURS UTILISÉES POUR COMPARER LES ESSAIS

Quantité d'H <sub>2</sub> S passée dans le réacteur (g)	$H_2S_{cum}(i) = H_2S_{cum}(i - 1) + [H_2S]_e(i) \times \dot{V}_b(i) \times \Delta t$
Quantité d'H <sub>2</sub> S captée par le matériau (g)	$H_2S_{capt}(i) = H_2S_{capt}(i - 1) + ([H_2S]_e(i) - [H_2S]_s(i)) \times \dot{V}_b(i) \times \Delta t$
Capacité d'adsorption massique (mg <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /g <sub>MS</sub> )	$C_{ads} = \frac{H_2S_{capt} \times 10^3}{m_{matériau\ sec}}$
Capacité d'adsorption volumique (mg <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /cm <sup>3</sup> )	$C_{ads} = \frac{H_2S_{capt} \times 10^3}{V_{matériau}}$

## II. Matériels et méthodes

Le temps et la quantité d' $H_2S$  cumulée au bout desquels le rapport  $C/C_0$  est égal à 10 % (0,1) sont observés pour chaque matériau dans le but de les comparer. Ils seront notés par la suite  $t_{0,1}$  et  $H_{2S_{cum-0,1}}$ . La manière de trouver visuellement  $H_{2S_{cum-0,1}}$  est illustrée sur la Figure II-8. Alors que le taux de rétention donne un aperçu à un instant  $i$  de ce que retient le matériau, l'efficacité d'abattement permet de voir combien il a adsorbé l' $H_2S$  depuis le début de l'essai. Enfin la capacité d'adsorption du matériau ramène la quantité d' $H_2S$  captée sur la masse de matériau sec dans le réacteur. C'est l'indicateur le plus souvent utilisé dans l'industrie pour caractériser un adsorbant. Cependant, pour comparer au plus juste, il faut considérer des capacités d'adsorption pour des conditions d'entrée le plus similaires possible et donc une même quantité d' $H_2S$  cumulé dans la colonne.

Tous ces calculs sont automatisés avec le logiciel R afin de faciliter le traitement des données.

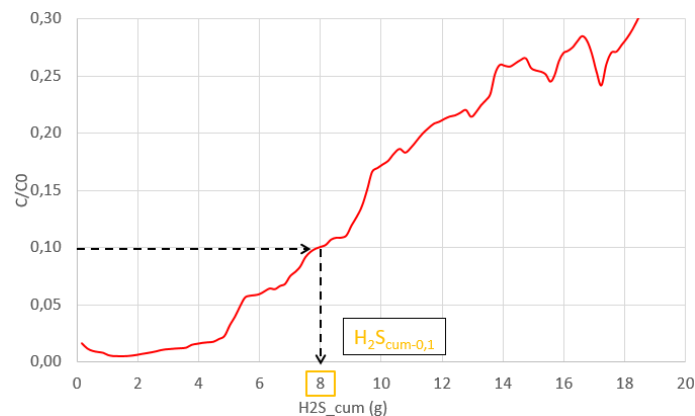
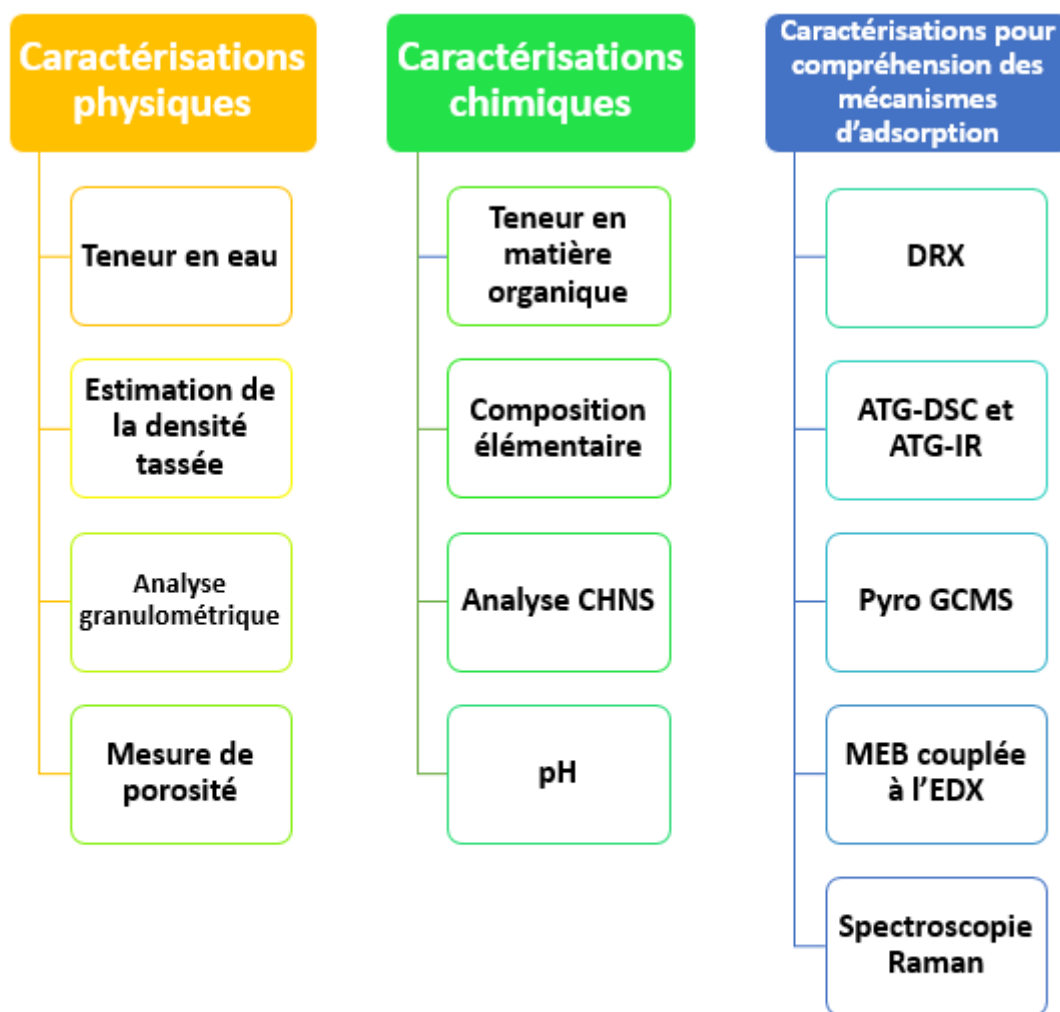


FIGURE II-8 : ILLUSTRATION DE LA DETERMINATION DE  $H_{2S_{cum-0,1}}$

### C. Méthodes de caractérisation des résidus de traitement thermique

Toutes les caractérisations effectuées sur les matériaux bruts ou après adsorption sont résumées dans la Figure II-9.



**DRX** : Diffraction aux Rayons X ; **ATG-DSC** : Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle ; **ATG-IR** : Analyse thermogravimétrique couplée à l'Infrarouge ; **Pyro GC-MS** : Pyrolyse couplée à une Chromatographie Gazeuse et Spectroscopie de Masse ; **MEB** : Microscopie Electronique à Balayage ; **EDX** : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

**FIGURE II-9 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION APPLIQUEES AUX ADSORBANTS BRUTS OU USAGES**

### 1. Caractérisations physiques

#### a) Teneur en eau

La teneur en eau a été déterminée en plaçant 20 à 30 g de matériau dans une étuve Memmert à 105°C pendant 24 h. La masse est relevée avant et après le séchage. La perte de masse correspond à la teneur massique en humidité du matériau. Cette mesure est effectuée en triplicat.

#### b) Estimation de la densité tassée

La densité tassée des matériaux a été calculée en mesurant le volume d'une masse donnée d'échantillon compactée dans une éprouvette graduée. Cette éprouvette a ensuite été placée sur une

tamiseuse (Retsch AS 200 basic) pendant dix minutes. L'analyse a été effectuée en duplicat. Cette mesure n'est toutefois pas très précise.

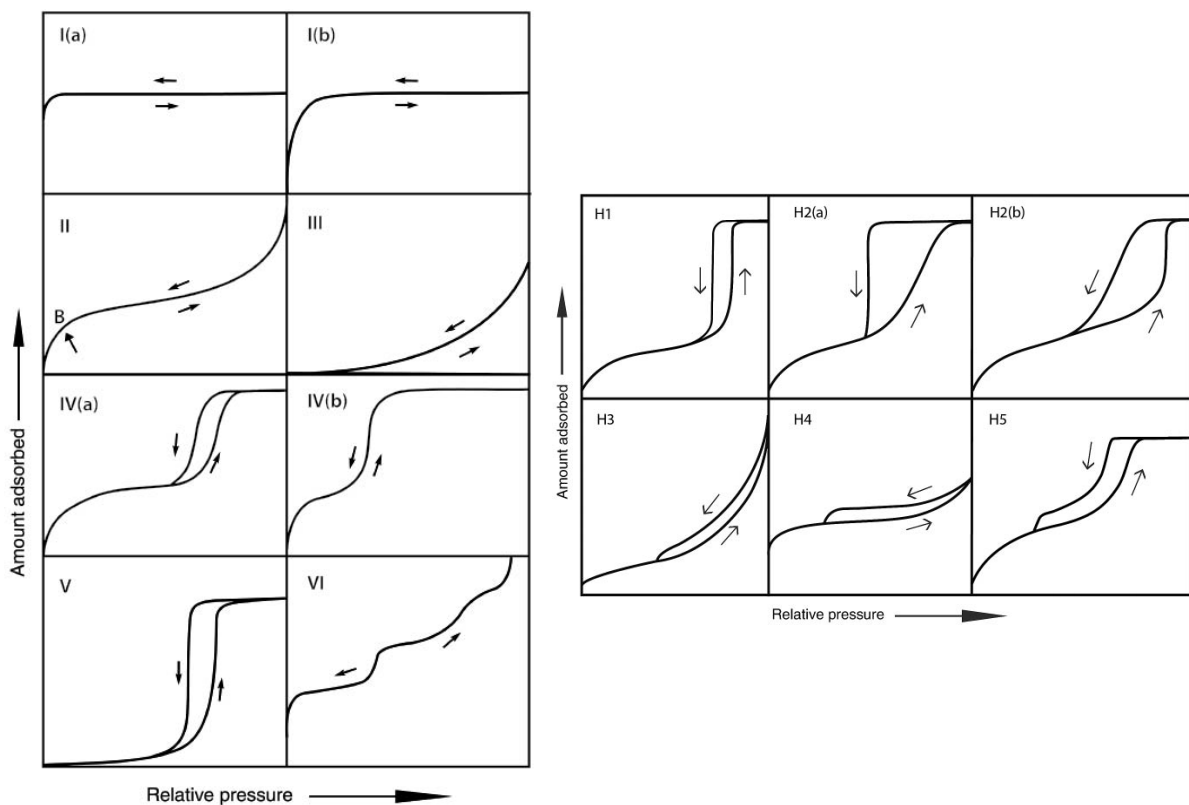
*c) Analyse granulométrique*

Pour l'analyse granulométrique, les matériaux ont d'abord été tamisés manuellement à 1 mm puis la fraction récupérée a été analysée par granulométrie laser en utilisant un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. L'échantillon, de quelques grammes, a été introduit dans un bécher d'eau pure et agité à 1800 rpm. La mesure a été effectuée en triplicat.

*d) Adsorption / désorption à 77 K – Evaluation de la porosité*

La mesure de porosité des échantillons a été réalisée par le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy par adsorption/désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2020. Les échantillons bruts sont préalablement dégazés sous vide à 110°C pendant 12 heures afin d'ôter toute molécule qui pourrait être adsorbée à leur surface. Pour les échantillons usagés, après les tests d'abattement de l'H<sub>2</sub>S, des conditions de dégazage plus douces à 80°C pendant 12 h ont été choisies afin de ne pas altérer le matériau et désorber l'éventuel soufre déposé en surface. La quantité d'azote adsorbée par le matériau est mesurée sur une gamme P/P<sub>0</sub> de 0,05 à 0,995.

La forme des isothermes d'adsorption donne des informations sur le type de porosité des matériaux. En effet, l'IUPAC a défini 6 types d'isothermes de physisorption qui ont ensuite été mises à jour avec le forme des hystérésis [132]. Elles sont présentées sur la Figure II-10.



**FIGURE II-10 : CLASSIFICATION DES ISOTHERMES ET DES HYSTERESIS D'ADSORPTION [4]**

Trois paramètres ont été calculés à partir des mesures d'adsorption d'azote : la surface spécifique BET et les volumes micro et mésoporeux. En effet, le volume poreux peut être attribué à trois types de porosité : la microporosité (inférieure à 2 nm), la mésoporosité (entre 2 et 50 nm) et la macroporosité



(> 50 nm), comme cela est présenté sur la Figure II-11. Il est à noter que ce type de technique ne permet pas de connaître la macroporosité de l'échantillon. L'incertitude sur les mesures de surface spécifique peut aller jusqu'à 10 % de la valeur. Le volume poreux relatif peut également être tracé en fonction du diamètre des pores. L'évolution de ce graphe avant et après adsorption permettra de visualiser les pores qui sont impliqués dans l'adsorption.

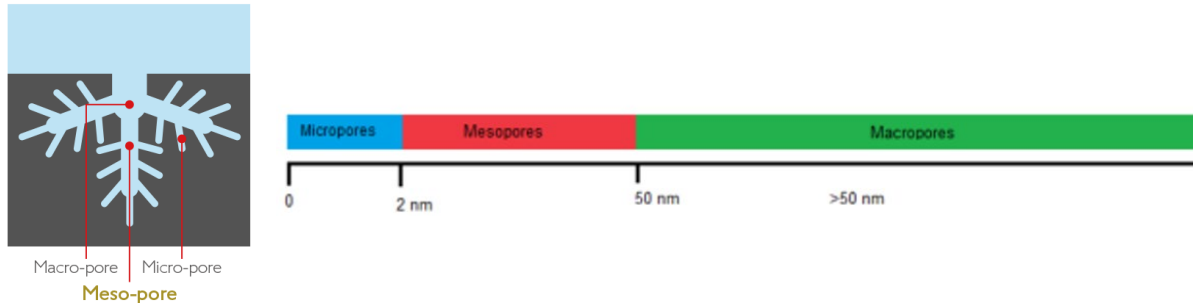


FIGURE II-11 : DISTINCTION DES TYPES DE POROSITES SELON LA TAILLE DES PORES [11]

Le modèle BET (Brunauer Emmett Teller) a été appliqué pour déterminer la surface spécifique, à partir du logiciel MicroActive Micromeritics. La distribution de taille des pores est évaluée à l'aide du logiciel Saius Micromeritics et en appliquant le modèle NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) « Charbon 2D surface hétérogène ». La mesure a été effectuée en duplicata pour les échantillons usagés et une seule fois pour les échantillons bruts.

### 2. Caractérisations chimiques

#### a) Teneur en matière organique

La teneur en matière organique a été déterminée à la suite de l'évaluation de la teneur en eau. L'échantillon séché précédemment est placé pendant 4 h dans un four Thermolyne (de ThermoScientific) à 550°C. Cette mesure est effectuée en triplicat.

#### b) pH

Le pH des échantillons a été déterminé par lixiviation des solides dans de l'eau distillée selon la norme ANC 14429. Un rapport liquide sur solide (L/S) de 10 est choisi avec 15 g de masse sèche d'échantillon. La suspension est agitée pendant 48 h à l'aide d'un agitateur rotatif puis le solide est filtré sous vide à l'aide d'un entonnoir Buchner. Le pH de la phase liquide récupérée est ensuite mesuré avec un pH-mètre Consort C3431. Cette mesure a été effectuée une seule fois pour chaque échantillon.

#### c) Composition élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée sur un seul échantillon par matériau par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) de Nancy. 200 mg de chaque échantillon ont été mis en solution par attaque acide avec HNO<sub>3</sub> de la perle obtenue par fusion avec du LiBO<sub>2</sub> à 1000°C. Les éléments majeurs (éléments présents à des teneurs supérieures à 10 g/kg) ont été déterminés par spectroscopie d'émission atomique par couplage à plasma inductif (ICP-AES de l'anglais Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). La perte au feu à 1000°C est également donnée par cette analyse, ce qui correspond à la teneur de matière éliminée lors de la chauffe à cette température (matière

organique et carbonates). L'appareillage utilisé est un iCap6500 de ThermoFisher. Les Eléments Traces Métalliques (ETM) ont été déterminés par Spectrométrie de Masse par couplage à plasma inductif (ICP-MS de l'anglais Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). L'appareillage utilisé est un iCapQ de ThermoFisher.

### *d) Analyse CHNS*

La composition en carbone, hydrogène, azote et soufre est déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire FlashEA 1112 Series de Thermo Electron Corporation (aujourd'hui ThermoFischer Scientific). Une prise d'essai de 2 mg est placée dans une nacelle en étain dans un four. L'échantillon subit ensuite une combustion flash à 950°C qui transforme le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre de l'échantillon, respectivement en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>. Un tube garni de cuivre réduit les oxydes d'azote en N<sub>2</sub> et le SO<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub>. Le mélange gazeux traverse une colonne chromatographique où les différents constituants (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub>) sont détectés et quantifiés à la sortie par un détecteur à conductivité thermique intégré dans l'appareil. Cette analyse a été effectuée par l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE) de Lyon-Villeurbanne.

## 3. Caractérisation pour une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption

### *a) Diffraction aux Rayons X*

Les espèces minérales cristallines présentes dans la matière peuvent être connues par diffraction aux rayons X (DRX). Les analyses ont été réalisées par le centre de diffractométrie Henri Longchambon à Lyon. Un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre a été utilisé. Les mesures ont été effectuées à température ambiante pour des angles (2θ) compris entre 4 et 70° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 4 s. L'exploitation s'est faite avec le logiciel DIFFRAC.EVA. Une quantification estimative permet de donner un ordre de grandeur des proportions en pourcentage massiques des espèces minérales cristallines majoritaires dans l'échantillon par la méthode RIR (de l'anglais Reference Intensity Ratio) proposée par le logiciel, laquelle utilise les valeurs I/I<sub>cor</sub> spécifiées dans la base de données PDF-4 pour chaque espèce minérale identifiée. Une estimation du degré de cristallinité de l'échantillon a été également réalisée.

### *b) Analyses thermiques ATG-ACD et ATG-IR*

#### *(1) ATG-ACD*

Les analyses thermogravimétrique et calorimétrique différentielle permettent d'étudier les changements de masse et les échanges d'énergie qui ont lieu lors de l'augmentation en température de l'échantillon sur une plage donnée. La température est contrôlée grâce à un four programmable qui est balayé par un flux de gaz vecteur qui peut être de l'air, de l'azote ou encore de l'argon. Une balance de précision suit les évolutions de la masse de l'échantillon.

En connaissant les températures de changement d'état (déshydratation, vaporisation, décomposition, etc.), il est possible de remonter à la nature des composés de l'échantillon. Les phénomènes physicochimiques associés à ces pertes de masse sont généralement irréversibles. Il est possible d'utiliser la courbe de dérivée de la perte de masse (DTG) en fonction du temps pour faciliter l'exploitation des résultats. Les différentes pertes de masse sont toutes calculées en utilisant la courbe DTG.

Avec l'analyse calorimétrique différentielle, les flux de chaleur absorbés ou dégagés par l'échantillon en fonction de la température sont mesurés. Les mesures sont effectuées avec des thermocouples puis comparées avec une référence inerte qui subit le même traitement thermique. Il est possible de visualiser des phénomènes réversibles (fusion, modification allotropique, etc.) ou irréversibles (déshydratation, décomposition, vaporisation, oxydation, etc.). Pour identifier la nature du phénomène observé, son caractère exo ou endothermique est aussi regardé.

Selon l'atmosphère gazeuse choisie, des thermogrammes différents seront obtenus : une expérience sous air entrainera la combustion et/ou l'oxydation d'un certain nombre de composés qui ne le seront pas sous azote.

Le couplage ATG-ACD facilite l'exploitation des résultats car les pertes de masse peuvent être associées à des dégagements d'énergie qui selon leur nature peuvent donner des indices sur le type de réaction ayant lieu. Pour des matériaux complexes, il peut arriver que des pics se superposent sur une même plage de température et compliquent l'interprétation.

Pour cette étude, les analyses ATG-ACD ont été effectuées au sein du laboratoire DEEP avec un appareil Mettler Toledo TGA 2 – Analyseur thermogravimétrique grand four. Des creusets en alumine de capacité de 70  $\mu\text{L}$  ont été utilisés. Deux gaz vecteurs ont été utilisés : l'air et l'azote afin de comparer des atmosphères oxydantes et inertes. La méthode utilisée est présentée dans le paragraphe II.C.3.b)(3).

Les analyses sont effectuées en duplicat ou triplicat selon les cas pour des masses comprises entre 20 et 40 mg. Les échantillons ont été séchés puis broyés au pilon et au mortier. Des blancs ont été réalisés pour éliminer la réponse thermique des creusets sur les thermogrammes.

Le chapitre III est entièrement consacré à l'utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation d'adsorbants pour  $\text{H}_2\text{S}$ .

### (2) ATG-IR

Concernant les analyses ATG-IR, le principe est de coupler un appareil de thermographie (ici un Q50 de TA Instrument) avec un détecteur infra-rouge (Nicolet Nexus). Une ligne chauffée à 245°C permet de relier la sortie de la chambre d'ATG avec la cellule infrarouge. L'intérêt principal de cette technique analytique est de connaître les composés gazeux qui sont produits lors de la chauffe de l'échantillon et de les associer aux pertes de masse. La quantification et la qualification des composés chimiques produits est alors possible. Cette analyse a été effectuée à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) à Villeurbanne.

Lors du traitement des résultats, les hauteurs de pic également appelées chemigrammes peuvent être tracés. Ils correspondent au profil de dégagement d'un composé gazeux en fonction de la température. Pour cela, l'intensité d'une bande caractéristique de la liaison chimique du composé en question est suivie au cours de l'analyse thermique. Les chemigrammes ont été obtenus à partir de l'intégration des bandes suivantes :

TABLEAU II-10 : BANDES D'INTEGRATION POUR LES SPECTRES IR

Gaz détecté	Bande intégrée (cm <sup>-1</sup> )	Ligne de base (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	3853	3847 - 3859
CO <sub>2</sub>	2360	2450 - 2500
CO	2180	2140 – 2240
COS	2070	2006 – 2090
SO <sub>2</sub>	1377	1283 – 1410
CS <sub>2</sub>	1511	1481 – 1590

## (3) Méthodes utilisées

Dans un premier temps, les analyses seront effectuées sous air. Une méthode que nous appellerons « classique » a été utilisée sur plusieurs types d'échantillons. Cette méthode se compose d'une montée jusqu'à 950°C avec une rampe de 10°C/min puis un palier à 950°C durant 10 minutes et enfin une redescente jusqu'à température ambiante. Seule la montée en température sera étudiée. Afin de mieux appréhender les phénomènes ayant lieu en dessous de 220°C, des essais avec des paliers à différentes températures (180 et 220°C) sous air ont été réalisés. Enfin, la quatrième méthode est identique à la méthode n°1 mais avec comme gaz vecteur de l'azote. Pour toutes les méthodes, le débit gazeux est de 50 mL/min.

TABLEAU II-11 : RECAPITULATIF DES METHODES UTILISEES EN ATG-ACD

N°	Gaz vecteur	Description
1	Air	Montée de 20 à 950°C avec rampe 10 K/min
2	Air	Montée de 20 à 180°C avec rampe de 10 K/min puis palier à 180°C pendant 200 min puis montée jusqu'à 950°C et redescente
3	Air	Montée de 20 à 200°C avec rampe de 10 K/min puis palier à 200°C pendant 120 min puis montée jusqu'à 950°C et redescente
4	Azote	Montée de 20 à 950°C avec rampe 10 K/min

## c) Pyro GCMS

La pyro GC-MS consiste à analyser les composés gazeux produits par une pyrolyse flash par une chromatographie gazeuse associée à une spectrométrie de masse. Selon la température de la pyrolyse, des composés différents seront formés ; il est donc nécessaire de connaître préalablement la matrice à étudier pour choisir intelligemment la/les température(s) de pyrolyse. Cette analyse permettra de déterminer la nature des molécules adsorbées.

L'échantillon (prise d'essais de 1 à 2 mg) est tout d'abord introduit dans le pyrolyseur à la température de consigne sous gaz inerte (He) modèle EGA/Py-3030D de Frontier Lab. Le gaz issu de la pyrolyse est entraîné dans la colonne de chromatographie (HP-5ms) dans laquelle les différentes molécules sont plus ou moins bien séparées selon leur polarité (GC7890A Agilent). En sortie de colonne, le spectromètre de masse (simple quadripôle modèle 5977B Agilent) détecte à chaque instant les composés selon leur masse/charge (m/z). L'analyse peut se faire en mode TIC (Total Ion Count ; toutes les m/z de 20 à 550 sont recherchées) ou en mode SIM (single ion monitoring) qui permet de cibler des m/z pour une meilleure sensibilité. Le chromatogramme correspond au tracé des pics d'intensité en

fonction du temps de rétention. Pour cette technique analytique, des pyrolyses flash à 350 et 550°C ont été effectuées au laboratoire DEEP.

### *d) Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX*

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la surface, la microstructure et la texture des matériaux. Les échantillons ont été observés au Centre Technologique des microstructures à Villeurbanne à l'aide d'un EI Quanta 250 FEG de Thermo Fisher fonctionnant à une tension de 30 kV et avec une résolution jusqu'à 1 nm. Les échantillons ont été préparés préalablement par couverture avec de l'or. La composition chimique locale à l'échelle micrométrique a été ponctuellement mesurée par un système de microanalyse par spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX). Ceci a été le cas pour les échantillons usagés, après les essais d'abattement d'H<sub>2</sub>S.

### *e) Spectroscopie Raman*

La spectroscopie permet d'identifier les liaisons chimiques à l'intérieur des molécules et donc remonter à leur nature. La spectroscopie Raman a été réalisée à température ambiante sous air à l'aide d'un Kaiser RXN1 équipé d'un détecteur CCD de la même marque. Les spectres sont acquis avec un laser d'excitation opérant à une longueur d'onde de 785 nm. Le domaine spectral d'acquisition est compris entre 100 et 3420 cm<sup>-1</sup> environ avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. Le temps d'exposition est de 10 secondes et trois accumulations (additions successives de spectres) sont effectuées à chaque fois pour chaque échantillon. Une seule analyse est effectuée par échantillon en utilisant une cuve UV en quartz de 1 cm de côté. Ces analyses ont été effectuées à l'ISA.

## II. Matériels et méthodes

# Chapitre III :

## Utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation d'adsorbants d'H<sub>2</sub>S

### III. Utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation d'adsorbants d'H<sub>2</sub>S



*Note avant-propos : Ce chapitre porte sur l'utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation de matériaux ayant adsorbé de l'H<sub>2</sub>S. Il est indépendant du reste du manuscrit et peut donc se lire séparément. Ce chapitre est notamment utile pour la compréhension de l'utilisation de cette technique analytique appliquée aux matériaux étudiés lors de cette thèse (résidus de traitement thermique). Le lecteur pourra s'y référer lors des chapitres IV.C.5 ainsi que V.B.3.*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique analytique durant laquelle l'évolution de la masse de l'échantillon est étudiée en fonction de la température, elle-même fonction du temps. Le couplage avec l'analyse de calorimétrie différentielle (ACD) permet d'évaluer les échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence. Ces deux techniques ainsi couplées sont le plus souvent utilisées pour la détermination des températures de changement de phase, de décomposition ou encore de désorption.

L'objectif de ce chapitre va être de montrer que l'ATG-ACD peut également être utilisée pour caractériser les adsorbants d'H<sub>2</sub>S. En effet, après adsorption, il est intéressant de connaître la quantité de soufre retenu ainsi que la forme sous laquelle il se trouve. L'étude bibliographique a montré que la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S menait à la formation de soufre élémentaire. L'ATG-ACD peut-elle alors être utilisée pour identifier du soufre élémentaire dans le matériau et également estimer sa teneur ? L'estimation rapide de la teneur en soufre d'un adsorbant pour H<sub>2</sub>S est en effet un enjeu clé pour connaître sa capacité d'adsorption et donc son efficacité.

Dans une première partie, des matériaux artificiels vont être formés à partir d'un résidu de traitement thermique (RTT) et de soufre élémentaire pour simuler un matériau ayant adsorbé du soufre. L'objectif va être de retrouver la quantité de soufre ajoutée et ainsi prouver l'utilité de l'ATG-ACD sous air et sous azote. Trois RTT de nature différente sont sélectionnés : un mâchefer d'incinération de déchets non dangereux (MIDND), une cendre de combustion de biomasse (CCB) et un biochar (BCH).

La seconde partie de l'étude porte sur les phénomènes de décomposition de la matière organique. Pour comprendre les interactions qui ont lieu entre le soufre et la matière organique, des essais avec un autre type de matériau (un imbrûlé) sont réalisés lors d'essais dosés.

## A. Estimation de la teneur en soufre

### 1. Réactions impliquant le soufre

Entre 25 et 500°C, de nombreuses réactions impliquant le soufre peuvent avoir lieu. Celles-ci sont résumées dans le Tableau III-1. Certaines réactions peuvent se dérouler avec n'importe quel flux gazeux, sous l'effet de la chaleur, et d'autres en présence d'oxygène seulement. Durant la suite de l'étude, les tests d'ATG-ACD seront réalisés sous air ou sous azote.

Si l'H<sub>2</sub>S est simplement physisorbé à la surface du matériau, il pourra être désorbé à partir de 120°C. S'il se trouve sous forme de SO<sub>2</sub>, sa désorption aura lieu à 250°C.

Le soufre natif se trouve sous deux formes solides à pression atmosphérique : le soufre alpha (S<sub>α</sub>) sous forme cyclique ou le soufre beta (S<sub>β</sub>) sous forme linéaire [133]. Le soufre α se transforme en soufre β à partir de 95,5°C. Ces deux formes du soufre deviennent liquides à partir de 112,8 et 119,4°C respectivement. Entre 120 et 445°C, le soufre liquide peut être vaporisé, en fonction de sa pression de vapeur saturante. La viscosité du soufre liquide varie en fonction de sa température. A partir de 160°C,

le soufre devient plus visqueux jusqu'à 200°C où la viscosité décroît rapidement du fait de la cassure des chaînes soufrées [133]. Le soufre peut également être lié à d'autres éléments tels que le calcium ou le fer. Dans ce cas, le gypse peut se déshydrater entre 150 et 250°C. Le sulfure de fer s'oxyde entre 400 et 500°C.

L'analyse calorimétrique complète l'analyse thermogravimétrique car toutes les réactions présentées dans le Tableau III-1 ne s'accompagnent pas forcément de perte de masse alors qu'un pic endo- ou exothermique est observable.

**TABLEAU III-1 : REACTIONS AYANT LIEU ENTRE 25 ET 500°C LORS D'UNE ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (D'APRES LA THESE DE MARTA FONTSERE [11])**

Etape	Température (°C)	Réaction	Observation ATG	Observation ACD
Transformation cristalline S <sub>α</sub> en S <sub>β</sub>	95,5°C	$S_{\alpha(s)} \rightarrow S_{\beta(s)}$	-	Pic endothermique
Fusion S <sub>α</sub> et S <sub>β</sub>	S <sub>α</sub> : 112,8°C S <sub>β</sub> : 119,4°C	$S_{\alpha(s)} \rightarrow S_{\alpha(L)}$ $S_{\beta(s)} \rightarrow S_{\beta(L)}$	-	Pic endothermique
Vaporisation S <sub>α</sub> et S <sub>β</sub>	120-445°C	$S_{\alpha(L)} \rightarrow S_{\alpha(g)}$ $S_{\beta(L)} \rightarrow S_{\beta(g)}$	Perte de masse	Réaction faiblement endothermique
Désorption H <sub>2</sub> S	120°C	$H_2S_{(ads)} \rightarrow H_2S_{(g)}$	-	Pic endothermique
Déshydratation du gypse	150-250°C	$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} \rightarrow 1,5H_2O_{(g)} + CaSO_4 \cdot 0,5H_2O_{(s)}$ $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O_{(s)} \rightarrow 0,5H_2O_{(g)} + CaSO_{4(s)}$	Perte de masse	Pic endothermique
Désorption SO <sub>2</sub>	250°C	$SO_{2(ads)} \rightarrow SO_{2(g)}$	-	Pic endothermique
Oxydation soufre natif	200-380°C	$S_{(L)} + O_2 \rightarrow SO_{2(g)}$ $S_{(L)} + 1,5 O_2 \rightarrow SO_{3(g)}$	Perte de masse	Pic exothermique
Oxydation FeS	400-500°C	$FeS_{(s)} + 7,5 O_2 \rightarrow Fe_2O_{(s)} + 4 SO_{3(g)}$	Perte de masse	Pic exothermique

Cette étude va principalement porter sur le soufre élémentaire (également appelé soufre natif) car d'après la littérature, c'est sous cette forme que se trouve le plus souvent l'H<sub>2</sub>S chimisorbé en milieu basique [11, 57, 134].

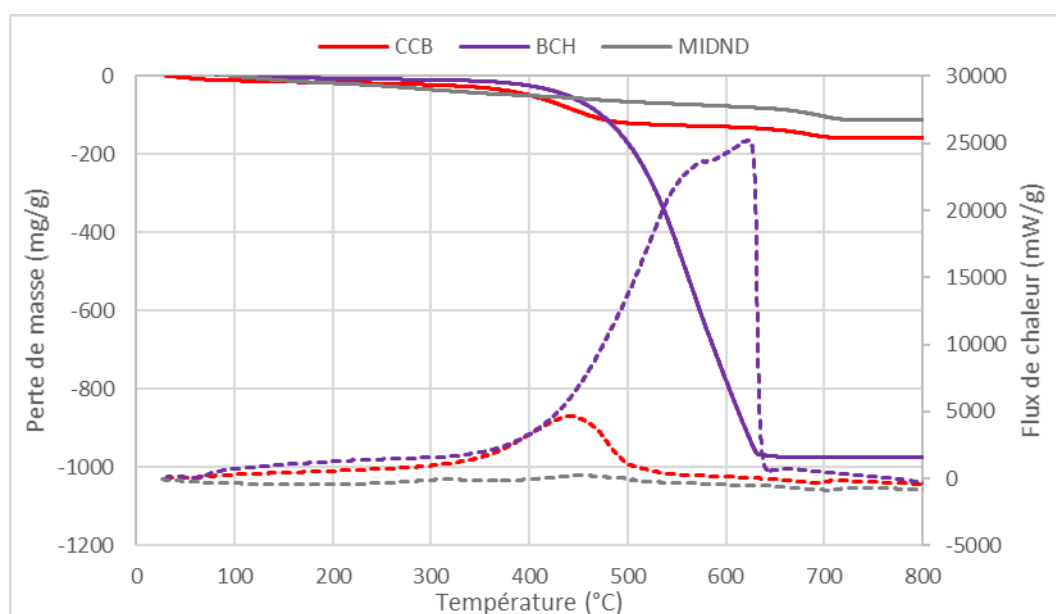
## 2. Essais dosés sous air

Afin d'identifier les phénomènes ayant lieu lors de la chauffe d'un échantillon contenant du soufre natif, des essais dosés de soufre sont mis au point avec trois résidus de traitement thermique (RTT) différents : un mâchefer d'incinération de déchets non dangereux (MIDND), une cendre de combustion de biomasse (CCB) et un biochar (BCH). Ces matériaux ont été choisis car ils se différencient notamment par leur teneur en matière organique (MO). En effet, le MIDND contient 5 % de MO, la CCB 15 % et le BCH 90 %. Il est à noter que les essais concernant le MIDND ont été réalisés par M. Fontseré lors de sa thèse [11]. Pour l'élaboration des essais dosés, 10, 20 et 30 % massique de soufre natif ont été mélangés dans un mortier manuellement au pilon avec les différents résidus de traitement thermique (RTT). Ces teneurs en soufre sont du même ordre de grandeur que les concentration finales en soufre pour des adsorbants traditionnels saturés.

Ces matériaux sont ensuite analysés par ATG-ACD sous air entre 25 et 950°C, en suivant la méthode 1 présentée dans le chapitre II.C.3.b)(3). Pour chaque essai, l'analyse est effectuée en triplicat puis la

moyenne est retenue. La perte de masse (en mg/g) et le dégagement d'énergie (en mW/g) sont interprétés en lien avec la température. Les essais dosés à différents teneurs en soufre sont ensuite comparés.

Les thermogrammes sous air des trois matériaux bruts sont tracés sur la Figure III-1. La principale différence entre les trois matériaux s'observe entre 300 et 600°C environ. Alors que le MIDND ne perd que 10 % de sa masse à 800°C, la quasi-totalité du BCH est brûlée lors de l'analyse thermique. La CCB a un comportement intermédiaire entre les deux matériaux précédents. Concernant l'ACD, un pic exothermique de forte amplitude est observé pour le BCH, sur la même plage que la perte de masse. Cette exothermie est due à la combustion de la MO sous air. Pour la CCB, un pic exothermique est également présent mais de plus faible amplitude et se terminant à une température plus faible (500°C contre 620°C pour le BCH). Un léger pic exothermique est présent pour le MIDND mais il n'est pas visible à cette échelle. La décomposition des carbonates est également observée sur ces thermogrammes, entre 600 et 700°C environ.



**FIGURE III-1 : THERMOGRAMMES DE MIDND, CCB\_A ET BCH\_A BRUTS 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE**

Les trois campagnes d'essais dosés sont présentées séparément, en fonction du type de RTT. En faisant l'hypothèse que la teneur éventuelle de FeS dans les différents RTT soit négligeable, seuls les phénomènes qui se trouvent dans la plage de température 75-375°C sont présentés dans cette partie.

#### a) Essais dosés avec un MIDND

Les thermogrammes des essais dosés de MIDND avec le soufre sont présentés sur la Figure III-2 sur la plage de température 75-375°C. Le zoom sur la plage 95-145°C se trouve sur la Figure III-3.

Pour les trois essais dosés, des pertes de masse ont lieu à partir de 180°C et se terminent à 300°C environ. Elles correspondent à peu près à la quantité de soufre ajoutée. A partir de 220°C, un dégagement de chaleur est observé pour tous les échantillons. Le soufre présent dans la matrice a donc été oxydé en SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> selon les équations d'oxydation présentées dans le Tableau III-1.

L'oxydation du soufre natif est une réaction exothermique ce qui est en accord avec l'évolution de la courbe d'ACD.

Toutefois, les pertes de masse sont identifiables bien avant 220°C (début de l'oxydation du soufre), sans dégagement d'énergie, ce qui signifie qu'elles ne sont pas liées à des réactions chimiques. Ce phénomène sera étudié par la suite grâce à des essais sous azote ainsi que des tests ATG-ACD avec des paliers à une température fixée.

Concernant les pics exothermiques, leur amplitude est proportionnelle à la quantité de soufre présente. Par ailleurs, le sommet du pic se décale vers des plus hautes températures quand la quantité de soufre augmente. Pour les trois essais dosés, au plus tard à 315°C, la courbe de flux exothermique est revenue à sa valeur initiale et la perte de masse est également terminée. Cela signifie que les phénomènes thermochimiques sont alors finis.

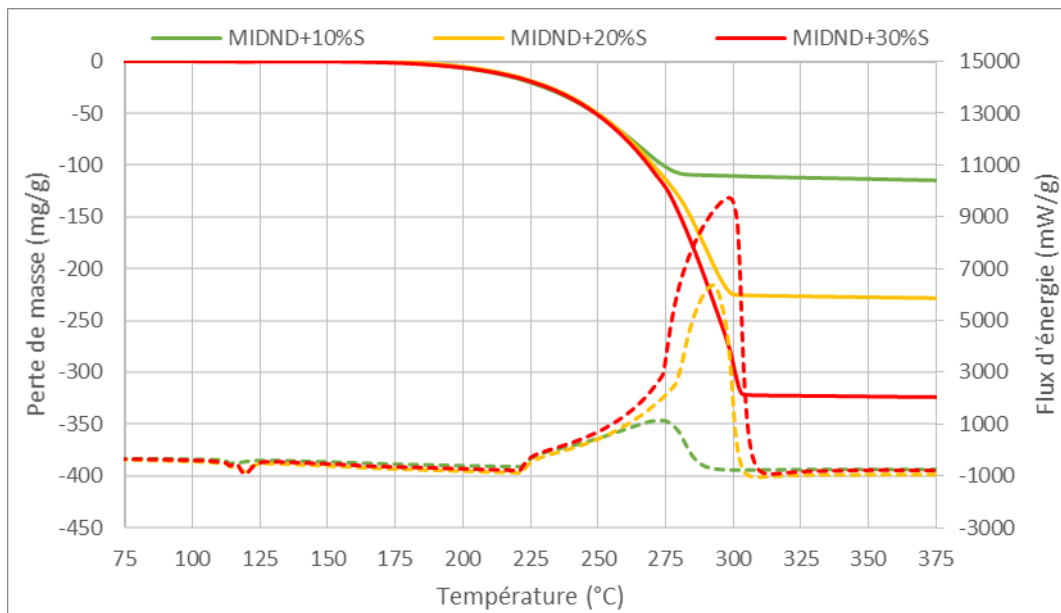


FIGURE III-2 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES AVEC LE MIDND 75-375°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE

Dans un second temps, il est possible de zoomer sur la plage de température 95-145°C pour observer de plus près les phénomènes d'ACD, comme cela est présenté sur la Figure III-3. Deux pics centrés autour de 114 et 119°C sont présents pour MIDND+20%S et MIDND+30%S, sans perte de masse. Ils correspondent aux fusions du soufre  $\alpha$  et du soufre  $\beta$  qui ont normalement lieu à 112,8 et 119,4°C (voir Tableau III-1). Les pics sont d'autant plus marqués que la teneur en soufre dans le matériau est élevée. Pour MIDND+10%S, les deux pics de fusion du soufre sont de faible amplitude et sont pratiquement accolés. En théorie, pour tous les essais dosés, un seul pic devrait en fait être observé car à partir de 95,5°C, le soufre  $\alpha$  devrait se transformer totalement en soufre  $\beta$ , plus stable (voir Tableau III-1). Cependant, la rampe de température choisie (10°C/min) est sûrement trop rapide pour avoir une transformation complète avant le début de la fusion du soufre  $\alpha$  (112,8°C).

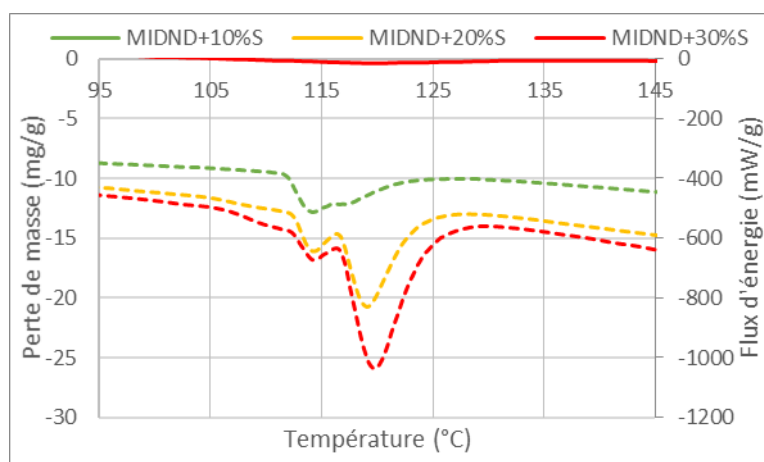


FIGURE III-3 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES AVEC LE MIDND 95-145°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE

La teneur en soufre dans un échantillon peut être calculée de trois manières différentes à partir des courbes ATG et ACD des essais dosés effectués sous air. En effet, la perte de masse liée à l'oxydation du soufre natif peut directement être lue sur le graphe. Ensuite, les enthalpies de fusion et d'oxydation du soufre peuvent être utilisées pour remonter à la quantité de soufre. Les trois méthodes de calcul sont décrites dans l'annexe A. Les résultats obtenus pour les essais dosés avec le MIDND sont présentés dans le Tableau III-2.

Les trois méthodes permettent d'obtenir des concentrations en soufre proches des teneurs attendues. Les valeurs semblent en effet converger vers la quantité de soufre ajoutée en théorie (aux incertitudes de manipulation près). Avec cet exemple, la méthode à partir de l'enthalpie de fusion de soufre semble la plus efficace pour l'estimation de la teneur en soufre pour les essais dosés à partir de MIDND.

TABLEAU III-2 : EVALUATION DES TENEURS EN SOUFRE DES ESSAIS DOSES AVEC LE MIDND AVEC LES TROIS METHODES

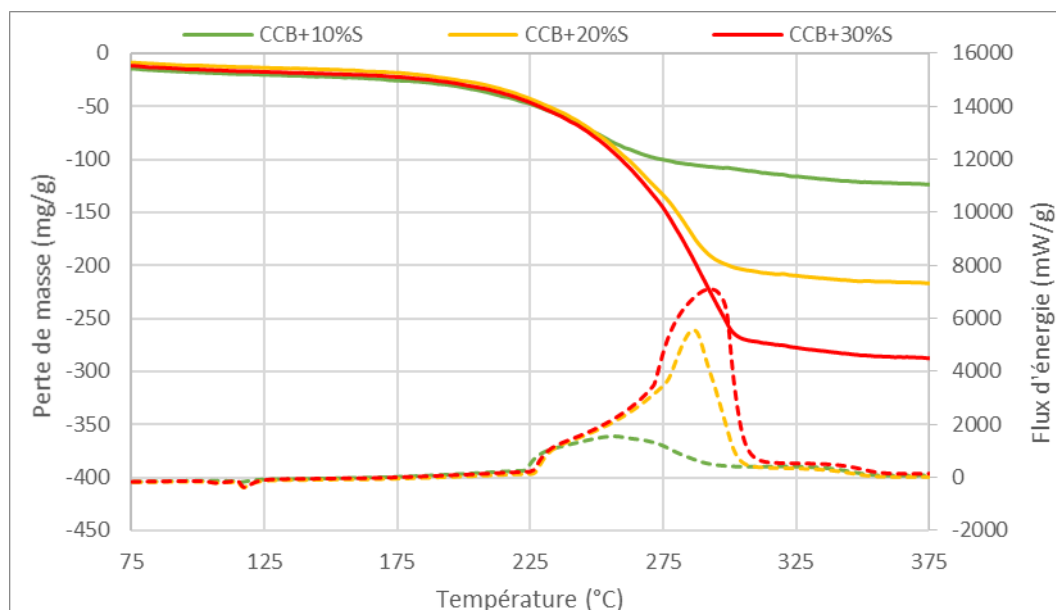
	Perte de masse soufre natif (%)		
	ATG	Enthalpie fusion	Enthalpie combustion
<b>MIDND+10 %S</b>	11,8 ± 0,5	10,6 ± 1,0	6,8 ± 0,8
<b>MIDND +20 %S</b>	22,9 ± 0,5	20,8 ± 0,4	18,1 ± 1,2
<b>MIDND +30 %S</b>	34,4 ± 1,9	30,6 ± 0,5	31,6 ± 0,6

b) Essais dosés avec une cendre de biomasse

Des essais dosés de soufre natif sur une cendre de biomasse sont ensuite réalisés et leurs thermogrammes sont présentés sur la Figure III-4 et la Figure III-5, respectivement sur les plages de température de 75-375°C et 95-145°C. Les principaux phénomènes observés précédemment (avec les essais dosés avec le MIDND) sont également présents, avec quelques différences subtiles.

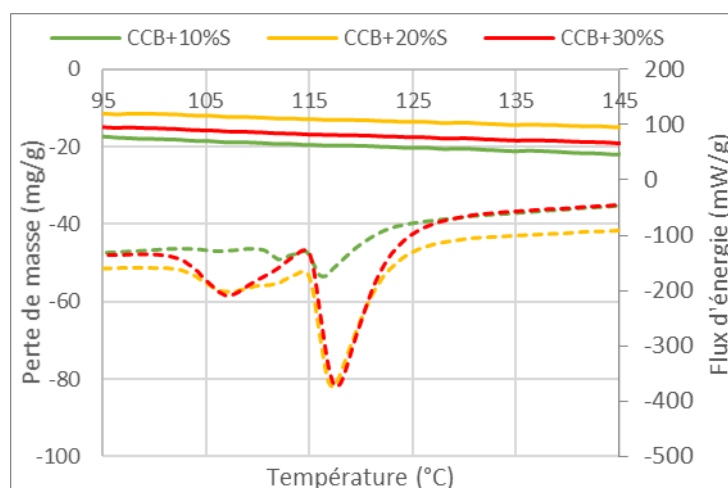
Pour les trois mélanges étudiés, les profils de pertes de masse et de flux de chaleur sont donc comparables avec ceux des essais avec le MIDND. Les pertes de masse entre 180 et 320°C environ correspondent bien à la masse de soufre natif introduite dans le mélange. Les courbes d'ACD montrent que ces pertes de masse sont accompagnées des réactions exothermiques dues à l'oxydation du soufre. Toutefois, les pics exothermiques de la combustion de soufre sont plus arrondis que ceux des

essais dosés avec le MIDND. De plus, les trois matériaux continuent à perdre légèrement de la masse après 315°C. Ce phénomène est accompagné des petits dégagements de chaleur via un épaulement sur la plage 315-360°C.



**FIGURE III-4 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES AVEC LA CCB 75-375°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE**

Lors d'une observation plus fine des phénomènes d'ACD sur la plage de température 95-145°C (Figure III-5), deux pics endothermiques (autour de 108 et 118°C) sont identifiés pour les mélanges contenant 20 et 30 % de soufre. Ils se trouvent également sur la plage de température de fusion des deux formes du soufre solide : le soufre  $\alpha$  et le soufre  $\beta$  (Tableau III-1). A partir de 130°C environ, tout le soufre natif présent dans le matériau est donc sous forme liquide. Seul un pic à 117°C a été identifié pour le mélange à 10 % de soufre.



**FIGURE III-5 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES AVEC LA CCB 95-145°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE**

Les teneurs en soufre évaluées avec les trois méthodes de calcul sont présentées dans le Tableau III-3. La première colonne correspond à la teneur théorique en soufre calculée à partir des masses de soufre

et de CCB introduites. Tout d'abord, l'ordre de grandeur des teneurs en soufre est toujours respecté. Pour chaque essai dosé, la teneur en soufre est inférieure à la valeur théorique excepté pour la mesure avec la perte de masse ATG de l'essai à 20 % de soufre.

Le calcul avec l'enthalpie de fusion qui fonctionnait très bien avec le MIDND n'est plus aussi proche de la valeur théorique pour les essais dosés avec la CCB. Les teneurs en soufre sont avec cette méthode à chaque fois inférieures aux valeurs théoriques. Cela peut en partie s'expliquer par le fait que les pics endothermiques étaient moins facilement identifiables, notamment pour le mélange avec 10 % de soufre.

Il est normal que la valeur calculée avec l'enthalpie de combustion de soufre soit inférieure aux valeurs car, comme indiqué précédemment, la combustion du soufre commence à 220°C et une perte de masse est observée dès 180°C. Une partie du soufre n'est donc pas oxydée.

**TABEAU III-3 : EVALUATION DES TENEURS EN SOUFRE DES ESSAIS DOSES AVEC LA CCB AVEC LES TROIS METHODES**

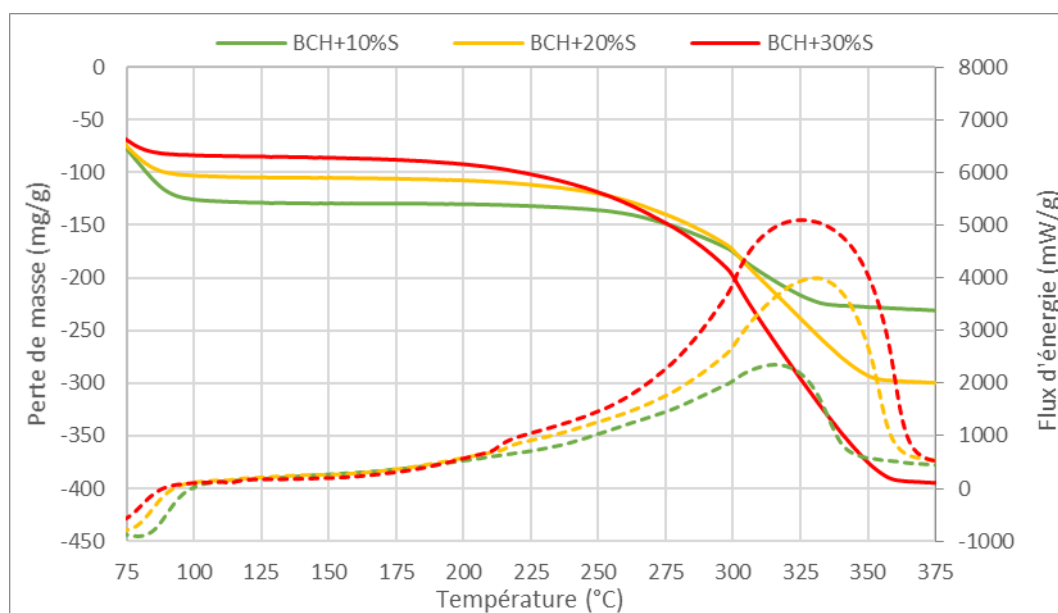
	Perte de masse soufre natif (%)			
	Teneur théorique	ATG	Enthalpie fusion	Enthalpie combustion
<b>CCB+10 %S</b>	9,3	9,2 ± 0,7	6,0 ± 0,3	6,6 ± 0,7
<b>CCB+20 %S</b>	19,9	20,7 ± 3,1	18,2 ± 0,7	16,1 ± 0,7
<b>CCB+30 %S</b>	29,7	25,7 ± 0,3	22,4 ± 0,6	21,5 ± 1,6

*c) Essais dosés avec un biochar*

Enfin, des essais dosés ont été réalisés avec un biochar, très riche en MO. Il faut souligner ici que le BCH n'avait pas été préalablement séché c'est pourquoi une perte de masse et un flux endothermique liés à l'évaporation de l'eau ont lieu jusqu'à 100°C. Les teneurs en soufre calculées rapportées à la masse sèche seront donc ici un peu supérieures aux valeurs de référence (10, 20 et 30 %).

Sur la Figure III-6 se trouvent les thermogrammes de ces essais dosés. La première observation est que les pertes de masse correspondant à l'oxydation du soufre natif se terminent à des températures plus élevées que pour les essais dosés avec un MIDND ou une CCB. En effet, la perte de masse pour l'oxydation du soufre natif s'étend de 180 à 350°C pour le mélange BCH+30%S alors qu'elle allait jusqu'à 300°C pour MIDND+30%S et CCB+30%S.

La seconde observation concerne la forme du pic exothermique d'oxydation du soufre, qui est bien plus arrondi avec le BCH que le MIDND et la CCB. Le début du pic, à 220°C, est également moins facilement identifiable que dans les deux autres cas. Pour la fin du pic, elle est un peu moins brute qu'avec la CCB.



**FIGURE III-6 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSÉS AVEC LE BCH 75-375°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE**

La Figure III-7 montre les pertes de masse et les flux d'énergie sur la plage de température 95-145°C dans le but d'observer les pics endothermiques liés à la fusion du soufre natif. Aucun pic n'est identifié pour BCH+10%S. Un petit pic endothermique a lieu autour de 112°C pour BCH+20%S et BCH+30%S. Il faut noter que l'amplitude de ce pic est bien plus faible que celle des pics de fusion du soufre pour les essais dosés avec le MIDND et la CCB.

Le soufre natif ajouté pour les trois types d'essais dosés était le même. Les différences observées ne peuvent donc pas provenir de la nature du soufre. Des interactions ont alors lieu entre certains composés au sein des RTT et le soufre lors de la montée en température. Il semble que le BCH retient le soufre plus en profondeur dans sa porosité et qu'il est alors plus difficile de le déloger.

A partir de la température de fusion du soufre (entre 113 et 119°C), il est possible que le soufre liquide soit transporté jusque dans les micropores du BCH. Une fois le soufre stocké dans ces pores, l'oxygène a plus de mal à l'atteindre et l'oxydation du soufre est alors plus longue, et lissée sur le temps (directement liée à la température).



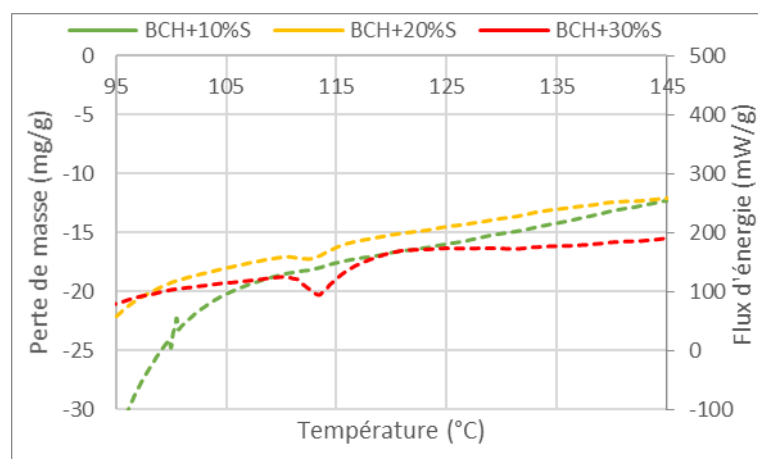


FIGURE III-7 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES AVEC LE BCH 95-145°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE

Comme pour les autres essais dosés, les teneurs en soufre sont calculées avec les trois méthodes pour BCH+S. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-4. Tout d'abord, il s'avère que la méthode utilisant l'enthalpie de fusion du soufre n'est pas utilisable ici. En effet, les pics de fusion ne sont pas ou peu identifiables pour les mélanges de BCH et de soufre. Pour le seul échantillon montrant un pic intégrable (BCH+30%S), l'estimation de la teneur en soufre obtenue est aberrante (0,9 %). Toutefois, les deux autres méthodes semblent applicables à ces matériaux. Des teneurs en soufre proches des valeurs attendues sont obtenues, avec à chaque fois très peu d'écart entre les deux méthodes.

TABLEAU III-4 : EVALUATION DES TENEURS EN SOUFRE DES ESSAIS DOSES AVEC LE BCH AVEC LES TROIS METHODES

	Perte de masse soufre natif par rapport à la masse sèche (%)			
	Teneur théorique	ATG	Enthalpie fusion	Enthalpie combustion
BCH+10 %S	11,2	11,2 ± 0,1	N/A	11,1 ± 0,5
BCH+20 %S	21,1	21,6 ± 0,6	N/A	22,7 ± 0,5
BCH +30 %S	33,3	33,4 ± 0,6	0,9	33,9 ± 0,4

### 3. Paliers à 180 et 200°C sous air

Comme il l'a été vu précédemment, la perte de masse correspondant au soufre commence à une température inférieure au début de la combustion du soufre (220°C). La question est alors de savoir à quoi est due cette perte de masse. Pour essayer de répondre à cette question, des tests ATG-ACD sont effectués avec les méthodes 2 et 3 présentées dans le chapitre II.C.3.b)(3), correspondant à des paliers de température à 180 et 200°C sous air. Le matériau à tester est donc placé à une température fixe pendant un temps relativement long (300 min à 180°C et 120 min à 200°C) dans le but d'observer ou non des pertes de masses et des phénomènes thermiques. Une cendre de biomasse contenant 25 % de soufre est utilisée pour cet essai. La méthode 1 est également appliquée pour comparer ce thermogramme à ceux des méthodes 2 et 3. Tous les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III-8.

Il est à noter dans un premier temps que le pic endothermique à 115°C est observé pour tous les essais, relatif à la fusion du soufre natif. La seconde observation qui peut être faite est que lors des paliers à

des températures inférieures à 220°C, des pertes de masse correspondant à celle observées pour la méthode sans palier ont lieu. Ces pertes de masse se produisent sans dégagement de chaleur. Après les paliers, la température est ensuite élevée jusqu'à 950°C comme pour la méthode traditionnelle. Lorsque la température atteint 220°C aucune perte de masse n'a lieu. Un léger épaulement sur la courbe d'ACD est toutefois observé. Le soufre a donc été préalablement retiré de la matrice et n'a pas été oxydé sous forme de SO<sub>2</sub> ni de SO<sub>3</sub>.

A partir de 112,8 et 119,4°C, le soufre élémentaire passe donc de la phase solide à celle liquide comme vu précédemment. Au-delà de ces valeurs, et en fonction de la température, une partie du soufre liquide pourra passer dans la phase gazeuse jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la pression de soufre vaporisé soit égale à sa pression de vapeur saturante à la température donnée. Or, la cellule d'ATG est balayée par un flux d'air (de 50 mL/min) qui ne pourra donc pas être saturé. Il faut noter qu'une fois que le gaz vecteur aura quitté la cellule d'ATG, il va se refroidir et le soufre pourra alors se solidifier et former des cristaux au niveau des points froids. La vaporisation du soufre élémentaire sous azote a été abordée par Bandosz lors de l'étude d'un charbon actif pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S [49].

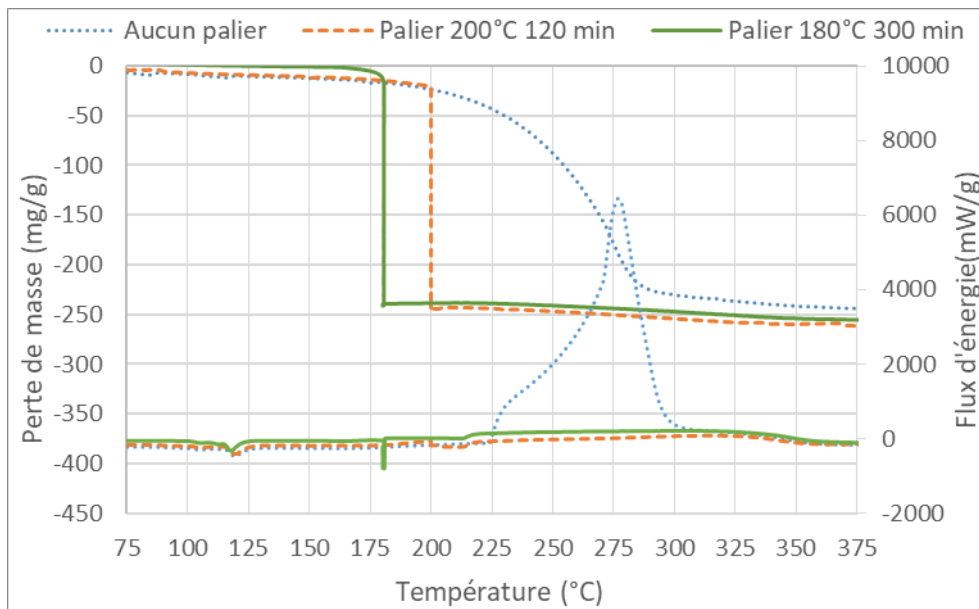


FIGURE III-8 : THERMOGRAMMES DE CCB+25%S AVEC DIFFERENTES METHODES, 75-375°C.

L'objectif va maintenant être de voir si la quantité maximale de soufre vaporisable avec les deux paliers est supérieure à la quantité de soufre présente dans le creuset afin de confirmer l'hypothèse émise. L'équation III.1. permet de calculer la pression de vapeur saturante du soufre à 180 et 200°C [135].

$$\log(P) = 16,83213 - 0,0062238 \times T - \frac{5405,1}{T} \quad \text{III.1.}$$

Avec P en Pa et T en K pour  $393 \text{ K} \leq T \leq 598 \text{ K}$ .

A partir des valeurs de pressions partielles, il est possible de calculer la quantité de soufre qui peut être vaporisée durant les paliers de température. En effet, il est considéré que tout le gaz passant dans la cellule d'ATG est saturé en soufre. La loi de gaz parfaits est alors utilisée (voir équation III.2.).

$$n_{vap} = \frac{P_{vap} \times \dot{V} \times \Delta t}{R \times T} \quad \text{III.2.}$$

Avec  $n_{\text{vap}}$  la quantité de matière vaporisable en mol,  $P_{\text{vap}}$  la pression de vapeur saturante du soufre à la température  $T$ ,  $\dot{V}$  le débit volumique de gaz passant dans la chambre en m<sup>3</sup>/min,  $\Delta t$  la durée du palier en min,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en K. Les valeurs obtenues pour les deux cas sont présentées dans le Tableau III-5.

TABLEAU III-5 : ETAPES DE CALCUL DE LA QUANTITE DE MATIERE VAPORISABLE LORS DES PALIERS

$T$ (°C)	$T$ (K)	$P_{\text{vap}}$ (Pa)	Débit gaz (mL/min)	Durée palier (min)	Volume balayé (L)	Quantité matière vaporisable (mol)
180	453,15	119	50	300	15	$4,71 \cdot 10^{-4}$
200	473,15	283	50	120	6	$4,31 \cdot 10^{-4}$

Cette valeur est comparée à la quantité de soufre présente dans le creuset. En considérant que le creuset contient 20 mg de cendres, celles-ci contenant 25 % de soufre environ,  $1,56 \cdot 10^{-4}$  mol de soufre sont présentes dans le creuset. La quantité de soufre dans le creuset est donc inférieure à la quantité de matière vaporisable à 180°C et 200°C durant la durée du palier.

Ces essais prouvent qu'il est possible de retirer le soufre natif sans l'oxyder, à une température inférieure à 220°C. Ils expliquent également la perte de masse observée sur la Figure III-2, la Figure III-4 et la Figure III-6 à partir de 180°C.

#### 4. ATG-ACD sous azote

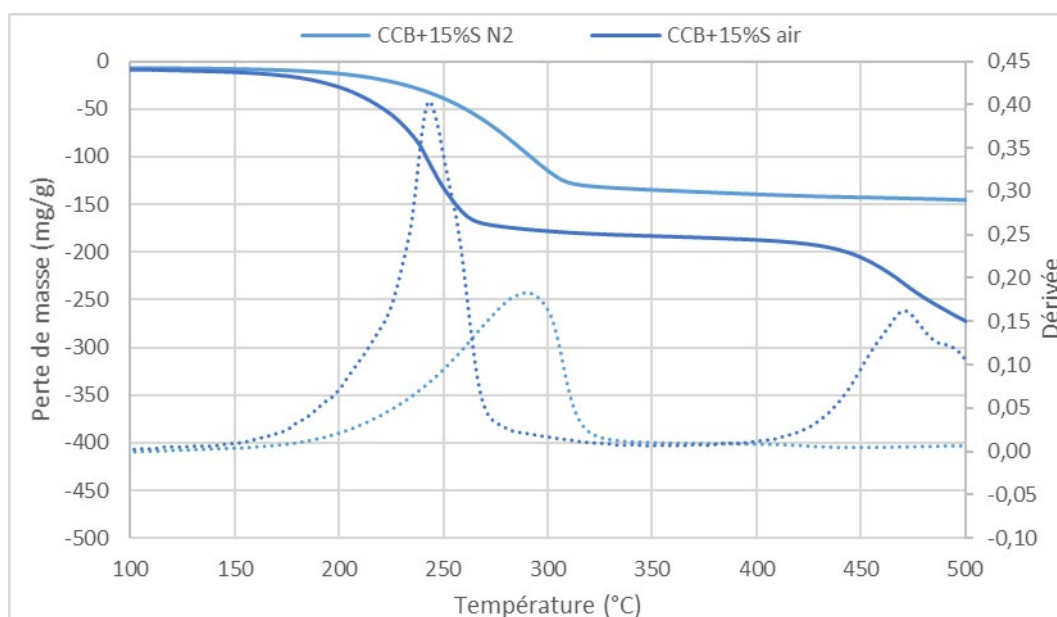
L'ATG-ACD sous azote est complémentaire à l'analyse sous air. En effet, toutes les réactions d'oxydation ne sont plus possibles sous azote, ce qui permet d'observer d'autres phénomènes. L'objectif de cette partie est de voir s'il est possible d'ôter le soufre des essais dosés, sans l'oxyder, comme cela est le cas avec les paliers à 180 et 200°C. Pour cela, la même méthode que celle utilisée pour les essais dosés (montée de 25 à 950°C avec une rampe de 10°C/min) mais sous azote va être utilisée.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ayant étudiés des adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S affirment que la décomposition des radicaux soufrés et du soufre élémentaire ne peut s'effectuer qu'à partir de 350°C sous azote. Pour Ren *et al.*, cette décomposition a lieu entre 350 et 600°C avec des boues de STEU riches en aluminium utilisées comme adsorbant pour l'H<sub>2</sub>S [69]. C'est entre 340 et 530°C qu'a lieu cette décomposition pour Hervy *et al.* lors de l'étude de résidus de gazéification [59]. Enfin, pour Yan *et al.*, avec un charbon actif, le sommet du pic de DTG pour la perte de masse due au soufre élémentaire se trouve à 530°C [134]. Or, ici, le soufre natif semble pouvoir être retiré dès 180°C environ, par vaporisation. La vaporisation du soufre natif sous azote a également été observée à partir de 160°C par Li *et al.* dans leur étude portant sur des aérogels de carbone, matériaux organiques contenant une importante microporosité, auxquels a été ajouté du soufre élémentaire [6].

Les thermogrammes sous air et sous azote d'une cendre de biomasse contenant 15 % de soufre sont présentés sur les Figure III-9. Tout d'abord, un pic endothermique de fusion du soufre autour de 115°C est observé dans les deux cas. Pour l'analyse sous air, la perte de masse et le flux exothermique sont similaires à ceux observés précédemment lors de la partie III.A.1.b). Sous azote, une perte de masse correspondant à la quantité de soufre présent dans le matériau et sur la même plage de température a lieu, sans dégagement d'énergie. La combustion du soufre ne peut plus avoir lieu dans ce cas du fait

de l'absence d'oxygène. La perte de masse associée au soufre est donc due à la vaporisation du soufre natif liquide, comme c'était le cas pour les paliers à 180 et 200°C.

Il est possible de calculer la quantité de soufre vaporisable entre 113°C et 300°C (fin de la perte de masse observée sous azote sur la Figure III-9) à partir de la méthode présentée précédemment à la différence près que la température évolue en continu lors de l'analyse et donc la pression de vapeur saturante également. Le rapport n/V obtenu à partir de la loi des gaz parfaits est tracé en fonction du volume de gaz passé dans la cellule (lui-même proportionnel au temps écoulé). La méthode utilisée est présentée en annexe B. L'aire sous la courbe est ensuite estimée à partir de la méthode des trapèzes. Ce calcul donne une quantité estimée maximale de soufre vaporisable de  $8,78 \cdot 10^{-4}$  mol soit 28,1 mg, ce qui est bien supérieur à la masse de soufre dans le creuset.

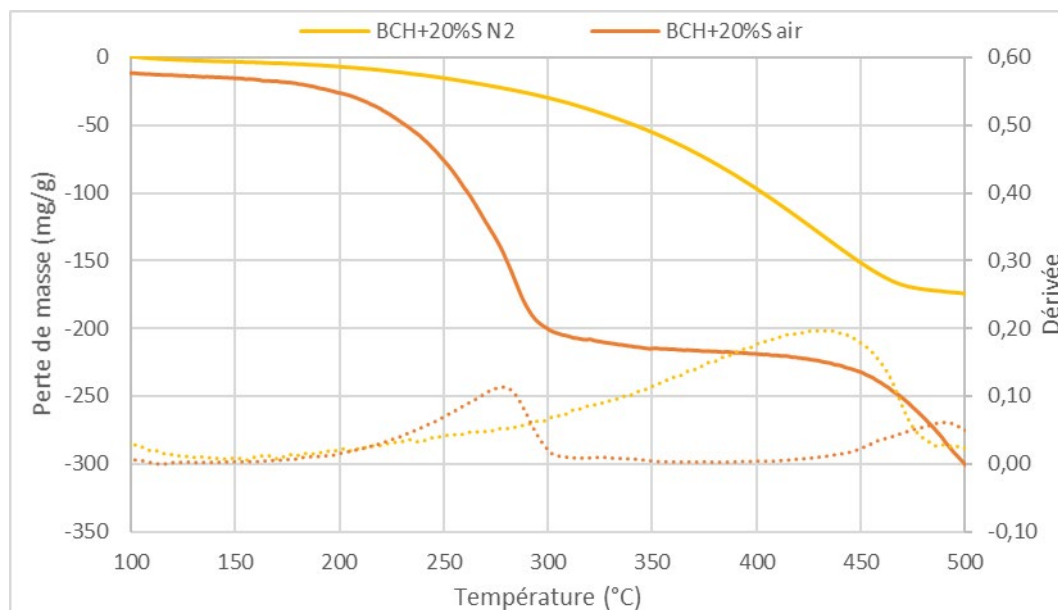


**FIGURE III-9 : THERMOGRAMMES DE CCB+15%S SOUS AIR ET SOUS AZOTE 100-500°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE**

Dans un deuxième temps, un mélange BCH+20%S est étudié sous air et sous azote, comme présenté sur la Figure III-10. Les courbes de pertes de masse sous air et sous azote sont très différentes. Alors que la perte de masse liée au soufre a lieu entre 200 et 350°C sous air, la perte de masse s'étend jusqu'à 450°C sous azote. De plus, ce n'est pas exactement la même masse qui est perdue dans les deux cas. Cela s'explique par le fait que les deux mélanges BCH+S ne sont pas les mêmes et que pour celui testé sous air, la masse de BCH introduite était humide. Alors qu'un pic exothermique était observé sous air, aucun flux de chaleur n'est observé sous azote. Pour des quantités assez proches de soufre (15 et 20 %), la CCB et le BCH ont des comportements assez différents sous azote, avec une vaporisation du soufre bien plus longue pour le BCH.

L'hypothèse proposée précédemment pour expliquer les différences entre les thermogrammes d'essais dosés sous air peut alors être complétée. Si à partir de 120°C, le soufre natif est sous forme liquide et qu'il y a pu se loger à l'intérieur de la microporosité du BCH, il est également probable qu'il soit plus difficile de l'extraire sous azote. En effet, le gaz en contact avec le solide à l'intérieur de la porosité se renouvelle moins rapidement que le gaz en surface. Une quantité plus faible de soufre peut ainsi être vaporisée sur une même période temporelle. Cependant, en laissant le matériau plus longtemps sous azote, la totalité du soufre pourra tout de même être vaporisée. Avec une rampe de

montée en température plus faible, la fin de la vaporisation du soufre aura eu lieu à une température plus faible, comme cela a été montré par He *et al.* [133].



**FIGURE III-10 : THERMOGRAMMES DE BCH+20%S SOUS AIR ET SOUS AZOTE 100-500°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE**

Pour confirmer cette observation, du soufre natif pur a été analysé par ATG-ACD sous air et sous azote. Les thermogrammes centrés sur la plage de température 75-375°C sont présentés sur la Figure III-11. Pour les deux gaz vecteurs, le soufre a totalement disparu avant 350°C. Sous air, la perte de masse s'accompagne d'un pic exothermique de forte intensité. Sous N<sub>2</sub>, un épaulement est observé autour de 350°C. Dans les deux cas, les pics exothermiques de fusion du soufre  $\alpha$  et  $\beta$  sont observés autour de 108 et 119°C. Ces expériences montrent donc que le soufre peut bien être retiré sous azote, par vaporisation, comme cela a été proposé dans le paragraphe précédent.

Le fait que les 20 % de soufre ajoutés au BCH ne puissent pas être retirés avant 470°C sous azote n'est donc pas lié au soufre en lui-même ou la quantité qui pourrait être trop importante car le soufre seul a bien pu être vaporisé avant 350°C. Il y a donc des interactions entre le soufre et le matériau lors de l'analyse thermique.

Dans leur étude, Li *et al.* ont comparé, dans un tout autre domaine (batterie au lithium), deux matériaux riches en MO, un aérogel de carbone riche en micropores et de l'acétylène noir, beaucoup moins poreux, auxquels ils ont ajouté du soufre élémentaire. Les auteurs ont observé que, pour une même quantité de soufre introduit, la vitesse de vaporisation était très différente pour les deux matériaux. Alors que tout le soufre avait été retiré à 310°C avec l'acétylène, matériau de type III dans le classement de l'IUPAC donc peu poreux, il faut attendre 460°C pour l'aérogel, matériau de type I ayant une structure microporeuse importante. Dans le second cas, le soufre est ainsi confiné plus en profondeur dans les micropores.

Ce résultat rappelle donc fortement les différences observées entre la CCB pour laquelle le soufre est rapidement vaporisé et le BCH qui retient le soufre plus en profondeur.

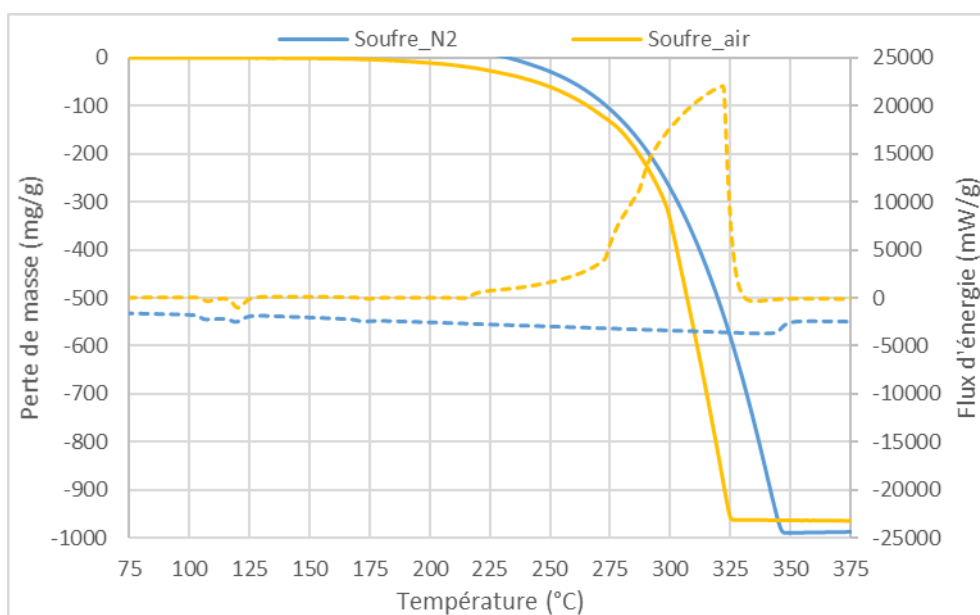


FIGURE III-11 : THERMOGRAMMES DU SOUFRE NATIF SOUS AIR ET SOUS AZOTE 75-375°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE

## 5. Conclusions

A la suite de cette partie, plusieurs conclusions sur l'utilisation de l'ATG-ACD peuvent déjà être tirées.

Premièrement, la teneur en soufre des essais dosés peut être retrouvée grâce à la perte de masse observée lors de l'oxydation mais également avec l'enthalpie de combustion de soufre et l'enthalpie de fusion du soufre élémentaire. Il apparaît qu'en fonction du RTT, toutes les méthodes ne soient pas aussi efficaces ou même applicables. En effet, alors que la méthode la plus fiable semble être celle à partir de l'enthalpie de fusion du soufre pour le MIDND, cette technique n'est pas applicable avec le BCH.

Ensuite, avec les essais dosés de RTT et de soufre, il est apparu que tous les matériaux ne répondaient pas de la même manière lors de la montée en température sous air. En effet, il semble que plus la teneur en MO (probablement liée à la porosité du matériau) est élevée et plus l'oxydation du soufre élémentaire sera longue, pour une même teneur en soufre. Cela peut s'expliquer par le manque d'accessibilité des molécules de soufre aux molécules d'air.

Enfin, les paliers réalisés à 180 et 200°C ainsi que la montée en température sous azote des échantillons étudiés ont montré qu'il était possible de retirer le soufre du matériau sans l'oxyder, par vaporisation. La teneur en soufre d'un matériau peut donc être connue en regardant la perte de masse sous azote ou lors d'un palier à une température inférieure à 220°C.

Dans la partie suivante, les interactions entre le soufre et la matière organique vont être plus particulièrement étudiées, notamment en travaillant sur la plage de température 350-700°C des thermogrammes sous air.

#### B. Evolution de la matière organique lors de l'analyse thermique en présence de soufre

Dans ce paragraphe, c'est une autre partie des thermogrammes des essais dosés, qui est étudiée sur une plage de température allant de 200 à 600°C. Sur cette plage de température et sous air, de nombreuses études ont démontré que la combustion de la matière organique (MO) a lieu avec deux domaines différenciables. Le premier, à basse température (210-320°C), pourrait être attribué à la combustion des petites molécules organiques comme la cellulose ou l'hémicellulose. Le second, à des températures plus élevées (375-600°C), pourrait être lié à la combustion des composés aromatiques plus lourds [137–140]. Le BCH est principalement constitué de MO. Comme la CCB et le MIDND ne sont pas issus d'une combustion complète, il reste donc de la MO résiduelle dans leurs matrices. Selon la complexité des chaînes carbonées, les combustions de la MO peuvent s'étaler de 250 à 600°C avec des chevauchements complexes. C'est pourquoi les combustions de la MO seront plus largement étudiées ici.

##### 1. Essais dosés avec une cendre de biomasse

Il a été décidé de ne présenter ici que les essais dosés à partir de CCB. Premièrement, les MIDND ne contiennent pratiquement pas de MO résiduelle et peu de phénomènes sont donc observables sur la plage de température à étudier. En ce qui concerne le BCH, l'évolution de la MO subie au cours de l'analyse thermique reste similaire à celle de la CCB. C'est pourquoi seuls les thermogrammes CCB+S seront présentés.

Des différences notables entre la CCB brute et les essais dosés sont observées sur la Figure III-12. Pour la CCB seule, la perte de masse et le pic exothermique correspondant à la combustion de la MO s'étendent de 300 à 550°C environ. Pour les essais dosés, cette plage de température est plus étroite, s'étendant de 420 à 550°C. Il y a donc un décalage vers des plus hautes températures. La forme du pic exothermique est également différente avec ou sans soufre. Il semble donc que la matière organique soit modifiée avec la présence du soufre dans la matrice pendant l'analyse thermique.

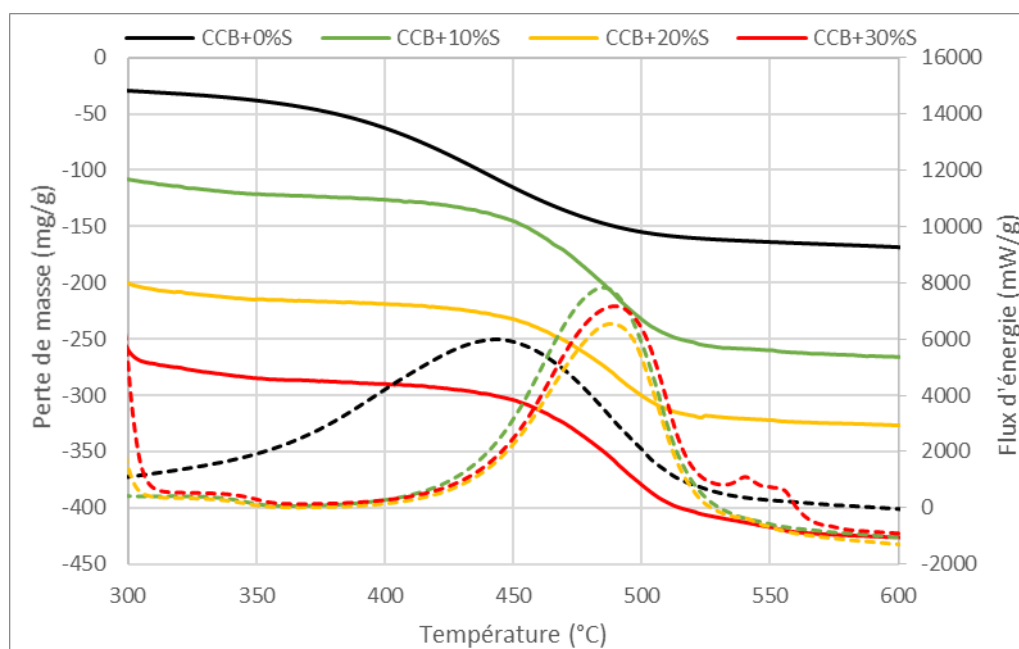


FIGURE III-12 : THERMOGRAMMES DES ESSAIS DOSES SOUS AIR CCB+S 300-600°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE

## 2. Essais dosés avec des imbrûlés

D'après le paragraphe précédent, la MO évolue au contact de soufre lors de la montée en température. De nouveaux essais dosés à partir d'imbrûlés sont réalisés dans le but de confirmer ce décalage de combustion de MO au sein du matériau. Les imbrûlés correspondent à la fraction la plus organique des cendres de biomasse, caractérisée par une couleur foncée. Ils ont été sélectionnés ici afin de concentrer la quantité de MO dans le matériau et mieux observer sa combustion. Les imbrûlés ont été récupérés à la main à partir d'un seau de CCB.

Le second objectif est de trouver la teneur limite en soufre pour laquelle un décalage de pic de MO est observé. Des essais dosés avec des concentrations de plus en plus faibles de soufre sont alors effectués. Pour cela, 10 % de soufre natif a donc été ajouté aux imbrûlés comme effectué avec les autres RTT. Ensuite, les échantillons d'essais dosés à 1 et 0,1 % ont été obtenus par dilution du mélange imbrûlés+10 %S. La même méthode que celle utilisée précédemment (montée de 25 à 950°C sous air avec une rampe de 10°C/min) est utilisée. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure III-13.

Les résultats d'analyses thermiques des imbrûlés bruts montrent une perte de masse et un pic exothermique entre 250 et 500°C, correspondant à la combustion de MO.

Pour le mélange avec 10 % de soufre, la perte de masse et le pic exothermique pour l'oxydation du soufre sont visibles entre 200 et 300°C. Une perte de masse et un pic exothermique sont ensuite observés entre 400 et 550°C. Ils correspondent à la combustion de la MO mais la plage de température est plus élevée que pour les imbrûlés bruts. Le phénomène de décalage du pic de combustion de MO est donc également observé ici.

Avec 1 % de soufre, la perte de masse associée à la combustion du soufre n'est pratiquement pas perceptible. Cependant, le pic de combustion de MO a lieu entre 350 et 500°C soit une plage de température intermédiaire entre celle des imbrûlés bruts et celle de l'essai dosé avec 10 % de soufre.



Lorsque 0,1 % de soufre sont mélangés avec les imbrûlés, le pic exothermique de combustion de matière organique est le même que celui des imbrûlés bruts, tout comme la perte de masse. Ainsi, la modification de la combustion de la matière organique ne peut avoir lieu que si une quantité minimale de soufre, entre 0,1 % et 1 % est présente.

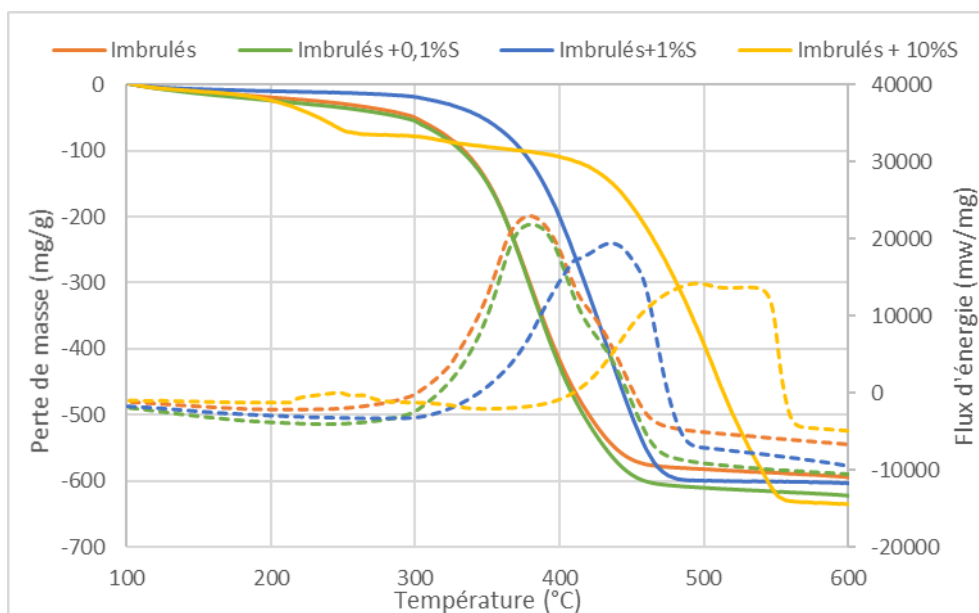


FIGURE III-13 : THERMOGRAMMES ESSAIS DOSES DE SOUFRE AVEC IMBRULES. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE

### 3. Proposition de mécanismes

La vulcanisation est une technique visant à créer un polymère linéaire par réticulation grâce à l'ajout d'un agent chimique tel que le soufre avant un traitement thermique (entre 140 et 180°C [141]). Cette réaction donne de nouvelles propriétés mécaniques au polymère, lui permettant notamment de revenir à sa forme initiale lorsqu'il a été étiré [142].

Selon l'élasticité désirée, la quantité de soufre varie de 1 à 6 %m. Le soufre vient relier entre elles les chaînes carbonées comme illustré sur la Figure III-14. S'il est présent en grande quantité, de nombreux ponts seront réalisés par le soufre et le matériau n'aura aucune élasticité. Si la teneur est insuffisante, il n'y aura pas de cohésion de la matière.

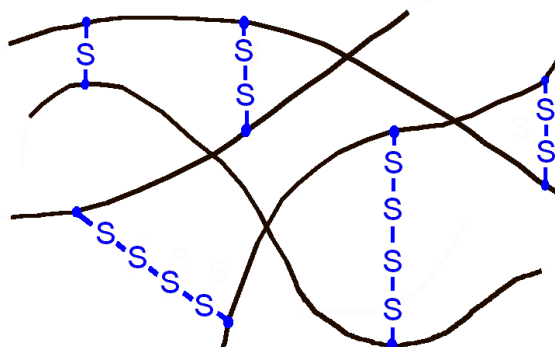


FIGURE III-14 : SCHEMA DE VULCANISATION AU SOUFRE

L'hypothèse faite ici est que le soufre natif ajouté aux matériaux contenant de la matière organique mène à une vulcanisation lors de l'analyse thermique. En effet, la présence de soufre et de chaînes carbonées et l'augmentation de la température au-delà de 140°C sont les conditions nécessaires à une vulcanisation. Cette réaction mènerait à la formation de chaînes carbonées plus longues et complexes qui se dégraderaient à plus haute température. Cette hypothèse permettrait donc d'expliquer le décalage de la combustion de la matière organique vers des températures plus élevées pour les imbrûlés contenant du soufre.

### C. Conclusions

Ce chapitre a permis de montrer l'utilité de l'ATG-ACD sous air pour estimer la quantité de soufre capté par un adsorbant ainsi qu'avoir des informations concernant sa nature. Concernant la forme du soufre, les essais sous air et sous azote ont permis de confirmer la présence de soufre élémentaire par la présence de deux pics endothermiques entre 95 et 125°C correspondant à la fusion du soufre  $\alpha$  et  $\beta$ . Cela est également confirmé par l'observation de la combustion du soufre élémentaire à partir de 220°C sous air.

La teneur en soufre peut être calculée de trois manières avec l'ATG-ACD sous air, à partir de la perte de masse, de l'enthalpie de fusion et enfin avec l'enthalpie de d'oxydation du soufre. Lorsque ces trois méthodes sont utilisées avec des essais dosés de soufre, des résultats assez proches de la valeur attendue sont obtenus. Toutefois, il semble que ce soit la méthode utilisant la perte de masse qui soit la plus proche de la valeur réelle avec tous les matériaux. Dans la suite du manuscrit, cette méthode sera donc utilisée pour estimer la quantité de soufre retenu. Contrairement à d'autres techniques analytiques de mesure de la teneur du soufre (analyse CHNS par exemple), l'ATG-ACD donne donc des informations supplémentaires sur la forme du soufre. Dans la bibliographie l'ATG-ACD sous air n'est toutefois que très rarement utilisée pour la caractérisation d'adsorbants usagés.

La teneur en soufre peut également être calculée par ATG-ACD sous azote. Lorsque du soufre élémentaire est présent dans le matériau, il pourra se vaporiser à partir de 120°C. La fin de la vaporisation dépend de la matrice solide dans laquelle se trouve le soufre et notamment sa porosité. Plus le matériau sera poreux et plus la vaporisation sera longue du fait de la faible accessibilité du soufre.

Cette étude a mis en avant le biais expérimental qui a lieu lors de l'ATG-ACD sous air avec des adsorbants contenant de la matière organique et du soufre. En effet, une réaction de vulcanisation a lieu lors de la chauffe des matériaux. Cependant, une très faible quantité de soufre est utilisée lors de la vulcanisation et ce biais ne remet pas en cause la validité de la technique de quantification du soufre.

### III. Utilisation de l'ATG-ACD pour la caractérisation d'adsorbants d'H<sub>2</sub>S

# Chapitre IV :

## Comparaison de résidus de traitement thermique bruts pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S



L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a mis en évidence la difficulté de comparaison des capacités épuratoires des RTT au vu de la variabilité des conditions expérimentales. En effet, selon les études disponibles dans la littérature, le gaz utilisé peut être un biogaz réel, un biogaz synthétique ou encore un gaz inerte de type diazote et le volume de matériau utilisé peut varier de quelques cm<sup>3</sup> à un mètre cube. L'objectif de ce chapitre est donc de sélectionner trois types de RTT et de comparer leurs capacités d'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec un biogaz et des réacteurs identiques. Pour cela, un pilote expérimental a été mis en place sur une ISDND afin de se trouver en conditions réelles et d'utiliser un biogaz réel.

Dans une première partie, les RTT bruts sont caractérisés physiquement et chimiquement afin d'identifier leurs points communs et différences. Les résultats des tests d'adsorption sont ensuite présentés dans une deuxième partie. Enfin, les matériaux usagés sont également caractérisés dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui ont lieu lors de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S par chacun des matériaux.

### A. Caractérisation des RTT bruts

Les principaux types de résidus de traitement thermique ont été étudiés dans le chapitre I : les résidus de pyrolyse et les cendres sous foyer. Ces matériaux sont complexes. En effet, du fait de la diversité des intrants utilisés pour la combustion, les RTT auront des caractéristiques très différentes. De plus, la nature du four ainsi que les conditions de traitement thermique (excès d'air, température, turbulence et temps de séjour dans le four) ont un impact sur la composition des cendres ainsi que sur leurs propriétés [115]. En effet, un incinérateur pourra produire des cendres de qualités différentes au cours du temps si sa gestion évolue ou si des combustibles différents sont brûlés.

Pour cette étude, deux cendres de biomasse (CCB\_A et CCB\_B), deux biochars (BCH\_A et BCH\_B) et trois cendres de boue d'épuration (CBE\_A, CBE\_B et CBE\_C) ont été utilisés comme adsorbant pour l'H<sub>2</sub>S. L'origine de ces RTT est présentée dans le chapitre II. L'objectif de cette partie est de caractériser les matériaux sélectionnés afin de connaître leurs points communs ainsi que leurs différences, qui pourront influencer leurs capacités épuratoires.

#### 1. Caractérisation physico-chimique

##### *a) Aspect macroscopique et analyse granulométrique*

CCB\_A et CCB\_B sont des cendres de biomasse se trouvant sous la forme de particules de taille inférieure à 4 mm du fait d'un tamisage préalable. Alors que CCB\_A est de couleur sombre, CCB\_B est plus claire. Certains grains de CCB\_A s'apparentent à de petits morceaux de charbon. Les grains de la seconde cendre s'assimilent plutôt à du gravier (voir Figure IV-1). Les cendres les plus foncées contiennent généralement du char, synonyme de mauvaise combustion [143].

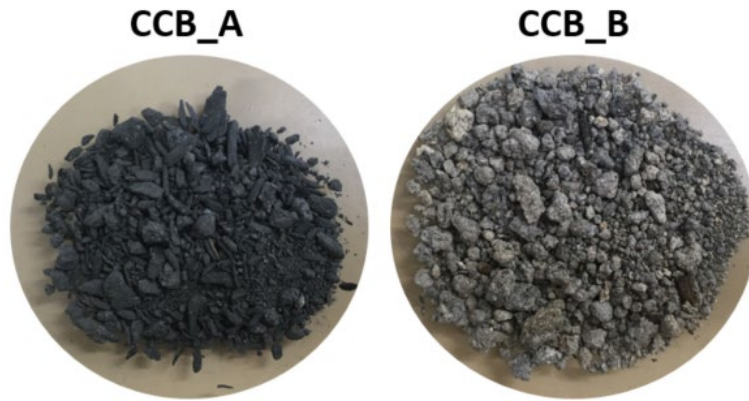


FIGURE IV-1 : ASPECT MACROSCOPIQUE DES CENDRES DE BIOMASSE

BCH\_A et BCH\_B se trouvent sous la forme de particules plates, légères et sombres comme observé sur la Figure IV-2. Ces particules s'accompagnent d'une poudre fine et pulvérulente qui provient probablement de grains écrasés lors de la manipulation de l'échantillon. L'aspect des deux biochars est donc assez similaire.

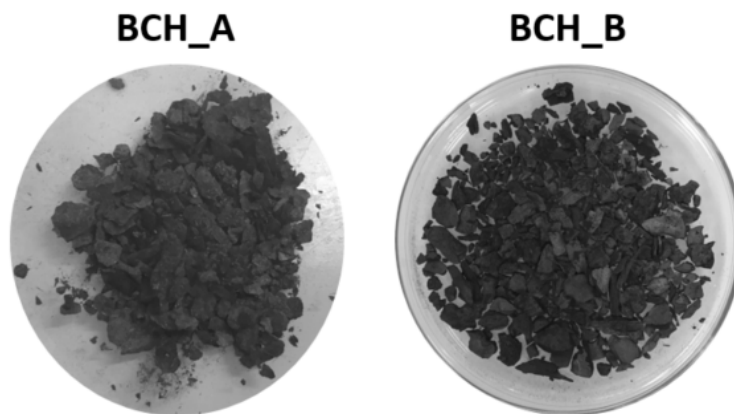


FIGURE IV-2 : ASPECT MACROSCOPIQUE DES BIOCHARS

Les CBE se présentent sous la forme de poudre fine et sèche de couleur allant de l'ocre au gris comme cela est observé sur la Figure IV-3.

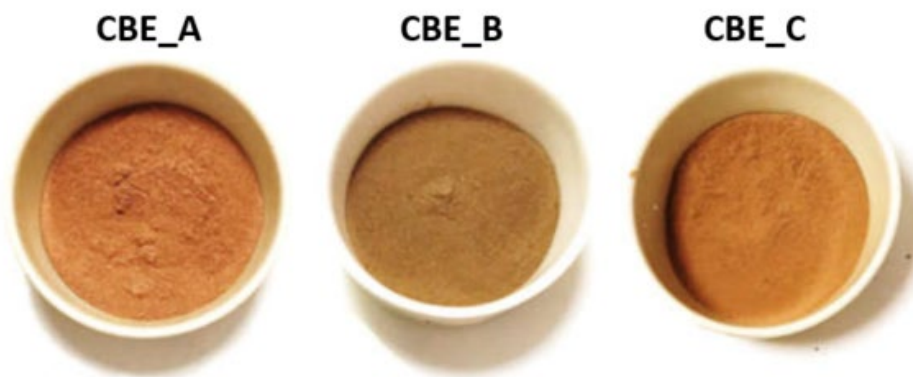
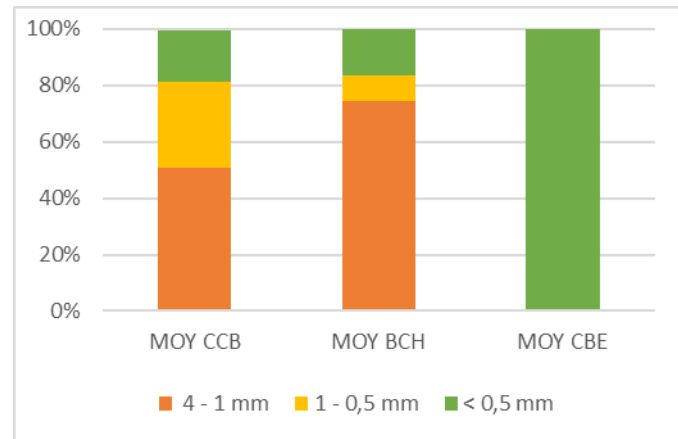


FIGURE IV-3 : ASPECT MACROSCOPIQUE DES CENDRES DE BOUE D'ÉPURATION



La distribution granulométrique moyenne des résidus de traitement thermique est présentée sur la Figure IV-4. Pour les CBE, la totalité des matériaux a un diamètre inférieur à 0,5 mm. Les BCH sont les matériaux avec les particules les plus larges. En effet, près de trois quarts des particules ont une taille comprise entre 1 et 4 mm. Pour les CCB, la fraction la plus représentée est 1-4 mm suivie de 0,5-1 mm. La part de fines des CCB (< 0,5 mm) est à peu près la même que pour les BCH – autour de 18 %. Les trois types de matériaux ont donc des granulométries assez différentes qui peuvent avoir un impact sur l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Il faut toutefois rappeler ici que les CCB ont été préalablement tamisées à 4 mm à leur réception et que ces matériaux avaient initialement une granulométrie plus large.



**FIGURE IV-4 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE MOYENNE DES RTT EN POURCENTAGE MASSIQUE EN FONCTION DES FRACTIONS**

Les matériaux ont ensuite été tamisés à 1 mm pour effectuer une analyse granulométrique laser, ce qui correspond donc aux fractions jaunes et vertes sur la Figure IV-4. La fraction volumique a été tracée en fonction de la taille des particules sur la Figure IV-5. Les commentaires suivants s'appliquent donc pour la fraction inférieure à 1 mm de chaque RTT.

Pour les CCB, 90 % des particules ont une taille supérieure à 100 µm. Le diamètre médian est d'environ 300 µm. Les particules des CBE sont significativement plus petites et elles ont toutes un diamètre inférieur à 350 µm. La distribution granulométrique est resserrée autour de 100 µm. Deux populations granulométriques ont été identifiées pour BCH (distribution bimodale) avec les sommets de pics à 100 et 700 µm.

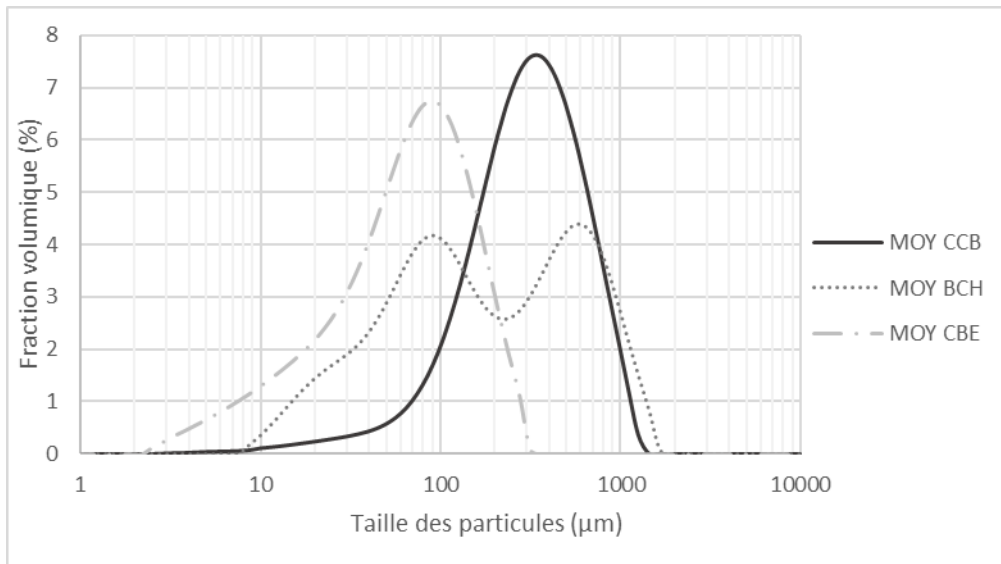


FIGURE IV-5 : ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER DES RTT TAMISES A 1 MM

*b) pH*

Tous les matériaux étudiés sont basiques, avec un pH variant entre 9,4 et 13,1, comme cela est résumé dans le Tableau IV-1. C'est une caractéristique commune aux résidus de traitement thermique, due à la présence de chaux, de potasse ou de soude. Il existe une variabilité importante entre les cendres de boues d'épuration avec une différence allant jusqu'à quatre points de pH (CBE\_A et CBE\_B). L'étude bibliographique préalable a montré l'importance de la basicité du matériau pour permettre une bonne adsorption de l'H<sub>2</sub>S. En effet, pour être oxydé, l'H<sub>2</sub>S doit être mis sous sa forme ionique HS<sup>-</sup> afin d'être plus facilement accessible aux particules d'oxygène élémentaire O\* dissoutes dans le film aqueux [50]. Pour cela, le pH doit se trouver entre 7,2 et 12,9 d'après le diagramme de prédominance de l'H<sub>2</sub>S [54] (voir chapitre I.B).

*c) Teneur en eau*

L'humidité des RTT varie fortement en fonction de leur type. Du fait de leur mode de refroidissement, les cendres de biomasse sont «naturellement» humides, avec des teneurs en eau massiques supérieures à 30 % (voir Tableau IV-1). En effet, en sortie d'incinérateur, ces cendres subissent une trempé à l'eau qui permet de faire rapidement descendre leur température avant leur extraction du bain pour pré-stockage et égouttage. Les cendres de boues d'épuration sont pour leur part séparées des fumées du four à lit fluidisé à l'aide de filtres à manches ou d'électrofiltres. Elles sont ensuite entreposées dans un silo sans refroidissement préalable. Ces cendres sont alors très sèches, avec moins de 0,5 % d'eau. Les biochars sont des matériaux intermédiaires en termes d'humidité avec une teneur en eau assez faible, inférieure à 10 %.

*d) Densité apparente*

Concernant la densité apparente des résidus de traitement thermique, celle-ci varie fortement selon les matériaux, allant de 0,1 pour BCH\_A à 0,9 pour CCB\_B et CBE\_C (voir Tableau IV-1). Les cendres de biomasse et les cendres de boues d'épuration ont des densités assez proches, entre 0,7 et 0,9, malgré une petite disparité entre les matériaux d'une même famille. Les biochars sont des matériaux bien plus légers.

TABLEAU IV-1 : pH, HUMIDITE ET DENSITE APPARENTE DES RTT BRUTS

Matériau	pH	Humidité (%)	Densité apparente
CCB_A	12,4	38,0	0,7
CCB_B	13,0	32,0	0,9
BCH_A	10,1	4,4	0,1
BCH_B	9,6	8,7	0,2
CBE_A	9,4	0,3	0,8
CBE_B	13,1	0,1	0,7
CBE_C	11,4	0,0	0,9

## 2. Composition des matériaux

### a) Composition élémentaire et analyse CHNS

L'analyse des composants majeurs par ICP-OES ainsi que l'analyse CHNS des matériaux sont présentées dans le Tableau IV-2. Toutefois, BCH\_B n'a été analysé que par l'analyse CHNS. A première vue, un type de résidu de traitement thermique se détache significativement des autres : le biochar. C'est en effet un matériau très organique, avec une perte au feu (perte de masse de l'échantillon chauffé à 1000°C pendant quatre heures sous atmosphère oxydante) allant de 86 à 97 %. La teneur en carbone des biochars est par conséquent très élevée. Les biochars contiennent peu de silice et seulement une très faible quantité de métaux. Entre les deux biochars, il y a tout de même des différences au niveau de leurs compositions. BCH\_B contient moins de matière organique que BCH\_A (perte au feu plus faible) et donc plus de minéraux, notamment de la silice à hauteur de 10 %.

Les autres matériaux ont des compositions élémentaires plus similaires, avec comme composants principaux la silice, la chaux ainsi que d'autres types d'oxydes ( $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  ou  $Fe_2O_3$ ). Le composant principal de la cendre de biomasse CCB\_A est la silice (40 %), suivi de la chaux (20 %). Pour la seconde cendre de biomasse (CCB\_B), les proportions de silice et chaux sont pratiquement inversées par rapport à CCB\_A. Pour les deux cendres de biomasse, la perte au feu à 1000°C constitue un peu moins d'un quart de la composition totale. La perte au feu à 550°C est très différente de celle à 1000°C pour CCB\_B. Cela s'explique par la teneur élevée en carbonates pour cette cendre. En effet, les carbonates se décomposent entre 600 et 800°C selon leur type. De plus, CCB\_A contient 14 % de carbone alors que CCB\_B n'en contient que 4 %. La perte au feu à 550°C élevée pour CCB\_A signifie que la combustion n'a pas été totale.

Vassilev *et al.* ont mis au point une classification des cendres de biomasse à partir de leur composition [125]. Pour cela, les oxydes principaux sont divisés en trois groupes : 1)  $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Na_2O$  ; 2)  $CaO + MgO + MnO$  ; 3)  $K_2O + P_2O_5$ . Les concentrations pour chacun de ces groupes permettent de placer la cendre sur un triangle, une fois que les teneurs ont été normalisées à 100 %. La teneur en matière organique résiduelle est donc ôtée pour effectuer le calcul des concentrations en minéraux. Le diagramme de classification des cendres a été repris sur la Figure IV-6 et les CCB et CBE y ont été placées. La cendre CCB\_A se trouve à la limite du groupe S qui regroupe plutôt les cendres de charbon et le groupe C dans lequel se trouve également CCB\_B. Les cendres de bois et de biomasse (CCB) ligneuse appartiennent au groupe C [143].

Les cendres de boue d'épuration (CBE) ont une composition un peu différente par rapport aux CCB, avec toujours de la silice (sous forme de quartz) et de la chaux en composants principaux mais

également des oxydes de phosphore avec des concentrations allant de 12 à 19 %. Ce phosphore provient du traitement des eaux. Tout comme la chaux et la silice, les oxydes de phosphore sont inertes vis à vis de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Au contraire, les oxydes d'aluminium et de fer retrouvés dans ce matériau (respectivement 8-10 % et 5-7 %) peuvent jouer le rôle de catalyseurs pour l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S (voir chapitre I.B). La perte au feu à 1000 °C des CBE est de l'ordre de 5 %. Les cendres CCB\_A, CBE\_B et CBE\_C contiennent initialement un peu de soufre (autour de 1 %). Les CBE ont également été placés sur le diagramme de la Figure IV-6. Les trois CBE sont moins dispersées que ne l'étaient les CCB. Elles appartiennent au type S correspondant normalement aux cendres de charbon. Elles semblent plus proches de CCB\_A que de l'autre cendre de biomasse (CCB\_B).

TABLEAU IV-2 : ANALYSE CHNS ET COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS DE TRAITEMENT THERMIQUE

(% m)	CCB_A	CCB_B	BCH_A	BCH_B	CBE_A	CBE_B	CBE_C
<b>C</b>	14,0	3,8	82,2	-	0,2	0,6	0,5
<b>H</b>	0,6	3,1	1,4	-	0,1	0,1	0,1
<b>N</b>	0,0	0,0	1,4	-	0,0	0,0	0,0
<b>S</b>	1,2	0,0	0,0	-	0,4	1,2	1,4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,2	20,5	0,3	10,3	34,7	41,4	29,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,5	2,5	0,1	0,5	8,6	8,3	10,2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,5	1,0	0,0	0,2	4,8	6,1	7,3
<b>MnO</b>	0,9	1,7	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
<b>MgO</b>	2,1	3,6	0,2	0,3	3,6	2,2	2,4
<b>CaO</b>	19,8	38,0	1,1	1,3	18,2	19,0	23,3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,7	0,3	0,1	0,1	0,8	1,0	0,6
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4,6	7,0	0,6	0,5	4,6	2,1	1,3
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,4	0,2	0,0	< L.D.	1,0	1,3	1,4
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1,5	2,2	0,1	0,2	19,1	11,6	15,6
<b>Perte au feu 1000°C</b>	22,8	21,0	96,8	85,6	4,5	4,3	5,0
<b>Perte au feu 550°C</b>	16,8	4,8	95,7	-	0,9	0,0	0,5

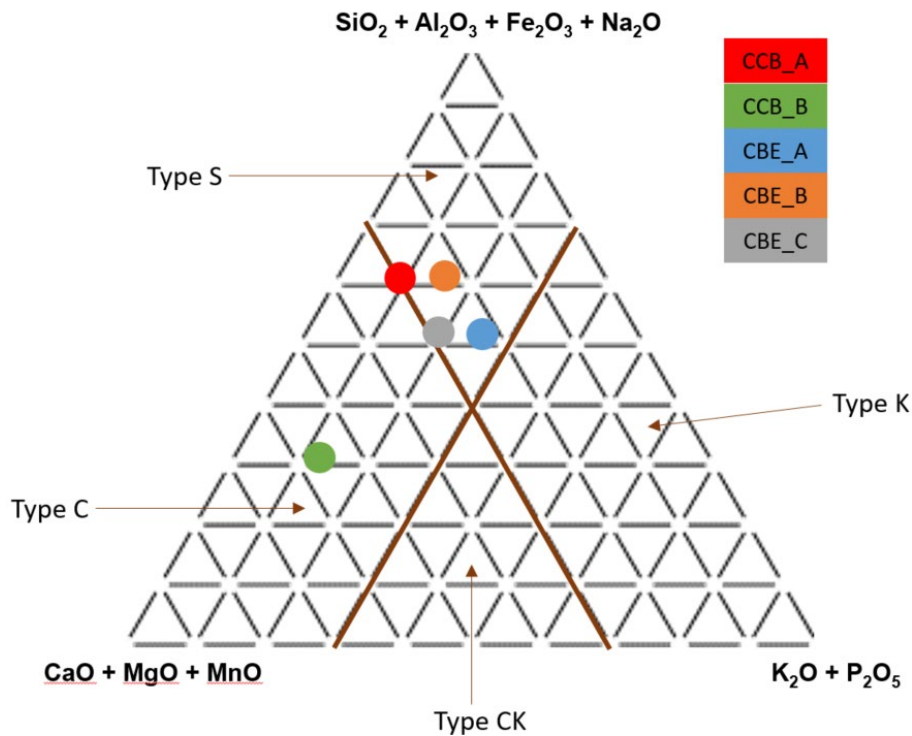


FIGURE IV-6 : CLASSIFICATION DES CENDRES DE BIOMASSE ET DES CENDRES DE BOUE D'ÉPURATION EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION

*b) Diffraction aux rayons X*

CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A ont été caractérisés par diffraction aux rayons X. Il faut noter que seules les phases cristallisées sont identifiées par DRX, et seulement si leur concentration est supérieure à 1 %. Les phases amorphes ne peuvent donc pas être mises en évidence par cette technique.

La cendre de biomasse contient initialement du quartz, de la chaux et de la calcite. D'après l'analyse par composition élémentaire, la silice et la calcite étaient bien les composants majoritaires de CCB\_A. Des phosphates et de l'hématite (avec des pics de faible intensité) sont identifiés pour CBE\_A, en plus du quartz qui est également présent. Ces observations sont en accord avec les teneurs en oxydes ferriques et oxydes de phosphore mesurées par ICP-OES dans les CBE (respectivement entre 5 et 7 % de  $Fe_2O_3$  et 12 à 19 % de  $P_2O_5$ ). Pour BCH\_A, le spectre DRX a un bruit très important ce qui complique l'identification des pics. Cela est dû à la concentration élevée en espèces amorphes. Toutefois, un pic correspondant à la calcite est identifié.

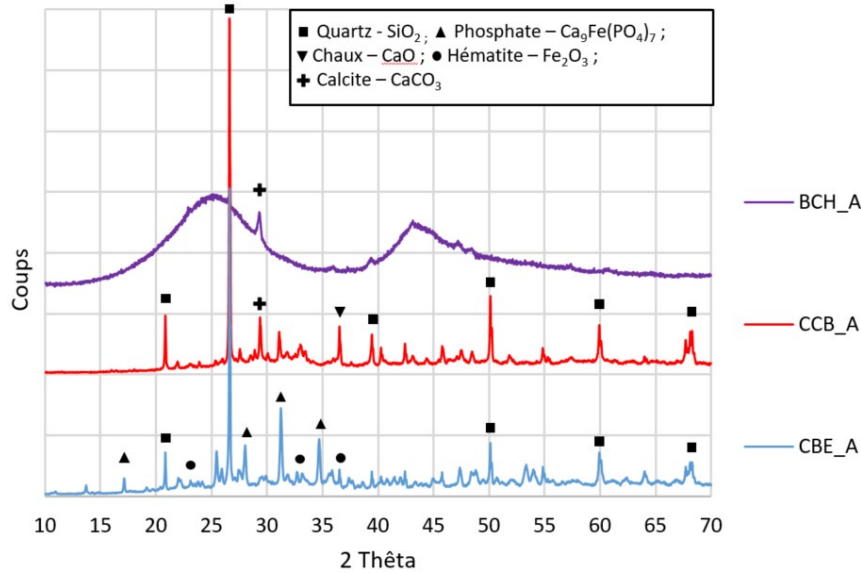


FIGURE IV-7 : DIFFRACTOGRAMMES X DE BCH\_A, CCB\_A ET CBE\_A

### 3. Porosité

Pour l'analyse de la porosité des matériaux bruts, une adsorption/désorption d'azote à 77 K a été effectuée. À partir des données mesurées, plusieurs types d'informations peuvent être obtenus.

#### a) Formes des courbes d'adsorption

La quantité d'azote adsorbée à 77 K en fonction de la pression absolue de N<sub>2</sub> est tracée dans la Figure IV-8 pour un matériau de chaque type : CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> des autres RTT sont présentes en annexe D.

CCB\_A et CBE\_A sont des adsorbants de type III c'est-à-dire des matériaux peu poreux ou non poreux. Les interactions adsorbant/adsorbant sont alors faibles et les molécules adsorbées se regroupent autour des sites les plus favorables du solide. Une hystérésis de type H3 est visible pour CCB\_A (voir Figure II-10). D'après la littérature, cela correspondrait à des agrégats non rigides de particules en forme de plaque ou à des macropores n'étant pas complètement remplis de condensat [132].

BCH\_A présente un profil différent des deux autres, plutôt de type I(b). Le type I représente les matériaux microporeux avec une faible surface externe. Pour le sous-groupe I(b), la distribution de taille des pores est plus large que I(a) (micropores < 1 nm) et probablement des mésopores de petite taille (< 2,5 nm). L'hystérésis de BCH\_A semble être de type H4. Ces boucles d'hystérésis correspondent à des cristaux agrégés de type zéolithes mésoporeuses et également des charbons micro-mésoporeux [132].

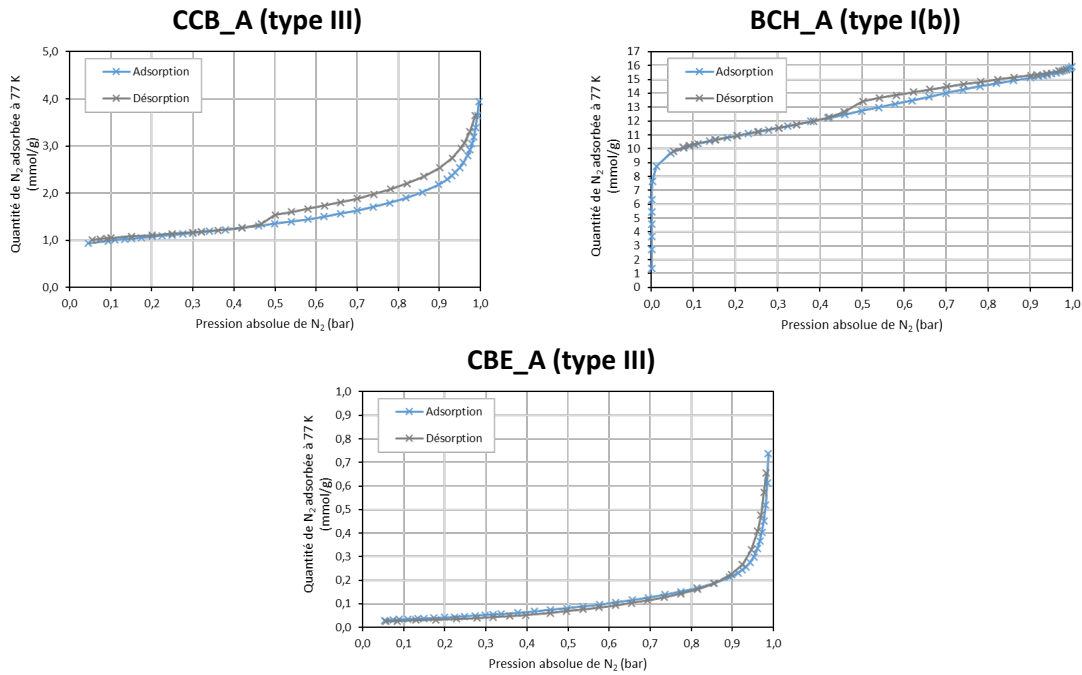


FIGURE IV-8 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DESORPTION D'AZOTE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A

*b) Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores*

Le volume poreux relatif est tracé sur la Figure IV-9 en fonction du diamètre des pores pour CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A. Pour rappel, les micropores ont une taille inférieure à 2 nm et les mésopores sont entre 2 et 50 nm (voir Figure II-11).

A partir de ce graphe, il apparait que la répartition du volume poreux varie fortement en fonction du diamètre des pores selon le type de RTT. BCH\_A est le matériau qui contient relativement le plus de micropores, en particulier autour de 1 nm (60 % du volume poreux total entre 0,8 et 1,15 nm). Ce matériau contient également quelques mésopores, de diamètre compris entre 2 et 10 nm.

CCB\_A contient des micropores en plus faible quantité que BCH\_A. CBE\_A n'en possède pas du tout. CBE\_A et CCB\_A contiennent de nombreux pores entre 30 et 50 nm (46 % et 23 % du volume total respectivement).

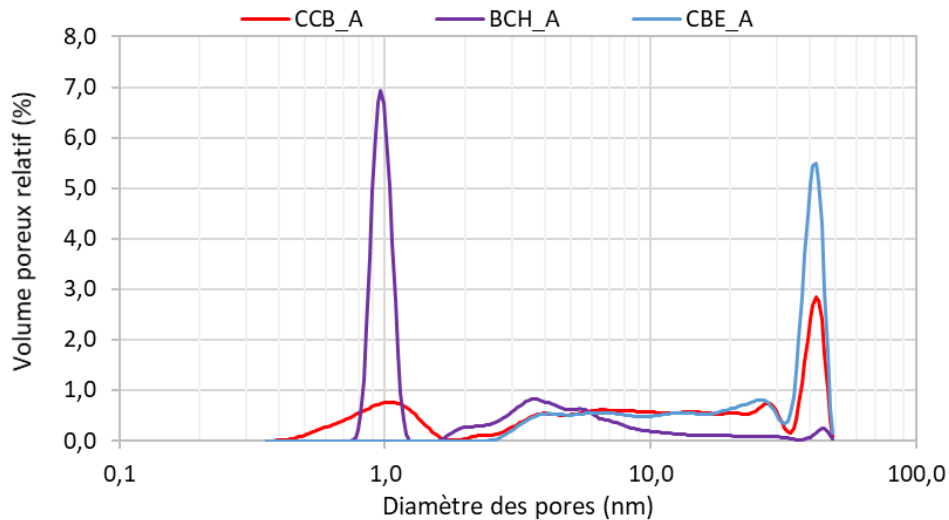


FIGURE IV-9 : EVALUATION DU VOLUME POREUX EN FONCTION DU DIAMETRE POREUX POUR CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A

*c) Volume méso- et microporeux et surface spécifique*

Les valeurs de surface spécifique, volume poreux et volume microporeux pour les échantillons bruts sont présentées dans le Tableau IV-3. BCH\_A est de loin le matériau le plus poreux. La valeur de sa surface spécifique se rapproche de celle d'un charbon actif (autour de 1000 m<sup>2</sup>/g). Il en découle que son volume poreux est relativement élevé, avec une influence combinée des micropores (volume de 0,315 cm<sup>3</sup>/g) et des mésopores (0,196 cm<sup>3</sup>/g). Le deuxième biochar se révèle beaucoup moins poreux, avec un volume poreux et une surface spécifique cinq fois plus faibles. Cela peut s'expliquer par l'activation de BCH\_A qui a permis le développement d'une plus grande porosité. Ces valeurs de surfaces spécifiques sont cohérentes avec les mesures de porosité effectuées sur les biochars en vue d'une adsorption d'H<sub>2</sub>S. En effet, lors de l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I.C, les surfaces spécifiques des biochars variaient d'une dizaine de m<sup>2</sup>/g à plus de 800 m<sup>2</sup>/g pour un biochar activé [59, 82, 98].

A l'inverse, les cendres de boue d'épuration sont non poreuses : leurs surfaces spécifiques et volumes poreux sont très faibles. Le volume correspondant aux micropores est nul, seuls des mésopores sont présents.

La porosité des cendres de combustion de biomasse est intermédiaire entre les biochars et les cendres de boue d'épuration. La cendre CCB\_A a un volume poreux du même ordre de grandeur que celui de BCH\_B, avec cependant une plus grande importance des mésopores par rapport aux micropores. La seconde cendre de biomasse, CCB\_B, possède un volume poreux un peu plus faible (0,072 cm<sup>3</sup>/g) et a pour particularité un volume microporeux pratiquement nul. L'étude bibliographique avait montré que la surface spécifique des cendres de biomasse était de l'ordre de la dizaine de m<sup>2</sup>/g [114].



TABLEAU IV-3 : CARACTERISATION DE LA POROSITE DES RTT BRUTS

	CCB_A	CCB_B	BCH_A	BCH_B	CBE_A	CBE_B	CBE_C
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	77*	16	919	210*	3	4	7
Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	0,026	0,002	0,315	0,077	0,000	0,000	0,000
Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)	0,090	0,070	0,196	0,018	0,021	0,024	0,040
Volume poreux (micro + meso) (cm <sup>3</sup> /g)	0,116	0,072	0,511	0,095	0,021	0,024	0,040

\* Valeurs données à titre indicatif car tous les critères BET n'ont pas pu être vérifiés

#### 4. Microscopie électronique à balayage

Un matériau de chaque type a été analysé par microscopie électronique à balayage afin de connaître l'aspect de sa surface. Les images obtenues sont présentées sur la Figure IV-10.

L'image MEB de CCB\_A montre des particules larges avec une surface granuleuse côte à côte avec des particules lisses. Sa surface est donc globalement hétérogène. Pour BCH\_A, la surface du matériau semble craquelée à l'échelle du micromètre et certaines petites particules sont déposées dessus. Un grain d'environ 7 µm de longueur est présent sur l'image MEB de CBE\_A. Cela est en accord avec l'analyse granulométrique laser qui a montré que la taille des grains des CBE se situaient entre 2 et 300 µm. Sa surface est également craquelée avec des particules d'environ 1 µm déposées dessus.

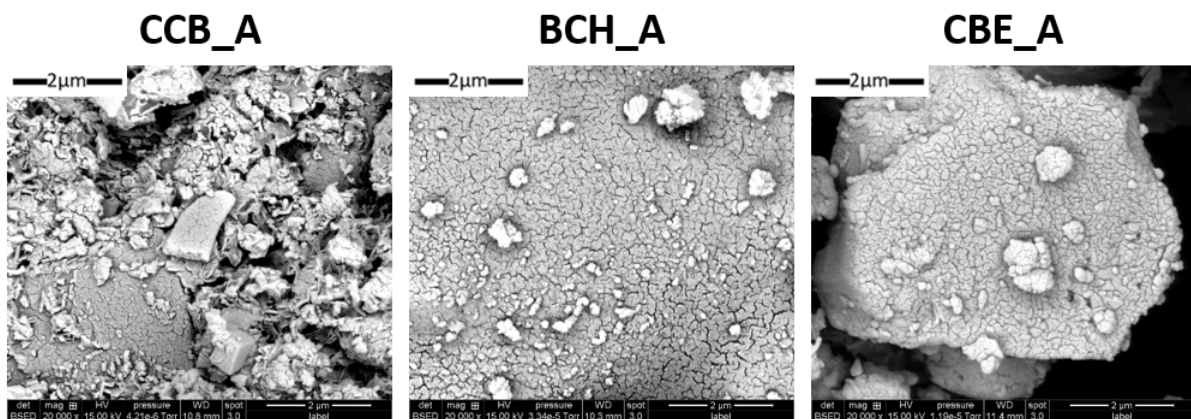


FIGURE IV-10 : IMAGES MEB DE CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A

#### 5. Analyse thermogravimétrique et calorimétrique sous air

Tous les RTT sont analysés par thermogravimétrie et calorimétrie différentielle sous air. Les résultats de CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A sont présentés sur la Figure IV-11. Les autres thermogrammes sont présents en annexe C.1. En comparant ces deux graphes, il apparaît que les matériaux sont très différents. Alors que pratiquement aucune perte de masse n'est mesurée pour CBE\_A, BCH\_A perd la

quasi-totalité de sa masse entre 350°C et 650°C, ce qui correspond à la combustion de la MO dont est constituée le biochar. Cette perte de masse est accompagnée d'un pic exothermique de forte amplitude ce qui confirme la combustion de MO. CCB\_A perd environ 12 % entre 350°C et 500°C ce qui correspond également à la combustion de la MO. Une seconde perte de masse a lieu entre 600 et 700°C du fait de la décomposition des carbonates.

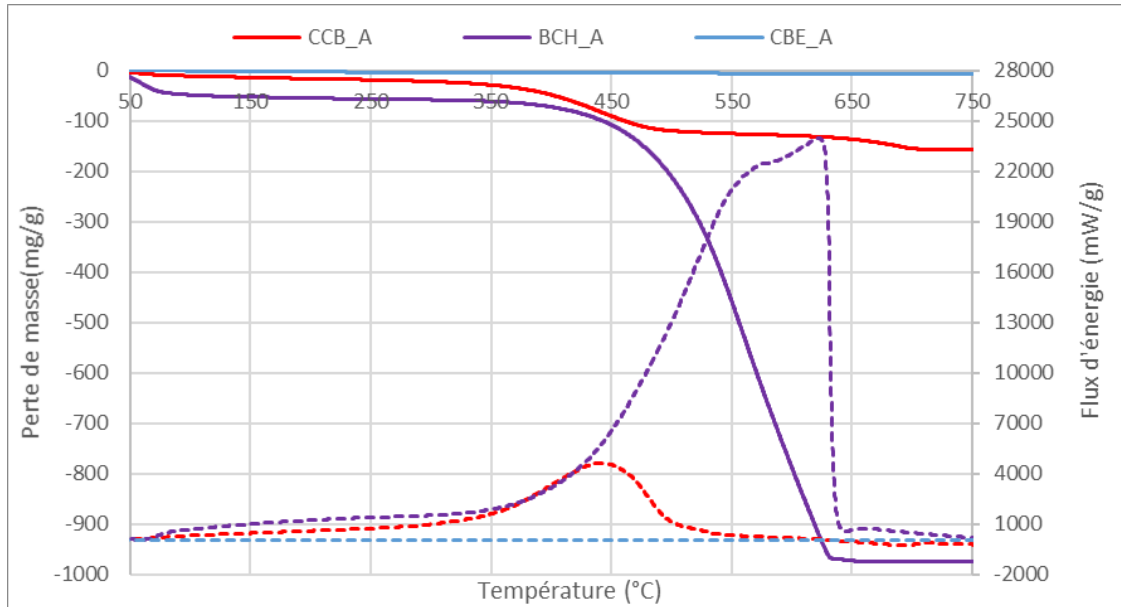


FIGURE IV-11 : THERMOGRAMMES DES RTT BRUTS (CCB\_A, CBE\_A ET BCH\_A) ; 50-750°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE.

## B. Tests d'adsorption des RTT avec un biogaz réel

Pour les essais d'adsorption, il a été décidé dans un premier temps de tester les CCB et les BCH bruts. Les CBE étant des matériaux très secs, l'influence de leur teneur en eau a été étudiée. Les essais ont été réalisés dans des conditions identiques dans la mesure du possible. En effet, les tests sur site avec un biogaz réel ne peuvent jamais avoir lieu dans des conditions opératoires exactement identiques. Celles-ci sont résumées dans le Tableau IV-4. Le paramètre qui a le plus varié d'un essai à l'autre est la concentration en H<sub>2</sub>S, ce qui peut s'expliquer par des évolutions dans la gestion du site et des casiers. La teneur moyenne s'étale de 1075 à 1670 ppm<sub>v</sub> selon les essais, avec à chaque fois des écarts types importants (donnés à côté de la valeur moyenne). Le débit est également un paramètre dont il a été difficile de maintenir la valeur constante dans le temps. En effet, le biogaz est un gaz humide complexe contenant un grand nombre de composants et les appareils de mesure ne permettent pas toujours d'obtenir des valeurs fiables. Les essais n'ont pas tous duré le même temps ; la durée minimale étant de 7 jours et la maximale de 25 jours.

Aussi, le rapport  $C/C_0$  a été tracé en fonction de la charge polluante en grammes d'H<sub>2</sub>S passé plutôt que le temps, pour s'affranchir des différences de débit ou de concentration d'H<sub>2</sub>S en entrée (voir paragraphe II.B.3). Pour comparer les matériaux, plusieurs paramètres ont été suivis, notamment les capacités d'adsorption massique et volumique ainsi que le rapport entre les quantités d'H<sub>2</sub>S capté et d'H<sub>2</sub>S passé.

**TABLEAU IV-4 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DES TESTS D'ADSORPTION POUR LES RESIDUS DE TRAITEMENT THERMIQUE**

Matériau	Durée (j)	Débit (L/min)	[H <sub>2</sub> S] entrée (ppm <sub>v</sub> )	Température (°C)	Masse matériau sec (g)
CCB_A	14	0,77	1270 ± 280	21,9 ± 2,2	122,6
CCB_B	14	0,90	1280 ± 345	21,9 ± 2,2	155,7
BCH_A	9	1*	1670 ± 1040	20,3 ± 2,1	26,7
BCH_B	8	0,97	1645 ± 755	21,0 ± 1,7	41,9
CBE_A	25	1*	1210 ± 385	27,1 ± 6,7	168,8
CBE_A_20%H <sub>2</sub> O	25	1*	1245 ± 325	27,1 ± 6,7	134,8
CBE_A_40%H <sub>2</sub> O	10	1*	1330 ± 740	29,2 ± 6,9	113,6
CBE_B_20%H <sub>2</sub> O	14	0,92	1075 ± 150	20,1 ± 0,8	115,7
CBE_C_20%H <sub>2</sub> O	7	1,05	1415 ± 605	20,3 ± 1,9	138,6
CBE_C_20%H <sub>2</sub> O_ débit réduit	10	0,24	1065 ± 140	20,4 ± 0,9	153,2

\* débit estimé car absence de données

### 1. Comparaison des cendres de biomasse

L'objectif de cette expérience est de comparer deux cendres de biomasse d'origines différentes. Celles-ci ont des caractéristiques différentes qui ont été détaillées dans le paragraphe précédent. Les débits de biogaz pour chaque essai n'étant pas exactement identiques (voir Tableau IV-4), les temps de séjour

des molécules d'H<sub>2</sub>S dans les réacteurs varient légèrement (respectivement 19,6 et 16,8 s pour CCB\_A et CCB\_B). La quantité totale d'H<sub>2</sub>S qu'a vu passer chaque cendre est donc différente.

Pour une même quantité d'H<sub>2</sub>S passé (29 g), CCB\_A atteint la meilleure capacité d'adsorption massique avec 175 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> loin devant CCB\_B avec 93 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> comme cela est observé dans le Tableau IV-5.

La Figure IV-12 présente le rapport C/C<sub>0</sub> en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passé dans le réacteur pour les deux CCB. CCB\_A capte la totalité de l'H<sub>2</sub>S qui circule à travers la colonne durant les quatre premiers grammes d'H<sub>2</sub>S passé. Par la suite, le ratio C/C<sub>0</sub> augmente progressivement jusqu'à atteindre 0,5 au bout de 25 g d'H<sub>2</sub>S passé. Des variations irrégulières sont parfois observées. Elles peuvent s'expliquer par des changements de températures durant l'alternance jour/nuit qui entraînent une variation de l'humidité absolue du gaz. Or, la présence d'eau étant un facteur-clé dans la rétention de l'H<sub>2</sub>S, un changement de sa teneur peut mener à une modification de la capacité de rétention du matériau.

La percée est en revanche immédiate pour CCB\_B, qui ne capte à aucun moment la totalité de l'H<sub>2</sub>S qui circule dans la colonne. Ainsi, les performances épuratoires de CCB\_B semblent moins bonnes que celles de CCB\_A. Le rapport C/C<sub>0</sub> atteint 0,1 pour environ 8 g d'H<sub>2</sub>S passé pour CCB\_A et seulement 1,2 g pour CCB\_B (voir Tableau IV-5). De la même façon que précédemment, des fluctuations journalières sont observées, avec une amplitude plus importante.

A partir de la caractérisation des matériaux bruts effectuée précédemment, il est possible de distinguer les matériaux du point de vue de leur porosité et plus précisément l'absence de microporosité pour CCB\_B. L'absence de pores de très petite taille expliquerait la percée immédiate. Une autre différence entre les cendres est la teneur en carbone qui est plus de trois fois plus faible pour CCB\_B que pour CCB\_A. CCB\_B contient des carbonates en plus grande quantité que CCB\_A. Il est supposé que la matière organique soit liée à la porosité du matériau, la présence de chaînes carbonée permettant de créer de l'espace entre les composés minéraux de la matrice.

Pour la suite de l'étude, une seule cendre de biomasse sera étudiée, la cendre CCB\_A. En effet, celle-ci semble plus prometteuse (capacité d'adsorption massique la plus élevée) que CCB\_B.



FIGURE IV-12 : COMPARAISON DES CENDRES DE BIOMASSE - EVOLUTION DE C/C<sub>0</sub> EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE

TABLEAU IV-5 : RECAPITULATIF DES PERFORMANCES EPURATOIRES DES CCB

	<b>CCB_A</b>	<b>CCB_B</b>
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	29,0	34,1
<b>Total H<sub>2</sub>S capté (g)</b>	21,4	16,3
<b>H<sub>2</sub>S capté /H<sub>2</sub>S passé (g/g)</b>	0,74	0,48
<b>Temps percée à 10% (h)</b>	95	12
<b>H<sub>2</sub>S passé percée à 10% (mg)</b>	8,1	1,2
<b>Capacité d'adsorption massique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>)</b>	175	104
<b>Capacité d'adsorption massique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>) pour H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub>=29 g</b>	175	93
<b>Capacité d'adsorption volumique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>) pour H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub>=29 g</b>	85	58

## 2. Comparaison des cendres de boue d'épuration

### a) Influence de l'humidité des cendres de boue d'épuration

Comme cela a été vu lors de la partie IV.A.1.c) correspondant à la caractérisation des matériaux bruts, les CBE sont des matériaux très secs. L'absence d'humidité a été mise en avant comme un facteur limitant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S dans le chapitre I.B.2. C'est pour cette raison que les premiers tests d'adsorption avec les CBE se sont concentrés sur un seul type de CBE (CBE\_A) qui a été utilisée sèche et humidifiée.

CBE\_A a ainsi été humidifiée à 20 et à 40 %m. Ces matériaux seront respectivement nommés par la suite CBE\_A\_20%H<sub>2</sub>O et CBE\_A\_40%H<sub>2</sub>O. Les cendres sèches et humidifiées ont été testées sur pilote afin de comparer leurs performances épuratoires.

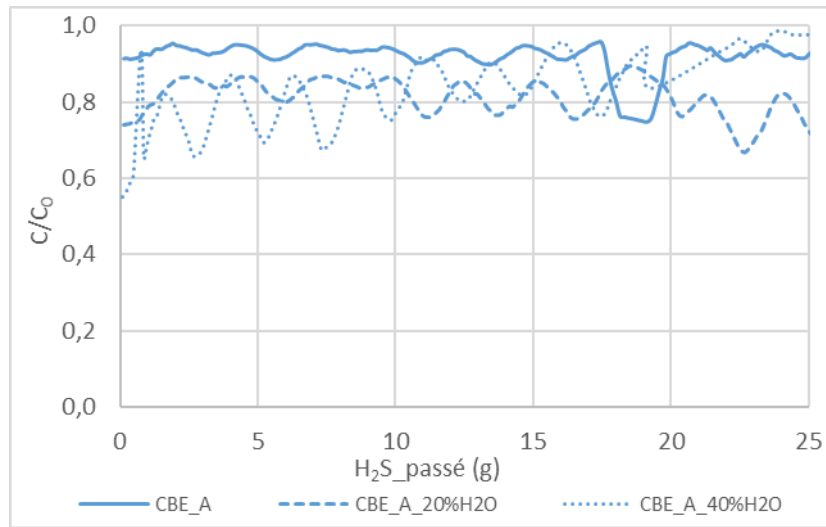
Les essais avec CBE\_A sèche et CBE\_A\_20%H<sub>2</sub>O ont duré 25 jours (réalisés en parallèle) et celui avec CBE\_A\_40%H<sub>2</sub>O 10 jours (voir Tableau IV-4). La masse sèche d'échantillon dans le réacteur est inversement proportionnelle à la teneur en eau de la CBE.

Le rapport C/C<sub>0</sub> a été tracé sur la Figure IV-13 en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passé. Pour CBE\_A sèche, le C/C<sub>0</sub> se rapproche rapidement de 1. Dès les premiers points de mesure, une partie importante de l'H<sub>2</sub>S entrant se retrouve donc en sortie de réacteur. Le C/C<sub>0</sub> fluctue légèrement au cours du temps autour de 0,9. Pour une quantité d'H<sub>2</sub>S passé égale à 18 g, le rapport C/C<sub>0</sub> décroît brusquement. Cela s'explique par une concentration en H<sub>2</sub>S particulièrement élevée en entrée de réacteur (jusqu'à 2850 ppm<sub>v</sub>). Durant ce type d'évènement, la concentration en entrée et en sortie de réacteur fluctuent rapidement. Les points de mesure en entrée et en sortie étant espacés d'un quart d'heure, la concentration peut varier entre les deux acquisitions ce qui fausse le rapport C/C<sub>0</sub>. Après cet essai, il apparaît que CBE\_A sèche ne peut pas adsorber de manière efficace l'H<sub>2</sub>S du biogaz dans ces conditions.

D'après la caractérisation des matériaux bruts, CBE\_A est très peu poreuse ce qui pourrait expliquer sa faible capacité épuratoire. Étonnamment, CBE\_A contient des oxydes ferriques (5 %) qui sont connus comme étant des catalyseurs pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S.

CBE\_A\_20%H<sub>2</sub>O et CBE\_A\_40%H<sub>2</sub>O sont ensuite testées dans les mêmes conditions. L'humidification de la cendre semble bien améliorer ses capacités épuratoires. En effet, le rapport C/C<sub>0</sub> en début d'essai

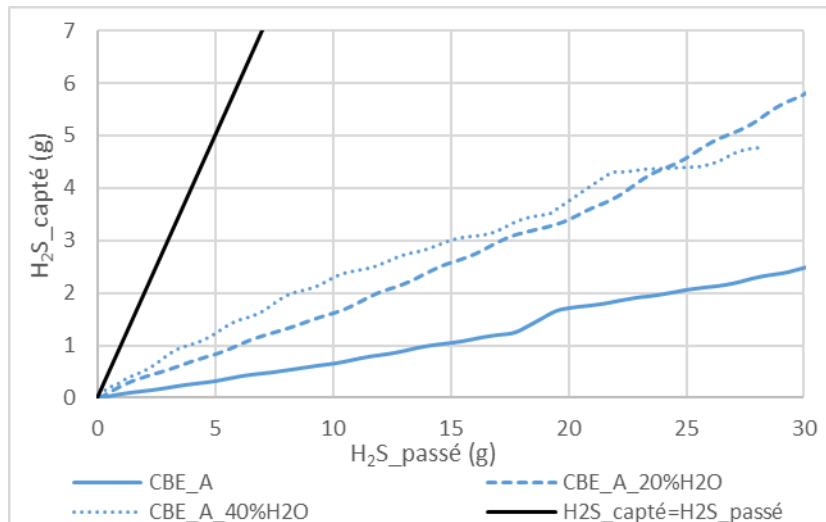
est de l'ordre de 0,55 pour une cendre humidifiée à 40 % alors qu'il était supérieur à 0,9 pour la cendre sèche (voir Figure IV-13). Pour une même quantité d'H<sub>2</sub>S passé (22 g), la capacité d'adsorption de CBE\_A passe de 11 à 38 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> soit près de quatre fois plus pour CBE\_A\_40%H<sub>2</sub>O comme observé dans le Tableau IV-6.



**FIGURE IV-13 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR CBE\_A SECHE ET HUMIDIFIEE**

La Figure IV-14 représente la quantité d'H<sub>2</sub>S capté par l'adsorbant en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passé dans le réacteur pour CBE\_A sèche, humidifiée à 20 % et à 40 %. Le volume de CBE dans le réacteur est le même pour les trois essais, mais la masse sèche de matériau est différente (voir Tableau IV-4). La droite noire représente la droite pour laquelle  $H_{2S\text{capté}} = H_{2S\text{passé}}$ , c'est-à-dire l'optimum vers lequel peuvent tendre les matériaux. La quantité d'H<sub>2</sub>S capté pour une même quantité d'H<sub>2</sub>S ayant circulée dans le réacteur est supérieure pour une cendre humidifiée à 20 % et plus encore pour celle humidifiée à 40 % avec respectivement 1,8, 3,9 et 4,3 grammes d'H<sub>2</sub>S pour 22 grammes d'H<sub>2</sub>S passé comme observé sur la Figure IV-14. Il est donc possible de multiplier par deux la quantité d'H<sub>2</sub>S capté pour un même volume de CBE en l'humidifiant suffisamment. Il semble toutefois que l'humidification ait ses limites car la cendre humidifiée à 40 % a rapidement un comportement très similaire à celle humidifiée à 20 %. Bien que le biogaz soit humidifié avant le réacteur, celui-ci doit probablement assécher la cendre. En l'absence de film aqueux, les réactions d'oxydation deviennent alors plus compliquées.

Cependant, mêmes dans ces conditions, CBE\_A reste un mauvais adsorbant en comparaison avec des adsorbants traditionnels. En effet, les CBE ont un comportement très éloigné de la courbe  $H_{2S\text{capté}} = H_{2S\text{passé}}$  dès le début de l'essai. De plus, pour CBE\_A\_20%H<sub>2</sub>O, en début d'essai, 75 % de l'H<sub>2</sub>S présent dans le biogaz se retrouve en sortie soit plus de 900 ppm<sub>v</sub>, ce qui est supérieur aux teneurs requises pour la valorisation du biogaz (voir chapitre I.A.3).



**FIGURE IV-14 : EVOLUTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S CAPTE EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR CBE\_A SECHE ET HUMIDIFIEE**

*b) Comparaison des CBE humidifiées à 20 %*

Le paragraphe précédent a démontré l'intérêt d'humidifier les CBE avant leur utilisation même si l'effet reste limité. L'amélioration des capacités épuratoires n'étant pas franche entre l'humidification à 20 et à 40 %, il a été décidé de se contenter d'une teneur en eau de 20 % pour la suite des expériences. C'est pourquoi les capacités épuratoires des trois cendres de boues d'épuration humidifiées à 20 % ont été évaluées afin de savoir si celles-ci pouvaient être utilisées comme adsorbant pour H<sub>2</sub>S et si l'origine des cendres avait un impact sur leurs caractéristiques. Des tests d'épuration ont toutefois été effectués avec les trois CBE sèches et sont présentés dans l'annexe E.

A partir de la Figure IV-15, il apparaît qu'aucune des trois CBE ne capte efficacement l'H<sub>2</sub>S du biogaz. En effet, le C/C<sub>0</sub> est supérieur 0,55 durant tout l'essai. En début d'essai, CBE\_B semble un peu meilleure que les deux autres CBE qui ont un comportement très similaire. Il faut noter que CBE\_B est le matériau pour lequel la concentration d'H<sub>2</sub>S en entrée était la plus faible (1075 ppm<sub>v</sub> contre 1245 et 1415 ppm<sub>v</sub> respectivement pour CBE\_A et CBE\_C) comme cela peut être observé dans le Tableau IV-4. Le débit était également légèrement inférieur avec cette CBE.

Les capacités d'adsorption massiques pour 22 g d'H<sub>2</sub>S passé étaient de 40, 38 et 29 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> pour respectivement CBE\_A, CBE\_B et CBE\_C comme cela est observé sur le Tableau IV-6. Les trois CBE ont donc des capacités épuratoires assez similaires. La capacité la plus importante en fin d'essai est celle de CCB\_A, ce qui s'explique par une durée d'essai entre deux et trois fois plus importante.

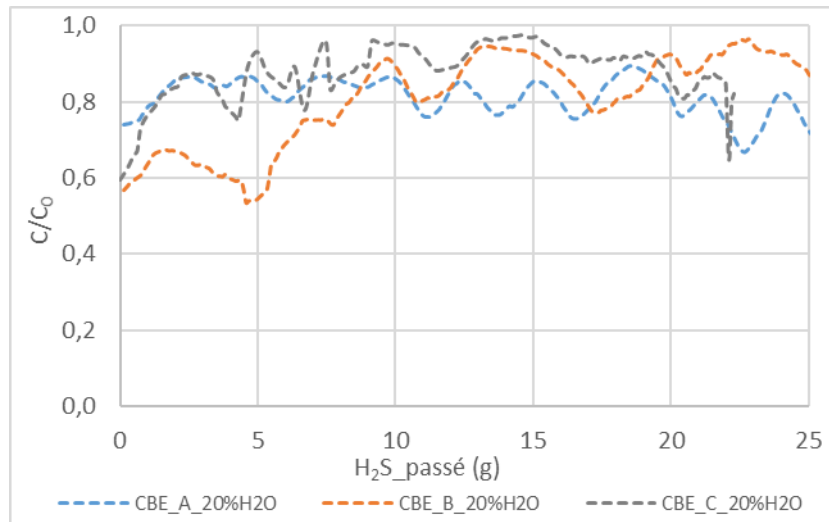


FIGURE IV-15 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR LES CBE

c) Influence du débit

La faible capacité épuratoire des CBE a laissé penser que le débit choisi initialement de 1 L/min, bien qu'adéquat pour les autres matériaux, ne convenait pas aux CBE. Le temps de contact est peut-être trop faible pour permettre une diffusion du soufre élémentaire formé jusqu'à l'intérieur de la matrice solide dans le cas d'une chimisorption. En effet, les analyses physiques sur ce matériau révèlent que la surface spécifique est très faible (voir paragraphe IV.A.2.b)).

Il a donc été décidé d'effectuer un essai d'adsorption avec un débit réduit à 0,25 L/min. CBE\_C humidifiée à 20 % a été utilisée. Ce test a été comparé avec un essai sur la même cendre également humidifiée à 20 % testée avec un débit de 1 L/min.

L'évolution de  $C/C_0$  en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passé est tracée sur la Figure IV-16. Sur les quatre jours d'essai, une tendance peut déjà se dégager. En effet, la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant est capté durant les premières heures de l'essai avec un débit de 0,25 L/min alors que seulement 40 % de l'H<sub>2</sub>S était capté avec un débit de 1 L/min. Au bout de 2,6 g d'H<sub>2</sub>S passé, le rapport  $C/C_0$  est encore inférieur à 0,4 alors qu'il n'atteignait jamais une valeur aussi basse pour un débit de 1 L/min. Des variations journalières du rapport  $C/C_0$  sont observées pour la CBE\_C testée avec un débit réduit, comme cela avait été observé avec les CCB.

Le temps de séjour pour l'essai avec le débit réduit était de 63 s alors qu'il n'était que de 14 s avec le débit fixé à 1 L/min. L'H<sub>2</sub>S avait donc plus de temps pour se dissocier dans le film aqueux et réagir avec l'oxygène. Une fois que le soufre élémentaire était formé, il pouvait ensuite migrer plus à l'intérieur de la matrice, même si la porosité était assez limitée.

Bien que ces résultats soient encourageants vis à vis des capacités d'épuration des CBE, leur utilisation à une échelle supérieure en l'état semble compliquée du fait du faible débit de biogaz qui pourrait être traité ou alors de la taille très importante de l'installation qui en résulterait.



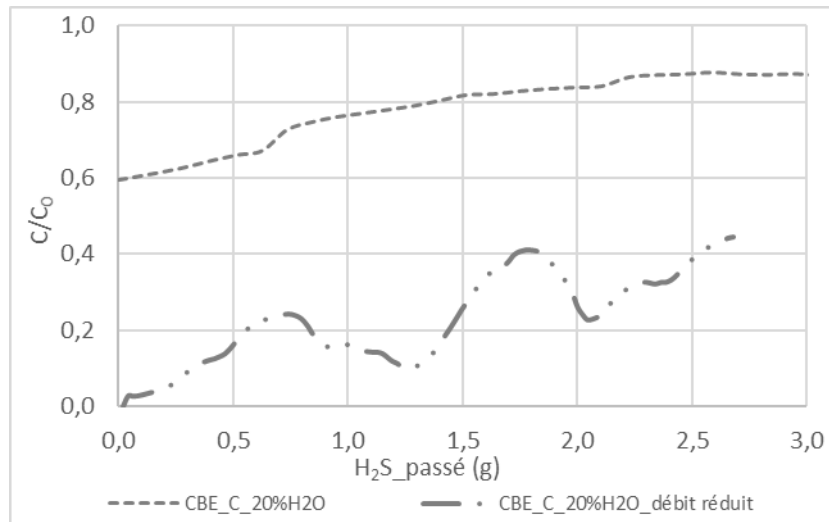


FIGURE IV-16 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR CBE\_C A DIFFERENTS DEBITS

TABLEAU IV-6 : RECAPITULATIF DES PERFORMANCES EPURATOIRES DES CBE

	<i>CBE_A</i>	<i>CBE_A</i> 20%H <sub>2</sub> O	<i>CBE_A</i> 40%H <sub>2</sub> O	<i>CBE_B</i> 20%H <sub>2</sub> O	<i>CBE_C</i> 20%H <sub>2</sub> O	<i>CBE_C</i> Débit réduit
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	51,4	51,4	28,3	31,8	22,3	2,7
<b>Total H<sub>2</sub>S capté (g)</b>	4,5	9,9	4,8	5,2	5,3	2,2
<b>H<sub>2</sub>S capté / H<sub>2</sub>S passé (g/g)</b>	0,09	0,19	0,17	0,17	0,24	0,82
<b>Capacité d'adsorption massique en fin d'essai (mg<sub>H2S</sub>/g<sub>MS</sub>)</b>	27	74	42	45	38	14
<b>Capacité d'adsorption massique (mg<sub>H2S</sub>/g<sub>MS</sub>) pour H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub>=22 g</b>	11	29	38	40	38	-

### 3. Comparaison des biochars

Deux biochars sont comparés dans ce paragraphe pour leur capacité à adsorber l'H<sub>2</sub>S. Les différences entre ces biochars proviennent de leur fabrication et notamment le précurseur utilisé, la température de pyrolyse et enfin le traitement complémentaire d'activation subie par le BCH\_A mais pas par le BCH\_B.

Les deux essais réalisés avec des biochars ont été effectués sur une durée similaire et les quantités finales d'H<sub>2</sub>S passé dans les réacteurs sont également proches (voir Tableau IV-7). En fin d'essai, le biochar B a capté un peu plus d'H<sub>2</sub>S que BCH\_A mais avec une masse d'adsorbant dans le réacteur près de 50 % supérieure. La capacité d'adsorption finale de BCH\_A est alors supérieure à celle de BCH\_B, respectivement 104 et 80 mg<sub>H2S</sub>/g (voir Tableau IV-7). Cependant, les deux biochars ne captent jamais la totalité de l'H<sub>2</sub>S passant dans le réacteur. Dès le début de l'essai,  $C/C_0$  est supérieur à 0,2 et atteint

0,8 au bout de 2 grammes d'H<sub>2</sub>S passé comme observé sur la Figure IV-17. Bien que la teneur en eau des matériaux soit faible, cela n'a pas semblé être un facteur limitant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S.

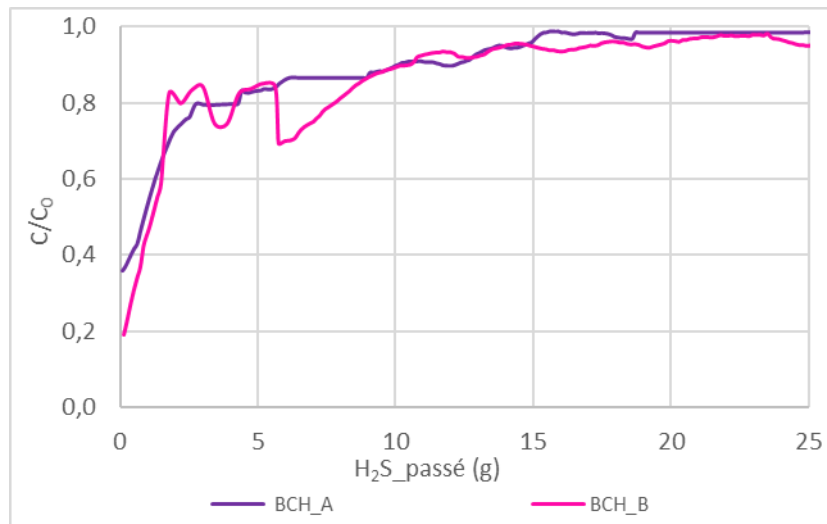


FIGURE IV-17 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR LES BCH

BCH\_A est un matériau bien plus poreux que BCH\_B comme cela est montré dans la partie IV.A.3. Il était donc attendu que ce RTT adsorbe de manière plus efficace l'H<sub>2</sub>S. La caractérisation des matériaux après adsorption a révélé que BCH\_A a en réalité capté beaucoup plus d'H<sub>2</sub>S (voir paragraphe IV.C). Nous reviendrons sur ce point par la suite. Les commentaires porteront donc uniquement sur BCH\_B dans cette partie.

A partir de ces tests d'épuration, il semble que les conditions opératoires mises en place lors des tests d'adsorption, notamment la masse d'adsorbant, ne soient pas adaptés à l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S par BCH\_B car il ne permet pas de maintenir une concentration d'H<sub>2</sub>S suffisamment faible pour répondre aux exigences techniques. Même si la capacité d'adsorption massique finale est intéressante, son utilisation n'est pas possible dans ce cas-ci. En effet, sur la durée de l'essai seul 10 % de l'H<sub>2</sub>S a pu être capté pour BCH\_B (voir rapport  $H_{2S_{capté}}/H_{2S_{passé}}$  dans le Tableau IV-7).

TABLEAU IV-7 : RECAPITULATIF DES PERFORMANCES EPURATOIRES DES BCH

	<i>BCH_A</i>	<i>BCH_B</i>
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	25,7	27,5
<b>Total H<sub>2</sub>S capté (g)</b>	2,8	3,4
<b>H<sub>2</sub>S capté/H<sub>2</sub>S passé (g/g)</b>	0,11	0,12
<b>Capacité d'adsorption massique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>)</b>	104	80

#### 4. Etude comparative des trois types de matériaux

Un matériau de chaque catégorie est ensuite sélectionné pour les comparer les uns par rapport aux autres vis-à-vis de leurs capacités épuratoires.

Sur la Figure IV-18, il apparaît que BCH\_B et CBE\_B ont des comportements assez similaires alors que CCB\_A est un bien meilleur adsorbant. Alors que la percée est immédiate pour les deux premiers matériaux, la cendre de biomasse retient tout l'H<sub>2</sub>S entrant en début d'essai. Lorsque la quantité d'H<sub>2</sub>S

adsorbée est rapportée à la masse d'adsorbant, BCH\_B devient plus intéressant que CBE\_B. En effet, ce matériau étant très peu dense par rapport aux autres RTT, la masse d'adsorbant dans le réacteur est bien plus faible. Après 22 g d'H<sub>2</sub>S passé, CCB\_A avait adsorbé 147 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>, BCH\_B 76 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> et CBE\_B 40 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> (voir Tableau IV-8). Le ratio C/C<sub>0</sub> était alors de 0,5 pour CCB\_A et supérieur à 0,9 pour BCH\_B et CBE\_B. La capacité d'adsorption volumique des RTT donne un point de vue différent sur ces matériaux. En effet, pour la même quantité d'H<sub>2</sub>S passé, elle est respectivement égale à 72, 13 et 18 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup> pour CCB\_A, BCH\_B et CBE\_A (Tableau IV-8). Quand la quantité d'H<sub>2</sub>S adsorbé est rapportée au volume de matériau, le biochar devient le moins bon adsorbant. Cela s'explique par sa faible densité. La CCB reste le meilleur adsorbant, sa densité et celle de la CBE étant proches et la CBE ayant retenu bien moins d'H<sub>2</sub>S.

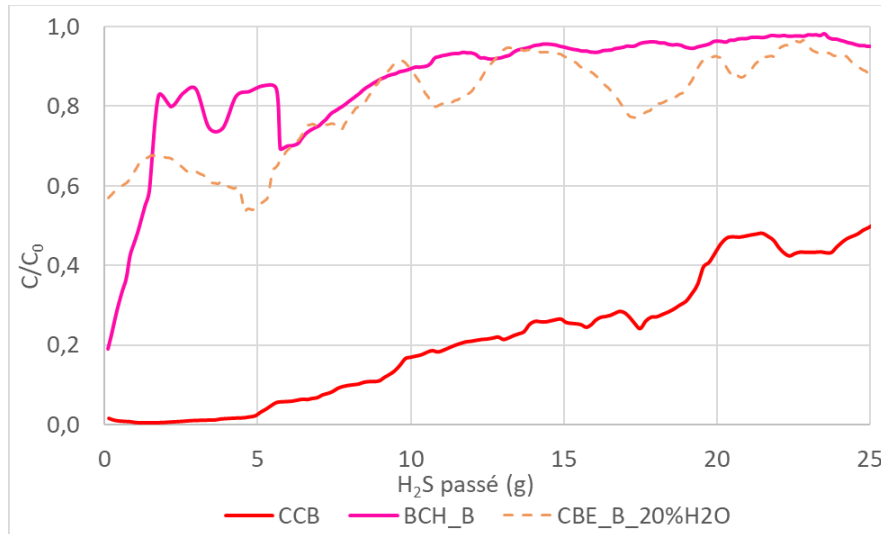


FIGURE IV-18 : EVOLUTION DE C/C<sub>0</sub> EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE DANS LE REACTEUR POUR CCB\_A, CBE\_B ET BCH\_A

Alors que l'utilisation de CCB\_A comme adsorbant pour l'H<sub>2</sub>S à l'échelle industrielle semble possible, ce n'est pas le cas pour les deux autres matériaux. Un autre résidu de traitement thermique non étudié ici, un mâchefer d'incinération de déchets non dangereux, a été testé comme adsorbant pour l'H<sub>2</sub>S dans le biogaz par Marta Fontseré dans sa thèse effectuée au laboratoire DEEP [11]. Un essai réalisé avec un MIDND dans un réacteur de 50 cm de hauteur et de 14 cm de diamètre a permis d'atteindre une capacité d'adsorption massique de 298 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>. Lors de l'essai réalisé avec le même réacteur que celui utilisé pour les tests avec les RTT présentés dans ce manuscrit, la capacité d'adsorption maximale obtenue était de 56,3 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues avec CCB\_A. Cela laisse donc penser qu'un changement d'échelle pourrait permettre d'augmenter la capacité d'adsorption des CCB.

Aucun article n'a été trouvé dans la littérature traitant de l'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des cendres de boue d'épuration. Cependant, des boues d'épuration pyrolysées ont été largement testées comme cela a été montré dans l'étude bibliographique (Chapitre I.C). Les deux types de matériaux sont toutefois très différents, notamment du point de vue de leur porosité et de leur teneur en matière organique. Des capacités d'adsorption allant jusqu'à 183 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> avec une BEP avaient été obtenues pour un réacteur de taille à peu près similaire à celui utilisé pour notre campagne d'essai [101]. Il faut toutefois noter que les autres essais réalisés avec des BEP étaient réalisés avec de faibles volumes d'adsorbant. Les CBE sont donc de moins bons adsorbants que les BEP.

Les meilleurs résultats obtenus dans la littérature avec un biochar indiquent une capacité d'adsorption finale de 281,5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> après 500 minutes d'essai [58]. Le biochar a été obtenu à partir de déchets de café pyrolysés à 500°C puis activés physiquement avec du CO<sub>2</sub> à 800°C. L'essai a été effectué en conditions humides. La deuxième meilleure capacité d'adsorption obtenue avec un biochar est de 273,2 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> d'après l'analyse bibliographique avec un réacteur assez similaire à celui utilisé pour les essais de cette étude [93]. Le biochar avait été humidifié à 80-85 %. Cette valeur est près de trois fois supérieure aux capacités d'adsorption de BCH\_A et BCH\_B. Toutefois, tous les biochars n'ont pas aussi bien fonctionné.

**TABLEAU IV-8 : CAPACITES D'ADSORPTION MASSIQUES ET VOLUMIQUES DE CCB\_A, BCH\_B ET CBE\_B**

	<b>CCB_A</b>	<b>BCH_B</b>	<b>CBE_B</b>
<b>Capacité d'adsorption massique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>) pour H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub>=22 g</b>	147	76	40
<b>Capacité d'adsorption volumique (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>) pour H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub>=22 g</b>	72	13	18

### C. Caractérisation des matériaux après adsorption

Les tests d'adsorption précédents ont montré que plusieurs types de RTT pouvaient retenir l'H<sub>2</sub>S présent dans le biogaz, avec toutefois des résultats qui variaient fortement. L'objectif de cette partie est de comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec chaque type de RTT. Les mécanismes d'adsorption avec du charbon actif imprégné ont été étudiés préalablement comme cela a été résumé dans le chapitre bibliographique partie I.B.2. Par ailleurs, l'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des MIDND avait été étudié par Marta Fontseré dans sa thèse [11]. Ce sont donc les mécanismes d'adsorption avec des CCB, des CBE et des BCH qui vont être étudiés ici et comparés avec ceux des charbons actifs imprégnés et des MIDND.

Pour tenter de comprendre les mécanismes d'adsorption, une caractérisation poussée des matériaux a été effectuée, notamment pour observer les formes sous lesquelles peuvent se trouver le soufre et également noter les changements ayant lieu dans la matrice après adsorption. En plus des caractérisations simples (pH, humidité, porosité, etc.), des analyses complémentaires (notamment thermiques) ont été effectuées sur les matériaux bruts et usagés afin d'identifier les différences. Les caractérisations avec les CBE ont été réalisées avec des matériaux humidifiés à 20 %. Aussi, pour simplifier leur dénomination, à chaque fois que les CBE seront citées, ce seront les matériaux humidifiés qui seront l'objet de l'étude.

Les résultats avec chaque technique analytique vont être présentés un par un. A partir des conclusions tirées dans chaque cas, des hypothèses de mécanismes seront proposées dans la dernière partie.

#### 1. Evolution du pH

Le Tableau IV-9 présente l'évolution du pH pour les matériaux bruts et usagés. Après adsorption, les résidus de traitement thermique voient tous leur pH baisser. En effet, l'H<sub>2</sub>S est un composé acide et son adsorption peut acidifier le matériau. Lors de la dissociation de l'H<sub>2</sub>S en ion HS<sup>-</sup>, un ion H<sup>+</sup> est produit ce qui tend à abaisser le pH.

Pour les matériaux contenant de la chaux, celle-ci peut réagir avec le CO<sub>2</sub> du biogaz pour former des carbonates de calcium, en présence d'eau. La réaction de carbonatation fait également baisser le pH. Le BCH\_A a subi la plus forte acidification avec une baisse de pH de 8 points et son pH final est alors très acide (pH 2). Le BCH\_B est également acidifié (pH 6) bien que la chute de pH soit moins forte. L'acidification des biochars a pu bloquer ou ralentir fortement l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. En effet, il a été vu précédemment que le pH doit se situer entre 7,2 et 12,9 pour que l'H<sub>2</sub>S se dissocie en HS<sup>-</sup> et donc avoir une chimisorption.

Les autres matériaux (CCB et CBE) ont encore un pH basique après adsorption, entre 7,5 et 9,5 environ. Le pH évolue moins pour ces matériaux du fait de la présence de carbonates qui jouent le rôle de tampon et permettent de maintenir ce pH basique.

TABLEAU IV-9 : VARIATION DU PH DES RTT AVANT ET APRES ADSORPTION

	pH matériau brut	pH matériau usagé
<b>CCB_A</b>	12,4	8,4
<b>CCB_B</b>	13,0	9,1
<b>CCB_C</b>	12,8	9,6
<b>BCH_A</b>	10,1	2,1
<b>BCH_B</b>	9,6	6,1
<b>CBE_A</b>	9,4	7,4
<b>CBE_B</b>	13,1	8,0
<b>CBE_C</b>	11,4	8,3

Lors de l'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des CA, Bandosz *et al.* ont observé une forte diminution du pH pour tous leurs matériaux [49]. Par exemple, le pH initial du CA commercial traité à l'urée était de 8,3 et le pH final de 1,5. Pour un CA produit à partir de bois et activé à l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, le pH passe de 4,4 à 1,8. La forte acidité des matériaux après adsorption laisse penser que de l'acide sulfurique est présent à l'intérieur des pores. Cela est confirmé par l'analyse par ICP qui permet d'identifier des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, autour de 10 mg/g. De leur côté, Bamdad *et al.* affirment qu'un pH modérément acide favorisera l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en oxydes de soufre alors qu'un pH basique entraîne l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire [106].

Les tests d'adsorption réalisés par Hervy *et al.* avec des résidus de pyrolyse en utilisant différentes matrices gazeuses ont montré que l'acidification des chars était plus importante sous air que sous azote ou syngaz [59]. La présence d'O<sub>2</sub> pourrait favoriser la formation de composés acides qui acidifient la surface du matériau. Après adsorption d'H<sub>2</sub>S, des coquilles d'œufs traitées à l'éthanol et calcinées, des matériaux riches en calcium, ont vu leur pH passer de 12,4 à 11,5 [144]. Enfin, Sahota *et al.* expliquent la baisse du pH des biochars produits à partir de déchets verts après adsorption de l'H<sub>2</sub>S par la dissociation de gaz acide (HS<sup>-</sup>) à la surface basique du biochar [82].

## 2. Teneur en eau

Les cendres de biomasse, qui étaient initialement humides, voient leur teneur en eau diminuer mais restent tout de même fortement humides avec une teneur en eau finale de 27 %m (voir Tableau IV-10). Le BCH\_A s'humidifie au contact du biogaz avec une humidité finale de l'ordre de 11 % alors que le BCH\_B qui était initialement plus humide s'assèche légèrement.

Les cendres de boue d'épuration avaient été humidifiées pour atteindre une teneur en eau initiale d'environ 20 %. Elles s'assèchent fortement durant les essais d'adsorption, jusqu'à 2 % pour CBE\_A. L'humidité de CBE\_C diminue moins que pour les deux autres CBE. Cela s'explique par le fait que l'essai avec cette cendre ait duré bien moins longtemps que pour les autres essais ; 7 jours pour CBE\_C contre 14 jours pour CBE\_B et 25 jours pour CBE\_A (voir paragraphe IV.B).

La présence d'eau n'a semble-t-il pas été un facteur limitant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec les CCB car leur humidité finale est encore élevée. En ce qui concerne les CBE, la capacité de rétention était faible dès le début de l'essai, bien que les cendres soient humides ce qui laisse penser que ce n'est pas forcément l'assèchement des CBE qui a été le facteur limitant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S.

TABLEAU IV-10 : HUMIDITE DES RTT AVANT ET APRES ADSORPTION

Matériau	Humidité matériau brut	Humidité matériau usagé
<b>CCB_A</b>	38,0 %	27,1 %
<b>CCB_B</b>	32,0 %	27,3 %
<b>BCH_A</b>	4,4 %	10,8 %
<b>BCH_B</b>	8,7 %	7,0 %
<b>CBE_A</b>	21,0 %	1,7 %
<b>CBE_B</b>	19,4 %	4,6 %
<b>CBE_C</b>	17,9 %	11,5 %

Bandosz *et al.* ont étudié le rôle de l'eau pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec des CA [49]. Les capacités de rétention d'H<sub>2</sub>S des CA secs étaient bien moins élevées que pour les CA humidifiés, ne résultant que de la physisorption dans les petits pores du CA. En effet, les capacités d'adsorption étaient deux à six fois supérieures après une pré-humidification des matériaux avec de l'air humide durant 10 h. Cependant, l'étude révèle également qu'une trop forte affinité de la surface du CA avec l'eau peut être nuisible. Si les pores de petite taille sont remplis d'eau, il n'y a pas de contact direct entre les ions HS<sup>-</sup> et la surface du CA.

Fontseré *et al.* ont étudié dans leur article sur l'influence de l'humidité du biogaz sur la capacité d'adsorption d'un MIDND [126]. Avec un biogaz humidifié, la capacité d'adsorption du matériau était trois fois supérieure à celle obtenue avec un biogaz sec. Cette humidification du gaz permet de conserver l'humidité du MIDND, ce qui favorise la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S.

L'influence positive de la teneur en eau sur les capacités d'adsorption de biochars de fumiers et de boues d'épuration a été prouvée par Xu *et al.*, créant un environnement favorable à la réaction entre l'H<sub>2</sub>S dissous et l'O<sub>2</sub> chimisorbé [89].

### 3. Porosité

#### a) Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores

Le volume poreux relatif des RTT varie en fonction du diamètre des pores. La Figure IV-19 montre cette évolution pour un matériau de chaque type (CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A) avant et après adsorption d'H<sub>2</sub>S.

C'est principalement le volume associé aux pores autour de 1 nm qui diminue après adsorption de l'H<sub>2</sub>S. En effet, CCB\_A présentait un pic pour le volume poreux relatif autour de 1 nm qui disparaît après adsorption. Ce phénomène est encore plus marqué pour BCH\_A dont la presque totalité des pores était inférieure à 10 nm avant adsorption. Le pic centré autour de 1 nm a disparu. Les micropores semblent donc impliqués dans l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Le réseau poreux initialement développé pour BCH\_A est donc partiellement bouché par les composés soufrés ou autres retenus lors de l'adsorption.

Pour CBE\_A, aucune différence notable n'est observée avant et après adsorption. Cela peut s'expliquer par l'absence de micropores pour le matériau brut et ainsi confirmer sa capacité d'adsorption plus faible que les autres matériaux.

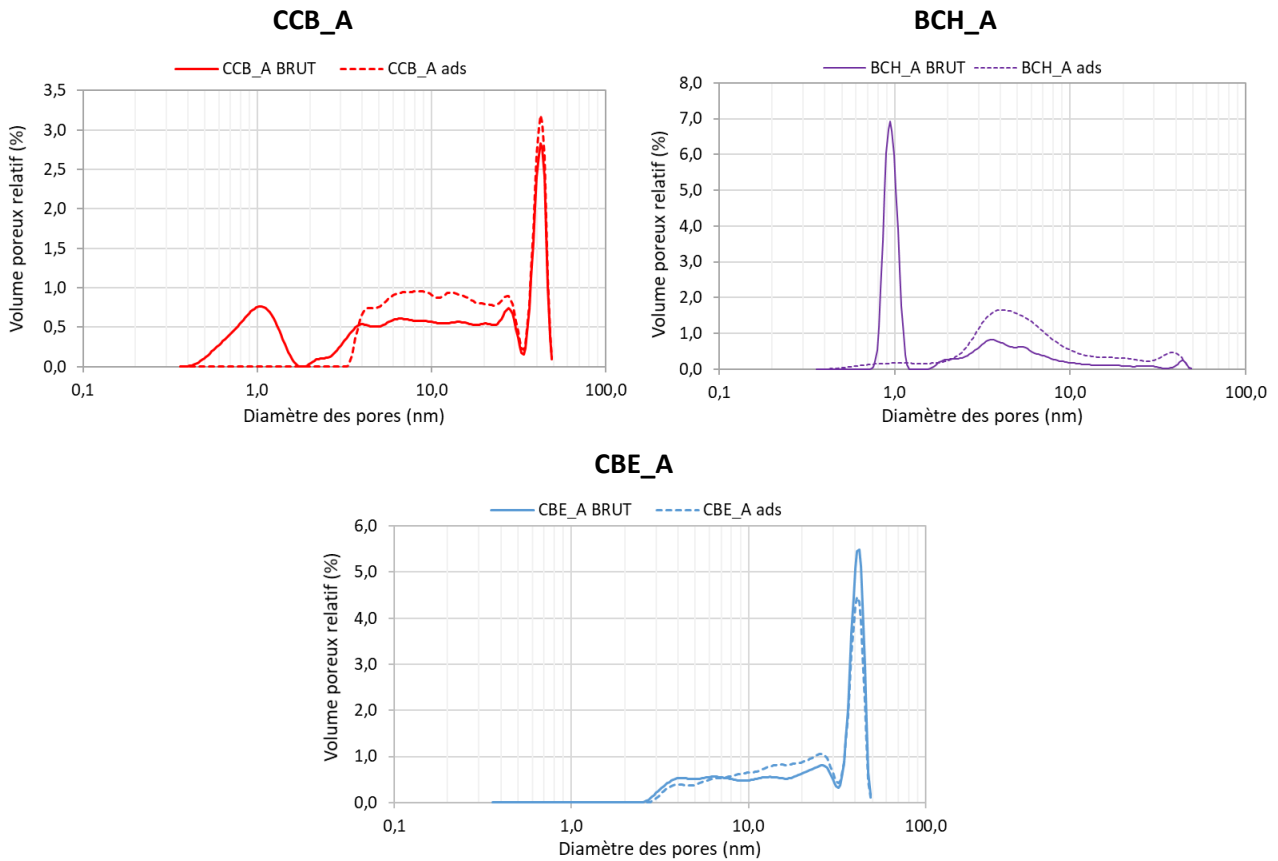


FIGURE IV-19 : EVOLUTION DU VOLUME POREUX DE CCB\_A, CBE\_A ET BCH\_A AVANT ET APRES ADSORPTION

Lors de l'étude d'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec du CA, Yan *et al.* ont également observé que l'adsorption avait principalement lieu dans les pores de petit diamètre, de l'ordre de 1 nm [134]. Ren *et al.* ont fait le même constat avec des boues d'épuration riches en aluminium : le diamètre moyen des pores a évolué de 2,4 à 5,3 nm après adsorption et le volume microporeux atteint alors zéro [69]. Avec des déchets alimentaires et des boues de floculation/coagulation pyrolysés, Hervy *et al.* notent que le volume microporeux initialement égal à 0,100 cm<sup>3</sup>/g est nul après adsorption alors que le volume mésoporeux est réduit de 50 % [59]. Les auteurs indiquent que les produits soufrés sont concentrés dans les micropores inférieurs à 10 Å et les mésopores supérieurs à 70 Å. D'autre part, Surra *et al.* affirment dans leur article portant sur des biochars produits à partir de déchets d'épis de maïs que les micropores de taille inférieure à 7 Å ne permettent pas l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S [98]. Selon eux, ce sont les pores entre 7 et 18 Å qui joueraient un rôle prépondérant.

*b) Volumes méso et microporeux et surface spécifique,*

Les valeurs des volumes micro- et mésoporeux ainsi que les surfaces spécifiques des matériaux bruts et usagés sont ensuite présentées dans le Tableau IV-11. Pour rappel, la microporosité prend en compte les pores de taille inférieure à 2 nm, la mésoporosité ceux entre 2 et 50 nm et la macroporosité les pores supérieurs à 50 nm.



Après adsorption de l'H<sub>2</sub>S, le volume poreux des cendres de biomasse et des biochars diminue alors qu'il reste constant, voire augmente légèrement pour les cendres de boue d'épuration. L'évolution des surfaces spécifiques suit le même sens que le volume poreux.

Le BCH\_A a subi la diminution la plus drastique de son volume poreux, passant de 0,511 à 0,101 cm<sup>3</sup>/g comme cela peut être observé dans le Tableau IV-11. Sa surface spécifique a également été considérablement réduite (évoluant de 919 à 66 m<sup>2</sup>/g). Ce sont principalement les micropores qui ont vu leur volume réduit ce qui indiquerait que les molécules d'H<sub>2</sub>S (et éventuellement d'autres polluants présents dans le biogaz) ont été physisorbées et/ou stockées dans les micropores du biochar. Ceux-ci sont alors obstrués et l'adsorption d'H<sub>2</sub>S n'est plus possible.

La CCB\_A subit une diminution de son volume mésoporeux de moitié alors le volume microporeux final est nul. De façon plus étonnante, la surface spécifique et le volume poreux de la CCB\_B avant et après adsorption sont pratiquement identiques alors que ce matériau a adsorbé 63 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>. Ce matériau ne contenait initialement pas de microporosité, ce qui pourrait être une explication à cette différence de comportement. Ce constat se retrouve pour les CBE qui ne voient pratiquement pas leur porosité évoluer alors qu'elles ont capté entre 35 et 75 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>.

TABLEAU IV-11 : CARACTERISATION DE LA POROSITE DES RTT BRUTS ET USAGES

	<i>CCB_A</i>	<i>CCB_B</i>	<i>BCH_A</i>	<i>CBE_A</i>	<i>CBE_B</i>	<i>CBE_C</i>
<b>Surface spécifique BET brut (m<sup>2</sup>/g)</b>	77*	16	919	3	4	7
<b>Surface spécifique BET ads (m<sup>2</sup>/g)</b>	9	19	66	2	6	9
<b>Volume microporeux brut (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,026	0,002	0,315	0,000	0,000	0,000
<b>Volume microporeux ads (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,000	0,002	0,007	0,000	0,000	0,000
<b>Volume mésoporeux brut (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,090	0,070	0,196	0,021	0,024	0,040
<b>Volume mésoporeux ads (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,045	0,077	0,093	0,020	0,034	0,050
<b>Volume poreux (micro + méso) brut (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,116	0,072	0,511	0,021	0,024	0,040
<b>Volume poreux (micro + méso) ads (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,045	0,079	0,101	0,020	0,034	0,050

\*Valeur estimée car tous les critères n'ont pas pu être vérifiés

Dans la bibliographie, la diminution drastique du volume microporeux ne s'observe pas dans tous les cas. Pelaez-Samaniego et al. ont travaillé sur des biochars produits à partir fumiers digérés pyrolysés à 500 ou 600°C [145]. Ces matériaux ont des volumes microporeux de 0,053 et 0,057 cm<sup>3</sup>/g pour les biochars produits respectivement à 500°C et 600°C. Une diminution d'à peine 10 % est observée après adsorption d'H<sub>2</sub>S alors que la quantité de soufre retenu est d'environ 10 %m. Les auteurs affirment après analyse spectroscopie photo électronique X que 60 % du soufre se trouve sous forme élémentaire et les 40 % restant comme sulfate.

#### 4. Diffraction aux rayons X

Les CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A ont été caractérisés par diffraction aux rayons X après adsorption d'H<sub>2</sub>S. Les diffractogrammes des matériaux bruts et après adsorption sont présentés sur la Figure IV-20.

Après adsorption d'H<sub>2</sub>S, des pics correspondant au soufre élémentaire, qui n'étaient pas présents pour les matériaux bruts, sont retrouvés pour CCB\_A. Ils se trouvent à 23, 26 et 28 cm<sup>-1</sup> environ. Ces pics ne sont pas observés pour BCH\_A et CBE\_A après adsorption. Les diffractogrammes de CBE\_A avant et après adsorption sont en effet pratiquement identiques. Pour BCH\_A, la forme globale du diffractogramme varie fortement après adsorption. Cependant, il est difficile d'observer des pics significatifs du fait du bruit important. Les espèces non cristallisées sont en effet majoritaires dans ce matériau.

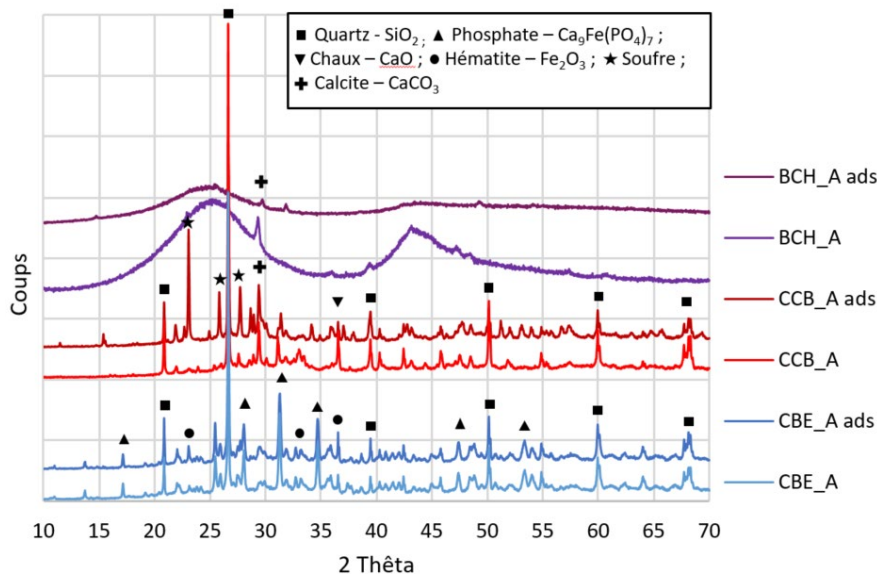


FIGURE IV-20 : DIFFRACTOGRAMMES X DE BCH\_A, CCB\_A ET CBE\_A AVANT ET APRES ADSORPTION D'H<sub>2</sub>S

#### 5. Analyses thermiques

##### a) Analyse thermogravimétrique et calorimétrique

L'utilité de l'ATG-ACD pour la caractérisation de matériaux contenant du soufre a été démontrée dans le chapitre III. Cette technique va être maintenant appliquée aux RTT après adsorption.

Tous les RTT ont été analysés par ATG-ACD après adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec la Méthode 1 (présentée dans le chapitre II). Les thermogrammes pour un seul un matériau de chaque type (CCB\_A, CBE\_A et BCH\_A) sont montrés sur les Figure IV-21 et Figure IV-22. En effet, pour chaque catégorie de RTT, les résultats sont très proches. Les thermogrammes qui ne sont pas présentés dans cette partie se trouvent en annexe C.2.

##### (1) Teneur en soufre

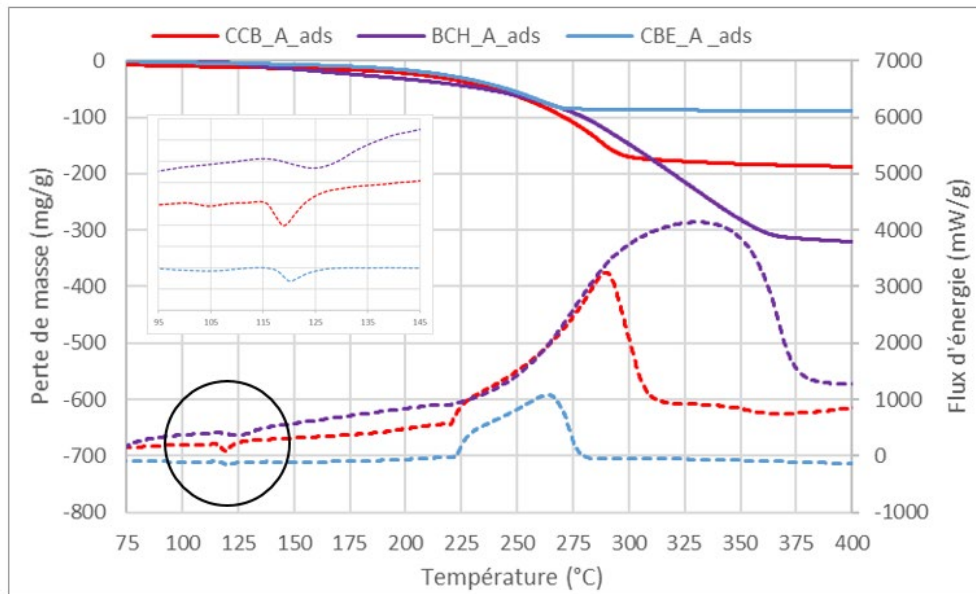
Sur la Figure IV-21 sont tracées les pertes de masse et les flux d'énergie sur la plage de température 50-400°C pour CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A après adsorption. Des profils relativement similaires à ceux qui avaient été observés pour les essais dosés de soufre sont retrouvés (voir chapitre III.A). En effet, alors qu'aucun phénomène thermique n'avait lieu pour les RTT bruts avant 350°C, une première perte de masse commence à partir de 180°C et se termine entre 275 et 375°C selon les matériaux. Un flux exothermique est également relevé pour les trois matériaux à partir de 220°C, température de début

d'oxydation du soufre en SO<sub>x</sub>. Le soufre retenu par les RTT se trouve donc, au moins partiellement, sous la forme de soufre élémentaire. Ce dernier peut alors se vaporiser à partir de la température de fusion du soufre (autour de 115°C) puis s'oxyder à partir de 220°C.

Les pertes de masses observées sont ensuite comparées aux capacités d'adsorption calculées dans la partie IV.B. En fin d'essai, CCB\_A avait capté 175 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>, ce qui est conforme à la perte de masse mesurée qui est de 171 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>. Pour CBE\_A (humidifiée à 20 %), la capacité d'adsorption était de 74 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>, ce qui est comparable avec la teneur en soufre mesurée par ATG qui est de 86 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>. Il faut rappeler ici que les teneurs en soufre présentées ici sont celles obtenues en fin d'essai. Or, pour CBE\_A, l'essai avec la cendre humidifiée à 20 % a duré 25 jours, ce qui est supérieur à tous les autres tests. La perte de masse observée sur cette plage de température pour BCH\_A est beaucoup plus importante que celle attendue suite à l'estimation effectuée à l'aide du bilan matière (partie IV.B.3). En effet, le biochar aurait capté le plus de soufre ramené à sa masse sèche (près de 300 mg/g) alors que le bilan matière ne donnait une capacité d'adsorption que de l'ordre de 100 mg/g. Nous reviendrons sur cette différence plus tard dans le manuscrit.

La forme du pic exothermique est différente selon les matériaux et son intensité est d'autant plus importante que le matériau aura retenu une grande quantité de soufre. Avec BCH\_A, le pic de combustion du soufre est le plus large et se termine également à une température plus élevée. Avec les essais dosés BCH+S, les pics de combustion du soufre étaient également plus larges qu'avec les autres RTT, s'étendant jusqu'à 375°C environ. Dans ce cas-ci, les pics endothermiques présentaient également une forme arrondie.

Effectivement, avec une rampe de température à 10°C/min, la combustion n'a pas le temps de s'effectuer complètement à la température de début de combustion et la réaction doit prendre un certain temps pour s'effectuer. D'après le chapitre III.A.1.c), la forme du pic de BCH\_A\_ads pourrait s'expliquer par une porosité différente de celle des CCB, formée principalement par des micropores. Le soufre retenu dans le BCH serait alors moins accessible pour les molécules d'O<sub>2</sub> oxydantes que celui retenu par la CCB.



**FIGURE IV-21 : THERMOGRAMMES DES RTT (CCB\_A, CBE\_A ET BCH\_A) APRES ADSORPTION ; 50-400°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE.**

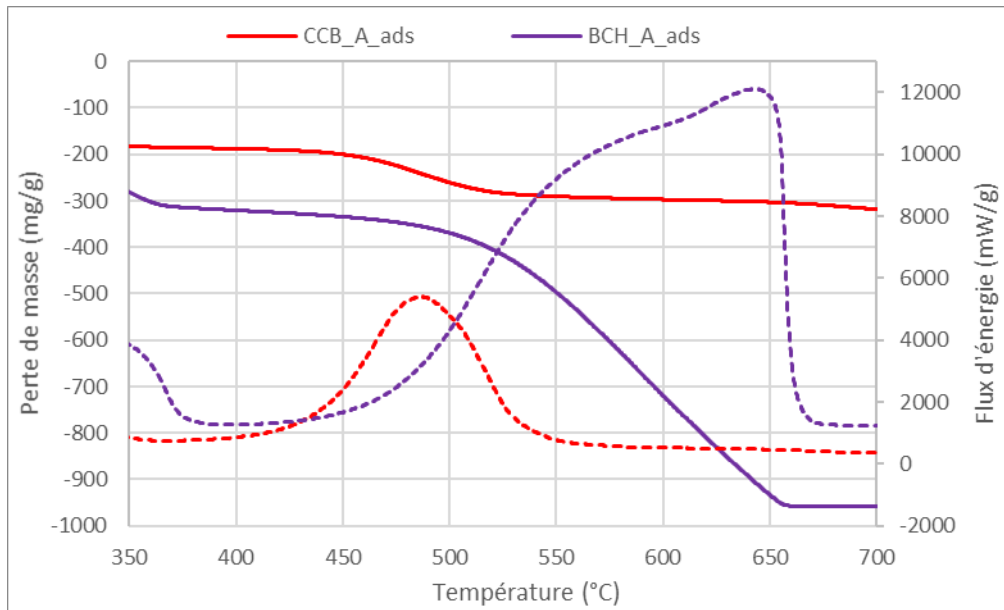
Un zoom sur la plage de température entre 75 et 145°C a été effectué afin d'observer les flux d'énergie, comme cela est tracé sur la Figure IV-21. Pour CCB\_A, un pic endothermique est observé autour de 120°C, correspondant à la fusion du soufre  $S_{\beta}$  (voir chapitre III.A). Un autre phénomène endothermique, moins marqué, a lieu sur la plage de 104-110°C, pouvant correspondre à la fusion du soufre  $S_{\alpha}$ . Un pic endothermique centré autour de 125°C a lieu pour BCH\_A. Ce pic semble plus large que celui associé à la fusion du soufre  $S_{\beta}$ . L'analyse de la courbe DTG montre également un pic à cette température indiquant donc une perte de masse associée (-1,35 %), ce qui n'est normalement pas le cas lors de la fusion du soufre. Le pic endothermique observé pour BCH\_A pourrait donc plutôt être dû à la déshydratation des eaux liées. Enfin, avec CBE\_A, un phénomène endothermique de faible amplitude a lieu autour de 120°C. Il pourrait être lié à la fusion du soufre mais est peu marqué du fait du peu de soufre capté (< 100 mg/g).

L'ATG-ACD sous air a permis d'obtenir des informations concernant la spéciation partielle du soufre dans la matrice solide. En effet, la fusion du soufre à 115°C et sa combustion à partir de 220°C ont pu être observées, ce qui indique qu'au moins une partie du soufre adsorbé se trouve sous la forme de soufre natif (notamment sa forme la plus stable,  $S_8$ ).

## (2) Matière organique

Les thermogrammes de CCB\_A et BCH\_A après adsorption pour la plage de température 350-750°C se trouvent sur la Figure IV-22. La combustion de la MO pour BCH\_A brut était observée en ACD (flux exothermique) entre 350 et 650°C alors qu'elle a lieu entre 400 et 650°C pour le matériau après adsorption. Pour CCB\_A ads, cette combustion a lieu entre 400 et 550°C alors qu'elle s'étendait de 350 et 500°C pour le matériau brut (voir partie IV.A.5). La CBE\_A ne contient que peu de MO et n'a donc pas été étudiée ici.

Ces décalages des pics de combustion de MO rappellent ce qui avait été vu dans le chapitre concernant l'ATG-ACD. La présence de soufre au contact de la MO a pu mener à une vulcanisation lors de la chauffe de l'échantillon, ce qui a complexifié les chaînes carbonées.



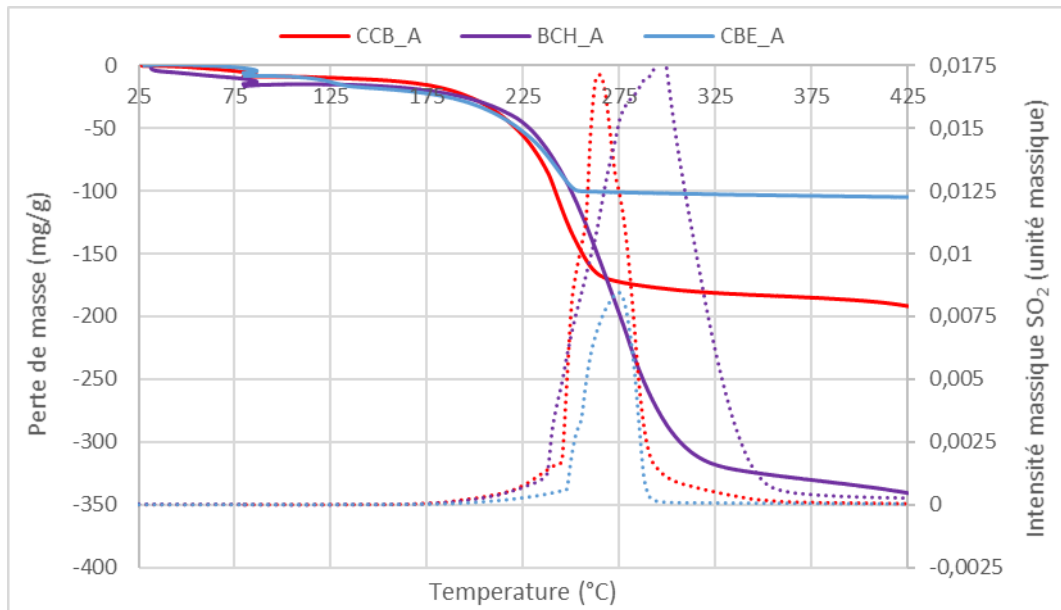
**FIGURE IV-22 : THERMOGRAMMES DES RTT (CCB\_A ET BCH\_A) APRES ADSORPTION ; 350-750°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE.**

*b) Analyse thermogravimétrique couplée à l'Infra-Rouge*

En complément, une analyse par ATG-IR sous air a été effectuée sur les trois matériaux étudiés précédemment par ATG-ACD – CCB\_A\_ads, BCH\_A\_ads et CBE\_A\_ads.

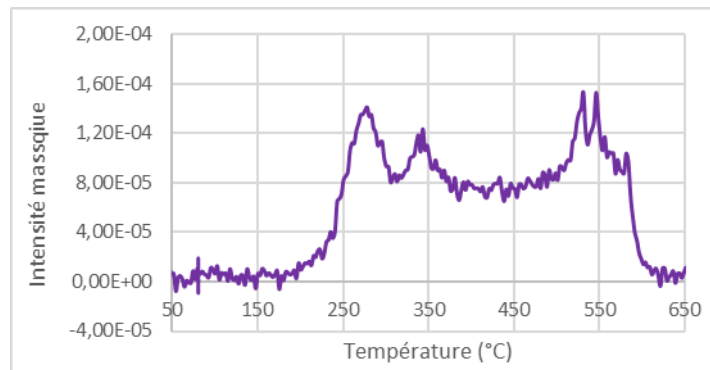
Dans un premier temps, les courbes de pertes de masse sous air sont superposées avec les chemigrammes du SO<sub>2</sub> comme présenté sur la Figure IV-23. Pour rappel, un chemigramme représente l'évolution de l'intensité en IR de la bande lié au composé étudié en fonction de la température. Dès 180°C, du SO<sub>x</sub> commence à être mesuré pour les trois matériaux en faible quantité. Or cette température est inférieure à la température d'oxydation du soufre élémentaire. Cela pourrait signifier que du dioxyde de soufre s'est formé durant l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S et que celui est resté physisorbé à la surface de l'adsorbant jusqu'à ce qu'une température suffisamment élevée soit atteinte. Une inflexion brutale du chemigramme du SO<sub>x</sub> est respectivement observée à 245, 235 et 250°C pour CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A. Elle correspond au début de l'oxydation du soufre élémentaire en dioxyde de soufre. Cette température est légèrement supérieure au début théorique de l'oxydation du soufre (220°C). Cela pourrait s'expliquer par le décalage temporel dû à l'envoi du gaz de combustion dans la cellule IR puis son analyse. En effet, la rampe de température est de 10 K/min et une différence de 20°C correspond à seulement deux minutes.

Le sommet du pic de SO<sub>x</sub> est observé à une température plus élevée pour le biochar que pour les deux autres matériaux. Par ailleurs, le pic s'étend sur une plage de température plus large. Cela pourrait être dû au fait que le soufre soit présent en plus grande quantité et qu'il soit lié plus fortement à la matière dans ce cas, ou moins accessible (à l'intérieur de micropores) aux molécules d'O<sub>2</sub>. Cette observation est en accord avec la courbe d'ACD de BCH\_A\_ads qui s'étalait également sur une plage de température plus large que les deux autres matériaux.



**FIGURE IV-23 : THERMOGRAMMES ET CHEMIGRAMMES DU SO<sub>2</sub> POUR CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A APRES ADSORPTION – PERTE DE MASSE EN TRAINS PLEINS ET INTENSITE SO<sub>2</sub> EN POINTILLES**

Par ailleurs, de l'oxysulfure de carbone (COS) est également identifié par IR pour BCH\_A mais avec une intensité bien moins importante (voir Figure IV-24). L'émission de COS s'étend de 200 à 600°C pour BCH\_A. Ce composé est probablement créé par reformation du soufre lors de son oxydation et de la MO présente dans la matrice. Il faut toutefois noter que l'ordre de grandeur de la teneur en COS est bien plus faible que pour le SO<sub>x</sub>.



**FIGURE IV-24 : CHEMIGRAMME COS POUR BCH\_A APRES ADSORPTION**

L'ATG-IR permet donc de vérifier que le soufre présent dans la matrice est bien désorbé principalement sous forme de SO<sub>x</sub> lors de l'analyse thermique sous air.

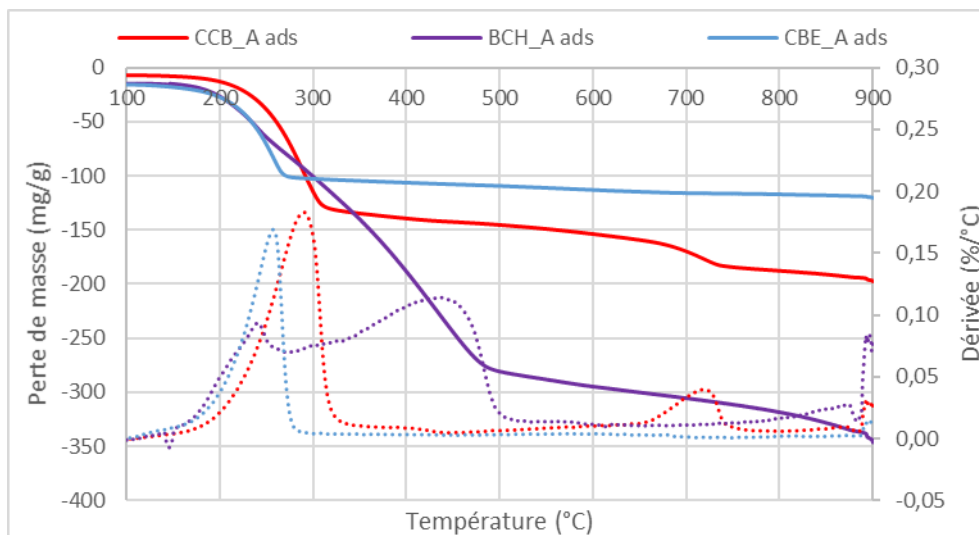
*c) Analyse thermogravimétrique sous azote*

Enfin, une ATG sous azote a été effectuée pour les trois mêmes matériaux, après adsorption. Les pertes de masses correspondantes ainsi que les courbes de dérivée de la perte de masse (DTG) sont tracées sur la Figure IV-25. Les pertes de masse et DTG des matériaux bruts sont présentées en annexe C.3. Aucun pic n'avait été observé sur la courbe de DTG des trois matériaux bruts jusqu'à 600°C.

Pour CBE\_A et CCB\_A, la perte de masse a lieu en une étape, entre 180°C et 280-320°C. L'aspect de la courbe DTG est différent pour BCH\_A. Deux bosses sont en effet observées, entre 180 et 280°C puis entre 300 et 500°C.

D'après la littérature portant sur la caractérisation par ATG-ACD sous N<sub>2</sub> d'adsorbants pour H<sub>2</sub>S, deux zones ont été identifiées pour la désorption de composés sulfurés. Une première entre 200 et 350°C correspondant à la désorption d'espèces sulfurées oxydées de type SO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et une seconde entre 350 et 600°C pour la décomposition des radicaux sulfurés et/ou du soufre élémentaire ainsi que la décomposition des polysulfures [59, 69, 134]. Le second pic est généralement plus large que le premier car le soufre élémentaire peut se trouver sous plusieurs formes et que plus d'énergie est nécessaire pour faire partir les composés poly sulfurés stables [134]. Dans ces articles, les matériaux utilisés sont de type biochar, donc riche en MO complexe. Cela pourrait donc expliquer les deux pics observés avec BCH\_A.

Cependant, la théorie proposée dans la littérature ne s'applique pas pour CCB\_A et CBE\_A qui ne présentent qu'un pic de DTG. Les essais sous azote réalisés sur les essais dosés à partir de RTT et de soufre élémentaire ont montré que ce soufre pouvait être vaporisé à partir de 120°C et être totalement retiré du solide. Selon la nature du matériau, le soufre être vaporisé plus ou moins rapidement.



**FIGURE IV-25 : THERMOGRAMMES SOUS N<sub>2</sub> DES RTT (CCB\_A, CBE\_A ET BCH\_A) APRES ADSORPTION ; 100-900°C.  
TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE**

Lors de cette analyse sous N<sub>2</sub>, le module IR était placé après la cellule d'ATG. Les graphes obtenus sont présentés en annexe F. Du COS, du SO<sub>2</sub> et du CS<sub>2</sub> sont observés par IR entre 200 et 465°C environ pour les trois matériaux. D'autres composés ont été observés en plus pour BCH\_A : des composés organiques notamment avec des chaînes alkylées et des composés chlorés, sur une plage de température allant de 135 à 275°C. Ce sont des composés présents dans le biogaz d'ISDND. BCH\_A a donc adsorbé ces composés lors des tests d'adsorption d'H<sub>2</sub>S. Ces composés ne sont pas observés lors de l'ATG-IR de la CCB et de la CBE. Cela laisse penser que l'adsorption avec BCH\_A est non sélective et que l'H<sub>2</sub>S est en concurrence avec de nombreux autres composés pour l'adsorption.

d) Pyro GC-MS

(1) Soufre

Les tests d'ATG sous air et sous azote ont permis de voir sur quelles plages de températures avaient lieu les réactions liées au soufre. Lorsque l'ATG a été couplée à l'IR, des composés ont pu être identifiés. Or l'IR ne permet d'observer que des molécules asymétriques. La spectroscopie de masse identifie les molécules en fonction de leur rapport m/z. Les molécules symétriques peuvent alors être identifiées. L'ATG-ACD sous N<sub>2</sub> a permis de choisir judicieusement les températures de pyrolyse flash au vu des pertes de masse et flux d'énergies observés. Il a alors été décidé d'effectuer des pyrolyses à 350 et 550°C. En effet, pour CCB\_A par exemple, la perte de masse associée au soufre sous azote se termine vers 300°C. La pyrolyse à 550°C permet d'observer ensuite des composés organiques.

Les matériaux ont été étudiés avant et après adsorption mais aucun composé soufré n'a été identifié dans les matériaux bruts. Les deux composés soufrés identifiés dans les matériaux après adsorption sont le S<sub>8</sub> et le CS<sub>2</sub>. La somme des quantités massiques de S<sub>8</sub> et CS<sub>2</sub> mesurées à 350 et 550°C lors de la pyrolyse des RTT sont résumées sur la Figure IV-26. Cependant, ces valeurs ne peuvent pas être directement comparées une à une car cette technique n'est que semi-quantitative.

Lors de la pyrolyse à 350°C, du CS<sub>2</sub> et du S<sub>8</sub> sont identifiés, ce dernier composé étant bien plus présent que le CS<sub>2</sub>. En chauffant l'échantillon à des températures plus élevées (550°C), il n'y a plus de S<sub>8</sub> dégagé alors que du CS<sub>2</sub> est mesuré, en quantité à peu près équivalente qu'à 350°C. Notons que ce dégagement de CS<sub>2</sub> à 550°C peut être simplement dû au temps de pyrolyse trop faible à 350°C, qui n'a pas permis à tout le CS<sub>2</sub> d'être formé et/ou désorbé.

Un essai dosé formé à partir de la CCB\_A brute et 20 %m de S a été pyrolysé. Une quantité de S<sub>8</sub> légèrement plus élevée que dans la CCB\_A après adsorption a été mesurée. Or sa capacité d'adsorption était de 17,5 % donc un peu inférieure à 20 %. Ces valeurs semblent donc cohérentes. Par ailleurs, du CS<sub>2</sub> a également été mesuré dans l'échantillon CCB\_A+20%S, environ deux fois moins que CCB\_A\_ads. Ce CS<sub>2</sub> a donc été produit durant la pyrolyse car seul du S<sub>8</sub> a été ajouté à la cendre brute.

Le BCH\_A contient la plus haute teneur en S<sub>8</sub> ainsi que celle en CS<sub>2</sub> parmi tous les RTT. C'est le matériau qui avait également la plus grande capacité d'adsorption massique en ATG.

Pour la CBE, le principal composé soufré identifié est également le S<sub>8</sub>, mais du CS<sub>2</sub> est aussi identifié bien que ce matériau contienne peu de MO. Une seule pyrolyse a été effectuée dans ce cas-là, à 550°C. CBE\_B est le matériau qui contient le plus de S<sub>8</sub>, suivie de près par CBE\_A (voir annexe G). Cependant, CBE\_C contient vingt fois moins de S<sub>8</sub> que les deux premières CBE. Or, CBE\_C avait la plus faible capacité d'adsorption massique en fin d'essai, ce qui est donc en accord avec les observations faites ici. Même si l'analyse par pyro GC-MS ne peut pas être quantitative, on retrouve bien les tendances attendues.

Le fait d'identifier la molécule de S<sub>8</sub> en phase gazeuse après une pyrolyse à 350 ou 550°C confirme bien des phénomènes de décomposition des radicaux soufrés et/ou du soufre élémentaire ainsi que la décomposition des polysulfures ont lieu [59, 69, 134].



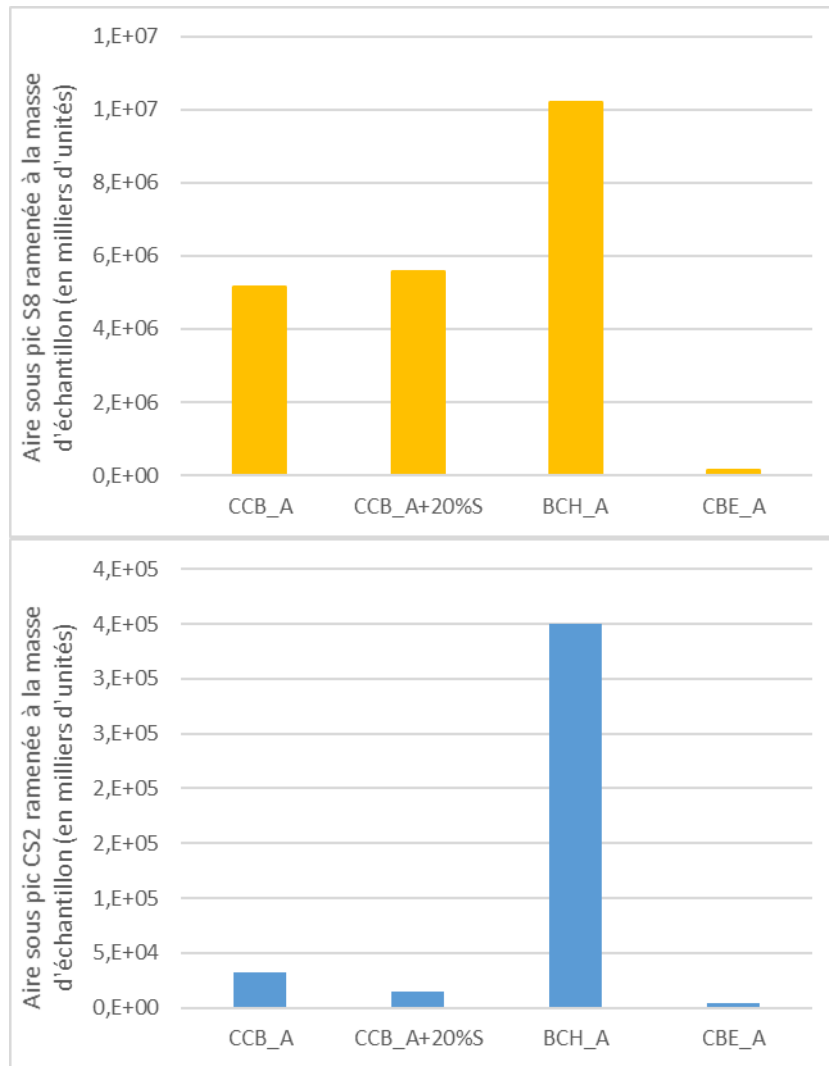


FIGURE IV-26 : TENEURS EN S<sub>8</sub> ET CS<sub>2</sub> PAR PYRO GC-MS POUR CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A APRES ADSORPTION ET CCB\_A+20% M S

## (2) Composés organiques

Des composés organiques sont également mesurés en pyro GC-MS à 550°C pour les CCB et les BCH, matériaux contenant de la MO, mais pas pour CBE, c'est pourquoi il n'est pas présent sur la Figure IV-27. Les valeurs chiffrées des teneurs en composés organiques pour tous les RTT bruts et usagés sont présents en annexe G. Pour les matériaux bruts, du benzène et du toluène sont identifiés. Le benzène observé peut provenir de la dégradation de la lignine qui est composée de chaînes avec des cycles benzoïques. La dégradation et restructuration de l'hémicellulose peut également mener à la formation de benzène. Après adsorption, de nouveaux composés sont apparus : ethylbenzène, xylène 1 et 2 notamment. La concentration est bien plus élevée pour BCH\_A. Ces composés proviennent du biogaz d'ISDND, riche en COV. D'autres composés ont été identifiés pour le BCH après adsorption par pyro GC-MS. Ils sont listés en annexe G.

Le fait que BCH\_A capte des composés organiques du biogaz laisse penser une nouvelle fois que l'adsorption sur ce matériau est non sélective et principalement due à sa porosité (physisorption). Cela signifierait que le matériau se sature plus rapidement car captant plus de composés divers.

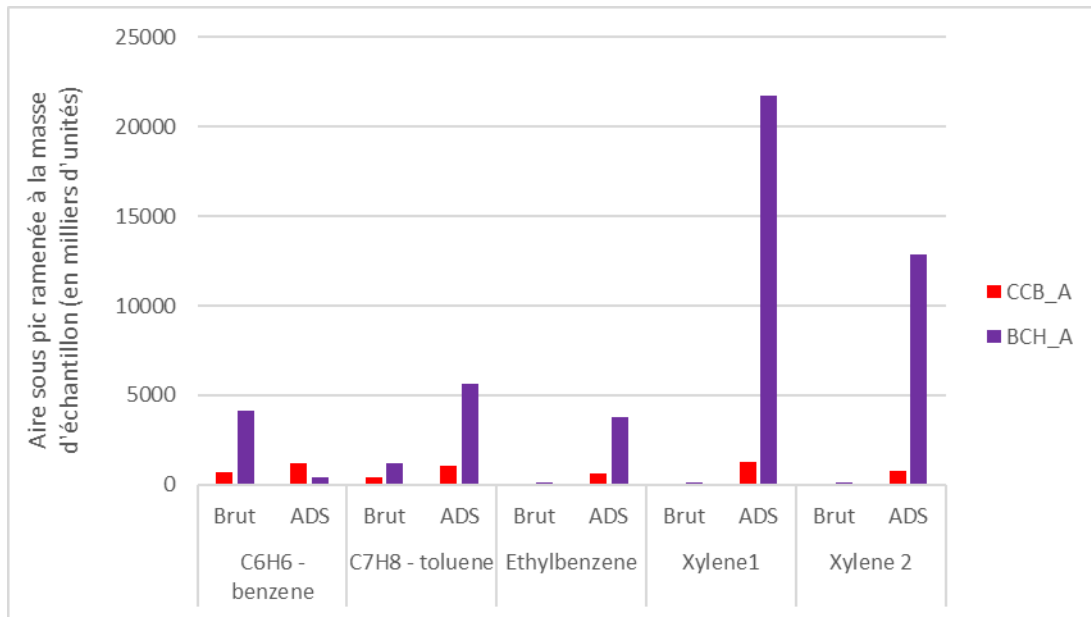


FIGURE IV-27 : TENEURS EN COMPOSES ORGANIQUES PAR PYRO GC-MS POUR CCB\_A, CCB\_B ET BCH\_A AVANT ET APRES ADSORPTION

### 6. Observation de la surface des matériaux par MEB-EDX

Les images MEB associées à l'analyse aux rayons X sont présentées dans la Figure IV-28. Un matériau alternatif de chaque type (CCB, CBE et BCH) a été caractérisé. Pour la CCB\_A et la CBE\_A, des grains lisses avec une concentration élevée en soufre (69 et 62 %m respectivement - Tableau IV-12) sont observés – images 1a et 3a. La concentration en carbone est également plus élevée à ces endroits. Les grains situés à côté sont plus rugueux et contiennent beaucoup moins de soufre, de l'ordre de 10 % – images 1b et 3b.

Pour le biochar, la composition est à peu près la même pour les deux points étudiés (2a et 2b), avec une concentration de soufre d'environ 30 %m.

D'après ces images MEB-EDX, il semble donc que le soufre ne s'est pas déposé de la même manière sur le biochar d'une part avec un dépôt homogène en surface et la CCB et la CBE d'autre part, avec des sites localisés riches en soufre.

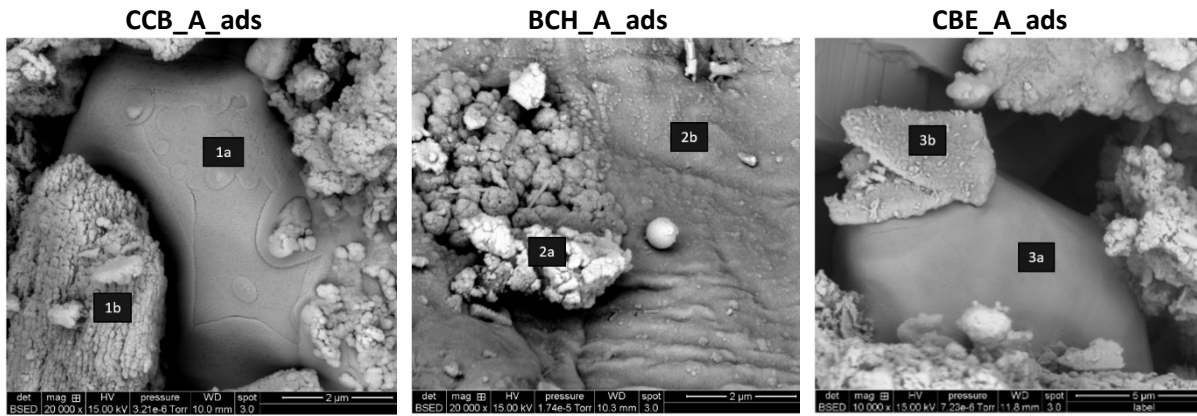


FIGURE IV-28 : IMAGES MEB DE CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A APRES ADSORPTION

TABLEAU IV-12 : ANALYSE EDX DE CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A APRES ADSORPTION (LIEE A LA FIGURE IV-28)

Élément (%m)	CCB_A_ads		BCH_A_ads		CBE_A_ads	
	1a	1b	2a	2b	3a	3b
S	69	10	29	31	62	12
C	9	2	57	56	21	14
O	3	29	6	6	8	41
N	0	0	6	5	4	3
Ca	11	54	0	0	1	8
Si	0	0	0	0	2	13

Le même type d'observations a été effectué dans la littérature. Avec des boues d'épuration gazéifiées, le MEB-EDX a montré que le dépôt de soufre en surface n'était pas le même en fonction de l'origine de la boue et donc le type de traitement des eaux [102]. Pour la boue contenant des chlorures ferriques et ayant un pH plus basique, le soufre est réparti de manière homogène à la surface du char. Pour les autres matériaux, le soufre est localisé sur certains points en surface. Gutiérrez *et al.* ont fait la même observation avec deux biochars de boue d'épuration en provenance de différentes STEU [91]. Pour la première boue, le soufre est concentré au niveau de centres actifs qui oxydent l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire alors que pour la deuxième boue (riche en fer), le soufre se trouve sur toute la surface du pellet car les agents actifs sont répartis uniformément. Les auteurs ont observé des concentrations élevées de calcium et de magnésium au niveau des dépôts de soufre. Les oxydes de magnésium et calcium au sein de la matrice carbonée permettent la dissociation de l'H<sub>2</sub>S pour qu'il puisse ensuite être oxydé en soufre élémentaire.

Lors de l'analyse MEB-EDX de la surface des biochars produits à partir de lisiers porcins, Xu *et al.* ont mis en évidence la présence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à partir des pourcentages atomiques en soufre, oxygène et minéraux (K et Na) [89]. A l'intérieur des pores, seul du carbone et du soufre ont été identifiés ce qui indique que le soufre se trouve sous sa forme élémentaire S<sub>0</sub>.

### 7. Utilisation de la spectroscopie Raman pour l'identification du soufre S<sub>8</sub>

Un matériau brut de chaque type a été caractérisé par spectroscopie Raman : CCB\_A, BCH\_A et CBE\_A comme observé en annexe H. Aucun pic significatif n'est identifié sur les spectres bruts. Les mêmes matériaux sont ensuite caractérisés après adsorption et sont comparés au spectre du soufre S<sub>8</sub> pur (voir Figure IV-29). Pour CBE\_A, c'est le matériau humidifié à 20 % qui est présenté.

Il n'y a pas de nouveaux pics pour BCH\_A. Au contraire, des pics apparaissent sur CCB\_A et CBE\_A après adsorption, à 152, 218, 246, 437 et 472 cm<sup>-1</sup> (voir Figure IV-29). Les pics du soufre élémentaire se trouvent aux mêmes longueurs d'onde, mais ont une amplitude plus importante. Le parfait chevauchement des nouveaux pics avec le soufre élémentaire signifie que ce composé est bien présent dans les CCB et CBE après adsorption. N'étant pas présent initialement, il s'est formé lors de l'adsorption. Sans pouvoir effectuer une analyse quantitative, il semble que l'amplitude du pic est tout de même liée à la teneur en soufre.

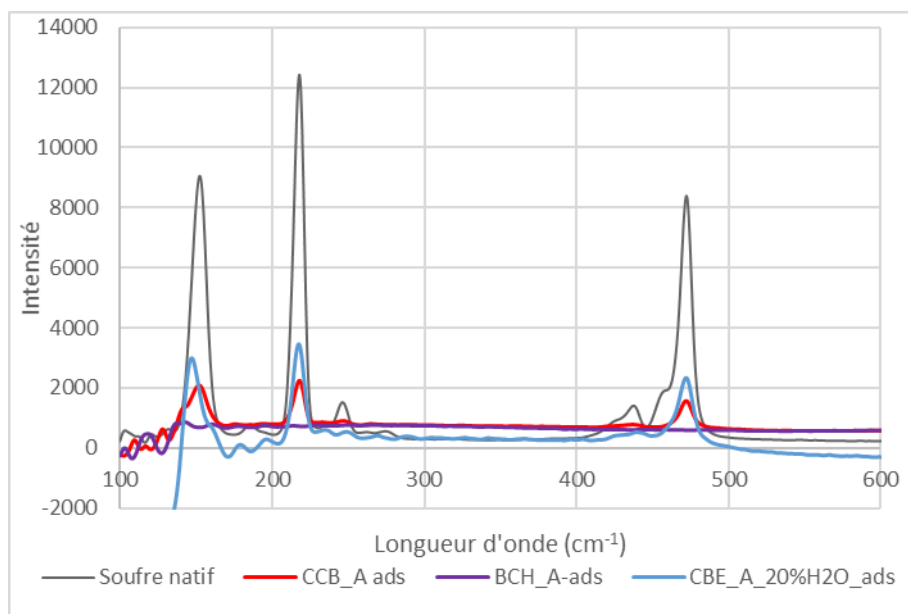


FIGURE IV-29 : SPECTRES RAMAN DU SOUFRE NATIF, CCB\_A, BCH\_A ET CBE\_A APRES ADSORPTION

Il faut noter que CBE\_A testée sèche a également été analysée au Raman. Aucun pic n'a été identifié pour CBE\_A ads, alors que les pics représentatifs du soufre élémentaire ont été observés pour CBE\_A\_20% après adsorption. La CBE sèche avait retenu 27 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> alors que le matériau humidifié en a retenu 74 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> comme cela avait été présenté dans la partie IV.B.2. Il semble donc qu'il y ait une quantité minimale de soufre nécessaire pour être identifiée, supérieure à 2,7 %.

L'absence de pics pour le biochar semble alors anormale au vu de la quantité de soufre présent dans le matériau (autour de 300 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> d'après l'ATG sous air). Cela pourrait s'expliquer par la forme du soufre présent ou bien la nature du matériau, principalement formé d'espèces carbonées (noires), qui pourraient stopper les rayons émis. Une autre hypothèse pouvant expliquer l'absence de pic du S<sub>8</sub> pour BCH\_A est sa faible capacité d'adsorption volumique. En effet, celle-ci est égale à 16 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup> en fin d'essai. Pour CBE\_A testée sèche et pour laquelle les pics du soufre n'ont pas non plus été identifiés, la capacité d'adsorption volumique était de 18 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>, soit une valeur supérieure à celle de BCH\_A. Or, lors de la spectroscopie Raman, un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur un échantillon qui va la diffuser. Le faisceau est de taille fixe et passe donc par un volume défini

d'adsorbant. Si la quantité de soufre par unité de volume dans le matériau est trop faible, les pics significatifs du soufre ne seront pas identifiés, ce qui est probablement le cas avec BCH\_A.

D'après la littérature, la spectroscopie Raman peut être utilisée pour valider la présence de soufre élémentaire dans des échantillons solides [146]. Piergrossi *et al.* ont observé des pics de Raman se chevauchant sur des charbons actifs ayant adsorbé du soufre et du S<sub>8</sub> pur. Concernant les biochars à partir de boue d'épuration, du soufre seul est identifié dans les pores. En surface, il est associé à du calcium, probablement sous la forme de CaSO<sub>4</sub>.

### 8. Bilan rétention du soufre

La teneur en soufre des matériaux après adsorption a pu être calculée de différentes manières :

- À partir du bilan matière effectué avec les données de débit et de concentration en H<sub>2</sub>S en entrée et en sortie de réacteur
- À partir de la perte de masse par ATG
- À partir d'une analyse CHNS

L'utilisation de plusieurs méthodes permet d'écartier des valeurs qui se révéleraient aberrantes. Les résultats obtenus pour les RTT sont présentés dans le Tableau IV-13.

Il est intéressant de noter que malgré les biais expérimentaux (débit de biogaz pour le calcul effectué à partir du bilan matière, très faible masse d'échantillon prélevé pour l'ATG ou l'analyse CHNS), l'ordre de grandeur de la teneur en soufre est en général le même pour toutes les méthodes. Seuls les résultats pour BCH\_A sont très différents. Il semblerait que l'estimation avec le bilan matière serait erronée. En effet, le débit n'a pu être mesuré durant l'essai et il a été estimé égal à 1 L/min. Or, vu les teneurs en soufre mesurées par ATG ou CHNS, le débit devait certainement être 2 à 3 fois supérieur.

TABLEAU IV-13 : TENEURS EN SOUFRE DES RTT APRES ADSORPTION A PARTIR DE PLUSIEURS TECHNIQUES ANALYTIQUES

Matériau	Estimation avec bilan matière	Perte de masse ATG sous air	S élémentaire (Analyse CHNS)
CCB_A	17,5%	17,2 %	16,9 %
CCB_B	10,4 %	10,4 %	11,4 %
BCH_A	10,4 %	28,1 %	25,8 %
BCH_B	6,3 %	7,6 %	N/A
CBE_A	7,4 %	8,6 %	4,7 %
CBE_B	4,5 %	6,7 %	7,0 %
CBE_C	3,8 %	2,3 %	2,4 %

Il faut rappeler que même si la capacité d'adsorption massique de BCH\_A est assez importante, ce matériau ne capte jamais la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant dans la colonne et qu'en fin d'essai, seul 10 % de l'H<sub>2</sub>S total a été capté. De plus, la capacité d'adsorption volumique de BCH\_A est faible avec 11 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup> pour 22 g d'H<sub>2</sub>S passé contre 18 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup> pour CBE\_B.

Par ailleurs, les teneurs en soufre présentées ici sont celles obtenues en fin d'essai. Or, il est important de noter que tous n'ont pas eu la même durée comme indiqué sur le Tableau IV-4. C'est notamment le cas pour le test d'adsorption avec CBE\_A qui a duré 25 jours contre 14 pour CBE\_B et 7 pour CBE\_C.

La synthèse des observations faites pour chaque type de caractérisation en ce qui concerne le soufre retenu, est présentée dans le Tableau IV-14. Il semble que les mécanismes de rétention du soufre

soient assez similaires pour les CCB et les CBE, avec la transformation de l'H<sub>2</sub>S en soufre S<sub>8</sub>. Pour les BCH, les mécanismes sont similaires en début d'essai mais évoluent en cours d'essai du fait de la diminution du pH. Il semblerait que le soufre soit ainsi retenu sous plusieurs formes qui pourraient inclure des sulfates.

TABLEAU IV-14 : SYNTHÈSE DES CARACTÉRISATIONS DES RTT

Outil	CCB	CBE	BCH
<b>En lien avec le soufre</b>			
<b>ATG-ACD sous air</b>	Pic de fusion du S <sub>8</sub> Oxydation du S <sub>8</sub>	Oxydation du S <sub>8</sub>	Oxydation du S <sub>8</sub>
<b>ATG-ACD sous N<sub>2</sub></b>	Désorption de soufre en une étape	Désorption de soufre en une étape	Désorption de soufre en deux étapes
<b>ATG-IR sous air et N<sub>2</sub></b>	Emission de SO <sub>2</sub>	Emission de SO <sub>2</sub>	Emission de SO <sub>2</sub> , COS, CS <sub>2</sub>
<b>Pyro GC-MS</b>	Présence de S <sub>8</sub> + Présence de CS <sub>2</sub> +	Faible présence de S <sub>8</sub> Faible présence de CS <sub>2</sub>	Présence de S <sub>8</sub> ++ Présence de CS <sub>2</sub> ++
<b>Raman</b>	Pics du S <sub>8</sub>	Pics du S <sub>8</sub>	Pas de pics liés au soufre observés
<b>DRX</b>	Pics de soufre élémentaire	Pas de pics liés au soufre observés	Pas de pics liés au soufre observés
<b>MEB-EDX</b>	Amas de soufre	Amas de soufre	Soufre réparti sur la surface
<b>Autres caractérisations</b>			
<b>pH</b>	Reste basique	Reste basique	Devient acide
<b>Humidité</b>	Reste humide	S'assèche	Reste faiblement humide
<b>Porosité</b>	Absence de microporosité et diminution de la mésoporosité	Peu d'évolution	Absence de microporosité et diminution de la mésoporosité

L'ATG-IR de BCH\_A a indiqué que ce matériau captait des composés organiques du biogaz en plus de l'H<sub>2</sub>S ce qui laisse penser que l'adsorption est non sélective et donc au moins en partie de la physisorption a lieu.

L'évolution du pH donne des informations sur la forme du soufre adsorbé, notamment pour les BCH qui s'acidifient fortement après adsorption.

La présence de soufre élémentaire S<sub>8</sub> est confirmée pour les trois types de RTT, notamment grâce à la pyro GC-MS. Pour les CCB, cette observation est confirmée par la présence de pics endothermiques à 112°C en ATG-ACD. La spectroscopie Raman a également servi à identifier le soufre élémentaire dans CCB\_A et CBE\_A après adsorption. Pour compléter les observations faites précédemment, CCB\_A et BCH\_A après adsorption sont comparées avec les essais dosés réalisés dans le chapitre III.A (voir Figure IV-30 et Figure IV-31). La comparaison des thermogrammes de CCB+20%S et CCB\_A usagé (où 17,5 % de soufre a été retenu) montre des courbes similaires, que ce soit au niveau des pertes de masse ou

des flux de chaleur. En effet, l'oxydation du soufre et la combustion de la MO ont lieu sur des plages de température quasi identiques pour les deux matériaux. De plus, la fusion du soufre élémentaire a été clairement observée. Cela confirme que l'H<sub>2</sub>S retenu se trouve sous la forme de soufre élémentaire.

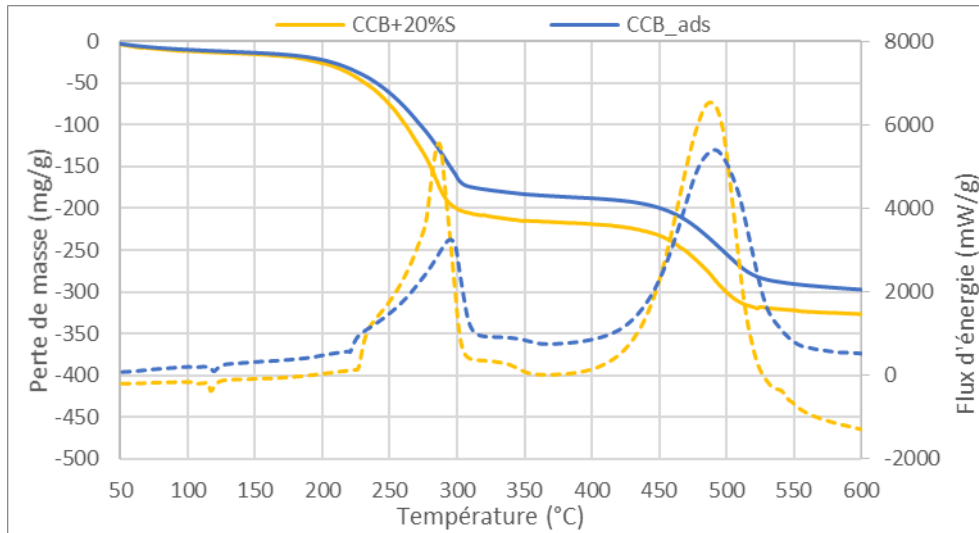


FIGURE IV-30 : THERMOGRAMMES DE CCB+20%S ET CCB\_A\_ADS SOUS AIR, 50-600°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE

Sur la Figure IV-31 sont présentés les thermogrammes de BCH\_A ads et BCH+30%S sous air. Bien que la quantité de soufre soit un peu moins importante avec BCH\_ads, il apparaît que les courbes de pertes de masse sont très similaires. Le soufre est donc éliminé sur la même plage de température. Concernant l'ACD, les pics exothermiques d'oxydation du soufre sont également très proches. A partir de ces observations, il est donc supposé que la majorité de l'H<sub>2</sub>S retenu par le BCH se trouve également sous forme de soufre élémentaire.

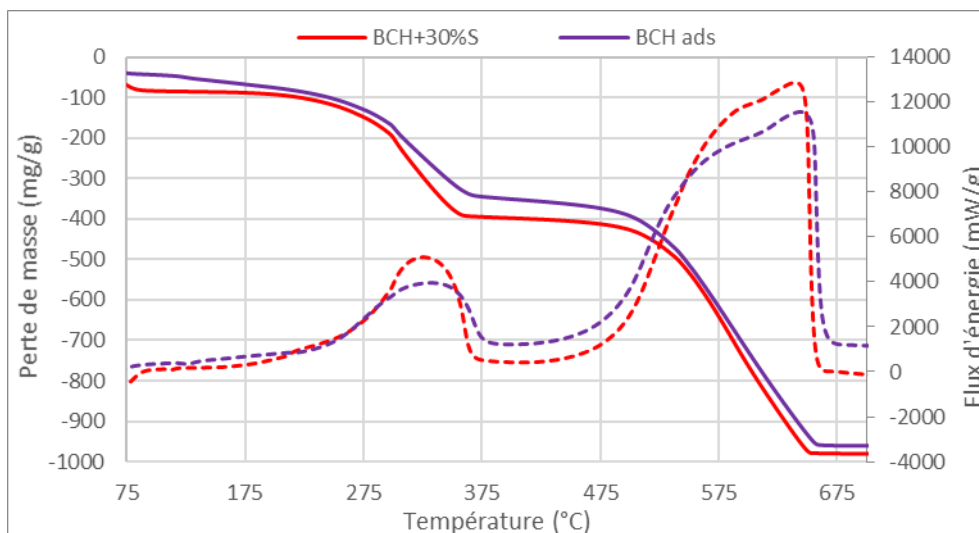


FIGURE IV-31 : THERMOGRAMMES DE BCH+30%S ET BCH\_A\_ADS SOUS AIR, 75-700°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE.

### 9. Mécanismes d'adsorption

La caractérisation des RTT bruts et après adsorption laisse penser que les mécanismes d'adsorption avec les cendres de biomasse (CCB) et les cendres de boue d'épuration (CBE) sont les mêmes bien que les capacités épuratoires finales soient différentes. En effet leur composition minéralogique est très proche et les deux types de cendres sont peu ou pas poreux. D'autre part, les biochars (BCH) ne ressemblent pas aux deux autres RTT, que ce soit du point de vue chimique ou physique.

#### a) Mécanismes CCB et CBE

Les schémas des mécanismes d'adsorption avec une CBE et une CCB sont présentés sur la Figure IV-32.

Les mécanismes d'adsorption avec les CCB et les CBE semblent être les mêmes qu'avec des charbons actifs imprégnés ou un MIDND. Le principal moteur de la rétention d'H<sub>2</sub>S est sa chimisorption en soufre natif. Celle-ci est favorisée par un pH basique qui permet la dissociation de l'H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup>. La capacité tampon de ces matériaux est d'ailleurs un point clé : en effet, le pH reste supérieur à 7 à la fin des essais pour tous les matériaux testés. Le film d'eau en surface du matériau accueille également de l'oxygène qui réagit avec les ions HS<sup>-</sup> pour former du soufre élémentaire S<sub>8</sub>. Le facteur limitant est une porosité trop faible et donc une surface de contact trop faible entre l'H<sub>2</sub>S et l'oxygène et également peu de place (faible porosité) pour le stockage du soufre élémentaire comme le montre la différence de capacité d'adsorption des CBE et des CCB. La présence de minéraux tels que des oxydes de fer ou d'aluminium permettent également de catalyser la chimisorption.

La teneur en eau s'est révélée être un paramètre crucial pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec les CBE lors des essais avec trois humidités différentes. Cependant, il semble que ce matériau ne puisse pas retenir efficacement l'eau ajoutée car les CBE étaient le plus souvent sèches en fin d'essai.

L'essai complémentaire effectué avec une CBE en utilisant un débit quatre fois plus faible a montré que la cinétique avait une importance dans les mécanismes de rétention d'H<sub>2</sub>S. En effet, la cendre qui ne retenait initialement que très peu d'H<sub>2</sub>S a pu capter pratiquement la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant durant les premiers instants de l'essai.

#### b) Mécanismes BCH

Des mécanismes d'adsorption d'H<sub>2</sub>S avec des biochars ont déjà été présentés dans la littérature [106].

A partir des analyses précédentes, il s'avère que BCH\_A a retenu une quantité de soufre de l'ordre de 250 mg/g. Les observations concernant l'évolution du matériau après adsorption sont synthétisées dans le Tableau IV-14.

Les mécanismes d'adsorption avec un BCH sont schématisés sur la Figure IV-32.

Après la caractérisation de BCH\_A, l'adsorption semble donc s'effectuer en plusieurs étapes. Le matériau étant humide, un film aqueux est présent à sa surface. En début d'essai, le matériau est basique et la dissociation de l'H<sub>2</sub>S peut avoir lieu. S'ensuit sa chimisorption en soufre élémentaire grâce à l'oxygène du biogaz ou celui des groupes oxygénés présents dans le matériau. Cependant, le BCH n'ayant pas de pouvoir tampon et étant en contact avec des gaz acides (H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>), son pH décroît assez rapidement. L'H<sub>2</sub>S n'est alors que très peu retenu, l'ATG-IR n'ayant pas mis en évidence la désorption d'H<sub>2</sub>S.

En parallèle, il semble que de la physisorption non sélective ait lieu. En effet, des composés organiques en provenances du biogaz d'ISDND ont été identifiés par pyro GC-MS et ATG-IR. C'est principalement la microporosité du matériau qui permet cette adsorption.



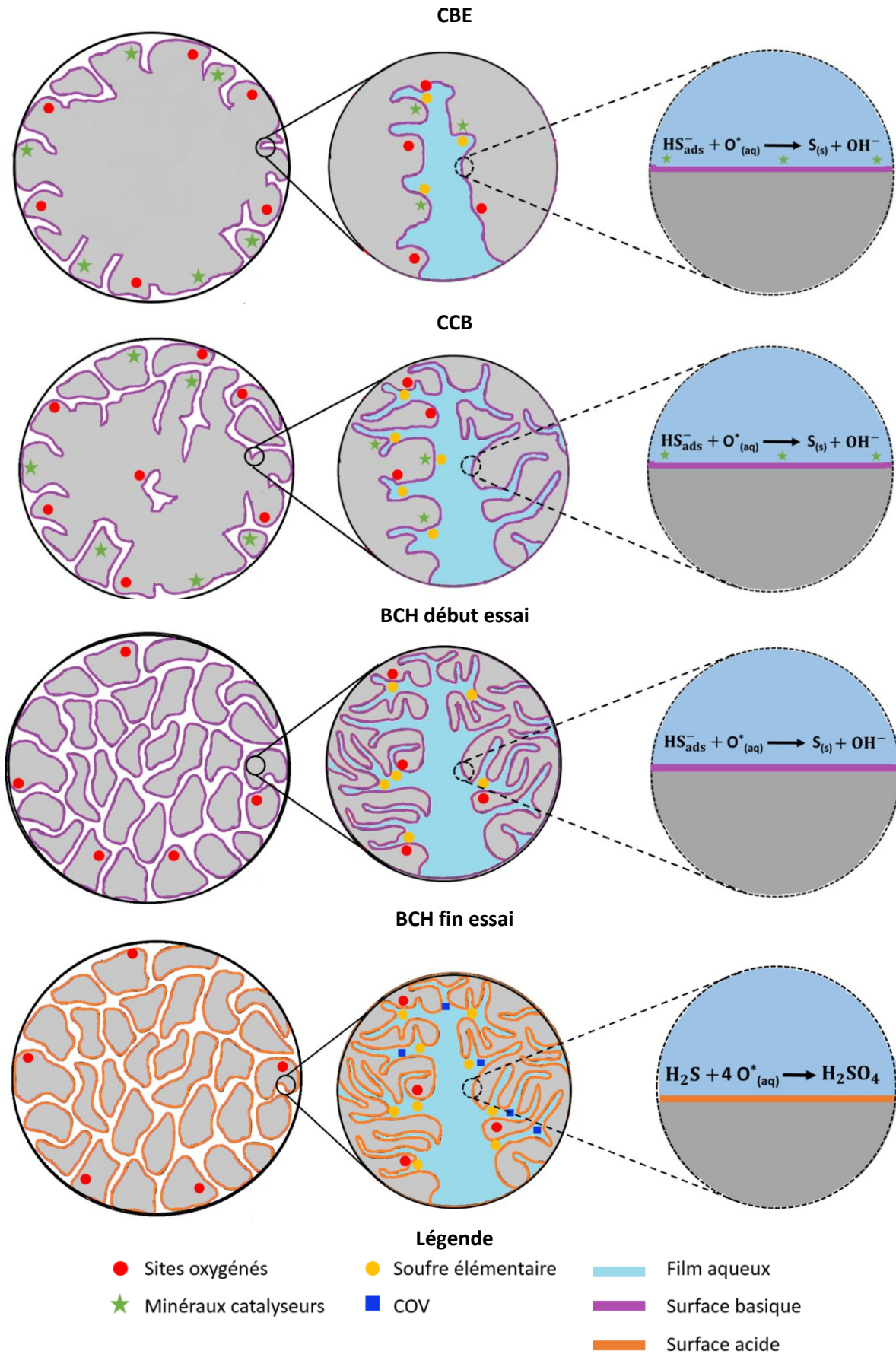


FIGURE IV-32 : SCHEMAS DES MECANISMES D'ADSORPTION POUR CHAQUE TYPE DE RTT

#### D. Conclusions partielles

Cette étude a permis d'évaluer les capacités épuratoires de plusieurs types de RTT et de les corréler à leurs propriétés physico-chimiques. Il est important de préciser ici que tous les essais ont été réalisés avec un biogaz humide contenant de l'oxygène.

Les CBE sont des matériaux non poreux et secs qui ne peuvent être utilisés tels quels comme adsorbants. Augmenter leur humidité et réduire le débit de biogaz (afin d'augmenter le temps de séjour) permet de capter une fraction plus importante d'H<sub>2</sub>S malgré leur faible surface spécifique. Leur taux de rétention en soufre est très faible mais non nul.

Les BCH sont des matériaux poreux mais ne sont pour autant pas de bons adsorbants pour H<sub>2</sub>S dans les conditions de nos tests. Leur taux de rétention décroît très rapidement et les capacités d'adsorption massiques finales ne sont élevées que du fait de leur faible densité par rapport aux autres matériaux. La porosité n'est donc pas le seul critère mis en jeu lors de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. La capacité tampon du matériau est également un critère essentiel.

Les CCB se révèlent être de bons adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S ; ces matrices ayant la possibilité de filtrer la totalité de l'H<sub>2</sub>S durant plusieurs jours. Ces cendres sont proches du point de vue physico-chimique des mâchefers mais contiennent toutefois plus de matière organique, ce qui pourrait leur conférer une porosité un peu plus importante et ainsi une plus grande capacité à retenir l'H<sub>2</sub>S.

A première vue, il est étonnant que les CBE qui ont une composition minéralogique assez proche des CCB aient des capacités épuratoires aussi mauvaises. La caractérisation physique laisse penser que c'est l'absence de microporosité et la faible mésoporosité qui peuvent expliquer ce comportement.

Comme vu précédemment, l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S avec des charbons actifs imprégnés est une combinaison de chimi- et physisorption. La présence d'oxydes métalliques (comme c'est le cas dans les cendres de biomasse et les cendres de boues d'épuration) couplé à une porosité conséquente ainsi qu'une teneur en eau adéquate semblent être les paramètres-clés pour l'adsorption (chimisorption) de l'H<sub>2</sub>S.

Certains RTT ne peuvent donc pas être utilisés tels quels comme adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S. Or, un des objectifs premiers de cette étude est de leur trouver une voie de valorisation. La question est maintenant de savoir comment il va être possible d'améliorer les capacités épuratoires de ces matériaux. Les facteurs limitants de l'adsorption pour la CBE et le BCH sont connus et sont respectivement le manque de microporosité pour l'un et l'absence de minéraux catalyseurs et de capacité tampon pour l'autre. Il va donc être nécessaire de trouver comment palier ces manques.

# Chapitre V :

## Formulation de résidus de traitement thermique



Lors du chapitre IV, différents RTT ont été testés comme adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S et ont ensuite été caractérisés. Ces essais ont montré les points forts et les points faibles de chaque type de matériau. Si certains sont efficaces tels quels, d'autres ont des capacités épuratoires trop faibles pour être valorisés directement comme adsorbant. Au vu de leurs caractérisations respectives, associer différents types de résidus de traitement thermique semble être un moyen de valoriser tous ces matériaux.

En effet, les BCH sont des matériaux contenant une forte microporosité et permettant d'adsorber de façon non sélective les polluants du biogaz. Les CBE sont de mauvais adsorbants bien qu'elles aient un pouvoir tampon permettant de maintenir le pH légèrement basique et qu'elles contiennent des minéraux catalyseurs de la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S. Les CCB ont des capacités épuratoires plus élevées que les CBE bien que leurs compositions soient assez proches, la porosité les différenciant. Associer un matériau poreux à un second matériau contenant des minéraux pourrait permettre d'adsorber sélectivement l'H<sub>2</sub>S en le transformant en soufre natif.

### A. Tests d'adsorption avec un biogaz synthétique

Le but de cette étude est d'étudier les performances épuratoires de mélanges réalisés à partir de RTT. Pour cela, un pilote a été monté en laboratoire afin d'effectuer des tests avec un biogaz synthétique et sur une faible quantité d'adsorbant (de l'ordre de quelques grammes). Le biogaz synthétique contient du dioxyde de carbone, de l'azote, de l'air et 3000 ppm<sub>v</sub> d'H<sub>2</sub>S. L'objectif est de comparer un nombre important de mélanges dans des conditions opératoires identiques. La durée de chaque essai doit donc être relativement courte. Les plans d'expériences mis en place pour cette étude sont présentés dans le chapitre II.

Lors de cette campagne d'essai, le débit visé est de à 0,5 L/min et peu de variation de débit a eu lieu. Le rapport  $C/C_0$  peut alors donc être tracé cette fois en fonction du temps. La hauteur de matériau dans les colonnes d'adsorption a été fixée à 4 cm.

Au total, plus de 40 matériaux ont été testés sur le pilote mis en place pour les tests avec un biogaz synthétique. Seuls les essais les plus pertinents vont être présentés ici. Notons que cette campagne d'essai ne permet pas de déterminer avec précision la capacité d'adsorption maximale de chaque formulation mais donne avant tout un aperçu qualitatif de son potentiel.

#### 1. Matériaux bruts

La cendre de biomasse choisie pour les essais de formulations est CCB\_A car c'est elle qui a montré les meilleures performances épuratoires. La cendre de boue d'épuration CBE\_C a ensuite été sélectionnée. Il a été vu précédemment que les trois CBE avaient des caractéristiques physicochimiques assez similaires. Les capacités d'adsorption étaient également assez proches pour les trois matériaux. Le biochar BCH\_B a été utilisé lors de cette campagne d'essai car ce matériau était présent en quantité suffisante, bien que ses performances soient un peu moins bonnes que BCH\_A et sa porosité soit moins développée. Pour faciliter la dénomination des matériaux dans la suite du chapitre, leurs noms seront réduits ainsi : CCB pour CCB\_A, BCH pour BCH\_B et CBE pour CBE\_C. Pour rappel, les CCB et BCH ont été broyés puis tamisés à 1 mm. L'humidité de tous les matériaux a été fixée à 20 %m.

La capacité d'adsorption de chaque matériau seul est évaluée avec le biogaz synthétique. Les résultats de ces tests d'adsorption sont montrés sur la Figure V-1, en traçant  $C/C_0$  (le rapport entre la

concentration d'H<sub>2</sub>S en sortie de réacteur et celle en entrée – 3000 ppm<sub>v</sub>) en fonction du temps. Les courbes correspondent à la moyenne de duplicats ou triplicats effectués avec la même masse de matériau et dans les mêmes conditions expérimentales.

La tendance observée avec un biogaz réel se retrouve ici (cf. chapitre IV.B). En effet, la CCB est le matériau le plus efficace, avec un rapport  $C/C_0$  inférieur à 0,1 après 120 min. La percée est immédiate pour CBE et BCH, bien que BCH montre une cinétique d'adsorption un peu meilleure. En effet, la CBE est un mauvais adsorbant dans ces conditions expérimentales avec moins de 10 % de l'H<sub>2</sub>S entrant capté après 20 min. Le BCH ne capte jamais la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant et n'en adsorbe plus qu'un quart au bout d'une heure.

Les paramètres principaux et les résultats obtenus pour les essais avec les matériaux bruts sont résumés dans le Tableau V-1. La masse n'est pas identique pour tous les essais car c'est la hauteur de lit qui a été fixée (à 4 cm) et les RTT ont des densités différentes. Les débits n'ont pas pu être maintenus constants pour tous les essais, variant de 0,35 pour BCH\_B à 0,49 L/min pour CCB\_A. Cela est dû à l'appareil utilisé pour mélanger les gaz (GasMix) qui n'arrive pas à maintenir un débit fixe lorsque les pertes de charge sont trop importantes. Avec un débit réduit, les performances d'épuration d'un matériau devraient être meilleures qu'avec un débit supérieur car la cinétique est favorisée. Cependant, le plus fort débit a été obtenu avec la cendre qui a montré les meilleurs résultats d'adsorption (CCB). Les différences de débits n'ont donc pas d'influence sur les conclusions à tirer de ces tests d'adsorption.

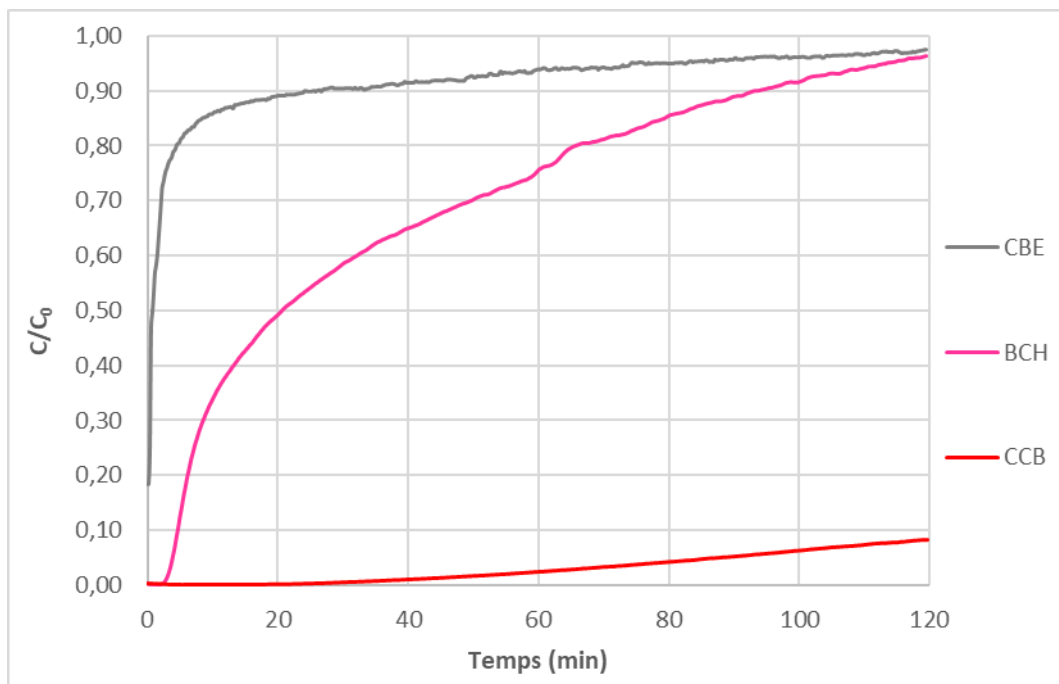


FIGURE V-1 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DU TEMPS POUR CBE\_C, BCH\_B ET CCB\_A

Les capacités d'adsorption massiques et volumiques ont été calculées en fin d'essai. La CCB présente les meilleurs résultats avec une capacité d'adsorption massique de 52 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> contre respectivement 19 et 5 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> pour BCH et CBE (voir Tableau V-1). Le même classement est conservé lors de la comparaison des capacités d'adsorption volumiques.

TABLEAU V-1 : SYNTHESE ESSAIS MATERIAUX BRUTS

	CCB	CBE	BCH
<b>Humidité matériau</b>	20 %	19 %	18 %
<b>Masse sec (g)</b>	5,31	4,96	3,05
<b>Débit moy (L/min)</b>	0,49	0,38	0,35
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	287	274	239
<b>Total H<sub>2</sub>S retenu (mg)</b>	279	23	70
<b>H<sub>2</sub>S<sub>retenu</sub>/H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub> (g/g)</b>	0,97	0,08	0,29
<b>Capacité d'adsorption (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>)</b>	52	5	19
<b>Capacité d'adsorption (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>)</b>	31	3	8

Par la suite, les matériaux bruts ont été formulés pour tenter d'obtenir un adsorbant plus efficace.

## 2. PEX 1 – Formulations à partir des RTT bruts

### a) Formulations CCB/BCH

Dans un premier temps, des formulations sont effectuées à partir de CCB et de BCH (mélanges M1 à M4 dans le chapitre II.A.2). Les formulations sont effectuées avec 80 ou 90 %m de la CCB et 20 ou 10% du BCH. Les résultats des tests d'adsorption sont tracés sur la Figure V-2.

Durant le début de l'essai, jusqu'à 30 min environ, les mélanges formulés retiennent la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant. La percée est même plus tardive que pour la CCB seule. Cependant, la courbe C/C<sub>0</sub> est plus pentue pour les formulations après la percée. Au bout de 100 min, les deux mélanges retiennent moins d'H<sub>2</sub>S que la CCB seule, et cela jusqu'en fin d'essai. Il faut toutefois noter que les différences sont faibles.

Les quantités d'H<sub>2</sub>S retenues ainsi que les capacités d'adsorption après 120 min sont synthétisées dans le Tableau V-2. Les capacités d'adsorption massiques et volumiques sont pratiquement identiques pour la CCB seule et les formulations entre 51 et 52 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub> et 30 et 31 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>. Les formulations ont donc des capacités d'adsorption plus élevées que celle obtenue par pondération des deux matériaux bruts. En effet, s'il n'y avait qu'un mélange physique entre la CCB et le BCH, la capacité d'adsorption de CCB/BCH 80/20 devrait être de  $80 \% \times 52 + 20 \% \times 19 = 45 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ .

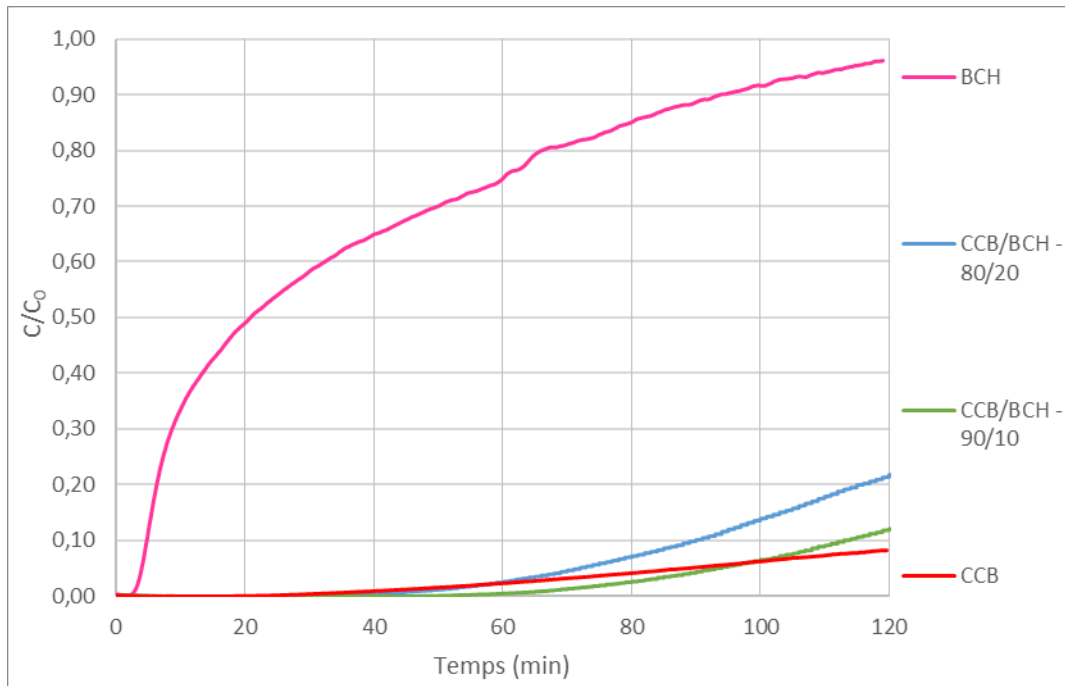
FIGURE V-2 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DU TEMPS POUR LES FORMULATIONS A PARTIR DE CCB ET BCH

TABLEAU V-2 : SYNTHÈSE DES ESSAIS DES FORMULATIONS A PARTIR DE CCB ET BCH – 120 MIN

	CCB	CCB/BCH 90/10	CCB/BCH 80/20	BCH
<b>Humidité matériau</b>	20 %	22 %	22,5 %	18 %
<b>Masse sec (g)</b>	5,31	5,41	5,25	3,05
<b>Débit moy (L/min)</b>	0,49	0,44	0,44	0,35
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	287	292	288	239
<b>Total H<sub>2</sub>S retenu (g)</b>	279	283	270	70
<b>H<sub>2</sub>S<sub>retenu</sub>/H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub> (g/g)</b>	0,97	0,97	0,94	0,29
<b>Capacité d'adsorption – 120 min (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>)</b>	52	52	51	19
<b>Capacité d'adsorption – 120 min (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>)</b>	31	31	30	8

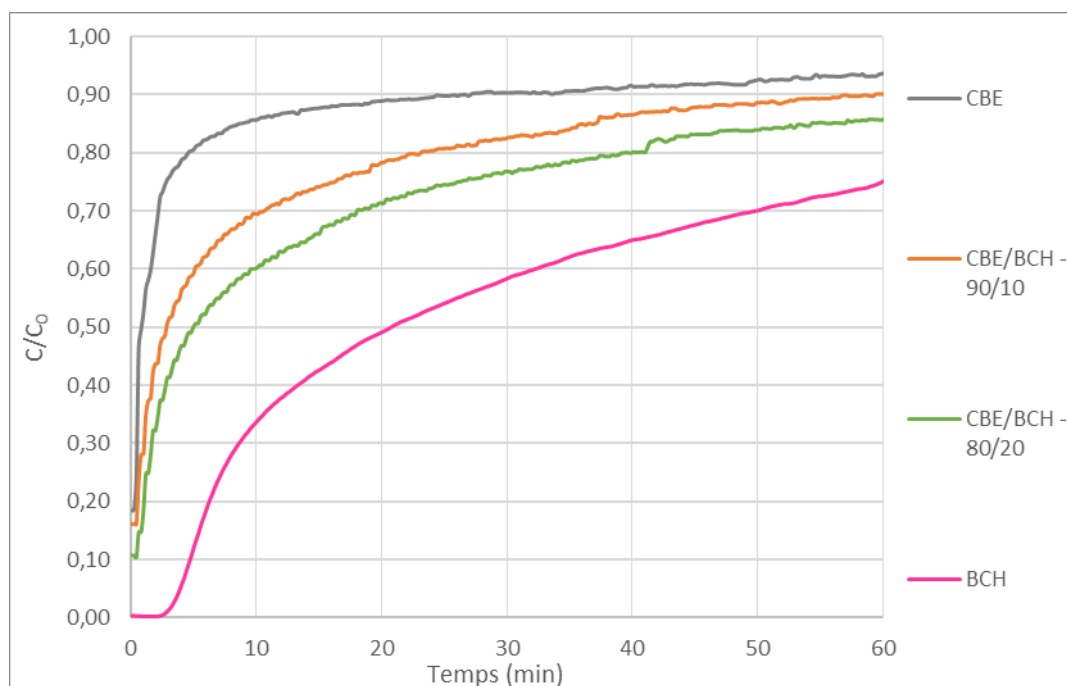
L'ajout de BCH à la CCB ne change donc pas ses capacités épuratoires sur la période de temps étudiée. Cette formulation ne permet pas de différencier la CCB seule des mélanges à partir de CCB et BCH. Les tests pourraient être prolongés sur une durée plus longue afin d'observer la percée.

#### b) Formulations CBE/BCH

La seconde partie du PEX1 consiste à ajouter du BCH à la CBE, 10 et 20 %m, comme indiqué chapitre II.A.2.a). Les résultats des tests d'adsorption sont présentés sur la Figure V-3.

Comme c'était le cas pour CBE et BCH seuls, la percée est immédiate pour les formulations. La forme des courbes  $C/C_0$  est similaire à celle de CBE mais atteint moins rapidement la saturation totale ( $C/C_0 = 1$ ). Les performances des formulations sont donc intermédiaires entre la CBE seule et le BCH seul.



FIGURE V-3 : ÉVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DU TEMPS POUR LES FORMULATIONS A PARTIR DE CBE ET BCH

Les capacités d'adsorption massiques et volumiques augmentent avec l'augmentation de la teneur en BCH mais restent tout de même faibles : respectivement 6 et 9  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$  après 60 min pour CBE/BCH 90/10 et 80/20 (voir Tableau V-3). Cependant, les matériaux formulés retiennent mieux l' $\text{H}_2\text{S}$  que les simulations pondérées. En effet, un mélange CBE/BCH 80/20 aurait retenu en théorie 5,4  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ . Cela signifie qu'il y a ici aussi une synergie positive entre la CBE et le BCH mais de faible intensité et non suffisante pour envisager d'utiliser ces matériaux comme adsorbant pour l' $\text{H}_2\text{S}$ .

TABLEAU V-3 : SYNTHÈSE DES ESSAIS DES FORMULATIONS A PARTIR DE CBE ET BCH – 60 MIN

	CBE	CBE/BCH - 90/10	CBE/BCH - 80/20	BCH
<b>Humidité matériau</b>	19 %	20 %	20 %	18 %
<b>Masse sec (g)</b>	4,96	5,37	4,49	3,05
<b>Débit moy (L/min)</b>	0,38	0,44	0,44	0,35
<b>Total <math>\text{H}_2\text{S}</math> passé (g)</b>	140	146	145	121
<b>Total <math>\text{H}_2\text{S}</math> retenu (g)</b>	17	31	40	57
<b><math>\text{H}_2\text{S}_{\text{retenu}}/\text{H}_2\text{S}_{\text{passé}}</math> (g/g)</b>	0,12	0,21	0,28	0,47
<b>Capacité d'adsorption – 60 min (<math>\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}</math>)</b>	3	6	9	15
<b>Capacité d'adsorption – 60 min (<math>\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3</math>)</b>	2	3	4	6

Il semble après ce premier PEX que l'association de BCH avec les deux types de cendre (CCB et CBE) ne soit pas efficace pour augmenter suffisamment leur capacité d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$ , peut être car trop peu poreux comparé aux adsorbants commerciaux. Les mélanges avec la CCB ne permettent pas d'obtenir de meilleurs résultats que la CCB seule. Les mélanges CBE/BCH ont un comportement

intermédiaire entre la CBE seule et le BCH seul mais restent de mauvais adsorbants car ne peuvent jamais retenir la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant dans le réacteur.

### 3. PEX 2 – Formulations avec du charbon actif

Après le PEX1, il s'avère qu'ajouter du BCH à la CCB ou à la CBE ne crée pas une synergie suffisante pour améliorer nettement leurs capacités épuratoires. L'apport de porosité par BCH est peut-être trop faible pour créer suffisamment de sites d'adsorption. Un autre matériau va donc être utilisé pour les formulations : le charbon actif. Il contient une porosité bien plus importante que le BCH, de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup>/g contre 210 m<sup>2</sup>/g pour BCH\_B. Le CA\_E a alors été choisi comme charbon actif pour le PEX2. Celui-ci sera nommé CA pour plus de facilité dans la suite du paragraphe.

#### a) Formulations CCB/CA

Comme cela avait été le cas avec le BCH, les formulations à partir de CCB et CA sont effectuées en utilisant la CCB comme élément principal avec 10 ou 20 %m de CA.

Les courbes d'adsorption pour les mélanges à partir de CCB et CA sont tracées sur la Figure V-4. Au bout de 120 min, les matériaux formulés retiennent pratiquement 100 % de l'H<sub>2</sub>S entrant. La courbe du CA seul est confondue avec celle des deux mélanges. La CCB est légèrement moins efficace que les mélanges CCB/CA, avec une courbe C/C<sub>0</sub> qui se détache de zéro plus rapidement. L'ajout de CA permet donc d'améliorer les capacités épuratoires de la CCB.

Les capacités d'adsorption massiques au bout de 120 min de CCB/CA 90/10 et 80/20 sont très similaires, 43 et 44 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub> respectivement (voir Tableau V-4). Étonnamment, la capacité d'adsorption massique de CCB seule est de 52 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>M<sub>S</sub></sub>. Il faut noter cependant que le débit n'était pas identique pour chaque essai. En effet, il était plus important pour l'essai avec la CCB seule et la quantité totale d'H<sub>2</sub>S passé durant l'essai était donc plus importante, 279 g contre 248 g pour CCB/CA 90/10 et 252 g pour CBE/CA 80/20. Cela explique donc pourquoi la capacité d'adsorption massique finale (au bout de 120min sans arriver à la saturation des matériaux) de la CCB seule est plus élevée que celles des formulations, bien que le matériau ne capte pas la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant.

Il y a donc un intérêt à ajouter du CA à la CCB pour favoriser l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Cependant, la CCB étant déjà capable de retenir seule de l'H<sub>2</sub>S, ces formulations ne vont pas être étudiées plus en détail. Comme pour les formulations à partir de CCB et BCH, il faudrait étudier les performances épuratoires de ces mélanges sur une durée plus longue pour déterminer si l'ajout de la phase active permet d'améliorer la capacité d'adsorption de la CCB.

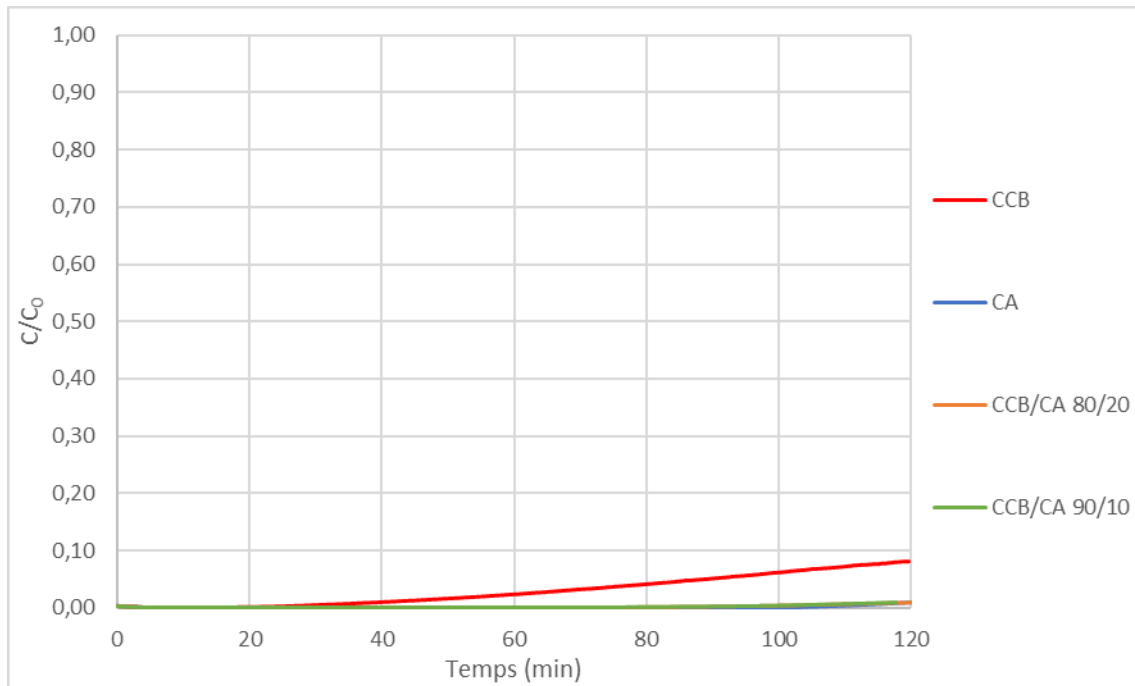
FIGURE V-4 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DU TEMPS POUR LES FORMULATIONS A PARTIR DE CCB ET CA

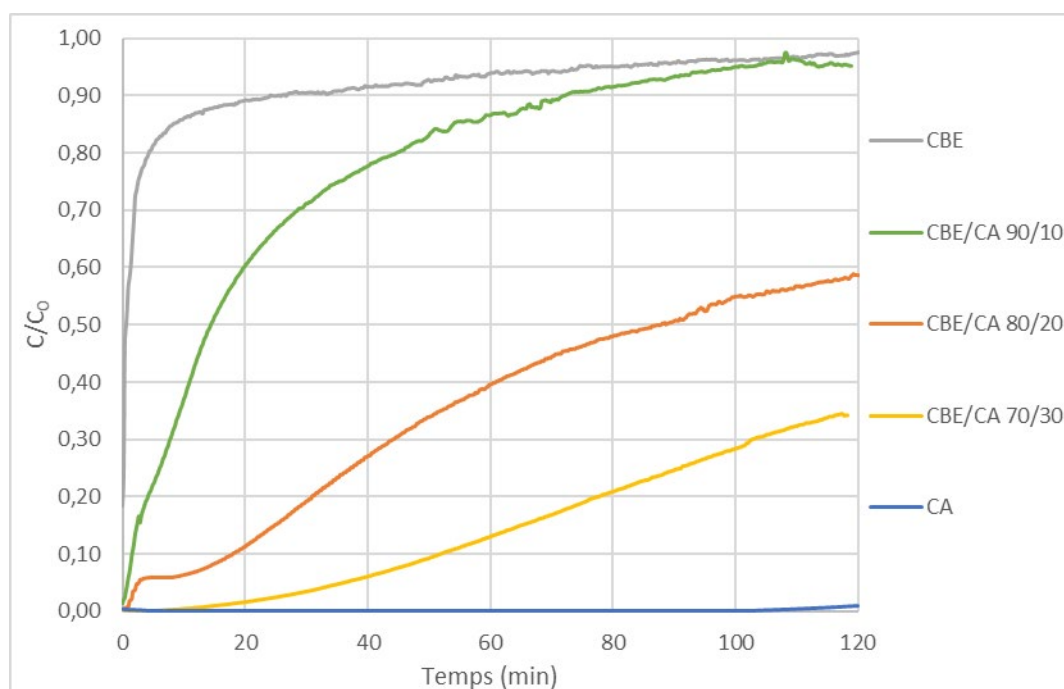
TABLEAU V-4 : SYNTHESE DES ESSAIS DES FORMULATIONS A PARTIR DE CCB ET CA

	CCB	CCB/CA - 90/10	CCB/CA - 80/20	CA
<b>Humidité matériau</b>	20 %	19 %	19 %	20 %
<b>Masse sec (g)</b>	5,31	5,55	5,69	4,8
<b>Débit moy (L/min)</b>	0,49	0,45	0,41	0,31
<b>Total H<sub>2</sub>S passé (g)</b>	287	248	252	167
<b>Total H<sub>2</sub>S retenu (g)</b>	279	248	252	167
<b>H<sub>2</sub>S<sub>retenu</sub>/H<sub>2</sub>S<sub>passé</sub> (g/g)</b>	0,97	1,00	1,00	1,00
<b>Capacité d'adsorption – 120 min (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>)</b>	52	43	44	35
<b>Capacité d'adsorption – 120 min (mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/cm<sup>3</sup>)</b>	31	27	28	18

#### b) Formulations CBE/CA

Dans cette partie, des formulations à partir de CBE à laquelle est ajoutée, 10, 20 ou 30 %m de CA sont comparées. Les courbes d'évolution de  $C/C_0$  sont tracées en fonction du temps sur la Figure V-5.

D'importantes différences sont observées entre les formulations. Alors que CBE/CA 90/10 a un comportement relativement proche de la CBE seule avec toutefois plus d'H<sub>2</sub>S capté en début d'essai, CBE/CA 80/20 retient après 100 min plus de 40 % de l'H<sub>2</sub>S entrant. Lorsque le mélange contient 30 %m de CA, les capacités épuratoires sont encore meilleures : le matériau capte la totalité de l'H<sub>2</sub>S durant le premier quart d'heure et encore 70 % après 100 min.

FIGURE V-5 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DU TEMPS POUR LES FORMULATIONS A PARTIR DE CBE ET CA

Les tendances observées pour les courbes de percée se retrouvent également avec les capacités d'adsorption massiques au bout de 120 min présentées dans le Tableau V-5. En effet, alors que la CBE seule captait  $5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$  en fin d'essai, les formulations 90/10, 80/20 et 70/30 en retenant respectivement 11, 26 et  $30 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ . L'intérêt de l'ajout de CA semble donc diminuer au-delà de 20 %m car la formulation 70/30 adsorbe seulement  $4 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$  de plus que celle 80/20 alors que la capacité d'adsorption était plus que doublée entre CBE/CA 90/10 et CBE/CA 80/20.

TABLEAU V-5 : SYNTHESE DES ESSAIS DES FORMULATIONS A PARTIR DE CBE ET CA

	CBE	CBE/CA - 90/10	CBE/CA - 80/20	CBE/CA - 70/30	CA
Humidité matériau	19 %	14 %	19 %	22 %	20 %
Masse sec (g)	5,0	6,8	6,4	5,5	4,8
Débit moy (L/min)	0,38	0,42	0,42	0,35	0,31
Total $\text{H}_2\text{S}$ passé (g)	274	275	235	204	167
Total $\text{H}_2\text{S}$ retenu (g)	23	72	162	193	167
$\text{H}_2\text{S}_{\text{retenu}}/\text{H}_2\text{S}_{\text{passé}}$ (g/g)	0,08	0,26	0,69	0,95	1,00
Capacité d'adsorption – 120 min ( $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ )	5	11	26	30	35
Capacité d'adsorption – 120 min ( $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ )	3	8	18	21	18

Ajouter du CA à la CBE améliore grandement ses capacités épuratoires. Un comportement bien plus proche du CA est observé pour un mélange contenant 70 % de CBE et 30 % de CA. La capacité d'adsorption volumique du mélange CBE/CA 70/30 est ainsi pratiquement égale à celle du CA seul, respectivement 21 et  $23 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ .

Le PEX2 a montré l'intérêt d'ajouter du CA à des RTT pour augmenter leurs performances épuratoires. En particulier, il apparaît qu'un mélange CBE/CA peut être une alternative sérieuse à un CA pur pour l'adsorption de l' $H_2S$ . 70 à 80 % du CA pouvant être remplacé par de la CBE, d'importantes économies pourraient alors être effectuées lors de l'épuration du biogaz.

## B. Tests d'adsorption avec biogaz réel (PEX3)

A partir des essais réalisés au laboratoire avec un biogaz synthétique, il s'est avéré qu'ajouter une faible quantité d'un charbon actif (CA) commercial augmentait significativement les performances épuratoires de cendres de boues d'épuration (CBE). Il a donc été décidé de changer d'échelle et de tester ces mélanges avec un biogaz réel, avec un réacteur de plus grande taille, afin de confirmer les résultats obtenus et de caractériser des matériaux ayant adsorbé une quantité suffisante de soufre pour comprendre les mécanismes mis en jeu. Des mélanges CBE/CA avec 10 et 20 %m de CA ont été testés. Une autre formulation à base de sable et CA a été mise au point avec une fraction massique de CA de 20 %. L'objectif est d'observer le comportement du CA avec un matériau inerte pour le comparer avec les mélanges à partir de CBE. Un CA différent de celui utilisé pour les premières formulations a été utilisé faute de quantité nécessaire (CA\_P). Le CA\_P se trouve directement sous la forme de poudre. Il sera nommé CA dans la suite du paragraphe. La CBE\_C a été utilisée pour les formulations et sera nommée CBE dans la suite du paragraphe. Pour la mise au point des formulations, les matériaux solides ont été mélangés dans un premier temps, avant d'être humidifiés.

### 1. Caractérisation des matériaux bruts et des mélanges

Les formulations du PEX3 ont été réalisées dans des quantités plus importantes que pour les formulations avec un biogaz synthétique et ont été caractérisées avant adsorption. Les caractérisations physicochimiques effectuées ici sont les mêmes que celles effectuées dans le chapitre IV.A pour la caractérisation des RTT bruts. Seules les méthodes avérées pertinentes lors de l'étude sur les matériaux bruts ont été utilisées avec les matériaux formulés. Pour la caractérisation de la CBE, il faudra se référer au chapitre IV et aux annexes.

#### a) pH et humidité

Le pH et l'humidité des matériaux bruts ainsi que des mélanges sont présentés dans le Tableau V-6.

Tous les matériaux et mélanges ont des pH basiques compris dans un intervalle assez resserré entre 9,8 et 10,4, hormis le sable qui a un pH de 8. Il faut noter que le pH de CBE était de 11,4 en septembre 2018 (environ 1 an auparavant) et qu'il a donc diminué d'un point. Cela est dû à la carbonatation du matériau. Le fournisseur de CA annonçait un pH entre 9 et 11 ce qui est en accord avec le pH mesuré. Du point de vue de leur pH, il semble donc que tous les matériaux étudiés ici soient adaptés à l'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$ , notamment pour sa dissociation en  $\text{HS}^-$ .

D'après la littérature et les expériences effectuées précédemment, il semble que la présence d'eau soit en effet nécessaire pour qu'ait lieu une chimisorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  [49]. Après l'humidification, les mélanges à partir de CBE ont une humidité proche de 20 % alors que celui à partir de sable, l'humidité est de 15 %. En effet, durant l'humidification de ce mélange, il a semblé que 15 % d'eau était la teneur maximum avant que ne se forment des agrégats.

TABLEAU V-6: CARACTERISATION DES MATERIAUX BRUTS

Essai	Matériau	Humidité	pH
-	CBE	0,0 %	10,4
-	CA	0,0 %	10,4
-	Sable	0,0 %	8,0
L1	CBE/CA_90/10	20,5 %	10,0
L2	CBE/CA_80/20	20,0 %	9,8
L3	Sable/CA_80/20	15,0 %	10,2

## b) Porosité

La porosité des mélanges a été analysée par adsorption d'azote à 77 K.

## (1) Formes des courbes d'adsorption

Les courbes d'adsorption de N<sub>2</sub> en fonction de la pression sont présentées sur la Figure V-6 pour les formulations Sable/CA 80/20 et CBE/CA 90/10.

Le mélange Sable/CA 80/20 est de type I qui correspond aux matériaux microporeux avec une faible surface externe. Pour le sous-groupe I(b), la distribution de taille des pores est plus large que I(a) avec des micropores supérieurs à 1 nm et probablement des mésopores de petite taille (< 2,5 nm) [132]. Aucune hystérésis n'est observée.

CBE/CA 90/10 est de type II et résulte d'une adsorption monocouche puis multicouche et correspond à un solide macroporeux ou non poreux. Son hystérésis est de type H3 associée à des macropores [132]. L'isotherme d'adsorption pour CBE/CA 80/20 a la même forme que la formulation avec 10 %m de CA. Elle est présentée en annexe D. CBE est un matériau très peu poreux dont l'isotherme d'adsorption est présentée dans le chapitre IV.B. CBE est de type III (matériau peu ou non poreux). L'ajout de CA a donc bien modifié la porosité du matériau.

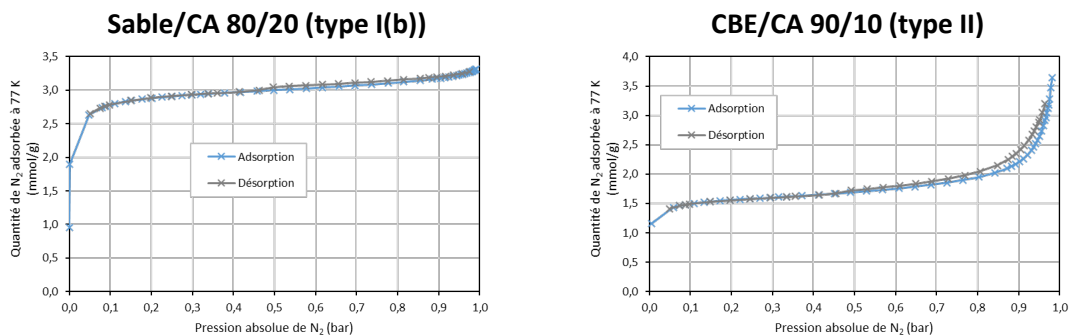


FIGURE V-6 : ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DESORPTION D'AZOTE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR SABLE/CA 80/20 ET CBE/CA 90/10

## (2) Répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores

Le volume poreux relatif des matériaux bruts est tracé sur la Figure V-7.

Les deux formulations à partir de CBE ont une distribution assez proche. Celle-ci est plutôt bimodale, avec un premier pic assez large (entre 0,4 et 2 nm) et un second autour de 40 nm. Pour rappel, la distribution du volume poreux de la CBE brute est présentée dans le chapitre IV, sur la Figure IV-9. La CBE présentait également un pic autour de 40 nm, correspondant aux mésopores du matériau. Les micropores (<2 nm) sont donc dus à l'ajout de CA.

Le mélange Sable/CA présente un profil très différent des deux autres matériaux, avec un pic fin et de haute intensité centré autour de 1 nm. Quelques pores ont également un diamètre autour de 20 nm. Tous les pores présents sont apportés par le CA car le sable n'est pas poreux.

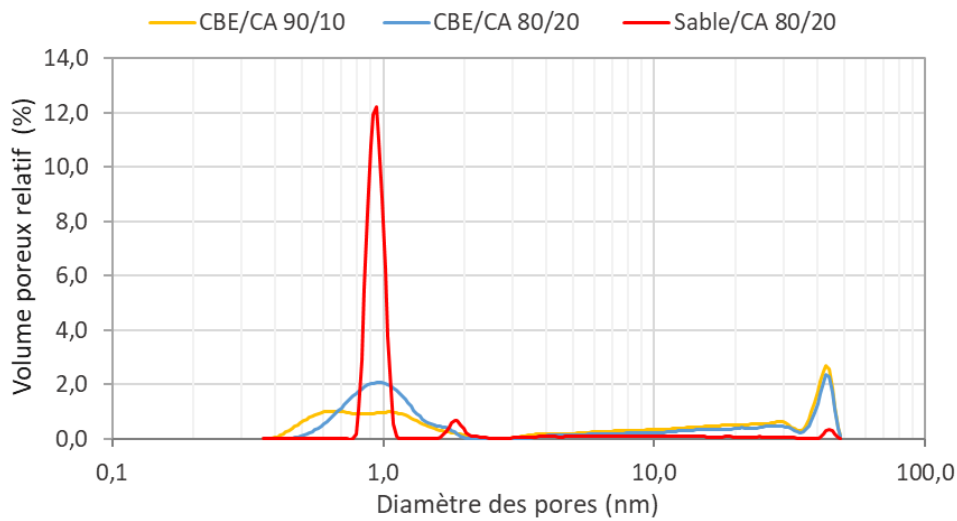


FIGURE V-7 : EVOLUTION DU VOLUME POREUX RELATIF EN FONCTION DU DIAMETRE DES PORES POUR LES MATERIAUX BRUTS

(3) Volumes méso et microporeux et surface spécifique

D'après le fournisseur, le CA a une surface spécifique de 1200 m<sup>2</sup>/g. Les volumes micro et mésoporeux des matériaux et mélanges bruts sont donnés dans le Tableau V-7. La porosité du sable seul et du charbon actif seul n'a pas été mesurée.

TABLEAU V-7 : VOLUMES POREUX ET SURFACE SPECIFIQUE DES MATERIAUX BRUTS

	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Estimation surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
CBE	0,000	0,040	7
Sable / CA - 80/20	0,095	0,012	245
CBE / CA - 80/20	0,082	0,057	215
CBE / CA - 90/10	0,048	0,058	130

Les mélanges à partir de CBE contiennent un volume microporeux qui est proportionnel à la quantité de CA ajouté, avec respectivement deux fois moins de volume microporeux pour CBE/CA 90/10 que CBE/CA 80/20. Le volume mésoporeux est identique pour les deux mélanges. La CBE permet donc un apport de mésoporosité mais pas de microporosité. C'est donc le CA seul qui permet d'avoir des micropores.

Le mélange sable/CA a un volume mésoporeux cinq fois plus faible environ que les mélanges CBE/CA. Le volume microporeux des deux mélanges avec 20 %m de CA est proche, 0,082 cm<sup>3</sup>/g pour CBE/CA et 0,095 cm<sup>3</sup>/g pour Sable/CA (voir Tableau V-7).

Concernant les surfaces spécifiques, c'est le mélange à partir de Sable qui possède la plus élevée, égale à 245 m<sup>2</sup>/g, suivie de CBE/CA 80/20 avec 215 m<sup>2</sup>/g. CBE/CA 90/10 a une surface spécifique près de deux fois plus faible (130 m<sup>2</sup>/g). Cette surface spécifique est donc proportionnelle au volume microporeux des matériaux. La formulation sable/CA est plus poreuse que BCH\_B étudié dans le chapitre IV mais bien moins que BCH\_A (pour rappel respectivement 210 et 919 m<sup>2</sup>/g).



Il faut noter que les mesures de volume poreux et de surface spécifique se font par adsorption d'azote à 77 K. C'est donc par calcul qu'est obtenu le volume poreux. Une incertitude d'environ 10 % est alors liée à cette mesure.

c) Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle sous air

Les mélanges bruts sont caractérisés par ATG-ACD sous air. Les pertes de masse et flux d'énergie sont tracés sur la Figure V-8. La teneur en MO dans les mélanges peut être estimée avec cette analyse. Ces thermogrammes seront également utiles lors de leur comparaison avec les thermogrammes des matériaux usagés.

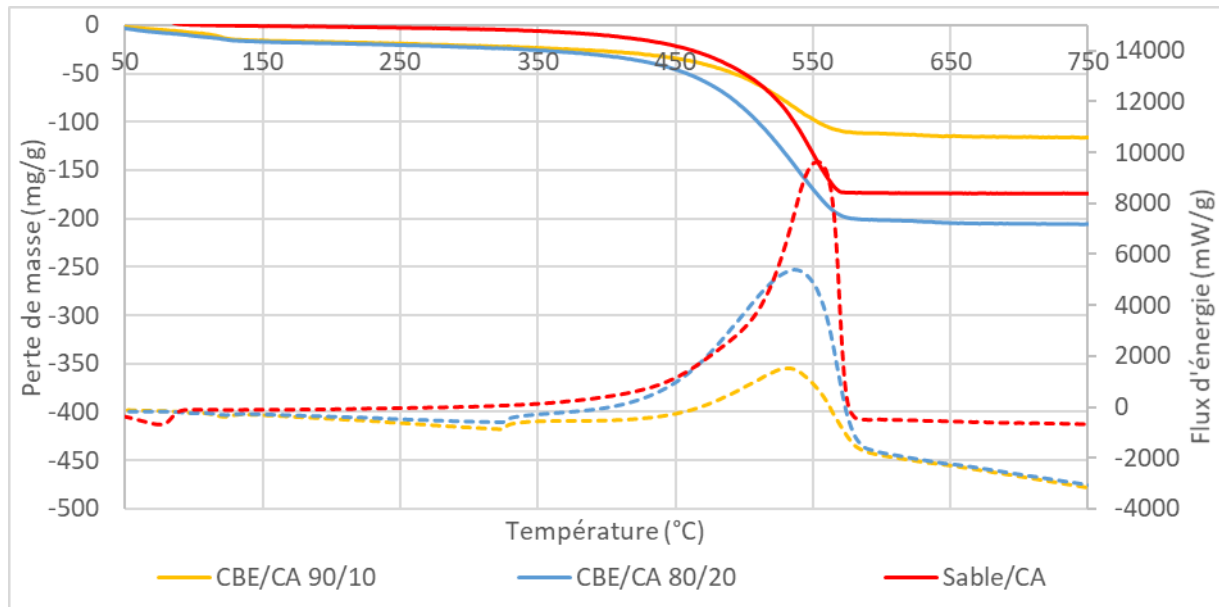


FIGURE V-8 : ATG-ACD DE CBE/CA 90/10, CBE/CA 80/20 ET SABLE/CA BRUTS. TRAIT PLEIN : PERTE DE MASSE ; TIRET : FLUX D'ÉNERGIE

Pour les trois matériaux, une perte de masse a lieu entre 350 et 570°C environ. Elle s'accompagne d'un flux exothermique. Ces phénomènes correspondent à la combustion de la MO du CA. En effet, le thermogramme de la CBE brute ne présentait aucune perte de masse ni phénomène thermique. Par ailleurs, le sable est également un matériau qui ne contient pas de MO. Sur cette plage de température, le mélange CBE/CA 90/10 perd environ 9 % de masse alors que le mélange 80/20 a une perte de masse de 18 % en moyenne (voir Tableau V-8). La teneur en MO mesurée du mélange sable/CA est de 17 % avec la perte de masse en ATG.

TABLEAU V-8 : RECAPITULATIF DES PERTES DE MASSE ET ENERGIES EN ATG-ACD POUR LES MATERIAUX BRUTS

	Perte de masse MO (mg/g)	$\Delta H_{\text{combMO}}$ (kJ/g <sub>MO</sub> )
<b>CBE/CA 80/20</b>	185 ± 16	23,8 ± 0,4
<b>CBE/CA 90/10</b>	89 ± 4	23,8 ± 0,4
<b>Sable/CA 80/20</b>	170 ± 1	23,7 ± 0,3

Concernant les énergies massiques de combustion de la MO, elles sont identiques pour les trois mélanges (voir Tableau V-8), bien que la forme des pics exothermiques ne soit pas la même pour le mélange avec le sable que ceux avec les CBE. La MO brûlée sous air provient du CA pour tous les mélanges car le sable et la CBE n'en contiennent pas. Il n'est donc pas étonnant de trouver des énergies de combustion similaires. La différence de forme du pic exothermique pourrait n'être qu'un biais de mesure. Elle pourrait s'expliquer par la différence d'accessibilité de la MO dans le matériau. Par ailleurs, le sable et la CBE ont des capacités thermiques différentes. Celle du sable est d'environ 835 J/K/kg. Elle est plus compliquée à déterminer pour la CBE qui est composée de 30 % de silice mais également de 23 % d'oxyde de calcium, de 16 % de  $P_2O_5$  et 10 % d' $Al_2O_3$ . La capacité thermique de CBE est donc plus faible que celle du sable. Ce matériau va donc moins stocker la chaleur et pourra donc la diffuser plus rapidement jusqu'au CA. Si la rampe de température avait été plus faible (5 K/min), cette différence aurait été probablement plus faible.

## 2. Tests d'épuration

Après leur caractérisation, les capacités d'adsorption des mélanges à partir de CA sont testées avec un biogaz réel dans un réacteur de taille supérieure à celui utilisé dans la partie V.A ; 250 cm<sup>3</sup> contre 9 cm<sup>3</sup>. La durée de ces essais est d'environ une semaine. L'objectif est de voir si les tendances observées lors des tests à petite échelle se confirment lors d'essais avec un biogaz réel, avec une composition bien plus complexe.

### a) Conditions expérimentales

Le biogaz utilisé pour les essais est un biogaz réel d'ISDND et connaît des fluctuations en fonction du temps, comme cela peut être observé sur la Figure V-9. En effet, en temps normal la concentration en  $H_2S$  en entrée de réacteur est d'environ 1500 ppm<sub>v</sub> mais il arrive qu'il y ait des pics de quelques heures durant lesquels la concentration monte jusqu'à plus de 5000 ppm<sub>v</sub>, du fait de la gestion du réseau. Ces fluctuations ont une influence sur la quantité d' $H_2S$  capté par le matériau et il est donc important de les prendre en compte.

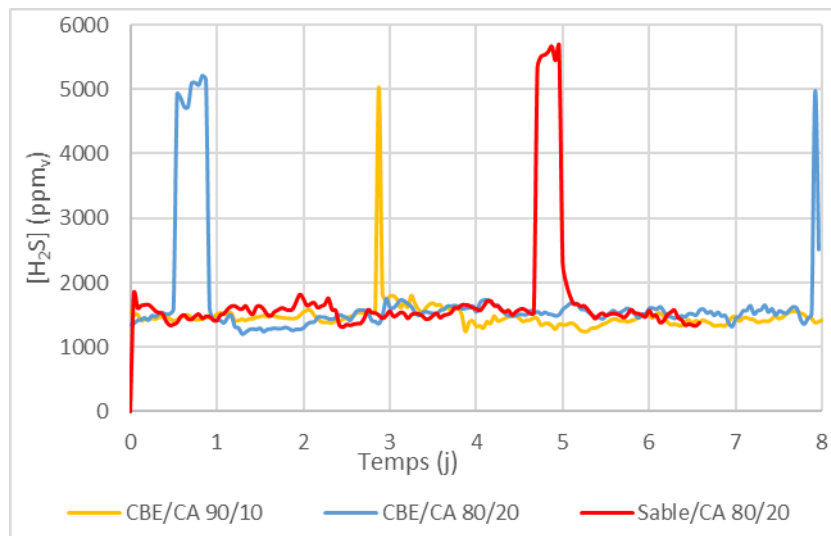


FIGURE V-9 : CONCENTRATION D' $H_2S$  EN ENTREE DE REACTEUR POUR LES ESSAIS DU PEX3

Trois essais d'adsorption ont été effectués dans le cadre du PEX3. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau V-9. La masse de matériau dans le réacteur diffère fortement d'un essai à l'autre. En effet, la densité du sable est de l'ordre de 2,65 alors qu'elle est de 0,9 pour CBE. De ce fait, la masse de CA présente dans le réacteur pour chaque essai est différente : respectivement 11,4, 21,9 et 44,9 g pour les essais L1, L2 et L3. Le débit a été fixé à 1 L/min environ.

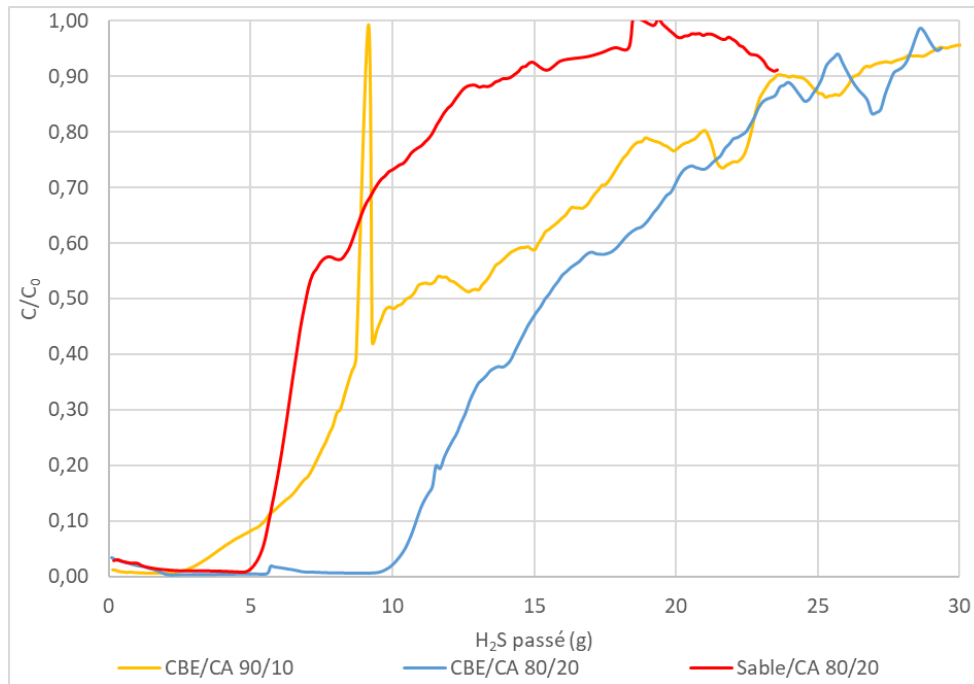
**TABLEAU V-9 : RECAPITULATIF DES ESSAIS EFFECTUES LORS DU PEX3**

Composition (% massique)	Durée (j)	Débit moyen (L/min)	[H <sub>2</sub> S] entrée (ppm <sub>v</sub> )	Température (°C)	Masse matériau sec (g)
CBE/CA 90/10	10	0,97	1445 ± 255	20,1 ± 1,1	114,2
CBE/CA 80/20	8	1,03	1680 ± 780	21,0 ± 1,7	109,7
Sable/CA 80/20	7	0,95	1715 ± 825	21,0 ± 1,4	224,3

*b) Résultats d'adsorption*

Sur la Figure V-10, pour les trois mélanges étudiés, l'évolution de la courbe de  $C/C_0$  en fonction de la quantité totale d'H<sub>2</sub>S passé dans la colonne est observée. Les résultats des tests d'épuration sont résumés dans le Tableau V-10.

Durant les premiers instants, la totalité du polluant est capté par l'adsorbant, quel qu'il soit. Le matériau pour lequel de l'H<sub>2</sub>S est observé en premier en sortie de réacteur est le mélange CBE/CA 90/10, pour environ 2 g d'H<sub>2</sub>S passé. C'est le cas ensuite pour le mélange sable/CA, au bout de 5 g d'H<sub>2</sub>S passé. Enfin, le matériau qui retient la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant le plus longtemps est le mélange CBE/CA 80/20 avec une percée observée après 10 g d'H<sub>2</sub>S passé. L'inclinaison de la courbe de percée n'est pas non plus la même pour tous les matériaux avec une forte pente pour le mélange avec le sable. Ce mélange atteint alors plus rapidement une saturation totale. Un pic est également observé pour la courbe CBE/CA 90/10 au bout d'environ 9 g d'H<sub>2</sub>S passé. Il correspond au pic de concentration d'H<sub>2</sub>S en entrée observable sur la Figure V-9. A ce moment-là, la quantité d'H<sub>2</sub>S en entrée est trop importante pour que le matériau puisse capter la même fraction d'H<sub>2</sub>S que lorsque la concentration en entrée de 1500 ppm<sub>v</sub>.

FIGURE V-10 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE

La Figure V-11 représente la quantité d'H<sub>2</sub>S capté en fonction de la quantité d'H<sub>2</sub>S passé. En comparant les courbes de CBE/CA 80/20 et Sable/CA 80/20, c'est-à-dire les deux mélanges contenant la même teneur de CA, il apparaît que le mélange avec la CBE se détache du second à partir de 5 g d'H<sub>2</sub>S passé environ. En effet, à partir de ce moment-là, la courbe de sable/CA atteint un palier et ne retient presque plus d'H<sub>2</sub>S. D'autre part, le mélange CBE/CA 80/20 continue à adsorber de l'H<sub>2</sub>S et le palier ne semble pas encore être tout à fait atteint en fin d'essai (30 g d'H<sub>2</sub>S passé). **Ce graphe montre donc l'effet synergique de la CBE avec le CA. En effet, pour un même pourcentage de CA (20 %), les mélanges avec de la CBE sont capables de capter bien plus d'H<sub>2</sub>S.**

Par ailleurs, il apparaît que la courbe de CBE/CA 90/10 se détache rapidement des deux autres. L'ajout de 10 % supplémentaire de CA semble avoir un effet fortement positif au mélange, bien que la quantité d'H<sub>2</sub>S capté au bout de 30 g d'H<sub>2</sub>S passé ne soit pas deux fois plus importante avec CBE/CA 80/20 qu'avec CBE/CA 90/10. Comme cela avait été observé pour les essais avec un biogaz synthétique, nous pouvons supposer que les capacités épuratoires du mélange ne sont pas directement liées à la quantité de CA.

Concernant les formulations à partir de matériaux alternatifs et de CA, Florent *et al.* ont montré que le passage de 10 à 30 % de CA dans des mélanges à base de boues d'épuration pyrolysées à 800°C n'améliore pas plus la capacité d'adsorption alors que l'ajout de 10 % de CA augmentait de 300 % la quantité de soufre retenu [75].

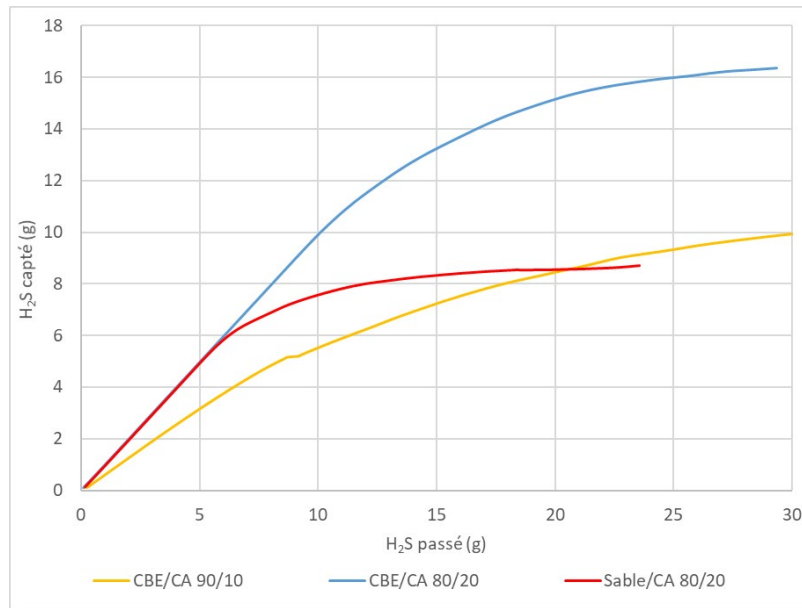


FIGURE V-11 : QUANTITE D'H<sub>2</sub>S CAPTE EN FONCTION DE LA QUANTITE D'H<sub>2</sub>S PASSE

Les performances épuratoires des trois matériaux sont résumées dans le Tableau V-10. Le temps au bout duquel le rapport  $C/C_0$  est de 0,1 ainsi que la quantité d'H<sub>2</sub>S passé pour arriver à cette valeur y sont indiquées. La valeur temporelle ne peut pas vraiment être comparée car les conditions d'entrée étaient différentes pour les essais. La percée atteint 10 % pour les mélanges CBE/CA 90/10 et sable/CA 80/20 lorsque pratiquement la même quantité d'H<sub>2</sub>S est passée dans la colonne (5,6 g environ). C'est en effet à peu près l'endroit où les courbes se croisent sur la Figure V-10, bien qu'elles aient des formes très différentes.

Les capacités d'adsorption massiques et volumiques pour une même quantité d'H<sub>2</sub>S passé (23 g) sont également présentées (Tableau V-10). Le matériau avec la plus faible capacité d'adsorption massique est le mélange sable/CA, avec seulement  $39 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ , ce qui est deux fois plus faible que pour CBE/CA 90/10 et 4,5 fois que CBE/CA 80/20. Cependant, quand les capacités d'adsorption volumiques sont comparées, la différence est bien moins importante. Ces capacités d'adsorption volumiques pour 23 g d'H<sub>2</sub>S passé sont pratiquement les mêmes pour Sable/CA 80/20 et CBE/CA 90/10 respectivement égales à 34 et  $36 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ . Cette observation s'explique par la densité bien plus élevée de sable/CA par rapport aux deux autres mélanges.

Comme indiqué précédemment, les masses de CA varient fortement d'un essai à l'autre. La quantité d'H<sub>2</sub>S retenu peut alors être rapportée à la masse de CA pour comparer les performances des mélanges. Cette grandeur varie ainsi de  $0,19 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{CA}}$  pour le mélange Sable/CA à  $0,80 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{CA}}$  pour CBE/CA 90/10. La synergie du charbon actif avec les cendres de boues d'épuration semble donc bien réelle.

TABLEAU V-10 : SYNTHÈSE DES ESSAIS DU PEX3

	CBE/CA - 90/10	CBE/CA - 80/20	Sable/CA - 80/20
Total H <sub>2</sub> S passé (g)	30,3	29,2	23,6
Total H <sub>2</sub> S retenu (g)	10,0	16,4	8,7
H <sub>2</sub> S <sub>retenu</sub> /H <sub>2</sub> S <sub>passé</sub> (g/g)	0,33	0,56	0,37
Temps percée 10 % (h)	44	64	42
H <sub>2</sub> S <sub>passé</sub> percée à 10 % (g)	5,6	10,9	5,7
Capacité d'adsorption massique (mg <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /g <sub>MS</sub> )	87	186	39
Capacité d'adsorption massique (mg <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /g <sub>MS</sub> ) pour H <sub>2</sub> S <sub>passé</sub> =23 g	80	180	39
Capacité d'adsorption volumique (mg <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /cm <sup>3</sup> ) pour H <sub>2</sub> S <sub>passé</sub> =23 g	36	63	34
Capacité d'adsorption par gramme de CA (g <sub>H<sub>2</sub>S</sub> /g <sub>CA</sub> ) pour H <sub>2</sub> S <sub>passé</sub> =23 g	0,80	0,72	0,19

### 3. Caractérisation des matériaux usagés et compréhension des mécanismes

Après les tests d'adsorption, les matériaux sont caractérisés afin de comprendre les mécanismes d'adsorption et de les comparer à ceux des matériaux bruts.

#### a) pH et humidité des matériaux après adsorption

Le pH et l'humidité des matériaux ont été mesurés après adsorption. Les résultats sont consignés dans le Tableau V-11.

Tous les matériaux sont plus secs après adsorption. Toutefois l'humidité reste supérieure à 10 % pour les trois matériaux, ce qui laisse penser que la teneur en eau n'était pas ici un facteur limitant pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S. Le mélange sable/CA 80/20 s'assèche moins que les deux autres matériaux, son taux d'humidité initial étant de 15 %. Cela peut être lié au fait que la masse de mélange pour l'essai L3 était bien plus importante et qu'en conséquence la masse d'eau dans la colonne l'était également (34 g d'eau en début d'essai pour Sable/CA contre 23 g pour CBE/CA 80/20).

D'autre part, le pH diminue également pour tous les mélanges. Alors que le pH des mélanges à partir de CBE semble se stabiliser autour de 8 après adsorption, celui du mélange sable/CA descend à 2,7. Le matériau devient donc fortement acide, ce qui est sûrement un facteur limitant dans la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S. Pour rappel la dissociation de l'H<sub>2</sub>S en ion HS<sup>-</sup> s'effectue lorsque le pH se situe entre 7,2 et 12,9. La baisse brutale du pH pour le mélange Sable/CA rappelle l'acidification subie par les biochars lors du chapitre IV. En effet, le pH de BCH\_A après adsorption était de 2,1.

**La présence de CBE dans les mélanges permet donc de stabiliser le pH sur une plage basique, adéquate pour l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S.**

TABLEAU V-11: CARACTERISATION DES MATERIAUX APRES ADSORPTION

Essai	Matériau	Humidité usagé	pH brut	pH usagé
L1	CBE/CA 90/10	12,5 %	10,4	8,1
L2	CBE/CA 80/20	15 %	9,8	8,0
L3	Sable/CA 80/20	12 %	10,2	2,7

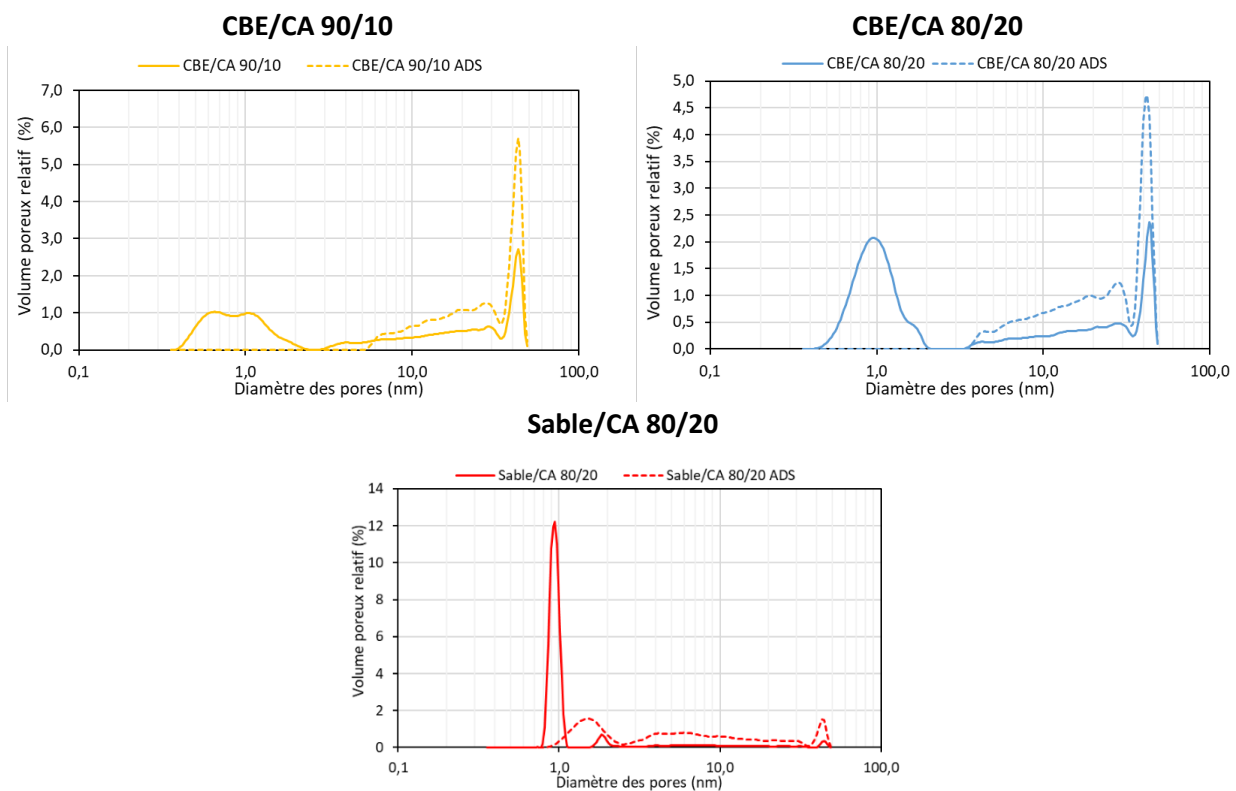
## b) Porosité

## (1) Evolution des volumes poreux relatifs

Les volumes poreux relatifs des mélanges avant et après adsorption sont tracés sur la Figure V-12. Alors que la distribution était bimodale pour les matériaux à partir de CBE bruts, le pic autour de 1 nm disparaît pour les adsorbants usagés. La fraction volumique relative des autres pores augmente donc en conséquence.

La disparition du pic autour de 1 nm est encore plus marquée pour le mélange sable/CA. Un pic d'amplitude bien plus faible apparaît, avec un diamètre légèrement supérieur à 1 nm.

Lors de l'adsorption, pour les trois mélanges, les micropores ont donc été pratiquement totalement remplis et il ne reste que des mésopores. Il faut préciser que les volumes poreux représentés sur la Figure V-12 sont des volumes relatifs. L'augmentation observée des volumes mésoporeux s'explique donc par la diminution des volumes microporeux.



**FIGURE V-12 : EVOLUTION DES VOLUMES POREUX EN FONCTION DU DIAMETRE DES PORES POUR LES MELANGES DU PEX3 AVANT (TRAITS PLEINS) ET APRES ADSORPTION (TIRETS)**

## (2) Evolution des volumes micro- et mésoporeux

L'évolution des volumes mésoporeux des matériaux bruts et après adsorption est représentée sur la Figure V-13. Une diminution du volume mésoporeux a lieu pour les trois mélanges mais est bien plus marquée pour les mélanges à partir de CBE. Il semble en effet qu'avec ces matériaux, l'adsorption de l' $H_2S$  implique les mésopores. Toutefois le volume mésoporeux du mélange sable/CA reste inférieur à ceux des deux autres mélanges après adsorption. Il faut noter que les volumes mésoporeux relatifs pour les mélanges à partir de CBE sont plus élevés après adsorption sur la Figure V-12. Cela s'explique par une importante diminution du volume microporeux.

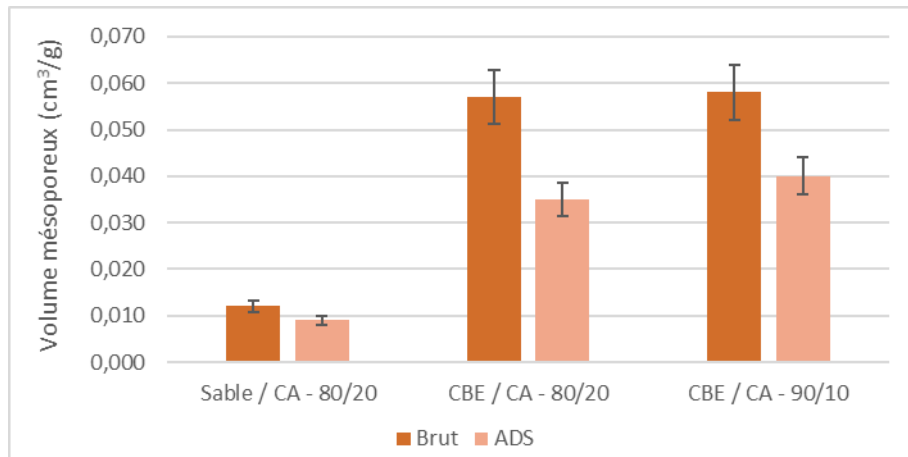


FIGURE V-13 : ÉVOLUTION DU VOLUME MESOPOREUX AVANT ET APRES ADSORPTION POUR LES MATERIAUX DU PEX3

En ce qui concerne le volume microporeux (représenté sur la Figure V-14), il est pratiquement nul après adsorption pour les trois mélanges, qu'importe sa valeur initiale. Lors des essais avec les RTT bruts, le volume microporeux des matériaux usagés était également nul (cf. chapitre IV.C).

**La percée de l'H<sub>2</sub>S est donc probablement liée à la saturation des micropores.** Il faut noter que la perte de volume poreux n'est pas proportionnelle à la quantité d'H<sub>2</sub>S capté (en g) car le mélange sable/CA perd 0,090 cm<sup>3</sup>/g de volume microporeux en ayant adsorbé 8 g d'H<sub>2</sub>S et que le mélange CBE/CA 90/10 en a adsorbé à peu près la même quantité mais que son volume microporeux n'a diminué que de 0,048 cm<sup>3</sup>/g. Même en additionnant le volume mésoporeux perdu, la différence de volume poreux total est inférieure pour les mélanges à partir de CBE que celui à partir de sable. La physisorption n'est donc pas la seule explication à l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S sur les matériaux formulés des mélanges CBE/CA.

Florent *et al.* ont également observé une importante diminution de volume microporeux après adsorption par des mélanges pyrolysés composés de boues d'épuration et de CA [75]. Les auteurs indiquent que l'adsorption s'arrête lorsque tous les pores sont remplis par le soufre.

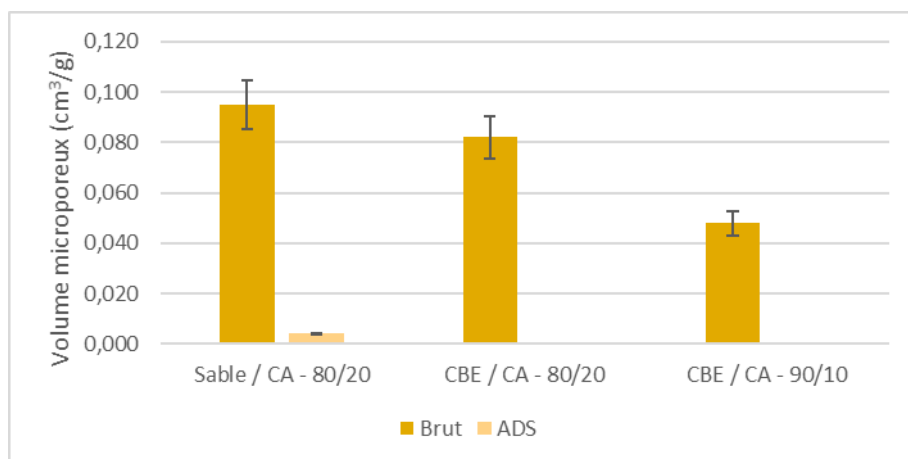


FIGURE V-14 : ÉVOLUTION DU VOLUME MICROPOREUX AVANT ET APRES ADSORPTION



## c) Analyses thermiques

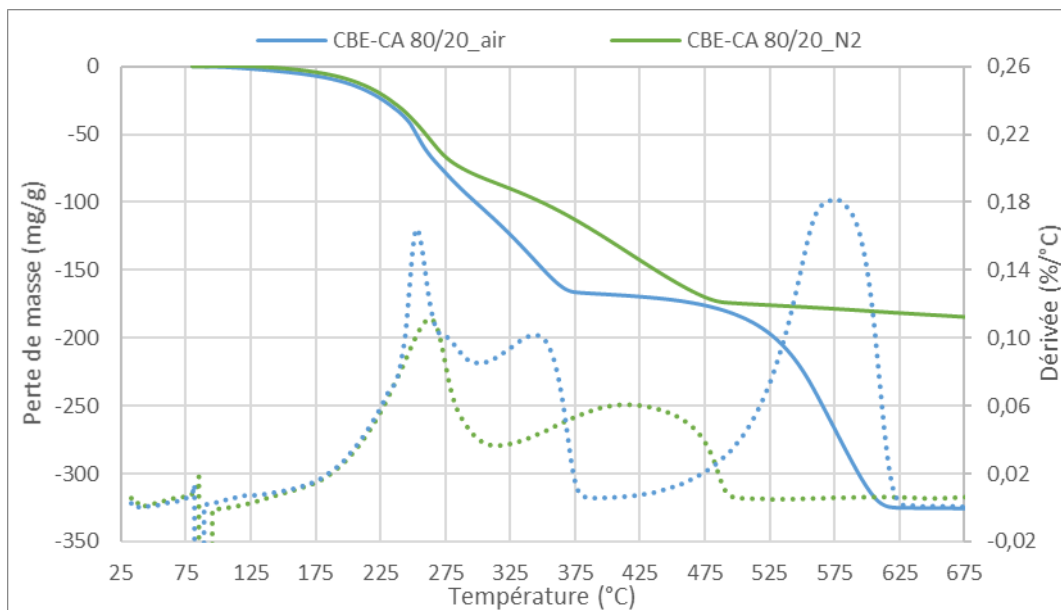
## (1) ATG sous air et sous azote – Etude des courbes de DTG

Dans cette partie, seules les formulations CBE/CA 80/20 et Sable/CA 80/20 sont étudiées. Lorsque dans la suite du paragraphe, CBE/CA sera évoqué et cela correspondra donc à CBE/CA 80/20. Il en est de même pour Sable/CA, afin d'alléger l'écriture.

Les pertes de masses et la dérivée associée pour les formulations CBE/CA et Sable/CA après adsorption sont tracées respectivement sur la Figure V-15 et la Figure V-16, lors d'analyses sous air et sous azote. Ces thermogrammes contiennent de nombreuses informations et ils seront donc décrits étape par étape.

Dans un premier temps, le mélange CBE/CA va être étudié. Sur la plage de température liée au soufre (150-450°C environ), les deux analyses montrent des résultats très différents. Pour l'ATG sous air, le soufre liquide peut se vaporiser dès 120°C puis l'oxydation du soufre natif peut avoir lieu à partir de 220°C. Le premier pic de DTG a lieu à 250°C et un second à 350°C. L'origine de ces deux pics sera étudiée par la suite, notamment via une ATG-ACD et une ATG-IR. La MO est ensuite oxydée à partir de 450°C jusqu'à 625°C. La plage de température est alors décalée par rapport à celle sur laquelle avait lieu l'oxydation de la MO pour le matériau brut (350-570°C). Le phénomène de vulcanisation présenté dans le chapitre III pour expliquer la transformation de la MO lors de l'analyse thermique a été moins marqué ici. Cela pourrait s'expliquer par la nature de la MO du CA, qui provient ici d'une pyrolyse à une température assez élevée alors que dans l'exemple présenté du chapitre III, la MO était constituée d'imbrûlés.

Sous azote, deux pics de DTG sont cette fois identifiés, entre 175 et 300°C puis entre 300 et 500°C. Il a été vu dans le chapitre III que le soufre élémentaire pouvait être vaporisé lors de l'ATG sous N<sub>2</sub>.



**FIGURE V-15 : THERMOGRAMME CBE/CA 80/20 APRES ADSORPTION SOUS AIR ET SOUS AZOTE – TRAITS PLEINS : PERTES DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE MASSIQUE**

Le mélange Sable/CA est ensuite étudié (voir Figure V-16). Le soufre semble oxydé sous air entre 225 et 375°C ce qui est cohérent avec les observations du chapitre III. La combustion de la MO est ensuite observée à partir de 425°C et jusqu'à 640°C. La courbe DTG montre de nombreuses bosses, ce qui signifierait que plusieurs étapes de pertes de masse successives ont lieu. Or, pour le matériau brut, la perte de masse due à la combustion de la MO ne se faisait qu'en une seule étape.

Sous azote, la courbe DTG de sable/CA présente trois pics successifs de faible amplitude entre 200 et 275°C, entre 275 et 355°C puis entre 355 et 475°C. La perte de masse à 450°C est similaire à celle observée sous air ce qui signifie que la même quantité de soufre est oxydée.

Lors de l'étude des RTT après adsorption par ATG sous azote, la DTG de BCH\_A\_ads présentait également deux bosses, entre 150 et 250°C puis entre 250 et 500°C (voir chapitre IV).

Lors de l'analyse par ATG sous azote de matériaux formés de CA et de boues d'épurations pyrolysées, Sioukri *et al.* ont observé un premier pic de dérivée entre 180 et 300°C et un second entre 300 et 500°C [76]. Ils assignent le premier pic au départ du SO<sub>2</sub> provenant de la décomposition de l'acide sulfurique et le second pic à l'évaporation du soufre élémentaire. Le premier pic observé sous azote pour le mélange sable/CA sous azote pourrait donc être attribué à l'acide sulfurique et les deux autres au soufre natif, se trouvant probablement dans des pores de tailles différentes. En effet, Florent *et al.* affirment que la complexité des pics de dégagement du soufre sont dus à l'hétérogénéité de la taille des pores [3]. Ils indiquent également que l'acide sulfurique peut être retiré entre 150 et 250°C comme vu précédemment. Dans cette étude, l'ajout de CA entraîne une plus grande sélectivité pour la formation de soufre élémentaire lors de l'adsorption de l'H<sub>2</sub>S, par rapport à la formation de SO<sub>2</sub>. Cela est dû à la désactivation des oxydes métalliques réactifs.

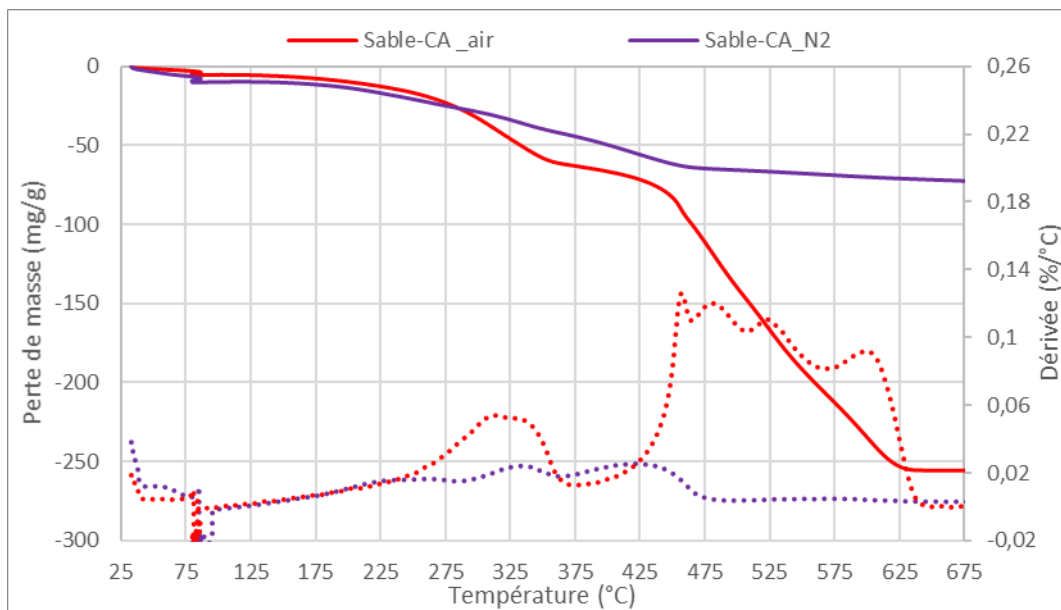


FIGURE V-16 : THERMOGRAMME SABLE/CA 80/20 APRES ADSORPTION SOUS AIR ET SOUS AZOTE – TRAITS PLEINS : PERTES DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE MASSIQUE

## (2) ATG-ACD – Etude des flux d'énergie sous air

Pour tenter de comprendre les réactions observées précédemment, les pertes de masse et les flux de chaleur obtenus lors d'une ATG-ACD sous air sont tracés sur la Figure V-17 pour les deux formulations étudiées ici. La forme des pics exothermiques d'oxydation du soufre est différente de celle observée avec les RTT bruts dans les chapitre III et IV. Le pic pour la formulation CBE/CA commence à 225°C et

se termine à 375°C et semble être la somme de trois pics différents. Pour Sable/CA, le pic exothermique d'oxydation du soufre commence à une température plus élevée et ne semble être composé que de deux pics.

La fusion du soufre n'est pas du tout observée pour sable/CA, avec une courbe d'ACD plate entre 110 et 120°C. Un phénomène endothermique de faible intensité est cependant observé sur cette plage de température pour le mélange CBE/CA. L'absence de ce phénomène endothermique pour sable/CA pourrait s'expliquer d'une part par le fait que la quantité de soufre élémentaire est trop faible pour que sa fusion soit observée. D'autre part, la microporosité du CA peut disperser le soufre élémentaire dans la matrice et donc rendre sa fusion difficilement observable.

Concernant le pic de combustion de MO, pour la formulation à partir de CBE, il est décalé par rapport à celui du matériau brut. Pour Sable/CA, le pic exothermique est très différent étant composé d'au moins deux pics distincts. Le premier commence dès 400°C. Il faut noter que la MO du mélange Sable/CA est la même que celle de CBE/CA car provenant du CA. Lors des tests d'adsorption, la matrice Sable/CA a donc évolué. Premièrement, des composés organiques, provenant du biogaz réel, ont pu être adsorbés et s'être lié à la MO présente. Ensuite, une réaction de vulcanisation peut avoir lieu entre du soufre natif et ces nouvelles molécules organiques (physi)sorbés sur le matériau. Cela entraîne une modification des chaînes carbonées qui s'associent pour obtenir des chaînes plus complexes.

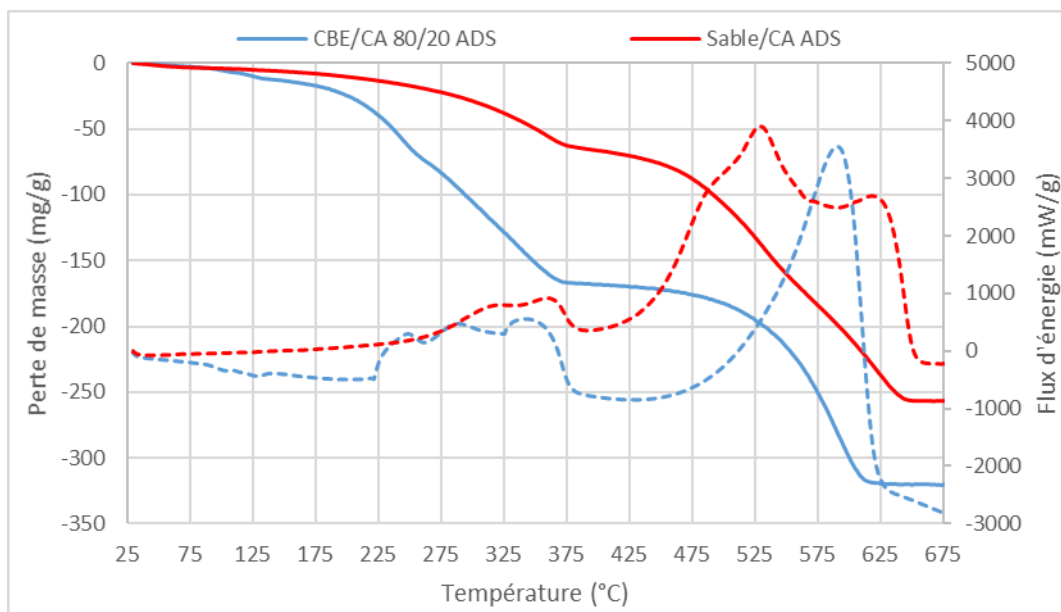


FIGURE V-17 : THERMOGRAMME CBE/CA 80/20 ET SABLE/CA 80/20 APRES ADSORPTION SOUS AIR ET SOUS AZOTE – TRAITÉS PLEINS : PERTES DE MASSE ; TIRETS : FLUX DE CHALEUR

### (3) ATG-IR – Etude des chemigrammes du SO<sub>2</sub>

Par la suite, CBE/CA et sable/CA sont analysés sous air par ATG-IR. Les pertes de masse ainsi que les chemigrammes du SO<sub>2</sub> pour CBE/CA et Sable/CA sont tracés sur la Figure V-18. Le chemigramme du SO<sub>2</sub> et la courbe de perte de masse de la CBE seule après l'adsorption du H<sub>2</sub>S ont également été ajoutés pour la comparaison.

L'allure des intensités massiques de SO<sub>2</sub> est clairement différente pour les trois matériaux : un pic étroit autour de 280°C pour CBE, une bosse relativement large entre 275 et 400°C pour Sable/CA et la somme des deux formes précédentes pour le mélange CBE/CA.

Il a été vu précédemment que le  $\text{SO}_2$  observé lors de l'analyse de la CBE provient de la combustion du soufre natif formé durant l'adsorption.

Pour Sable/CA, le dégagement plus tardif laisse penser qu'un phénomène différent entraîne cette émission de  $\text{SO}_2$ . Le pic sur le chemigramme du  $\text{SO}_2$  de Sable/CA se trouve sur la même plage de température que le pic de la courbe DTG. La perte de masse provient donc bien de l'émission de  $\text{SO}_2$ .

Il semblerait que le dégagement de  $\text{SO}_2$  se fasse en deux étapes pour CBE/CA, avec un premier pic proche de celui de la CBE seule et un second proche de celui de sable/CA. Le chemigramme du  $\text{SO}_2$  est alors en accord avec la courbe de DTG qui montrait deux pertes de masses successives pour l'échantillon CBE/CA 80/20, sur les mêmes plages de température.

Le  $\text{SO}_2$  pourrait donc provenir de deux phénomènes d'adsorption différents. Du soufre élémentaire est présent dans les matériaux où la chimisorption a eu lieu. Il est oxydé en  $\text{SO}_2$  à partir de  $220^\circ\text{C}$ . Pour le mélange CBE/CA, le premier pic de dégagement de  $\text{SO}_2$  est donc dû au soufre élémentaire. Concernant le second pic, deux hypothèses sont possibles : l'oxydation du soufre présent dans des pores de plus petite taille et donc moins accessibles ou le dégagement d'autres composés soufrés.

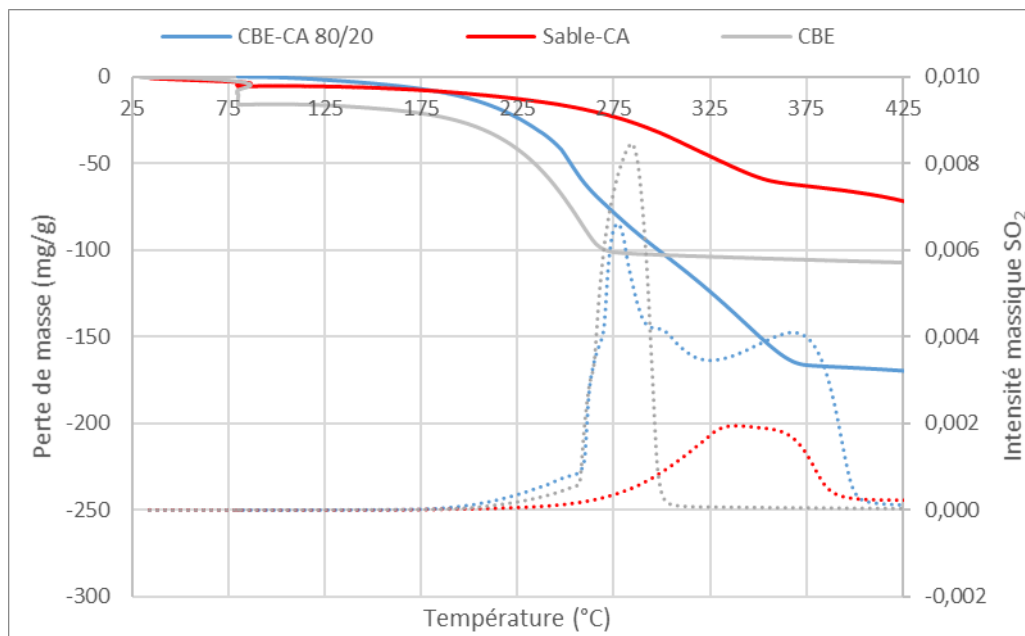


FIGURE V-18 : THERMOGRAMME CBE/CA 80/20, SABLE/CA 80/20 ET CBE APRES ADSORPTION – TRAITÉS PLEINS : PERTES DE MASSE ; POINTILLES : INTENSITÉ MASSIQUE  $\text{SO}_2$

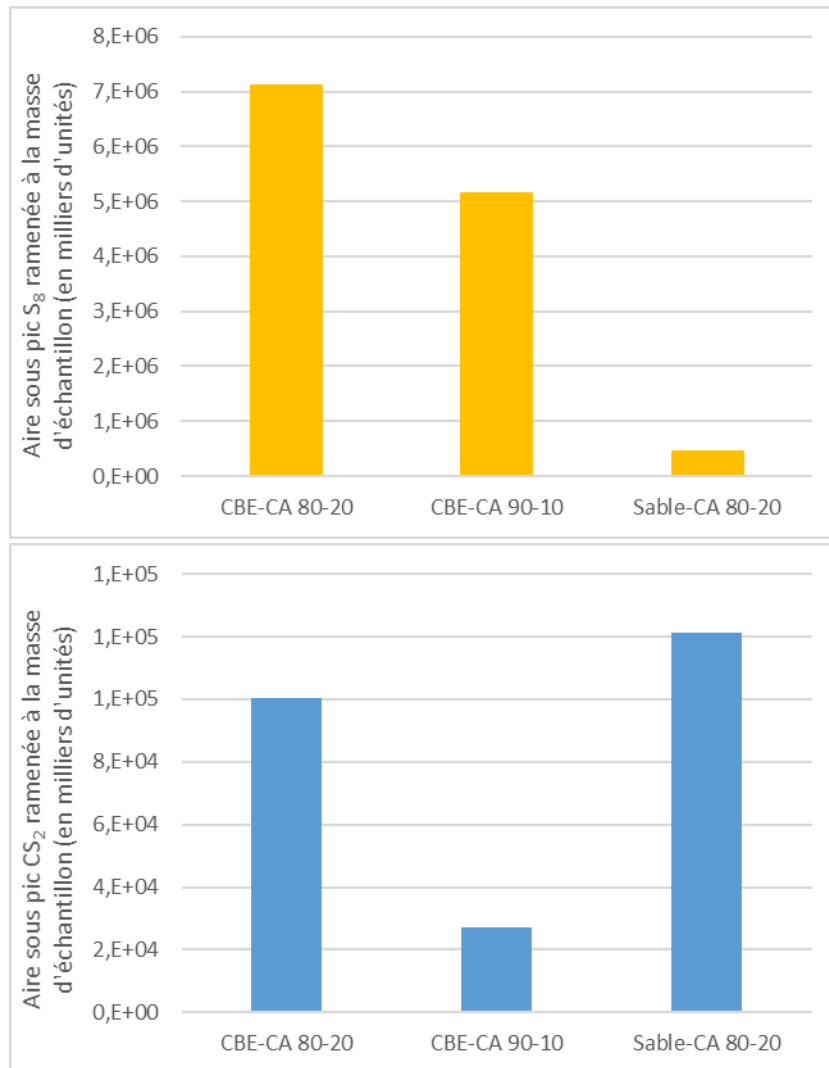
Dans leur article, Florent *et al.* ont travaillé sur des formulations à partir de boues d'épuration et de CA pyrolysés à différentes températures. Ils ont observé de faibles émissions de  $\text{SO}_2$  durant les tests d'adsorption, qui signifieraient que les matériaux peuvent oxyder l' $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{SO}_2$  sans le retenir [3]. Cela serait favorisé par la présence de pores de petite taille dans le charbon.

#### (4) Pyro GC-MS

Les teneurs en composés soufrés identifiés par pyro GC-MS à  $550^\circ\text{C}$  sont présentées sur la Figure V-19. Du soufre  $\text{S}_8$  est mesuré pour les trois matériaux mais semble être présent en plus faible quantité pour Sable/CA. La teneur en  $\text{S}_8$  de CBE/CA 90/10 n'est pas deux fois inférieure à celle de CBE/CA 80/20 bien qu'il y ait un rapport deux entre les capacités d'adsorption massiques. Cependant, la pyro GC-MS est une technique analytique semi-quantitative et les ordres de grandeurs étant conservés, ces valeurs ne sont pas aberrantes. Les quantités de soufre mesurées par pyro GC-MS et ramenées à la masse

d'échantillon pour les mélanges à partir de CBE et les CCB (cf. chapitre IV.C) sont également du même ordre de grandeur et donc ici également cohérentes avec les capacités d'adsorption mesurées. Au vu de ces résultats, il semble donc qu'il y ait peu de soufre sous la forme  $S_8$  pour le mélange Sable/CA.

Du  $CS_2$  est également présent lors de la pyrolyse des trois matériaux. Étonnamment, c'est pour le mélange à partir de sable que la teneur est la plus élevée, et est assez proche de la teneur mesurée avec BCH\_A lors du chapitre IV. Il semblerait donc que le CA présent dans les mélanges se comporte de façon assez similaire au biochar lors de sa pyrolyse en présence de soufre.



**FIGURE V-19 : TENEURS EN  $S_8$  ET  $CS_2$  PAR PYRO GC-MS POUR CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 ET SABLE/CA 80/20 APRES ADSORPTION**

Comme c'était le cas avec BCH\_A, en pyro GC-MS, de nombreux composés organiques tels que le toluène, l'éthylbenzène ou le xylène sont identifiés dans le matériau Sable/CA après adsorption (voir Figure V-20). Ils proviennent du biogaz d'ISDND. Ils sont également mesurés pour les mélanges à partir de CBE mais en quantités bien plus faibles.

Alors que Sable/CA est le matériau qui adsorbe le moins de soufre, c'est celui qui retient de nombreux autres composés, notamment organiques. Cette observation prouve que l'adsorption qu'exerce le CA est non sélective. Le fait que les composés organiques se retrouvent en plus faible quantité dans les mélanges à partir de CBE indique que ce composé rend l'adsorption sélective pour l' $H_2S$ .

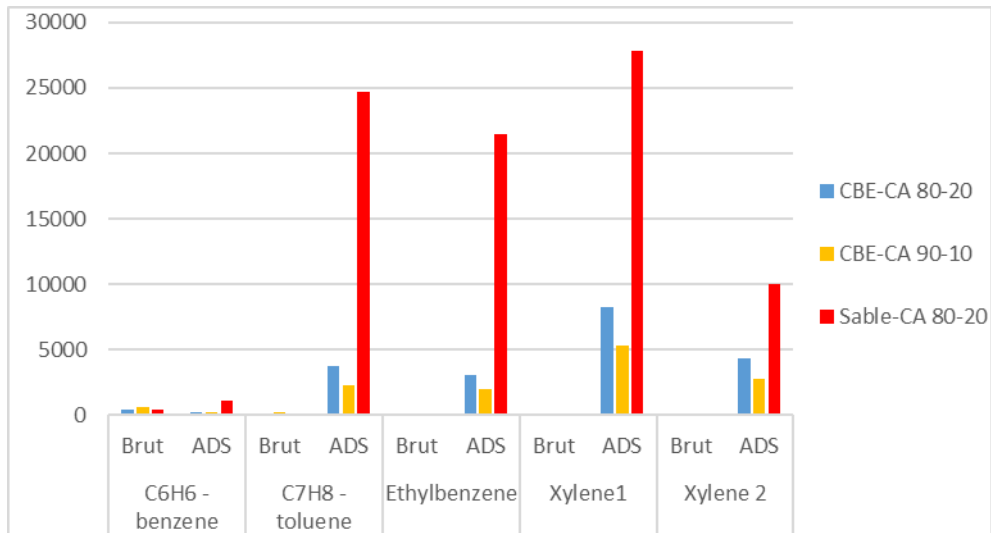


FIGURE V-20 : TENEURS EN COMPOSES ORGANIQUES PAR PYRO GC-MS POUR CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 ET SABLE/CA 80/20 AVANT ET APRES ADSORPTION

d) Utilisation de la spectroscopie Raman pour l'identification du soufre  $S_8$

Les matériaux formulés testés précédemment ont également été analysés par spectroscopie Raman, avant et après adsorption. La Figure V-21 montre les spectres Raman pour les 3 mélanges après adsorption et également celui du soufre natif seul. Aucun pic significatif correspondant au soufre natif n'est observé sur les matériaux bruts (voir annexe H). Après adsorption, trois pics principaux sont observés pour CBE/CA 80/20 ainsi que 90/10 à 152, 218, et 472  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent à des pics du soufre élémentaire. Les deux autres pics identifiés pour le soufre élémentaire étaient de plus faible amplitude. Aucun pic n'a été identifié pour le mélange sable/CA 80/20 après adsorption alors qu'il avait retenu 35  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ . En effet, comme il l'a été vu dans le chapitre IV, c'est la capacité d'adsorption volumique qui doit être prise en compte pour estimer si la teneur en soufre est inférieure à la limite de détection de l'appareil. Cependant, ces dernières sont pratiquement identiques pour CBE/CA 90/10 et Sable/CA avec respectivement 40 et 35  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ . Lors de la partie IV.C.7, pour CBE\_A sèche qui contenait 18  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ , les pics du soufre n'avaient pas été identifiés alors qu'ils étaient présents pour la CBE humidifiée à 20 % (Cads = 40  $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{cm}^3$ ). Il est alors étonnant que le spectre Raman du mélange Sable/CA ne présente pas les pics du soufre natif. La plupart du soufre retenu doit donc se trouver sous d'autres formes que  $S_8$ .

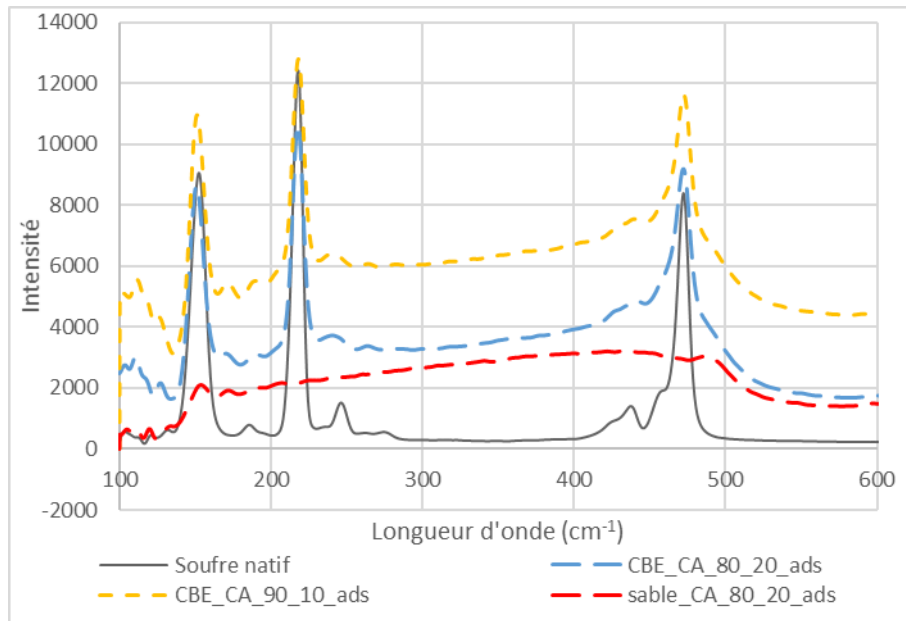


FIGURE V-21 : SPECTRES RAMAN DU SOUFRE NATIF, DE CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 ET SABLE/CA 80/20 APRES ADSORPTION

e) Bilan rétention du soufre

Les teneurs en soufre des matériaux après adsorption mesurées par trois techniques différentes (voir chapitre IV) sont présentées dans le Tableau V-12. L'utilisation de plusieurs méthodes permet d'écartier des valeurs qui se révéleraient aberrantes.

TABLEAU V-12 : TENEURS EN SOUFRE A PARTIR DE TROIS DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Matériau	Estimation avec bilan matière	Perte de masse ATG	S élémentaire (Analyse CHNS)
CBE/CA 90/10 ads	8,7 %	10,9 %	9,2 %
CBE/CA 80/20 ads	14,9 %	16,0 %	14,4 %
Sable/CA 80/20 ads	3,9 %	5,3 %	5,2 %

Les trois méthodes de calculs de la teneur en soufre sont concordantes pour les trois matériaux, avec toutefois un écart un peu plus important avec l'estimation par le bilan matière qui peut être dû aux difficultés de mesure du débit.

#### 4. Mécanismes d'adsorption avec les matériaux formulés

La caractérisation des matériaux avant et après adsorption donne des informations complémentaires sur les phénomènes d'adsorption qui ont lieu avec les RTT. La synthèse de la caractérisation des matériaux est présentée dans le Tableau V-13.

Une des premières différences entre les mélanges à partir de CBE et celui à partir du sable est l'évolution du pH. En effet, alors que tous les matériaux étaient basiques en début d'essai, la présence

de CBE permet de conserver un pH légèrement basique en fin d'essai, le mélange à partir de sable qui a un pH fortement acide. La CBE a donc un pouvoir tampon. Or la chimisorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  ne peut avoir lieu que si le pH se situe entre 7,2 et 12,9. Le CA non imprégné ne peut pas rester basique durant l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  ce qui est un facteur limitant car l' $\text{H}_2\text{S}$  ne se dissocie plus en  $\text{HS}^-$  et sa chimisorption est alors très réduite. Awe *et al.* avaient fait la même observation lors de leurs essais avec des formulations à partir de déchets de carbonates de calcium et de CA [68]. Ces déchets permettaient en effet de stabiliser le pH des mélanges sur une plage basique. Dans leur article, Florent *et al.* ont comparé le rapport  $\Delta\text{pH}/S_{\text{ads}}$  pour les différents mélanges, avec  $\Delta\text{pH}$  la différence entre le pH initial et le pH après adsorption et  $S_{\text{ads}}$  la capacité d'adsorption en % [75]. Selon les auteurs, plus ce rapport est élevé et plus l' $\text{H}_2\text{S}$  réagit avec la phase inorganique pour former des sulfates. Dans le cas des matériaux étudiés ici,  $\Delta\text{pH}/S_{\text{ads}}$  évolue de  $0,12\ \%^{-1}$  pour CBE/CA 80/20 à  $1,91\ \%^{-1}$  pour sable/CA 80/20. Sioukri *et al.* observent également une chute de pH plus marquée lors de la formation préférentielle de sulfates par rapport au soufre élémentaire [76].

Par ailleurs, l'ajout de CA à la CBE a changé les mécanismes d'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  par rapport à l'adsorption par une CBE seule. La principale différence se trouve au niveau de la porosité. Le CA a apporté de la microporosité au mélange, qui crée des sites réactionnels pour la rétention de l' $\text{H}_2\text{S}$  et se remplit au fur et à mesure de l'essai. Dans la littérature, les micropores ont été comparés à des nanoréacteurs pour la dissociation et l'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  [98]. Pour Sioukri *et al.*, la synergie entre le CA et les boues d'épuration a lieu grâce à la présence conjointe de pores de petite taille (autour de 1 nm) et de centres catalytiques [76]. Cela permet de retenir le soufre élémentaire formé, qui remplit progressivement tout le volume poreux. Cependant, le réseau poreux doit être suffisamment interconnecté pour que les pores soient facilement accessibles.

Une autre différence importante entre les matériaux formulés après adsorption est la présence ou non de soufre élémentaire. En ATG-ACD, la fusion du soufre élémentaire peut être observée pour les mélanges CBE/CA alors qu'aucun phénomène endothermique n'a lieu autour de  $115^\circ\text{C}$  pour Sable/CA. Avec cette technique analytique, le pic exothermique correspondant à l'oxydation du soufre a une forme différente pour le mélange CBE/CA que pour la CBE seule, ce qui indiquerait que le soufre n'est pas retenu de la même manière. Un pic exothermique avec une forme encore différente est observée pour sable/CA. Les émissions de  $\text{SO}_2$  lors de la chauffe des matériaux sous air sont également très différentes pour les deux types de formulations. De plus, peu de soufre élémentaire est observé en pyro GC-MS pour le mélange à partir de sable, contrairement à ceux contenant de la CBE. Enfin, aucun pic correspondant au soufre élémentaire n'est observé sur le spectre Raman du mélange sable/CA après adsorption alors qu'ils sont clairement visibles pour les mélanges à partir de CBE. Il semble donc que le soufre est majoritairement retenu sous forme de soufre élémentaire pour les formulations à partir de CBE alors que le mélange à partir de sable adsorbe l' $\text{H}_2\text{S}$  autrement.

Concernant les autres formes d'adsorption avec le mélange Sable/CA une fois le pH inférieur à 7,2, l' $\text{H}_2\text{S}$  peut être physisorbé dans la porosité apportée par le CA mais la cinétique de réaction est assez faible. De plus, des composés organiques volatils présents dans le biogaz sont en compétition avec l' $\text{H}_2\text{S}$  pour la physisorption dans les micropores. Ces composés ont en effet été observés par pyro GC-MS dans le matériau usagé. En fin d'essai, les micropores sont saturés et plus aucun composé ne peut être retenu.

En conclusion, en comparaison avec un CA seul, la CBE permet une sélectivité de la chimisorption vis-à-vis de la physisorption via son pouvoir tampon qui permet de rester dans la plage de pH de la dissociation de l' $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{HS}^-$ .



TABLEAU V-13 : SYNTHÈSE DES CARACTÉRISATIONS DES FORMULATIONS

Outil	CBE/CA	Sable/CA
<b>En lien avec le soufre</b>		
<b>ATG-ACD sous air</b>	Fusion du S <sub>8</sub> Dégagement du soufre en trois pics	Dégagement du soufre en deux pics
<b>ATG-ACD sous N<sub>2</sub></b>	Désorption de soufre en deux étapes	Désorption de soufre en une étape
<b>ATG-IR sous air et N<sub>2</sub></b>	Emission de SO <sub>2</sub> en deux étapes	Emission de SO <sub>2</sub> en une étape
<b>Pyro GC-MS</b>	Présence de S <sub>8</sub> ++ Présence de CS <sub>2</sub>	Faible présence de S <sub>8</sub> Présence de CS <sub>2</sub>
<b>Raman</b>	Pics du S <sub>8</sub>	Pas de pics liés au S <sub>8</sub> observés
<b>Autres caractérisations</b>		
<b>pH</b>	Reste basique	Devient acide
<b>Humidité</b>	Reste faiblement humide	Reste faiblement humide
<b>Porosité</b>	Absence de microporosité et diminution de la mésoporosité	Absence de microporosité et diminution de la mésoporosité

## 5. Conclusions

La campagne d'essai avec les matériaux formulés à partir de CBE a permis de tirer plusieurs conclusions.

Dans un premier temps, ces essais ont pu mettre en avant l'intérêt de formuler la CBE avec un CA. En effet, les performances épuratoires du matériau ont été fortement améliorées, même en n'ajoutant que 10 %m de CA. En effet, pour une quantité pratiquement identique d'H<sub>2</sub>S passé, les CBE seules humidifiées à 20 % retenaient entre 29 et 40 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>. La formulation CBE/CA 90/10 a une capacité d'adsorption massique deux fois plus importante et CBE/CA 80/20 près de cinq fois supérieure aux CBE brutes. De plus, ces formulations retiennent la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant dans le réacteur durant les premières heures d'essais, ce qui n'était pas le cas pour les CBE brutes. Cette caractéristique permettrait donc d'utiliser les mélanges CBE/CA comme adsorbants pour l'H<sub>2</sub>S à une échelle industrielle.

Un autre résultat important de cette campagne d'essai est le résultat mitigé du mélange Sable/CA. En effet, sa capacité d'adsorption massique finale est du même ordre de grandeur que les CBE seules ( $39 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{MS}}$ ), ce qui est bien inférieur aux capacités d'adsorption des formulations à partir de CBE et CA. Ce matériau capte toutefois la totalité de l' $\text{H}_2\text{S}$  entrant durant les premiers instants mais ne retient ensuite pratiquement plus de polluant. La formulation avec le sable a démontré que la bonne capacité d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  du mélange CBE/CA était bien due à une synergie des deux matériaux ayant des caractéristiques physico chimiques complémentaires pour l'adsorption, et non pas juste une amélioration de la capacité d'adsorption de CBE grâce à l'apport du CA.

# Conclusions et perspectives



## A. Conclusions

L'objectif de cette thèse était d'une part de trouver une voie de valorisation à un type de déchet (les résidus de traitement thermique – RTT) et par la même occasion épurer l' $\text{H}_2\text{S}$  du biogaz pour un coût réduit. Au-delà de ces objectifs appliqués, du point de vue scientifique, l'intérêt était de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption qui peuvent avoir lieu entre l' $\text{H}_2\text{S}$  et le matériau alternatif afin d'optimiser le procédé d'épuration.

Pour atteindre ces objectifs, un cheminement en plusieurs étapes a été mis au point, chacun résumé par un chapitre de la thèse. L'étude bibliographique (chapitre I) a permis de comprendre les enjeux de la filière du biogaz puis de référencer les RTT déjà utilisés pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$ . Une nouvelle méthode basée sur l'analyse thermique a été mise au point pour la caractérisation des adsorbants d' $\text{H}_2\text{S}$  lors du chapitre III. Le chapitre IV a mis en avant le potentiel de certains RTT pour l'adsorption de l' $\text{H}_2\text{S}$  du biogaz tout en tentant de comprendre la manière dont l' $\text{H}_2\text{S}$  était retenu. Enfin, l'amélioration des capacités épuratoires de certains RTT grâce à la formulation, à savoir le mélange de deux matériaux aux propriétés complémentaires, a été prouvée dans le chapitre V.

### 1. Outil analytique

Dans un premier temps, ce travail a permis de mettre au point une technique analytique pour l'estimation de la teneur en soufre de matériaux ayant adsorbé de l' $\text{H}_2\text{S}$  ainsi que pour donner des informations sur sa spéciation. L'utilité de l'ATG-ACD pour la détermination de la quantité de soufre élémentaire dans un matériau a été prouvée via des essais dosés sous air avec trois RTT. En effet, un pic endothermique autour de  $115^\circ\text{C}$  sans perte de masse est d'abord observé, correspondant à la fusion du soufre. Il est suivi d'une perte de masse débutant à  $180^\circ\text{C}$  accompagné d'un pic exothermique à partir de  $220^\circ\text{C}$  pour l'oxydation du soufre. Selon la porosité du matériau, les formes des courbes peuvent être différentes. Ces phénomènes thermiques sont une signature montrant la présence de soufre élémentaire. Le soufre a ainsi pu être quantifié via la perte de masse en ATG, l'enthalpie de fusion du soufre et également l'enthalpie d'oxydation du soufre en  $\text{SO}_x$ . Des essais complémentaires sous azote ont également été effectués. Ces résultats et ceux obtenus après des paliers à  $180$  à  $200^\circ\text{C}$  ont montré que le soufre élémentaire pouvait être retiré de la matrice solide sans être oxydé, par vaporisation.

Le phénomène de vulcanisation de la matière organique a également pu être observé lors de l'analyse thermique. En effet, en présence de soufre et lorsque la température augmente, les chaînes carbonées peuvent s'assembler et se lier via des ponts soufrés pour former des ensembles plus complexes.

### 2. Performances épuratoires

Des tests d'adsorption d' $\text{H}_2\text{S}$  avec trois types de RTT (des cendres de combustion de biomasse – CCB, des cendres de boues d'épuration – CBE et des biochars – BCH) ont été réalisés sur une ISDND afin de travailler avec un biogaz réel, contenant de l'oxygène et également de nombreuses impuretés. La comparaison de ces tests a permis de séparer les matériaux en deux groupes : ceux utilisables tels quels pour l'épuration de l' $\text{H}_2\text{S}$  et ceux qui avaient de trop mauvaises performances épuratoires utilisés seuls. Les CCB font partie de la première catégorie, avec une épuration totale de l' $\text{H}_2\text{S}$  en début d'essai puis une saturation progressive qui permet de capter en fin d'essai (soit au bout de 14 jours) entre 50 et 75 % de l' $\text{H}_2\text{S}$  entrant. Ces résultats rappellent ceux observés pour les mâchefers d'incinération des

déchets non dangereux étudiés par M. Fontseré [11] durant sa thèse au laboratoire DEEP. Au contraire, les BCH et les CBE n'ont retenu qu'une faible quantité d' $H_2S$  et, très rapidement, la presque totalité de l' $H_2S$  entrant est retrouvée en sortie. Cependant, les BCH et les CBE ont des caractéristiques physico-chimiques très différentes, que ce soit du point de vue de la densité, de la porosité ou de la composition élémentaire. L'influence de l'humidité du matériau a pu être mise en avant grâce à des essais effectués sur une CBE sèche et humidifiée à 20 ou 40%.

En ce qui concerne les capacités d'adsorption finales, CCB\_A a retenu environ  $170 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{MS}$ , BCH\_B  $70 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{MS}$  et CBE\_B  $60 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{MS}$ . La capacité d'adsorption la plus élevée a, en revanche, été obtenue pour BCH\_A avec près de  $250 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{MS}$ . Cependant, à cause de problèmes de débitmètres, le test de BCH\_A a été effectué dans des conditions différentes des autres essais (débit surement égal à  $2,5 \text{ L/min}$  au lieu de  $1 \text{ L/min}$ ). Néanmoins, ramené au volume de matériau, la capacité d'adsorption volumique de BCH\_A s'est avérée assez faible.

### 3. Mécanismes d'adsorption

Une fois les performances épuratoires de chaque RTT établies, afin de comprendre pourquoi et comment chacun retient ou non l' $H_2S$ , une caractérisation poussée des adsorbants a été effectuée.

L'évolution des caractéristiques physiques des matériaux et notamment de la porosité a indiqué que le volume microporeux après adsorption était pratiquement nul dans tous les cas. La microporosité est donc importante pour la rétention et le stockage de l' $H_2S$ . Ainsi, plus que la présence d'oxydes métalliques pouvant agir comme des catalyseurs pour l'oxydation d' $HS^-$ , l'absence de microporosité s'avère être un paramètre bloquant pour l'épuration d' $H_2S$  dans le biogaz. D'autre part, l'évolution du pH après adsorption a été très différente selon les matériaux, avec une forte acidification des BCH alors que les CCB et les CBE sont restées basiques. Les BCH n'ont en effet pas de pouvoir tampon. Or, un pH stabilisé autour de 8-9 favorise la dissociation de l' $H_2S$  en  $HS^-$  dans le film aqueux, première étape de sa chimisorption. Bien évidemment, ces réactions ne sont possibles qu'en présence d'eau dans le matériau et d'oxygène dans le gaz, composés caractéristiques d'un biogaz d'ISDND.

L'étude thermique des matériaux a de plus donné de nombreuses informations sur la spéciation du soufre retenu. En effet, du soufre élémentaire a été identifié pour tous les matériaux en pyro GC-MS et par ATG-ACD. La spectroscopie Raman a également mis en avant la présence de soufre élémentaire. Ces informations nous indiquent que de la chimisorption de l' $H_2S$  a lieu pour tous les RTT. Alors que c'est le seul moteur de la rétention de l' $H_2S$  avec les CCB et les CBE, la chimisorption ne peut avoir lieu qu'en début d'essai avec les BCH, tant que le pH est basique.

Par ailleurs des COV ont été identifiés dans BCH après le test d'adsorption par ATG-IR et pyro GC-MS, ce qui indique que de la physisorption non sélective a lieu en parallèle de l'adsorption de l' $H_2S$ .

### 4. Formulations de RTT

Des formulations à partir de RTT ont été mises au point dans l'objectif d'améliorer leurs capacités épuratoires. Les tests d'épurations sur les formulations à partir de CBE et de charbon actif (CA) ont montré que les CBE pouvaient être valorisées comme adsorbants car, en rajoutant seulement 20 %m de CA, elles peuvent retenir la totalité de l' $H_2S$  entrant pendant plusieurs jours. Jusqu'à  $150 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_{MS}$  ont alors pu être adsorbés.

Par ailleurs la campagne d'essais avec les formulations a permis de confirmer les mécanismes d'adsorption observés avec les RTT bruts. Sans microporosité (ici apportée par le CA), l'adsorbant est beaucoup moins efficace pour retenir le soufre chimisorbé. D'autre part, avec un matériau qui n'a pas de pouvoir tampon (le mélange à partir de sable et de CA), le pH en surface diminue trop rapidement et ne permet plus la dissociation de l' $H_2S$  dans le film aqueux.

## B. Perspectives

Afin de poursuivre le travail réalisé lors de cette thèse, plusieurs axes d'évolutions peuvent être proposés.

Dans l'objectif d'accélérer l'industrialisation de l'utilisation de RTT comme adsorbants pour  $H_2S$ , des essais à une échelle plus grande (réacteur de l'ordre de grandeur du mètre cube par exemple) pourront être mis en place. En effet, le passage de l'échelle laboratoire avec un biogaz synthétique et un réacteur de  $9\text{ cm}^3$  à l'échelle du pilote de  $250\text{ cm}^3$  alimenté par un biogaz réel a permis d'observer une nette amélioration des capacités épuratoires des formulations CBE/CA. Ainsi, l'échelle du « démonstrateur » permettrait de valider les résultats obtenus et de se focaliser sur des paramètres plus « procédés », notamment ceux liés à la prise en masse due à la polymérisation du soufre. Ce phénomène n'a pas été réellement observé lors de nos essais car ils n'ont jamais duré assez longtemps.

Seuls deux BCH ont été étudiés dans cette thèse dont un activé. Or, il a été vu dans la littérature qu'il existe une grande variété dans la famille des BCH en fonction du traitement thermique et du matériau précurseur. Il faudrait certainement tester d'autres types de BCH pour comprendre l'effet de l'activation sur l'adsorption de l' $H_2S$ . Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier plus en détail les COV retenus par physisorption, notamment les composés organiques volatils du silicium, également appelés siloxanes. En effet, ces polluants sont problématiques lors de la valorisation du biogaz comme cela a été vu dans le chapitre I. La solution actuelle d'épuration des COV est la mise en place d'un silo de CA. Cependant, s'il s'avère que le BCH peut retenir efficacement les COV, ils pourront être utilisés en substitution du CA.

Par ailleurs, utiliser des adsorbants sous forme de poudre comme c'est le cas pour les CBE et les formulations n'est pas envisageable à une échelle industrielle. En effet, cela pose des problèmes de manutention avec un temps supplémentaire pour le remplissage des cuves mais également des problèmes de pertes de charge nécessitant l'utilisation d'un surpresseur plus puissant dans l'installation de valorisation du biogaz. Une mise en forme des RTT sous forme de pellets par exemple serait donc intéressante pour favoriser la manutention, mais aussi pour développer la porosité des matériaux peu poreux. Lors de la mise en forme, il faudra s'assurer que les performances épuratoires ne soient pas affectées.

Le devenir de ces matériaux une fois l'adsorption effectuée devra également être étudié. Seront-ils considérés comme des déchets dangereux vu leur teneur en soufre ? De quelle manière devront-ils être gérés ? Une analyse de cycle de vie pourrait certainement compléter cette étude et également montrer l'intérêt de leur utilisation par rapport à celle d'un CA commercial.

Enfin, d'un point de vue scientifique, une autre piste qui pourrait être étudiée est la modélisation de l'adsorption de l' $H_2S$  dans le réacteur. En effet, cela permettrait de prévoir le comportement du matériau et savoir quand aura lieu la saturation. L'idéal serait de pouvoir modéliser un matériau à partir de sa caractérisation physico-chimique pour ainsi prévoir comment se comporterait un nouvel adsorbant.

Les principales conclusions de cette étude ainsi que les perspectives possibles sont illustrées sur la Figure C-1.

Pour conclure, ce travail a permis de confirmer que certains RTT peuvent être considérés comme une ressource, et non un déchet. Les résultats ainsi obtenus vont non seulement permettre de réduire les coûts de fonctionnement de la chaîne de traitement et de valorisation du biogaz, d'éviter l'utilisation massive de matériaux nobles tels que les CA mais également de trouver une voie de valorisation pour des matériaux considérés jusqu'alors comme des résidus, s'inscrivant ainsi totalement dans le concept d'économie circulaire.

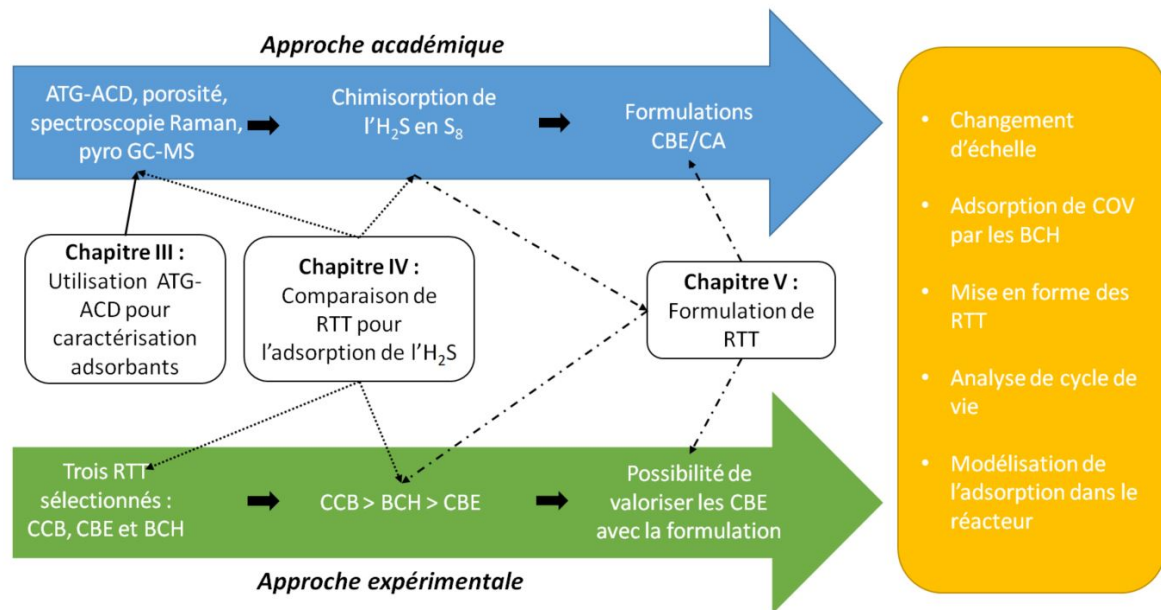


FIGURE C-1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS ET DES PERSPECTIVES DE LA THESE



# Bibliographie

1. Les deux modèles de climat français s'accordent pour simuler un réchauffement prononcé | CNRS, <http://www.cnrs.fr/en/node/4087>
2. Réchauffement climatique et hausse du niveau de la mer - Météo-France, <http://www.meteofrance.fr/climat-passe-et-futur/impacts-du-changement-climatique-sur-les-phenomenes-hydrometeorologiques/changement-climatique-et-hausse-du-niveau-de-la-mer>
3. Émission de dioxyde de carbone, [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%89mission\\_de\\_dioxyde\\_de\\_carbone&oldid=172941930](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%89mission_de_dioxyde_de_carbone&oldid=172941930), (2020)
4. Schmit, J.: Le gaz dans le mix énergétique mondial et en France, les perspectives du biométhane en France. , ECAM Lyon (2019)
5. ADEME - Site Bilans GES, <https://www.bilans-ges.ademe.fr/fr/basecarbone/donnees-consulter/liste-element/categorie/15/siGras/1>
6. Du biométhane dans le réseau gaz naturel des collectivités, <https://www.grdf.fr/collectivites/biomethane-dechets-avenir>
7. Gauthier, T.: Analyse des coûts de production de biométhane... vers de nouveaux modèles économiques ? , ECAM Lyon (2016)
8. ADEME éd: L'économie circulaire : comment ça marche ?, <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/infographie-economie-circulaire-comment-ca-marche.pdf>, (2019)
9. Press Release June 2019 French, <https://www.overshootday.org/newsroom/press-release-june-2019-french/>
10. L'économie circulaire, <https://www.ecologie.gouv.fr/leconomie-circulaire>
11. Fontseré Obis, M.: Vers une nouvelle solution d'épuration de biogaz par des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux : développement et mise en oeuvre d'un procédé d'adsorption d'H<sub>2</sub>S (Thèse), (2017)
12. Söhngen, N.L.: Sur le rôle du Méthane dans la vie organique. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg. 29, 238-274 (1910). <https://doi.org/10.1002/recl.19100290702>
13. Gourdon, R., Bayard, R.: Traitement biologique des déchets. Tech. Ing. Gest. Déchets. base documentaire : TIB437DUO, (2010)
14. World Biogas Association | Why biogas?, <https://www.worldbiogasassociation.org/why-biogas/>
15. Clément, D.: Énergies renouvelables, <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/energies-renouvelables/>
16. Loi de transition énergétique pour la croissance verte, <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/loi-transition-energetique-croissance-verte>
17. Phan, C., Plouhinec, C.: Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2020, [www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr), (2020)
18. Haeusler, L., Hestin, M., Talpin, J.: Déchets chiffres clés - L'essentiel 2018 (Rapport). ADEME (2019)
19. Cherif, H.: Study and modeling of separation methods H<sub>2</sub>S from methane, selection of a method favoring H<sub>2</sub>S valorization (Thèse), (2018)
20. Arrêté du 15/02/16 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux | AIDA.
21. Douane: Taxe Générale sur les Activités Polluantes taux 2020.
22. Boulinguez, B., Le Cloirec, P.: Purification de biogaz Élimination des COV et des siloxanes, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/energies-renouvelables-42594210/purification-de-biogaz-be8560/>, (2011)
23. Bayard, R., Gourdon, R.: Traitement biologique des déchets (Ouvrage), (2010)
24. Observatoire du biogaz en France, <https://atee.fr/energies-renouvelables/club-biogaz/observatoire-du-biogaz-en-france>

25. Rebelle, B., Arnaud, B., Audisio, A., Haeusler, L., Quirion, P.: Étude d'impact de la filière biogaz sur l'emploi en France de 2018 à 2030 (Rapport GRDF). (2019)
26. Méthanisation des boues de STEP : l'injection prend le pas sur la valorisation uniquement thermique, <https://www.actu-environnement.com/ae/news/methanisation-boues-step-34638.php4>
27. Houot, G., Tuillé, F.: Le baromètre 2019 des énergies renouvelables électriques en France. ObservER
28. Tarif rachat EDF 2018 : électricité photovoltaïque, éolien et biométhane, <https://selectra.info/energie/guides/environnement/rachat-electricite-gaz-edf>
29. SDES: Tableau de bord : biogaz pour la production d'électricité Quatrième trimestre 2019, <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publicationweb/261>
30. SDES: Tableau de bord : biométhane injecté dans les réseaux de gaz Quatrième trimestre 2019, <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publicationweb/260>
31. Développement de projets bio-méthane / bio-GNV. ASTRADE méthanisation (2014)
32. Panza, D., Belgiorio, V.: Hydrogen sulphide removal from landfill gas. *Process Saf. Environ. Prot.* 88, 420-424 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.07.003>
33. Hydrogène sulfuré, <https://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques-pour-la-sante-au-travail/autres-dangers-et-risques/article/hydrogene-sulfure>
34. Awe, O.W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D.P., Lyczko, N.: A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste Biomass Valorization.* 8, 267-283 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>
35. GRDF: Contrat relatif à l'injection de biométhane dans le réseau de distribution de gaz naturel - Conditions générales, <https://www.grdf.fr/acteurs-biomethane/projet-injection-biomethane-avec-grdf>, (2019)
36. Principes et procédés d'épuration du biométhane pour l'injection dans les réseaux de gaz naturel. GRDF, ADEME (2011)
37. Barrera, E.L., Spanjers, H., Romero, O., Rosa, E., Dewulf, J.: Characterization of the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength and sulfate rich vinasse. *Chem. Eng. J.* 248, 383-393 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.057>
38. Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H.: Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy.* 35, 1633-1645 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
39. Ahmad, W., Sethupathi, S., Kanadasan, G., Chung Lau, L., Kanthasamy, R.: A review on the removal of hydrogen sulfide from biogas by adsorption using sorbents derived from waste. *Rev. Chem. Eng.* (2019). <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0048>
40. Krick, K., Augenstein, A., Batmale, J., Benemann, J., Rutledge, B., Salour, D.: Upgrading Dairy Biogas to Biomethane and Other Fuels. In: *Biomethane from Dairy Waste*. p. 47-69. Andrews K., Editor, California (2005)
41. PAQUES: THIOPAQ - Biogas desulphurisation, <https://en.paques.nl/products/featured/thiopaq>
42. Couturier, C.: Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse. SOLAGRO (2009)
43. Sun, L.-M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M.-H.: Adsorption - Aspects théoriques, (2016)
44. Le Cloirec, P.: L'adsorption dans le traitement de l'air, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/l-adsorption-dans-le-traitement-de-l-air-g1770/>, (2017)
45. Bagreev, A., Bandosz, T.J.: H<sub>2</sub>S Adsorption/Oxidation on Materials Obtained Using Sulfuric Acid Activation of Sewage Sludge-Derived Fertilizer. *J. Colloid Interface Sci.* 252, 188-194 (2002). <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8419>
46. Shi, L., Yang, K., Zhao, Q., Wang, H., Cui, Q.: Characterization and Mechanisms of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbon. *Energy Fuels.* 29, 6678-6685 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01696>

47. Wang, X., Zhang, W., Gao, Q., Wang, Y., Zhang, J., Zhou, J., Liu, Q., Qian, G.: A critical role of benzoquinone basic group in catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S by sewage sludge-derived catalyst. *Appl. Surf. Sci.* 470, 1010-1017 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.172>
48. Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T.J.: pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. *Carbon*. 39, 1897-1905 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00317-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00317-1)
49. Bandosz, T.J.: On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures. *J. Colloid Interface Sci.* 246, 1-20 (2002). <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7952>
50. Bagreev, A., Bandosz, T.J.: On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 530-538 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie049277o>
51. Xiao, Y., Wang, S., Wu, D., Yuan, Q.: Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 59, 326-332 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.042>
52. Bagreev, A., Bandosz, T.J.: A Role of Sodium Hydroxide in the Process of Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation on Caustic-Impregnated Activated Carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 672-679 (2002). <https://doi.org/10.1021/ie010599r>
53. Sitthikhankaew, R., Chadwick, D., Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N.: Effects of humidity, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> on H<sub>2</sub>S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. *Fuel Process. Technol.* 124, 249-257 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.010>
54. Shang, G., Shen, G., Wang, T., Chen, Q.: Effectiveness and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by camphor-derived biochar. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 62, 873-879 (2012). <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.686441>
55. Shang, G., Shen, G., Liu, L., Chen, Q., Xu, Z.: Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars. *Bioresour. Technol.* 133, 495-499 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.114>
56. Chiang, H.-L., Tsai, J.-H., Chang, G.-M., Hsu, Y.-C.: Adsorption Kinetic Characteristics of H<sub>2</sub>S on Activated Carbon. *Adsorption*. 8, 325-340 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1021537530695>
57. Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T.J.: Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H<sub>2</sub>S Removal by Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 216, 360-369 (1999). <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6335>
58. Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R.: Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chem. Eng. J.* 248, 208-215 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.052>
59. Hervy, M., Pham Minh, D., Gérente, C., Weiss-Hortala, E., Nzihou, A., Villot, A., Le Coq, L.: H<sub>2</sub>S removal from syngas using wastes pyrolysis chars. *Chem. Eng. J.* 334, 2179-2189 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.162>
60. Cherosky, P., Li, Y.: Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. *Biosyst. Eng.* 114, 55-59 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.10.010>
61. Sarperi, L., Surbrenat, A., Kerihuel, A., Chazarenc, F.: The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1207-1213 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.002>
62. Asaoka, S., Okamura, H., Morisawa, R., Murakami, H., Fukushi, K., Okajima, T., Katayama, M., Inada, Y., Yogi, C., Ohta, T.: Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag. *Chem. Eng. J.* 228, 843-849 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.065>
63. Okada, K., Yamamoto, T., Kim, K.-H., Asaoka, S., Hayakawa, S., Takeda, K., Watanabe, T., Hayashi, A., Miyata, Y.: Removal of hydrogen sulfide with steelmaking slag by concurrent reactions of sulfide mineralization and oxidation. *Ecol. Eng.* 63, 122-126 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.016>
64. Bergersen, O., Haarstad, K.: Treating landfill gas hydrogen sulphide with mineral wool waste (MWW) and rod mill waste (RMW). *Waste Manag.* 34, 141-147 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.012>

65. Sahu, R.C., Patel, R., Ray, B.C.: Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. *Fuel Process. Technol.* 92, 1587-1592 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.002>
66. Mrosso, R., Machunda, R., Pogrebnaya, T.: Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using a Red Rock, <https://www.hindawi.com/journals/jen/2020/2309378/>
67. Wang, N., Park, J., Ellis, T.G.: The mechanism of hydrogen sulfide adsorption on fine rubber particle media (FRPM). *J. Hazard. Mater.* 260, 921-928 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.074>
68. Awe, O.W., Minh, D.P., Lyczko, N., Nzihou, A., Zhao, Y.: Laboratory-scale investigation of the removal of hydrogen sulfide from biogas and air using industrial waste-based sorbents. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1809-1820 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.023>
69. Ren, B., Lyczko, N., Zhao, Y., Nzihou, A.: Alum sludge as an efficient sorbent for hydrogen sulfide removal: Experimental, mechanisms and modeling studies. *Chemosphere.* 248, 126010 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126010>
70. Thanakunpaisit, N., Jantarachat, N., Onthong, U.: Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Laterite Materials as an Adsorbent. 2017 Int. Conf. Altern. Energy Dev. Ctries. Emerg. Econ. 138, 1134-1139 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.215>
71. Skerman, A.G., Heubeck, S., Batstone, D.J., Tait, S.: On-farm trials of practical options for hydrogen sulphide removal from piggery biogas. *Process Saf. Environ. Prot.* 117, 675-683 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.014>
72. Skerman, A.G., Heubeck, S., Batstone, D.J., Tait, S.: Low-cost filter media for removal of hydrogen sulphide from piggery biogas. *Process Saf. Environ. Prot.* 105, 117-126 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.001>
73. Zicari, S.M., Graf, K., Ma, J., Minott, S.J., Pryor, S.W., Saikkonen, K.: Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using Cow-manure Compost. (2003)
74. Abdullah, A.H., Mat, R., Aziz, A.S.A., Roslan, F.: Use of kaolin as adsorbent for removal of hydrogen sulphide from biogas. *Chem. Eng. Trans.* 56, 763-768 (2017)
75. Florent, M., Policicchio, A., Niewiadomski, S., Bandosz, T.J.: Exploring the options for the improvement of H<sub>2</sub>S adsorption on sludge derived adsorbents: Building the composite with porous carbons. *J. Clean. Prod.* 119412 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119412>
76. Sioukri, E., Bandosz, T.J.: Enhancement of the Performance of Activated Carbons as Municipal Odor Removal Media by Addition of a Sewage-Sludge-Derived Phase. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6225-6230 (2005). <https://doi.org/10.1021/es0503985>
77. Gazéification, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gazeification>
78. Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K.: Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 246, 110-122 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>
79. Cox, J., Adriana Downie, Abigail Jenkins, Mark Hickey, Rebecca Lines-Kelly, Anthea McClintock, Janine Powell, Dr Bhupinder Pal Singh, Assoc Prof Lukas Van Zwieten, Hickey, M., Lines-Kelly, R.: Biochar in horticulture: prospects for the use of biochar in Australian horticulture. [Sydney] : NSW Trade and Investment (2012)
80. Wang, J., Wang, S.: Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *J. Clean. Prod.* 227, 1002-1022 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
81. Kah, M., Sun, H., Sigmund, G., Hüffer, T., Hofmann, T.: Pyrolysis of waste materials: Characterization and prediction of sorption potential across a wide range of mineral contents and pyrolysis temperatures. *Bioresour. Technol.* 214, 225-233 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.091>
82. Sahota, S., Vijay, V.K., Subbarao, P.M.V., Chandra, R., Ghosh, P., Shah, G., Kapoor, R., Vijay, V., Koutu, V., Thakur, I.S.: Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresour. Technol.* 250, 635-641 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.093>
83. Smith, P.: Soil carbon sequestration and biochar as negative emission technologies. *Glob. Change Biol.* 22, 1315-1324 (2016). <https://doi.org/10.1111/gcb.13178>

84. Fryda, L., Visser, R.: Biochar for Soil Improvement: Evaluation of Biochar from Gasification and Slow Pyrolysis. *Agriculture*. 5, 1076–1115 (2015). <https://doi.org/10.3390/agriculture5041076>
85. Zielińska, A., Oleszczuk, P.: Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. *Bioresour. Technol.* 192, 618-626 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.032>
86. Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A.: Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 170, 1227-1235 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>
87. Frišták, V., Pipíška, M., Soja, G.: Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. *J. Clean. Prod.* 172, 1772-1778 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.015>
88. Shang, G., Li, Q., Liu, L., Chen, P., Huang, X.: Adsorption of hydrogen sulfide by biochars derived from pyrolysis of different agricultural/forestry wastes. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 66, 8-16 (2016). <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1094429>
89. Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Sun, T.: Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal. *Chemosphere.* 111, 296-303 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.014>
90. Sethupathi, S., Zhang, M., Rajapaksha, A., Lee, S., Mohamad Nor, N., Mohamed, A., Al-Wabel, M., Lee, S., Ok, Y.: Biochars as Potential Adsorbers of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Sustainability.* 9, 121 (2017). <https://doi.org/10.3390/su9010121>
91. Gutiérrez Ortiz, F.J., Aguilera, P.G., Ollero, P.: Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge. *Sep. Purif. Technol.* 123, 200-213 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.025>
92. Wallace, R., Seredych, M., Zhang, P., Badosz, T.J.: Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture. *Chem. Eng. J.* 237, 88-94 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.005>
93. Kanjanarong, J., Giri, B.S., Jaisi, D.P., Oliveira, F.R., Boonsawang, P., Chairapat, S., Singh, R.S., Balakrishna, A., Khanal, S.K.: Removal of hydrogen sulfide generated during anaerobic treatment of sulfate-laden wastewater using biochar: Evaluation of efficiency and mechanisms. *Bioresour. Technol.* 234, 115-121 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.009>
94. Sun, Y., Yang, G., Zhang, L., Sun, Z.: Preparation of high performance H<sub>2</sub>S removal biochar by direct fluidized bed carbonization using potato peel waste. *Process Saf. Environ. Prot.* 107, 281-288 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.018>
95. Marchelli, F., Cordioli, E., Patuzzi, F., Sisani, E., Barelli, L., Baratieri, M., Arato, E., Bosio, B.: Experimental study ON H<sub>2</sub>S adsorption on gasification char under different operative conditions. *Biomass Bioenergy.* 126, 106-116 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.05.003>
96. Han, X., Chen, H., Liu, Y., Pan, J.: Study on removal of gaseous hydrogen sulfide based on macroalgae biochars. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 73, 103068 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103068>
97. Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R.: Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chem. Eng. J.* 248, 208-215 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.052>
98. Surra, E., Costa Nogueira, M., Bernardo, M., Lapa, N., Esteves, I., Fonseca, I.: New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H<sub>2</sub>S removal from biogas. *Waste Manag.* 94, 136-145 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.048>
99. Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C., Badosz, T.J.: Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1537-1543 (2001). <https://doi.org/10.1021/es001678h>
100. Yuan, W., Badosz, T.J.: Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel.* 86, 2736-2746 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.012>

101. Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Canals-Batlle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martin, M.J., Linares-Solano, A.: A New Generation of Sludge-Based Adsorbents for H<sub>2</sub>S Abatement at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4375-4381 (2007). <https://doi.org/10.1021/es062358m>
102. Ros, A., Montes-Moran, M.A., Fuente, E., Nevskaja, D.M., Martin, M.J.: Dried Sludges and Sludge-Based Chars for H<sub>2</sub>S Removal at Low Temperature: Influence of Sewage Sludge Characteristics. *Environ. Sci. Technol.* 40, 302-309 (2006). <https://doi.org/10.1021/es050996j>
103. Gil-Lalaguna, N., Sánchez, J.L., Murillo, M.B., Gea, G.: Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams. *Fuel.* 141, 99-108 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.036>
104. Possa, R.D., Sousa, J.F. de, Oliveira, J.A. de, Nascimento, P.F., Lima, M.T., Brandão, I.M.B., Bezerra, M.B.D.: Dynamic adsorption of H<sub>2</sub>S in a fixed bed of sewage sludge pyrolysis char. (2018). <https://doi.org/10.5419/bjpg2018-0008>
105. Yuan, W., Badosz, T.J.: Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel.* 86, 2736-2746 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.012>
106. Bamdad, H., Hawboldt, K., MacQuarrie, S.: A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 1705-1720 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>
107. Andreasi Bassi, S., Christensen, T.H., Damgaard, A.: Environmental performance of household waste management in Europe - An example of 7 countries. *Waste Manag.* 69, 545-557 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.042>
108. Blasenbauer, D., Huber, F., Lederer, J., Quina, M.J., Blanc-Biscarat, D., Bogush, A., Bontempi, E., Blondeau, J., Chimenos, J.M., Dahlbo, H., Fagerqvist, J., Giro-Paloma, J., Hjelm, O., Hyks, J., Kearney, J., Lupsea-Toader, M., O'Caollai, C.J., Orupöld, K., Pająk, T., Simon, F.-G., Svecova, L., Šyc, M., Ulvang, R., Vaajasaari, K., Van Caneghem, J., van Zomeren, A., Vasarevičius, S., Wégner, K., Fellner, J.: Legal situation and current practice of waste incineration bottom ash utilisation in Europe. *Waste Manag.* 102, 868-883 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.031>
109. del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I.: Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material. *Spec. Themat. Issue Urban Min.* 33, 621-627 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.015>
110. Ginés, O., Chimenos, J.M., Vizcarro, A., Formosa, J., Rosell, J.R.: Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations. *J. Hazard. Mater.* 169, 643-650 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.141>
111. Pan, J.R., Huang, C., Kuo, J.-J., Lin, S.-H.: Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Manag.* 28, 1113-1118 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.04.009>
112. Mostbauer, P., Lombardi, L., Olivieri, T., Lenz, S.: Pilot scale evaluation of the BABIU process – Upgrading of landfill gas or biogas with the use of MSWI bottom ash. *Waste Manag.* 34, 125-133 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.016>
113. Mostbauer, P., Lenz, S., Lechner, P.: MSWI BOTTOM ASH FOR UPGRADING OF BIOGAS AND LANDFILL GAS. *Environ. Technol.* 29, 757-764 (2008). <https://doi.org/10.1080/09593330801987061>
114. Sklivaniti, V., Tsakiridis, P.E., Katsiotis, N.S., Velissariou, D., Pistofidis, N., Papageorgiou, D., Beazi, M.: Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 205-213 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.042>
115. Boulday, D., Marcovecchio, F.: Valorisation des cendres issues de la combustion de biomasse. *Revue des gisements et des procédés associés. RECORD* (2016)
116. Asquer, C., Cappai, G., Carucci, A., De Gioannis, G., Muntoni, A., Piredda, M., Spiga, D.: Biomass ash characterisation for reuse as additive in composting process. *Biomass Bioenergy.* 123, 186-194 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.001>

117. Nilsson, A.: Wet Granulation of Carbonised Bio-ash. Luleå University of Technology Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering (2016)
118. Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F.: Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.* 64, 211-222 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00246-5)
119. Turgeon, N., Bihan, Y., Savard, S., D'Aoust, M., Fournier, M., Sénéchal, D.: Use of municipal solid waste incineration bottom ash for the removal of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S). (2017). <https://doi.org/10.2495/AIR170211>
120. del Valle-Zermeño, R., Romero-Güiza, M.S., Chimenos, J.M., Formosa, J., Mata-Alvarez, J., Astals, S.: Biogas upgrading using MSWI bottom ash: An integrated municipal solid waste management. *Renew. Energy.* 80, 184-189 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.02.006>
121. Ducom, G., Radu-Tirnovceanu, D., Pascual, C., Benadda, B., Germain, P.: Biogas – Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: Sulphur compounds removal. *J. Hazard. Mater.* 166, 1102-1108 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.024>
122. Fontseré Obis, M., Germain, P., Bouzahzah, H., Richioud, A., Benbelkacem, H.: The effect of the origin of MSWI bottom ash on the H<sub>2</sub>S elimination from landfill biogas. *Waste Manag.* 70, 158-169 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.014>
123. Fernández-Delgado Juárez, M., Mostbauer, P., Knapp, A., Müller, W., Tertsch, S., Bockreis, A., Insam, H.: Biogas purification with biomass ash. *Waste Manag.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.043>
124. Chaunsali, P., Uvegi, H., Osmundsen, R., Laracy, M., Poinot, T., Ochsendorf, J., Olivetti, E.: Mineralogical and microstructural characterization of biomass ash binder. *Cem. Concr. Compos.* 89, 41-51 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.011>
125. Vassilev, S.V., Baxter, D., Vassileva, C.G.: An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel.* 112, 391-449 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.043>
126. Fontseré Obis, M., Germain, P., Troesch, O., Spillemaecker, M., Benbelkacem, H.: Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content. *Waste Manag.* 60, 388-396 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.013>
127. Mostbauer, P., Knapp, A., Müller, W., Insam, H., Tertsch, S., Fernández-Delgado Juárez, M., Bockreis, A.: Removal of hydrogen sulphide from Biogas - Results of the Neustift pilot plant ABSTRACT. (2015)
128. Sawalha, H., Maghalseh, M., Qutaina, J., Junaidi, K., Rene, E.R.: Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes - a case study from Palestine. *Bioengineered.* 11, 607-618 (2020). <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1768736>
129. Agence Régionale Energie Climat, Région Ile de de France, Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, Francilbois: Biomasse Énergie -Types d'installation, <https://www.biomasseenergieidf.org/les-installations/types-dinstallation.html>
130. Barbier, O.: ThermylisTM
131. Fontseré Obis, M., Germain, P., Troesch, O., Spillemaecker, M., Benbelkacem, H.: Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content. *Spec. Them. Issue Urban Min. Circ. Econ.* 60, 388-396 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.013>
132. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051-1069 (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
133. He, X.-M., Wang, L., Pu, W.-H., Ren, J.-G., Wu, W., Jiang, C.-Y., Wan, C.-R.: Thermal analysis of sulfurization of polyacrylonitrile with elemental sulfur. *J. Therm. Anal. Calorim.* 94, 151-155 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9008-0>

134. Yan, R., Chin, T., Ng, Y.L., Duan, H., Liang, D.T., Tay, J.H.: Influence of Surface Properties on the Mechanism of H<sub>2</sub>S Removal by Alkaline Activated Carbons. *Environ. Sci. Technol.* 38, 316-323 (2004). <https://doi.org/10.1021/es0303992>
135. Peng, D.-Y., Zhao, J.: Representation of the vapour pressures of sulfur. *J. Chem. Thermodyn.* 33, 1121-1131 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0835>
136. Li, Z., Li, X., Liao, Y., Li, X., Li, W.: Sulfur loaded in micropore-rich carbon aerogel as cathode of lithium-sulfur battery with improved cyclic stability. *J. Power Sources.* 334, 23-30 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.003>
137. Kumpiene, J., Robinson, R., Brännvall, E., Nordmark, D., Bjurström, H., Andreas, L., Lagerkvist, A., Ecke, H.: Carbon speciation in ash, residual waste and contaminated soil by thermal and chemical analyses. *Waste Manag.* 31, 18-25 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.011>
138. Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Álvarez, M.L., Saa, A., Méndez, A.: Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. *Waste Manag.* 79, 395-403 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.015>
139. Pietro, M., Paola, C.: Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. *Thermochim. Acta.* 413, 209-214 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.09.026>
140. Cárdenas-Aguiar, E., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A.: Thermogravimetric analysis and carbon stability of chars produced from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization of manure waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 140, 434-443 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.026>
141. Zélicourt, Y.D.: Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés. 20 (2015)
142. Janin, C.: Caoutchouc naturel. 11 (2017)
143. Bogush, A.A., Stegemann, J.A., Williams, R., Wood, I.G.: Element speciation in UK biomass power plant residues based on composition, mineralogy, microstructure and leaching. *Fuel.* 211, 712-725 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.103>
144. Ahmad, W., Sethupathi, S., Kanadasan, G., Iberahim, N.: Selectivity of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal by ethanol-treated calcined eggshell at low temperature. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 22065-22080 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08671-x>
145. Pelaez-Samaniego, M.R., Smith, M.W., Zhao, Q., Garcia-Perez, T., Frear, C., Garcia-Perez, M.: Charcoal from anaerobically digested dairy fiber for removal of hydrogen sulfide within biogas. *Waste Manag.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.011>
146. Piergrossi, V., Fasolato, C., Capitani, F., Monteleone, G., Postorino, P., Gislou, P.: Application of Raman spectroscopy in chemical investigation of impregnated activated carbon spent in hydrogen sulfide removal process. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 1227-1238 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1756-1>



# Annexes

## A. Méthodes de détermination de la teneur en soufre natif à partir de l'ATG-ACD

L'objectif de l'analyse thermogravimétrique avec des matériaux ayant adsorbé de l'H<sub>2</sub>S est de remonter à la masse de soufre présente. Pour cela, trois méthodes peuvent être utilisées :

La première méthode est la plus simple. Elle consiste à mesurer directement la perte de masse en ATG sous air sur la plage de température correspondant à la combustion du soufre (150-350°C environ). Les températures de début et de fin de combustion sont identifiées grâce à la courbe de dérivée de la masse (DTG) qui subit une inflexion. La perte de masse (en mg) est ensuite divisée par la masse d'échantillon sec pour connaître la concentration de soufre.

La deuxième méthode d'évaluation de la teneur en soufre utilise le flux ACD. Comme il l'a été vu précédemment, lorsque du soufre natif est présent dans la matrice, deux pics endothermiques de faible amplitude sont observés entre 95 et 125°C environ correspondant respectivement à la fusion de soufre  $\alpha$  puis du soufre  $\beta$ . Ces deux pics peuvent être intégrés pour connaître la valeur de l'enthalpie de fusion du soufre. En parallèle, l'enthalpie de fusion théorique peut être calculée. Les valeurs des enthalpies standard de fusion du soufre  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement égales à -62,3 J/g<sub>s</sub> et -43,5 J/g<sub>s</sub>.

$$\Delta H_{fusion_S} = a \times \Delta H_{fusion_{S\alpha}}^0 + (1 - a) \times \Delta H_{fusion_{S\beta}}^0 \quad A.1.$$

Pour connaître le facteur de pondération  $a$  de l'équation A.1, le solveur d'Excel a été utilisé. Les pics endothermiques de fusion du soufre d'une cendre de biomasse contenant 30 % de soufre ont été intégrées (réalisé en triplicat). La résolution donne  $a=0,34$ .

La masse de soufre est alors calculée en divisant l'enthalpie mesurée avec l'aire sous la courbe ( $\Delta H_{fusion_S}$  en J) par l'enthalpie moyenne de fusion du soufre ( $\Delta H_{fusion_S moy}^0$  en J/g) à laquelle est multipliée la masse sèche de matériau (voir équation A.2).

$$\Delta m_{S^0} = \frac{\Delta H_{fusion_S}}{\Delta H_{fusion_S moy}^0} \quad A.2.$$

Il suffit alors de diviser  $\Delta m_{S^0}$  par la masse sèche de matériau pour connaître la concentration massique en soufre élémentaire.

La troisième méthode d'évaluation de la teneur en soufre avec l'ATG-ACD passe par le flux exothermique de combustion du soufre en SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>. Les enthalpies standard d'oxydation du soufre en SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> sont respectivement égales à 9,3 kJ/g et 2,4 kJ/g. Pour connaître la fraction de soufre transformée en SO<sub>2</sub> ( $b$ ) et celle en SO<sub>3</sub> ( $1-b$ ), le solveur d'Excel a de nouveau été utilisé. La résolution avec un échantillon de soufre pur donne  $b=0,64$ .

$$\Delta H_{ox_S}^0 = b \times \Delta H_{ox_{SO_2}}^0 + (1 - b) \times \Delta H_{ox_{SO_3}}^0 \quad A.3.$$

La masse de soufre élémentaire est alors calculée en divisant l'aire sous la courbe du pic exothermique de combustion ( $\Delta H_{ox_S}$  en kJ) par l'enthalpie d'oxydation moyenne massique ( $\Delta H_{ox_{S^0} moy}^0$  en kJ/g).

$$\Delta m_{S^0} = \frac{\Delta H_{oxS^0}}{\Delta H_{oxS^0 moy}^0} \quad A.4.$$

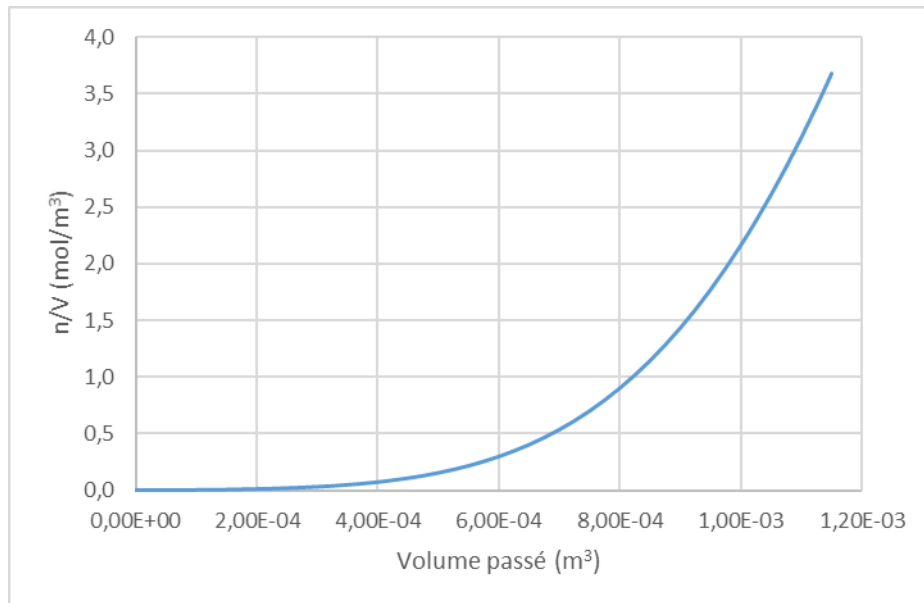
La concentration en soufre dans le matériau est obtenue en divisant  $\Delta m_{S^0}$  par la masse totale de l'échantillon sec.

## B. Calcul de la quantité maximale de soufre vaporisable

Pour connaître la quantité maximale de soufre vaporisable sous azote lors de l'analyse thermogravimétrique sous azote, le rapport  $n/V$  est calculé à partir de la loi des gaz parfaits à partir de l'équation suivante :

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \times T} \quad \text{A.5.}$$

L'évolution de  $n/V$  en fonction du volume d'azote passé dans la cellule est tracé sur la Figure A-1.



**FIGURE A-1 : EVOLUTION DU RAPPORT  $n/V$  EN FONCTION DU VOLUME DE GAZ PASSE DANS LA CELLULE D'ATG SOUS AZOTE**

L'intégration de cette courbe donne la quantité de matière  $n$  qu'il est possible de vaporiser au maximum. Pour l'intégration, la méthode des trapèzes a été utilisée. Le principe est présenté sur la Figure A-2.

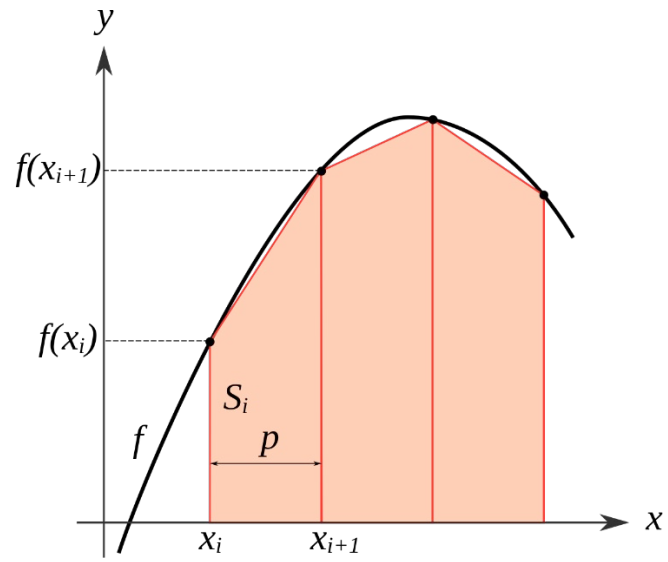
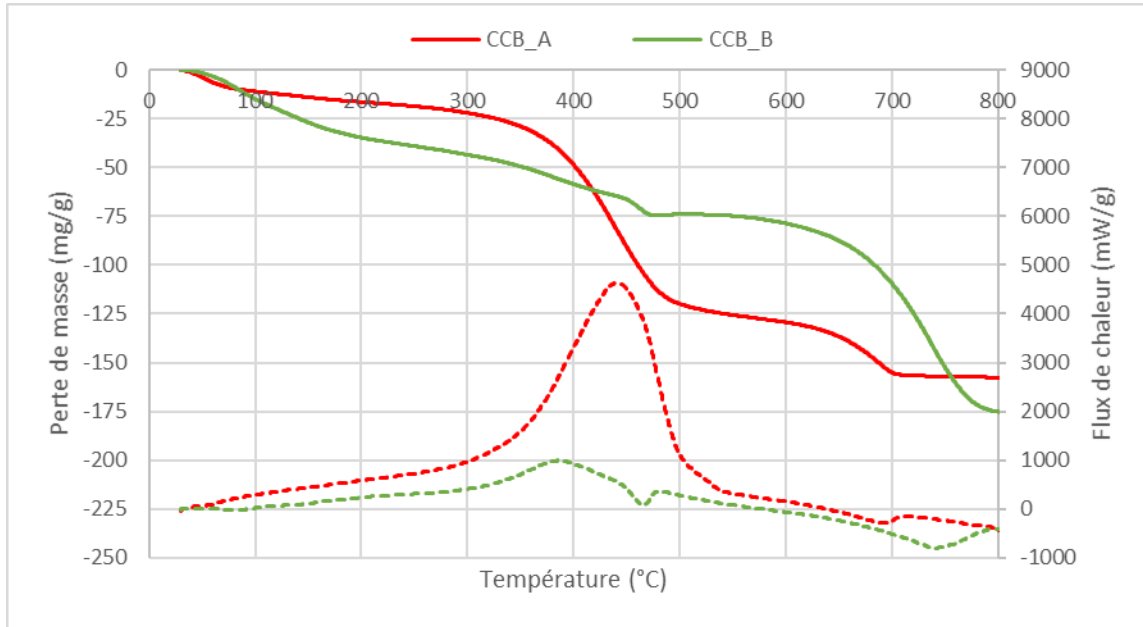


FIGURE A-2 : SCHEMA DE PRINCIPE D'INTEGRATION PAR LA METHODE DES TRAPEZES

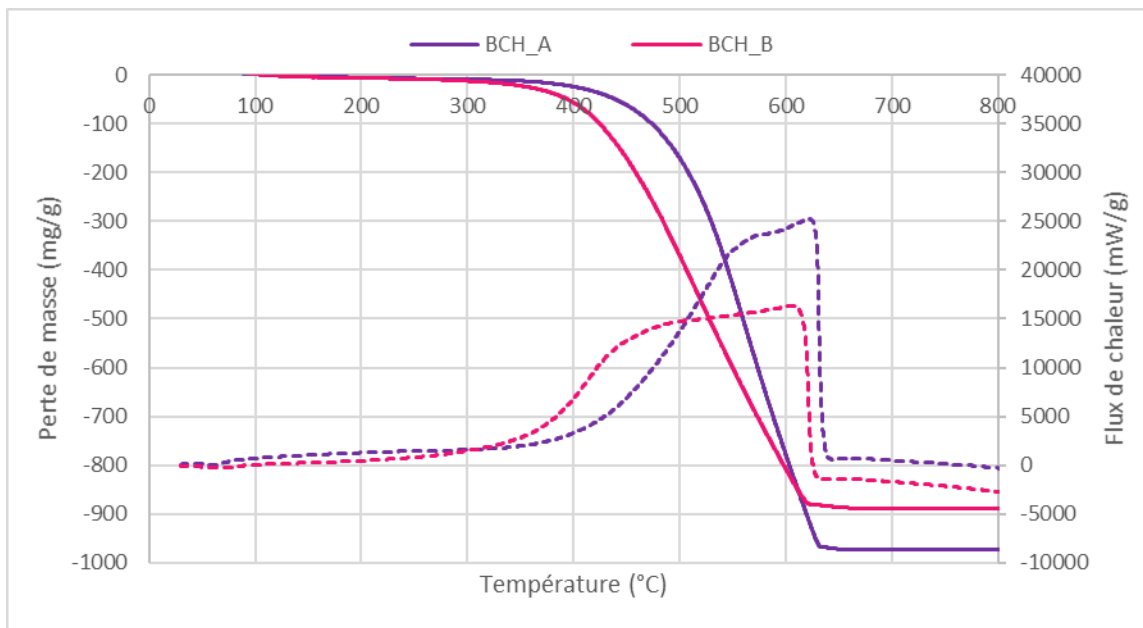
### C. Résultats d'ATG-ACD

De nombreuses analyses d'ATG-ACD sous air et sous azote ont été réalisées durant la thèse. Cependant, toutes les courbes obtenues n'ont pas pu figurer dans le manuscrit.

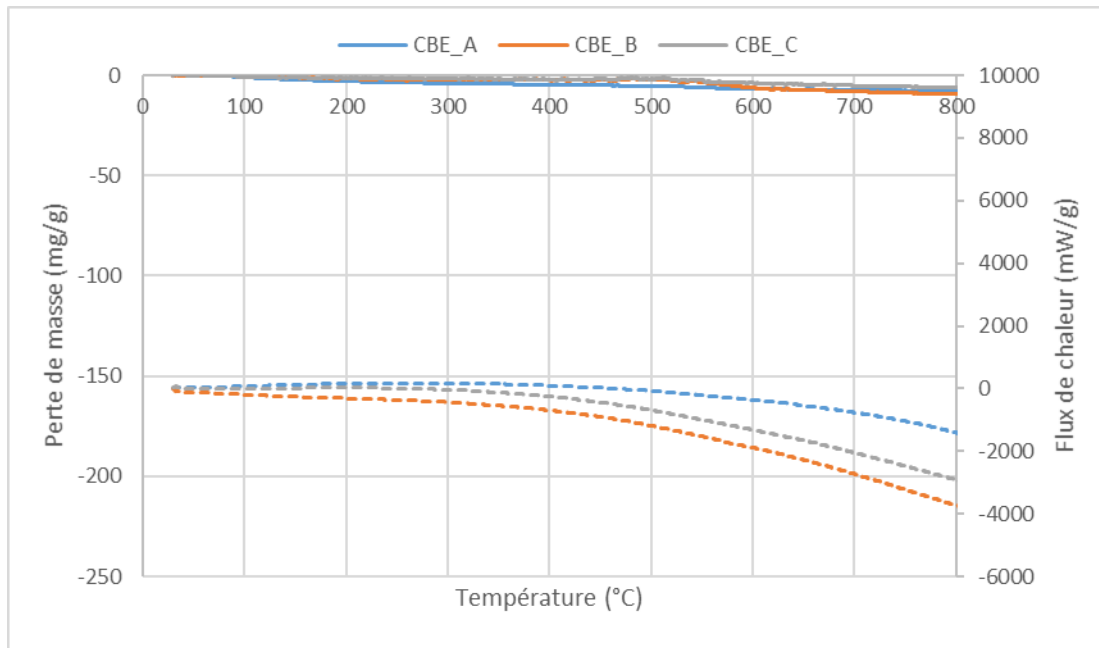
#### 1. Thermogrammes des RTT bruts sous air



**FIGURE A-3 : THERMOGRAMMES DES CCB BRUTES SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE.**

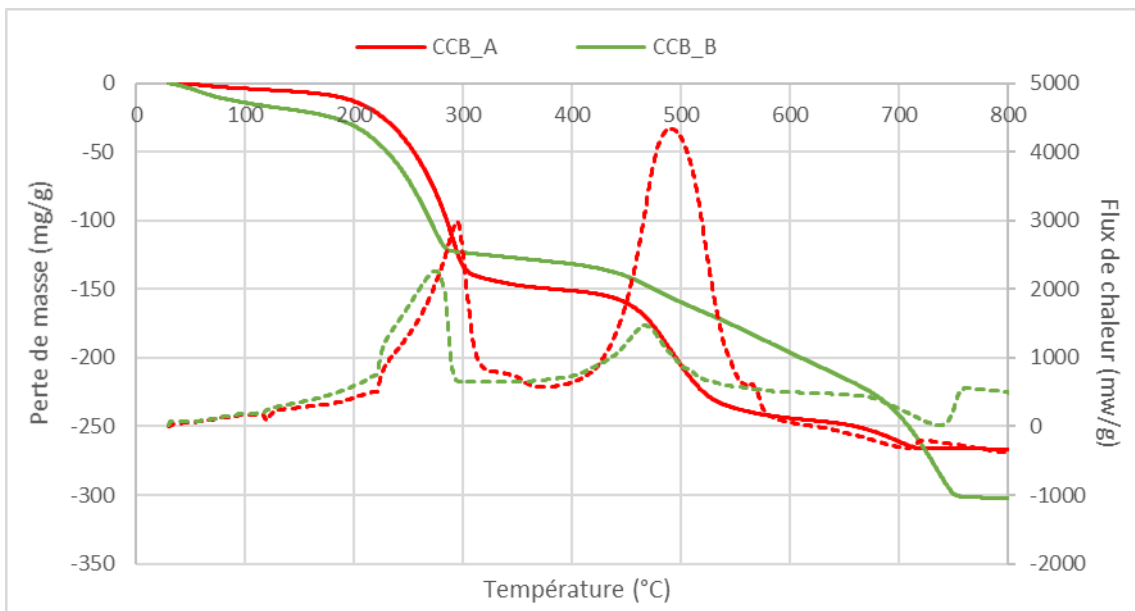


**FIGURE A-4 : THERMOGRAMMES DES BCH BRUTES SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE.**

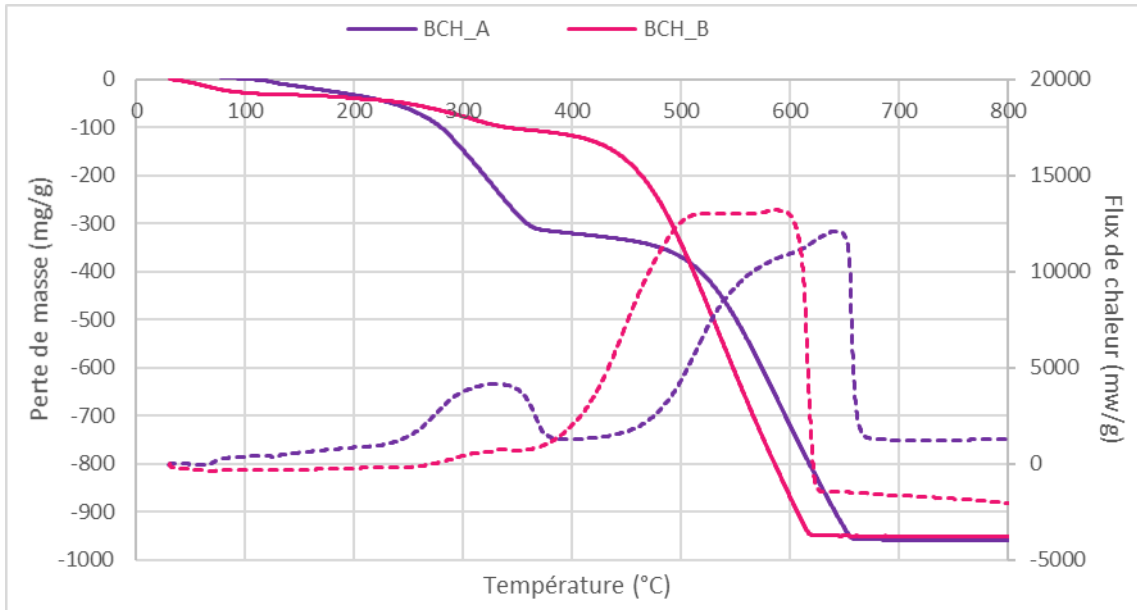


**FIGURE A-5 : THERMOGRAMMES DES CBE BRUTES SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE.**

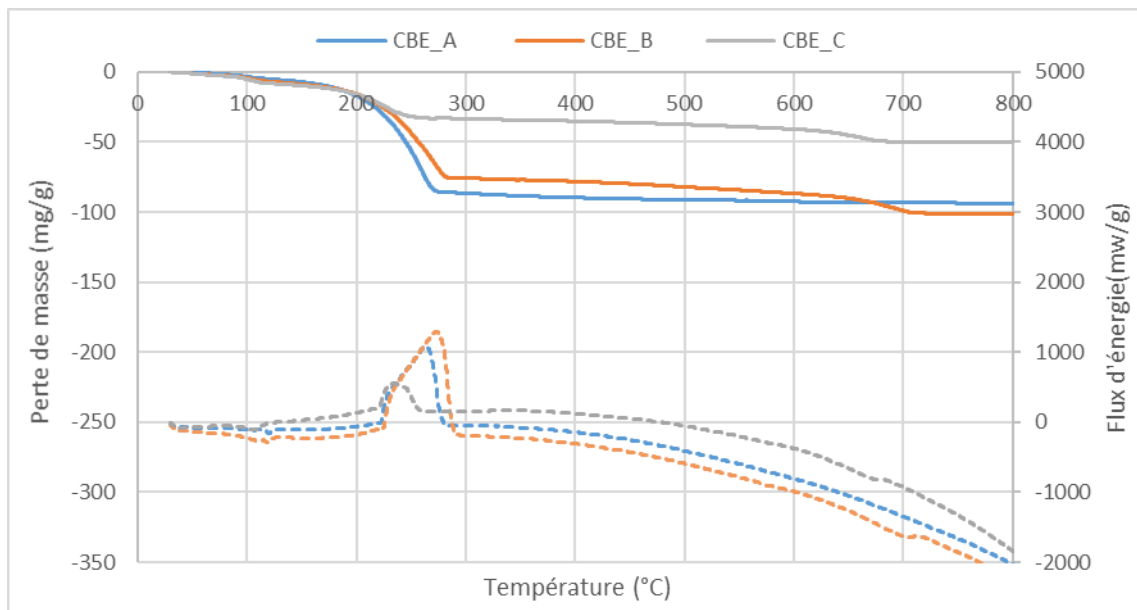
## 2. Thermogrammes des RTT après adsorption sous air



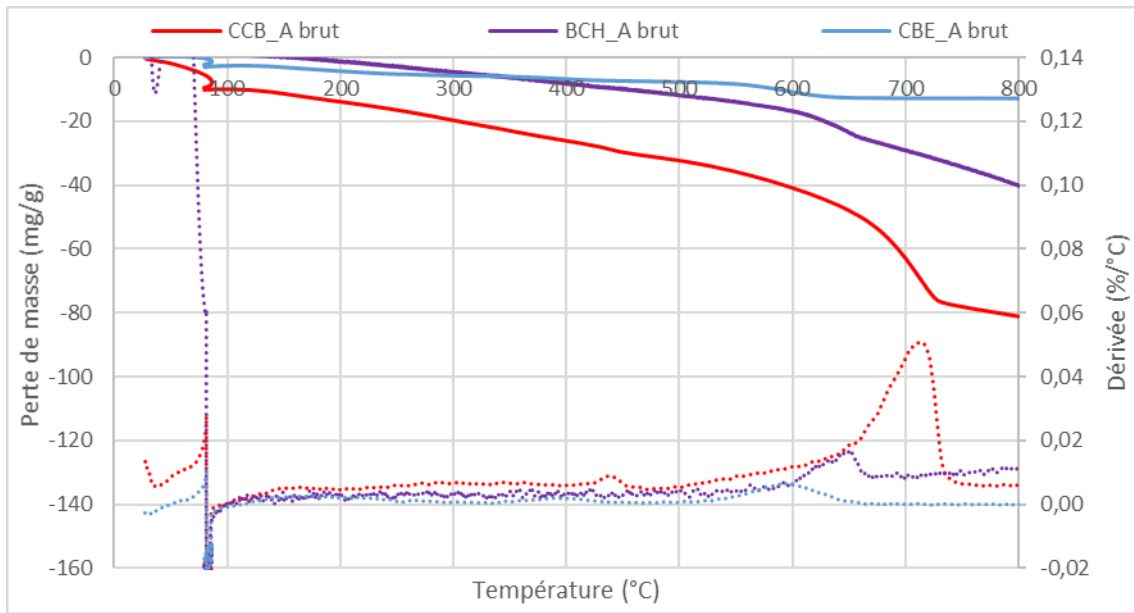
**FIGURE A-6 : THERMOGRAMMES DES CCB APRES ADSORPTION SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ÉNERGIE.**



**FIGURE A-7 : THERMOGRAMMES DES BCH APRES ADSORPTION SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE.**



**FIGURE A-8 : THERMOGRAMMES DES CBE APRES ADSORPTION SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT CONTINU : PERTE DE MASSE ; TIRETS : FLUX D'ENERGIE.**

3. Thermogrammes des RTT bruts sous N<sub>2</sub>

**FIGURE A-9 : THERMOGRAMMES DES RTT APRES ADSORPTION SOUS AIR ; 0-800°C. TRAIT PLEIN : PERTE DE MASSE ; POINTILLES : DERIVEE**



D. Isothermes d'adsorption des RTT

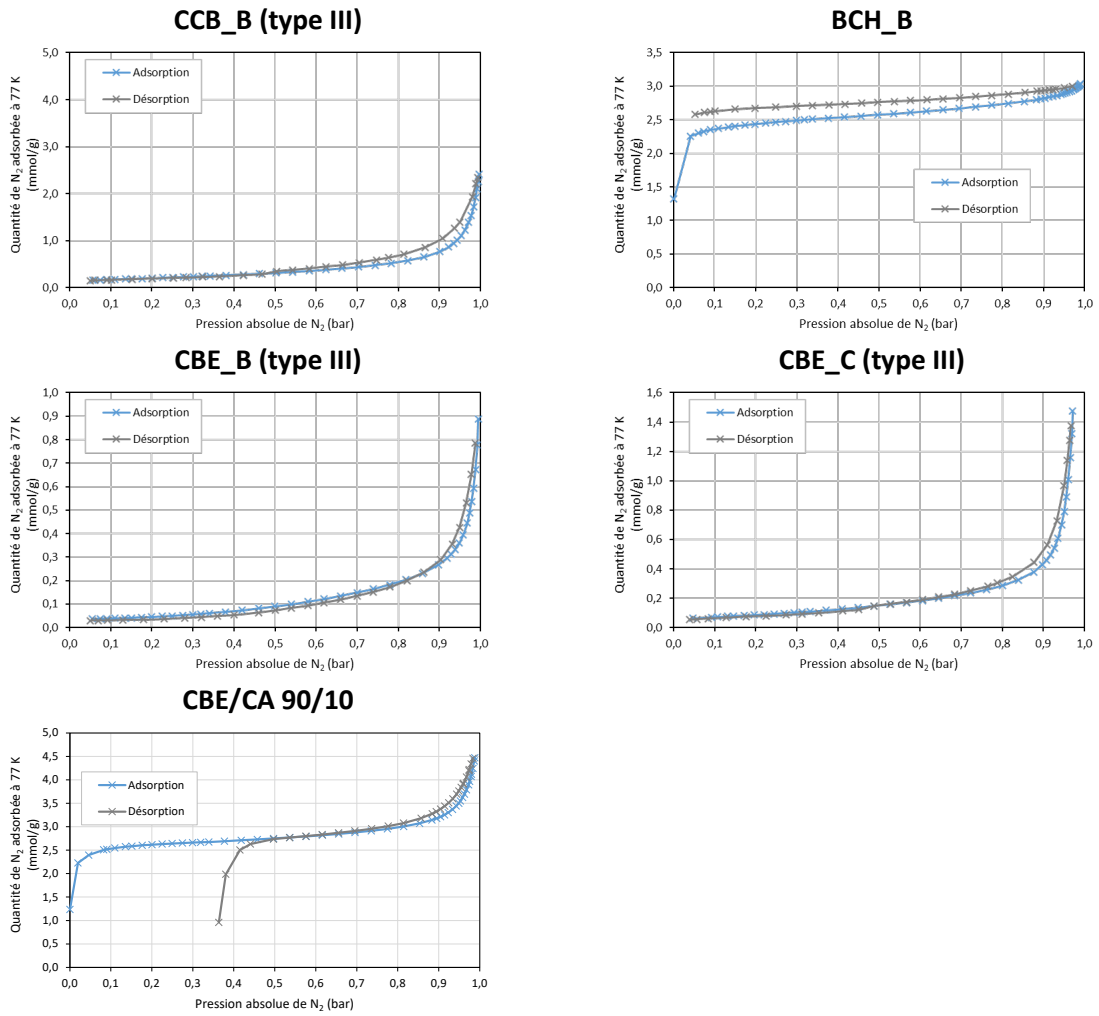
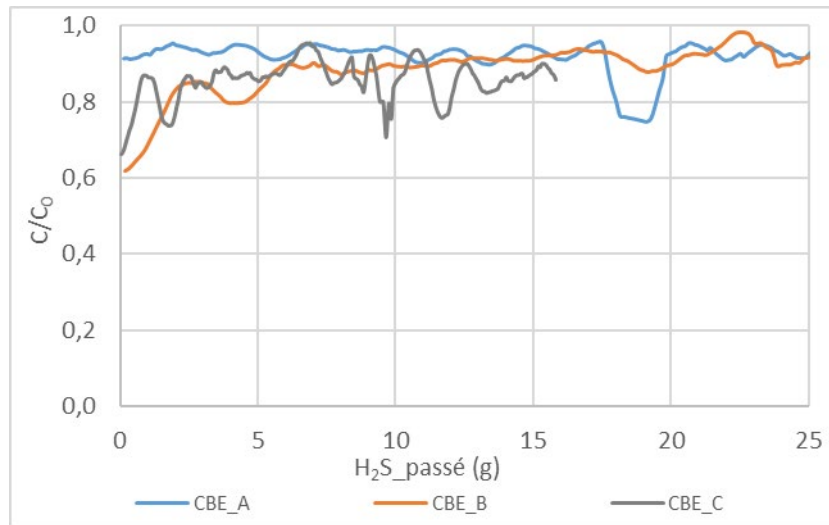


FIGURE A-10 : ISOTHERMES D'ADSORPTION DE N<sub>2</sub>

## E. Test d'adsorption des CBE sèches

**FIGURE A-11 : EVOLUTION DE  $C/C_0$  EN FONCTION DE LA QUANTITE D' $H_2S$  PASSEE DANS LE REACTEUR POUR LES CBE SECHES**

## F. ATG-IR

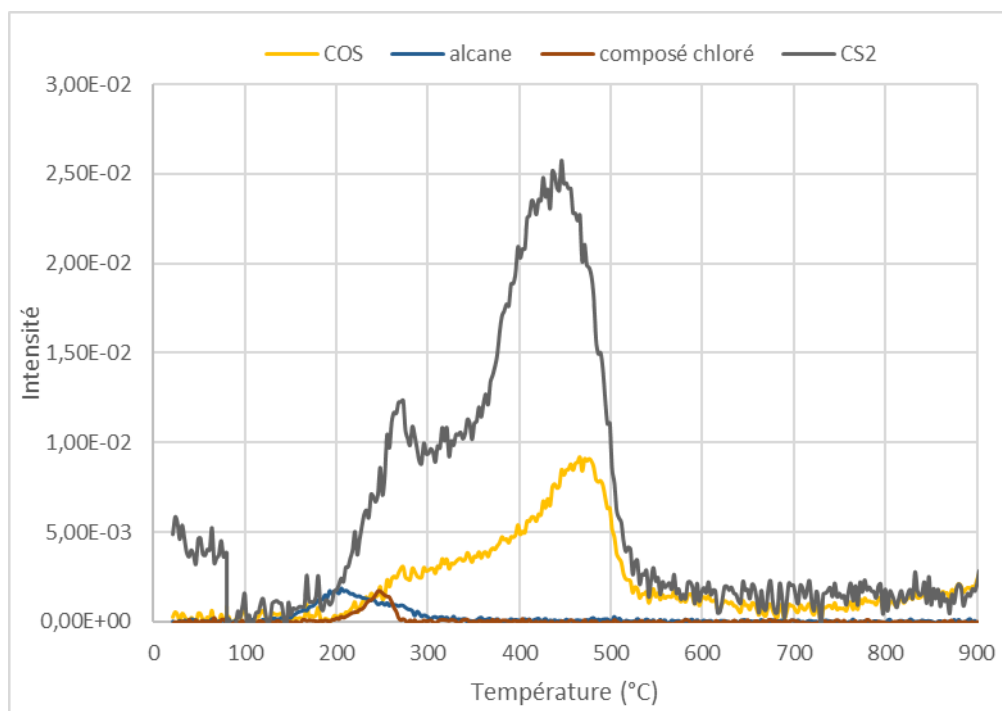


FIGURE A-12 : CHEMIGRAMMES DU COS, CS<sub>2</sub>, D'UN ALCANE ET D'UN COMPOSÉ CHLORÉ POUR BCH\_ADS AVEC L' ATG-IR SOUS N<sub>2</sub>

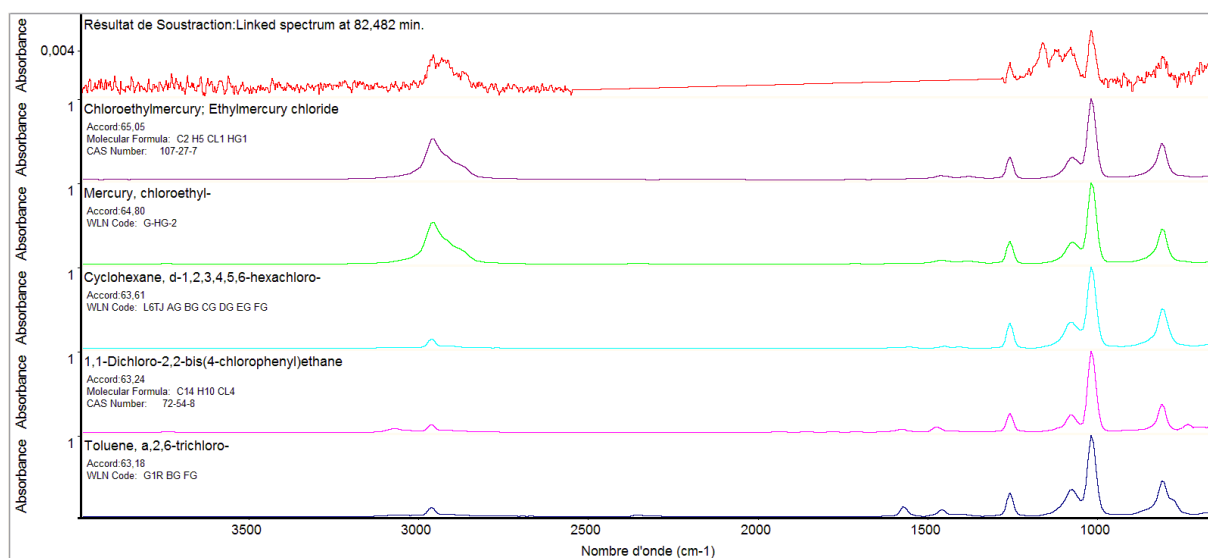


FIGURE A-13 : PICS OBSERVES EN IR POUR T=82,5 MIN SOIT 240°C POUR BCH\_A ADS SOUS N<sub>2</sub>

## G. Pyro GC-MS

**TABLEAU A-0-1 : RESULTATS DE PYRO GC-MS CONCERNANT LES COMPOSES SOUFRES POUR TOUS LES RTT BRUTS ET LES MATERIAUX FORMULES**

(milliers d'unités/m)	<b>S<sub>8</sub></b>	<b>CS<sub>2</sub></b>
<b>CCB_A</b>	5,16E+06	3,21E+04
<b>CCB_B</b>	2,03E+06	9,46E+03
<b>CCB_A+20%S</b>	5,57E+06	1,50E+04
<b>BCH_A</b>	1,02E+07	3,50E+05
<b>CBE_A</b>	1,31E+05	3,61E+03
<b>CBE_B</b>	1,63E+05	1,68E+03
<b>CBE_C</b>	6,62E+03	5,73E+02
<b>CBE-CA 80-20</b>	7,10E+06	1,00E+05
<b>CBE-CA 90-10</b>	5,14E+06	2,69E+04
<b>Sable-CA 80-20</b>	4,40E+05	1,21E+05

**TABLEAU A-0-2 : RESULTATS DE PYRO GC-MS POUR BCH ADS 330°**

(milliers d'unités/m)	<b>moyenne</b>	<b>RSD %</b>
<b>D3</b>	14037	21%
<b>camphène</b>	415	21%
<b>décane</b>	4536	19%
<b>dichlorobenzène</b>	3188	22%
<b>undécane</b>	8210	24%
<b>dodécane</b>	5054	22%
<b>tridécane</b>	945	23%
<b>tétradécane</b>	654	21%
<b>dimethylbenzothiophene</b>	482	17%
<b>hexadécane</b>	553	15%

TABLEAU A-0-3 : : RESULTATS DE PYRO GC-MS CONCERNANT LES COMPOSES ORGANIQUES POUR LES RTT ET LES MATERIAUX FORMULES BRUTS ET USAGES

(milliers d'unités/m)	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - benzène</b>		<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> - toluène</b>		<b>Ethylbenzène</b>		<b>Xylène1</b>		<b>Xylène 2</b>	
	<b>Brut</b>	<b>ADS</b>	<b>Brut</b>	<b>ADS</b>	<b>Brut</b>	<b>ADS</b>	<b>Brut</b>	<b>ADS</b>	<b>Brut</b>	<b>ADS</b>
<b>CCB_A</b>	725	1220	435	1024	25	654	41	1255	42	757
<b>CCB_B</b>	685	0	190	21	15	21	18	19	18	19
<b>CCB_A+20%S</b>	224		69	-	-	-	-	-	-	-
<b>BCH_A</b>	4120	376	1163	5615	116	3803	144	21764	122	12854
<b>CBE_A</b>	39	27	0	18	-	-	-	-	-	-
<b>CBE_B</b>	44	6	17	0	-	-	-	-	-	-
<b>CBE_C</b>	131	16	50	6	-	-	-	-	-	-
<b>CBE-CA 80-20</b>	382	268	151	3712	11	3078	16	8213	13	4328
<b>CBE-CA 90-10</b>	580	196	231	2289	18	1973	24	5346	22	2763
<b>Sable-CA 80-20</b>	426	1055	86	24681	5	21484	5	27795	5	10011

H. Spectres Raman des RTT bruts

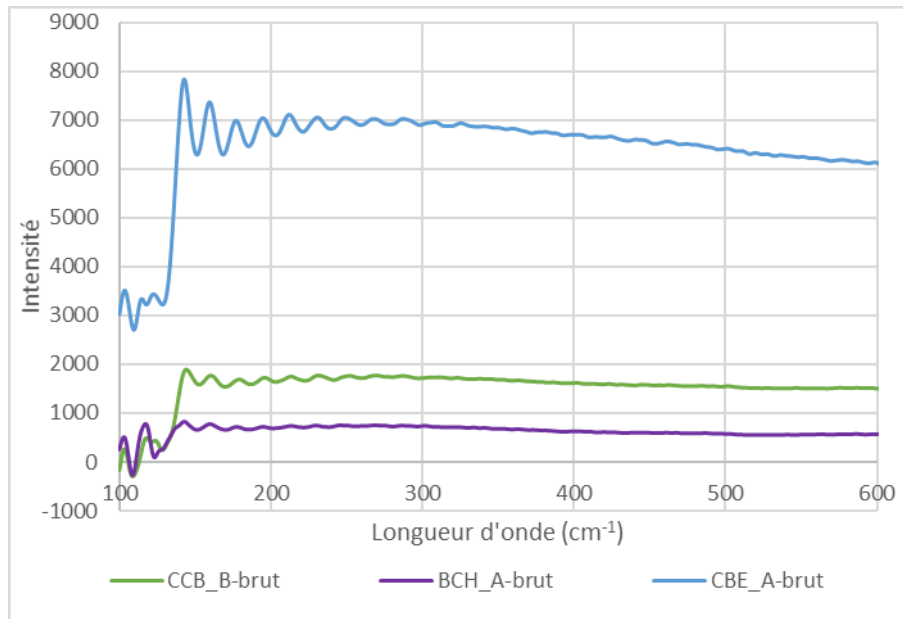


FIGURE A-14 : SPECTRES RAMAN DE CCB\_B, BCH\_A ET CBE\_A BRUTS

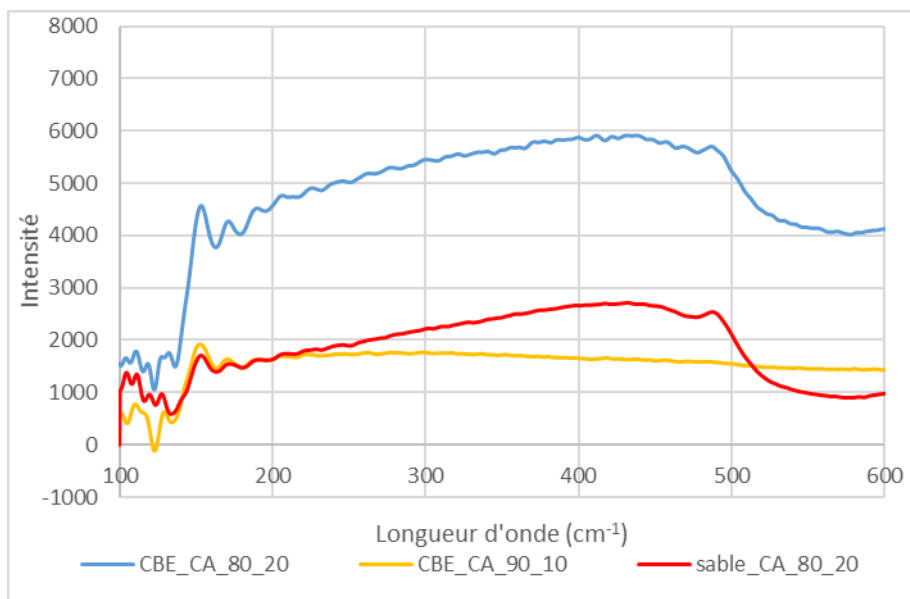


FIGURE A-15 : SPECTRES RAMAN DE CBE/CA 80/20, CBE/CA 90/10 ET SABLE/CA BRUTS



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : GASQUET

DATE de SOUTENANCE : 04/12/2020

Prénoms : Valentine

TITRE : Epuration d'H<sub>2</sub>S du biogaz à partir de résidus de traitement thermique bruts et formulés : comparaison des performances et compréhension des mécanismes d'adsorption

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre :

Ecole doctorale : Chimie de Lyon

Spécialité : Procédés

RESUME :

Le biogaz est un vecteur énergétique renouvelable, local, non intermittent et aux multiples usages. Avant toute forme de valorisation, il est cependant nécessaire d'épurer ce gaz. Cette épuration consiste notamment à l'abattement du sulfure d'hydrogène (ou H<sub>2</sub>S). Celui-ci peut aujourd'hui être traité par adsorption sur des matériaux nobles tels que le charbon actif. Afin de s'inscrire dans l'économie circulaire et économiser des ressources naturelles tout en réduisant les coûts de traitement, l'idée est d'utiliser des résidus de traitement thermiques (RTT) pour éliminer l'H<sub>2</sub>S du biogaz.

Dans un premier temps, une méthode analytique a été mise au point pour quantifier la quantité de soufre élémentaire présente dans différents matériaux avec l'ATG-ACD sous air et sous azote. La quantité de matière organique dans la matrice solide et sa porosité ont une influence sur l'oxydation du soufre lors des essais sous air et également sur sa vaporisation. La vulcanisation de la matière organique a également pu être observée.

Durant cette thèse, trois types de résidus de traitement thermique (cendre de biomasse – CCB, biochar – BCH et cendre de boue d'épuration – CBE) ont été utilisés pour adsorber l'H<sub>2</sub>S d'un biogaz d'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). Il s'est avéré que deux d'entre eux ne pouvaient pas épurer efficacement l'H<sub>2</sub>S. Les capacités d'adsorption finales des BCH et CBE étaient en effet assez faibles et ces matériaux ne retenaient jamais la totalité de l'H<sub>2</sub>S entrant. Au contraire, les CCB se sont révélées être de bons adsorbants avec une capacité d'adsorption massique en fin d'essai de 175 mg<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>MS</sub>. La caractérisation des matériaux a permis de comprendre les mécanismes d'adsorption à l'origine de la rétention de l'H<sub>2</sub>S. Pour tous les matériaux, en début d'essai, les conditions sont favorables à la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire. Cependant, alors que les CCB et les CBE ont un pouvoir tampon qui leur permet de rester basique, les BCH s'acidifient. De la physisorption non sélective a alors lieu avec ces matériaux. Les CBE sont toutefois limitées par leur absence de microporosité pour stocker le soufre chimisorbé et les BCH par l'absence de minéraux catalyseurs et leur trop faible densité. Cette comparaison des performances épuratoires des RTT a mis également en avant l'influence de l'humidité pour les CBE ainsi que celle de la cinétique avec un essai à débit réduit.

A partir de la comparaison des RTT bruts, il nous a semblé intéressant d'associer des matériaux aux caractéristiques différentes pour tenter d'obtenir un adsorbant plus efficace et donc de réussir à valoriser ces résidus. Des tests d'adsorption avec un biogaz synthétique ont d'abord été réalisés pour estimer le potentiel de différentes formulations. Le seul mélange pour lequel une forte synergie a été observée est celui constitué de CBE et de charbon actif (CA). Les résultats encourageants obtenus lors des essais avec le biogaz synthétique ont été confirmés lors d'essai avec un biogaz d'ISDND, avec un réacteur de plus grande taille. La CBE seule était en effet un mauvais adsorbant mais l'ajout de CA a permis de retenir de manière beaucoup plus efficace l'H<sub>2</sub>S et de rendre ce RTT utilisable pour l'épuration de biogaz à l'échelle industrielle. Le CA a en fait apporté la porosité nécessaire pour qu'ait lieu la chimisorption de l'H<sub>2</sub>S et le stockage du soufre élémentaire.

MOTS-CLÉS : Résidus de traitement thermique, biogaz, sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), adsorption, mécanismes de rétention, formulation, ATG-ACD

Laboratoire de recherche : DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions)

Directeur de thèse: Hassen BENBELKACEM

Président de jury : , Pierre BUFFIERE

Composition du jury :

Directeur de thèse, Hassen BENBELKACEM, Maître de conférences, INSA Lyon

Co-directeur de thèse, Boram KIM, Maître de conférences, INSA Lyon

Rapporteuse, Annabelle COUVERT, Professeure, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Rapporteuse, Cécile HORT, Professeure, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Examinateur, Pierre BUFFIERE, Professeur, INSA Lyon

Examinatrice, Cécile VALLIERES, Professeure, Université de Lorraine