



HAL
open science

Etude expérimentale de pyrolyse et de vapogazéification des boues de STEP en réacteurs à lit fluidisé entre 700 et 900°C : comparaison avec les déchets boisés

Sid Ahmed Kessas

► **To cite this version:**

Sid Ahmed Kessas. Etude expérimentale de pyrolyse et de vapogazéification des boues de STEP en réacteurs à lit fluidisé entre 700 et 900°C : comparaison avec les déchets boisés. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT : 2019INPT0113 . tel-04169717

HAL Id: tel-04169717

<https://theses.hal.science/tel-04169717v1>

Submitted on 24 Jul 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. SID AHMED KESSAS

le jeudi 12 décembre 2019

Titre :

Etude expérimentale de pyrolyse et de vapogazéification des boues de STEP en réacteurs à lit fluidisé entre 700 et 900°C: comparaison avec les déchets boisés.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

M. MEHRDJI HEMATI

Rapporteurs :

M. KHASHAYAR SALEH, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

M. YANN ROGAUME, UNIVERSITÉ LORRAINE

Membre(s) du jury :

Mme NADINE LE BOLAY, TOULOUSE INP, Président

M. JEAN-MICHEL COMMANDRE, CIRAD MONTPELLIER, Membre

M. MEHRDJI HEMATI, TOULOUSE INP, Membre

M. YILMAZ KARA, ENGIE, Membre

À mon père.

Remerciements

Je remercie en premier lieu le Professeur Mehrdji Hémati qui m'a accueilli dans son équipe de recherche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, et qui m'a accordé l'opportunité de travailler sur un sujet de thèse aussi passionnant et formateur. Ma reconnaissance vous sera éternelle pour votre apport scientifique et pour vos qualités humaines.

Je tiens à témoigner de ma gratitude à Mme Nadine Le Bolay d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance, à M Khashayar Saleh et M Yann Rogaume pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi qu'à M Yilmaz Kara et M Jean-Michel Commandre pour avoir accepté d'examiner ma thèse. Merci à tous les membres du jury pour la discussion très intéressante et les remarques très pertinentes. Ce fut un réel plaisir et un honneur d'avoir défendu mes travaux de recherche devant vous.

Je souhaiterais également remercier l'ensemble des partenaires impliqués dans le projet BIOSYP pour tous les échanges qu'on a pu avoir pendant les différentes réunions. Merci donc à Yann Mercier, Xavier Lefebvre, Javier Escudero, Sylvaine Berger et aux autres intervenant dans ce projet. Je sors grandi de cette expérience.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble des techniciens du Laboratoire de Génie Chimique, et plus particulièrement Thomas Ménager, Etienne Prévot, Patrick Tyack et Michel Molinier. Ce travail, qui comporte une partie expérimentale assez importante, n'aurait jamais pu aboutir sans votre implication.

Un grand merci également à l'équipe du Service Analyse et Procédés (SAP) du LGC, et notamment Marie, Christine, Gwenaël, et Marie-Line, ainsi qu'à l'équipe administrative du LGC, dont Danièle, Brice, Claudine, Christine, Jean-Luc, Philippe et bien évidemment Alain.

Un grand merci à l'ensemble des doctorants du LGC qui m'ont accompagné ces trois dernières années, et avec qui j'ai pu manger à midi, jouer au football, faire de la muscu, et surtout à ceux qui ont validé toutes les règles de "UNO" que j'ai inventé. Il serait difficile de mentionner tout le monde... Merci aux "anciens" : Sébastien, Imane, Vincent, Omar, Leticia, Wahlou, Mathieu, Pedro, Anastasia et Pei San. Merci à ceux de "ma promotion" : Astrid, Pierre, Lucas, Hassan, Youssef, Claire, Marco, Hélène, Amandine, Hanbin, Garima, Robbie et Giorgos. Merci également à ceux qui sont venus au cours de ma thèse : Thomas, Margot, Thibaut, Carlos, Emilien, Alexandre, Konstantina et Mahmoud. Un très grand merci à ceux que j'aurais pu oublier de citer.

Je désire aussi remercier mes amis d'Oran en Algérie, tels que Rachid, Mokhtar, Walid, Abderrahmene, Bachir, Abderrezak et Youcef.

Bien entendu la plus grande partie de ma gratitude va aux membres de ma famille, et en particulier à mes grand parents, mes frères, ma mère et ma chère épouse, pour des raisons qu'il serait inutile de préciser. Cette réussite est également la vôtre.

Papa, t'es parti trois semaines après ma soutenance, j'écris ces remerciements une semaine après ton décès. Le chagrin trop frais dans mon esprit m'empêche de trouver les mots qui peuvent décrire ma reconnaissance envers toi. J'espère que ce travail, ce que je suis aujourd'hui, et ce que je pourrais accomplir dans le futur constituent une "Sadaqa Jariya" pour toi. Rahmatu Alahi Ala Rohika A'Tayiba. Ina Lilahi Wa Ina Ilayhi Radji'oune.

Production scientifique

Articles publiés

- Creating innovative composite materials to enhance the kinetics of CO₂ capture by hydroquinone clathrates. Romuald Coupan, Frédéric Plantier, Jean-Philippe Torr  , Christophe Dicharry, Pascale Sénéchal, Fabrice Guerton , Peter Moonen, Abdel Khoukh, Sid Ahmed Kessas, Mehrdji Hemati. Chemical Engineering Journal 325 (2017) 35–48.
- Biomass steam-gasification in a dense fluidized bed : effect of operating parameters. Sébastien Pécate, Mathieu Morin, Sid Ahmed Kessas, Yilmaz Kara, Sylvie Valin et Mehrdji Hémati. 16e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2017), Juillet 2017, Nancy, France. (Publication dans la collection « R cents Progr s en Génie des Procédés » avec acte de congr s et comit  de relecture).
- Hydrodynamic Study of a Circulating Fluidized Bed at High Temperatures: Application to Biomass Gasification. Sébastien Pécate, Mathieu Morin, Sid Ahmed Kessas, Yilmaz Kara, Sylvie Valin and Mehrdji Hémati. Kona Powder and Particle Journal. Published online 15 September 2018.
- Beech wood gasification in a dense and fast internally circulating fluidized bed. Sébastien Pécate, Sid Ahmed Kessas, Mathieu Morin, Mehrdji Hémati. Fuel 236 (2019) 554–573.

Articles en review

- Characterization of structure and reactivity of sewage sludge and its chars obtained by flash pyrolysis in fluidized bed: comparison with woody biomass. Sid Ahmed Kessas, Thomas Esteves, Mehrdji Hémati. Article soumis   Journal of analytical and applied pyrolysis.

Articles en préparation

- Pyrolysis of lignocellulosic wastes in fluidized bed reactor: effect of operating conditions.
- Steam gasification of lignocellulosic wastes in fluidized bed reactor: effect of operating conditions.

Communications dans des congr s

- 13th Global Summit and Expo on Biomass and Bioenergy September 04-06, 2018, Zurich, Switzerland. Présentation d'un poster : Pyrolysis at high temperature of aerobic sewage sludge in fluidized bed reactor : effect of temperature.
- Pyroliq 2019 : Pyrolysis and Liquefaction of Biomass and Wastes June 16-20, 2019, Cork, Ireland. Présentation orale : Pyrolysis of aerobic sewage sludge, green wastes and pinewood at high temperatures in Olivine bubbling fluidized bed reactor.
- Conférence de la société française du génie des procédés "SFGP 2019", 15-17 octobre 2019, Nantes. Deux présentations orales :

- 1-Pyrolyse des déchets en réacteur à lit fluidisé entre 700 et 900 °C : Comparaison entre les boues de step et les déchets verts ;
- 2- Production de gaz de synthèse par vapogazéification de déchets en lit fluidisé : influence de la nature des intrants et des conditions opératoires.

Table des matières

I. Chapitre 1 :

<i>Introduction générale</i>	2
1.1. PRÉAMBULE	3
1.2. Projet BIOSYP : Contexte et Enjeux	3
1.3. Gazéification : Contexte et Problématique	4
1.4. Ressources mobilisables	7
1.4.1. Déchets verts boisés	7
1.4.2. Boues de station d'épuration	8
1.4.3. La pyrogazéification comme filière de valorisation des déchets	9
1.5. Technologie de pyrogazéification retenue	9
1.6. Plan général des travaux de thèse	12

II. Chapitre 2 :

<i>Description des outils expérimentaux : Installation pilote et mini réacteur à lit fluidisé</i>	16
Résumé	17
2.1. Description de l'installation pilote à lit fluidisé	18
2.1.1. Système d'alimentation des intrants	19
2.1.2. Gazéifieur	20
2.1.3. Système de régulation, de mesure et d'acquisition des données	21
2.1.3.1. Système de chauffe et de régulation de la température du lit	21
2.1.3.2. Système de mesure de la température et de la pression	21
2.1.4. Circuit de gaz	22
2.1.4.1. Circuit d'air	23
2.1.4.2. Circuit de vapeur	23
2.1.4.3. Circuit d'azote	24
2.1.5. Système de traitement des effluents gazeux sortants de l'unité	24
2.1.6. Description du circuit d'échantillonnage et d'analyse des gaz	25
2.2. Réacteur à lit fluidisé cellulaire (production du char)	28

2.3. Installation expérimentale : mini réacteur à lit fluidisé pour études cinétiques.....	30
2.3.1. Réacteur à lit fluidisé et ses dispositifs	30
2.3.2. Echantillonnage et système d'analyse.....	32
2.4. Techniques de caractérisation du solide.....	34
2.5. Conclusion	34
2.6. Table des illustrations	35

III. Chapitre 3 :

Caractérisation physico chimique et réactive des boues de STEP et de leurs chars issus de la pyrolyse rapide en réacteur à lit fluidisé

Résumé	40
3.1. Characterization of structure and reactivity of sewage sludge and its chars obtained by flash pyrolysis in fluidized bed: comparison with woody biomass.	42
3.1.1. Abstract	42
3.1.2. Introduction	43
3.1.3. Materials and methods	48
3.1.3.1. Soxhlet extraction protocol.....	48
3.1.3.2. Char preparation protocol	49
3.1.3.3. Char steam gasification protocol	49
3.1.3.4. Characterization methods	50
3.1.4. Characterization of raw fuels	51
3.1.4.1. Proximate and ultimate analysis.....	51
3.1.4.2. Thermal analysis	53
3.1.4.3. FTIR analysis	56
3.1.5. Characterization of char	59
3.1.5.1. Ultimate analysis	59
3.1.5.2. FTIR analysis.....	60
3.1.5.3. RAMAN analysis.....	62
3.1.5.4. SEM analysis	65
3.1.5.5. XRD diffractograms	66

3.1.6. Mineral elements composition and volatility	67
3.1.7. Characterization of the reactivity of the char toward steam gasification	70
3.1.7.1. Effect of pyrolysis temperature on the char reactivity	70
3.1.7.2. Effect of fuel nature on the char reactivity	72
3.1.7.3. Effect of gasification temperature and steam partial pressure on the reactivity of the char.....	73
3.1.7.4. Kinetic modelling	75
3.1.8. Conclusion	79
3.1.9. Appendix A	80
3.2. Liste des illustrations	82
3.2.1. Liste des figures	82
3.2.2. Liste des tableaux.....	83
IV. Chapitre 4 :	
<i>Etude de pyrolyse et de vapogazéification des déchets en lit fluidisé dense</i>	86
Résumé	87
4.1. Partie 1 : Etat de l'art et matériels et méthodes	89
4.1.1. Introduction	90
4.1.2. Etat de l'art.....	90
4.1.2.1. Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits de pyrolyse.....	92
4.1.2.2. Définition et classification des goudrons.....	93
4.1.2.3. Mécanismes de formation et de transformation des goudrons	96
4.1.2.4. Mécanismes de décomposition d'acides gras et de protéines.....	99
4.1.2.5. Effet de la température sur la conversion des goudrons	101
4.1.2.6. Effet de la pression partielle de H ₂ O, CO ₂ et H ₂ sur la conversion des goudrons	102
4.1.2.7. Conversion catalytique des goudrons	102
4.1.2.8. La pyrolyse des boues de STEP : Effet des conditions opératoires.....	107
4.1.2.9. Conclusion	111
4.1.3. Matériel et méthodes	112

4.1.3.1. Caractéristiques des intrants étudiés.....	112
4.1.3.2. Description de l'installation expérimentale.....	113
4.1.3.3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des goudrons.....	115
4.1.3.4. Critères de performances.....	116
4.2. Partie 2 : Pyrolyse des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé.....	121
4.2.1. Introduction.....	122
4.2.2. Conditions opératoires de pyrolyse.....	122
4.2.3. Résultats et discussion.....	124
4.2.3.1. Effet de la température et de la nature du média.....	124
4.2.3.2. Confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux de la littérature.....	127
4.2.3.3. Effet de la température sur le taux de production et la composition du liquide pyrolytique (intranant : boues de STEP).....	130
4.2.3.4. Comparaison entre les résultats de pyrolyse des boues avec ceux obtenus lors de la pyrolyse des intrants boisés (granulés de déchets verts et de bois de pin).....	135
4.2.3.5. Effet de la nature de l'intranant sur les produits condensables de pyrolyse.....	137
4.2.4. Conclusions.....	142
4.2.5. Annexes.....	143
4.3. Partie 3 : Vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé.....	145
4.3.1. Introduction.....	146
4.3.2. Conditions opératoires de vapogazéification.....	146
4.3.3. Présentation et discussion des résultats.....	148
4.3.3.1. Remarques sur les conditions de fonctionnement du réacteur.....	148
4.3.3.2. Influence du rapport F_{H_2O}/F_{daf} , B et de la nature de média fluidisé.....	149
4.3.3.3. Évolution du taux de conversion de carbone en syngas X_{cG}	151
4.3.3.4. Évolution de la composition du syngas.....	152
4.3.3.5. Effet de la température sur la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine.....	154
4.3.3.6. Influence de la nature de l'intranant sur la vapogazéification en lit fluidisé d'olivine.....	157
4.3.4. Conclusion.....	166

Liste des illustrations.....	167
Liste des figures	167
Liste des Tableaux	169
V. Chapitre 5 :	
<i>Modélisation et simulation de la gazéification des intrants en lit fluidisé</i>	173
Résumé	174
5.1. Partie 1 : Simulation thermodynamique de la pyrogazéification des intrants (approche d'équilibre thermodynamique)	175
5.2. Partie 2: Modélisation de la pyrogazéification des intrants en lit fluidisé	178
5.2.1. Proposition d'un schéma réactionnel pour la pyrolyse des intrants en lit fluidisé entre 700 et 890 °C	178
5.2.1.1. Données et hypothèses.....	178
5.2.1.2. Détermination des coefficients stœchiométriques	180
5.2.1.3. Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats bibliographiques.....	182
5.2.2. Modélisation de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé entre 800 et 890 °C.....	184
5.2.2.1. Réactions entre la vapeur d'eau et les produits de la pyrolyse (vapogazéification du char, vaporeformage des goudrons et water-gas shift).....	184
5.2.2.2. Présentation des équations du modèle	185
5.2.2.3. Résolution des équations du modèle.....	188
5.2.2.4. Présentation et discussion des résultats	188
5.3. Conclusion	191
5.4. Liste des illustrations	193
5.4.1. Liste des figures	193
5.4.2. Liste des Tableaux	193
<i>Conclusions générales et perspectives</i>	
Conclusions générales	195
Perspectives	200

Références bibliographiques	201
Annexe 1 : Problématique des boues de STEP	211
Annexes 2 : Outils de caractérisation	216
Annexe 3 : Etude de simulation de la pyrogazéification des déchets à l'équilibre thermodynamique	225

Chapitre 1

Introduction générale

1 Introduction générale

Sommaire

1.1. PRÉAMBULE	3
1.2. Projet BIOSYP : Contexte et Enjeux	3
1.3. Gazéification : Contexte et Problématique	4
1.4. Ressources mobilisables	7
1.4.1. Déchets verts boisés	7
1.4.2. Boues de station d'épuration.....	8
1.4.3. La pyrogazéification comme filière de valorisation des déchets	9
1.5. Technologie de pyrogazéification retenue	9
1.6. Plan général des travaux de thèse	12

1.1. PRÉAMBULE

Les travaux présentés dans ce mémoire, réalisés au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) sous la direction du Professeur Mehrdji Hémati, sont inclus dans le cadre du Projet Biosyp (BIOMéthanation de SYngaz de Pyrogazéification). Ce projet, soutenu par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), implique trois centres de recherche et deux entreprises en France :

- Le centre de recherche RAPSODEE. Tâches : Production du syngas par la pyrogazéification en four tournant ;
- Le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, LGC. Tâches : Production du syngas par la pyrogazéification en lit fluidisé : études expérimentale et modélisation du procédé ;
- Le LISBP et le CRITT GPTE de l'INSA. Tâches : Biométhanation des produits de la pyrogazéification ;
- SOLAGRO. Tâches : Analyses des gisements et du cycle de vie ;
- TERRAWATT. Tâches : Coordination et analyse économique.

Le projet Biosyp a pour objectif d'évaluer la faisabilité technique et économique d'une filière de transformation de déchets (les boues de STEP et les déchets verts municipaux) en biométhane. Cette transformation est obtenue par couplage entre un procédé de pyrogazéification et un procédé de méthanation par voie biologique, ou biométhanation. Les déchets sont, dans un premier temps, transformés en gaz de synthèse, lequel est ensuite transformé en méthane par voie biologique dans une unité de biométhanation dédiée. La mission confiée au LGC est d'étudier la faisabilité de la vapogazéification des déchets lignocellulosiques et notamment les boues de station d'épuration en réacteur à lit fluidisé.

Cette introduction générale a pour objectif de présenter, dans un premier temps, le contexte, les enjeux et les problématiques soulevés par le projet. L'accent sera mis dans cette partie sur le contexte économique et technique ainsi que sur les tâches du projet incombant au LGC. À la fin de cette partie, le procédé sélectionné par le LGC, à savoir l'unité de vapogazéification en lit fluidisé circulant, sera décrit en précisant la méthodologie employée pour comprendre et mettre en évidence les transformations complexes et couplées qui se déroulent dans ce procédé. Cette compréhension passera par une étude expérimentale étroitement associée à un travail de modélisation. Enfin, nous détaillerons le plan général des travaux présentés dans ce mémoire.

1.2. Projet BIOSYP : Contexte et Enjeux

Dans un contexte de transition énergétique, le vecteur biométhane constitue une énergie prometteuse.

Le développement de la filière biométhane satisfait à trois attentes des pouvoirs publics et des énergéticiens: le développement d'énergies renouvelables non intermittentes, le stockage d'énergie sur de longues périodes et l'accroissement de l'indépendance énergétique nationale. Les perspectives de développement de la filière biométhane sont importantes et celle-ci pourrait représenter à terme (vers 2050) plus de 50% du gaz présent dans les réseaux de distribution et de transport français (scénario ADEME : 56%, scénario GrDF : 74%). Cependant, d'après les différentes études de gisement réalisées et sous condition d'une gestion raisonnée de ces ressources, la disponibilité des matières organiques méthanisables sur le territoire est insuffisante pour satisfaire ces attentes. Dans son audit sur le biométhane de gazéification de février 2013, GrDF estime que les matières organiques méthanisables permettront à terme de produire environ 40% du biométhane injectable dans les réseaux. Les acteurs du secteur cherchent donc aujourd'hui à développer des procédés innovants permettant de valoriser de nouvelles ressources de matières organiques. Parmi ces filières, dites de nouvelle génération, on peut citer la filière biométhane de 2^{ème} génération (2G) qui cible les biomasses et déchets organiques non méthanisables. Aujourd'hui, les solutions technologiques les plus communément envisagées pour parvenir à une production de biométhane 2G sont celles qui consistent en un couplage entre un procédé de pyrogazéification et un procédé de méthanation catalytique. A ce jour, cependant, les quelques projets fonctionnant dans le monde avec des procédés de méthanation catalytique (projet Gobigas en Suède, projet Gaya en France) mettent en lumière la complexité de ces procédés qui requièrent des spécifications très strictes concernant la qualité de gaz de synthèse (faibles teneurs en soufre et goudrons), rendant difficile leur développement à l'échelle d'unités de faible ou moyenne puissance (< 10 MW).

Face à ces difficultés, la biométhanation du syngaz constitue une solution alternative prometteuse pour produire du gaz renouvelable, dont les caractéristiques permettraient son injection dans les réseaux, et cela au moyen d'installations de faible ou moyenne puissance, au fonctionnement plus simple et à des coûts d'investissement et d'exploitation vraisemblablement inférieurs.

L'objectif du projet BIOSYP est de démontrer, par une étude théorique et expérimentale, la possibilité de développer un procédé, dont le cœur est le couplage d'un procédé de pyrogazéification et d'un procédé de biométhanation, capable de réaliser la transformation de déchets en biométhane injectable dans les réseaux de gaz.

1.3. Gazéification : Contexte et Problématique

Face à la nécessité grandissante d'améliorer l'efficacité énergétique des moyens de production d'énergie "verte", la gazéification des biomasses lignocellulosiques apparaît actuellement comme une solution technologique prometteuse. Elle ouvre la possibilité de passer d'une mono-valorisation thermique de la ressource, en combustion, à une conversion thermochimique à haut rendement énergétique permettant de produire un gaz de synthèse riche en H₂, CO et CH₄ valorisable sous de multiples formes (électricité, chaleur, méthane, biocarburants, hydrogène...).

Cependant, les tensions qui commencent à apparaître sur le marché du bois (prix et approvisionnement) incitent les industriels à se tourner vers d'autres ressources lignocellulosiques, telles que les résidus agricoles, les déchets verts municipaux ou d'autres types de déchets (boues de stations d'épuration, STEP, digestats obtenus lors de la méthanisation des ordures ménagères, OM, et boues de STEP ...). Suivant les cas, ces déchets sont vus comme des effluents à traiter dont le coût peut être parfois nul ou négatif.

La conversion thermochimique de ces déchets peut être une solution envisageable pour :

- la production de combustibles (gazeux ou solides) ;
- la génération d'électricité décentralisée (pour l'électrification rurale) ;
- ou encore la production de biocarburants ;

tout en minimisant leur volume, et par conséquent réduire significativement leur impact environnemental. D'un point de vue purement chimique, la gazéification est la transformation d'un combustible solide (biomasse, charbon, déchets solides) en un gaz sous l'action de la chaleur et d'un réactif oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène pur ou air). Selon la nature du réactif oxydant, les procédés de gazéification sont divisés en deux grandes familles :

- **Les procédés de vapogazéification.** Dans ce cas, l'agent oxydant est de la vapeur d'eau et l'apport d'énergie au système se fait par la combustion *ex-situ* d'une partie du char ou du gaz issu de la pyrolyse de la biomasse (procédé de gazéification en lit fluidisé circulant). Ce procédé permet l'obtention d'un gaz de synthèse qui, après les différentes étapes de lavage, peut être utilisé pour la synthèse des hydrocarbures gazeux (biométhane) par voie catalytique ou biologique ou encore pour réaliser la cogénération. Les travaux du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) portent précisément sur ce procédé.
- **Les procédés d'oxygazéification.** Dans ce cas, l'agent oxydant est de l'oxygène (l'air) ou un mélange constitué d'air et de vapeur d'eau. L'apport d'énergie se fait par la combustion *in-situ* d'une partie des produits de la pyrolyse. Dans ces procédés, le débit d'oxygène est inférieur à la stœchiométrie de la réaction de combustion et le gaz de synthèse contient une quantité importante d'azote. Le syngas ainsi obtenu peut être utilisé pour la production de la chaleur ou pour réaliser la cogénération. Les procédés d'oxygazéification sont classés en deux catégories :
 - Les procédés à lit fixe. Le principal avantage des procédés à lits fixes réside dans leur simplicité de mise en œuvre. Cependant, ils ne s'appliquent en général que pour des installations à usage thermique, dans le cas du contre-courant, et pour des installations de petites et moyennes puissances électriques (< 500 kWe), pour le co-courant.

- Les procédés à lit fluidisé dense. Ils sont utilisés essentiellement pour des installations de moyennes et de grandes puissances thermiques et électriques.

Le cœur du projet est le couplage de la pyrogazéification et la biométhanation du syngaz produit. Pour être apte à être transformé par méthanation, le syngaz produit doit satisfaire principalement les deux critères suivants : une faible quantité de gaz inertes (N_2) et un rapport molaire H_2/CO proche du rapport stœchiométrique des réactions de synthèses subséquentes envisagées. Ces critères éliminent pratiquement les procédés de gazéification à l'air et désignent les procédés de gazéification des matières organiques par la vapeur d'eau, seuls capables de produire un rapport molaire H_2/CO adapté. En effet, la présence de vapeur d'eau lors de la pyrogazéification a pour effet de transformer une partie des excédents de CO en H_2 (procédé water-gaz shift).

Deux visions complémentaires émergent sur la filière thermochimique :

- la gazéification à très haute température (> 1200 °C) destinée à produire un gaz riche en H_2 et CO, dépourvu de méthane et d'espèces condensables telles que les "goudrons". L'agent oxydant utilisé dans ces procédés est un mélange d'oxygène pur et de vapeur d'eau.
- la gazéification en lit fluidisé à haute température (800 – 900 °C) avec valorisation soit en cogénération, soit en production de gaz naturel "vert" ou en production de mélanges méthane/hydrogène "verts". Ces procédés fonctionnant à plus basse température permettent de conserver le méthane produit à l'issue de la gazéification, tout en éliminant partiellement les "goudrons" formés et les autres espèces indésirables par reformage catalytique complété par un lavage à froid. La présence d'une proportion élevée de méthane (> 10 %) permet d'obtenir un gaz de synthèse dont le PCI élevé ($\approx 12,5$ MJ/Nm³) est valorisable aisément en cogénération. Le rapport H_2/CO élevé (> 2) associé à la production importante de méthane au cours de la gazéification rend également particulièrement attractive une valorisation ultérieure en méthanation.

Le couplage pyrogazéification / biométhanation repose sur un compromis concernant la qualité du syngaz. Les technologies de pyrogazéification, les modes opératoires et la nature des intrants, génèrent des compositions très variables en éléments majeurs du syngaz (H_2 , CO_2 , CO, CH_4) et en goudrons, et il est possible, en fonction des choix réalisés, d'orienter vers telle ou telle qualité de syngaz. Pour cela, deux solutions technologiques ont été étudiées dans ce projet :

- la pyrolyse en four tournant entre 700 et 900 °C couplée à une vapogazéification (ou vaporeformage) des huiles issues de la pyrolyse à des températures supérieures à 1200 °C. Cette technologie est étudiée à RAPSODEE (TRL 4),
- la vapogazéification (pyrogazéification) en lit fluidisé dense et circulant entre 800 et 900 °C. Cette dernière est développée au LGC (TRL 7).

Les capacités microbiennes de transformation en méthane des éléments majeurs sont aussi diverses mais leur tolérance aux goudrons et au CO pourrait être limitée. Actuellement, seule la biométhanation de l'H₂ pur et du CO₂ ou du biogaz (mélange gazeux H₂ / CO₂) fait l'objet de démonstrateurs (projets Biocat et Viesmann, TRL 7). La biométhanation de syngaz reste à l'état d'essais en laboratoire (TRL 4).

A notre connaissance, une telle association, à savoir couplage pyrogazéification / biométhanation, n'a pour l'instant pas été envisagée à l'échelle industrielle. Elle constitue certainement une rupture ou tout au moins une différenciation forte par rapport au tandem existant pyrogazéification / méthanation catalytique. La nature technologique de la biométhanation (contacteur gaz / liquide (eau)) permet en outre d'envisager une fonction d'épuration dans la perspective d'obtenir un biogaz de qualité, injectable dans le réseau.

1.4.Ressources mobilisables

L'objectif de cette étude, réalisée par la société SOLAGRO, est de déterminer les gisements disponibles, sur le territoire national, pour les deux types d'intrants identifiés : les déchets verts (essentiellement la fraction boisée) et les boues de stations d'épuration urbaines, obtenus après un traitement aérobie ou anaérobie.

1.4.1. Déchets verts boisés

Le gisement de déchets verts considérés dans le projet correspond à la production de déchets verts au niveau des ménages, des collectivités locales et des entreprises du secteur (paysagistes, pépinières, entretien de haies...) :

- Habitants : déchets de jardin, taille de haies ;
- Collectivités : taille de jardins publics, élagage bords de route ;
- Entreprises : taille.

Les déchets verts ont le statut de déchets. À ce jour, ces déchets sont soit collectés en déchèterie en apport volontaire, en collecte en porte à porte en bacs dédiés ou en mélange aux OM. Pour les entreprises productrices, les déchets verts peuvent être directement transférés aux unités de traitement.

Les déchets verts sont caractérisés par deux flux se différenciant du point de vue de leur qualité:

- La partie ligneuse provenant de la taille, de l'élagage ;
- La partie non ligneuse caractéristique des feuilles et des tontes.

Selon les chiffres clés tirés du rapport de l'ADEME "Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation, 2013", environ 10 Mt/an de déchets verts sont produites en France.

Par ailleurs, l'étude menée par la société "Solagro" (partenaire dans le projet BIOSYP) a montré que la quantité totale de fraction ligneuse des déchets verts s'élève de 3 à 6 millions de tonnes par an.

Depuis quelques années, on voit se développer des plateformes mixtes "compostage / bois énergie" où la fraction ligneuse et la fraction non ligneuse sont séparées et dédiées à des voies de valorisation différenciées. Après des opérations de broyage et de criblage, les particules de taille inférieure à 20 mm sont destinées au compostage, tandis que les particules de taille supérieure à 20 mm sont utilisées pour produire de l'énergie. Les plateformes de compostage des déchets verts actuelles produisent de 10 à 20 000 t/an de fraction ligneuse qui pourrait être valorisée en énergie.

Le prix des combustibles issus des plateformes de déchets verts à 30 % d'humidité à destination des chaufferies bois, s'élève à 60 € HT/t. A titre de comparaison, le prix du combustible, plaquettes forestières à 30 % d'humidité est de 110 € HT/t.

1.4.2. Boues de station d'épuration

Les boues urbaines sont produites dans les stations d'épuration urbaines (STEU) à partir du traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU). Les boues urbaines ont le statut de déchet. La production annuelle des boues en France s'élève à 1,3 million de tonnes de matière sèches (Données ministérielles, 2014).

Il existe plusieurs types de boues (voir annexe 1: la problématique des boues). Néanmoins, en sortie des stations d'épuration, il s'agit généralement de boues résiduaires aérobies ou anaérobies. Les boues produites sont principalement aérobies (les boues utilisées dans cette thèse). On recense :

- 0,8 Mt MS/an de boues aérobies issues directement de la filière eau : bassin d'aération prolongé ;
- 0,5 Mt MS/an de boues anaérobies, issues d'une étape de méthanisation.

Avant envoi vers leur exutoire final, les boues subissent une étape de déshydratation mécanique (filtre à bande, centrifugation, filtre presse), et parfois thermique, pour atteindre une siccité variant de 20 % MS à 90 % MS, afin de limiter le transport d'eau. Le surnageant est renvoyé en tête de la station d'épuration. La partie solide peut alors être directement épandue, compostée, incinérée ou mise en décharge.

Ces voies de valorisation sont de plus en plus confrontées à des contraintes de types réglementaires liées généralement à la présence de métaux lourds, d'organismes pathogènes et de composés aromatiques nuisibles du point de vue environnemental (voir annexe 1 : La problématique des boues). Par ailleurs, le coût du traitement est assez conséquent. A titre d'exemple, le coût du traitement des boues à 25 % MS dans une plateforme de compostage située à 80 km de la STEU est de 70 €/t. Sur certains territoires, les plateformes de compostage se trouvent à des distances plus importantes, renchérissant alors le coût et l'impact environnemental. De plus, le coût de traitement des boues à 25 % MS par incinération est de l'ordre de 110 €/t. Une étape de séchage peut être requise en amont de l'incinérateur.

1.4.3. La pyrogazéification comme filière de valorisation des déchets

La pyrogazéification peut devenir une alternative très prometteuse aux autres filières de valorisation des boues et des déchets verts municipaux. En effet, ce processus offre la possibilité de convertir la quasi-totalité de la matière organique en énergie, en se souciant moins de tous les frais et les réglementations liées aux voies de valorisation. A titre comparatif avec l'incinération, la pyrogazéification peut être réalisée à des températures moins élevées et permet d'obtenir un syngas qui peut être valorisé pour la production de l'électricité et du méthane.

De manière plus globale, la pyrogazéification est une technologie qui n'est pas nouvelle ; cependant, les données techniques, technologiques et scientifiques existant actuellement sur le traitement des déchets par pyrogazéification ne permet pas la construction d'unités industrielles pérennes. A titre d'exemple, en France, les expérimentations les plus consistantes ne portent que sur des produits de type "Biomasse". Ceci est principalement dû au caractère plus homogène de ce type d'intrants par rapport à d'autres types de déchets même après préparation et triage.

L'autre verrou que rencontre cette technologie aujourd'hui est lié aux rendements. En effet, la pyrogazéification met en jeu des réactions fortement endothermiques, nécessitant un apport d'énergie. Néanmoins, il est difficile jusqu'à présent de juger et de comparer les performances de cette technologie aux autres technologies de traitement des déchets du moment qu'on ne dispose pas de démonstrateurs industriels "clés en main" à cause des contraintes techniques citées auparavant.

1.5. Technologie de pyrogazéification retenue

Le procédé de gazéification étudié par le LGC en adéquation avec la filière biométhane est le procédé de gazéification en lit fluidisé dense ou circulant.

La gazéification des matières organiques par la vapeur d'eau s'effectue en plusieurs étapes : la pyrolyse ($T > 350$ °C), le craquage et le reformage des goudrons ($T > 650$ °C) et la gazéification du char ($T > 750$ °C). Le jeu de réactions de transformation de la matière organique est globalement endothermique. Il est donc nécessaire de fournir de la chaleur pour porter les agents gazéifiant et la matière organique à la température du réacteur et entretenir les réactions. Si un réacteur à lit fluidisé simple rend possible un excellent contact entre les phases solide (média fluidisé, biomasse, char) et gaz (vapeur et gaz de synthèse), il ne permet pas d'apporter l'énergie nécessaire pour pérenniser les réactions mises en jeu lors de la gazéification. Pour contourner ce problème, plusieurs solutions existent : l'apport d'énergie extérieure via un réseau d'échange thermique à la paroi ou au sein du lit fluidisé (coût énergétique important), l'utilisation de l'air ou d'un mélange air/vapeur comme agent de gazéification pour permettre la combustion d'une partie de la biomasse (pollution du gaz de synthèse importante par l'azote et les oxydes d'azote), ou encore l'utilisation d'un mélange oxygène/vapeur (surcoût pour l'obtention d'oxygène pur).

La solution d'ingénierie retenue repose sur les propriétés combustibles du résidu carboné produit par la réaction de pyrolyse (char), et réside dans la circulation des particules solides (média fluidisé) entre une zone endothermique de gazéification et une zone exothermique de combustion (Figure 1.1 (a)).

Le choix d'un lit fluidisé circulant autorise le soutirage en continu des particules de média fluidisé et de char du gazéifieur pour les introduire dans un autre réacteur permettant la combustion des particules de char (combusteur). Le mélange char/média est alors entraîné par de l'air, et la chaleur générée lors de la combustion des particules de char le long du combusteur est transmise successivement au gaz puis aux particules de média fluidisé. Les particules de média ainsi chauffées sont séparées en tête du combusteur pour être réintroduites dans le lit fluidisé du gazéifieur, et ainsi répondre à la demande en énergie au niveau du gazéifieur (Figure 1.1). Le procédé mis en place permet ainsi le transfert d'énergie via la circulation des particules de média fluidisé, qui peuvent également être considérées comme un média caloporteur/catalytique.

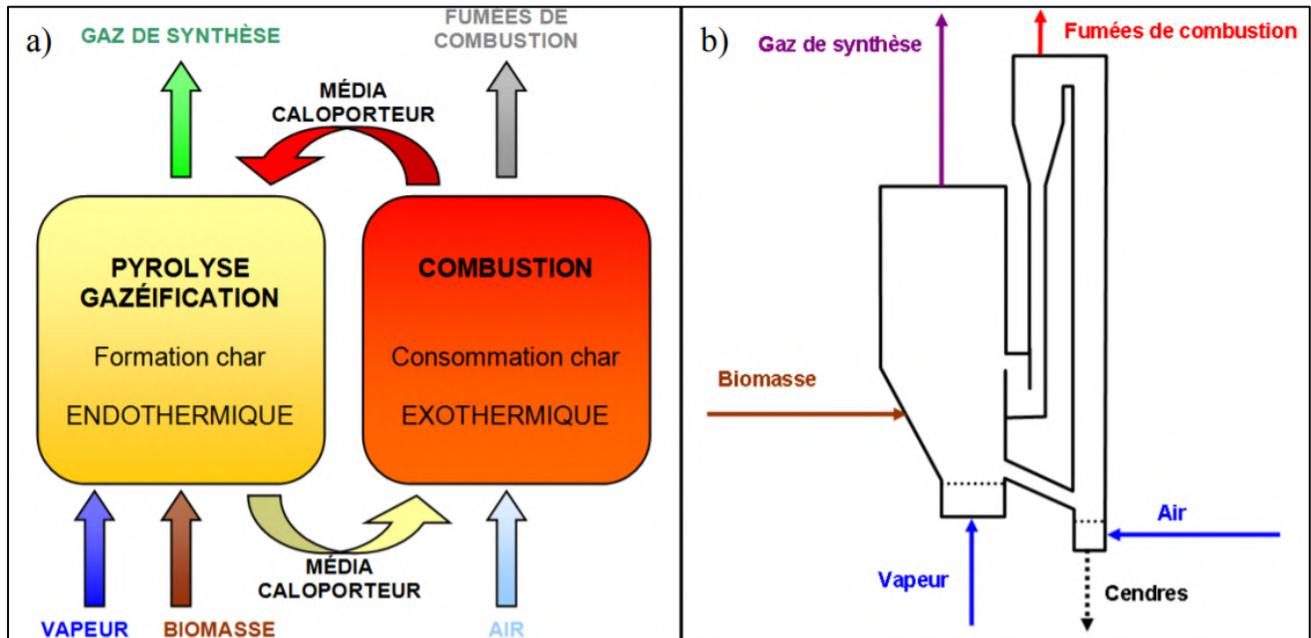


Figure 1.1 : Représentation schématique du procédé de pyrogazéification "lit fluidisé circulant".

Mission du LGC dans le projet

Les tâches attribuées au LGC dans le cadre de ce projet sont réparties en deux lots majeurs :

A- Lot de simulation du procédé

1- Détermination des performances idéales de la brique pyrogazéification par une approche thermodynamique :

Seules les performances idéales fixées par la thermodynamique sont considérées sans prise en compte des aspects cinétiques (définition d'une référence "idéale"). Cela consiste à étudier :

- L'influence des paramètres intensifs (pression, température et composition de l'atmosphère du réacteur) sur les taux de production de gaz et de char d'une part et sur la composition des produits gazeux d'autre part,
- L'influence de la nature (composition chimique) de la biomasse sur la composition des produits gazeux,
- L'influence de l'atmosphère du réacteur sur la spéciation des éléments constituant les cendres.

2- Elaboration d'un outil de simulation du procédé pyrogazéification en lit fluidisé connecté à une unité de biométhanation. Cette partie de l'étude est réalisée dans le cadre des travaux de différents post-doctorants.

Outre les bilans de matière et d'enthalpie, ce logiciel prend en compte les réactions de pyrolyse, de vapogazéification de char, de water-gas Shift et de combustion de char. La réalisation de ce logiciel a nécessité des renseignements sur les déchets retenus :

- L'analyse élémentaire, les taux de matière volatile, de carbone fixe, d'humidité et de cendres, les PCI...
- La composition des gaz issus de l'étape de pyrolyse,
- les avancements des réactions (cinétiques de gazéification et de combustion de char, de water-gas shift).

Ces informations sont fournies par les essais prévus dans le lot expérimental et à partir des données bibliographiques.

Par ailleurs, dans ce logiciel sont inclus les modules de séchage, de récupération d'énergie, d'épuration et biométhanation. Ainsi, il permet de réaliser une étude de sensibilité sur l'ensemble du procédé et de fournir les renseignements nécessaires pour des études d'évaluation technique et économique et d'analyse de cycle de vie.

B- Lot expérimental :

Le lot expérimental a pour objectif principal la transposition des connaissances expérimentales et théoriques existant au sein du LGC dans le domaine de la gazéification de la biomasse (bois) aux déchets sélectionnés.

Cette transposition nécessite l'acquisition des données sur les déchets retenus, la modification et l'adaptation des pilotes existants en tenant compte des spécificités des déchets et des contraintes imposées sur la qualité du syngaz (forme, fusion des cendres, taux de goudrons et des impuretés dans le syngas...).

Cette étude, peu abordée dans la littérature :

- Permettra d'améliorer les connaissances et de fonder une expertise sur cette thématique socioéconomique.
- Pourra conduire à une innovation des procédés de pyrogazéification.

Pour réaliser ces objectifs, le projet Biosyp profite des outils théoriques (logiciels de modélisation et de simulation des procédés), des outils de caractérisation (physico-chimique, cinétique...) et des pilotes expérimentaux à différentes échelles existant au sein du LGC. Cependant, l'utilisation de ces outils a nécessité des adaptations conséquentes.

Notons que certains pilotes, conçus et construits dans le cadre d'autres projets, sont modifiés, adaptés et utilisés pour ce projet.

1.6. Plan général des travaux de thèse

Les travaux effectués dans cette thèse concernent essentiellement le lot expérimental (résultats présentés dans les chapitres 3 et 4). Cependant, une première approche à la modélisation du procédé et a été abordée dans cette thèse (chapitre 5). Ce manuscrit de thèse est divisé en plusieurs chapitres :

- Le chapitre 2 : Dans ce chapitre sont présentés les différentes installations utilisées pour effectuer la partie expérimentale de cette étude. La description des différents appareils de caractérisation, des pilotes utilisés pour l'acquisition des données cinétiques et les études paramétriques sur la pyrolyse et la vapogazéification en lit fluidisé.
- Le chapitre 3 : Ce chapitre est divisé en deux parties :
 - la caractérisation physico-chimique des intrants sélectionnés et des chars issus de leur pyrolyse à 650 et 850 °C,
 - l'effet des paramètres opératoires (température, pression partielle de vapeur d'eau et la nature de l'intrant) sur la réactivité du char en vapogazéification (proposition d'une loi cinétique).
- Le chapitre 4 : Dans ce chapitre sont présentés les résultats concernant l'effet des paramètres opératoires sur le comportement des déchets en gazéification. Ce chapitre est divisé en trois parties :
 - Une étude bibliographique sur la gazéification de la biomasse et des boues de STEP,
 - Une étude expérimentale sur la pyrolyse des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé dense,
 - Une étude expérimentale de vapogazéification des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé dense.
- Le chapitre 5 : Dans ce chapitre sont présentés les lois de pyrolyse obtenues à partir des résultats expérimentaux et le modèle développé pour simuler la gazéification des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé dense. Les prédictions de ces modèles sont confrontées aux résultats expérimentaux.

Ce manuscrit est clôturé par une présentation des conclusions générales tirées à partir de cette étude et des perspectives, ainsi que des annexes.

- A la fin de la thèse sont présentées trois parties "annexes" dans lesquelles nous présenterons :
 - Annexe 1 : Une étude bibliographique sur les boues de STEP (origine, types, caractéristiques, production, filières d'élimination et réglementation concernant les boues). Cette partie a pour but de compléter les informations citées dans cette introduction.
 - Annexe 2 : Une description des différents outils de caractérisations utilisés dans ce travail.
 - Annexe 3 : Une étude de la gazéification à l'équilibre thermodynamique. Cette étude nous a permis d'obtenir des renseignements sur les tendances surtout concernant les éléments traces.

Chapitre 2

Description des outils expérimentaux : Installation pilote, mini réacteur à lit fluidisé et outils analytiques

2 Description des outils expérimentaux : Installation pilote et mini réacteur à lit fluidisé

Sommaire

Résumé	17
2.1. Description de l'installation pilote à lit fluidisé	18
2.1.1. Système d'alimentation des intrants	19
2.1.2. Gazéifieur	20
2.1.3. Système de régulation, de mesure et d'acquisition des données	21
2.1.3.1. Système de chauffe et de régulation de la température du lit	21
2.1.3.2. Système de mesure de la température et de la pression	21
2.1.4. Circuit de gaz	22
2.1.4.1. Circuit d'air	23
2.1.4.2. Circuit de vapeur	23
2.1.4.3. Circuit d'azote	24
2.1.5. Système de traitement des effluents gazeux sortants de l'unité	24
2.1.6. Description du circuit d'échantillonnage et d'analyse des gaz	25
2.2. Réacteur à lit fluidisé cellulaire (production du char)	28
2.3. Installation expérimentale : mini réacteur à lit fluidisé pour études cinétiques	30
2.3.1. Réacteur à lit fluidisé et ses dispositifs	30
2.3.2. Echantillonnage et système d'analyse	32
2.4. Techniques de caractérisation du solide	34
2.5. Conclusion	34
2.6. Table des illustrations	35

Résumé

Dans ce chapitre, nous allons présenter les outils expérimentaux utilisés pour répondre aux objectifs de ce travail de thèse. Dans la suite de ce chapitre ces outils sont désignés par :

- **Installation pilote à lit fluidisé** : Cette installation, fonctionnant en alimentation en continu de solide, a permis l'acquisition des données expérimentales concernant l'influence des paramètres opératoires (température, nature de l'atmosphère gazeuse, le type de média et d'intrant) sur les réactions de pyrolyse et de vapogazéification des déchets en lit fluidisé entre 700 et 900 °C.
- **Réacteur à lit fluidisé cellulaire (production du char)** : Cette installation a été utilisée essentiellement pour la production des chars dans les conditions opératoires représentatives d'un gazéifieur à lit fluidisé industriel. Elle a permis de réaliser la pyrolyse rapide des différents intrants étudiés à 650 et 850 °C. Les chars, ainsi produits, ont ensuite été caractérisés par différentes techniques d'analyse du solide. Les résultats de cette étude de caractérisation sont exposés dans le chapitre 3.
- **Mini réacteur à lit fluidisé (réactivité et étude cinétique)** : Cette installation a été conçue pour l'acquisition des données cinétiques dans les conditions opératoires les plus représentatives d'un gazéifieur à lit fluidisé. Elle permet d'étudier la cinétique des réactions élémentaires, qui se déroulent pendant la gazéification, de manière découplée. Dans ce travail, elle a été utilisée pour l'acquisition des données cinétiques concernant l'influence des paramètres opératoires (température et pression partielle de vapeur d'eau ainsi que la nature et les conditions d'élaboration de chars) sur la cinétique de vapogazéification de chars.
- **Techniques de caractérisation du solide** : Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les propriétés (chimiques, physicochimiques et structurales) des intrants étudiés d'une part, et de mieux comprendre l'effet de la température de pyrolyse et celui de la nature de l'intrant sur les propriétés de chars, d'autre part. Les techniques utilisées sont les suivantes : les analyses immédiates, les analyses élémentaires, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse des inorganiques par ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif), la microscopie électronique à balayage (MEB-FEG). Les résultats de caractérisation du solide sont présentés dans le chapitre 3.

2.1. Description de l'installation pilote à lit fluidisé

Pour pouvoir étudier les phénomènes mis en jeu lors de la pyrolyse et de la gazéification des déchets en lit fluidisé, des modifications ont été effectuées sur un pilote à lit fluidisé circulant déjà existant. Notons que, ce pilote a été conçu au LGC et utilisé dans les travaux de thèses de M. Détournay (2011) et S. Pécate (2017) :

- Comme un banc d'essais hydrodynamiques pour étudier le comportement hydrodynamique des particules de média en lit fluidisé dense, ainsi qu'en lit fluidisé circulant, à froid et à chaud (jusqu'à 950 °C) ;
- Comme une unité pilote pour étudier la conversion thermochimique de la biomasse boisée en lit fluidisé dense et en lit fluidisé circulant.

Ce pilote présenté dans la Figure 2.1 comprend :

- Une unité de pyrogazéification des intrants en lit fluidisé circulant. Cette technologie repose sur la mise en œuvre de la circulation de particules caloporteuses (média catalytique ou non) entre un réacteur où elles apportent l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de pyrogazéification et un autre réacteur où la combustion d'une partie du résidu solide de la conversion permet leur échauffement. Cette unité pilote est constituée: d'un système d'alimentation des déchets (trémie, extracteur vibrant, vis d'Archimède), d'un réacteur de production de gaz de synthèse par pyrogazéification des déchets en lit fluidisé dense (gazéifieur), d'un réacteur de combustion du char en lit transporté (combusteur), et d'une jambe de retour qui assure la recirculation du média caloporteur (standpipe) ;
- Un circuit de gaz comprenant le circuit d'air, le circuit de vapeur d'eau, le circuit d'azote et le circuit de gaz naturel ;
- Un ensemble d'appareils de mesure et de contrôle (métrologie). Ces appareils assurent la mesure et/ou le contrôle du débit d'alimentation des solides, de la température et de la pression au sein des réacteurs, des débits de gaz d'alimentation, et du débit de circulation de solides ;
- Un système de traitement des effluents gazeux comprenant deux chambres de post-combustion, le système de refroidissement des fumées et de condensation de la vapeur d'eau, ainsi que les dispositifs de filtration des fines particules avant rejet des fumées à l'atmosphère.

Comme énoncé antérieurement, les expérimentations ont été réalisées sur le gazéifieur déconnecté du combusteur et du standpipe. Dans la suite de cette partie du rapport, nous allons décrire essentiellement la configuration expérimentale "lit fluidisé dense".

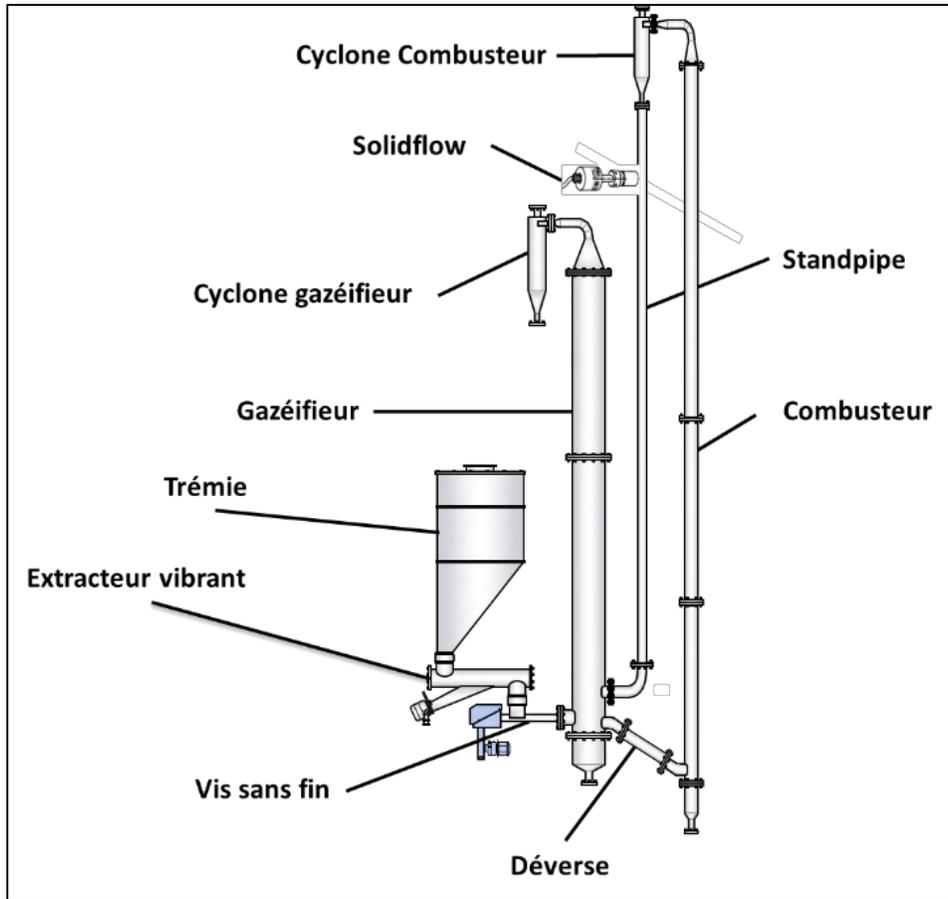


Figure 2.1 : Réacteur à lit fluidisé circulant (FICFB) du LGC.

2.1.1. Système d'alimentation des intrants

Le système d'alimentation des intrants comprend une trémie étanche d'environ 800 L de capacité, qui alimente un extracteur vibrant. La fréquence de vibration de cet extracteur est contrôlée et permet de maîtriser le débit des intrants. Par ailleurs, quatre pesons, disposés entre la base de la trémie et sa structure métallique, permettent de mesurer la variation de la masse de la trémie au cours du temps. Les intrants qui se déplacent par vibration sont introduits dans le réacteur par l'intermédiaire d'une vis sans fin (vis d'Archimède) dont la vitesse de rotation est fixée à sa valeur maximale. En outre, l'eau de refroidissement du réseau circule dans une double enveloppe autour de la vis sans fin afin d'éviter la chauffe de celle-ci.

Dans le but d'éviter la condensation de la vapeur d'eau ou de goudrons dans le système d'alimentation des intrants (vis sans fin, extracteur vibrant, trémie), lors des essais de pyrogazéification, un courant d'azote est introduit directement dans l'extracteur vibrant. Cette injection assure une légère surpression dans le système d'alimentation et empêche tout retour de gaz chaud du gazéifieur vers la trémie.

Afin de fixer le débit d'intrant à une valeur donnée, le protocole retenu est le suivant :

- Fixer la fréquence de rotation du moteur de la vis d'extraction à sa valeur maximale afin de minimiser le temps de passage de la biomasse dans celle-ci. En effet, une portion de la vis peut atteindre des températures supérieures à celle de décomposition thermique de la biomasse ;
- Fixer manuellement la fréquence de vibration du moteur de l'extracteur vibrant ;
- Suivre l'évolution temporelle de la masse de biomasse présente dans la trémie, mesurée au moyen de quatre pesons placés sous la trémie, et en déduire le débit de biomasse.

2.1.2. Gazéifieur

Le gazéifieur est un réacteur à lit fluidisé dans lequel se déroulent les réactions de transformation des déchets en gaz de synthèse à haute température ($T > 700\text{ °C}$). Il est constitué d'un lit fluidisé de particules de média (particules de masse volumique importante) dans lequel sont injectées les particules d'intrants (particules de faible masse volumique), qui subissent une perte en masse rapide par pyrolyse pour donner des gaz incondensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6), des goudrons (aromatiques lourds ou légers) et un solide carboné appelé char. Les produits de décomposition thermique interviennent ensuite dans diverses réactions ou transformations hétérogènes ou homogènes conduisant à la production du gaz de synthèse brut.

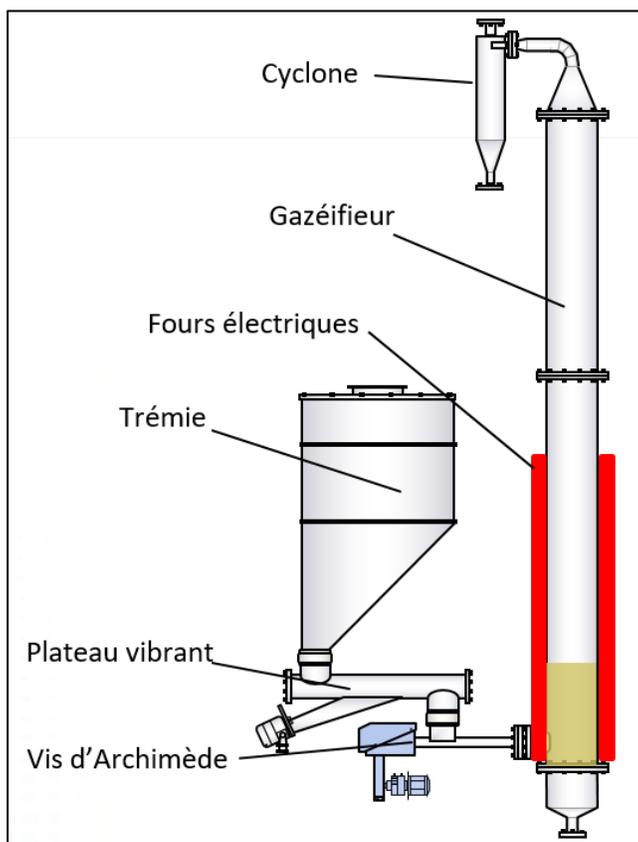


Figure 2.2 : Gazéifieur à lit fluidisé dense du LGC.

Un schéma du gazéifieur est présenté sur la Figure 2.2. Il s'agit d'un cylindre de 214 mm de diamètre et de 2,5 m de hauteur. Avant son introduction, le gaz de fluidisation traverse une section de forme cylindro-conique appelée "boîte à vent". Sa distribution au sein du gazéifieur est assurée par un distributeur à plaques perforées bi-étagées, dimensionné et conçu au LGC (Figure 2.3). Cette technologie du distributeur a été choisie pour réduire le pleurage des particules de média à travers le distributeur. En effet, les premiers essais, réalisés avec une simple plaque perforée, ont montré un pleurage important des particules.

En sortie du réacteur, les effluents gazeux traversent un cyclone afin de retenir les particules éluées. Ces particules ne sont pas recyclées dans le procédé, mais récupérées dans des cartouches étanches placées à la base du cyclone. Ce système permet de quantifier la quantité de média et de char élué lors des essais de pyrogazéification.



Figure 2.3: Photographie du distributeur du gazéifieur.

2.1.3. Système de régulation, de mesure et d'acquisition des données

2.1.3.1. Système de chauffe et de régulation de la température du lit

La réalisation des essais de pyrolyse et de gazéification, entre 700 et 900 °C, nécessite la mise en place d'un système de chauffe du réacteur. La technique retenue est le chauffage du réacteur par les parois grâce à des fours électriques. Ainsi, le réacteur est entouré, sur une hauteur de 1,5 m, par six fours électriques, fournis par la société Sandvik® (modèle Fibrothal), délivrant une puissance électrique totale de 15 kW. Un régulateur de type PID, associé à un capteur de température situé au sein du lit fluidisé, permet de maintenir la température du lit à sa valeur consigne en agissant sur la puissance de chauffe.

2.1.3.2. Système de mesure de la température et de la pression

L'installation est équipée de thermocouples de type K :

- 1 thermocouple de sécurité à la paroi de la vis d'alimentation des solides ;
- 7 thermocouples de mesure le long du gazéifieur dont les positions sont illustrées sur la Figure 2.4 (4 dans le lit fluidisé et 3 dans la zone de désengagement). La régulation de la température du lit s'effectue à partir du thermocouple GR03 ;
- 1 thermocouple de mesure et de régulation dans la chambre de post-combustion du gazéifieur ;

La pression est mesurée le long du gazéifieur par un réseau de capteurs de pression différentielle à la paroi (marque Honeywell®, fournisseur Sofraico®). La mesure de pression différentielle est

particulièrement adaptée pour les lits fluidisés puisqu'elle permet de contrôler la qualité de fluidisation des particules dans les réacteurs. La pression différentielle indiquée en tout point correspond à la différence de pression entre ce point et l'atmosphère. Ainsi, le gazéifieur est équipé de (Figure 2.4) :

- 1 capteur pour la perte de charge dans la boîte à vent ;
- 1 capteur pour la perte de charge totale (mesurée au-dessus du distributeur) ;
- 6 capteurs pour la perte de charge le long du réacteur (4 dans le lit fluidisé et 2 dans la zone de désengagement) ;
- 1 capteur pour la perte de charge du cyclone.

L'ensemble des valeurs mesurées est transmis à deux enregistreurs Honeywell® Series X (fournisseur Sofraico®), disposant chacun de 40 voies d'enregistrement physiques. La fréquence d'acquisition, suivant le cas, peut varier entre 1 et 100 Hz. Cette dernière est essentiellement utilisée lors des essais hydrodynamiques.

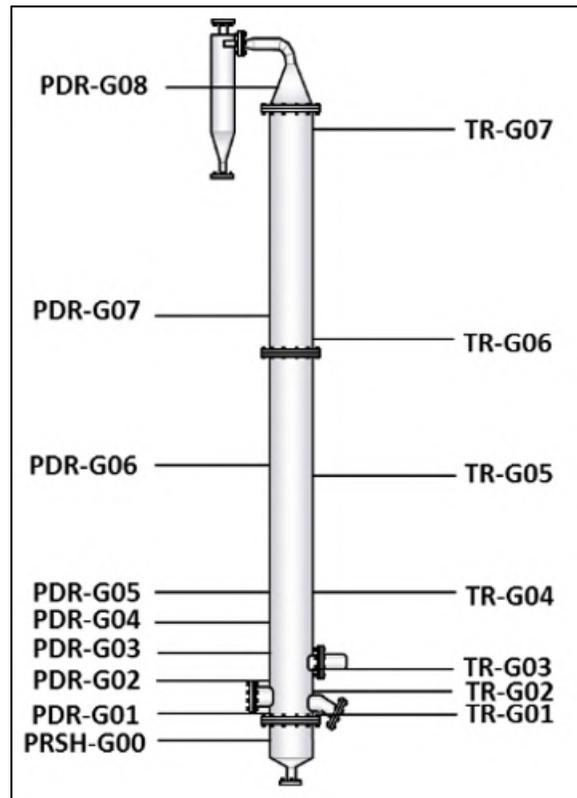


Figure 2.4 : Position des capteurs de température et de pression le long du gazéifieur

2.1.4. Circuit de gaz

Lors de l'étape de la chauffe, l'air est toujours utilisé comme gaz de fluidisation. Une fois que la température opératoire souhaitée est atteinte, l'air est remplacé par de la vapeur d'eau (essais de vapogazéification), de l'azote (essais de pyrolyse), ou un mélange vapeur d'eau/azote. A la fin des essais de pyrogazéification, le gaz de fluidisation est remplacé à nouveau par de l'air.

2.1.4.1. Circuit d'air

Le circuit d'air est constitué d'une alimentation générale en air comprimé du réseau à 7 bars qui est détendu à 4 bars, avant de traverser les débitmètres, puis d'alimenter les différents éléments du pilote.

Les débitmètres de l'air de fluidisation du gazéifieur sont doublés pour pouvoir fonctionner à froid comme à haute température. En effet, les gammes de débits à injecter dans l'unité doivent tenir compte de la dilatation des gaz à haute température pour contrôler les vitesses d'air nécessaires pour la fluidisation et l'entraînement. Les courbes d'étalonnage de ces débitmètres ont été fréquemment vérifiées. Les plages de débits retenues sont les suivantes : 0 - 75 Nm³/h à froid et 0 - 13 Nm³/h à chaud.

2.1.4.2. Circuit de vapeur

La réalisation des essais de vapogazéification nécessite la mise en place d'un circuit de vapeur d'eau qui sera introduit dans le gazéifieur comme gaz de fluidisation.

La vapeur est initialement produite par un générateur de vapeur (chaudière industrielle de la marque Aura®) de 22 kW de puissance électrique. Le débit maximal de vapeur généré est de 30 kg/h. La pression de refoulement de la vapeur, en sortie de générateur, est de 6 bars. Le générateur de vapeur est alimenté en eau du réseau préalablement adoucie dans un adoucisseur de la marque AURA® (modèle GIX8).

En sortie de générateur, plusieurs équipements sont placés comme illustré sur la Figure 2.5 :

- Un séparateur de condensats (fournisseur Aura®);
- Un purgeur placé sur le circuit des condensats (fournisseur Aura®);
- Un manomètre de pression indiquant la pression de refoulement de la chaudière (6 bar) (fournisseur Aura®);
- Un détendeur équipé d'un manomètre de pression (fournisseur Sider®). La vapeur est détendue jusqu'à 4 bars ;
- Un manomètre de pression indiquant la pression après le détendeur (fournisseur Aura®);
- Un débitmètre massique de la marque KROHNE® (modèle H250, échelle : 0 à 31 kg/h).

En sortie du débitmètre massique, la vapeur est à l'état de vapeur saturante à 4 bars. Afin de produire de la vapeur surchauffée, un surchauffeur de vapeur de marque AURA® (modèle S6000) est mis en place. En sortie du surchauffeur, la vapeur est introduite dans la boîte à vent du gazéifieur, à une température de 280 °C (température maximale du surchauffeur).

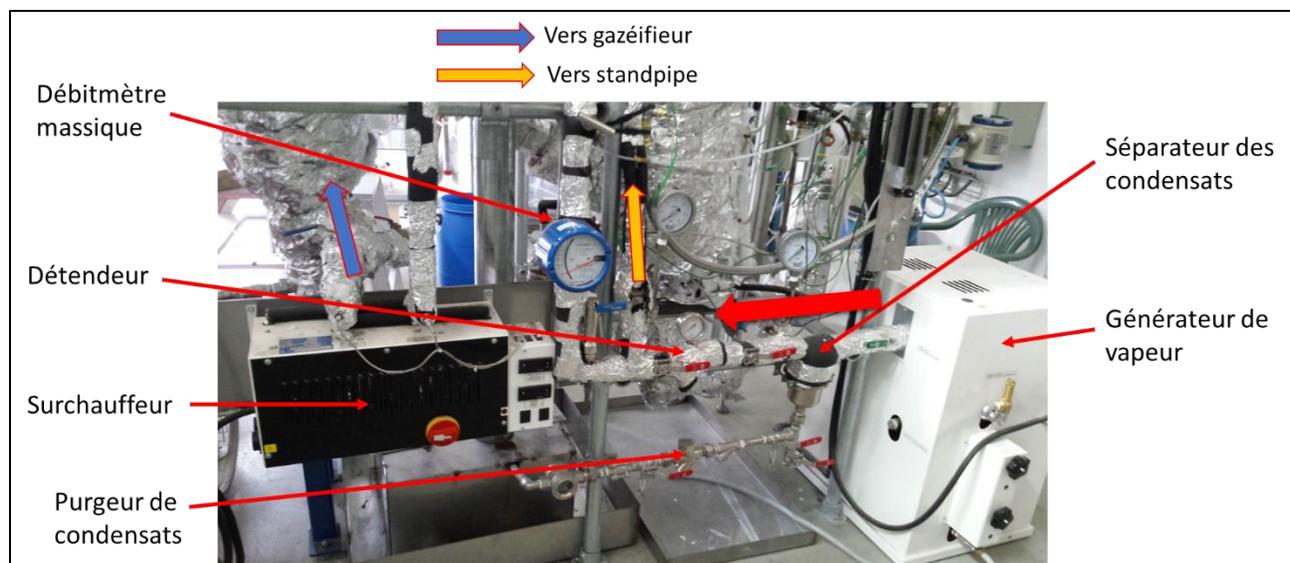


Figure 2.5: Photographie du circuit de vapeur : générateur de vapeur + séparateur des condensats + purgeur des condensats + détendeur + débitmètre massique + surchauffeur.

2.1.4.3. Circuit d'azote

L'azote disponible à la "Halle 13m" provient d'un cadre de 6 bouteilles alimentant le réseau du site (azote U, Fournisseur : Air Liquide®). Sa composition est la suivante : 99,995 % N₂ et 0,005 % O₂. Après détente à 4 bars, il alimente :

- Le dispositif de fluidisation du gazéifieur en remplacement de l'air. Cette alimentation assure la fluidisation du gazéifieur lors des essais de conversion thermochimique en atmosphère inerte ou dans un mélange azote/vapeur d'eau ;
- Le système d'alimentation des intrants (extracteur vibrant). Dans ce cas, il peut à la fois garantir le bon fonctionnement du système d'alimentation (éviter le phénomène de condensation), et servir de gaz traceur. Le débit de ce courant est mesuré précisément grâce à un débitmètre dont la courbe d'étalonnage est régulièrement vérifiée.

2.1.5. Système de traitement des effluents gazeux sortants de l'unité

Lors de la pyrogazéification des biocombustibles solides en lit fluidisé circulant, le gaz sortant du gazéifieur est composé d'azote, de vapeur d'eau et de gaz de synthèse brut (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C_aH_b, C_xH_yO_z). Ainsi, la nature inflammable et toxique des gaz sortants des réacteurs nécessite un traitement avant rejet à l'atmosphère. Ce traitement se déroule en plusieurs étapes :

- Combustion des espèces combustibles à l'aide d'une chambre de post-combustion, permettant de traiter les effluents gazeux sortant du gazéifieur selon les normes imposées par la législation (température ≥ 850 °C, temps de séjour ≥ 3 secondes, excès d'oxygène) ;
- Mélange des fumées issues de la chambre de post-combustion ;

- Refroidissement des fumées. Le refroidissement s'effectue en deux étapes. La première, réalisée dans un échangeur multitubulaire, assure le refroidissement des fumées et la condensation partielle de la vapeur d'eau. La seconde consiste en une dilution des fumées incondensables par un courant d'air frais ;
- Filtration des fumées. Elle est effectuée en deux étapes en série :

-Une filtration grossière grâce à un filtre cyclonique ;

-Une filtration fine grâce à un filtre à manche composé de trente-six cartouches filtrantes.

La circulation du gaz à travers ces éléments est assurée par un système d'extraction connecté à l'installation pilote.

2.1.6. Description du circuit d'échantillonnage et d'analyse des gaz

En sortie du cyclone du gazéifieur, une faible fraction du débit des effluents gazeux est prélevée à l'aide d'une pompe et dirigée vers le système de traitement et d'analyse des gaz (Figure 2.6). Le système de traitement des gaz comprend les étapes suivantes :

- La filtration des gaz prélevés à l'aide d'un cyclone ;
- Le circuit de refroidissement et de lavage des gaz. Deux circuits de refroidissement et de lavage des gaz sont prévus en parallèle (Figure 2.7). Le premier sert à protéger l'analyseur des gaz (μGC). Quant au second, il s'agit d'un système appelé "Tar Protocol" qui permet de réaliser une caractérisation qualitative et quantitative des condensats (goudrons et eau) présents dans les effluents gazeux sortant du réacteur. Ces circuits sont constitués de plusieurs bouteilles de verre, soit vides, soit contenant de l'isopropanol. Certaines sont immergées dans un bain à température ambiante et d'autres dans un bain refroidi à -20°C par un cryostat.
- La filtration des plus fines particules au moyen d'un filtre métallique ;
- Le système de contrôle de débit. Une vanne à aiguille connectée à une pompe à diaphragme reliée à un rotamètre permet la régulation d'un débit de 100 NmL/min dans les lignes afin d'obtenir un échantillonnage régulier et représentatif au cours du temps.
- Le système d'analyse des gaz incondensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_x).

L'analyse des gaz incondensables est effectuée par un micro chromatographe en phase gaz (490 Micro GC) de marque Agilent équipé de deux modules :

-Le module 1 est constitué d'une colonne CP-Molsieve 5A $10\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ connectée à un détecteur TCD pour la quantification du H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 et CO avec l'argon comme gaz vecteur. Cette colonne est équipée d'un système de backflush constitué d'une pré-colonne CP Porabond Q 5 m pour éviter les injections de CO_2 .

-Le module 2 est composé d'une colonne Poraplot U 10 m x 0.25 mm ID connectée à un TCD pour la quantification du CH₄, CO₂ et C₂H_x avec l'hélium pour gaz vecteur.

La durée d'analyse entre deux injections est d'environ 3 min. Le système d'échantillonnage des gaz (filtration + lavage) assure la protection de l'appareil en évitant la condensation des goudrons et la présence de particules fines. Une membrane Génie est également connectée à l'arrière de l'analyseur afin d'apporter une protection supplémentaire en captant l'éventuelle présence de goudrons et de particules solides avant l'insertion du gaz dans la colonne.

Le micro GC a été étalonné avec une bouteille de mélange Crystal de chez Air Liquide contenant 5 % de H₂, 1 % de CH₄, 2 % de CO, 2 % de CO₂, 1 % de C₂H₂, 1 % de C₂H₄, 1 % de C₂H₆ et 87 % de N₂.

A la fin de chaque campagne d'essais, la régénération des colonnes est effectuée sous balayage d'hélium et d'argon en maintenant leur température à 160 °C et celle des injecteurs à 90 °C pendant 48 h. Après analyse, le gaz rejoint le système de traitement des effluents gazeux présenté plus haut.

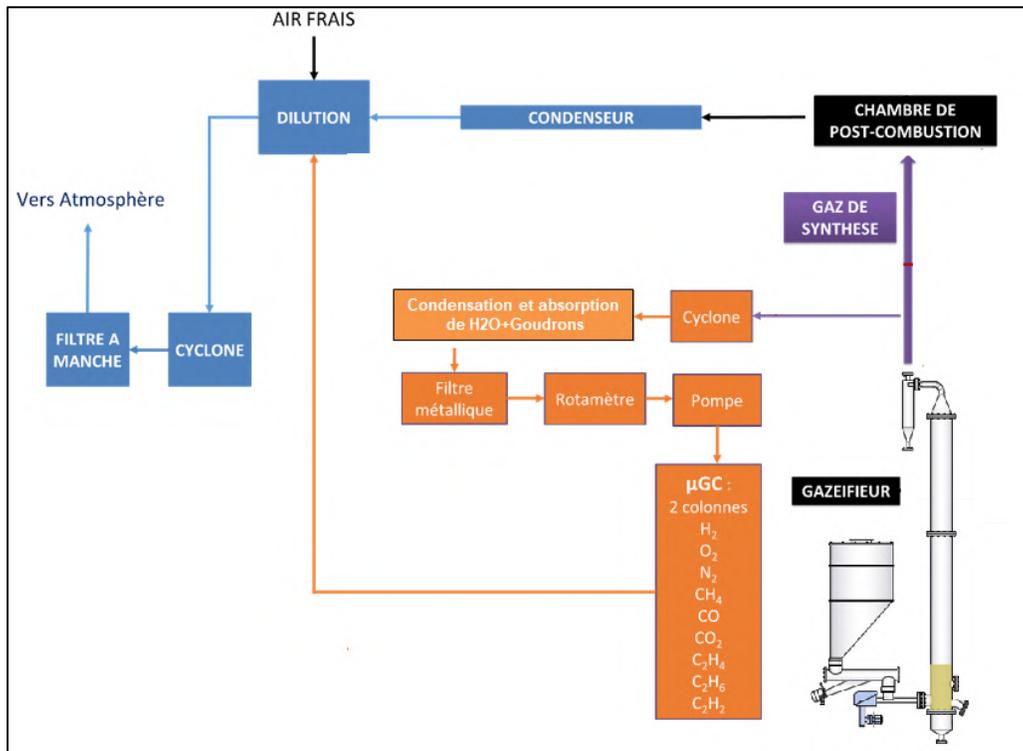


Figure 2.6 : Schéma bloc du système d'échantillonnage et d'analyse des gaz.

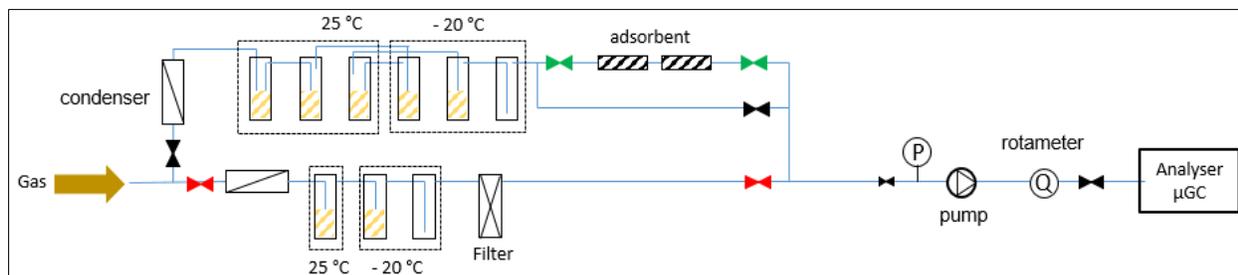


Figure 2.7 : Schéma détaillé du circuit d'échantillonnage.

2.2. Réacteur à lit fluidisé cellulaire (production du char)

L'installation expérimentale est présentée sur la Figure 2.8. La pyrolyse des intrants est réalisée dans un réacteur à lit fluidisé de 1110 mm de hauteur et 125 mm de diamètre contenant 5 kg de particules de sable de 246 μm de diamètre moyen (d_{32}). La chauffe du réacteur est réalisée par des résistances électriques ayant une puissance totale de 6 kW électrique. La fluidisation est assurée par l'injection d'un courant gazeux inerte d'azote dont le débit massique est régulé par un rotamètre. A la base du réacteur, l'azote est distribué dans le lit à travers une plaque perforée en acier réfractaire de porosité 0.5 %. En sortie, le gaz passe par un cyclone et un condenseur afin de séparer les particules solides éluutriées et de condenser l'eau et les goudrons. Le réacteur est couvert par du calorifuge afin de réduire au maximum les pertes thermiques.

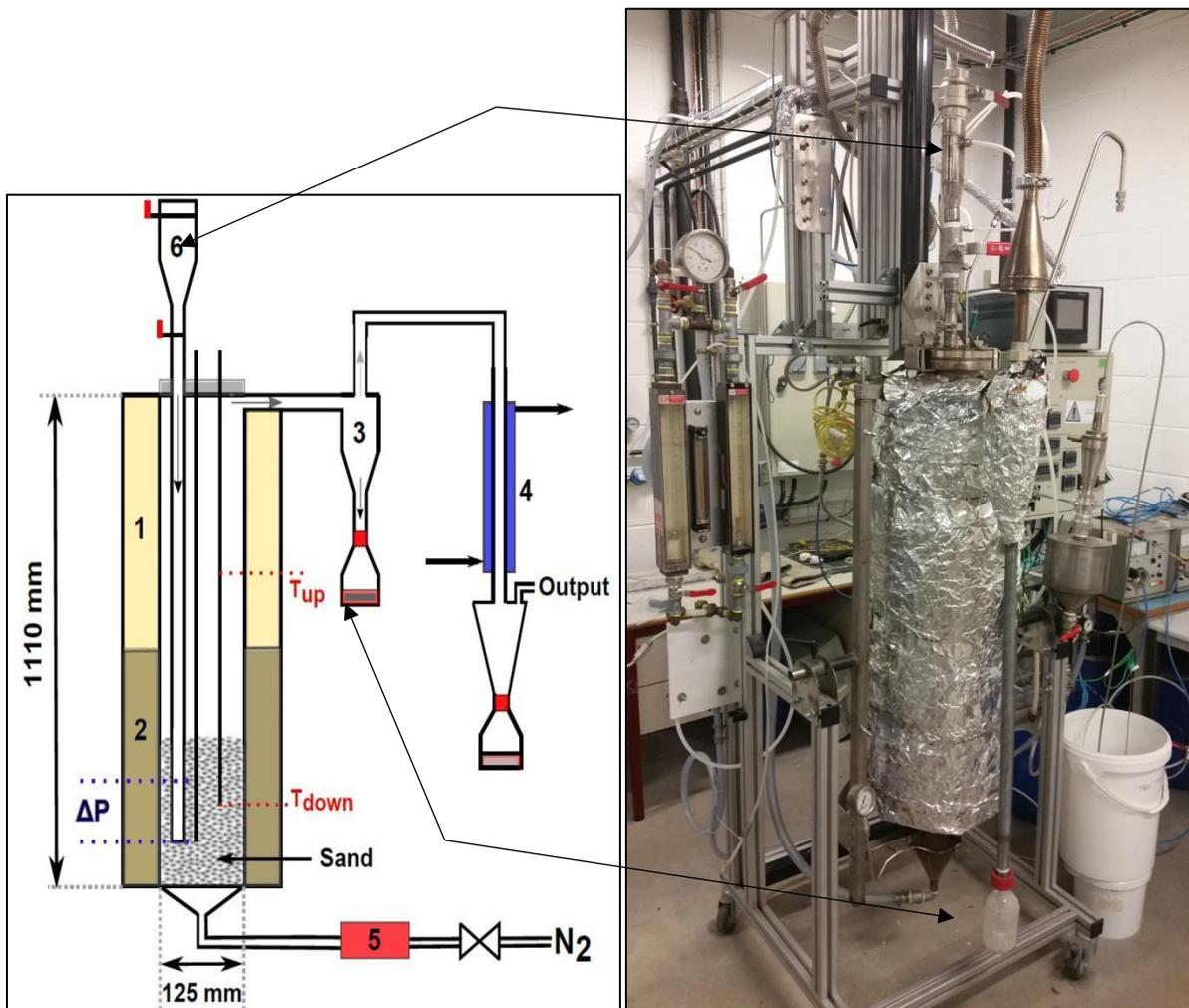


Figure 2.8 : Installation expérimentale pour la pyrolyse des intrants : (1) Four 1, (2) Four 2, (3) Cyclone, (4) Condenseur, (5) Rotamètre, (6) Réservoir pour la biomasse.

La mesure de la température est assurée par deux thermocouples placés respectivement à 225 mm et 650 mm au-dessus du distributeur. Un capteur de pression différentielle connecté à deux prises de pression situées à 130 et 230 mm au-dessus du distributeur permet le contrôle de la perte de charge du lit.

L'introduction des intrants au sein du lit est réalisée à l'aide d'une canne d'injection en acier réfractaire de 7 cm de diamètre interne dont l'extrémité inférieure est positionnée dans le cœur du lit fluidisé. Elle est connectée par sa partie supérieure à un réservoir étanche permettant d'introduire une quantité de solide souhaitée.

Les expérimentations sont réalisées à pression atmosphérique et pour des températures de 650 et 850 °C dans des conditions isothermes. Après avoir atteint la température souhaitée, environ 20 grammes d'intrant sont introduits dans le lit fluidisé. Cette opération est répétée au moins 10 fois afin de produire une quantité suffisante de chars. La masse de bois introduite a été choisie de sorte que son introduction dans le lit ne conduise pas à une baisse de température du lit supérieure à 5 °C. Le temps de séjour des chars à la température de pyrolyse est environ 3 h. Après la pyrolyse, le lit est refroidi sous azote et la récupération des chars est réalisée par tamisage. Il est, par la suite, stocké dans un pilulier avant d'être étudié.

2.3. Installation expérimentale : mini réacteur à lit fluidisé pour études cinétiques

Cette partie est dédiée à la description d'une installation expérimentale appelée "mini-réacteur à lit fluidisé" utilisée pour l'étude cinétique de vapogazéification du char issu de la pyrolyse rapide des déchets.

2.3.1. Réacteur à lit fluidisé et ses dispositifs

Le dispositif expérimental est schématisé dans sa totalité sur la Figure 2.9 et une photographie est présentée sur la Figure 2.10. Il est constitué d'un réacteur tubulaire en acier réfractaire de 52,6 mm de diamètre et d'une hauteur totale de 940 mm chauffé électriquement par un four de 270 mm de hauteur et 360 mm de diamètre. Ce four délivre une puissance électrique de 2,6 kW. Le réacteur contient 580 g de média solide (olivine ou sable) dont la granulométrie est comprise entre 200 et 300 μm .

La fluidisation du média solide est assurée par un mélange d'azote et de vapeur d'eau en proportions variables. Le débit d'azote est contrôlé par l'intermédiaire d'un débitmètre massique Aera FC-7710-CD pouvant atteindre 20 NL/min. Ce courant est préchauffé en traversant un tube en acier inoxydable de 10 mm de diamètre formant un serpentin entre le four et le réacteur. La vapeur d'eau est produite par injection continue d'eau distillée à l'aide d'une pompe Gilson 305 100SC à l'entrée du serpentin. L'eau est ainsi continuellement transformée en vapeur. Les gaz ainsi préchauffés sont introduits dans la boîte à vent (zone d'homogénéisation). Celle-ci est composée d'une structure poreuse de carbure de silice (SiC). Cette structure permet de réaliser le mélange parfait des gaz. Au-dessus du carbure de silice se situe un espace vide permettant l'homogénéisation de la pression. Dans cette zone, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K. Notons qu'en régime permanent et pour une température du lit régulée à 850 °C, la température du gaz dans la boîte à vent est comprise entre 300 et 400 °C selon la vitesse et la nature du gaz. La distribution des gaz dans le lit est assurée grâce à une plaque perforée de 19 orifices de 1 mm de diamètre équipée à sa base par une toile métallique en acier inoxydable de 30 μm . Ce dispositif permet d'éviter le pleurage des particules.

En sortie du réacteur, les gaz produits pendant les réactions traversent une zone cylindro-conique reliée à un cyclone. Le rôle de ce dispositif est de réduire à la fois la quantité de solides entraînée par les gaz ainsi que de capter les fines particules éluées. Le cyclone est chauffé à 150 °C à l'aide de cordons chauffants pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau et des goudrons. Les gaz sortant du cyclone traversent un condenseur à eau où la vapeur d'eau et les goudrons sont partiellement condensés. Les gaz ainsi traités sont ensuite évacués vers l'extérieur.

Pour les études cinétiques de vapogazéification du char, le réacteur fonctionne en mode batch. L'insertion d'une masse bien définie de réactif solide (char) est réalisée par un système d'alimentation qui a été mis en place en tête de réacteur. Ce dispositif est constitué d'un réservoir porte échantillon (bouteille en verre) dont la liaison au réacteur est assurée par une vanne et un tube souple. Il permet

une insertion instantanée du solide réactif dans le réacteur qui tombe par gravité directement au sein du lit fluidisé (Figure 2.9 et Figure 2.10).

Le contrôle de la température à l'intérieur du réacteur est assuré par deux thermocouples de type K placés à 50 et 250 mm au-dessus du distributeur. La régulation s'effectue à partir du premier thermocouple. Un troisième thermocouple de type K est placé dans une canne mobile introduite dans le réacteur pouvant ainsi mesurer la température sur toute la hauteur. Le suivi de l'état de fluidisation du lit est assuré par un capteur de pression différentielle Honeywell ST 3000 qui est connecté à 5 et 500 mm au-dessus du distributeur. Les capteurs de température et de pression sont reliés à un enregistreur électronique de données Minitrend QX.

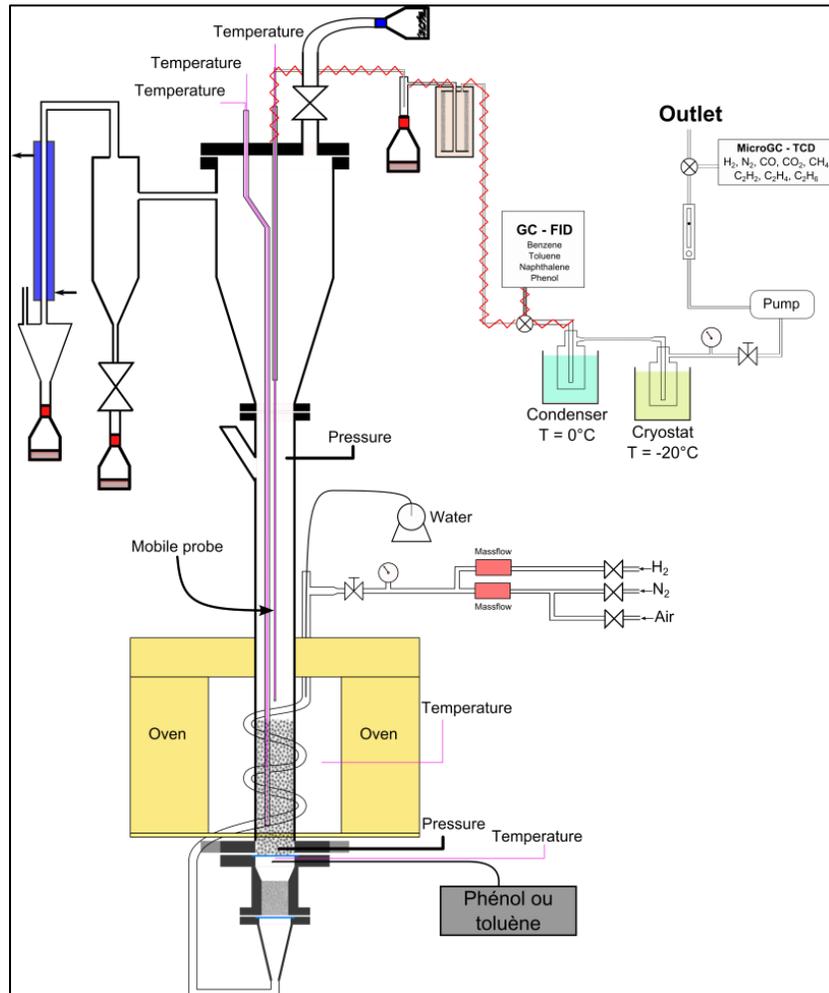


Figure 2.9 : Installation expérimentale complète.

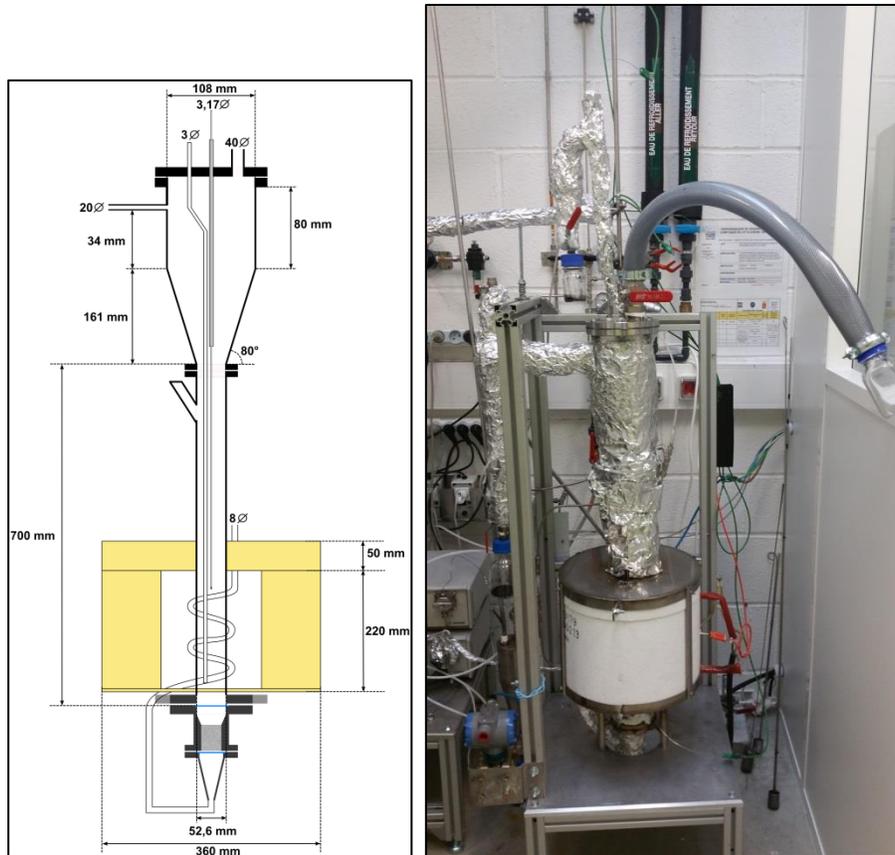


Figure 2.10 : Dimension et photographie du réacteur à lit fluidisé.

2.3.2. Echantillonnage et système d'analyse

Une canne d'échantillonnage mobile en acier inoxydable de 4 mm de diamètre est placée en tête du réacteur et descend jusqu'à une hauteur de 29 cm au-dessus du distributeur. Cette valeur a été déterminée expérimentalement et correspond à la hauteur du lit fluidisé de sable et d'olivine à 850 °C. Ainsi, le prélèvement de la fraction gazeuse s'effectue à la sortie du lit fluidisé. Un thermocouple de type K est placé à l'intérieur de la canne d'échantillonnage afin de connaître la température de prélèvement des gaz. En sortie de la canne de prélèvement, les gaz passent à travers deux filtres placés en série afin de piéger les fines particules.

En sortie des filtres, l'analyse des gaz incondensables est réalisée par chromatographie en phase gaz. Pour éviter toute condensation en amont du chromatographe, les lignes de prélèvement et les filtres à particules sont chauffés à 150 °C à l'aide de cordons chauffants. En sortie de l'appareil d'analyse, le gaz traverse deux laveurs. Le premier correspond à une bouteille en acier inoxydable plongée dans un bain de glace à 0 °C et va permettre de condenser l'eau et une partie des goudrons lourds. Le second est constitué d'une bouteille en verre remplie de garnissage et plongée dans un cryostat fonctionnant à -20° C pour condenser la totalité des hydrocarbures. Ainsi, un gaz totalement sec et propre est obtenu avant son introduction dans le système d'analyse de gaz incondensables. L'analyse des gaz

incondensables est effectuée par un micro chromatographe en phase gaz (490 Micro GC) de marque Agilent dont le principe est identique à celui utilisé sur l'installation pilote.

2.4. Techniques de caractérisation du solide

La caractérisation chimique, physicochimique et texturale des solides (intrants et chars) a été effectuée par différentes techniques :

- Analyses immédiates (taux d'humidité, taux de cendres, taux de matière volatile),
- Analyses élémentaires (C, H, O, N, S),
- Microscope Electronique à Balayage (MEB),
- Pycnomètre à hélium (masse volumique réelle),
- Spectroscopie Infrarouge (FTIR), (caractérisation qualitative des groupements fonctionnels chimiques),
- Diffraction des Rayons X (DRX), (caractérisation de la structure cristalline),
- Spectroscopie Raman (caractérisation semi-quantitative des groupements fonctionnels chimiques),
- Analyses ICP (quantification des éléments inorganiques contenus dans les échantillons solides),
- Analyses thermogravimétriques (détection des événements endothermiques ou exothermiques associés à une variation de masse - séchage, pyrolyse, combustion, - ou pas - fusion, cristallisation).
- Quantification de la quantité des extractives dans les intrants par un protocole de Soxhlet.

Les principes de ces techniques de caractérisation sont présentés en Annexe 2.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre sont présentés les installations et les outils expérimentaux utilisés pour réaliser cette étude. A savoir :

- Un pilote de pyrogazéification à lit fluidisé et ses dispositifs annexes. Cette installation, de taille représentative, a permis de réaliser les études de la pyrolyse et de la vapogazéification des intrants en continu entre 700 et 900 °C.
- Un lit fluidisé cellulaire. Il est utilisé pour la production des chars par pyrolyse rapide des intrants à haute température. Les solides réactifs ainsi obtenus sont utilisés pour une étude cinétique.
- Un mini réacteur à lit fluidisé. Il est dédié à l'étude cinétique des réactions élémentaires (combustion et vapogazéification du char) dans les conditions représentatives d'un réacteur à lit fluidisé.

- Les différentes techniques de caractérisation du solide employées : analyses immédiates, analyses élémentaires, analyses thermogravimétriques, pycnométrie à hélium, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie RAMAN, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyses ICP et protocole analytique de Soxhlet.

2.6. Table des illustrations

A-Liste des figures :

Figure 2.1 : Réacteur à lit fluidisé circulant (FICFB) du LGC.	19
Figure 2.2 : Gazéifieur à lit fluidisé dense du LGC.	20
Figure 2.3: Photographie du distributeur du gazéifieur.	21
Figure 2.4 : Position des capteurs de température et de pression le long du gazéifieur	22
Figure 2.5: Photographie du circuit de vapeur : générateur de vapeur + séparateur des condensats + purgeur des condensats + détendeur + débitmètre massique + surchauffeur.	24
Figure 2.6 : Schéma bloc du système d'échantillonnage et d'analyse des gaz.	26
Figure 2.7 : Schéma détaillé du circuit d'échantillonnage.	27
Figure 2.8 : Installation expérimentale pour la pyrolyse des intrants : (1) Four 1, (2) Four 2, (3) Cyclone, (4) Condenseur, (5) Rotamètre, (6) Réservoir pour la biomasse.	28
Figure 2.9 : Installation expérimentale complète.	31
Figure 2.10 : Dimension et photographie du réacteur à lit fluidisé.	32

Chapitre 3

Caractérisation physico chimique et réactive des boues de STEP et de leurs chars issus de la pyrolyse rapide en réacteur à lit fluidisé

3 Caractérisation physico chimique et réactive des boues de STEP et de leurs chars issus de la pyrolyse rapide en réacteur à lit fluidisé

Sommaire

Résumé	40
3.1. Characterization of structure and reactivity of sewage sludge and its chars obtained by flash pyrolysis in fluidized bed: comparison with woody biomass.	42
3.1.1. Abstract	42
3.1.2. Introduction	43
3.1.3. Materials and methods	48
3.1.3.1. Soxhlet extraction protocol	48
3.1.3.2. Char preparation protocol.....	49
3.1.3.3. Char steam gasification protocol.....	49
3.1.3.4. Characterization methods	50
3.1.4. Characterization of raw fuels	51
3.1.4.1. Proximate and ultimate analysis.....	51
3.1.4.2. Thermal analysis	53
3.1.4.3. FTIR analysis	56
3.1.5. Characterization of char	59
3.1.5.1. Ultimate analysis	59
3.1.5.2. FTIR analysis	60
3.1.5.3. RAMAN analysis	62
3.1.5.4. SEM analysis.....	65
3.1.5.5. XRD diffractograms	66
3.1.6. Mineral elements composition and volatility	67
3.1.7. Characterization of the reactivity of the char toward steam gasification.....	70
3.1.7.1. Effect of pyrolysis temperature on the char reactivity	70
3.1.7.2. Effect of fuel nature on the char reactivity	72

3.1.7.3. Effect of gasification temperature and steam partial pressure on the reactivity of the char.....	73
3.1.7.4. Kinetic modelling.....	75
3.1.8. Conclusion	79
3.1.9. Appendix A.....	80
3.2. Liste des illustrations	82
3.2.1. Liste des figures	82
3.2.2. Liste des tableaux.....	83

Résumé

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des études portant sur:

- La caractérisation physico chimique et texturale des boues aérobies de station d'épuration utilisées dans ce projet comme intrant (composition, analyses immédiates, analyses élémentaires, analyses thermiques, DRX, ICP, infrarouge ...). Ces résultats sont par la suite comparés avec ceux obtenus avec les granulés de bois de pin.
- L'effet de la température de pyrolyse sur la structure et les propriétés physicochimiques des chars obtenus à partir de la pyrolyse rapide des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé.
- L'influence de la température de pyrolyse et de la nature de l'intrant sur la réactivité du char vis-à-vis de la vapogazéification en réacteur à lit fluidisé.
- La cinétique de vapogazéification du char issu de la pyrolyse rapide des boues de STEP en lit fluidisé.

Les résultats de la caractérisation - des boues aérobies séchées issues de la station d'épuration de "Ginestous Toulouse" - ont montré que la fraction organique de cet intrant est majoritairement constituée d'espèces lignocellulosiques et de composés extractifs. La fraction d'extrait, qui semble être principalement constituée d'acides gras insaturés, se dévolatilise complètement à des températures inférieures à 500 °C sans générer de résidu solide. Par ailleurs, le résidu solide obtenu suite à une extraction par un dispositif de "Soxhlet" présente un profil de décomposition thermique et un spectre infrarouge semblables à ceux obtenus pour le bois de pin.

Les résultats d'analyses immédiates, DRX, ICP et spectroscopie infrarouge ont montré que la différence majeure observée entre les chars obtenus par la pyrolyse rapide des boues de STEP et du bois est la présence d'une fraction élevée des matières inorganiques (cendres) et d'espèces hétérocycliques azotées dans le cas du char issu des boues.

Les résultats des analyses de spectroscopie RAMAN ont montré que l'augmentation de la température confère au char une structure aromatique de plus en plus ordonnée. Par ailleurs, cette évolution de la structure est semblable à celle observée pour le char issu du bois. Ceci peut être expliqué par le craquage des espèces hétérocycliques azotées à des températures qui dépassent les 800 °C (résultat validé dans le chapitre 4)

Les analyses ICP montrent que les fractions inorganiques des boues et du bois sont constituées majoritairement des éléments Si, Al, P et Ca, et de Na, K et Ca, respectivement. Par ailleurs, il a été noté que la pyrolyse du bois (dans le domaine de température étudié) conduit à une dévolatilisation plus prononcée des espèces inorganiques que celle observée pour les boues. De plus, l'augmentation de la température de pyrolyse ne semble pas avoir une influence notable sur la volatilité des espèces inorganique au-delà de 650 °C.

Les essais de vapogazéification en lit fluidisé ont permis de mettre en évidence l'effet de la température de pyrolyse et de la nature de l'intrant sur la réactivité des chars. Ils montrent que l'augmentation de la température de pyrolyse de 650 à 850 °C conduit à une diminution de la réactivité des chars. Ceci est dû au caractère aromatique qu'acquiert le char progressivement avec l'augmentation de la température de la pyrolyse. De plus, la nature de l'intrant n'affecte pas d'une manière significative la réactivité des chars.

Les essais de vapogazéification du char, obtenu par la pyrolyse des boues à 850 °C, ont montré un effet significatif de la température de pyrolyse et de la pression partielle de la vapeur d'eau sur la cinétique de la réaction.

Les résultats expérimentaux ont montré que la cinétique de la réaction peut être représentée, d'une manière satisfaisante, par le modèle du noyau rétrécissant. L'énergie d'activation et l'ordre de la réaction par rapport à la vapeur d'eau sont évalués respectivement à 203,3 kJ/mol et à 0,74. La loi cinétique ainsi obtenue est présentée ci-dessous :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3.Mc}{R_0 \cdot \ell_{t,c}(1 - \varepsilon_p)x_c} A \cdot \exp\left(-\frac{203300}{RT_p}\right) * P_{H_2O}^{0.74} \cdot (1 - X)^{2/3}$$

Les paramètres cinétiques ainsi déterminés ont les mêmes ordres de grandeur que ceux correspondant aux chars issus de la décomposition thermique de la biomasse et du charbon minéral.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été soumis à "Journal of analytical and applied pyrolysis".

3.1.Characterization of structure and reactivity of sewage sludge and its chars obtained by flash pyrolysis in fluidized bed: comparison with woody biomass.

Sid Ahmed Kessas^a, Thomas Esteves^a, Mehrdji Hemati^a.

a Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

Corresponding author: S. KESSAS; E-mail: sidahmed.kessas@toulouse-inp.fr

3.1.1. Abstract

In order to set up an industrial plant of treatment of digested sewage sludge (SS) by gasification at temperature beyond 600 °C in fluidized bed reactor, we conducted several studies on the characterization of the gasification behavior of this kind of wastes. In this paper, we focused of the results concerning the characteristics and the behavior of the SS solid phase.

In this study is investigated the influence of the pyrolysis temperature on the structure and physicochemical properties of aerobic sewage sludge and its derivative chars and their reactivity toward steam gasification in fluidized bed reactor. The results obtained on SS were then compared to pine wood, which is a well-known fuel in literature. Pyrolysis was carried out in a fluidized bed reactor containing sand particles under an inert atmosphere of nitrogen at two temperatures (650 and 850 °C) and at atmospheric pressure.

The characterization results showed that the SS major constituents are lignocellulosic and extractive species. The extractable fraction of SS is mainly composed of unsaturated fatty acid hydrocarbons. Moreover, the recovered extraction solid residue displayed thermal decomposition behavior and infrared spectrum very similar to those observed with the studied pinewood. During pyrolysis, it was also found that the extractable fraction is completely devolatilized at a temperature less than 500 °C without any remaining organic matter. Therefore, the organic fraction of the solid obtained with pyrolysis of raw SS beyond 500 °C consists mostly of lignocellulosic derivative char. The main differences between SS char and wood char obtained with flash pyrolysis in fluidized bed at temperature higher than 500 °C is the presence of a high ratio of mineral and nitrogenous heterocyclic species in the case of SS char.

The Raman spectroscopy results showed that an increase in pyrolysis temperature yields an increase in the fraction of more ordered aromatic and graphitic-like carbon in SS char. Furthermore, the increase of pyrolysis temperature appears to give increasingly to SS char a carbon structure close to that obtained for pine wood char. This could be attributed to the continuous cracking of N-heterocyclic molecules up to temperatures higher than 800 °C.

ICP analyses showed that the pyrolysis –in the selected interval of temperature- leads to a higher volatility of mineral elements present in wood compared to those found in sewage sludge. However, the pyrolysis temperature does not seem to have a noticeable effect on the volatility of the inorganic elements beyond 650 °C.

Lastly, the steam gasification experiments in fluidized bed highlighted the effect of the pyrolysis temperature and the nature of fuel on the reactivity of chars. Raising the pyrolysis temperature from 650 to 850 °C leads to a decrease in the reactivity of the SS char due to the increase in the aromatic character. The steam gasification of SS char tests showed a significant effect of gasification temperature and steam partial pressure on the reactivity.

A modelling kinetic study showed that experimental data of SS char steam gasification can be well-represented by the Shrinking Core Model with an activation energy and a reaction order with respect to steam equal to 203 kJ/mol and 0.74, respectively. These kinetic parameters are in the range of those estimated for chars obtained from biomass and coal pyrolysis.

Keywords: Sewage sludge; extraction; Pyrolysis; Fluidized bed; Char; Characterization.

3.1.2. Introduction

Sewage sludge (SS) is the residue produced by the wastewater treatment process, during which liquids and solids are separated. Liquids are reclaimed while the remaining solids are further treated for the final application [1]. Landfill, agricultural, aerobic and anaerobic digesting, composting and incineration are the primary methods used for sludge processing [2]. SS is harmful to the environment due to the high concentrations of toxic metals, organic pollutants and pathogens [3].

In recent years, interest in SS thermal conversion -considered waste-to-clean energy technologies- has grown significantly due to the decrease in the global fossil fuel reserves as well as the establishment of more rigorous environmental and climatic regulations [4].

The organic fraction of SS contains identical chemical elements as those found in lignocellulosic biomass (i.e. C, H and O).

Thermal gravimetric analysis (TGA) was widely used in literature [5,6] as an efficient tool to investigate the thermal decomposition of the organic materials and to perform comparison between fuels by studying the evolution of mass loss versus temperature (TG curve).

Sewage sludge is presented in bibliography as a more complex material than wood. Indeed, SS organic part is made of a mixture of various compounds: low stability organic compounds, hemicellulose, cellulose, lignin and inorganic compounds [7,8].

In addition to typical woody biomass macro chemical constituents which are hemicellulose, cellulose and lignin, SS also includes a non-negligible fraction of waxes, fats, resins, oils and tannins [7]. The composition may change significantly due to the origin of the SS and to the lack of standardisation of methods of treatment at the wastewater treatment plants. The ash amount may also vary widely. For instance, sewage sludge samples could be found in literature with ash amount varying from 26.8 [9] to 63.4 wt % [10]. Generally, anaerobic SS contains a higher mineral fraction than aerobic SS [11]. However, the most important factor controlling organic and inorganic ratios in SS is the residence time in water treatment digesters.

Thermal processes involve removing the organic component of the sludge, leaving only the mineral components behind [1]. The principal objectives of the thermal processing of SS is the exploitation of the stored energy in sludge and the minimization of environmental impacts, in order to comply with the relevant restrictions. The main use cases of thermal processes are wet oxidation, pyrolysis, gasification, and combustion.

SS thermal conversion by gasification is considered a promising option for waste conversion and for the production of syngas used as a combustible or for the synthesis of highly energetic products via methanation or Fischer-Tropsch processes [12].

Solid fuels gasification is a thermochemical conversion occurring at high temperatures with many simultaneous reactions. It occurs in two stages: (i) a pyrolysis step above 300 °C in which the fuel undergoes a thermal conversion leading to the formation of volatile products either condensable (steam and tars) or non-condensable (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 and C_2H_x) and a solid residue called char [5]; (ii) a gasification step in which the char reacts with steam and carbon dioxide at temperatures greater than 700 °C to produce syngas. [13–15]

The steam gasification of char is a complex chemical transformation for which the reaction rate is heavily influenced by the physicochemical properties of char (chemical structure, inorganic matters content, particle size and porosity) [16–18]. These properties depend on the nature of fuel and pyrolysis operating conditions. It is well established today that operating conditions during pyrolysis— such as nature of the biomass, heating rate, final temperature, pressure, soaking time and gas atmosphere — influence the amount and the nature of volatile products and the physicochemical properties of the produced char [5,19].

The char is a complex solid residue composed of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur and inorganic matters (ashes). The fundamental carbon structure of the char is the aromatic ring structure. The hydro aromatic and aliphatic structures account for most of the hydrogen with hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH) and carbonyl (=CO) forms being the major oxygen functional groups [19]. In the literature, several techniques (FTIR, Raman spectroscopy, XRD, NMR...) were used to study the

textural and properties of chars either from pyrolysis of coal or fewer from pyrolysis of biomass and SS.

The final pyrolysis temperature is considered a key parameter that plays a significant role in the pyrolysis products distribution as well as the structure and the reactivity of the char. Figure 3.1 shows the experimental results outlining the effect of the pyrolysis temperature on the syngas, char and tar yields. These results, taken from the literature, relate to the flash pyrolysis of sewage sludge mostly in fluidized bed. The characteristics of the sludge and nature of fluidized media are recorded in Table 3.1.

Table 3.1 : Sewage sludge properties: Proximate and ultimate (daf, B) analyses. (F.B : Fluidized bed).

Fuel	Works	Year	Digestion	Reactor	Media	% Moisture	% Organic	% Ashes	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
SS	Piskorz et al. [20]	1986	Not defined	F.B	Sand	6.2	51.8	41.9	57.1	7.9	29.6	5.4	/
SS	Stammach et al. [21]	1988	Anaerobic	F.B	Quartz sand	5.1	51.3	43.6	50.2	7.1	34.7	6.1	1.9
SS	Kaminsky et al. [22]	1988	Not defined	F.B	Quartz sand	5.8	51.3	42.9	49.5	7.3	35.6	6.2	1.4
SS	Fonts et al. [23]	2008	Anaerobic	F.B	Sand	6.9	52.7	40.5	47.2	7.3	37.4	6.7	1.3
SS	Park et al. [9]	2008	Not defined	F.B	Sand	5.6	67.6	26.8	55.5	8.2	27.8	7.4	1.1
SS	Fonts a et al. [24]	2009	Anaerobic	F.B	Sand	6.9	52.7	40.5	47.2	7.3	37.4	6.7	1.3
SS	Fonts b et al. [25]	2009	Anaerobic	F.B	/	6.4	49.3	44.3	47.5	7.1	37.2	6.7	1.5
SS	Park et al. [26]	2010	Not defined	F.B	Metal oxide	5.1	68,0	26.9	55.1	8.6	27.7	7.2	1.4
SS	Gomez-Barea et al. [27]	2010	Anaerobic	F.B	Ofite	8.7	51.9	39.4	54.3	7.7	27.5	8.4	2.2
SS	Jaramillo-Arango et al. [10]	2016	Anaerobic	F.B	Grinded SS	6.1	30.5	63.4	39.4	5.4	49.9	3.7	1.7
SS	Fuentes Cano et al. [28]	2013	Not defined	F.B	Bauxite	0.65	56.48	42.9	54.3	7.73	27.4	8.4	2.1

The dispersion of the results, observed in Figure 3.1, is likely related to the variability of raw materials. Figure 3.1 shows that an increase in the pyrolysis temperature increases the yield of gas and decreases the yield of char. However, the effect of temperature on the char yield becomes negligible above 700 °C. Liquid yields are maximized under flash pyrolysis conditions and attain a maximum yield around 500 °C before decreasing. The same results were observed during the pyrolysis of woody biomass [29,30]. The various authors agreed that an increase in the final pyrolysis temperature leads to a decrease in both the reactivity and the volatile content of char as well as a reduction of –OH, –NH and C-O functionalities [31,32]. According to Abrego et al. [33] and Peng et al. [34] increasing the temperature during SS pyrolysis improves the structural ordering of the char and the presence of larger aromatic ring system. By using characterization techniques such as FTIR and RAMAN spectroscopy,

Sharma et al. [35–38] studied the chemical structure of char produced by the pyrolysis of some organic materials such as tobacco, lignin, pectin and chlorogenic acid. These studies revealed that the increase in temperature leads to a reduction of the char yield, a continuous reduction of H/C and O/C ratios in the char that are attributed to the gradual loss of the oxygen functionality and the increase of the aromatic character of char. These results are in agreement with those obtained by Zhong et al. [24] on the pyrolysis of coal. According to these authors, the char obtained at high temperatures has an orderly and aromatic structure.

Several studies highlighted the effect of temperature on the nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis. Overall, the increase of temperature beyond 500 °C increases the conversion of char N to gas N. The main nitrogenous gaseous compounds produced in this temperature range are NH₃ and HCN [39–42].

The influence of heating rate, depending on reactor technology, on the distribution of pyrolysis products was essentially the subject of studies for woody biomass. A higher heating rate leads to the formation of lower yields of char and higher yields of gas and liquid [43]. Some authors [44–47] concluded that an increase in the heating rate decreases the char yield and increases his reactivity. The authors suggested that a higher heating rate enables higher surface area, higher oxygen and hydrogen content and a higher availability of active sites. According to Lu et al. [48] the chars prepared at lower heating rates exhibit higher ordering in structure which is further developed.

Studies conducted by Gao et al. [49] on the distribution of inorganic component in the products of the pyrolysis of SS showed that heavy metals remain essentially in the char.

Some authors studied the effect of soaking time, corresponding to the residence time of the char at the final pyrolysis temperature, on the reactivity of the char produced by biomass pyrolysis [46,50,51]. According to several researchers [50], the increase in this parameter leads to a decrease in the char reactivity. This is due to the fact that prolonged exposure at the final pyrolysis temperature improves structural ordering of the char and the loss of active sites. However, Mermoud et al. [46] studied the reactivity of char obtained by the fast pyrolysis of beech at 927°C with a soaking time of 8 min and 1 h. They noted no difference in the gasification kinetics and concluded that beech char does not undergo thermal annealing at pyrolysis temperature of 927°C in durations lasting up to 1 h.

The steam gasification reactivity of chars could be influenced by some factors related to the nature of the fuel. Such examples are the hydrogen and oxygen concentrations in raw fuel and char, the structure of carbonaceous matter and the concentrations of alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species, all of which could act as catalysts in the char [16–18].

To our knowledge, very few studies can be found in literature that focus on the steam gasification of char obtained from SS pyrolysis. The investigations conducted by Nowicki et al. [52,53] and Nilsson

et al. [54] provide interesting results highlighting the similarity of the reactivity of the char obtained from this kind of waste with that obtained from other types of fuels.

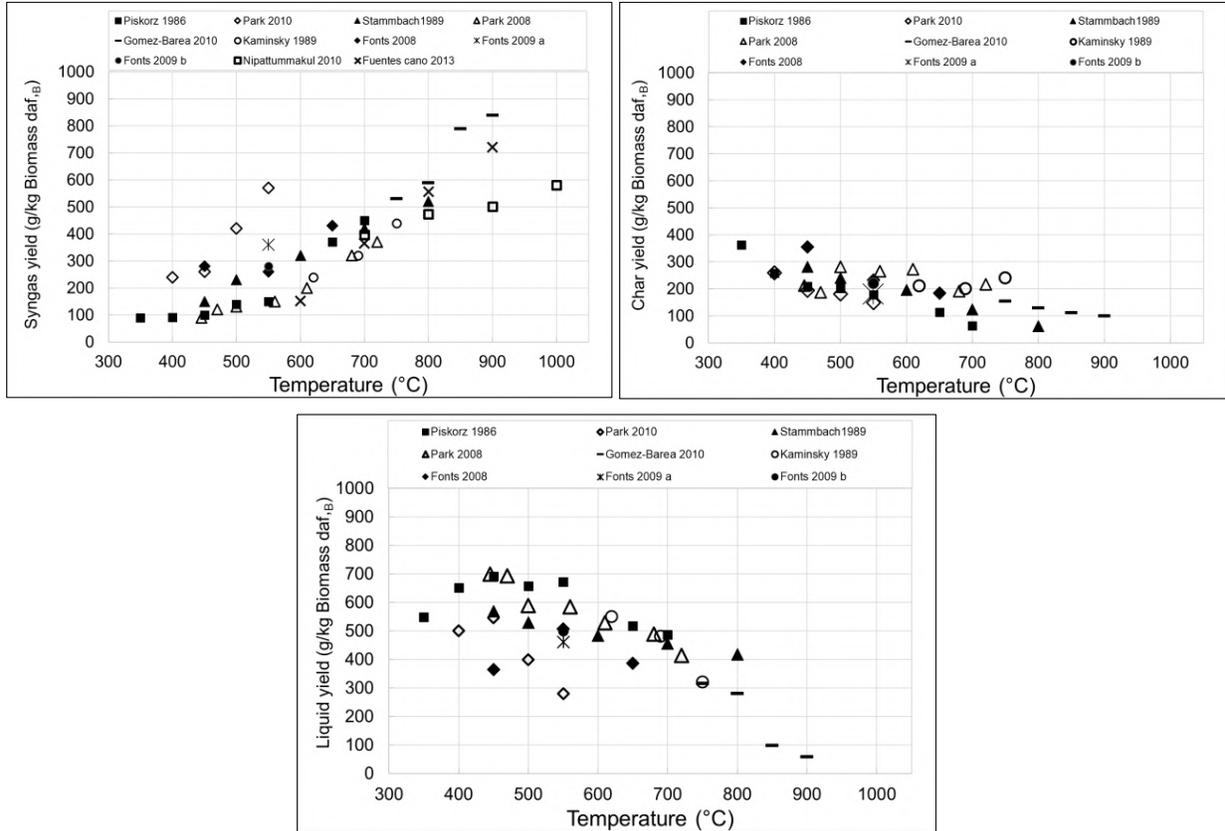


Figure 3.1 : State of art of the effect of temperature on syngas, char, liquid and water yields produced during the pyrolysis of sewage sludge [9,20–28,55].

Objective

This study was performed in order to well understand the thermal decomposition behavior of the SS solid phase. The effect of pyrolysis temperature (650 and 850 °C) on the structure, physicochemical properties, the inorganic content and the reactivity of the chars obtained during pyrolysis of sewage sludge in fluidized bed reactor. The results were compared to those obtained with wood. The solids were characterized by TGA, FTIR, RAMAN and ICP analysis. The char reactivity toward steam gasification was investigated in fluidized bed at a temperature $T = 850$ °C and a steam partial pressure of $P_{H_2O} = 0.3$ bar. These results may improve the gasification process control and optimize the clean utilization of this kind of wastes as an energy source ultimately contributing to a sustainable development.

3.1.3. Materials and methods

The fuels used in this work (Figure 3.2) are cylindrical pellets of soft wood (pine) (D = 6 mm, L = 13 mm) obtained by mechanical compression of sawdust and sewage sludge particles (D = 6 mm) - provided from “waste water treatment plant of Toulouse (Ginestous)” – after filtration and drying of wastewater aerobic digestion residue.



Figure 3.2 : Picture of original fuel, (left) Aerobic sewage sludge, (Right) pine softwood pellet.

3.1.3.1. Soxhlet extraction protocol

An analytical Standard Soxhlet extraction method was carried out on SS particles to extract non cellulosic components or also called ethanol-toluene soluble contents (waxes, fats, resins, oils and tannins) [7]. The objective of these experiments is to get more information than those, which could be found in the literature about the so-called low stability compounds, and to well understand the mechanisms involved during the thermal decomposition of sewage sludge.

The extraction was performed for 8h in Soxhlet apparatus, where the solvent (Ethanol/Toluene 50/50 wt %) was maintained boiling and condensing continuously resulting in 6-8 siphoning per hour. More than 95 % of the solvent is regenerated under vacuum distillation (P=100 mbars) and drying at 55°C. Extracted SS have the same dimensions as those of raw SS and gives off much less odor than raw SS. A very viscous brown residue (extract) is recovered after distillation (Figure 3.3).



Figure 3.3 : left: SS after extraction, right: extract from SS.

3.1.3.2. Char preparation protocol

Chars presented in Figure 3.4 were produced by fast pyrolysis of the two types of fuel (i.e. raw SS and pine wood) in a batch fluidized bed reactor of sand particles (mean diameter: $d_p = 257 \mu\text{m}$) operating at atmospheric pressure under an atmosphere of nitrogen. More details on the pyrolysis apparatus can be found in a previous paper [56]. The pyrolysis is performed in isothermal conditions for two temperatures (650 and 850 °C). For each bed temperature, the gas velocity in reactor was set to 3 times the minimum fluidization velocity. Once the reactor has reached a steady state regime, 20 g of fuel (SS or pine wood) is introduced at once onto a hot fluidized bed. After the pyrolysis, the reactor is cooled under a flow of nitrogen and the chars are recovered the day after by sieving.

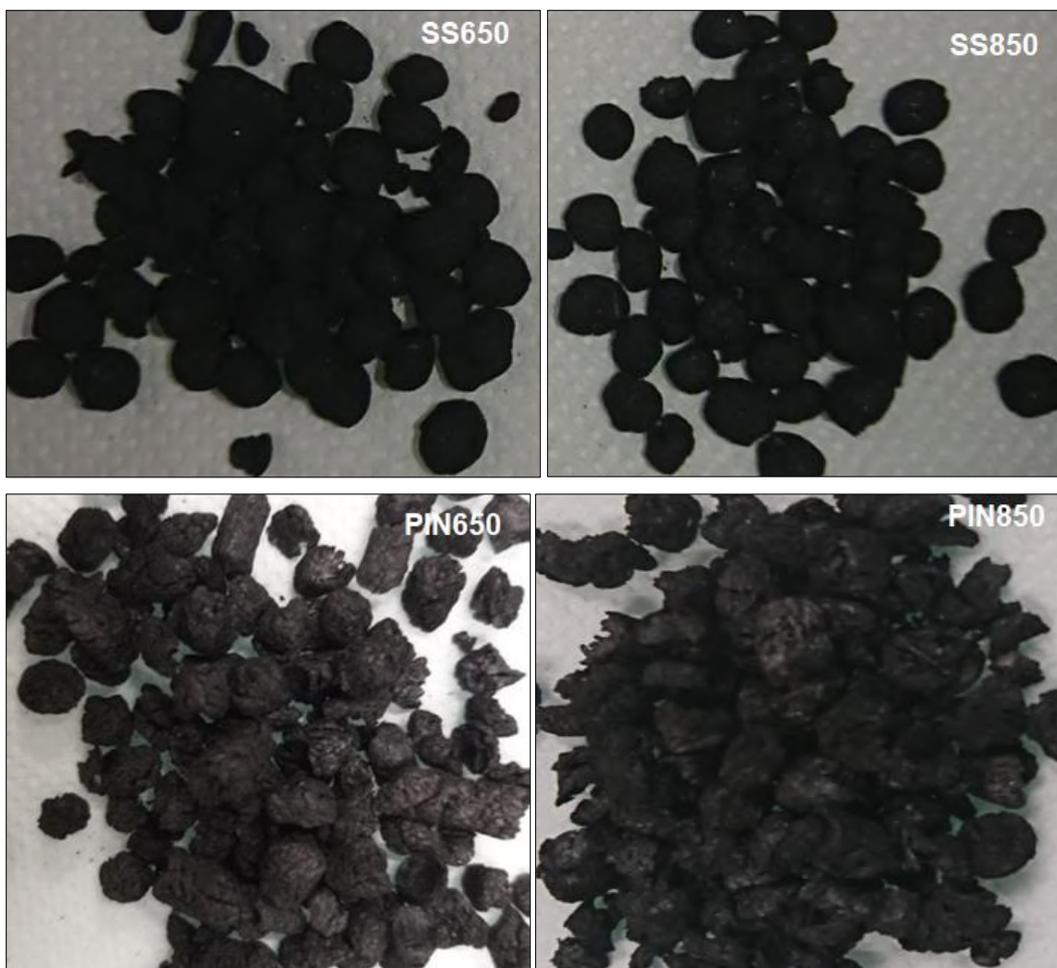


Figure 3.4 : Chars obtained during pyrolysis of sewage sludge and pine wood in fluidized bed reactor at 650 and 850 °C.

3.1.3.3. Char steam gasification protocol

The steam gasification of three types of char (SS850, BEECH850 and PIN850) was performed in a batch fluidized bed reactor containing 600 g of sand particles (mean diameter: $d_p = 257\mu\text{m}$). The

experimental setup has already been described in previous works [15,57]. The reactor can be supplied with a mixture of nitrogen and steam at different proportions according to the gasification operating conditions. N₂ mass flow rate is carefully regulated by a mass flowmeter. The feeding gases are preheated between 200 and 300 °C in a stainless steel tube (inner diameter 1 cm) forming a coil around the reactor. H₂O is fed by a pump in liquid form. Water evaporation and preheating are realized in the same coil. Sand particles are used as the fluidized medium. For each experiment, the gas velocity in the reactor was set to 3 times the minimum fluidization velocity (U_{mf}) of sand particles at the reactor temperature.

After reaching the gasification operating conditions and a steady-state regime, a known amount of char (8.7 g) is introduced from the top of the reactor and directly falls on top of the hot fluidized bed.

A stainless steel mobile probe (inner diameter of 4 mm) located at the fluidized bed surface is used to continuously sample the produced gas. The gas is sucked up by a vacuum pump with a constant flow rate of 100 mL.min⁻¹ at STP. At the mobile probe outlet, the sampled gas passes through a particle filter. Two bottles cooled at 0 °C and -20 °C respectively are used to remove any traces of condensable gas (water and tars). Finally, a micro Gas Chromatograph (micro GC) Agilent 490 is used to online-analyze the non-condensable gases. It is equipped with a Poraplot U 10m x 0.25 mm ID column connected to a Thermal Conductivity Detector calibrated for CO₂ and C₂H_x quantification. A CP-Molsieve 5A 10 m x 0.25 mm column connected to a TCD is calibrated for the analyses and quantification of N₂, H₂, O₂, CO and CH₄. The time-lapse between two quantifications is 3 minutes.

3.1.3.4. Characterization methods

The solid samples were analyzed by different techniques:

-The **ultimate analyses** were performed with a Perkin Elmer analyzer 2400 series II CHNS to determine the C, H, N and S contents.

-The **thermal decomposition** of fuels was carried using a TGA Q600 analyzer from TA instruments under an inert atmosphere of nitrogen (nitrogen flowrate = 100 ml/min). Initially fuels were grinded, dried at 100 °C during 24 h and homogenized to ensure that all samples have the same properties. A small mass of grinded fuel particles (8 mg, d₃₂ of 90 µm) was used for the analyses. This quantity was chosen to minimize mass and heat transfer limitations within the crucible [58]. Fuel samples are introduced inside an alumina crucible (5.5 mm of ID and 4 mm of height). The experimental protocol is divided into two stages: The first one is an isothermal period of 30 min at ambient temperature to purge air from the furnace. The second one is a linear heating rate of 5 °/min from ambient temperature to 700 °C. During this period, the mass loss is recorded versus time and temperature.

The thermogravimetric curves (TG) are presented as the weight loss (wt %) of the sample during the thermal decomposition. The weight loss rate (DTG) expressed in $\text{wt}\% \cdot \text{s}^{-1}$ is calculated as the time derivative of the thermogravimetric data. In order to better understand the behavior of the organic part of the fuels during thermal decomposition, the following parameters were defined. The conversion rate is calculated via the following equation: $X = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_f}$

Where, M_0 is the initial mass of the dry sample, M_t the instantaneous mass of the sample and M_f the mass of the solid residue at the end of the reaction. The latter includes the masses of ash M_{ash} and char M_{char} remaining at the end of the devolatilisation. All the masses are expressed in grams (g).

-The **true density** of fuel and chars is measured by a Helium pycnometer.

- The functional groups of fuels and chars are characterized using a Spectrometer FTIR IS10 Thermo Scientific. The **infrared spectra** were recorded in absorbance mode. Typically, 2 mg of grinded char sample was blended into 200 mg of Kbr to form standard pellets for FTIR analysis. A spectrum resolution of 4 cm^{-1} was used and the spectra were recorded from 700 to 4000 cm^{-1} .

-The **Raman analyses** were performed in air at room temperature using a Horiba Jobin Yvon Labram HR 800 spectrometer equipped with an He/Ne laser at 633 nm. A 7 MW laser was selected. The spectrum of each sample was acquired through a grating of 600 tr/mm with a spectral resolution of 2 cm^{-1} . As char can be heated up easily in the laser beam, a filter was used to avoid any degradation of the sample. The final method selected to perform Raman analysis uses two filters, microscope lens $\times 100$, 60 s of exposition time and two accumulations.

-The **structure morphology** of char was obtained through Scanning Electron Microscopy analysis using a SEM FEG JSM 7100FTTSLs by JEOL at the “Laboratoire de Génie Chimique”. The analyses were performed on the samples previously coated with gold 10-nanometer Au/Pd film.

-The **XRD analysis** was carried out with a Bruker instrument to observe the carbon structure of the different fuels and their chars. The wavelength of the X-ray diffraction is 1.5418 \AA .

-The **inorganic matter composition** was obtained by an ICP-OES analyzer HORIBA model Ultima2.

Results and discussion

3.1.4. Characterization of raw fuels

3.1.4.1. Proximate and ultimate analysis

The proximate and ultimate analyses of the two studied fuels are given in Table 3.2 and Table 3.3 and were performed according to the standard test method for chemical analysis of wood charcoal

(D1762-84). The main observation noticed is that the SS sample contained much more minerals, nitrogen and sulfur compared to the wood sample.

The organic part of SS is mostly made up of a combination of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen. The fraction of each element varies widely according to the type of fuel. For instance, biomass has a higher H/C and O/C ratio compared to coal [59]. In this case, compared to wood samples, SS displays a higher H/C and a lower O/C ratio, respectively.

Table 3.2 : Proximate analysis of raw fuels and extraction products, (wt %, wet basis).

Fuel	Moisture (%)	Volatile matters (%)	Fixed carbon (%) (by difference)	Ash (%)
Pine softwood	5.0	82.3	11.7	<1.0
Sewage sludge	7.5	69.5	5.0	18.0
SS after extraction	<1	71.5	8.9	18.6
Extract	<1	91.2	0.0	8.8

Table 3.3 : Properties of raw fuels and extraction products;*: results of a previous study on Beech hard wood [56], (N.M: Not measured).

Materials	True density (kg/m ³)	Ultimate analysis (db, wt %)						Chemical Formula (daf, Basis)
		C	H	O (by diff)	N	S	Ash	
Sewage sludge	1388	49.15	6.84	21.05	4.32	0.98	17.66	CH _{1.67} O _{0.32} N _{0.08} S _{0.008}
Pine soft wood	1440	49.97	5.80	42.94	0.24	0.00	1.05	CH _{1.39} O _{0.64} N _{0.004}
Beech wood*	1362	44.63	6.37	45.24	0.00	0.00	0.20	CH _{1.71} O _{0.76}
SS after extraction	N.M	39.29	5.9	31.15	5.05	N.M	18.61	CH _{1.8} O _{0.59} N _{0.11}
Extract	N.M	71.28	11.43	7.35	1.15	N.M	8.79	CH _{1.92} O _{0.08} N _{0.01}

The main results obtained from the proximate and ultimate analyses (Table 3.2 and Table 3.3) performed on the extracted products are:

15 % of the organic fraction contained in raw sewage sludge is extracted by ethanol/toluene Soxhlet extraction protocol.

The main results observed from the proximate and ultimate analyses performed on extraction products are:

- No fixed carbon remained when the devolatilisation test was performed on the extract sample.
- The solid sample obtained after extraction of SS has a higher H/C, O/C and N/C molar ratios than raw SS.
- The extract has a general chemical formula very close to that of unsaturated aliphatic hydrocarbons ($C_xH_{2x}O_y$).
- The extract has a higher H/C and a lower O/C ratios compared to the solid samples.
- A small fraction of mineral matter is dissolved in the solvent. This fraction represents 8.8 % of the extract.

3.1.4.2. Thermal analysis

Figure 3.5 shows the thermal decomposition behavior of dry aerobic sewage sludge and pine wood samples. The main observations made from Figure 3.5 (a and b) are:

-Early degradation of matter for SS sample was noticed. Indeed, the mass loss for SS sample starts at 140 °C, while it happens beyond 190 °C for woody samples. This difference corresponds to the existence of low stability components in sewage sludge as waxes, fats, resins, oils and tannins [7].

-The highest peak which corresponds to the maximum amount of cellulose decomposition rate appears at a lower temperature for sewage sludge sample (Figure 3.5 (a)) when compared to woody biomass (Figure 3.5 (b)). Várhegyi et al. [60] attributed this delay to the amount of the various inorganic cations and anions present in the fuels (e.g. higher ash content for SS than for wood). Indeed, catalytic effects of minerals can move the range of temperature characterizing the thermal degradation of the cellulose to that of hemicellulose.

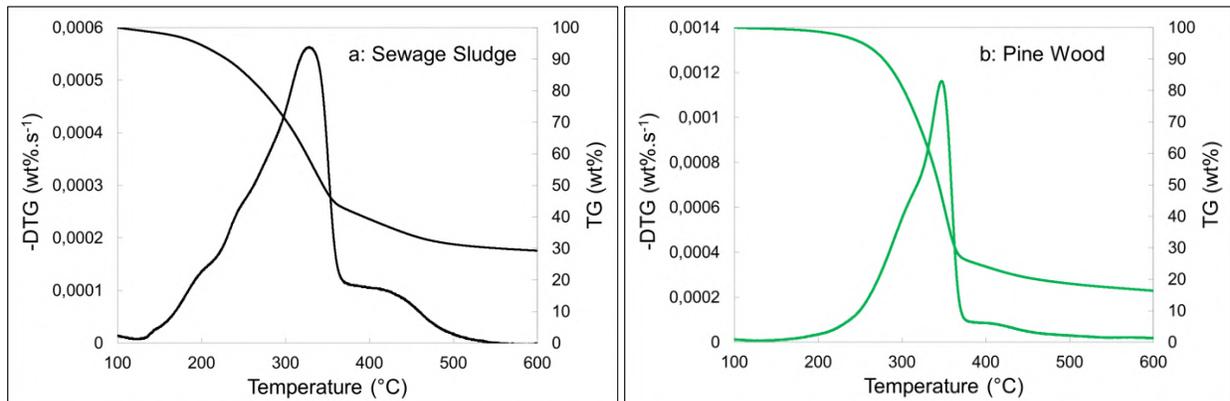


Figure 3.5 : TG and DTG curves of: a: sewage sludge; b: pine wood.

Figure 3.6 presents the TG and DTG curves of the extracted sample. It could be noticed that, as observed for sewage sludge sample, the thermal decomposition of the extract started at temperatures lower than (150 °C). The decomposition seems to occur in three distinct steps. The deconvolution of the DTG curve to three Gaussian bands enables us to get a better idea of the intervals of temperature where the three species groups corresponding to the three decomposition steps are devolatilized.

The first step takes place at [140-380 °C], the second step at [280-420 °C] and the third step at [380-500 °C]. The thermal decomposition of the extract is very close to that observed in various types of edible oils: sunflower, Palm, olive, corn, canola, rice, and soybean oils [61–63]. The three steps were attributed in these studies to the devolatilisation of polyunsaturated acids (e.g. linoleic acid), monounsaturated acids (e.g. oleic acid) and saturated acids (e.g. oleic acid). The results obtained by Santos et al. [61] indicated that the decomposition temperature interval of each kind of these fatty acids is dependent on their composition, and on the presence of natural and artificial antioxidants such as citric acid, tert-butylhydroquinone (TBHQ) and vitamin E. The presence of minerals in our case (8% of ash in extract) may also influence the thermal decomposition.

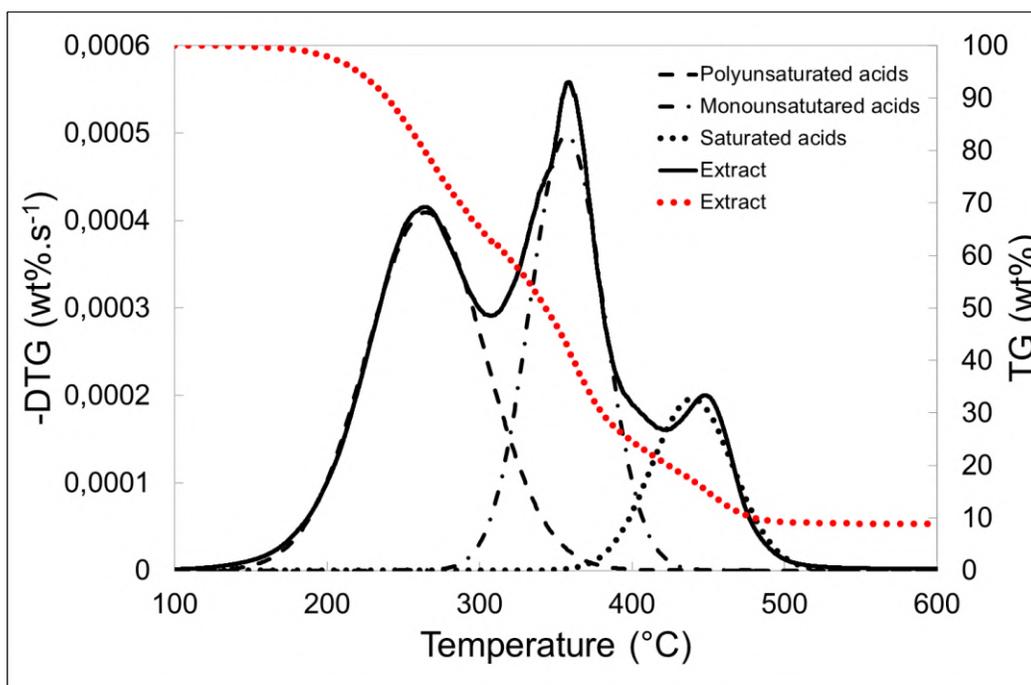


Figure 3.6: TG, DTG and deconvolution curves of the sewage sludge extract.

The study conducted by De Souza et al. [62] showed that no organic residue remain during the thermal decomposition of the sunflower oil at 800 °C. The same results were observed in our case, since no char is produced during the pyrolysis of the sewage sludge extract (9 % remaining in TG curve

in Figure 3.6 corresponds to the minerals, which are solubilized in the liquid during extraction). De Souza et al. [62] affirm that a usual characteristic in most vegetable oils is the high amount of unsaturated fatty acids present in the triglyceride molecules (higher than 80 wt%). The same characteristic could be noticed in the case of the SS extract. Indeed, it could be observed in Figure 3.6 that more than 90 % of the mass loss occurs during the first two steps that mostly correspond to the thermal decomposition of unsaturated fatty hydrocarbons. All these assumptions are consolidated by Infrared results in the next results section.

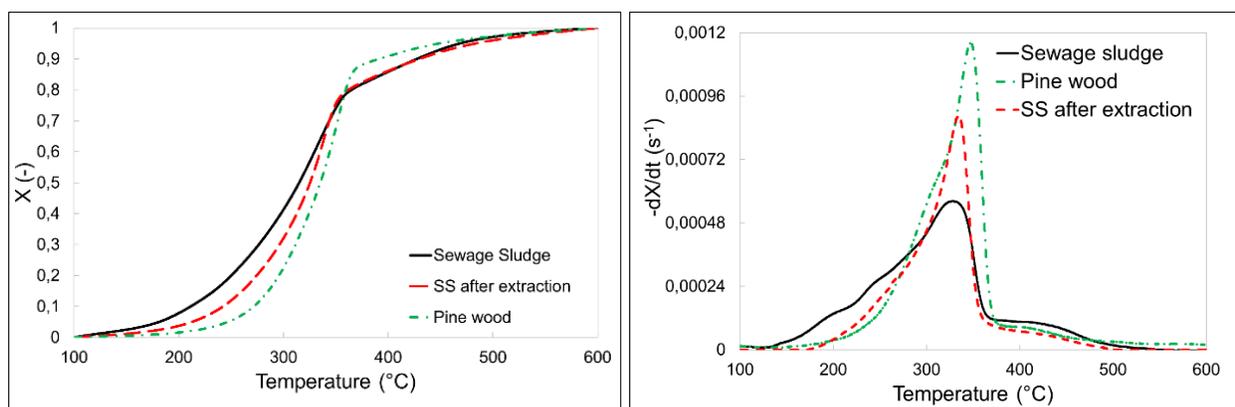


Figure 3.7 : Conversion X and reaction dX/dt rates of SS, SS after extraction and pine wood versus temperature.

The Figure 3.7 shows:

-Following the extraction, the loss of mass in the sample begins at a later point than that witnessed in raw SS. Indeed, the beginning of the degradation occurs at a temperature range closer to that observed for wood. The conversion rate of the raw sewage sludge is higher than the “SS after extraction” sample until 350 °C. Beyond this temperature, the two thermogravimetric curves overlap. This difference in the temperature range 140-350 °C could be attributed to the devolatilisation of the extractives that are mainly unsaturated fatty acids in the case of SS sample. Indeed, beyond 350 °C, the two materials have almost the same composition and the same reactivity properties.

The thermal degradation rate of SS after extraction is closer to that of wood compared to SS. A small difference is noticed at the temperature range 200-350 °C. This is probably due to the presence of a small fraction of non-extractive species (non-extracted by this solvent). In other part, Wei et al. [39] suggest that the degradation of the main part of the proteins (dead bacteria) that are present in the sewage sludge may occur before reaching 500 °C. This difference could also be attributed to the catalytic effects of the minerals and the difference of hemicellulose amounts as this component decomposition takes place in this temperature zone.

Overall, during the extraction, 15 % of initial mass of the raw dry sewage sludge sample is lost (Toluene and ethanol soluble components). This mass loss corresponds mainly to fatty unsaturated and saturated elements. The remaining 85 % seems to be mostly consisting of lignocellulosic species.

3.1.4.3. FTIR analysis

Several studies were conducted in literature on the characterization of sewage sludge by Infrared spectroscopy [7,33,34,49,64–69]. Infrared analysis was carried out to provide as much information on functional groups and chemical compounds in sewage sludge as possible.

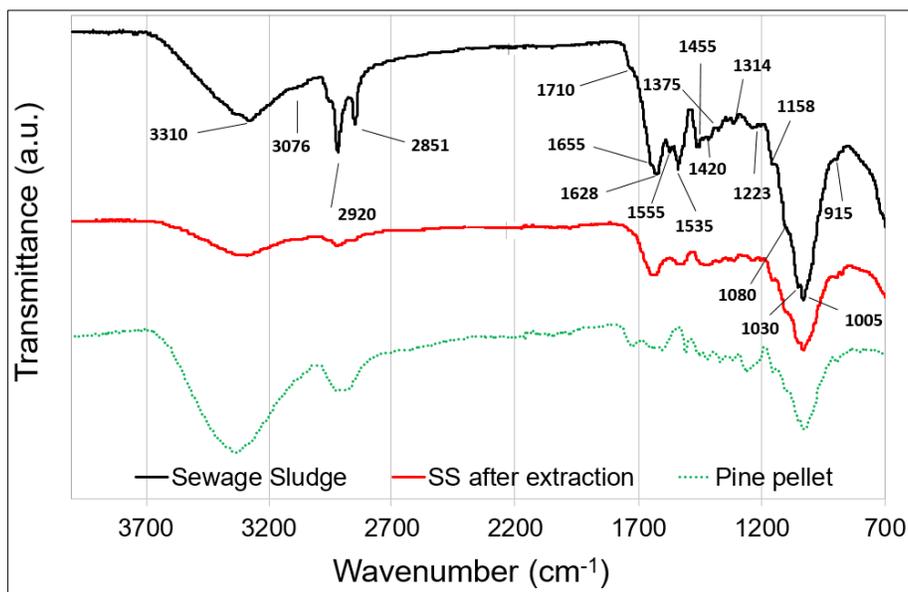


Figure 3.8 : Infrared spectrum of raw sewage sludge, SS after extraction and pinewood.

Figure 3.8 shows infrared spectra of sewage sludge pine wood and. The spectra have been corrected for water vapor and atmospheric CO₂ contributions. For both types of fuels, the main peaks detected are:

- **3310:** region could be contributed by H-bonded O-H and N-H functional groups suggested the present of alcohols, acids, amides and amines.
- **3076:** C-H groups of aromatic and unsaturated hydrocarbons
- **2920:** Stretching of asymmetric aliphatic C-H of ethers, lipids and other saturated hydrocarbons.
- **2851:** Stretching of symmetric C-H
- **1710:** C=O functional groups of fatty acids.
- **1655:** Amide bond stretching.
- **1628:** C=O vibration of aromatic compounds and carboxylates.

- **1555**: N-H bending, which is characteristic of the amide II band.
- **1535**: C=O and N-H groups for amides and proteins.
- **1455**: could be attributed to deformation vibration of C-H groups for saturated hydrocarbon, ethers, and lipids.
- **1420**: O-H groups for carboxylic acids and alcohols.
- **1375**: C-N groups of primary amides, S-O groups of Sulphur organic compounds and O-H groups of alcohols and polysaccharides.
- **1314**: C-N groups of amines, S-O groups of Sulphur organic compounds and O=C-O groups of carboxylic acids and esters.
- **1223, 1158 and 1030**: C-O functional groups for polysaccharides, alcohols and esters and by C-O-C groups of polysaccharides and ethers.
- **1080**: C-O-C aliphatic ethers and C-O-C stretching in ether.
- **1005**: vibration of Si-O stretching.
- **915**: C-H groups of unsaturated hydrocarbon and aromatics, O-H groups of carboxylic acids and C-O-C groups of glycosidic linkage for polysaccharides.

As shown in Figure 3.8 and found in literature relating the characterization of woody biomass [35,38,56,70–72], The majority of the peaks characteristic of lignocellulosic species could be found in both biomass and sewage sludge samples. It could be observed that there is an apparent difference in the intensity of peaks corresponding to different chemical functions. This difference is attributed to extractive species. Chan et al. [65] affirm that the sewage sludge is a complex mixture making the characterization challenging. They suggested that the extraction and isolation procedures are necessary in order to separate the various organic components of the sewage sludge and subsequently support an improved Infrared identification of the chemical compounds present in sludge.

The products of extraction –solid residue and extract- were characterized by infrared spectra. As found by Thipkhunthod et al. [7], the toluene/ethanol extraction procedure leads to the decrease of the transmittance band at 2800-3000, which corresponds to the loss of aliphatic carbon. They suggested that the extracts consist mainly of waxes, fats, resins or oils. As observed in Figure 3.9, the sewage sludge after extraction displays an infrared spectrum similar to that obtained for wood. This observation consolidates the thermal decomposition results.

To better characterize the chemical nature of the extractives, the extract acquired was analyzed by infrared and compared to edible oils (olive and palm oil) spectra (Figure 3.9 [63]) that have a thermal decomposition behavior resembling that obtained from the extract. The main peaks detected are:

- **3007**: Cis double-bond stretching.
- **2851 and 2920**: Asymmetrical and symmetrical stretching vibration of methylene (CH₂) group.

- **1740**: Ester carbonyl functional group of the triglycerides.
- **1656**: Amide bond stretching.
- **1463**: Bending vibrations of the CH₂ and CH₃ aliphatic groups.
- **1457**: C-H groups for saturated hydrocarbon, ethers, and lipids.
- **1418**: Rocking vibrations of CH bonds of cis-disubstituted olefins.
- **1377**: Bending vibrations of CH₂ groups.
- **1160** and **1237**: C-O stretching.
- **1096** and **1116**: Stretching vibration of the C-O ester group.
- **1031**: C-O stretching.
- **871**: =CH₂ wagging.
- **965**: Bending vibration of CH functional groups of isolated trans olefin.
- **720**: Overlapping of the methylene (-CH₂) rocking vibration and to the out of plane vibration of cis-disubstituted olefins.

It could be observed that all the peaks originating from edible oils are common with sewage sludge extracts with a high resemblance in the intensity and areas of the peaks. The peaks detected just for the extract sample at 1555 and 1708 in the extract sample are attributed to nitrogen present in sewage sludge (as previously characterized in SS sample in Figure 3.8) and C=O functional groups of fatty acids, respectively.

These results confirm the oily character of SS extractives. Therefore, it could be concluded that the sewage sludge is consisting of a lignocellulosic fraction and an extractive fraction, which has a chemical composition very close to that of edible oils. The latter of which are composed of polyunsaturated, unsaturated and saturated fatty acids. These species seems to be completely decomposed in inert atmosphere at temperature beyond 500 °C. The extractives may contain a small fraction of nitrogenous species, which corresponds to the dead bacteria.

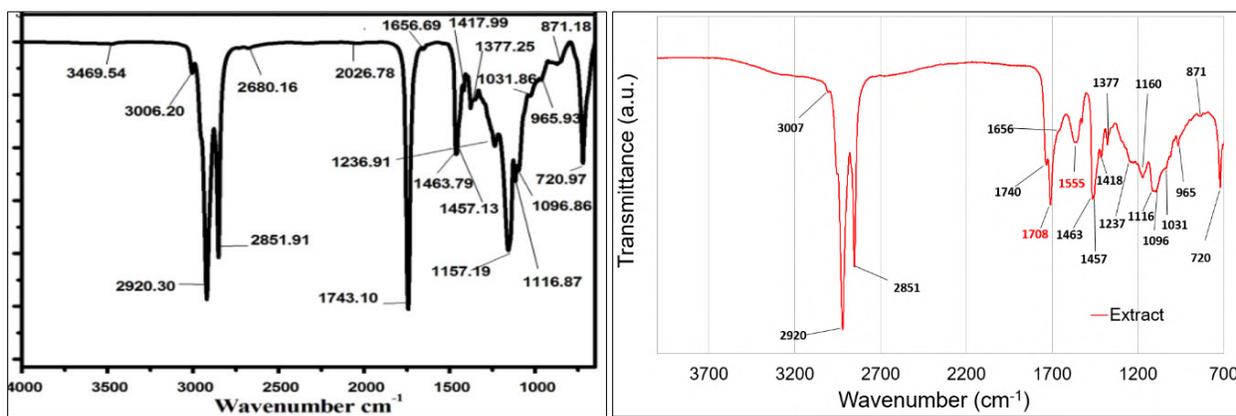


Figure 3.9 : Infrared spectrum of palm oil [63] (left) and SS extract (right).

3.1.5. Characterization of char

3.1.5.1. Ultimate analysis

The results presented in Table 3.4 show that, after pyrolysis, the H/C atomic ratio of pine and SS decreases respectively from 1.67 to 0.3 and to 0.06, and from 1.39 to 0.19 and to 0.06, while the O/C ratio decreases from 0.32 to 0.025 and to 0 for SS and from 0.64 to 0.08 and to 0.03 for pine wood. These results were also observed in previous works performed on mineral and vegetable fuels ([53], [11] and [54]). The authors attributed this behavior to the devolatilisation of aliphatic groups and aromatization as well as carbonization of the char.

Table 3.4 : Properties of fuels and their chars;*: results of a previous study on Beech hard wood [56].

Materials	Pyrolysis Temperature (°C)	True density (kg/m ³)	Ultimate analysis (db, wt %)						Chemical Formula (daf, Basis)
			C	H	O (by dif)	N	S	Ash	
Sewage sludge	-	1388	49.15	6.84	21.05	4.32	0.98	17.66	CH _{1.67} O _{0.32} N _{0.08} S _{0.008}
SS650	650	2067	34.67	0.86	1.14	3.34	0.00	60.00	CH _{0.3} O _{0.025} N _{0.008}
SS850	850	2290	32.85	0.17	0.00	1.95	0.00	65.00	CH _{0.06} N _{0.005}
Pine soft wood	-	1440	49.97	5.80	42.94	0.24	0.00	1.05	CH _{1.39} O _{0.64} N _{0.004}
PIN650	650	1552	86.42	1.36	8.76	0.46	0.00	3.00	CH _{0.19} O _{0.08} N _{0.005}
PIN850	850	1953	90.49	0.48	3.5	0.53	0.00	5.00	CH _{0.06} O _{0.03} N _{0.005}
Beech wood*	-	1362	44.63	6.37	45.24	0.00	0.00	0.20	CH _{1.71} O _{0.76}
Beech650*	650	1589	84.47	2.75	7.39	0.00	0.00	3.20	CH _{0.39} O _{0.07}
Beech850*	850	1924	87.64	0.57	6.95	0.00	0.00	2.79	CH _{0.08} O _{0.06}

In the case of SS, a decrease in the N/C ratio from 0.08 to 0.005 was observed when increasing the pyrolysis temperature. According to Bagreev et al. [73] an increase in temperature enhances the transformation of amine functionalities (formed at low temperature) to gaseous ammonia and pyridine-like compounds. The studies carried out by Abelha et al [74] and Tian et al. [40] showed that the increase of temperature beyond 600 °C enhances the devolatilisation of nitrogen. The main nitrogenous gaseous compounds produced during SS pyrolysis are HCN, NH₃, HNCO and N₂. It was mentioned that at low temperature (T = 600 °C) the main gaseous compound is NH₃. HCN become the most present compound in the gas phase when increasing the temperature beyond 600 °C. The transformation of NH₃ to N₂ seems to be catalyzed by the presence of Iron (Fe) and calcium (Ca) at high temperature (T > 600 °C).

The same trend was observed for the effect of the increase of the temperature on sulfur volatility. Indeed the S/C ratio decreases from 0.008 to 0. The study conducted by Liu et al. [75] showed that the sulfur present in sewage sludge is mainly transformed into six sulfur compounds during pyrolysis beyond 600 °C: SO₂, CS₂, C₂H₆S₂, H₂S, COS et CH₄S. H₂S is presented as the most present sulfur product in the gas phase and its quantity is not influenced by the temperature beyond 600 °C.

3.1.5.2. FTIR analysis

The results of the effect pyrolysis temperature and fuel nature on the properties of char are investigated by infrared spectroscopy in this section. The spectra have been corrected for water vapor and atmospheric CO₂ contributions.

The infrared spectra of sewage sludge and its derivative bio chars show the same trend observed in literature. Indeed, at first glance, it could be noticed in Figure 3.10 (a and b) that when increasing the pyrolysis temperature beyond 600 °C, the majority of the bands vanished. The pyrolysis leads to the bond breakage of chemical functionalities as aliphatic CH, carboxyl, alcohol and ether. This devolatilisation behavior was also noticed for the wood sample. This trend suggests that the char is mainly carbonized with very low H/C and O/C ratios (Table 3.4).

The first main difference between the two kinds of chars (derived from SS and pine wood) is the peak observed only in the case of SS char at wavenumber 1005 cm⁻¹. This peak may correspond to the inorganic functional groups in phosphates, silicates, sulphate and other minerals [65]. This difference is due to the high amount of minerals in SS chars compared to wood derivative chars (Table 3.4).

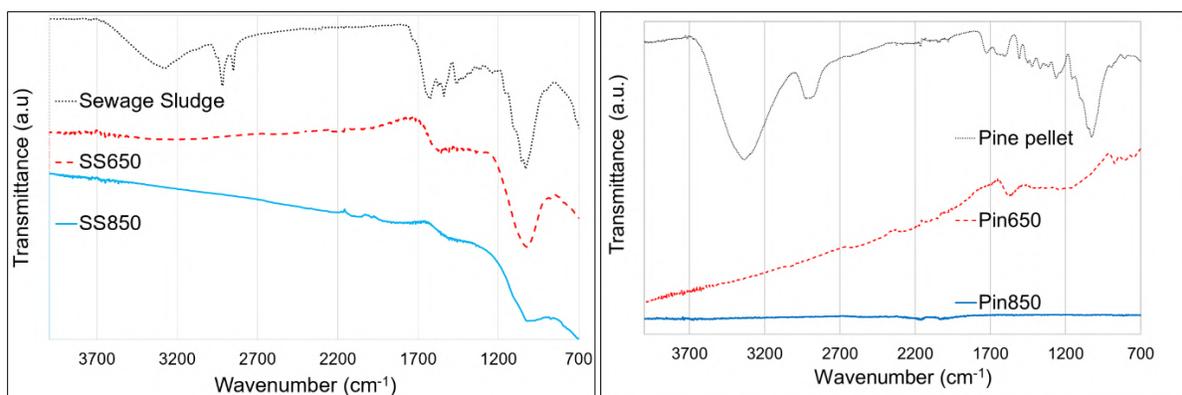


Figure 3.10 : Infrared spectrum of raw wastes and their chars produced at 650 and 850 °C; left (a): sewage sludge, right (b): pine soft wood.

The second main difference is observed at the wavenumber range 1300-1700 cm⁻¹. This large peak (Figure 3.10 (a)) could be the result of the overlapping of nitrogenous functionalities (1535 : N-H groups for amides and proteins, 1555 : N-H bending, which is characteristic of the amide II band and

1655 : Amide bond stretching). In the case of sewage sludge, this fused peak seems to shift to lower wavenumber when increasing the pyrolysis temperature from 650 °C to 850 °C.

Lu et al. [76] suggest that this shift is attributed to the fact that the amide functional groups may complex with minerals during pyrolysis.

Zhang et al. [41] attributed this tendency to the production of heterocyclic-N and nitrile compounds accompanied by the decomposition of amine/amide structures during the pyrolysis. They concluded that at high temperatures, the less stable nitrogen functionalities tended to condense into larger more stable heteroaromatic rings.

In the case of pine wood char pyrolysed at 650 °C a narrower peak -than that observed in SS char spectrum in this wavenumber range- is detected at 1550. This peak is typical of N-H bending of the amide II functionality. This peak disappears when increasing the temperature to 850 °C. This variance could be attributed to the difference in the amount (Table 3.3) and the nature of nitrogenous species present in raw fuels.

Wei et al. [39] showed that 80 % of the nitrogen present in the sewage sludge is in the form of protein and pyridine. Furthermore, proteins have been found to be the main source of nitrogen in wood [77]. The proteins are transformed into nitrogenous gas -mainly NH₃- at temperature less than 500 °C. The pyridine and the other N-heterocyclic compounds present a higher refractory thermal decomposition behavior than proteins. The decomposition rate of these species depends on the type and origin of municipal sludge. The anaerobic process facilitates the removal of N-6 from the chars and its conversion to HCN [39]. However, the studied SS sample was digested in aerobic conditions.

According to these results and since the major fraction of the extractive species and proteins are decomposed at temperatures less than 500 °C. It is coherent to conclude that the chars obtained from both of wood and sewage sludge have very similar characteristics at pyrolysis temperatures beyond 500 °C. The main differences are attributed to the presence of a higher amount of minerals and N-heterocyclic species in the case of sewage sludge chars obtained at temperatures higher than 500 °C.

It is known in literature that the char obtained from the pyrolysis of wood at high temperature displays an aromatic character. It is difficult to check by infrared spectroscopy if the SS char has the same structure as wood char since the peak corresponding to unsaturated hydrocarbon and aromatic appears at 915 cm⁻¹. This peak overlaps with the other peaks corresponding to inorganic functional groups. Raman analysis is required to support the infrared analysis and to portray the structure of the carbon, which is the main component of the char.

3.1.5.3. RAMAN analysis

Raman spectroscopy is widely used to characterize carbonaceous materials due to the fact that it is sensitive to both crystalline and amorphous structures. Tuinstra et al. [78] were first to correlate Raman bands with structural parameters measured from XRD for Poly crystalline graphite. Li et al. [79] and Sadezky et al. [80] tested several band combinations for spectral deconvolution. Ten Gaussian bands and a combination of four Lorentzian bands with a Gaussian band were best fitting Li et al. and Sadezky et al. Raman spectra of their investigated carbonaceous materials.

Keown et al. [81] studied chars from pyrolysis of cane trash using a ten Gaussian peaks Raman deconvolution method and compared it with Raman spectra chars from pyrolysis of coals.

Asadullah et al. [82] and Morin et al. [56] extended Li et al. [79] ten Gaussian peaks deconvolution method to char obtained from mallee and beech wood pyrolysis. This method was initially applied to Victorian brown coal char. It consists of simplifying the interpretation of the Raman spectral data for these highly disordered chars by curve fitting the total spectra with ten bands. Each band would correspond to a chemical function. This curve-fitting approach allowed getting an estimation of the quantitative contribution of each function in the char's composition.

Several studies of the Raman characterization of cellulosic biomaterials were carried out. The features observed in Atalla et al. [83] and Fischer et al. [84] works are very similar to those found in carbonaceous materials. The band assignment of FT Raman spectrum for pine wood, carried out by Qing Shen et al. [85] shows the presence of the ten characteristic peaks that have been considered by Li and co-workers when curve-fitting the Raman spectra of chars in the region between 800 and 1800 cm^{-1} . Practically no study comparing the deconvolution of Raman spectra of lignocellulosic materials to their chars obtained from pyrolysis could be located in literature.

In view of these results, it becomes interesting to examine the vibrational behavior of raw fuel and to compare it with chars. The obtained results, shown in Figure 3.12, demonstrate the capability and convenience of this deconvolution method. The spectrum was curve-fitted into ten Gaussian bands. These ten bands are briefly summarized in Table 3.5.

The spectrum of the chars obtained from the pyrolysis of sewage sludge at 650 °C and 850 °C in fluidized bed was curve-fitted into ten Gaussian bands. The RAMAN results were compared to that obtained in the case of pine wood pyrolysis. As showed in elemental and infrared spectra results, the chars are mainly composed of carbon. The characterization of the structure of carbon provides interesting information on the structure of the char.

Table 3.5 : Peak/band assignment [79].

Band name	Band position, cm^{-1}	Description	Bond type
G_L	1700	Carbonyl group C=O	sp^2
G	1590	Graphite E_{2g}^2 ; aromatic ring quadrant breathing; alkene C=C	sp^2
G_R	1540	Aromatic with 3-5 rings; amorphous carbon structures	sp^2
V_L	1465	Methylene or methyl; semi-circle breathing of aromatic rings; amorphous carbon structures	sp^2, sp^3
V_R	1380	Methyl group; semi-circle breathing of aromatic rings; amorphous carbon structures	sp^2, sp^3
D	1300	D band on highly ordered carbonaceous materials; C-C between aromatic rings and aromatics with not less than 6 rings	sp^2
S_L	1230	Aryl-alkyl ether; para-aromatics	sp^2, sp^3
S	1185	$C_{\text{aromatic}}-C_{\text{alkyl}}$; aromatic (aliphatic) ethers; C-C on hydroaromatic rings; hexagonal diamond carbon sp^3 ; C-H on aromatic rings	sp^2, sp^3
S_R	1060	C-H on aromatic rings; benzene (ortho-di-substituted) ring	sp^2
R	960-800	C-C on alkanes and cyclic alkanes; C-H on aromatic rings	sp^2, sp^3

As shown in Figure 3.12, two main peaks G and D could be observed at 1590 and 1300 cm^{-1} respectively. The I_D/I_G ratio is considered in bibliography as an indicative parameter of the structure of matter [56], [79]. The D peak is proportional to the presence of amorphous carbon (defect), while G is indicative of the amount of the graphitic carbon.

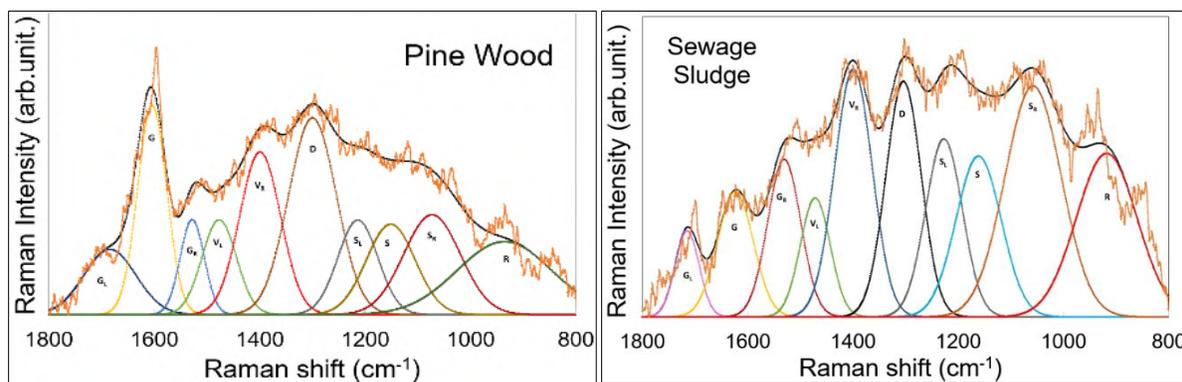


Figure 3.11 : Curve fitting of Raman spectrum of sewage sludge and pine softwood.

As observed in Figure 3.13, the raw sewage sludge has a higher I_D/I_G ratio, which indicate the presence of a higher amorphous carbon fraction in the SS sample compared to wood. The increase of the temperature leads to the decrease of the I_D/I_G ratio for both of the fuels. This showed that (as it is

known in bibliography for woody and coal chars) the increase in temperature leads to the increase in proportion of aromatic rings having six or more fused benzene rings. Indeed, an increase in pyrolysis temperature leads to the dehydrogenation of hydro aromatics and a rise of aromatic rings in the char. Therefore, the produced chars tends toward a graphitic and more ordered structure.

It could be noticed that for all the SS samples, the I_D/I_G ratio is higher than that for pine wood samples. However, the increase of the pyrolysis temperature seems to reduce the gap between the SS and wood derivative chars. This could be attributed to the continuous cracking of N-heterocyclic molecules (defect) up to temperatures higher than 800 °C [39].

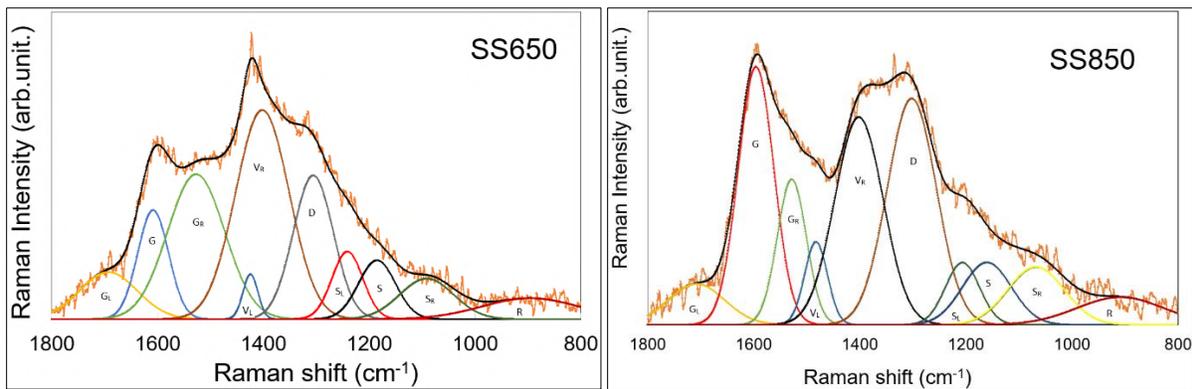


Figure 3.12 : Curve fitting of Raman spectrum of sewage sludge derivative chars produced at 650 and 850 °C.

This observation is in accordance with the previous characterization results (infrared and ultimate analyses) where it was concluded that the increase of pyrolysis temperature beyond 500 °C leads to the formation of SS and woody chars with high structural similarities.

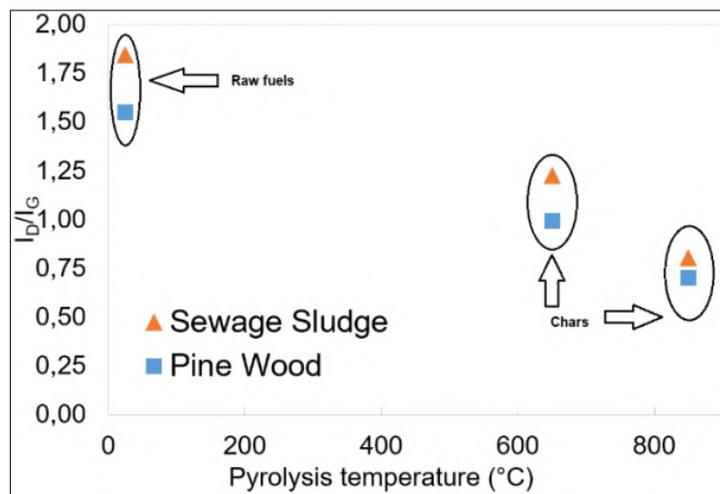


Figure 3.13 : I_D/I_G band ratio: comparison between fuels and their derivative chars.

3.1.5.4. SEM analysis

The SEM technique was used in this work to investigate the surface morphology of SS, pine particles and chars obtained from pyrolysis at 650 and 850 °C. The pine wood SEM pictures showed identical behavior as observed in the literature [35–37], [86,87].

The morphology of pine wood changes considerably during the pyrolysis (Figure 3.14). The changes consist in the development of open vesicles (Figure 3.15 right). The cavities are the result of volatile gases released during thermal degradation. The pores seem to continue inside the particle. Char obtained has a completely hollow and smooth surface resulting from fusion of a number of particles (Figure 3.15 left) that have melted under heat effect [37], [86].

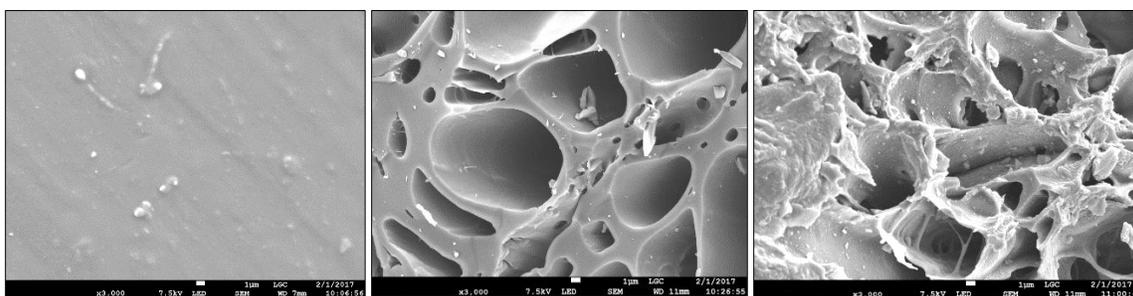


Figure 3.14 : SEM pictures (x3000) [left: Pine wood, middle: PIN650, right: PIN850].

The SEM pictures of SS and chars (Figure 3.16) show nearly similar appearance. The SS particles lose a huge part of organic matter during pyrolysis. A pore development has occurred. The observation of SS char samples is more difficult due to the high amount of inorganic particles found in the surface. The transformation followed probably the same steps than that of the other lignocellulosic materials. When temperature increases, an increase in the solid porosity can be found. Jindarom and co-workers [32] indicated that BET surface area increases as a function of pyrolysis temperature.

The surface of SS chars is covered with an important quantity of crystalline particles containing various mineral elements. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy confirms these suspicions after detecting several inorganic elements such as Calcium, Potassium, Silicon, Magnesium, and Aluminum.

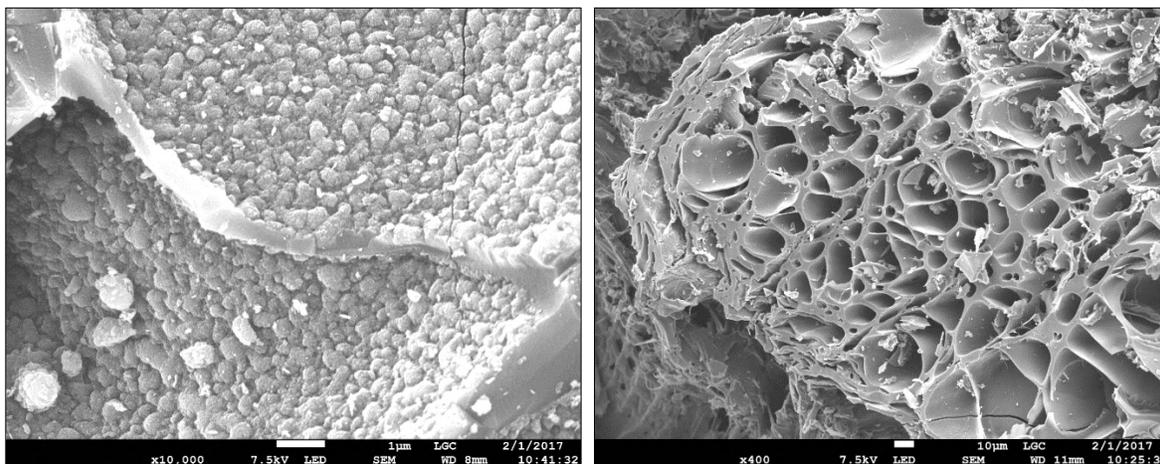


Figure 3.15 : SEM picture of PIN650 [Left: surface particles (x10000), Right: surface cavities and vesicles (x400)].

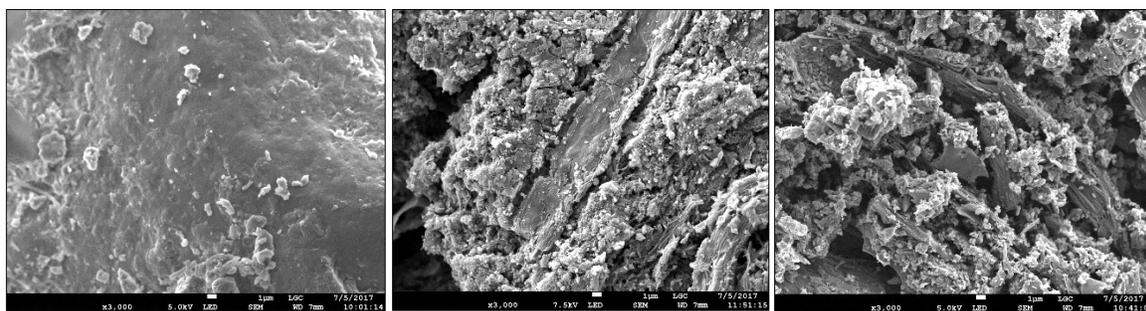


Figure 3.16 : SEM pictures (x3000) [left: Raw SS, middle: SS650, right: SS850].

3.1.5.5. XRD diffractograms

In order to highlight the pyrolysis temperature effect on fuel structure, X-Ray Diffraction technique was applied to both pine and SS samples. Crystallinity and atomic configuration were then characterized. For raw pine wood sample, two broad peaks were observed at the 2θ value around 16° and 22° (Figure 3.17). As reported by Wang et al. [88], these peaks may be attributed to crystallinity in lattice spacing of cellulose. Another peak centered at about 34° was observed in cellulose X-ray diffractograms performed by Zhao et al. [89].

Pyrolysis process leads to graphitization of char with a loss of active sites, which obviously decreases the char reactivity during thermal conversion [90]. For pine chars (treated at 650 and 850 $^\circ\text{C}$), two peaks can be seen in the range examined: (002) at 25° and (100) at 44° . They give respectively the stacking height (L_c) of the graphitic lattice and radial spread (L_a) of the crystalline structure.

Figure 3.17 shows that the two broad peaks seen for PIN650 and PIN850 seem to be narrow when increasing the pyrolysis temperature. These observations could be explained by the rise of aromatic content in char (Raman results). When the char is heated to higher temperatures, a greater amount of

amorphous carbon is lost as volatiles products [56]. The char obtained at high pyrolysis temperature contains more aromatics with higher ordered crystallinity. There are peaks appearing in the char's diffractograms, who are due to the presence of minerals, essentially quarts (SiO_2) and calcite (CaCO_3).

The pine wood X-ray results confirmed Raman spectroscopy results. The raw fuel has a cellulosic crystalline structure. The diffractograms display an amorphous character for chars obtained by pyrolysis. When the char is heated up to high temperature, it becomes gradually more aromatic (the aliphatic functions are lost during devolatilisation) and contains less amorphous carbon, and its structure looks increasingly like Graphitic one [79].

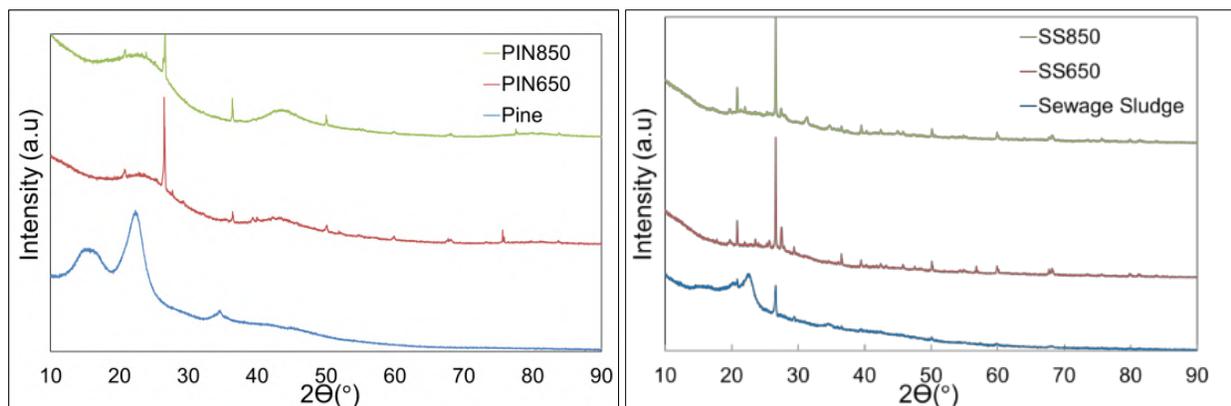


Figure 3.17 : XRD spectra of sewage sludge, pine soft wood and their chars produced during pyrolysis at 650 and 850 °C.

Sewage sludge and its chars were also analyzed by X-ray diffraction to properly characterize organic and inorganic crystalized elements. As observed by Fonts et al. [64] and Abrego et al. [33], the diffractograms are built up from a huge network of crystal structures. The raw SS contains cellulose characteristic peaks and when the pyrolysis temperature is increased, higher amount of crystallographic phases appears. A noticeable peak is observed at $2\Theta = 21^\circ$. Jin et al. [91] attributed it to the development of Carbon porous structure from crystallization of amorphous organic matters.

The other peaks were identified as inorganic content proportion, which increases during pyrolysis due to the disappearance of amorphous organic phases. The main elements we could identify were quarts, calcite, Iron oxide (Fe_2O_3), Magnesium tetra phosphate ($\text{Mg}(\text{P}_4\text{O}_{11})$), Aluminum phosphate ($\text{Al}(\text{PO}_4)$), donpeacorite ($\text{MgMnSi}_2\text{O}_6$), microcline ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), and Potassium oxide (KO_2).

3.1.6. Mineral elements composition and volatility

The results of ICP analysis are presented in (Table 3.6). It was observed that weight fraction (g/kg) of inorganic elements in raw pine wood is not high. The elements detected in this fuel are Na, K, Ca, Mg, Zn, Al and Fe. The highest weight fraction values is attributed to Sodium and does not exceed

1.05 g/kg. The sewage sludge samples contain much more inorganic elements than the woody fuels. The most abundant (weight concentration higher than 5 g/kg) elements in raw SS sample are Si, Al, Ca, P and S. The weight concentration of the main compounds detected in sludge corresponds to that found in the literature [65,92–96]. The amount of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr and Cd) in this sewage sludge sample is not exceeding 0.7 g/kg.

In order to study the effect of pyrolysis temperature on the devolatilisation of inorganic products, a volatility rate was noted as:

$\tau_{Vi} = \frac{(W_i^0 - X_c * W_i)}{W_i^0} * 100$	Eq 1
-------------------------------------------------------	------

Where τ_{Vi} corresponds to :

$$\tau_{Vi} = \frac{(\text{the mass of element i in 1 kg of dry raw fuel}) - (\text{the mass of element i in the char produced by the pyrolysis of 1 kg of dry raw fuel})}{(\text{the mass of element i in 1 kg of dry raw fuel})}$$

Where, W_i is the mass of element i in 1 kg char at a given temperature, W_i^0 represents the mass of element i in 1 kg of raw fuel (Table 3.6) and X_c is the char yield (kg of char/ kg of dry raw fuel). The char yield is considered as the sum of both of mass fractions of the fixed carbon and the ash in dry raw fuel.

In addition, a total volatility rate is noted as

$\tau_V = \frac{(\sum W_i^0 - X_c * \sum W_i)}{\sum W_i^0} * 100$	Eq 2
-------------------------------------------------------------------	------

It should be noted that the volatility rates include both of the volatile elements and those who could be fixed on the fluidized media.

Figure 3.18 shows that :

- In the case of pine wood pyrolysis, the majority of inorganic elements (except iron) are volatilized and leave with the produced gas. The total volatility is between 65 and 75 %.
- In the case of SS, The volatility rates of Si, P, Ca, Al, Mg, Sr, Mn and Fe are not high (τ_{Vi} less than 20 %). It means that these elements remain mainly in the char. For instance, the same trend was observed for Phosphorus in Hussain et al. study [66]. Furthermore, the volatility of other elements is higher than 20 % and can be represented in the following ascending order: Pb > Na > Zn > Cu > K. Beyond 650 °C, the temperature has not an apparent effect on the volatility of mineral elements except for Zinc. In the case of sewage sludge, Figure 3.18 shows that Zinc volatility increased from 22 % to 63 % by increasing the pyrolysis temperature from 650 to 850 °C.

- The total volatility rate is much more important in the case of wood ($\tau_V > 65\%$) compared to sewage sludge ($\tau_V = 6\%$). This difference of volatility in different fuels showed that the mineral elements are present in different chemical species.

Table 3.6 : Weight concentration of mineral elements in raw fuels and their chars.

W_i :weight fraction (g/kg of dry fuel)	SS	SS650	SS850	PIN	PIN650	PIN850
Cu	0.11 ±0.00	0.26 ±0.00	0.28 ±0.01	0.00	0.00	0.00
Zn	0.54 ±0.02	1.55 ±0.01	0.79 ±0.04	0.20 ±0.00	0.30 ±0.00	0.35 ±0.05
Pb	0.01 ±0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.06 ±0.00	0.19 ±0.00	0.20 ±0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	2.32 ±0.06	7.42 ±0.05	7.74 ±0.33	0.10 ±0.00	0.35 ±0.05	0.70 ±0.10
Mg	1.60 ±0.01	5.85 ±0.02	5.70 ±0.15	0.20 ±0.00	0.70 ±0.00	0.55 ±0.05
Al	19.18 ±0.03	64.92 ±0.13	69.93 ±1.84	0.10 ±0.00	0.20 ±0.00	0.40 ±0.00
Ca	15.33 ±0.13	51.52 ±1.65	56.80 ±1.72	0.80 ±0.00	1.25 ±0.25	2.30 ±0.10
Si	21.01 ±0.20	76.90 ±2.00	83.09 ±2.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.04 ±0.00	0.13 ±0.00	0.15 ±0.00	0.00	0.00	0.00
Na	1.73 ±0.22	2.39 ±0.05	2.94 ±0.23	1.05 ±0.15	1.35 ±0.05	1.90 ±0.20
K	1.82 ±0.09	4.94 ±0.04	5.11 ±0.23	0.85 ±0.05	0.70 ±0.00	1.00 ±0.00
P	17.81 ±0.13	60.46 ±0.40	66.76 ±1.72	0.00	0.00	0.00
Total	81.56	276.53	299.49	3.30	4.85	7.20

This difference of volatility can be attributed to chemical forms of the inorganic elements and their physico-chemical links with the organic matter in fuel matrix. Indeed, the inorganic elements present in Pine wood are water-soluble, acid-soluble and mineral forms, while in sewage sludge they are mostly in mineral forms with low physico-chemical bounds with the organic matter.

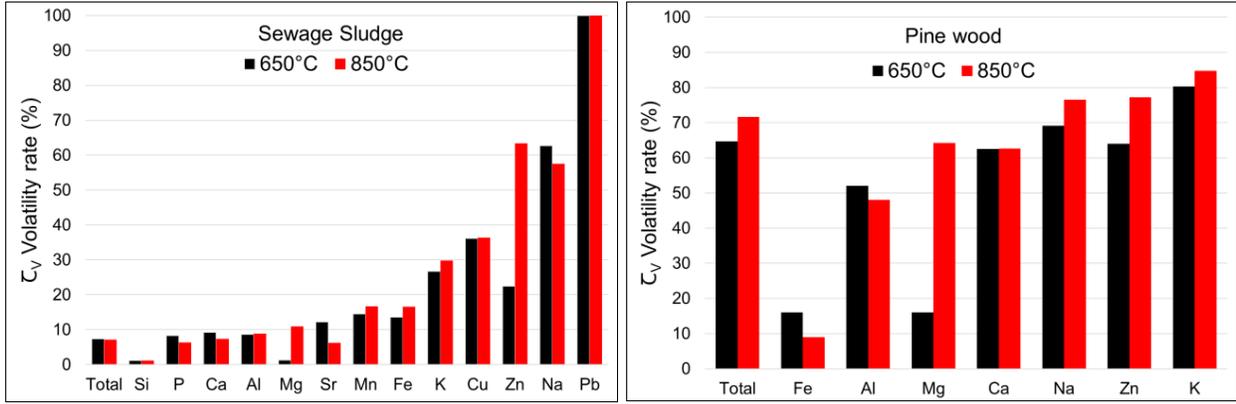


Figure 3.18 : Influence of pyrolysis temperature and fuel nature on volatility rate of mineral elements.

In addition, to well understand the behavior of mineral elements during combustion of SS char, the combustion test was carried out on SS850 in a fluidized bed using air as fluidization gas at 850 °C. The ashes were separated from the fluidized media by sieving and then analyzed by ICP. The results showed that the mineral elements contained in char are not volatilized under these operating conditions.

3.1.7. Characterization of the reactivity of the char toward steam gasification

3.1.7.1. Effect of pyrolysis temperature on the char reactivity

The steam gasification experiments were carried out with two SS chars obtained at two pyrolysis temperatures (650 and 850 °C), under the same operating conditions ($T = 850$ °C, $PH_2O = 0.3$ bar).

For each experiment, the composition of the non-condensable gases was analyzed as a function of time from the continuous micro GC analyses. The nitrogen is not involved during the gasification reaction and is only used as an inert gas for the determination of molar flow rate for each gaseous constituent ($\dot{n}_t(t)$). The calculation method is presented in Appendix A. The instantaneous carbon flow rate $\dot{n}_{\text{carbon}}(t)$ in produced gas, the conversion rate X and the gasification rate $\frac{dX}{dt}$ are expressed as follows:

$\dot{n}_{\text{carbon}}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}} \dot{n}_i(t) \cdot \gamma_i ;$	Eq 3
$X = \int_{t=0}^t \dot{n}_{\text{carbon}}(t) dt$	Eq 4
$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{n}_{\text{carbon}}(t)}{(n_{\text{carbon}})_{\text{char}}}$	Eq 5

Where $\dot{n}_{\text{carbon}}(t)$ is the instantaneous carbon molar flow rate ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) (Appendix A), $(n_{\text{carbon}})_{\text{char}}$ is the amount of carbon in the introduced char (mole) and γ_i is the number of carbons in the component i .

Figure 3.19 and Figure 3.20 show:

- a delay in the beginning of kinetic data recording. This phenomenon is due to gas mixing in the sampling system.
- a non negligible difference in the reactivity of the chars. SS650 seems to be more reactive than SS850. For instance the gasification rate ($\frac{dX}{dt}$) is nearby 25 % higher for SS650 at conversion rates $X = 0.3$. Similar trends were observed in the literature for combustion reactivity of biomass and coal chars [82,56,90]. Indeed, the different authors agreed that an increase in the final pyrolysis temperature leads to a decrease in the char reactivity. As demonstrated in RAMAN results, the increase of pyrolysis temperature leads to the improvement in structural ordering of the char and the presence of larger aromatic rings system. This rise of the aromatic character of sewage sludge char and the acquisition of a less amorphous structure slightly reduce the reactivity of char toward steam gasification. Besides, a higher pyrolysis temperature decreases H/C and O/C ratios of SS char, which can also affect the reactivity of char. This argument is more detailed in the next paragraph when presenting the results of the effect of fuel nature on the char reactivity.

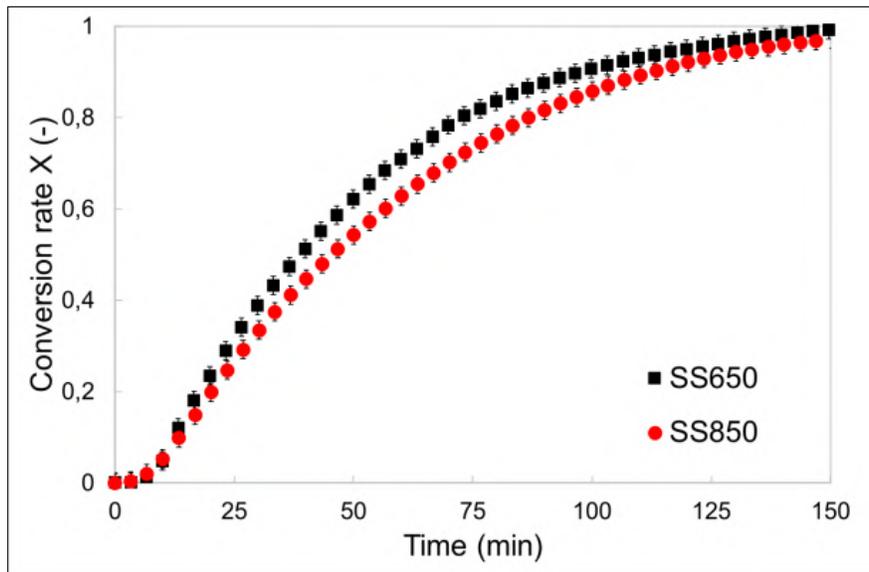


Figure 3.19 : Conversion rate versus time, comparison between reactivity of SS650 and SS850 at $T = 850\text{ °C}$ and 0.3 bar of steam partial pressure.

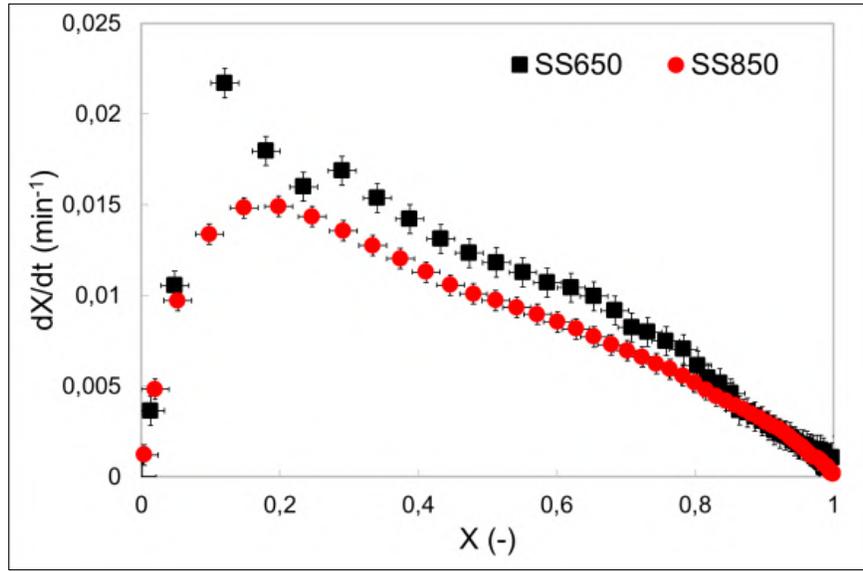


Figure 3.20 : Gasification rate versus conversion rate, comparison between reactivity of SS650 and SS850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.

3.1.7.2. Effect of fuel nature on the char reactivity

Experiments were performed with three types of chars, SS850, PIN850, and BEECH850, under the same operating conditions (T = 850 °C, PH₂O = 0.3 bar). Figure 3.21 shows a difference in the reactivity of the chars. BEECH850 is clearly more reactive than the two other types of char beyond X > 0.3. For instance, the gasification rate ($\frac{dX}{dt}$) of BEECH850 is 44 % higher than that of SS850 and PIN850 for the conversion rate X = 0.5.

These results could be attributed to the difference in Oxygen and Hydrogen concentration in char. Indeed, as showed in the ultimate analysis in characterization results, BEECH850 has a higher H/C and O/C ratio than char obtained from SS and pine wood pyrolysis at 850 °C (Table 3.4). The hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), carbonyl (=CO) and heterocyclic structures are the major Oxygen and Hydrogen functional groups. These kinds of functional groups are more susceptible to bond breakage and are more reactive than aromatic C=C bonds due to the availability of unsaturated chemical linkages (defects) [19].

According to the literature, the mineral elements as K, Zn, Mg and Ca are known to have a catalytic action on the char gasification reactions [97]. However, despite the high concentration of inorganics in sewage sludge char (more than 10 times higher than wood char), the conducted experiments did not show a noticeable catalytic effect on the reactivity of SS850.

These results could be attributed to the difference of the chemical forms of the mineral elements present in the SS char and those present in wood char that are known to have a catalytic effect.

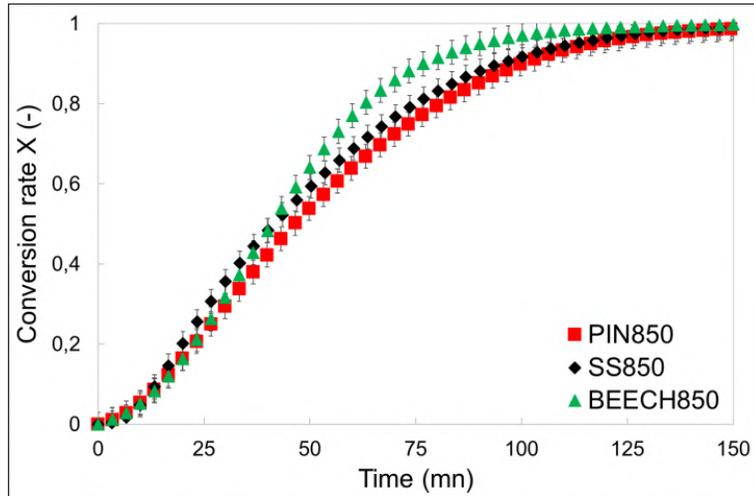


Figure 3.21 : Conversion rate versus time, comparison between reactivity of SS850, BEECH850 and PIN850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.

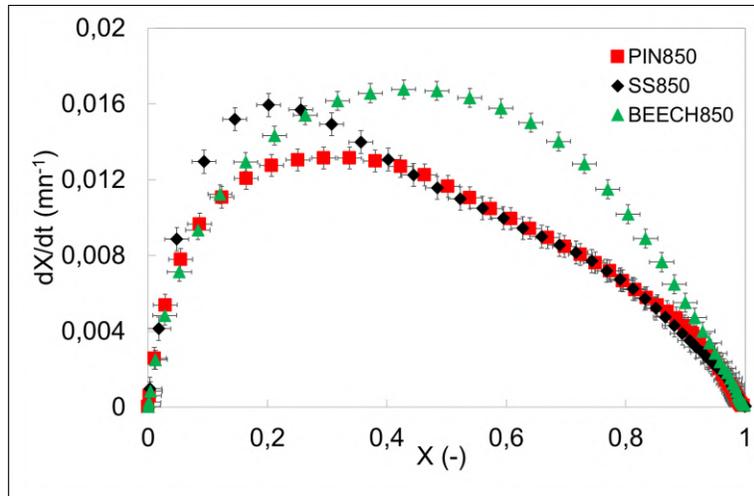


Figure 3.22 : Gasification rate versus conversion rate, comparison between reactivity of SS850, BEECH850 and PIN850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.

3.1.7.3. Effect of gasification temperature and steam partial pressure on the reactivity of the char

The kinetic study is performed with char produced by fast pyrolysis of sewage sludge in fluidized bed at 850 °C. This choice is justified by:

- The lack of studies in the literature concerning steam gasification of SS chars compared with those performed with the other types of fuels (biochar, coal);

- The pyrolysis temperature of 850 °C is close to that used in the gasification process (fluidized bed and FICFB).

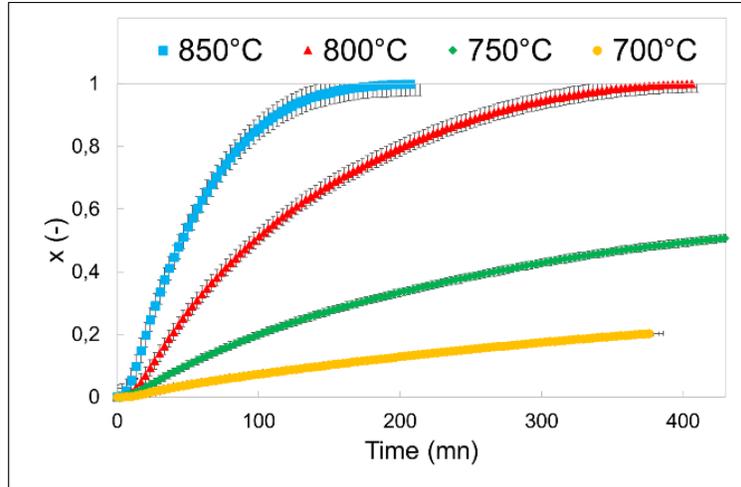


Figure 3.23 : conversion rate versus time; effect of temperature on gasification reactivity at $\text{PH}_2\text{O} = 0.3$ bar, SS850.

The isothermal gasification of SS char (SS850) was performed at different temperatures (700 to 850 °C) and steam partial pressures (0.1 to 0.7 bar). It was noticed -in Figure 3.23- for a fixed steam partial pressure $\text{PH}_2\text{O} = 0.3$ bar that the temperature strongly affects the reactivity of SS char. As the temperature is raised, the reactivity also increases. For instance, char needs 369.02 min, 102.90 min, 39.93 min, and 20.13 min to reach a conversion rate of 0.2, for temperatures of 700, 750, 800 and 850 °C, respectively.

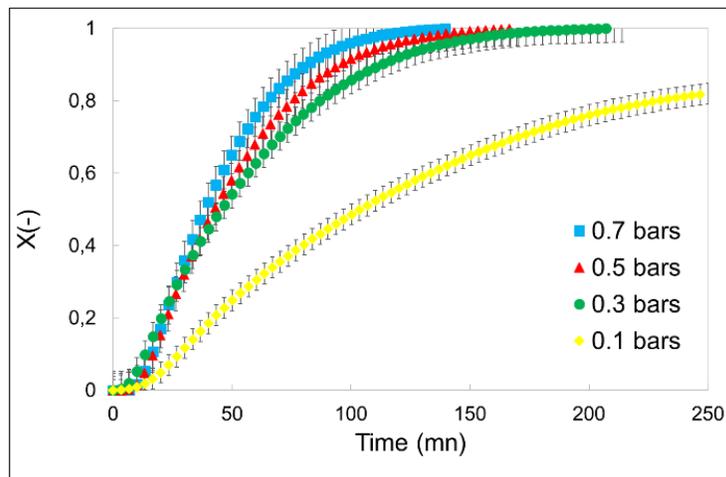


Figure 3.24 : conversion rate versus time; effect of steam partial pressure on gasification reactivity at 850 °C, SS850.

The influence of steam partial pressure was studied between 0.1 and 0.7 bar at 850 °C. Figure 3.24 shows a significant effect of PH₂O between 0.1 and 0.3 bar on char conversion. Indeed, an increase in steam partial pressure from 0.1 to 0.3 led to a reduction in time required to reach 50 % of char conversion from 80.4 min to min 36.8. The effect of partial pressure of H₂O is less important beyond 0.3 bar.

The results of the effect of the temperature and the steam partial pressure on the reactivity of char, obtained from pyrolysis of SS at 850 °C in fluidized bed, are similar to those reported in the literature for coal and biomass char gasification processes.

3.1.7.4. Kinetic modelling

The heterogeneous reaction between char and steam (C+H₂O→CO+H₂) is commonly described in the literature by the following expression [98,99]:

$\frac{dX}{dt} = k(Tp) \cdot h(PH_2O) \cdot f(X)$	Eq 6
---------------------------------------------------	------

Where X , PH_2O, s and Tp are respectively the conversion rate, the steam partial pressure at the particle surface (Pa), and the particle temperature (K). $k(Tp)$ is a constant related to temperature. $h(PH_2O, s)$ is the steam partial pressure function, which represents the effect of the steam partial pressure on the gasification rate.

In the literature, the term $[k(Tp) \cdot h(PH_2O, s)]$ is expressed as the product between the Arrhenius law and a power function of the steam partial pressure as follow:

$k(Tp) \cdot h(PH_2O) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RTp}\right) \cdot P_{H_2O}^n$	Eq 7
-------------------------------------------------------------------------------------	------

Where A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy (J.mol⁻¹); R is the gas constant (J.mol⁻¹.K⁻¹) and n is the reaction order with respect to steam.

$f(X)$ is the structure function which describes the reaction model. In the literature, many kinetic models such as the Volumetric Model (VM), the Shrinking Core Model (SCM) and the Random Pore Model (RPM) are used to represent experimental results of char gasification with steam. Among them, the Shrinking Core Model (SCM) is one of the most common and simple models for gas solid reaction and was found to well represent the structure function $f(X)$ and was used to determine the kinetic parameters. The shrinking core model usually used for incineration assumes that the reaction takes place on the surface of a spherical solid particle with an initial radius R_0 [52].

$\frac{dX}{dt} = \frac{3 \cdot Mc}{R_0 \cdot \ell_{t,c} (1 - \varepsilon_p) x_c} A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) * P_{H_2O}^n \cdot (1 - X)^{2/3}$	Eq 8
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------

Where Mc is the molar weight of carbon ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\ell_{t,c}$ is the true density of the char ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), x_c is the mass fraction of carbon in the char, R_0 is the initial radius of the particle, ε_p the porosity of the particle, A is the pre-exponential factor ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-n}\cdot\text{s}^{-1}$) and n is the reaction order with respect to steam.

By fixing the steam partial pressure and the temperature integration of Eq leads to:

$[1 - (1 - X)^{1/3}] = K t$	Eq 9
-----------------------------	------

With

$K = \frac{Mc}{R_0 \cdot \ell_{t,c} (1 - \varepsilon_p) x_c} A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) * P_{H_2O}^n$	Eq 10
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------

Where, K is an apparent kinetic constant depending on the properties of the char, the temperature and H_2O partial pressure.

Figure 3.25 and Figure 3.26 confirm that the model is able to represent fairly the experimental results. Indeed, a linear evolution of $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ versus time was observed for all of the experimental results. From these figures were determined the values of k for different operating conditions.

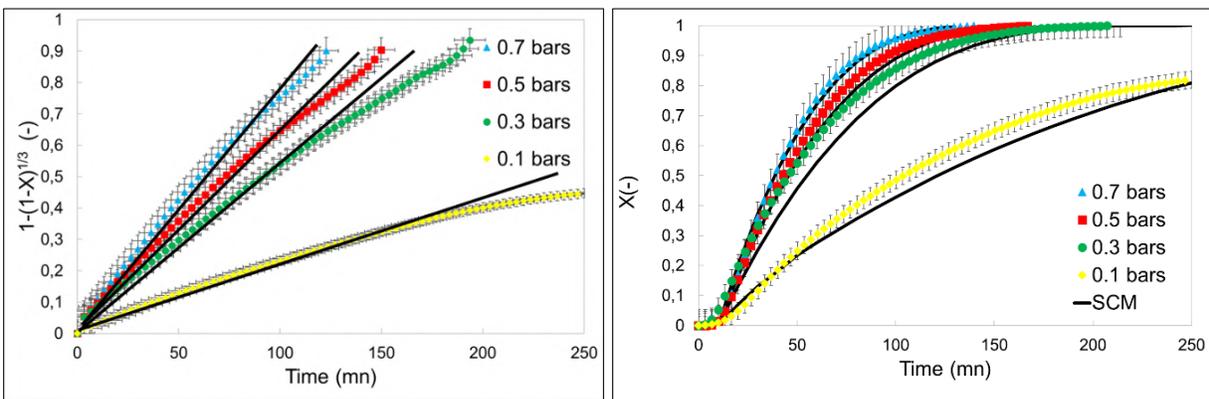


Figure 3.25 : Validation of the kinetic model: effect of the steam partial pressure on gasification reactivity at 850 °C.

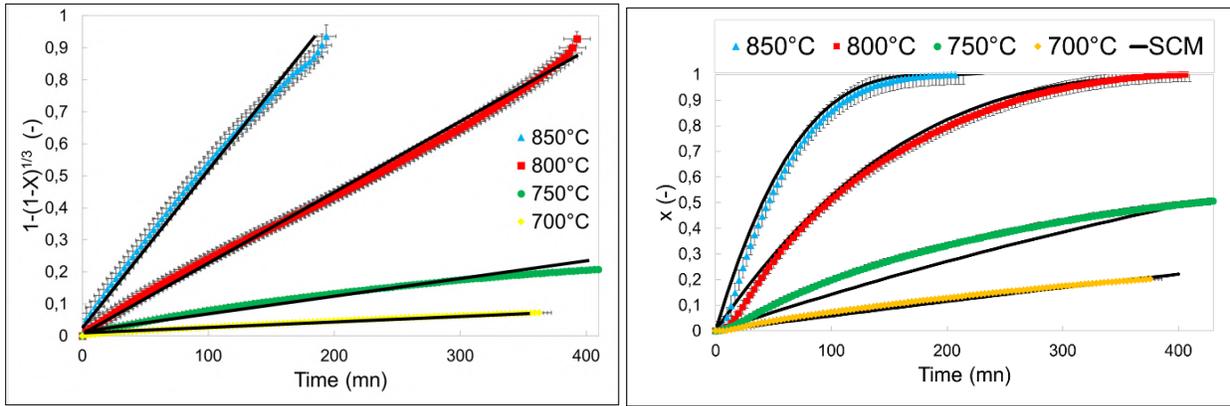


Figure 3.26 : Validation of the kinetic model: effect of temperature on gasification reactivity at $\text{PH}_2\text{O} = 0.3$ bar.

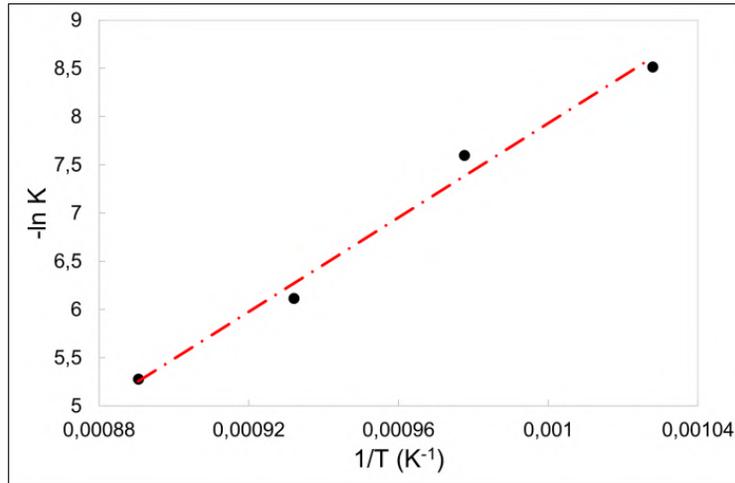


Figure 3.27 : Logarithm of char apparent reactivity constant versus $1/T$ during the char gasification at $\text{PH}_2\text{O} = 0.3$ bar.

For a fixed steam partial pressure ($\text{PH}_2\text{O} = 0.3$ bar), Figure 3.27 shows that the evolution of the apparent kinetic constant, K , versus temperature follows an “Arrhenius law”, with an activation energy:

$$E_a = 203.3 \pm 7.5 \text{ kJ/mol.}$$

For a fixed bed temperature ($T = 850$ °C), the reaction order with respect to steam, “ n ”, can be evaluated - as shown in Figure 3.28 - by determining the slope of linear evolution of the kinetic constant, K , versus steam partial pressure in Logarithmic coordinates. The resulting value is “ $n = 0.74 \pm 0.03$ ”,

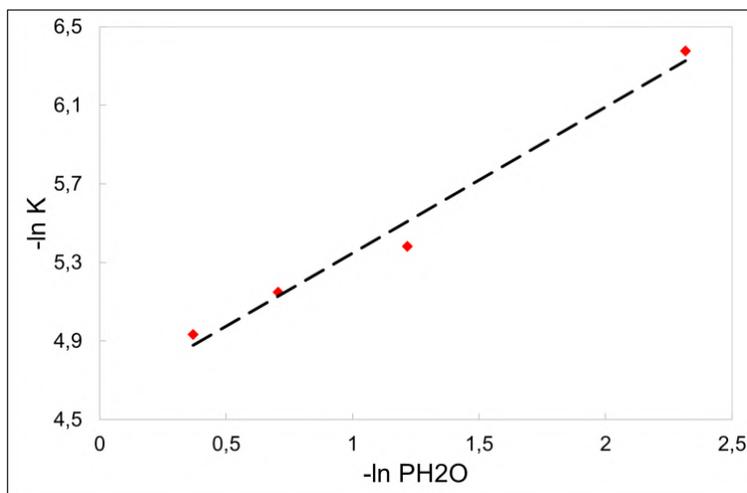


Figure 3.28 : Logarithm of char apparent kinetic constant versus logarithm of steam partial pressure at 850 °C.

Table 3.7: Bibliographic kinetic data on steam gasification of char produced by pyrolysis of several kinds of fuels.

Study	Technology used	Temperature range (°C)	Char origin	Kinetic parameters	
				n	Ea (kJ/mol)
This study	Fluidized bed	700-850	Sewage sludge	0.74 ±0.03	203.3 ±7.5
Nowicki et al. [52]	TGA	750-850		0.30	193
Nilsson et al. [54]	Fluidized bed	800-900		0.33	171
Nowicki and Markowski [53]	TG-MS	750-850		0.26	178.8
Barrio et al.[100]	TGA	750-900	Beech wood	0.51	211
Hemati et al. [101]	Heated furnace	650-1000	Oak wood	0.75	197.3
Ye et al. [102]	Single particle reactor	714-892	Coal	-	131
Fermoso et al. [103]	TGA	900-1050		0.72	189

The kinetic parameters are compared with bibliographic results concerning steam gasification of char obtained from the pyrolysis of SS, woody biomass and coal (Table 3.7). It can be seen that the activation energy is in good agreement with those obtained in the literature.

The value of the reaction order with respect to steam “n” is higher than 0.5 for char obtained from pyrolysis of wood and coal, while it is not exceeding 0.33 for the majority of chars obtained from sewage sludge samples. Nowicki and Markowski [53] carried out a kinetic study on two kinds of chars with two different ash amounts. They obtained a reaction order of 0.26 and 0.59 for ash amount -in char - of 85.6 % and 69.1 %, respectively. In our case $n = 0.74$ for an ash amount equal to 65 %. This variation in the order of gasification reaction with respect to steam is probably due to the difference in the concentration of the organic matter in the char.

3.1.8. Conclusion

This study presented an exhaustive characterization of sewage sludge and its derivative chars obtained by flash pyrolysis in fluidized bed at 650 and 850 °C. The main results obtained are:

-The extractive fraction of sewage sludge is mainly composed of unsaturated fatty acid hydrocarbons.

-The solid residue obtained after Toluene/ethanol Soxhlet extraction displays thermal decomposition behavior and infrared spectrum very similar to those observed with the pinewood studied.

-The extractive fraction is completely devolatilized during pyrolysis at temperatures less than 500 °C without any remaining organic matter. Therefore, the organic fraction of the solid obtained with pyrolysis of raw SS beyond 500 °C consists mostly of lignocellulosic derivative char.

-The main differences between SS char and wood char obtained with flash pyrolysis in fluidized bed at temperatures higher than 500 °C is the presence of a high fraction of mineral and nitrogenous heterocyclic species in the case of sewage sludge char.

-The increase of pyrolysis temperature also increases the fraction of aromatic and ordered graphitic-like carbon in SS char. Furthermore, increasing the pyrolysis temperature seems to give to SS char an increasingly a carbon-like structure similar to that obtained for pine wood char.

-The total volatility of mineral elements during the pyrolysis of pinewood is more than 10 times higher than that observed for SS pyrolysis.

-In the selected operating conditions, the pyrolysis temperature has no significant effect on the volatility of the minerals except for Zn.

The results of char steam gasification in fluidized bed at 850 °C and $P_{H_2O} = 0.3$ bar showed that:

- The increase of the pyrolysis temperature slightly reduces the reactivity. This was justified by the fact that at higher pyrolysis temperature, the char displays more and more aromatic character and a less amorphous structure as a consequence of the bond breakage of hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), carbonyl (=CO) and heterocyclic functional groups.

-The difference in the reactivity of the various chars studied, which were obtained from the pyrolysis of various fuels, was mainly attributed to the difference in O/C and H/C ratios. No catalytic effect of the mineral elements was observed despite the high amount of K, Zn, Mg and Ca in sewage sludge char.

-The kinetic study of char steam gasification in a fluidized bed reactor was carried out for temperatures in the range of 700 to 850 °C and steam partial pressures between 0.1 and 0.7 bar. The results showed that the kinetics are very sensitive to the temperature. The steam partial pressure has a significant impact on char reactivity between 0.1 and 0.3 bar, this influence is less pronounced beyond 0.3 bar.

-The Shrinking Core Model was found to be in good agreement with experimental data concerning steam gasification of SS char. The value of activation energy was equal to 203 kJ/mol and the reaction order with respect to steam was 0.74.

Acknowledgment

The authors thank “L’Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie (Ademe)” for financial support of this project.

3.1.9. Appendix A

The total molar flow rate at the reactor outlet is given by:

$\dot{n}_t(t) = \frac{\dot{n}_{N_2}}{x_{N_2}(t)}$	Eq 1
---------------------------------------------------	------

Where $\dot{n}_t(t)$ is the temporal total molar flow rate (mol.min⁻¹), \dot{n}_{N_2} represents the molar flow rate of nitrogen at the entrance of the reactor (mol.min⁻¹) and $x_{N_2}(t)$ is the measured molar fraction of nitrogen at the reactor outlet.

- The molar flow rate of each component is calculated as follow:

$\dot{n}_i(t) = x_i(t) \cdot \dot{n}_t(t)$	Eq 2
--------------------------------------------	------

Where $\dot{n}_i(t)$ and $x_i(t)$ are the temporal molar flow rate and molar fraction of component i , respectively. During the char devolatilisation and gasification, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 and traces of C_2H_x were detected by the gas analyzer. It is important to note that no tars (i.e. benzene, toluene, phenol and naphthalene) were detected during any experiments.

- The cumulative amount of each component produced during a time “ t ” is defined according to the following expression:

$n_i(t) = \int_{t=0}^t \dot{n}_i(t) dt$	Eq 3
-----------------------------------------	------

Where $n_i(t)$ is the evolution of cumulative amount of component i during the time t .

- The carbon molar flow rate is calculated according to the following expression:

$\dot{n}_{\text{carbon}}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}} \dot{n}_i(t) \cdot \gamma_i$	Eq 4
----------------------------------------------------------------------------------------	------

Where $\dot{n}_{\text{carbon}}(t)$ is the carbon molar flow rate ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) and γ_i represents the number of carbons in the component i .

- The carbon conversion rate is determined by:

$X_c = \frac{\int_{t=0}^t \dot{n}_{\text{carbon}}(t) dt}{(n_{\text{carbon}})_{\text{char}}}$	Eq 5
----------------------------------------------------------------------------------------------	------

Where $(n_{\text{carbon}})_{\text{char}}$ is the amount of introduced carbon in the reactor (mol).

- The instantaneous gasification rate is obtained using the equation:

$\frac{dX_c}{dt} = \frac{\dot{n}_{\text{carbon}}(t)}{(n_{\text{carbon}})_{\text{char}}}$	Eq 6
------------------------------------------------------------------------------------------	------

3.2. Liste des illustrations

3.2.1. Liste des figures

Figure 3.1 : State of art of the effect of temperature on syngas, char, liquid and water yields produced during the pyrolysis of sewage sludge [9,20–28,55].	47
Figure 3.2 : Picture of original fuel, (left) Aerobic sewage sludge, (Right) pine softwood pellet.	48
Figure 3.3 : left: SS after extraction, right: extract from SS.	48
Figure 3.4 : Chars obtained during pyrolysis of sewage sludge and pine wood in fluidized bed reactor at 650 and 850 °C.	49
Figure 3.5 : TG and DTG curves of: a: sewage sludge; b: pine wood.	53
Figure 3.6: TG, DTG and deconvolution curves of the sewage sludge extract.	54
Figure 3.7 : Conversion X and reaction dX/dt rates of SS, SS after extraction and pine wood versus temperature.	55
Figure 3.8 : Infrared spectrum of raw sewage sludge, SS after extraction and pinewood.	56
Figure 3.9 : Infrared spectrum of palm oil [63] (left) and SS extract (right).	58
Figure 3.10 : Infrared spectrum of raw wastes and their chars produced at 650 and 850 °C; left (a): sewage sludge, right (b): pine soft wood.	60
Figure 3.11 : Curve fitting of Raman spectrum of sewage sludge and pine softwood.	63
Figure 3.12 : Curve fitting of Raman spectrum of sewage sludge derivative chars produced at 650 and 850 °C.	64
Figure 3.13 : I_D/I_G band ratio: comparison between fuels and their derivative chars.	64
Figure 3.14 : SEM pictures (x3000) [left: Pine wood, middle: PIN650, right: PIN850].	65
Figure 3.15 : SEM picture of PIN650 [Left: surface particles (x10000), Right: surface cavities and vesicles (x400)].	66
Figure 3.16 : SEM pictures (x3000) [left: Raw SS, middle: SS650, right: SS850].	66
Figure 3.17 : XRD spectra of sewage sludge, pine soft wood and their chars produced during pyrolysis at 650 and 850 °C.	67
Figure 3.18 : Influence of pyrolysis temperature and fuel nature on volatility rate of mineral elements.	70
Figure 3.19 : Conversion rate versus time, comparison between reactivity of SS650 and SS850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.	71
Figure 3.20 : Gasification rate versus conversion rate, comparison between reactivity of SS650 and SS850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.	72
Figure 3.21 : Conversion rate versus time, comparison between reactivity of SS850, BEECH850 and PIN850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.	73
Figure 3.22 : Gasification rate versus conversion rate, comparison between reactivity of SS850, BEECH850 and PIN850 at T = 850 °C and 0.3 bar of steam partial pressure.	73

Figure 3.23 : conversion rate versus time; effect of temperature on gasification reactivity at $P_{H_2O} = 0.3$ bar, SS850. 74

Figure 3.24 : conversion rate versus time; effect of steam partial pressure on gasification reactivity at 850 °C, SS850. 74

Figure 3.25 : Validation of the kinetic model: effect of the steam partial pressure on gasification reactivity at 850 °C..... 76

Figure 3.26 : Validation of the kinetic model: effect of temperature on gasification reactivity at $P_{H_2O} = 0.3$ bar..... 77

Figure 3.27 : Logarithm of char apparent reactivity constant versus $1/T$ during the char gasification at $P_{H_2O} = 0.3$ bar. 77

Figure 3.28 : Logarithm of char apparent kinetic constant versus logarithm of steam partial pressure at 850 °C..... 78

3.2.2. Liste des tableaux

Table 3.1 : Sewage sludge properties: Proximate and ultimate (daf, B) analyses..... 45

Table 3.2 : Proximate analysis of raw fuels and extraction products, (wt %, wet basis). 52

Table 3.3 : Properties of raw fuels and extraction products;*: results of a previous study on Beech hard wood [56], (N.M: Not measured). 52

Table 3.4 : Properties of fuels and their chars;*: results of a previous study on Beech hard wood [56]. 59

Table 3.5 : Peak/band assignment [79]..... 63

Table 3.6 : Weight concentration of mineral elements in raw fuels and their chars. 69

Table 3.7: Bibliographic kinetic data on steam gasification of char produced by pyrolysis of several kinds of fuels. 78

Chapitre 4

Pyrolyse et vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé dense

4 Etude de pyrolyse et de vapogazéification des déchets en lit fluidisé dense

Sommaire

Résumé	87
1.1. Partie 1 : Etat de l’art et matériels et méthodes.....	89
1.2. Partie 2 : Pyrolyse des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé.....	121
1.3. Partie 3 : Vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé	145
Liste des illustrations.....	167

Résumé

Dans ce chapitre sont présentés les résultats expérimentaux de la pyrolyse et de la vapogazéification des boues de station d'épuration en lit fluidisé entre 700 °C et 900 °C. Ces résultats sont par la suite comparés à ceux obtenus avec les biomasses lignocellulosiques, le bois de pin et les déchets verts. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'influence des paramètres intensifs (la température et la nature de l'atmosphère gazeuse) et extensifs du procédé (la nature du média fluidisé et la nature de l'intrant) sur les mécanismes réactionnels et sur les rendements énergétique et chimique du procédé.

Ce chapitre est divisé en trois parties distinctes :

- Partie 1 : Etat de l'art et matériels et méthodes
- Partie 2 : Pyrolyse des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé
- Partie 3 : Vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé

Partie 1 : Etat de l'art et matériels et méthodes

4.1. Partie 1 : Etat de l'art et matériels et méthodes

Sommaire

4.1.1. Introduction.....	90
4.1.2. Etat de l'art.....	90
4.1.2.1. Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits de pyrolyse	92
4.1.2.2. Définition et classification des goudrons	93
4.1.2.3. Mécanismes de formation et de transformation des goudrons	96
4.1.2.4. Mécanismes de décomposition d'acides gras et de protéines.....	99
4.1.2.5. Effet de la température sur la conversion des goudrons.....	101
4.1.2.6. Effet de la pression partielle de H ₂ O, CO ₂ et H ₂ sur la conversion des goudrons	102
4.1.2.7. Conversion catalytique des goudrons.....	102
4.1.2.8. La pyrolyse des boues de STEP : Effet des conditions opératoires.....	107
4.1.2.9. Conclusion.....	111
4.1.3. Matériel et méthodes.....	112
4.1.3.1. Caractéristiques des intrants étudiés.....	112
4.1.3.2. Description de l'installation expérimentale.....	113
4.1.3.3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des goudrons	115
4.1.3.4. Critères de performances.....	116

4.1.1. Introduction

Cette première partie est répartie en deux sections. La première section est consacrée à une synthèse bibliographique concernant l'influence des paramètres opératoires sur la décomposition thermique (pyrolyse) de la matière organique solide contenue dans les intrants. Nous avons axé notre recherche bibliographique essentiellement sur la problématique des goudrons qui est considérée comme le verrou technologique dans les procédés de gazéification.

Dans la seconde section sont présentés :

- Une brève description des équipements utilisés ;
- Les propriétés des intrants étudiés (boues de STEP, déchets verts et bois de pin) ;
- La caractérisation des particules de média employées (olivine et sable) ;
- Les protocoles expérimentaux et les techniques de mesure utilisés ;
- Les méthodes d'échantillonnage et de caractérisation des goudrons ;
- La définition des critères de l'étude.

4.1.2. Etat de l'art

Bien que la bibliographie soit riche en ce qui concerne l'incinération des boues, les renseignements dans le domaine de la gazéification des boues résiduelles sont assez rares.

La gazéification consiste à chauffer les boues à des températures comprises entre 700 et 900 °C, en présence d'un agent de gazéification (oxygène, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone), ce qui conduit à la formation d'un gaz combustible appelé "gaz de synthèse". Cette voie de valorisation se pose aujourd'hui en concurrent de l'incinération car elle présente plusieurs avantages majeurs :

- Un volume d'effluents gazeux nettement moins important que l'incinération, ce qui rend, par conséquent, le traitement des fumées beaucoup moins onéreux ;
- L'énergie électrique peut être fournie à partir de moteurs et de turbines à gaz, qui sont beaucoup moins coûteux et plus efficaces que le cycle de la vapeur utilisé dans les incinérateurs ;
- La conversion chimique du gaz de synthèse permet de produire des carburants de synthèse, et pas seulement de l'électricité et de la chaleur (cogénération).

Les processus élémentaires intervenant lors de la gazéification des boues sont présentés sur la Figure 4.1.

Lorsque l'intrant entre dans le réacteur, pendant sa chauffe, il perd tout d'abord son humidité ($T < 200$ °C). A des températures plus élevées, la décomposition thermique (pyrolyse) de la matière organique contenue dans la biomasse transforme l'intrant en :

- Un "Gaz incondensable" riche en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et C_2H_x et pouvant également contenir des micropolluants azotés et soufrés (N_2 , NH_3 , HCN , $H_2S...$) ;

- Un résidu solide riche en carbone : le "Char" ;
- Des "Produits condensables" constitués essentiellement de molécules aromatiques appelées "goudrons" et d'eau [5]. La grande partie de l'eau générée provient de l'étape de la pyrolyse. Cette eau est ainsi appelée "Eau pyrolytique".

Par ailleurs, pendant cette étape considérée comme très rapide à des températures supérieures à 700 °C (Hémati (1984)), les intrants perdent plus de 80 % massique de leur fraction organique. La pyrolyse est donc une étape clé qui conditionne la qualité et la quantité du syngas généré lors de la conversion thermochimique des intrants. Les produits gazeux et solides ainsi formés sont les réactifs nécessaires pour les réactions de gazéification. Ces derniers peuvent se combiner et donner naissance à des réactions hétérogènes "gaz-solide" ou homogènes "gaz-gaz" pour former le syngas. On peut citer :

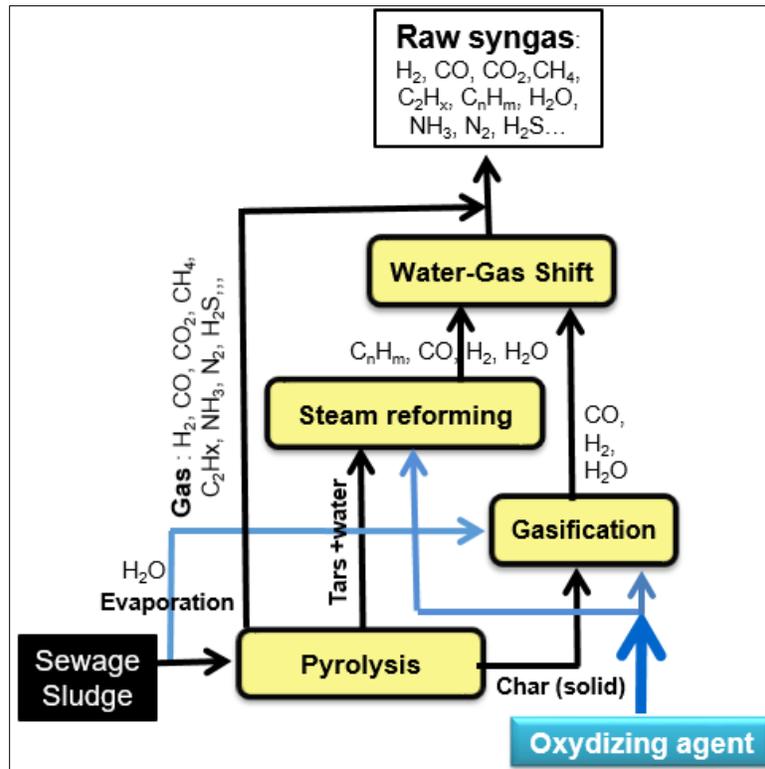
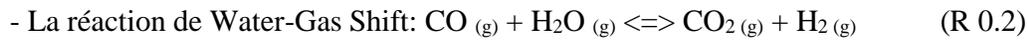
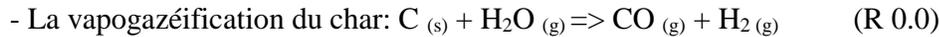


Figure 4.1 : Mécanisme simplifié de la pyrolyse des biocombustibles solides.

La gazéification de la biomasse génère aussi des sous-produits indésirables qui doivent être partiellement ou totalement éliminés du syngas avant sa valorisation ultérieure (cogénération, synthèse des hydrocarbures). Ces sous-produits peuvent être organiques ou inorganiques. On peut citer les espèces minérales volatilisées ou en suspension dans le gaz (les cendres volantes), les goudrons et les micropolluants gazeux (goudrons, NH_3 , H_2S , HCN , HCl ...).

D'après la littérature, la nature et la composition du déchet ou du biocombustible solide ont un effet considérable sur la répartition des produits de pyrolyse (gaz incondensable, goudrons, eau pyrolytique et char), la composition du syngas et surtout la concentration en micropolluants gazeux.

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer la décomposition thermique des biocombustibles solides. On peut citer :

- les paramètres intensifs : la température, la pression et la composition de l'atmosphère gazeuse,
- les paramètres extensifs : la nature des intrants (composition chimique de la matière organique, taux de la matière minérale et sa composition, masses volumiques, taux d'humidité...), la présence de catalyseur, la vitesse de chauffe (dépendant du type du procédé retenu), vitesse du gaz, ...

4.1.2.1. Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits de pyrolyse

La répartition des produits de pyrolyse (gaz, char et condensables) dépend fortement de la température finale de pyrolyse, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse. Selon la valeur de ces paramètres, Patwardhan et al. [104] ont réparti les processus de la décomposition thermique en trois catégories (Table 4.1) :

- La pyrolyse lente – dite pyrolyse conventionnelle- est utilisée pour la production du char. Dans ce mode opératoire sont retenus, respectivement, une faible vitesse de chauffe (< 50 °C/min) et un long temps de séjour des vapeurs afin de maximiser le taux de production du char.
- La pyrolyse rapide : L'intérêt de ce mode opératoire est de maximiser le taux de production de liquides (biocarburants). La vitesse de chauffe de la biomasse est très élevée (1000 °C/min). La température optimale serait aux alentours de 500-600 °C et le temps de séjour des vapeurs dans les réacteurs ne dépasse pas 5 secondes.
- La pyrolyse flash : Ce processus est utilisé à des températures élevées ($T > 650$ °C). La vitesse de chauffe de la biomasse est très élevée (1000 °C/min). Le temps de résidence des vapeurs est très faible ($< 0,1$ sec). Ce mode opératoire est appelé gazéification. Comme son nom l'indique, l'intérêt de ce processus est de maximiser le taux de production de gaz, et réduire les taux de production de char et de goudrons. Cette catégorie d'opérations concerne essentiellement la pyrogazéification en lit fluidisé.

Table 4.1 : Technologies de pyrolyse: Influence des conditions opératoires sur la distribution des produits de pyrolyse [104].

Technologie de pyrolyse	Conditions opératoires			Distribution des produits de pyrolyse		
	Temps de séjour	Vitesse de chauffe	Température	Char	Goudrons	Gaz
Lente	5-30 min	< 50 °C/min	400 - 600 °C	< 35 %	< 30 %	< 40 %
Rapide	< 5 sec	1000 °C/s	400 - 600 °C	< 25 %	< 75 %	< 20 %
Flash	< 0,1 sec	1000 °C/s	650 - 900 °C	< 20 %	< 20 %	< 70 %

L'un des verrous technologiques majeurs rencontrés dans les procédés de gazéification est la présence de goudrons dans le gaz de pyrolyse qui peut provoquer des interruptions très contraignantes pour le procédé de gazéification et de sérieuses contraintes vis-à-vis des procédés de valorisation du gaz en aval tel que la cogénération, la méthanation catalytique et la synthèse de biocarburants.

Ainsi, la caractérisation, les mécanismes de formation et de dégradation des goudrons ont suscité un intérêt particulier de la part des scientifiques et des industriels.

Les goudrons issus des unités de gazéification sont constitués de produits organiques volatils, ce qui rend leur condensation totale à température ambiante, juste par refroidissement, quasi impossible. Il est donc impératif d'optimiser les conditions opératoires de la gazéification afin de pouvoir réduire le coût des opérations d'upgrading du syngas.

4.1.2.2. Définition et classification des goudrons

Les goudrons sont des hydrocarbures condensables à température ambiante, lorsqu'ils sont à l'état pur. Ces espèces carbonées peuvent être aliphatiques (parafiniques ou oléfiniques) ou cycliques (très souvent aromatiques). Les goudrons peuvent contenir des liaisons dites hétérogènes telles que C-O (très présent du fait de l'importante teneur d'oxygène dans la matière organique de la biomasse), C-N, C-S...

Dans le domaine de la gazéification, les deux types de classifications des goudrons les plus cités sont les suivants :

La première a été proposée par Milne et Evans en 1987 [105]. Elle repose sur la sévérité des conditions opératoires de la dégradation thermique de la biomasse (Figure 4.2). Ces auteurs ont alors considéré trois (3) classes de goudrons issus de trois (3) étapes de décomposition :

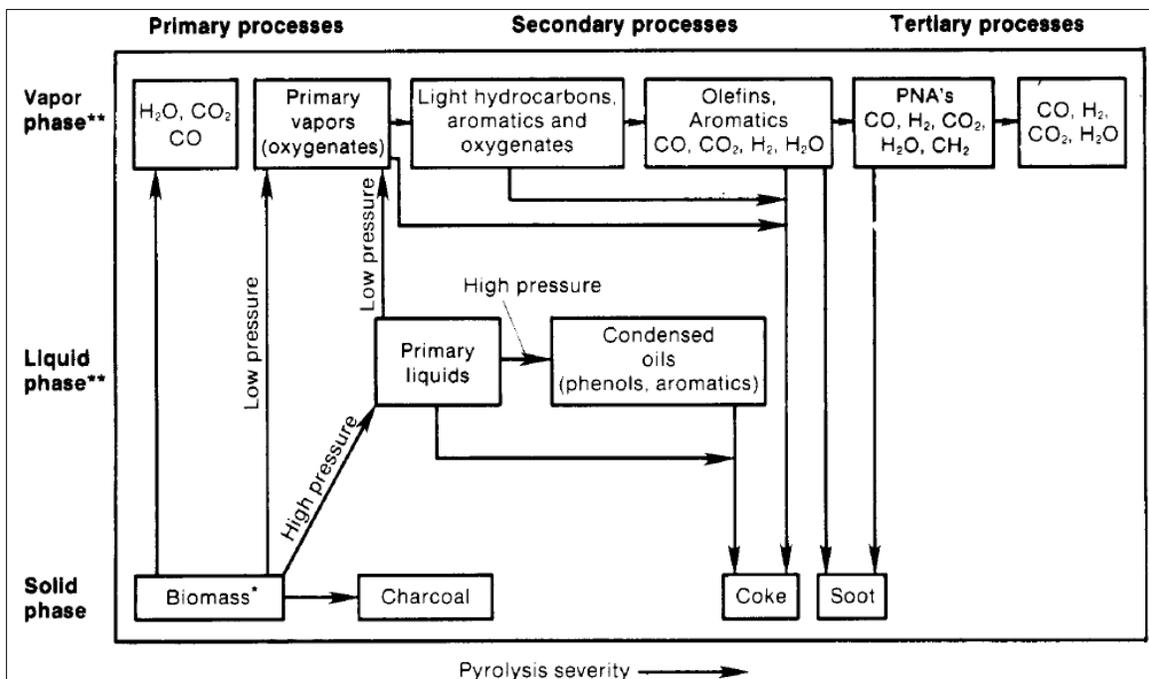


Figure 4.2: Mécanismes de décomposition de la biomasse selon Milne et Evans [105].

1- Goudrons ou vapeurs primaires [$T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$] : Ils correspondent aux espèces générées lors de la décomposition des produits organiques prédominants dans la biomasse, à savoir l'hémicellulose, la cellulose et la lignine.

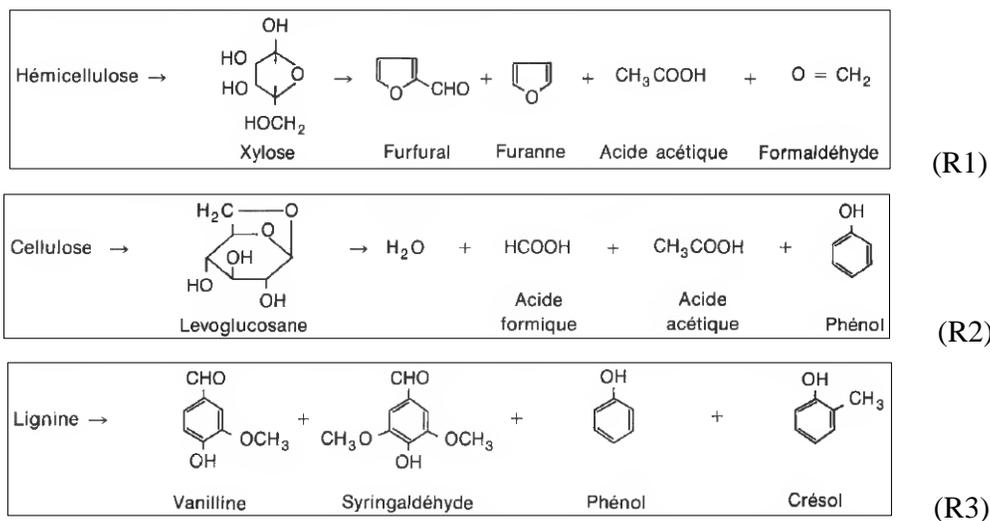
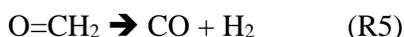


Figure 4.3: Schéma de décomposition primaire de la biomasse [106].

Comme présenté dans la Figure 4.3, la dégradation thermique des espèces lignocellulosiques donne naissance à différents types de molécules. Les hémicelluloses se décomposent principalement en furfural, furanne, acide acétique et formaldéhyde (R1). La cellulose se convertit par hydrolyse et

déshydratation en levoglucosane, qui à son tour se transforme à partir de 270 °C en eau, acides formique, acide acétique et phénol [107] (R2). La lignine est le composé le plus stable. Elle se décompose par rupture des liaisons éther faibles (C-O) en composés aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénol, crésol) (R3). La lignine est en grande partie la source de la formation du char formé par la fusion de ses composés aromatiques [108].

2- Goudrons secondaires [600-800 °C]: Ils correspondent essentiellement aux composés phénoliques et oléfiniques (alcènes). Lors de la dégradation secondaire des goudrons et à travers différents types de mécanismes- qui seront également abordés plus en détails plus loin dans ce chapitre -le taux de production de gaz incondensables augmente. A titre d'exemple, H₂ peut être généré à partir de la décomposition de l'acide formique et du formaldéhyde (R4 et R5), le CO₂ peut être produit à partir de la dégradation de l'acide formique et de l'acide acétique (R4 et R6), le CO et le CH₄ peuvent être produits lors de la dégradation secondaire du formaldéhyde et de l'acide acétique, respectivement (R5 et R6).



3- Goudrons tertiaires [T > 800 °C]: Ils incluent toutes les espèces aromatiques et poly aromatiques, qui peuvent également contenir des groupements alkylés. On peut citer le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le styrène, le naphtalène, l'anthracène, et le phénanthrène...

Cette classification est très intéressante dans le sens où le mécanisme de décomposition est plus ou moins assez bien défini en fonction de la température. Cependant la frontière de température entre ces différentes étapes de décomposition thermique n'est pas rigide et dépend fortement du temps de séjour du gaz dans le réacteur [108]. L'autre aspect de cette classification, pouvant prêter à confusion, est dû au fait que certains composés peuvent se trouver dans plusieurs catégories. On peut citer à titre d'exemple le phénol qui est produit lors de la dégradation primaire et secondaire de la biomasse.

La deuxième classification communément appelée la classification du Tar Protocol, a été fixée par un texte européen de normalisation des analyses des goudrons issus de la gazéification de la biomasse [109]. Cette classification prend en compte le comportement de ces goudrons en condensation et en solubilité dans l'eau. Cependant, cette approche demeure moins générale que celle de Milne et Evans car elle ne prend en compte que les composés aromatiques or, notamment à basses températures, les goudrons comportent une fraction importante d'hydrocarbures aliphatiques. Par ailleurs, le benzène n'est pas considéré dans cette classification.

Comme présenté dans la Table 4.2 on peut distinguer cinq (5) classes de goudrons :

Table 4.2: Classification selon le "Tar Protocol" [109].

Classe	Propriétés	Principaux composés
1	Goudrons très lourds indétectables en chromatographie gazeuse.	Aromatiques très lourds > coronène (C ₂₄ H ₁₂).
2	Aromatiques hétérocycliques (ex : O, N ou S), composés très solubles dans l'eau car polaires.	Pyridine, phénol, crésol, quinoline.
3	Aromatiques légers avec 1 noyau benzénique, ne posent pas de problème de condensation ni de solubilité.	Xylène, styrène, toluène (exclus : benzène).
4	Aromatiques légers avec 2 ou 3 noyaux (HAP légers), condensent à des concentrations relativement élevées et des températures moyennes.	Naphtalène, biphényles, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène.
5	Aromatiques avec 4 à 7 noyaux (HAP lourds), condensent à haute température et à faible concentration.	Fluoranthène, pyrène, chrysène, benzofluoranthène, benzopyrène, perylène.

Cette classification est très souvent utilisée dans la littérature notamment pour les études réalisées à hautes températures ($T > 600\text{ °C}$) où les goudrons sont constitués majoritairement d'espèces aromatiques.

Les deux types de classification décrits ci-dessus présentent des avantages et des inconvénients. Ils sont assez complémentaires pour mieux caractériser qualitativement et quantitativement les goudrons et leurs processus de formation, de transformation et de décomposition. Dans cette étude, la classification de Tar Protocol sera utilisée pour l'aspect quantitatif. En effet, les conditions opératoires retenues dans cette étude ($T > 700\text{ °C}$) conduisent à la formation des goudrons constitués majoritairement de composés aromatiques. La classification de Milne et Evans sera utilisée pour interpréter les phénomènes observés.

4.1.2.3. Mécanismes de formation et de transformation des goudrons

Il existe dans la littérature plusieurs études consacrées à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation et de la transformation des goudrons produits lors de la décomposition thermochimique de différents types d'intrants. Ces études peuvent être divisées en deux grandes catégories (approches). Dans la première catégorie, les auteurs s'intéressent à l'effet des paramètres opératoires sur le taux de production et de la composition des goudrons issus de la gazéification de différents types d'intrants (bois, charbon minéral, boues de STEP...). En ce qui concerne la seconde catégorie, un goudron modèle est sélectionné et exposé à différentes conditions opératoires. La première approche fournit des résultats plus représentatifs d'une unité de gazéification, tandis que la deuxième permet de mieux comprendre les phénomènes d'une manière découplée et d'acquérir les données nécessaires pour des études mécanistiques et cinétiques.

Selon Cypres et al. [110], la dégradation et la décomposition des vapeurs primaires, formées lors de la pyrolyse à basse température, se réalisent en deux étapes (Figure 4.4 et la Table 4.3) :

- La dégradation des huiles neutres (hydrocarbures aliphatiques constitués de carbone et d'hydrogène). Ces espèces peuvent subir un craquage et une déshydrogénation pour former des composés oléfiniques à courtes chaînes. Les oléfines telles que C_2H_4 et C_4H_6 entament un processus de cyclisation (notamment la réaction de Diels-Alder¹) et forment des goudrons aromatiques tertiaires tels que le benzène (R7), le toluène (R8) et le styrène (R9).
- La dégradation des acides gras. Ces derniers se décomposent et se transforment en espèces aromatiques oxygénées (xylénols, crésols et phénols) qui à leur tour se transforment en goudrons tertiaires (benzène, toluène, naphthalène...) ou en molécules de cyclopentadiène (R10 et R11) qui se transforment en naphthalène (R13) ou en d'autres HAP (ex : R12).

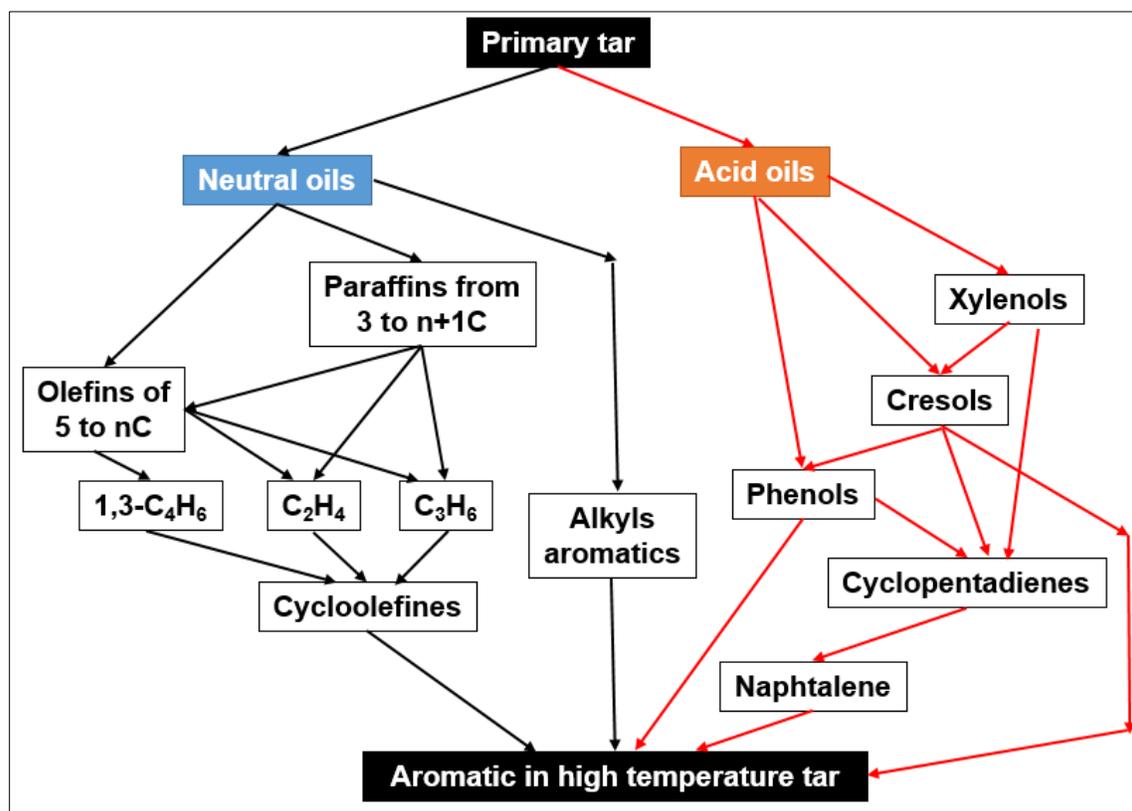


Figure 4.4: Mécanismes de conversion de goudrons primaires [110].

¹ La réaction de Diels-Alder est une réaction chimique utilisée en chimie organique, dans laquelle un alcène s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène. Otto Diels et Kurt Alder reçurent le prix Nobel de chimie en 1950 pour les travaux relatifs à cette réaction.

Table 4.3: Schémas réactionnels de conversion des dérivés des huiles acides et des huiles neutres en molécules aromatiques et en gaz légers. [110].

<p>R7</p>					
C_4H_8	C_2H_4	C_6H_{10}	C_6H_8	C_6H_6	
Butène	Ethylène	Cyclohexène	Cyclohexadiène	Benzène	
<p>R8</p>					
C_4H_8	C_3H_6	C_7H_{12}	C_7H_{10}	C_7H_8	
Butène	Propène	Methylcyclohexène	Methylcyclohexadiène	Toluène	
<p>R9</p>					
C_4H_8	C_4H_6	C_8H_{14}	C_8H_{12}	C_8H_8	
Butène	Butadiène	Ethylcyclohexène	Ethylcyclohexadiène	Styrène	
<p>R10</p>					
C_6H_5OH	Molécules de transitions instables		C_5H_6	CO	
Phénol			Cyclopentadiène	Monoxyde de carb	
<p>R11</p>					
C_7H_8O	Molécules de transitions instables	CO	Molécules de transitions instables	C_5H_6	CH_4
o-Crésol		Monoxyde de carb		Cyclopentadiène	Méthane
<p>R12</p>					
C_6H_5OH	H_2O			H_2	
Phénol	Water	Dibenzofurane		Hydrogène	
<p>R13</p>					
$2 C_5H_6$	Molécules de transitions instables	$C_{10}H_8$	$2 H_2$		
Cyclopentadiène		Naphtalène	Hydrogène		

Les travaux de Richter et Howard [111] ont porté sur l'étude des mécanismes de formation de composés aromatiques polycycliques, HAP (Figure 4.5). Selon ces auteurs, l'assemblage des molécules d'acétylène (C_2H_2) est une voie potentielle de maturation des HAP (R14). La combinaison du cyclopentadiène avec d'autres molécules aromatiques est considérée par Mulholland et al. [112] comme étant un mécanisme susceptible de former des HAP (R15) (Figure 4.5).

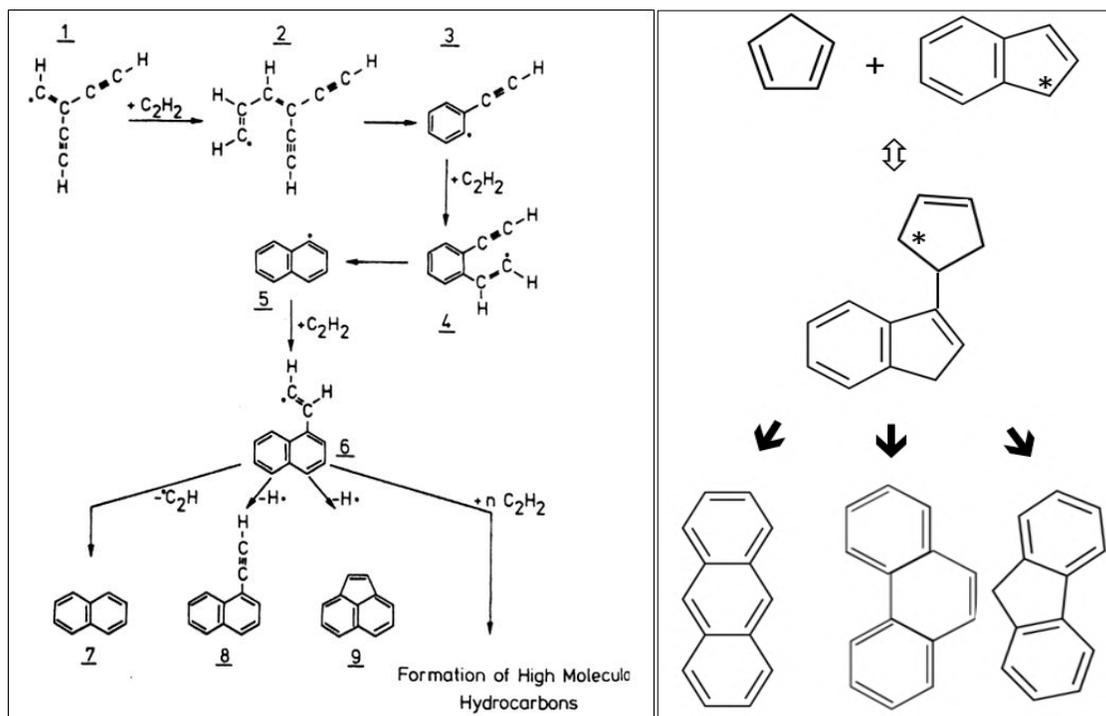


Figure 4.5: Mécanismes de formation des HAP: Gauche: R14, Droite: R15 [111,112].

4.1.2.4. Mécanismes de décomposition d'acides gras et de protéines

La matière organique des boues de STEP est constituée d'une part, de substances dites lignocellulosique et d'autre part, d'acides aminés et d'acides gras [113,39]. Les mécanismes de craquage des composés lignocellulosiques sont plus ou moins familiers dans le domaine de la gazéification. Cependant, la décomposition thermique des composés non lignocellulosiques (des acides aminés et des acides gras) demande plus d'exploration et d'intérêt de la part des chercheurs.

La Figure 4.6 et la Figure 4.7 représentent respectivement les mécanismes de la décomposition thermique d'acides gras et de protéines, tirés des travaux de Schwab et al. [114] et d'Orsini et al. [115]. Selon ces auteurs, le craquage des chaînes triglycérides conduit à la formation d'oléfines qui entament un processus de cyclisation de type Diels Alder afin de former des dérivés du cyclohexène qui se transforme à son tour en benzène après une étape de déshydrogénation (R9).

En ce qui concerne les chaînes protéinées, la Figure 1.7 montre que leur pyrolyse provoque un processus de cyclisation conduisant à la production de composés aromatiques majoritairement

4.1.2.5. Effet de la température sur la conversion des goudrons

Les mécanismes de conversion de goudrons dépendent essentiellement des conditions de sévérité de la pyrolyse et surtout de la température finale de pyrolyse. En effet, cette dernière est considérée comme étant un paramètre clé qui contrôle la quantité de goudrons dans le syngas mais aussi sa composition.

L'étude menée par Zhang et al. [116] a montré que lors de la pyrolyse de la sciure du bois de cyprès sec, l'augmentation de la température de 600 à 800 °C et puis de 800 °C à 1000 °C réduit la quantité totale de goudrons d'une manière significative de 280 à 120 g/kg daf et de 120 à 40 g/kg daf, respectivement. Concernant l'effet de la température sur la quantité de goudrons gravimétriques, selon ces auteurs, elle baisse de 33 à 10 g/kg daf, B. lorsque la température de pyrolyse passe de 800 à 1000 °C.

Les travaux de Dufour et al. [117] concernant l'effet de la température sur la pyrolyse des copeaux de bois en réacteur tubulaire ont montré deux tendances : un accroissement de la quantité des goudrons produits de 30 à 43 g/kg daf, B. entre 700 et 800 °C, puis une réduction de la quantité des goudrons de 42 à 31 g/kg daf, B. lorsque la température passe de 800 à 1000 °C. Pour ce qui est de la composition des goudrons, selon ces auteurs, le benzène, le toluène et le naphthalène sont les espèces aromatiques majoritaires (Figure 4.8). Entre 700 et 1000 °C, l'accroissement de la température augmente en moyenne la fraction de benzène et naphthalène, et réduit celle du toluène et des phénols et d'autres goudrons secondaires [118]. Par ailleurs, les autres études, portant sur les mécanismes de formation et de transformation de goudrons [119], ont confirmé que le benzène, le naphthalène et dans une moindre mesure le toluène sont les espèces majoritaires formées à hautes températures.

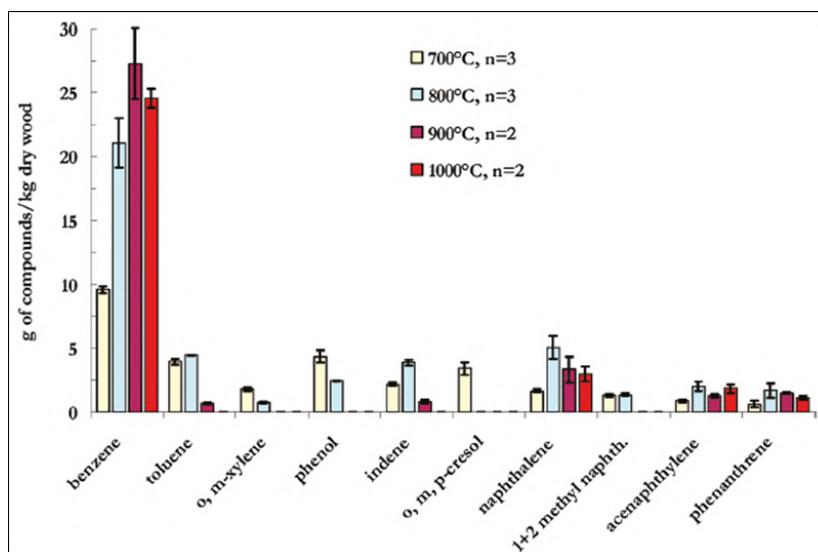


Figure 4.8: Évolution des taux de production des goudrons en fonction de la température du réacteur de gazéification ; n : nombre d'essais [118].

Ce résultat est expliqué par le caractère réfractaire de ces trois (3) molécules à haute température. En effet, les énergies d'activation des réactions du craquage thermique du benzène, naphthalène et toluène sont élevées. Elles sont respectivement égales à $443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le benzène, $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le naphthalène et $247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le toluène [120].

4.1.2.6. Effet de la pression partielle de H_2O , CO_2 et H_2 sur la conversion des goudrons

Dans cette section sont présentés quelques résultats, tirés de la bibliographie, à propos de l'effet de la pression partielle de H_2O , CO_2 et H_2 sur la conversion des goudrons. Ces composés sont des produits gazeux formés lors de la pyrolyse. Ils interviennent également dans plusieurs réactions homogènes (en phase gazeuse) et hétérogènes (avec le char).

L'étude menée par Zhang et al. [116] sur la pyrolyse du bois de cyprès entre 600 et 1000 °C a montré que l'ajout de la vapeur d'eau dans l'atmosphère du réacteur se traduit par une réduction prononcée de la quantité totale de goudrons de 280 à 40 g/kg daf, B. Au-delà de 1000 °C, l'effet de la vapeur d'eau semble moins important. Pour ce qui est des goudrons gravimétriques, la tendance observée est identique à celle constatée pour la teneur totale des goudrons.

Feng et al. [121] ont étudié l'effet de la pression partielle de H_2O et de CO_2 sur la conversion des goudrons produits lors de la gazéification de balles de riz à 800 °C. Il a été démontré que l'augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ variant de 0 à 0,15 bar et de P_{CO_2} de 0 à 0,29 bar réduisent le taux de goudrons de 36,3 à 13,8 g/kg daf, B et de 36,3 à 18,9 g/kg daf, B, respectivement. Selon ces auteurs, ces paramètres ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ et de P_{CO_2}) semblent avoir une plus faible influence sur la conversion des espèces aromatiques légères contenant des groupements de type $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (toluène, éthylbenzène et xylène) que celui observé pour les goudrons contenant des groupements insaturés plus réactifs de type alcènes ou alcynes. Par ailleurs, il est constaté que les goudrons mono aromatiques sont plus stables que les goudrons poly aromatiques vis-à-vis du reformage en présence de H_2O et CO_2 .

Les travaux de Nitsch et al. [122] et Morin et al. [123] ont porté sur l'effet de la pression partielle de la vapeur d'eau et de l'hydrogène à 850 °C sur la conversion du phénol en lit fixe d'une part, et sur celle du toluène en lit fluidisé d'autre part. Ces études ont montré que la nature des particules solides présentes dans le réacteur (média) et celles du char peuvent jouer un rôle très important. En présence de particules inertes (sable), la pression partielle de vapeur d'eau et celle d'hydrogène n'ont pratiquement pas d'effet sur la conversion de ces espèces aromatiques. Par contre, leur effet devient important en présence de médias catalytiques (olivine, mélange olivine et char). Pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée, l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène favorise la conversion du phénol et du toluène en gaz légers (H_2 , CO , CO_2 et CH_4) et en benzène.

4.1.2.7. Conversion catalytique des goudrons

En dehors du craquage thermique des goudrons qui se fait à des températures élevées ($T > 1000 \text{ °C}$), la réduction des teneurs en goudron du syngas peut être effectuée par la conversion catalytique qui est

considérée comme une voie alternative très intéressante de point de vue technique et économique. La conversion catalytique des goudrons est réalisée selon deux méthodes :

- La première dite "primaire" consiste à réaliser le reformage/craquage des goudrons au sein même du réacteur (méthode *in-situ*). Dans ce cas, les produits gazeux issus de la transformation thermochimique sont en contact direct avec le catalyseur.

- La seconde méthode dont le principe repose sur le reformage/craquage des goudrons dans un autre réacteur catalytique, placé en aval du gazéifieur, appelée "secondaire". Dans ce cas la transformation des goudrons est réalisée d'une manière *ex-situ*.

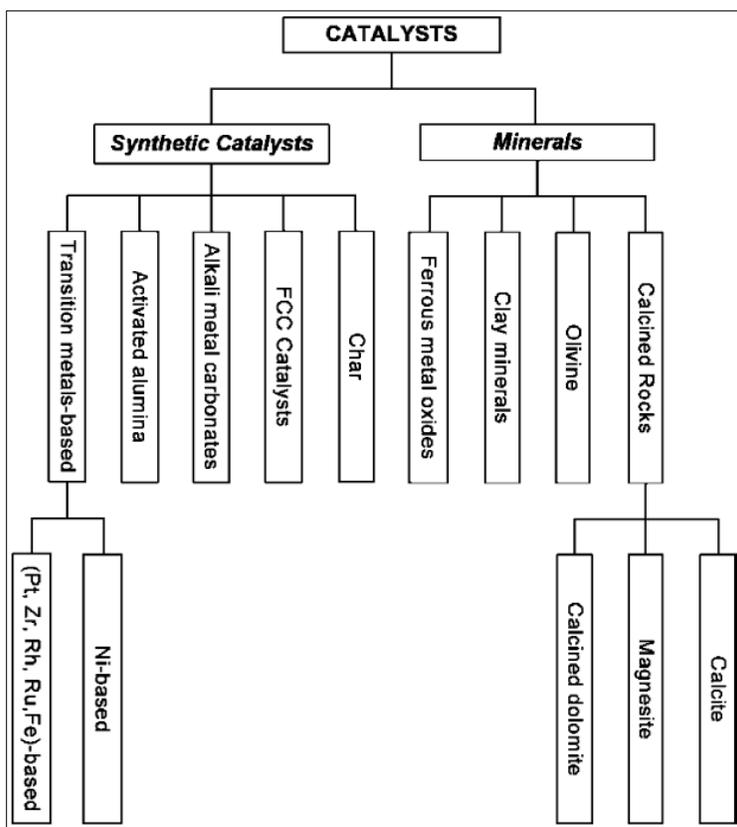


Figure 4.9: Classification des différents types de catalyseurs utilisés pour l'élimination des goudrons [124].

Abu El-Rub et al. [124] ont présenté une revue bibliographique concernant les catalyseurs pouvant être utilisés en gazéification. Selon ces auteurs, ils sont divisés en deux grandes familles (Figure 4.9) :

- les catalyseurs naturels (minéraux) obtenus par le broyage et la calcination des minerais tels que l'olivine, les argiles, les carbonates (calcite, magnésite et dolomite...).

- Les catalyseurs synthétiques qui peuvent être répartis en plusieurs types : les catalyseurs supportés obtenus par l'imprégnation des métaux (Ni, CO, Fe, Pt, K, Na, Ca...) sur les particules solides (poreuses

ou non) tels que les silices, les alumines activées, les argiles et les charbons actifs. Notons que le char issu de la pyrolyse est utilisé comme catalyseur.

La dolomite et l'olivine sont les catalyseurs les plus intéressants de par leurs prix et leurs bonnes performances en conversion des goudrons. En termes de rendement de conversion des goudrons, la dolomite se présente comme un meilleur catalyseur. Cependant, sa faible résistance mécanique compromet son utilisation dans les procédés de gazéification en lit fluidisé. Grâce à sa résistance mécanique comparable à celle du sable et ses activités catalytiques relativement bonnes, l'olivine est actuellement considérée comme un bon compromis pour la gazéification de la biomasse en lit fluidisé. L'olivine est une roche volcanique riche en magnésie MgO et en oxyde de fer Fe₂O₃.

Uddin et al. [125] ont effectué une étude sur la vapogazéification du bois de cèdre en double réacteur à lit fixe. Dans le premier réacteur est réalisée la vapogazéification non catalytique du bois alors que dans le second réacteur est réalisé le vaporeformage des goudrons en lit fixe d'olivine.

Ces auteurs ont démontré expérimentalement que la présence de l'oxyde de fer dans l'olivine confère à ce catalyseur des propriétés catalytiques vis-à-vis de la conversion des goudrons et de la réaction de water-gas shift.

Les études expérimentales de Abu El-Rub et al. [126], Nitsch et al. [122] et Morin et al. [123], réalisées sur les goudrons modèles (phénol, toluène et naphthalène), ont confirmé ces constatations.

Par ailleurs, Morin et al. [123] ont proposé le mécanisme réactionnel suivant pour la conversion catalytique des goudrons sur l'olivine (Figure 4.10) :

- (1) Une étape de réduction de Fe_xO_y en fer natif Fe⁰ à la surface de l'olivine (formation des sites actifs). Cette transformation dépend fortement du rapport P_{H₂}/P_{H₂O} dans l'atmosphère du réacteur.
- (2) Une étape de polymérisation/cokéfaction des goudrons sur les sites actifs (Fe⁰) : Cette transformation conduit à la formation d'un résidu solide carboné sur le catalyseur.
- (3) Une étape de vaporeformage/vapogazéification : Le résidu solide formé réagit avec la vapeur d'eau pour générer une large quantité de H₂ et CO. La réaction de water-gas shift intervient également pour former du CO₂.
- (4) Une étape d'oxydation : Enfin, en présence d'une atmosphère oxydante, le fer natif est à nouveau oxydé.

Ces auteurs ont alors suggéré qu'il est essentiel, dans le cas d'une gazéification dans un réacteur à lit fluidisé circulant (FICFB), de contrôler la pression partielle de H₂O et de H₂ dans le réacteur afin de maintenir une atmosphère réductrice favorable à la formation du fer natif sur la surface de l'olivine. Dans ce cas, la réaction de la conversion des goudrons serait catalysée par les particules d'olivine et le taux de goudrons dans le syngas serait considérablement réduit. Ces auteurs proposent de prévoir un

recyclage d'une fraction du syngas afin de réduire la pression partielle de H_2O , et par conséquent maintenir une atmosphère réductrice.

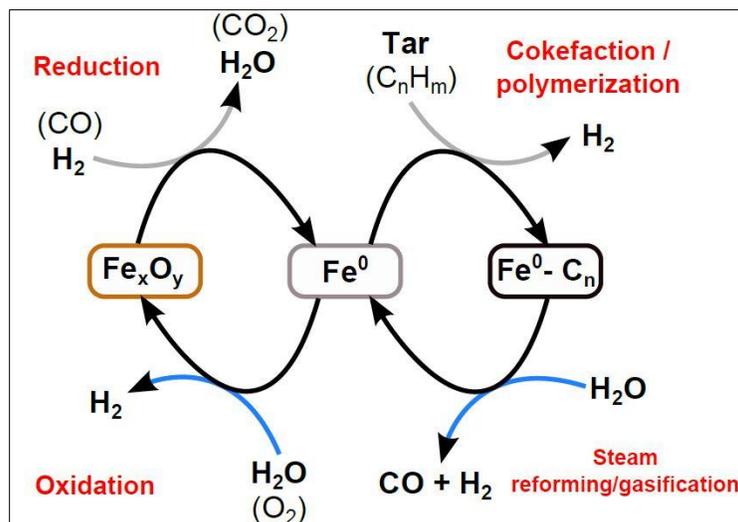


Figure 4.10 : Schéma du mécanisme de conversion catalytique des goudrons en présence d'olivine [123].

En ce qui concerne l'effet catalytique de Fe sur la réaction de water-gas shift, Uddin et al. [125] ont proposé le mécanisme suivant (Figure 4.11) : la vapeur d'eau est d'abord adsorbée sur les sites actifs pour former des groupements hydroxyles, puis les interactions chimiques entre ces groupements et le CO conduisent à la formation de H_2 et de CO_2 .

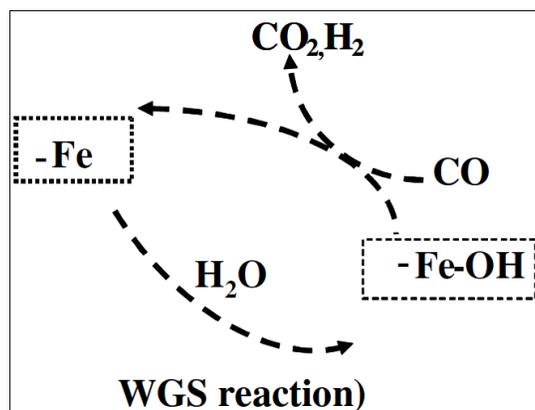


Figure 4.11 : Schéma du mécanisme catalytique de water-gas shift en présence d'oxyde de fer [125].

Par ailleurs, ces auteurs ont mis en évidence expérimentalement que l'activité catalytique de l'olivine vis-à-vis du reformage des goudrons est conservée même après plusieurs essais sans régénération. Cependant, une baisse de l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de water-gas shift est observée. Ainsi, cette réaction semble être plus sensible à la cokéfaction du catalyseur que celle de reformage des goudrons.

Dans un autre registre, le char, qui est un des produits de la pyrolyse de la biomasse, semble détenir un excellent potentiel de conversion des goudrons. Le mécanisme proposé dans l'étude menée par Fuentes-Cano et al. [127] est illustré dans la Figure 4.12 :

- Tout d'abord le goudron s'adsorbe sur les sites actifs présents à la surface du char et subit une réaction de polymérisation et se transforme en coke ;
- Ensuite, le coke formé va réagir avec la vapeur d'eau selon une réaction de vaporeformage du coke ;
- Enfin, le char réagit avec la vapeur d'eau selon la réaction de vapogazéification du carbone. L'activité catalytique du char vis-à-vis de la conversion des goudrons dépend de la compétition entre la vitesse de dépôt de coke et celle du vaporeformage de ce dernier.

Plusieurs études ont vérifié que le char dispose d'un pouvoir catalytique supérieur à celui observé pour d'autres catalyseurs naturels (tels que l'olivine) vis-à-vis de la conversion des espèces aromatiques comme le phénol, le toluène et le naphthalène [126–129]. Les travaux de Morin et al. [129] portant sur le reformage de toluène à 850 °C en lit fluidisé d'olivine ont montré que l'ajout de 3 % de char dans le milieu fluidisé permet d'augmenter d'une manière sensible le taux de conversion des goudrons pour des pressions partielles de la vapeur d'eau supérieures à 0,2.

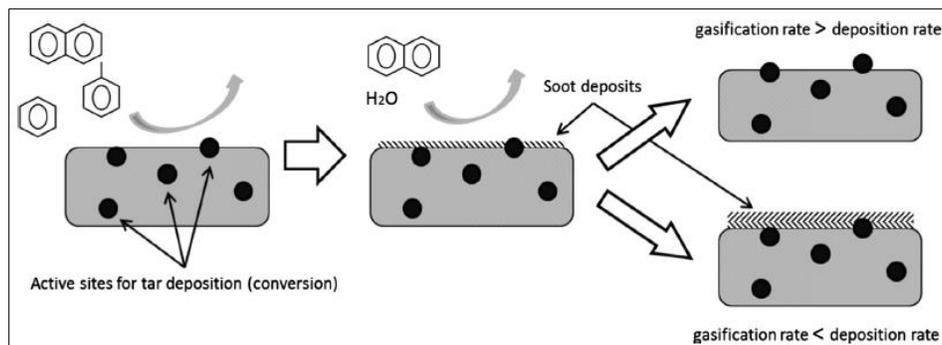


Figure 4.12: Mécanisme de conversion des goudrons sur le char [127].

La matière inorganique contenue dans la biomasse est considérée souvent comme catalyseur pour la conversion des goudrons. En effet, les cendres produites lors de la gazéification sont constituées essentiellement de silice, de fer, de métaux alcalins et alcalino-terreux. Ces deux derniers sont connus dans la littérature pour leurs vertus catalytiques pour les réactions de conversion de goudrons et aussi pour les réactions de gazéification du carbone par H_2O ou CO_2 [124]. L'étude menée par Abu Et-Rub et al. [126] a montré que lors du reformage du naphthalène à 900 °C en lit fixe, les cendres générées par la conversion thermochimique de la biomasse ont une activité catalytique supérieure à celle observée avec d'autres catalyseurs tels que la dolomite, l'olivine ou le catalyseur de FCC. Cependant, la faible température de fusion des métaux alcalins présents dans les cendres peut être à l'origine des phénomènes :

- d'agglomération pouvant conduire à la prise en masse de solides présents dans le réacteur,
- de sublimation ou de volatilisation des métaux qui sont à l'origine de l'encrassement des surfaces d'échange thermique, surtout à des températures supérieures à 900 °C [124].

4.1.2.8. La pyrolyse des boues de STEP : Effet des conditions opératoires

La pyrolyse des boues de STEP a été relativement peu abordée dans la littérature en comparaison avec celle de la biomasse lignocellulosique (bois). La Table 4.4 regroupe les renseignements sur les compositions des boues de STEP utilisées dans les travaux bibliographiques recensés. A titre de comparaison, est aussi présentée dans ce tableau la composition du bois utilisé dans les travaux de Di Blasi [29], Dufour et al. [117] et Pecate et al. [130]. Comme on peut le constater dans ce tableau :

La majorité des études a été réalisée avec des boues anaérobies préalablement séchées ($X < 0,1$ kg eau/ kg de solide humide). Le taux de matière minérale (cendres), dépassant largement celui contenu dans le bois, varie considérablement d'une étude à l'autre (de 26,9 à 63,4 %). La quasi-totalité des études de pyrolyse est réalisée en réacteur à lit fluidisé contenant les particules de sable, considéré comme étant un solide inerte.

La composition élémentaire de la fraction organique des échantillons de boues étudiés est constituée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre (Table 4.4). La répartition massique de ces éléments est assez hétérogène, et varie nettement d'un échantillon à l'autre. Les pourcentages massiques de carbone, hydrogène et oxygène varient respectivement entre 39 et 69 %, 4 et 8 % et 22 et 50 %. Dans le cas du bois, on note moins d'écart d'une étude à l'autre. Le pourcentage massique de carbone se situe aux alentours de 48 %, tandis que l'hydrogène et l'oxygène sont évalués à hauteur de 6 et 45 %, respectivement.

En moyenne, les boues de STEP semblent contenir légèrement plus de carbone et d'hydrogène et beaucoup moins d'oxygène que le bois. Par ailleurs, les quantités d'azote et de soufre sont beaucoup plus élevées pour les boues de STEP. Les pourcentages massiques d'azote et de soufre varient respectivement entre 2,3 et 8,4 %, et entre 1,1 et 2,2 %. Les pourcentages massiques de ces constituants dans les échantillons de bois présentés ne dépassent pas 0,2 % pour l'azote et 0,1 % pour le soufre.

A partir de l'ensemble des résultats tirés de ces études bibliographiques, nous avons reproduit graphiquement l'influence de la température sur la distribution des produits de pyrolyse : le taux de production des gaz incondensables (total et par constituant), le taux de char ainsi que le taux de produit condensables (Figure 4.13). De plus, sur la même figure sont présentés quelques exemples concernant les profils de la distribution des produits issus de la pyrolyse du bois. Cette figure montre que :

- la majorité des études sur les boues a été réalisée à des températures inférieures à 700 °C. Les écarts observés entre les résultats expérimentaux publiés peuvent en partie être attribués à la variabilité de la composition initiale des boues.

- l'effet de la température sur l'allure de la distribution des produits de la pyrolyse des boues est semblable à celui observé pour le bois.

- le taux de production de syngas augmente et celui de char diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, on constate qu'au-delà de 700 °C, le taux de char varie peu avec la température.

- Comme pour le bois, le taux de produits condensables atteint une valeur maximale entre 450 et 550 °C puis diminue avec la température.

Table 4.4: Propriétés des boues de STEP et du bois : Analyses élémentaires et immédiates (daf, B).

Intrant	Travaux	Année	Digestion	Réacteur	Media	% Humidité	% Organique	% Cendres	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
SS	Piskorz et al. [20]	1986	Non défini	Lit fluid	Sable	6,2	51,8	41,9	57,1	7,9	29,6	5,4	/
SS	Stammach et al. [21]	1988	Anaérobique	Lit fluid	Sable de quartz	5,1	51,3	43,6	50,2	7,1	34,7	6,1	1,9
SS	Kaminsky et al. [22]	1988	Non défini	Lit fluid	Sable de quartz	5,8	51,3	42,9	49,5	7,3	35,6	6,2	1,4
SS	Fonts et al. [23]	2008	Anaérobique	Lit fluid	Sable	6,9	52,7	40,5	47,2	7,3	37,4	6,7	1,3
SS	Park et al. [9]	2008	Non défini	Lit fluid	Sable	5,6	67,6	26,8	55,5	8,2	27,8	7,4	1,1
SS	Fonts a et al. [24]	2009	Anaérobique	Lit fluid	Sable	6,9	52,7	40,5	47,2	7,3	37,4	6,7	1,3
SS	Fonts b et al. [25]	2009	Anaérobique	Lit fluid	/	6,4	49,3	44,3	47,5	7,1	37,2	6,7	1,5
SS	Park et al. [26]	2010	Non défini	Lit fluid	Oxyde de métal	5,1	68,0	26,9	55,1	8,6	27,7	7,2	1,4
SS	Nipattumakul et al. [55]	2010	Non défini	/	/	1,7	65,0	33,3	69,3	4,5	22,2	2,3	1,7
SS	Gomez-Barea et al. [27]	2010	Anaérobique	Lit fluid	Ofite	8,7	51,9	39,4	54,3	7,7	27,5	8,4	2,2
SS	Jaramillo-Arango et al. [10]	2016	Anaérobique	Lit fluid	SS Broyée	6,1	30,5	63,4	39,4	5,4	49,9	3,7	1,7
SS	Fuentes Cano et al. [28]	2013	Non défini	Lit fluid	Bauxite	0,65	56,48	42,9	54,3	7,73	27,4	8,4	2,1
Bois	Dufour et al. [117]	2009	/	Tubulaire	/	/	/	/	48,0	6,2	45,6	0,2	0,0
Bois	Di Blasi et al. [29]	1999	/	Tubulaire	/	8,0	91,55	0,45	46,4	5,9	47,6	0,1	0,0
Bois	Pécate et al. [130]	2018	/	Lit fluid	Sable et olivine	10,9	87,3	1,8	50,6	5,6	43,5	0,2	0,0

Les renseignements à propos de l'effet de la température sur le taux de production de l'eau pyrolytique sont indispensables pour la détermination du taux des goudrons. La Figure 4.13 montre

qu'il n'existe pas de données sur les teneurs de l'eau pyrolytique pour des températures supérieures à 700 °C.

A notre connaissance, l'effet de la température sur les mécanismes de formation/transformation de goudrons issus de la pyrolyse des boues n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. A ce propos, l'étude la plus poussée qui existe dans littérature sur la caractérisation qualitative et quantitative des goudrons est celle réalisée par Fuentes-Cano et al. [28].

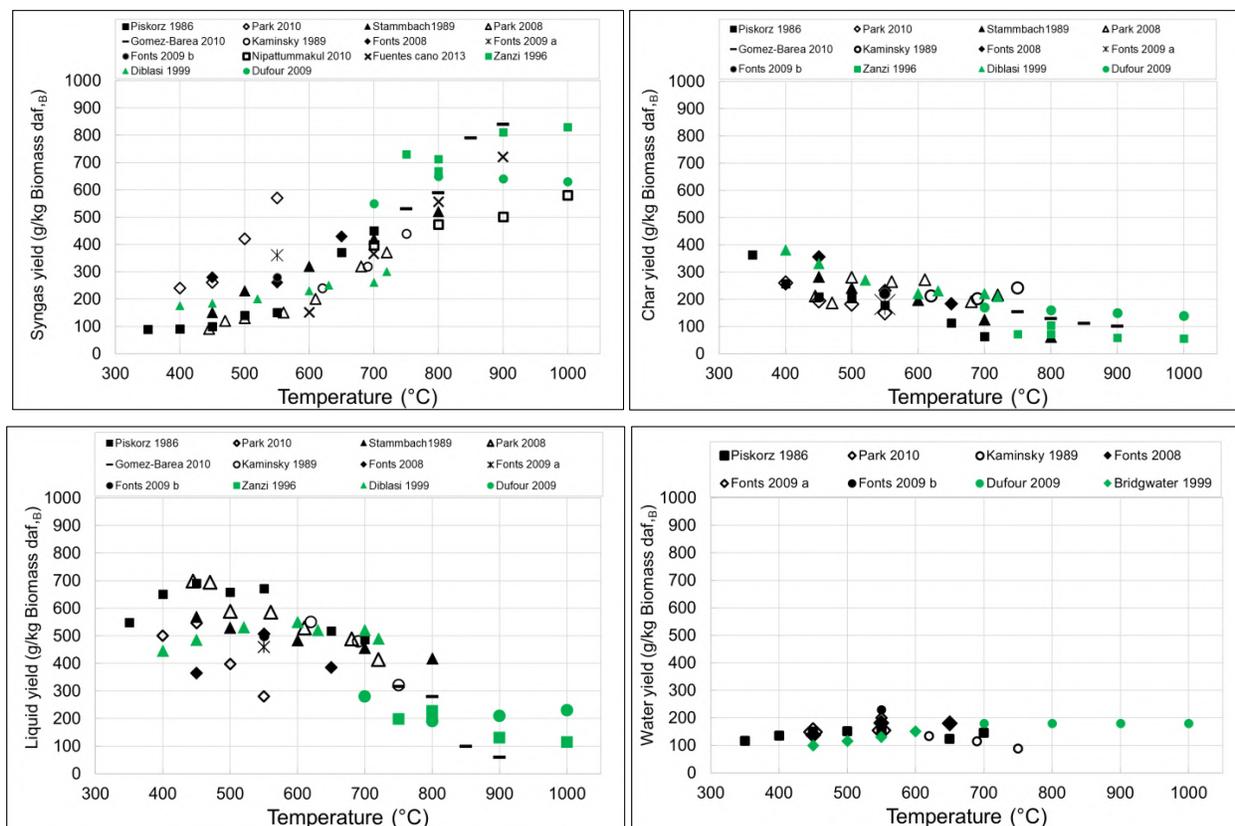


Figure 4.13: Effet de la température sur les taux de production de syngas, char, condensables et eau pyrolytique obtenus lors de la pyrolyse des boues de STEP (points noirs) [9,20–28,55] et de la pyrolyse du bois (points verts) [29,50,117,131].

Ces auteurs ont étudié l'effet de la température entre 600 et 900 °C sur la concentration de différentes espèces aromatiques issues de la pyrolyse rapide des boues dans un réacteur à lit fluidisé discontinu de sable de faibles dimensions. Les essais ont été réalisés en introduisant une faible quantité (5 g) de boues sèche (taux d'humidité < 0.1 %) dans le lit. D'après cette étude, le taux global de production des goudrons lors de la décomposition thermique des boues de STEP est très élevé par rapport à celui mesuré lors de la pyrolyse du bois. A titre d'exemple à 850 °C, le taux de goudrons estimé (gravimétriques + BTEX) s'élève à plus de 160 g/kg de boues daf_B, ce qui représente plus de 4 fois plus que ce qui est a été mesuré dans l'étude Dufour et al. [117] pour les copeaux de bois. Selon ces

auteurs, la quantité totale de goudrons semble être peu influencée par la température au-delà de 700 °C et elle est quasi indépendante de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère du réacteur (comparaison entre les essais réalisés avec l'azote et ceux avec un mélange contenant 70 % de N₂ et 30 % de H₂O volumique). En outre, ces auteurs ont constaté que le taux de gaz légers incondensables n'est pratiquement pas influencé par l'ajout de vapeur d'eau. Toutefois, la fraction de goudrons légers BTEX dans le goudron total augmente avec la température et l'ajout de la vapeur d'eau. Ce comportement est semblable à celui observé dans le cas de la pyrolyse du bois.

Dans la Figure 4.14 sont présentés les résultats tirés de la bibliographie sur l'influence de la température sur le taux de production de différents composés incondensables (H₂, CO, CO₂ et CH₄) lors de la pyrolyse des boues de STEP. On peut distinguer sur cette figure, la présence de trois (3) intervalles d'évolution ($T < 600$ °C, $600 < T < 800$ °C et $T > 800$ °C). Ce comportement peut être attribué à l'effet de la température sur la décomposition des goudrons comme cela est présenté dans les paragraphes précédents :

Décomposition primaire : ($T < 600$ °C) : On constate que l'évolution de la température dans cet intervalle n'a pas d'influence significative sur l'évolution des espèces incondensables. La légère augmentation observée est probablement liée à la décomposition des espèces lignocellulosique (R1, R2 et R3) qui génère essentiellement des hydrocarbures lourds (goudrons ou vapeurs primaires).

Décomposition secondaire : (600 - 800 °C) : On note dans cette zone que l'augmentation de la température provoque une nette hausse des différents composés incondensables suite à la conversion des vapeurs primaires (ex : décomposition de l'acide acétique, de l'acide formique et du formaldéhyde R4, R5 et R6).

Décomposition tertiaire : ($T > 800$ °C) : Dans cet intervalle, on note une augmentation des taux de production de H₂ et de CO suite aux réactions de déshydrogénation et de décarboxylation des vapeurs secondaires (R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14 et R15) qui sont favorisées par la température. En parallèle, on observe, d'après la Figure 4.14, que le taux de production de CH₄ ne varie quasiment plus au-delà de 800 °C, ce qui laisse supposer que le méthane n'est pas un produit de décomposition thermique tertiaire des boues de STEP. Quant au CO₂, les divergences observées sur son évolution "tertiaire" ne permettent pas de dresser un profil.

Les écarts observés dans la Figure 4.14 peuvent être causés par la différence en termes de composition chimique, taux d'humidité ou bien de quantité d'espèces non-lignocellulosique dans les échantillons de boues étudiés.

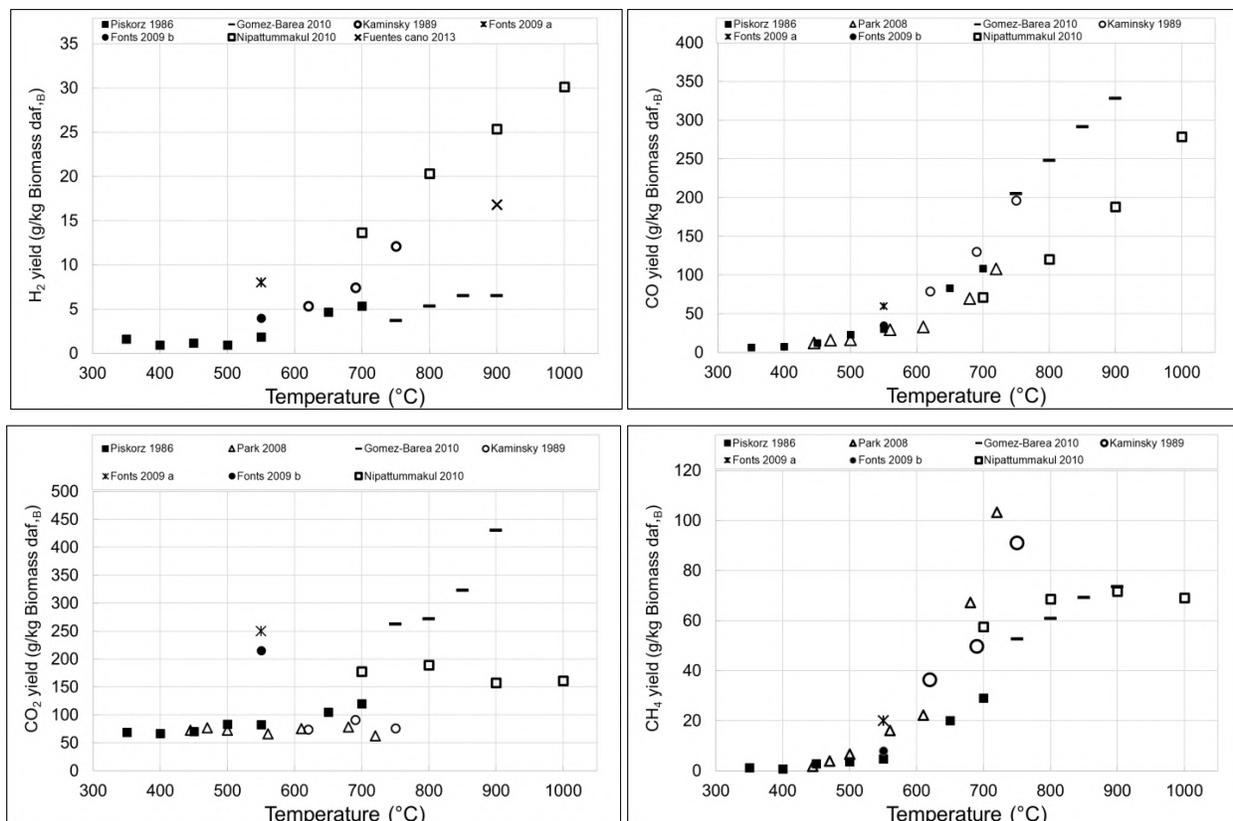


Figure 4.14: Influence de la température sur les taux de production des gaz incondensables produits lors de la pyrolyse des boues de STEP [20–22,9,24,25,55,27,28].

4.1.2.9. Conclusion

A partir de cette synthèse bibliographique, les observations suivantes peuvent être faites :

- Il existe plusieurs classifications des goudrons dans la littérature. Certaines d'entre elles privilégient la sévérité des conditions opératoires comme repère tandis que d'autres mettent l'accent sur l'aspect de condensation (point de rosée) et de solubilité dans l'eau des goudrons ;
- La pression partielle de gaz oxydants ou réducteurs tels que H₂O, CO₂ et H₂, semble avoir un effet notable sur la conversion des goudrons en gaz incondensable, et par conséquent, sur le taux de production de syngas ;
- La décomposition thermique des protéines et des acides gras qui sont présents dans les boues de STEP semble générer des espèces aromatiques ;
- Les particules d'olivine, utilisées comme média fluidisé dans le procédé de gazéification à la vapeur d'eau en LFC, sont connues pour leurs activités catalytiques dans les réactions de conversion des goudrons et de water-gas shift. Le char, quant à lui, est réputé également pour ses vertus catalytiques vis-à-vis du craquage des goudrons. Cependant, peu d'études ont été consacrées à leurs effets sur la pyrolyse des intrants ;

- L'augmentation de la température de pyrolyse, notamment au-delà de 700 °C, conduit à une augmentation du taux de production du syngas et à une réduction du taux de condensables (eau + goudrons). Par ailleurs, le taux de char diminue très légèrement au-delà de 700 °C.

4.1.3. Matériel et méthodes

4.1.3.1. Caractéristiques des intrants étudiés

Les intrants utilisés dans cette étude sont les boues de STEP, les déchets verts municipaux et le bois de pin. Les granulés (pellets) de boues de STEP, fournis par la station d'épuration des eaux usées de Toulouse "Ginestous", sont issus des étapes de digestion aérobie, de filtration et de séchage/mise en forme.

Les granulés de déchets verts, fournis par le centre RAPSODEE (IMT Mines Albi – Carmaux), ont été élaborés au sein de la société RAGT par la granulation de la sciure issue du broyage de la fraction ligneuse (boisée) des déchets verts municipaux.

Les granulés de bois de pin, achetés dans le commerce, ont été utilisés comme référence dans cette étude. la Table 4.5 et la Table 4.6 regroupent les résultats d'analyses immédiates et d'analyses élémentaires de ces intrants. A partir de ces renseignements, des formules chimiques ont été proposées pour les intrants choisis.

Table 4.5 : Analyses immédiates des intrants utilisés (% massique, base humide).

Intrants	humidité (%)	Matière volatiles (%)	Carbone fixe (%) (par différence)	Cendres (%)
Boues de STEP	7,50	69,50	5,00	18,00
Déchets verts	9,50	73,48	15,00	2,01
Pin	5,00	82,30	11,70	< 1,00

Table 4.6 : Analyses élémentaires des intrants utilisés (% massique, daf, B : base sèche et organique).

Intrants	Analyses élémentaires (db, wt %)						Formule chimique (daf, B)
	C	H	O (par diff)	N	S	Cendres	
Boues de STEP	49,15	6,84	21,05	4,32	0,98	17,66	CH _{1,67} O _{0,32} N _{0,08} S _{0,008}
Déchets verts	44,19	5,67	47,47	0,43	0,00	2,23	CH _{1,54} O _{0,8} N _{0,008}
Pin	49,97	5,80	42,94	0,24	0,00	1,05	CH _{1,39} O _{0,64} N _{0,004}

D'après les résultats d'analyses immédiates, les boues étudiées contiennent moins de 20 % massique de matière minérale. Ce taux est nettement plus faible que ceux correspondant aux échantillons étudiés

dans la littérature, notamment les échantillons des boues anaérobies. Ceci est peut-être dû au fait que pour un même temps de séjour dans les digesteurs, la digestion anaérobie dégrade plus de matière organique que celle aérobie [11]. Le taux de carbone fixe pour les boues de STEP est beaucoup plus faible (5 %) que les autres intrants (déchets verts : 15 %, bois de pin : 11,7).

D'après la formule chimique des intrants :

- le rapport O/C pour les boues (0,32) est beaucoup plus faible que ceux mesurés pour les deux autres intrants (déchets verts : 0,8, bois de pin : 0,64).

- le rapport N/C pour les boues (0,08) est 10 fois plus important que celui des déchets verts.

- le rapport S/C est beaucoup plus important dans l'échantillon des boues de STEP par rapport aux intrants boisés. La fraction de soufre dans cet échantillon de boues de STEP est du même ordre de grandeur que la teneur trouvée dans les échantillons étudiés en littérature.

4.1.3.2. Description de l'installation expérimentale

Le schéma de l'installation pilote dans laquelle les essais expérimentaux ont été réalisés est présenté dans la Figure 4.15. Les boues aérobies de station d'épuration ont été initialement stockées dans une trémie étanche. Les déchets sont ensuite alimentés en continu dans le réacteur "gazéifieur" à travers un plateau vibrant et une vis sans fin. Le système d'alimentation est refroidi en permanence par de l'eau réfrigérée. Le gazéifieur est un réacteur à lit fluidisé contenant 60 kg de média fluidisé. La masse de média présent dans le réacteur est désignée par le terme "inventaire".

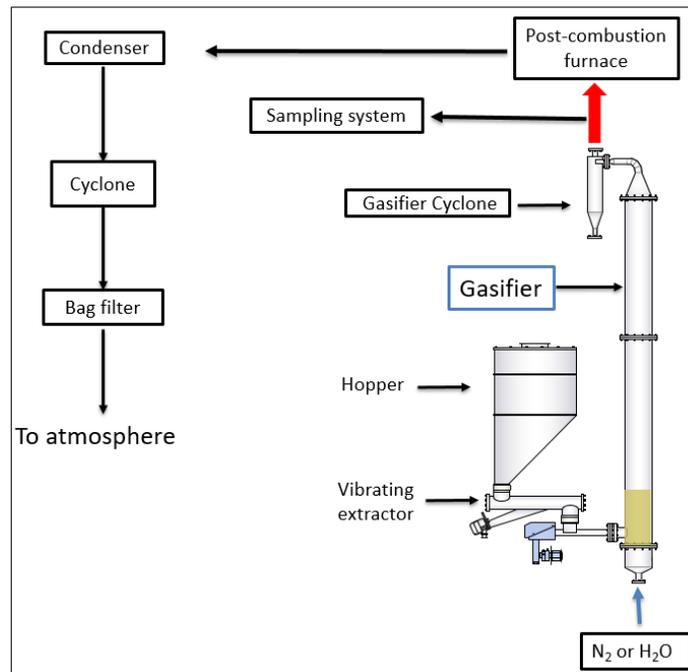


Figure 4.15: Schéma de l'installation pilote "gazéifieur à lit fluidisé".

Deux types de particules de média sont utilisées dans cette étude : des particules de sable qui sont considérées comme inertes vis-à-vis des réactions de gazéification et des particules d’olivine connues pour leurs vertus catalytiques vis-à-vis des réactions de reformage des goudrons et de water-gas shift. Ce dernier média, fourni par la société Magnolithe GmbH, est obtenu par le broyage et la calcination d’une roche volcanique riche en fer (olivine). Par précaution, ce média subit une deuxième calcination à 850 °C en lit fluidisé au LGC. Les propriétés des médias utilisés sont présentées dans la Table 4.7.

Le gazéifieur peut être alimenté par :

- de l’azote (gaz inerte) utilisé pour les essais de pyrolyse,
- de la vapeur d’eau surchauffée à 280 °C – fournie par une chaudière – utilisée comme agent oxydant pour les essais de vapogazéification.

Le gazéifieur est un cylindre en acier inoxydable de diamètre interne 214 mm et d’une hauteur de 2,5 m. Il est chauffé par des fours électriques de 15 kW de puissance et équipé de plusieurs capteurs de température et de pression. La température du lit est contrôlée par un système de régulation PID. En sortie du gazéifieur, les particules de média, de char et des cendres éluées, sont séparées du gaz produit par l’intermédiaire d’un cyclone.

Table 4.7 : Propriétés des médias fluidisés.

Type de particules	Sable	Olivine
Formule chimique	SiO ₂	(Fe _x ,Mg _{1-x}) ₂ SiO ₄
Composition	SiO ₂ : 98,34 % Fe ₂ O ₃ : 0,022 % Al ₂ O ₃ : 1,206 % TiO ₂ : 0,03 % CaO: 0,014 % K ₂ O: 0,745 %	MgO: 47,5 – 50,0 % SiO ₂ : 39,0 – 42,0 % CaO: max. 0,4 % Fe ₂ O ₃ : 8,0 – 10,5 %
Densité du squelette ρ _s (kg/m ³)	2700	2965
d ₁₀ (µm)	232	185
d ₅₀ (µm)	350	296
d ₉₀ (µm)	524	457
d _{3/2} (µm)	332	285
Umf 650 °C (m/s)	0,0469	0,0379
Umf 850 °C (m/s)	0,0419	0,0339

Lors de la pyrogazéification des intrants en lit fluidisé, le gaz sortant du gazéifieur est composé d'azote, de vapeur d'eau et de gaz de synthèse brut (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_x , C_xH_y et $C_xH_yO_zN_w$). Ainsi, la nature inflammable et toxique des gaz sortants des réacteurs impose leur traitement avant rejet à l'atmosphère. Ce traitement se compose des étapes suivantes :

- Combustion des espèces combustibles à l'aide d'une chambre de post-combustion permettant de traiter les effluents gazeux sortant du gazéifieur selon les normes imposées par la législation (température ≥ 850 °C, temps de séjour ≥ 3 secondes, excès d'oxygène ≥ 6 %) ;
- Refroidissement des fumées. Ce refroidissement s'effectue en deux étapes. La première, réalisée dans un échangeur multitubulaire, assure le refroidissement des fumées et la condensation partielle de la vapeur d'eau. La seconde consiste en une dilution des fumées incondensables par un courant d'air frais ;
- Filtration des fumées. Elle est effectuée en deux étapes en série : une filtration grossière grâce à un filtre cyclonique et une filtration fine réalisée par un filtre à manche.

4.1.3.3. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des goudrons

En sortie du cyclone du gazéifieur, une fraction du gaz est aspirée vers des systèmes d'échantillonnage grâce à une pompe à vide. Le contrôle du débit gazeux est assuré par une vanne et un rotamètre. Comme cela est montré sur la Figure 4.16, il existe deux systèmes d'échantillonnage en parallèle:

1- Le premier, installé sur le circuit d'analyse des gaz par chromatographie, permet d'éliminer l'eau et la quasi-totalité des goudrons de l'échantillon gazeux par refroidissement à basse température (-20 °C) et par lavage dans un solvant (isopropanol). L'échantillon gazeux ainsi traité est par la suite filtré à l'aide d'un filtre métallique avant d'être analysé par micro-GC. Ce dernier est destiné à quantifier la composition et le taux de production des espèces gazeuses incondensables présentes dans le syngas (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_x , N_2 et O_2).

2- Le second est destiné à récupérer la quasi-totalité des condensables (goudrons et eau) présents dans le courant gazeux aspiré en régime permanent pendant une durée préfixée. Ce système est une variante de Tar Protocole, constitué principalement d'une série de bouteilles (6 bouteilles) contenant de l'isopropanol. Ces bouteilles, munies de systèmes de dispersion de gaz, sont placées dans deux bains thermostatés maintenus respectivement à 25 et -20 °C. Après l'échantillonnage pendant une durée bien définie (1h), les liquides récupérés dans les différentes bouteilles (l'isopropanol, les goudrons et l'eau) sont mélangés et puis divisés en trois échantillons, maintenus dans trois (3) bouteilles hermétiques. Ces échantillons sont placés dans un réfrigérateur avant d'être analysés.

Les caractérisations de ces échantillons se font en trois étapes :

- La quantification des goudrons gravimétriques dans l'échantillon par distillation sous vide (évaporateur rotatif : $T = 55$ °C, $P = 100$ mbars et 30 minutes de rotation).

- La détermination de la quantité d'eau dans le mélange par Karl-Fisher a été réalisée au laboratoire hétérochimie fondamentale et appliquée de Toulouse.

- La caractérisation qualitative et quantitative des goudrons produits par GC-MS au LGC. L'objectif est la détermination de la concentration des différents types de goudrons présents dans le mélange.

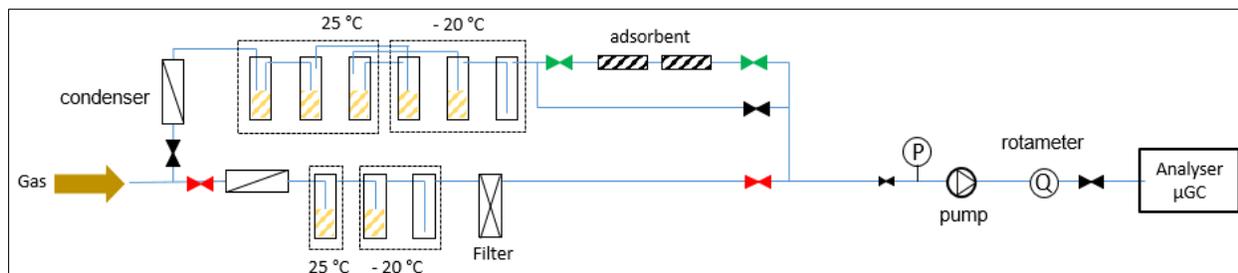


Figure 4.16: Schéma du système d'échantillonnage et d'analyses des volatiles.

Définitions

Pour simplifier la présentation des résultats de caractérisation des goudrons, nous avons retenu les appellations suivantes tirées de la bibliographie :

- BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylène.
- Goudrons gravimétriques : Il s'agit des résidus de la distillation sous vide de la totalité des goudrons. Cette opération permet d'éliminer la quasi-totalité des composés légers "BTEX".
- Goudrons GC-MS : Ce sont les goudrons détectables par GC-MS. Ils représentent la totalité des goudrons en excluant les composés aliphatiques avec une polarité élevée et les goudrons de classe 1 (> coronène) qui sont retenus par la colonne chromatographique.
- Les ANVT : Ce sont les espèces aromatiques non volatiles. Ils représentent la totalité des espèces aromatiques détectables par GC-MS en excluant les BTEX (ANVT = GC-MS - BTEX).

4.1.3.4. Critères de performances

Dans les essais réalisés, l'azote inerte a été choisi comme référence (traceur), pour l'analyse. Il est introduit dans le réacteur avec un débit bien connu.

La performance d'un réacteur de gazéification est caractérisée par :

- la composition du gaz incondensable produit (syngas), y_i , déterminée par micro-GC,
- le débit volumique des gaz incondensables, ramené aux conditions normales, quittant le réacteur, $\dot{V}_G(t)$.
- Connaissant le débit d'azote introduit dans le réacteur \dot{V}_{N_2} et sa fraction molaire (volumique) $y_{N_2}(t)$ déterminée par l'analyse chromatographique, on peut calculer facilement cette grandeur :

$$\dot{V}_G(t) = \frac{\dot{V}_{N_2}}{(1 - y_{N_2}(t))} \quad (1)$$

- le débit volumique de différentes espèces gazeuses incondensables. Il est calculé par :

$$\dot{V}_i(t) = y_i(t) \cdot \dot{V}_G(t) \quad (2)$$

Où $\dot{V}_G(t)$ et $y_i(t)$ sont le débit volumique de syngas et la fraction volumique du composé dans le syngas (N_2 exclu), respectivement.

- Le taux de production de chaque composé gazeux incondensable, P_{Gi} , défini comme le volume de chaque constituant gazeux (ramené aux conditions normales) produit par kg d'intrant sec et sans cendres :

$$P_{Gi} = \frac{\dot{V}_i(t)}{F_{daf,B}} \quad (3)$$

Où P_{Gi} est le taux de production du constituant i ($Nm^3/kg_{daf,B}$), $\dot{V}_i(t)$ le débit de gaz incondensable formé (Nm^3/h) et $F_{daf,B}$ le débit d'intrant sec et sans cendres introduite (kg/h) ; daf, B : dry ash free basis : Base sèche et sans cendres.

- Le taux de production du gaz de synthèse, P_G , défini comme le volume du syngas produit par kg d'intrant sec et sans cendres :

$$P_G = \frac{\sum_i \dot{V}_i(t)}{F_{daf,B}} \quad (4)$$

Avec P_G le taux de production de gaz de synthèse ($Nm^3/kg_{daf,B}$), $\dot{V}_i(t)$ le débit volumique des gaz incondensables formés (Nm^3/h) et $F_{daf,B}$ le débit d'intrant sec sans cendres (kg/h)

Afin de quantifier la répartition du carbone dans les différentes phases, nous avons défini les grandeurs suivantes :

- Le taux de conversion du carbone en gaz incondensables, X_{cG} , en régime permanent est défini comme le rapport entre le nombre de moles de carbone dans les produits gazeux et le nombre de moles de carbone introduit sous forme d'intrant :

$$X_{cG} = \frac{\sum_i (N_i \cdot x_i^c)}{F_{daf,B} / M_B} \quad (5)$$

- Avec N_i le débit molaire du constituant i dans le gaz de synthèse avec : $N_i = \frac{\dot{V}_i(t)}{V_m}$ où $\dot{V}_i(t)$ est le débit volumique des gaz incondensables formés (Nm^3/h) et V_m est le volume molaire dans les conditions normales de température et de pression ($= 0,0224 Nm^3/mol$).

- \mathfrak{N}_i^C le nombre d'atomes de carbone dans le constituant i ($i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ et C_2H_6) et M_B la masse molaire du déchet (daf, B, base organique sèche) (kg/mol).

- Le taux de conversion de carbone en char X_{cC} , défini comme le rapport entre le nombre de moles de carbone dans le résidu solide (char) et le nombre de moles de carbone introduit sous forme d'intrant. Le taux de production de char obtenu lors de la pyrolyse des boues à différentes températures [700-890 °C] a été déterminé par combustion après chaque expérience. Pour ce faire, une fois que l'alimentation en intrant est interrompue, le gaz de fluidisation est remplacé par de l'air, et on enregistre l'évolution en fonction du temps de la composition des fumées sortant du réacteur ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$). Par intégration, on calcule tout d'abord le nombre de moles de carbone restant dans le lit, on peut alors calculer facilement le taux de conversion de carbone en char :

$$X_{cC} = \frac{\int_0^t \sum_i (N_i \cdot \mathfrak{N}_i^C) dt}{F_{\text{daf,B}} / M_B} \quad (6)$$

A partir de ces résultats et en connaissant la formule chimique du char (CH_xN_y), on calcule la masse de char produit (non converti) par kg d'intrant sec et sans cendres.

- Le taux de conversion de carbone en goudrons, X_{cT} , défini comme le rapport entre le nombre de moles de carbone dans les goudrons formés et le nombre de moles de carbone introduit dans le réacteur sous forme d'intrant. Il est estimé par la différence :

$$X_{cT} = 1 - X_{cG} - X_{cC} \quad (7)$$

- Le taux de production massique des produits de pyrolyse exprimé en g/kg d'intrant daf, B est calculé par le produit $P_{Gi} \cdot \frac{M_i}{V_m}$ avec P_{Gi} le taux de production du constituant i ($\text{Nm}^3/\text{kg}_{\text{daf,B}}$), M_i la masse molaire du constituant i et V_m est le volume molaire dans les conditions normales de température et de pression (= 0,0224 Nm^3/mol).
- Le pouvoir calorifique inférieur du syngas est exprimé comme suit :

$$PCI = \sum PCI_i \cdot y_i^{\text{syngas}} \quad (8)$$

Avec PCI_i qui représente le pouvoir calorifique inférieur du constituant i dans le syngas et y_i^{syngas} est la fraction volumique (ou molaire) de ce constituant en régime permanent.

- Les taux de production de goudrons et d'eau pyrolytique, exprimés en g/kg daf, B, ont été déterminés de la manière suivante :

Pour un débit et un temps d'échantillonnage (1h) donné, on mesure la prise en masse de l'isopropanol utilisé dans le tar Protocol. Elle correspond à la quantité du liquide pyrolytique (eau +

goudrons) captée. Connaissant le débit du gaz incondensable, mesuré à l'aide du rotamètre placé au refoulement de la pompe à vide, et le temps d'échantillonnage, on peut calculer le taux du liquide pyrolytique en g/Nm^3 de gaz sec. Notons que le gaz sec regroupe l'azote (traceur) et le syngas.

En mesurant la fraction massique d'eau dans l'échantillon (isopropanol + liquide pyrolytique), par Karl-Fisher, on peut facilement calculer les valeurs de la teneur en eau et celle des goudrons en g de goudrons / Nm^3 de gaz sec.

La mesure de la fraction volumique d'azote dans le gaz sec échantillonné nous permet d'exprimer ces grandeurs en g/Nm^3 de syngas. En outre, elles peuvent aussi être représentées en g/kg d'intrant $d_{af, B}$ en multipliant par la valeur du taux de production de syngas ($\text{Nm}^3/\text{kg } d_{af, B}$). A préciser que le taux d'eau ainsi mesuré regroupe l'eau formée par la pyrolyse (eau pyrolytique) et celle introduite par l'humidité de l'intrant. En soustrayant l'humidité de l'intrant du taux d'eau, on peut accéder au taux d'eau pyrolytique.

Partie 2 : Pyrolyse des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé

4.2.Partie 2 : Pyrolyse des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé

Sommaire

4.2.1. Introduction.....	122
4.2.2. Conditions opératoires de pyrolyse.....	122
4.2.3. Résultats et discussion	124
4.2.3.1. Effet de la température et de la nature du média	124
4.2.3.2. Confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux de la littérature.....	127
4.2.3.3. Effet de la température sur le taux de production et la composition du liquide pyrolytique (intrans : boues de STEP).....	130
4.2.3.4. Comparaison entre les résultats de pyrolyse des boues avec ceux obtenus lors de la pyrolyse des intrants boisés (granulés de déchets verts et de bois de pin).....	135
4.2.3.5. Effet de la nature de l'intrans sur les produits condensables de pyrolyse.....	137
4.2.4. Conclusions.....	142
4.2.5. Annexes.....	143

4.2.1. Introduction

Dans la seconde partie de ce chapitre sont présentés les résultats expérimentaux de l'étude de la pyrolyse des déchets en lit fluidisé dense entre 700 et 890 °C. Les principaux résultats obtenus sont :

- L'olivine n'a pas d'effet notable ni sur le taux de production de gaz P_G ni sur le taux de conversion de carbone en syngas X_{cG} . Cependant, sa présence affecte la composition du syngas notamment la fraction des hydrocarbures légers CH_4 et les C_2H_X ;
- L'élévation de la température de pyrolyse augmente le taux de production de gaz et réduit la quantité de condensables, tandis que la quantité de char varie légèrement vers la baisse.
- L'augmentation de la température réduit les taux de production d'eau pyrolytique et de goudrons et augmente la fraction des BTEX présents dans les goudrons ;
- Le taux de production de gaz pour les boues de STEP est moins élevé que pour le bois de pin et plus important que celui obtenu pour les déchets verts. Ces derniers produisent une quantité de char plus importante que les deux autres intrants ;
- La quantité de goudrons générée lors de la pyrolyse des boues est plus importante que celle produite lors de la dégradation thermique des déchets verts et du bois de pin. Ceci est attribué à la présence d'une quantité non négligeable de composés non lignocellulosiques tels que les protéines et les acides gras dans cet intrant ;
- 70 % des goudrons formés lors de la pyrolyse des trois intrants choisis en lit fluidisé d'olivine à 850 °C, sont constitués des BTEX ;
- Le taux de production d'eau semble être liée directement à la quantité d'oxygène et d'hydrogène dans l'intrant;
- La décomposition thermique des boues de STEP génère une quantité non négligeable de composés aromatiques azotés même à 850 °C. Ceci est certainement dû aux processus de cyclisation des chaînes aminées.

4.2.2. Conditions opératoires de pyrolyse

Les essais de pyrolyse ont été réalisés en lit fluidisé dense en fixant la vitesse de gaz de fluidisation à 3,5 fois la vitesse minimale de fluidisation du média (sable ou olivine) à la température du réacteur. Les autres paramètres opératoires qui ont été utilisés sont les suivants : la plage de température est comprise entre 700 et 890 °C, l'inventaire de solide est fixé à 60 kg, le débit d'intrant, $d_{af, B}$, est compris entre 1,27 et 3,9 kg/h, les intrants utilisés sont les granulés de boues de STEP, des déchets verts municipaux et du bois de pin.

Les conditions opératoires retenues ainsi que les résultats des essais réalisés sont regroupés dans la Table 4.8.

Table 4.8 : Conditions opératoires et résultats des essais de pyrolyse des intrants en lit fluidisé de sable et d'olivine entre 700 et 890 °C
 [Test 1 à 14 : Boues de STEP aérobies (SS), test 15 : *déchets verts municipaux (GW), test 16 : **bois de pin (PW)].

Test n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	*15	**16
Intrant	SS	GW	PW													
T (°C)	700	750	800	830	850	870	890	700	750	800	830	850	870	890	850	850
F _{daf, B} (kg/h)	2,18	1,81	3,41	1,27	2,90	2,50	2,55	3,56	2,46	3,90	3,90	1,77	3,10	2,40	3,05	4,35
U/Umf (-)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Inventaire (kg)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Nature du lit	Sable	Olivine														
YH ₂ (%)	25,86 (±3%)	28,33 (±3%)	26,96 (±2%)	30,94 (±1%)	30,02 (±1%)	32,15 (±1%)	36,53 (±4%)	26,96 (±2%)	37,01 (±1%)	32,29 (±1%)	35,81 (±1%)	34,32 (±1%)	36,64 (±1%)	36,57 (±3%)	32,41 (±1%)	39,43 (±1%)
YCO (%)	26,02 (±3%)	24,39 (±1%)	23,30 (±1%)	27,84 (±2%)	26,16 (±1%)	26,55 (±1%)	29,72 (±3%)	23,36 (±1%)	22,66 (±1%)	23,05 (±1%)	23,38 (±1%)	31,59 (±1%)	33,91 (±1%)	40,38 (±1%)	40,02 (±1%)	45,04 (±2%)
YCO ₂ (%)	15,54 (±2%)	16,37 (±2%)	12,84 (±2%)	11,38 (±1%)	11,28 (±1%)	10,35 (±1%)	6,75 (±1%)	19,31 (±1%)	11,73 (±1%)	16,33 (±1%)	13,34 (±1%)	12,87 (±2%)	8,00 (±1%)	9,18 (±1%)	13,21 (±1%)	5,54 (±1%)
YCH ₄ (%)	15,22 (±1%)	15,90 (±1%)	20,83 (±2%)	15,23 (±1%)	18,43 (±1%)	18,24 (±1%)	17,27 (±2%)	15,90 (±1%)	14,72 (±1%)	15,91 (±1%)	15,56 (±1%)	12,07 (±2%)	12,99 (±1%)	9,09 (±1%)	10,88 (±1%)	7,98 (±1%)
YC ₂ H _x (%)	17,35 (±3%)	15,00 (±2%)	16,06 (±1%)	14,60 (±1%)	14,10 (±1%)	12,71 (±1%)	9,72 (±2%)	14,47 (±1%)	13,88 (±1%)	12,42 (±1%)	11,91 (±1%)	9,14 (±2%)	9,44 (±1%)	4,77 (±1%)	3,47 (±1%)	2,01 (±1%)
PH ₂ (Nm ³ /kg)	0,056	0,140	0,143	0,170	0,190	0,254	0,327	0,068	0,148	0,183	0,234	0,241	0,268	0,309	0,187	0,365
PCO (Nm ³ /kg)	0,056	0,120	0,123	0,153	0,165	0,210	0,266	0,059	0,091	0,130	0,152	0,222	0,255	0,342	0,231	0,417
PCO ₂ (Nm ³ /kg)	0,033	0,081	0,068	0,062	0,071	0,082	0,061	0,049	0,047	0,092	0,087	0,090	0,060	0,078	0,076	0,051
PCH ₄ (Nm ³ /kg)	0,033	0,078	0,110	0,084	0,117	0,144	0,155	0,040	0,059	0,090	0,102	0,085	0,098	0,077	0,063	0,074
PC ₂ H _x (Nm ³ /kg)	0,037	0,074	0,085	0,080	0,089	0,101	0,087	0,037	0,055	0,070	0,078	0,064	0,071	0,040	0,020	0,019
H ₂ /CO (-)	0,99	1,16	1,16	1,11	1,15	1,21	1,23	1,154	1,633	1,401	1,532	1,087	1,051	0,906	0,81	0,88
P _G (Nm ³ /kg)	0,215 (±2%)	0,492 (±1%)	0,529 (±4%)	0,548 (±2%)	0,632 (±3%)	0,792 (±2%)	0,896 (±4%)	0,250 (±1%)	0,400 (±1%)	0,570 (±5%)	0,650 (±3%)	0,702 (±1%)	0,751 (±2%)	0,846 (±2%)	0,577 (±2%)	0,925 (±4%)
X _{CG} (-)	0,165	0,358	0,395	0,385	0,446	0,535	0,550	0,186	0,258	0,380	0,416	0,441	0,465	0,484	0,486	0,612
X _{CC} (-)	0,260	0,220	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,262	0,220	0,198	0,198	0,198	0,198	0,201	0,406	0,130
X _{CT} (-)	0,575	0,422	0,405	0,415	0,354	0,265	0,250	0,552	0,522	0,422	0,386	0,362	0,337	0,315	0,108	0,258
PCI (kJ/Nm ³)	20946	19973	22028	20233	20795	20251	19152	19407	19660	18831	18852	16973	18009	14885	14325	13885

4.2.3. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous allons présenter successivement :

- L'influence de la température et de la nature du média sur les critères de performances de la réaction,
- La caractérisation détaillée des goudrons pour les essais réalisés à 850 °C,
- La comparaison des résultats obtenus lors de la pyrolyse des boues avec ceux tirés de la littérature,
- La confrontation des résultats de pyrolyse des boues à 850 °C avec ceux obtenus lors de la pyrolyse des déchets verts et du pin, réalisée dans les mêmes conditions opératoires.

4.2.3.1. Effet de la température et de la nature du média

Les résultats présentés dans cette section mettent en évidence l'effet de la température [entre 700 et 890 °C] et du média fluidisé [sable et olivine] sur les critères de performance de la réaction [taux de production de gaz P_G , distribution du carbone en produits de pyrolyse (X_{cG} , X_{cT} et X_{cC}) et sur la composition du syngas).

A- Effet de la température et de la nature du média sur P_G , X_{cG} et X_{cT} .

Les études réalisées en lit fluidisé de sable (tests 1 à 7) ou d'olivine (tests 8 à 14) ont démontré que :

- Dans l'intervalle de température étudié les critères de performance (P_G , X_{cG} , X_{cT} et X_{cC}) sont quasi identiques pour les deux médias utilisés (sable et olivine) et évoluent de la même manière.
- Entre 700 et 890 °C, la température a un effet notable sur le taux de production de gaz (P_G) et les taux de conversion de carbone en gaz (X_{cG}) et en goudrons (X_{cT}). Une évolution quasi linéaire (pas pour X_{cG}) de ces critères est observée (Figure 4.17 et Figure 4.18). L'évolution est d'une part, croissante pour P_G et X_{cG} , et, d'autre part, décroissante pour X_{cT} . A titre d'exemple, les essais réalisés dans un lit fluidisé de sable montrent qu'en élevant la température de 700 à 890 °C, P_G passe de 0,215 à 0,896 Nm³/kg daf_B, X_{cG} augmente de 0,17 à 0,55 et X_{cT} diminue de 0,57 à 0,25. En effet, plus la température de pyrolyse est importante plus les goudrons sont instables et leur craquage/reformage conduit à une augmentation du volume de syngas produit.
- Le taux de conversion de carbone en char (X_{cC}) diminue légèrement de 0,26 à 0,20 entre 700 et 800 °C et puis reste quasi constant pour des températures plus élevées (Figure 4.18). A partir de ces résultats, et connaissant les formules chimiques du char et de l'intrant, est calculé le taux de production massique du char. Il passe de 156 à 120 g/kg de boues daf_B entre 700 et 800 °C.

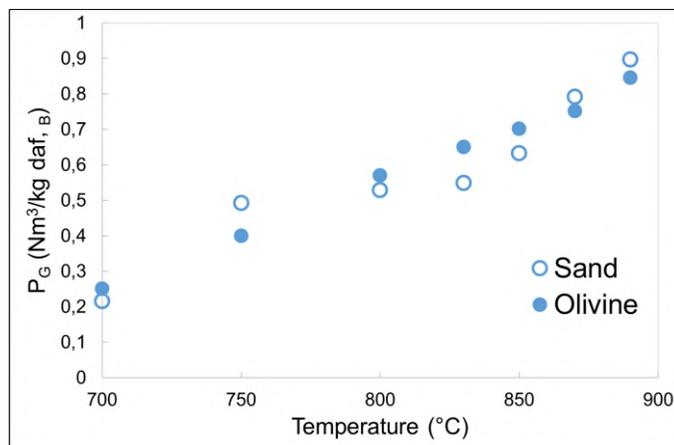


Figure 4.17: Evolution du taux de production de gaz en fonction de la température de pyrolyse en présence de sable et d'olivine entre 700 et 890 °C.

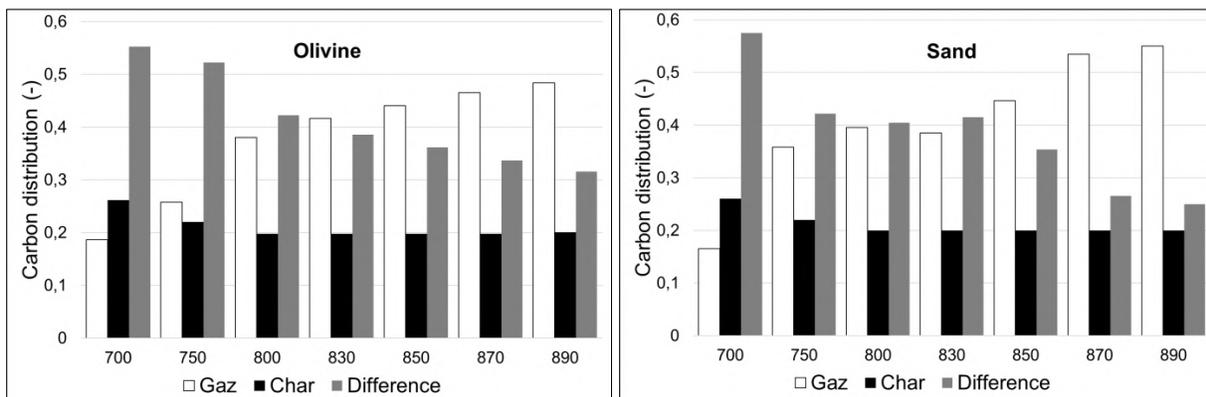


Figure 4.18: Effet de la température sur la distribution du carbone en produits de pyrolyse : Essais avec l'olivine (figure de gauche) et essais avec le sable (figure de droite).

B- Effet de la température et de la nature du média sur les taux de production des différents constituants du syngas

Afin d'interpréter les résultats, nous avons privilégié la présentation de l'évolution des taux de production des espèces gazeuses produites à celle de la composition du syngas. En effet, ces derniers ne fournissent pas de renseignements quantitatifs à propos de la vitesse de production ou de disparition des différents constituants gazeux lors de la pyrolyse. Cependant, les résultats portant sur l'évolution de la composition du syngas sont présentés en annexe.

1^{er} cas : Les résultats obtenus dans un lit fluidisé de sable (média inerte)

Les résultats présentés dans la Figure 4.19 (gauche) montrent :

- Une forte augmentation des taux de production de H₂, de CO et de CH₄ avec la température. Entre 700 et 890 °C, il passe respectivement de 0,056 à 0,32 Nm³/kg daf, B pour le H₂, de 0,056 à

0,266 Nm³/kg daf_B pour le CO et de 0,033 à 0,155 Nm³/kg daf_B pour le CH₄. La forte hausse de production de ces composés, entre 700 et 890 °C, est attribuée à la transformation tertiaire des vapeurs secondaires. En effet, les réactions de cyclisation des oléfines (R7, R8 et R9), de décarboxylation des composés phénoliques (ex : R10 et R11), de désalkylation des aromatiques avec radicaux (R11) et de formation des hydrocarbures poly-aromatiques (R12, R13, R14, R15), génèrent du H₂, CO et CH₄. Ces composés peuvent être qualifiés de produits incondensables "tertiaires" de la pyrolyse des boues de STEP.

- Une faible évolution des taux de production de CO₂ et des C₂H_X avec la température. La faible augmentation de la production du CO₂ et des C₂H_X entre 700 et 750 °C est attribuée à la décomposition des vapeurs primaires. En effet, le CO₂ peut être produit lors de la décomposition des vapeurs primaires telle que celle du formaldéhyde et de l'acide acétique (R4 et R6), tandis que les C₂H_X sont générés lors de la décomposition des oléfines (Figure 4.4). Au-delà de 750 °C, on constate que les taux de production de CO₂ et des C₂H_X sont quasi constants. Ces tendances montrent que la transformation tertiaire des goudrons ne génère quasiment pas ces composés gazeux (CO₂ et des C₂H_X).

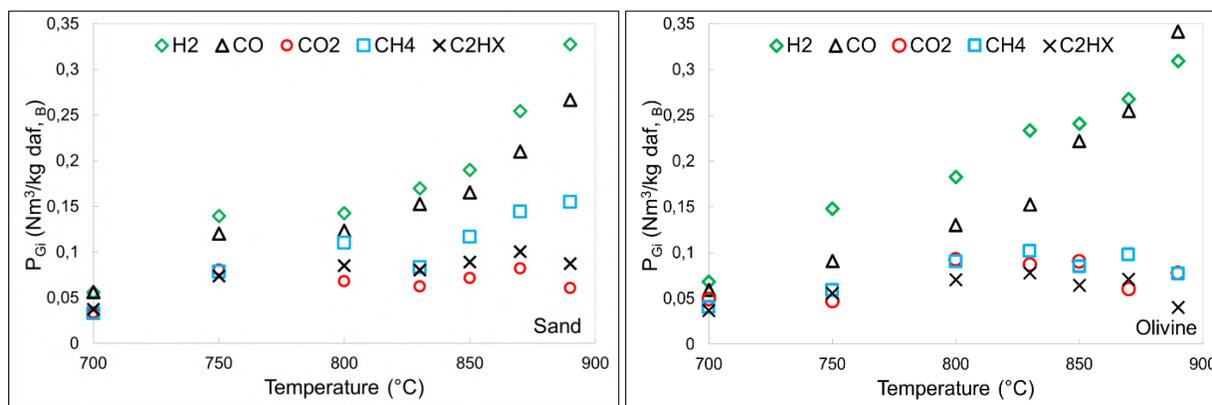


Figure 4.19 : Effet de la température [700 - 890 °C] et de la nature du média (sable et olivine) sur les taux de production des différents composés du syngas lors de la pyrolyse des boues de STEP.

2^{ème} cas : Les résultats obtenus dans un lit fluidisé d'olivine (média catalytique)

La Figure 4.19 montre que l'effet de la nature du média n'est observable que pour des températures supérieures à 800 °C. L'utilisation de l'olivine à la place du sable conduit à une réduction de la production des hydrocarbures légers (CH₄ et de C₂H_X) et à une hausse de la production de H₂ et de CO. Ces résultats peuvent être attribués à l'effet catalytique de l'olivine sur le craquage ou le reformage des hydrocarbures légers.

Par ailleurs, les résultats présentés sur la Figure 4.20 confirment ces constatations. Elle montre que le PCI du syngas reste plus ou moins constant entre 700 et 800 °C, puis décroît considérablement. Une hausse de la température de 800 à 890 °C se traduit par une diminution relativement faible du PCI de

22000 à 19100 kJ/Nm³ lorsque le média est du sable, et par une baisse plus prononcée de PCI de 18800 à 14900 kJ/Nm³ pour l'olivine.

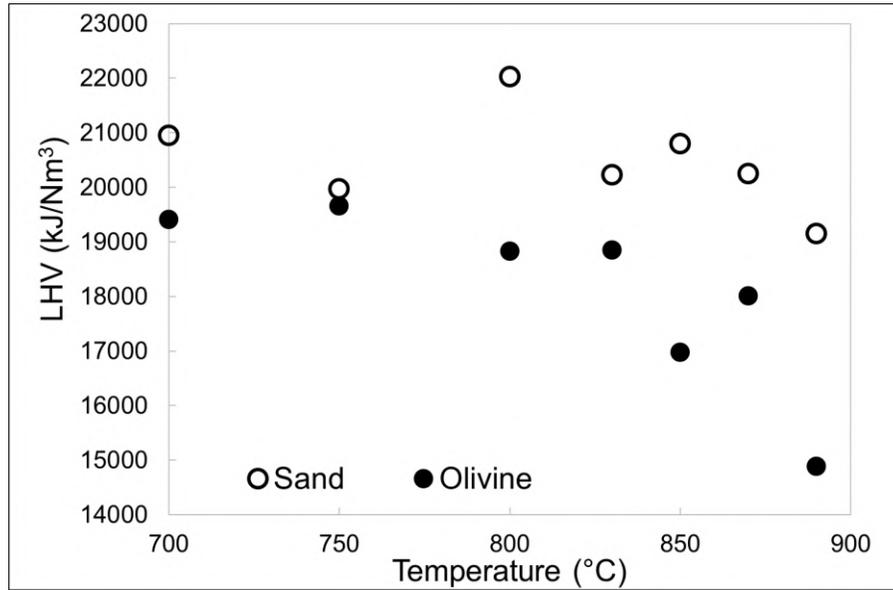


Figure 4.20 : Effet de la température et de la nature du média fluidisé sur le pouvoir calorifique du syngas (pyrolyse des boues de STEP).

4.2.3.2. Confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux de la littérature

Il existe très peu de renseignements bibliographiques portant sur la pyrolyse des boues à des températures supérieures à 700 °C. Dans cette section, nous avons confronté l'ensemble des résultats expérimentaux (de ce travail) obtenus en présence des deux médias fluidisés (sable et olivine), aux quelques résultats disponibles dans la littérature abordant la pyrolyse des boues de STEP en lit fluidisé.

La Figure 4.21 représente l'effet de la température sur les taux massiques de production de syngas et de char. Elle montre que nos résultats suivent les mêmes tendances que celles de la bibliographie : une augmentation du taux de production de syngas et une diminution du taux de char avec l'accroissement de la température. Par ailleurs, la Figure 4.21 montre un effet plus prononcé de la température sur le taux de syngas au-delà de 600 °C. Ceci est, sans doute, provoqué par la décomposition thermique des goudrons (primaires, en secondaires, puis en tertiaires).

On observe sur ces figures des écarts très importants entre les résultats expérimentaux dont l'origine est probablement due à la variabilité de la composition initiale des intrants et aux conditions opératoires utilisées dans les différentes études.

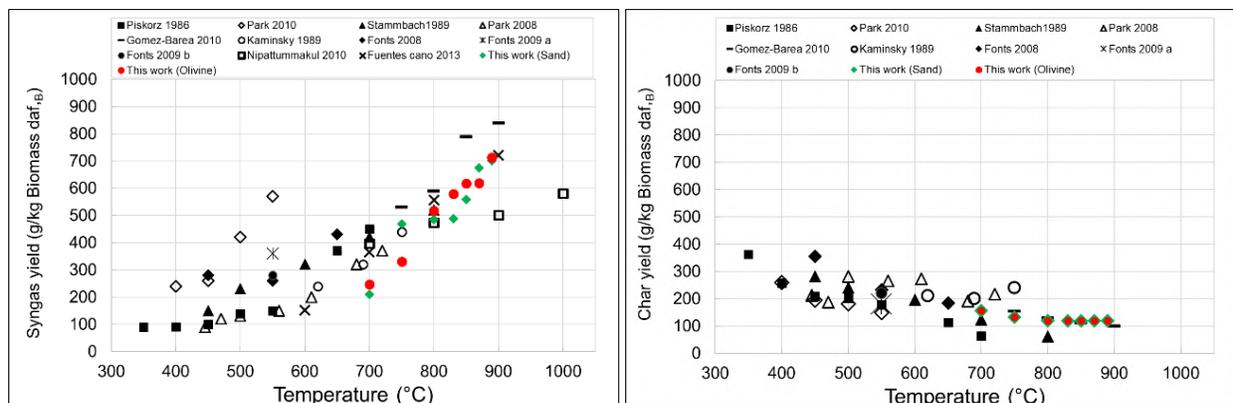


Figure 4.21 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie [9,20–28,55] : Effet de la température sur les taux de production du syngas et du char obtenus lors de la pyrolyse des boues de STEP.

En ce qui concerne la composition du syngas, la Figure 4.22 indique une augmentation nette des taux de production massiques de H_2 , de CO et de CH_4 pour des températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ceci confirme de nouveau l'effet prononcé de la température sur le craquage des goudrons pour des températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Comme cela est précisé dans la synthèse bibliographique, ces transformations conduisent essentiellement à la formation des gaz légers comme le CO , le H_2 et le CH_4 . En outre, à propos du CO_2 , sa production résulte essentiellement de la décomposition thermique du formaldéhyde et de l'acide acétique (R4 et R6) à des températures inférieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Les évolutions observées au-delà de $700\text{ }^\circ\text{C}$ sont probablement liées à la compétition entre les réactions complexes qui se produisent entre les différents produits gazeux et les solides formés lors de la pyrolyse (water-gas shift, gazéification du char et Boudouard).

Le taux de production du liquide pyrolytique (eau et goudrons) a été estimé par différence connaissant les taux massiques de syngas et de char (1kg de biomasse - taux de production de gaz - taux de production de char).

D'après la Figure 4.23, on peut constater que la tendance observée est en accord avec celle tirée des travaux bibliographiques. En effet, cette figure montre que l'augmentation de la température - en favorisant les réactions de craquage et de vaporeformage des goudrons - conduit à la réduction du taux de produits condensables. Notons que dans notre cas, ce dernier - évalué par différence - est surestimé. Ceci est dû à la sous-estimation du taux massique de char (pertes des fines particules de char par le cyclone) d'une part, et à la non prise en compte des taux de production de micropolluants gazeux d'autre part. En effet, d'après la littérature, une fraction non négligeable de micropolluants gazeux tels que H_2S , HCN et NH_3 peut être dégagée lors de la décomposition thermique des boues de STEP [74,40,75,132,39].

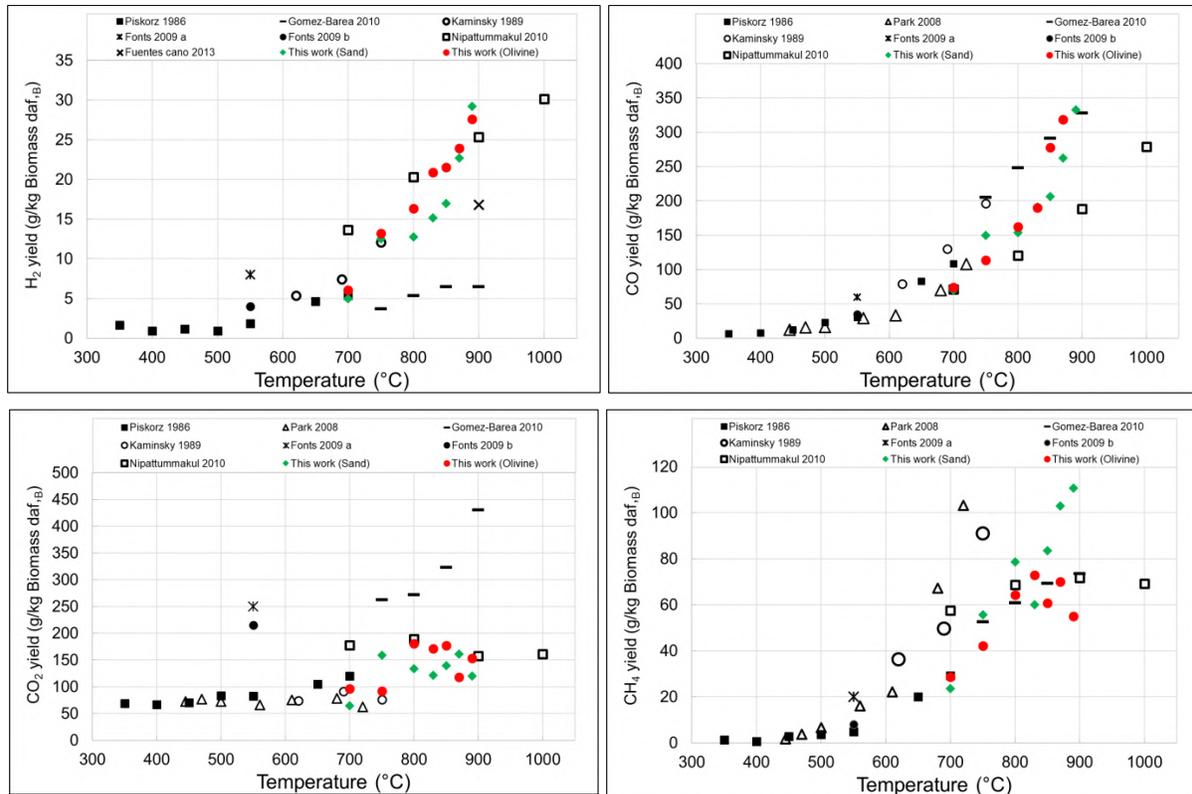


Figure 4.22 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie [20–22,9,24,25,55,27,28] : Effet de la température sur les taux de production des gaz incondensables générés lors de la pyrolyse des boues de STEP.

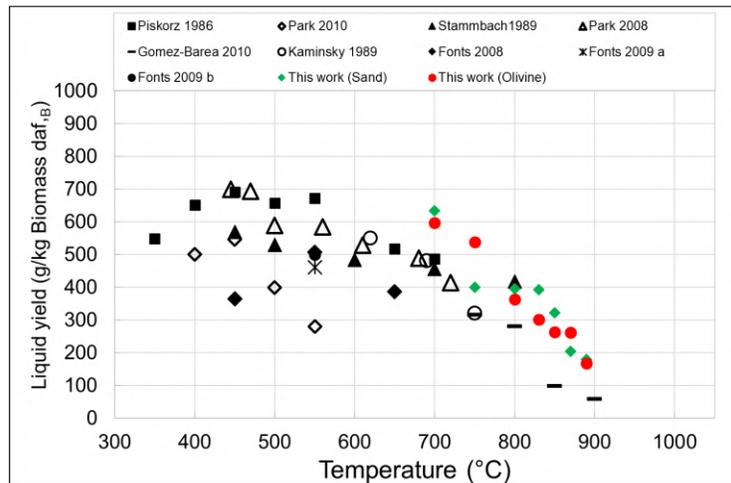


Figure 4.23 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la bibliographie [9,20–27] : Influence de la température sur le taux de production du liquide pyrolytique obtenu lors de la pyrolyse des boues de STEP.

La détermination du taux et de la composition du liquide pyrolytique ne peut être réalisée que par le tar protocole dont le principe est présenté au début de ce chapitre. Celle-ci sera développée dans la section suivante.

4.2.3.3. Effet de la température sur le taux de production et la composition du liquide pyrolytique (intrant : boues de STEP)

Dans cette section sont présentés les résultats relatifs au taux de production et la composition des produits condensables générés lors de la pyrolyse des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé d'olivine à 700 et à 850 °C (tests 8 et 12 de la Table 4.8). Dans la Table 4.9 sont regroupés les temps de rétention et les taux de production de différents constituants détectés par GC-MS ainsi que la répartition massique des produits de la pyrolyse dans différentes phases (char, syngas, eau pyrolytique et goudrons).

Les résultats présentés dans la Figure 4.24 et la Figure 4.25 montrent qu'une élévation de la température de pyrolyse de 700 à 850 °C se traduit par une réduction des taux de production de goudrons et d'eau pyrolytique respectivement de 312 à 236 g/kg daf_B et de 263 à 18 g/kg daf_B. Notons que les renseignements bibliographiques concernant la détermination des taux d'eau pyrolytique des boues de STEP à des températures supérieures à 700 °C sont quasi inexistantes.

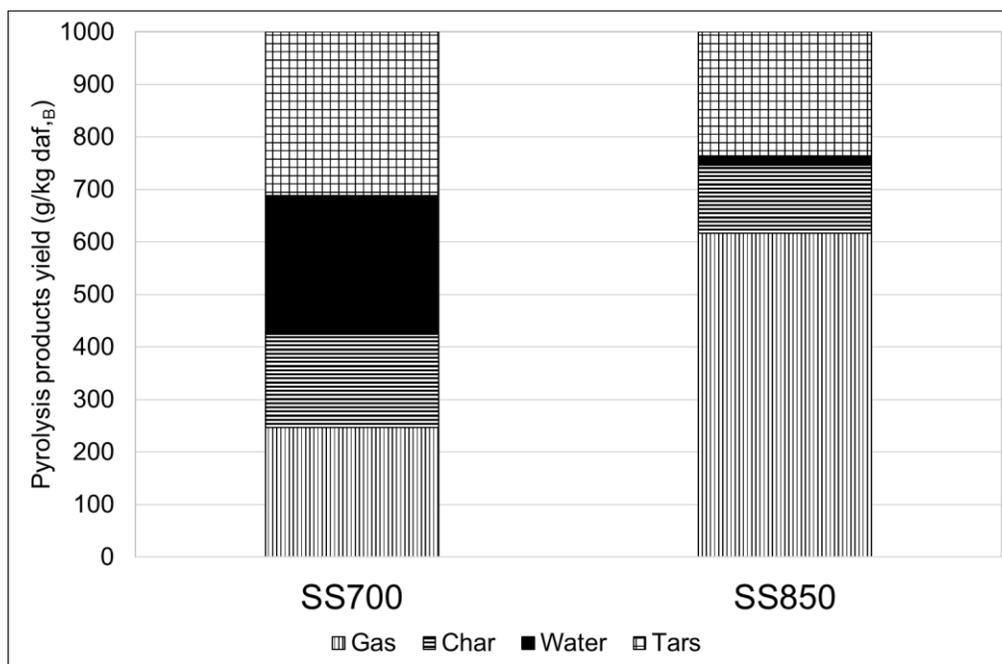


Figure 4.24 : Effet de la température sur la distribution des produits de pyrolyse des boues de STEP.

Table 4.9 : Effet de la température et de la nature de l'intrant sur les taux de production des goudrons et autres produits de pyrolyse (SS700, SS850, GW850, PIN850).

Produits de pyrolyse	Formule chimique	Temps de rétention (mn)	Taux de production (g/kg d'intrant daf, B)			
			SS700	SS850	GW850	PIN850
Benzène	C ₆ H ₆	4,10	71,86	137,12	55,35	35,58
Pyridine	C ₅ H ₅ N	5,88	10,49	16,22	0,00	0,00
Toluène	C ₇ H ₈	5,94	36,86	23,56	9,89	8,87
Pyrrôle	C ₄ H ₅ N	6,02	10,70	0,00	0,00	0,00
Pyridine, 4-methyl	C ₆ H ₇ N	7,09	3,67	1,07	0,00	0,00
Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	7,73	2,06	0,00	0,00	0,00
P-xylène	C ₈ H ₁₀	7,83	3,34	0,88	0,46	0,50
Pyridine, 3-methyl	C ₆ H ₇ N	8,08	3,11	1,74	0,00	0,00
O xylène	C ₈ H ₁₀	8,33	1,28	0,00	0,00	0,00
Styrène	C ₈ H ₈	8,43	9,94	6,59	1,65	1,06
Phénol	C ₆ H ₅ OH	10,04	7,91	0,00	0,00	0,00
Benzène, 1-ethenyl-2-methyl	C ₉ H ₁₂	10,28	0,79	0,00	0,00	0,58
Benzène, 1-ethenyl-3-methyl	C ₉ H ₁₂	10,34	0,66	0,00	0,00	0,08
Benzofurane	C ₈ H ₆ O	10,67	1,76	0,00	0,00	1,25
Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	10,76	6,05	6,89	0,21	0,00
Benzène, 1-propynyl	C ₉ H ₈	11,53	3,17	1,92	0,75	1,84
M-crésol	C ₇ H ₈ O	11,72	4,20	0,00	0,00	0,00
Benzonitrile, 3-methyl	C ₈ H ₇ N	12,17	0,78	0,00	0,00	0,00
Benzonitrile	C ₈ H ₇ N	13,75	1,33	0,00	0,00	0,23
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	14,11	8,73	21,04	11,91	7,29
Quinoline	C ₉ H ₇ N	15,18	1,71	2,29	0,38	0,00
Naphtalène, 1-methyl	C ₁₁ H ₁₀	15,72	1,49	1,02	0,68	0,72
Naphtalène, 2-methyl	C ₁₁ H ₁₀	16,09	3,16	0,82	0,72	0,38
Biphényle	C ₁₂ H ₁₀	16,96	1,14	0,79	0,65	0,37
Naphtalène, 2-ethenyl	C ₁₂ H ₁₀	17,72	0,00	0,00	0,00	0,08
Bephenylène	C ₁₂ H ₈	18,32	0,05	1,42	1,12	0,65
Dibenzofurane	C ₁₂ H ₈ O	19,05	0,00	0,00	0,00	0,79
Naphtalèncarbonitrile	C ₁₁ H ₇ N	19,10	0,00	0,72	1,37	0,00
Fluorène	C ₁₃ H ₁₀	19,97	0,00	0,00	0,44	0,32
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	22,75	1,68	0,97	1,27	0,59
Total des goudrons GC-MS	/	/	197,91	225,07	86,84	61,18
Eau pyrolytique	/	/	263,50	18,02	180,10	133,90
Gaz	/	/	247,46	616,87	525,26	729,77
Char	/	/	177,28	129,11	199,50	69,21
Total des goudrons	/	/	312,40	236,00	94,31	67,15

En ce qui concerne l'effet de la température sur la composition des goudrons, les résultats présentés dans la Figure 4.25 montre que la quasi-totalité des goudrons générés lors de la pyrolyse des boues de STEP à 850 °C sont des espèces aromatiques détectables par GC-MS. En effet, on constate un faible écart entre le taux des goudrons totaux (236 g/kg daf, B) et celui des goudrons GC-MS (225 g/kg daf, B). Tandis qu'à 700 °C, près de 37 % des goudrons ne sont pas quantifiables par GC-MS (taux de goudrons totaux = 312 g/kg daf, B, taux de goudrons GC-MS = 198 g/kg daf, B). Ceci peut s'expliquer par la présence d'hydrocarbures aliphatiques ayant une polarité élevée lesquels - par conséquent - sont retenus par la colonne chromatographique.

On remarque également que l'élévation de la température de pyrolyse de 700 à 850 °C augmente la quantité et la fraction massique des composés BTEX dans les goudrons totaux respectivement de 115 à 162 g/kg daf, B et de 37 à 69 %, et réduit la teneur et la fraction massique de goudrons gravimétriques de 197 à 74 g/kg daf, B et de 63 à 31 %. Quant au taux des goudrons ANVT, la Figure 4.25 montre qu'il est réduit de 82 à 63 g/kg daf, B lorsque la température passe de 700 à 850 °C.

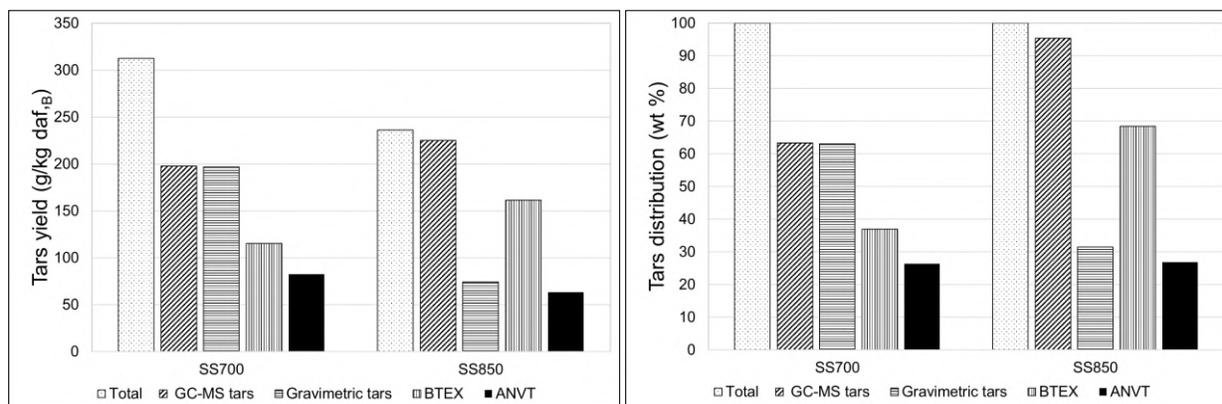


Figure 4.25 : Effet de la température sur le taux de production de goudrons totaux, GC-MS, gravimétriques, BTEX et ANVT (pyrolyse des boues de STEP).

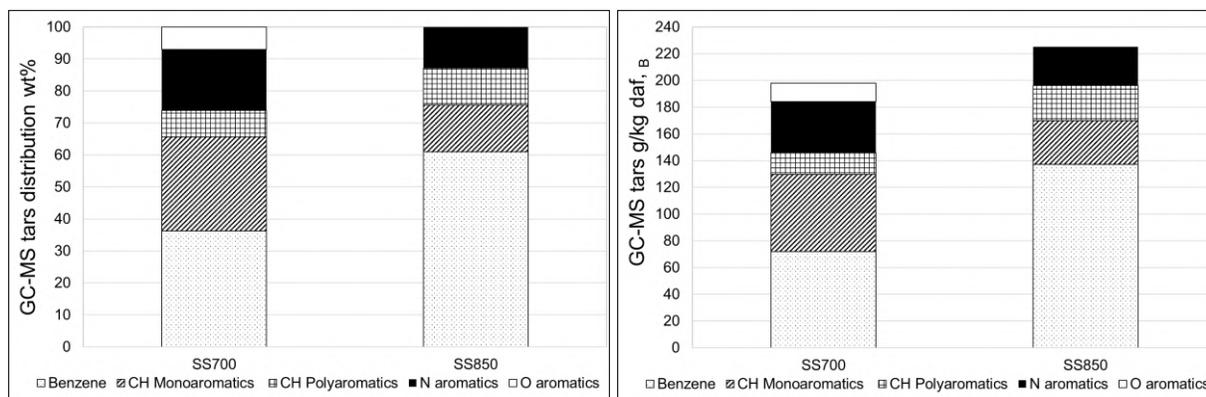


Figure 4.26 : Influence de la température sur la distribution des goudrons GC-MS en groupement fonctionnels (pyrolyse des boues de STEP).

Dans la Figure 4.26 nous avons présenté l'effet de température de pyrolyse sur la répartition des goudrons détectables par GC-MS en groupements fonctionnels. Elle montre que l'augmentation de la température de pyrolyse conduit à :

- L'augmentation de la quantité de benzène de 72 à 137 g/kg et de sa fraction massique de 36 à 61 % ;
- La réduction des teneurs et des fractions massiques des goudrons CH mono-aromatiques (de 58 à 32 g/kg daf, B), aromatiques azotés (de 38 à 29 g/kg daf, B) et aromatiques oxygénés (de 14 à 0 g/kg daf, B) ;
- L'élévation de la teneur et de la fraction massique des goudrons de type CH poly-aromatiques (HAP) respectivement de 16 à 26 g/kg daf, B et de 8 à 12 % ;

Ces évolutions sont caractéristiques des transformations tertiaires des goudrons. En effet, l'augmentation de la température dans cet intervalle favorise les mécanismes de désalkylation des aromatiques (contenant des alkyles de type CH ou d'autres hétéroatomes) ou de cyclisation des oléfines (Table 4.3 et Figure 4.6).

Par ailleurs, l'augmentation de la température - en favorisant la fusion de molécules de cyclopentadiène (Table 4.3) et de groupements benzéniques, d'une part, et les mécanismes HACA (Figure 4.5) d'autre part - conduit à la formation des HAP.

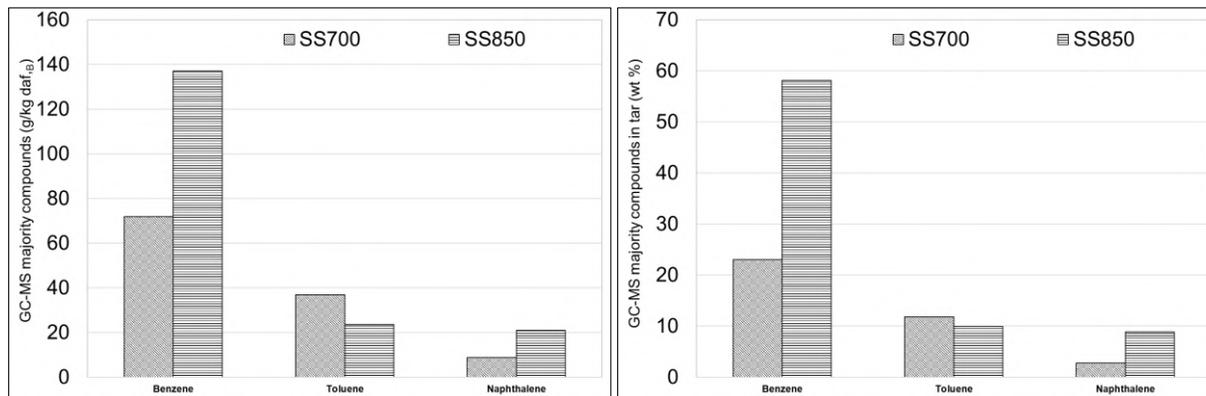


Figure 4.27 : Effet de la température sur la teneur des goudrons GC-MS majoritaires (% massique > 10%).

Dans la Figure 4.27 et la Figure 4.28 sont présentés respectivement les résultats de l'influence de la température sur les espèces majoritaires (% massique > 10 %) et sur les espèces minoritaires (% massique < 10 %) dans les goudrons. Les résultats présentés dans ces deux figures et dans la Table 4.9 permettent de tirer les constatations suivantes :

- Le benzène, le toluène et le naphthalène sont les goudrons majoritaires générés lors de la pyrolyse des boues pour les conditions opératoires retenues.

- La quantité et la fraction du benzène et du naphthalène (goudrons tertiaires) augmentent, tandis que celles du toluène (goudron avec un groupement alkylé CH) diminuent.
- Les espèces minoritaires hétérocycliques formées sont : pyridine, pyrrole, phénol, benzofurane. En dehors de la pyridine, ces espèces subissent une transformation tertiaire conduisant à une réduction substantielle de leur teneur. Concernant la pyridine, sa teneur s'accroît de 10 à 16 g/kg daf_B. De plus, la globalité des espèces aromatiques oxygénées disparaît à 850 °C.

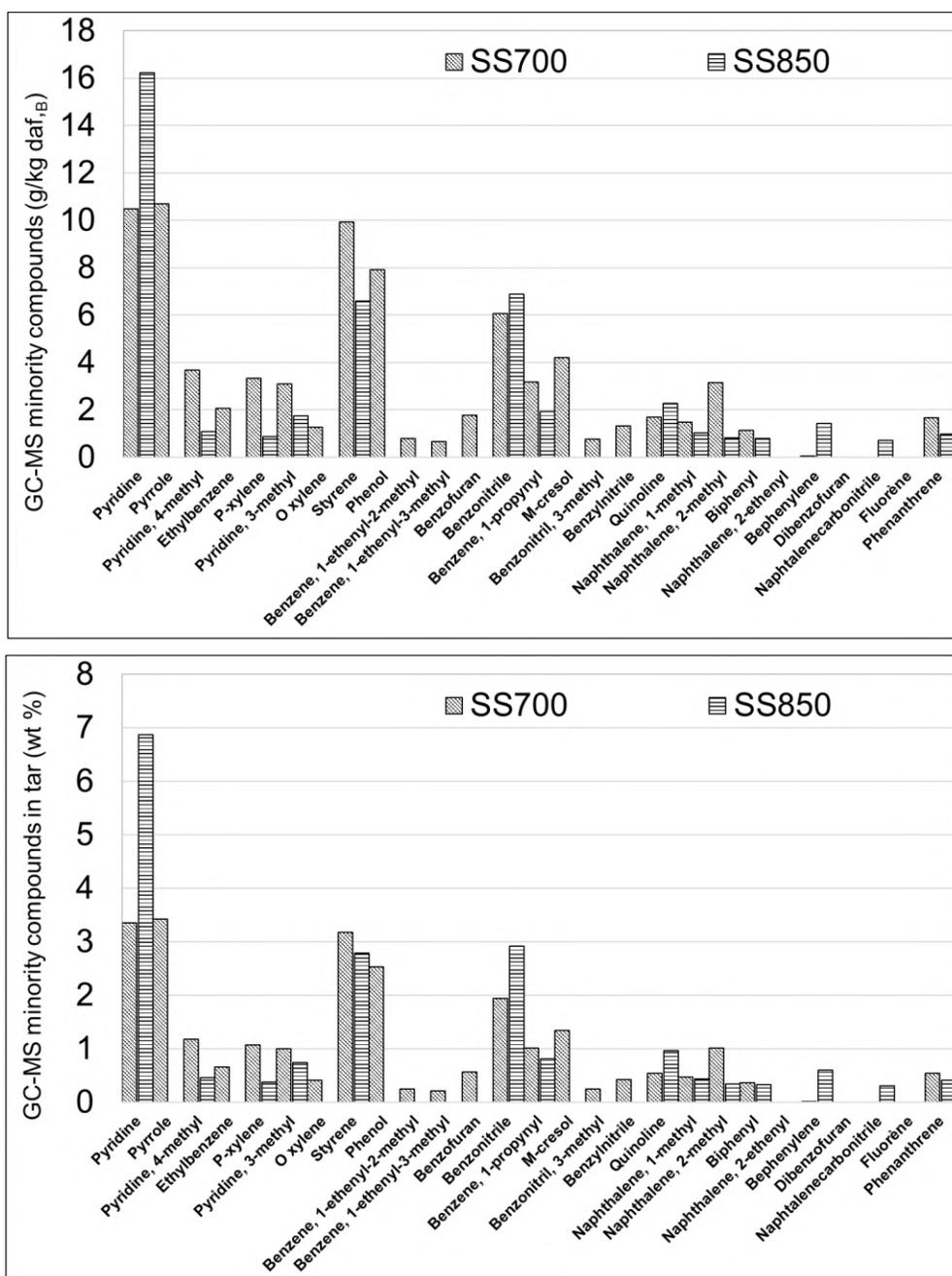


Figure 4.28 : Effet de la température sur la teneur des goudrons GC-MS minoritaires (% massique < 10 %).

4.2.3.4. Comparaison entre les résultats de pyrolyse des boues avec ceux obtenus lors de la pyrolyse des intrants boisés (granulés de déchets verts et de bois de pin)

Afin de mieux comprendre l'effet de la nature de l'intrant, deux essais complémentaires (expériences 15 et 16 de la Table 4.8) ont été réalisés en utilisant comme intrant les granulés de bois de pin et ceux formulés à partir de la fraction boisée des déchets verts. Les expériences ont été réalisées à 850 °C en utilisant l'olivine comme média.

A- Pyrolyse : Comparaison entre les déchets verts et le bois de pin

Avant de présenter les résultats, nous allons rappeler les principales conclusions tirées d'une étude de caractérisation quantitative et qualitative des fractions organiques et inorganiques du bois et des déchets verts. Les principaux résultats indiqués sont les suivants :

- La répartition de la matière organique en composés lignocellulosiques est identique pour les deux types d'intrants. Comme présenté dans la Table 4.5, Le taux de cendres des déchets verts (2 %) est plus élevé que celui du bois (< 1 %). Ceci, en accord avec les résultats bibliographiques, confirme que le taux de cendres dans les biomasses herbacées est plus élevé que celui du bois.
- Table 4.10, les pourcentages d'hémicellulose, de cellulose et de lignine dans la matière organique sont presque identiques pour les deux types d'intrants.
- Le taux de cendres des déchets verts (2 %) est plus élevé que celui du bois (< 1 %). Ceci, en accord avec les résultats bibliographiques, confirme que le taux de cendres dans les biomasses herbacées est plus élevé que celui du bois.

Table 4.10 : Composition de la matière organique (% massique).

Intrants	Bois de pin ($\text{CH}_{1,39}\text{O}_{0,64}\text{N}_{0,004}$)	Déchets verts ($\text{CH}_{1,54}\text{O}_{0,8}\text{N}_{0,008}$)
Hémicellulose (wt %)	26,29	24,04
Cellulose (wt %)	37,64	39,36
Lignine (wt%)	26,08	27,78

La comparaison entre les résultats de la pyrolyse des déchets verts et ceux du pin montre un effet notable de la nature de la biomasse boisée sur les critères de performances (Table 4.11). Les principales constatations tirées de cette comparaison sont les suivantes :

- Un taux de production de syngas, P_G , et un taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} , plus faible dans le cas des déchets verts. Ces deux grandeurs sont évaluées respectivement à 0,577 $\text{Nm}^3/\text{kg daf}_B$ et à 0,485 pour les déchets verts contre 0,925 $\text{Nm}^3/\text{kg daf}_B$ et 0,612 pour le bois de pin. Un taux de conversion de carbone en char X_{cC} , plus élevé pour les déchets verts (0,406) comparé à celui mesuré pour le pin (0,130). Ces résultats sont en accord avec ceux tirés de la

revue bibliographique d'Anca-Couce et al. [133]. En effet, ces auteurs ont noté que le taux de cendres élevé des biomasses herbacées est probablement responsable de la formation plus prononcée du char lors de leur pyrolyse.

- Un rapport H_2/CO plus faible dans le cas des déchets verts. Ceci peut être attribué, macroscopiquement, au plus faible rapport H/O dans ce type d'intrant (H/O déchets verts=1,92 ; H/O pin=2,17).
- Le pourcentage molaire de CO_2 est plus élevé dans le cas des déchets verts (13,21 %) que celui mesuré lors de la pyrolyse du pin (5,54 %). Ceci a également été observé dans la littérature [133] indiquant que le syngas obtenu par la pyrolyse des herbacés est plus riche en CO_2 que celui produit par la pyrolyse de bois.
- Une faible différence en termes de production d'hydrocarbures légers lors de la pyrolyse de ces types d'intrants dans ces conditions opératoires.

B- Pyrolyse : Comparaison entre les boues et les déchets verts

La comparaison entre les résultats des essais de pyrolyse réalisés avec les boues de STEP et les déchets verts ont montré (Table 4.11):

- Un taux de production de syngas plus élevé ($P_G = 0,702 \text{ Nm}^3/\text{kg}$) que celui obtenu avec les déchets verts ($P_G = 0,577 \text{ Nm}^3/\text{kg}$). Cette différence est essentiellement liée à la nature de la matière organique présente dans les déchets. En effet, les boues de STEP renferment une quantité non négligeable de composés organiques non lignocellulosiques qui se décomposent thermiquement exclusivement en espèces volatiles à travers les mécanismes décrits dans la Table 4.3, la Figure 4.6 et la Figure 4.7 sans générer du char (résultat du chapitre 3).
- Un taux de conversion de carbone en char plus faible ($X_{cC} = 0,198$) que celui évalué pour les déchets verts ($X_{cC} = 0,46$). On constate que malgré la teneur en cendres plus importante des boues de STEP (18 %) par rapport aux déchets verts (2 %), sa décomposition thermique conduit à un taux de char plus faible. Cette tendance, contraire à celle observée pour les biomasses boisées, peut être attribuée à la nature des liaisons existantes entre les espèces inorganiques et la matière organique présentes dans les déchets. Dans le cas de la biomasse boisée les inorganiques sont chimiquement liés aux espèces lignocellulosiques. Ça ne semble pas être le cas pour les boues de STEP.
- Un syngas avec un rapport H_2/CO plus élevé ($H_2/CO = 1,09$) que celui obtenu avec les déchets verts ($H_2/CO = 0,81$). Ceci peut être attribué à la composition chimique de l'intrant (teneurs en hydrogène et en oxygène). En effet, la pyrolyse des boues de STEP, contenant un rapport H/C plus élevé et un rapport O/C plus faible que ceux mesurés pour le bois, conduit à la production d'un syngas plus riche en H_2 et plus pauvre en CO en comparaison avec celui formé par la pyrolyse des déchets verts.

- Un syngas plus riche en hydrocarbures légers ($Y_{CH_4} = 12,07\%$ et de $Y_{C_2H_x} = 9,14\%$) que celui obtenu par la pyrolyse des déchets verts ($Y_{CH_4} = 10,88\%$ et de $Y_{C_2H_x} = 3,47\%$). Ceci peut être expliqué par le craquage et la déshydrogénation des hydrocarbures aliphatiques (huiles et acides gras) présents dans les boues pour former des composés oléfiniques à courtes chaînes (C_2H_4 et C_4H_6).

Table 4.11 : Résultats de la pyrolyse des boues aérobies de STEP (SS), déchets verts municipaux (GW) et granulés bois de pin (PIN) en réacteur à lit fluidisé d'olivine à 850 °C.

Test n°	12	15	16
Intrant	SS	GW	PIN
Formule chimique	$CH_{1,67}O_{0,32}N_{0,08}S_{0,008}$	$CH_{1,54}O_{0,8}N_{0,008}$	$CH_{1,39}O_{0,64}N_{0,004}$
H/O intrant (fraction molaire)	5,22	1,93	2,17
PH_2 (Nm ³ /kg)	0,241	0,187	0,365
PCO (Nm ³ /kg)	0,222	0,231	0,417
PCO_2 (Nm ³ /kg)	0,090	0,076	0,051
PCH_4 (Nm ³ /kg)	0,085	0,063	0,074
PC_2H_x (Nm ³ /kg)	0,064	0,020	0,019
Y_{H_2} (%)	34,32 (±1%)	32,41 (±1%)	39,43 (±1%)
Y_{CO} (%)	31,59 (±1%)	40,02 (±1%)	45,04 (±2%)
Y_{CO_2} (%)	12,87 (±2%)	13,21 (±1%)	5,54 (±1%)
Y_{CH_4} (%)	12,07 (±2%)	10,88 (±1%)	7,98 (±1%)
$Y_{C_2H_x}$ (%)	9,14 (±2%)	3,47 (±1%)	2,01 (±1%)
H_2/CO (-)	1,09	0,81	0,88
P_G (Nm ³ /kg)	0,702	0,577	0,925
X_{CG} (-)	0,441	0,485	0,612
X_{CC} (-)	0,198	0,406	0,130

4.2.3.5. Effet de la nature de l'intrant sur les produits condensables de pyrolyse

Dans cette partie sont présentés les résultats de l'influence de la nature de l'intrant sur la quantité de produits condensables et sur la composition des goudrons générés lors de la pyrolyse en lit fluidisé d'olivine à 850 °C.

On observe à partir de la Figure 4.29, la Figure 4.30 et la Table 4.9 que le taux de production des goudrons dans le cas de la pyrolyse des boues de STEP (236 g/kg daf_B) est plus élevé que ceux obtenus pour les déchets verts (94 g/kg daf_B) et le bois de pin (67 g/kg daf_B). La quantité plus élevée des goudrons générés lors de la pyrolyse des boues de STEP peut être attribuée aux mécanismes de formation d'espèces aromatiques à partir des substances non lignocellulosiques présentes dans les boues. Les mécanismes de Diels Alder à partir des acides gras (Figure 4.6) et de cyclisation de chaînes protéinées (Figure 4.7) peuvent être à l'origine de la production d'un surplus de goudrons.

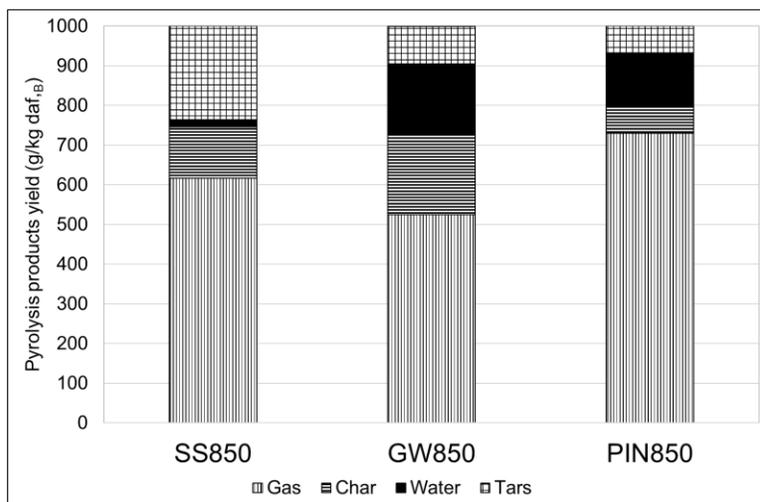


Figure 4.29 : Distribution des produits de pyrolyse : Effet de la nature de l'intrant.

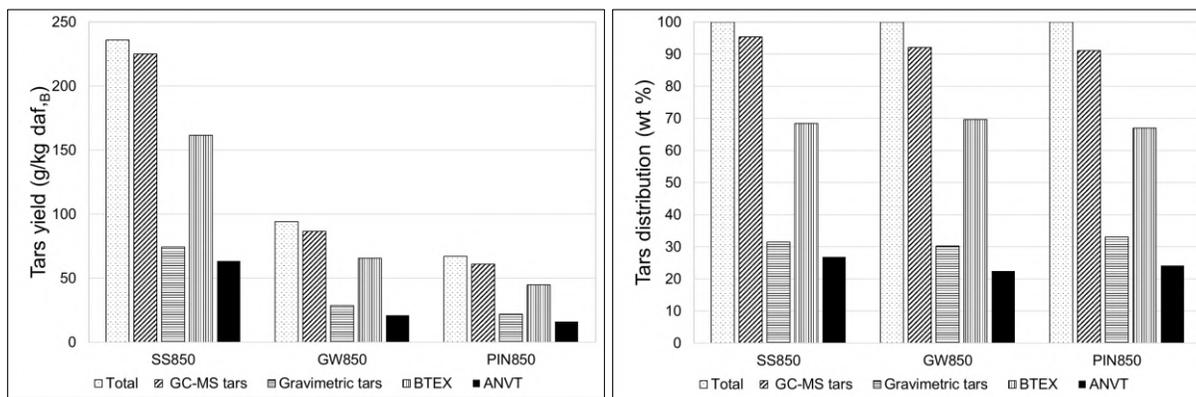


Figure 4.30 : Taux de production des goudrons totaux, GC-MS, Gravimétrique, BTEX et ANVT : Effet de la nature de l'intrant.

La quantité d'eau pyrolytique est plus élevée dans le cas des déchets verts (180 g/kg daf_B) en comparaison avec celle obtenue lors de la pyrolyse des boues de STEP (18 g/kg daf_B). Elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le pin (133 g/kg daf_B). Ceci peut être attribué à la composition chimique des intrants et surtout au rapport molaire O/C. En effet ce rapport est nettement plus élevé (0,8) pour les déchets verts que celui du bois de pin (0,64) et celui des boues de STEP (0,32).

Il a également été noté dans les travaux bibliographiques [133] que la pyrolyse des biomasses herbacées (potentiellement présente dans les déchets verts municipaux) génère une quantité d'eau pyrolytique plus élevée que celle formée à partir de la décomposition thermique des bois ligneux durs.

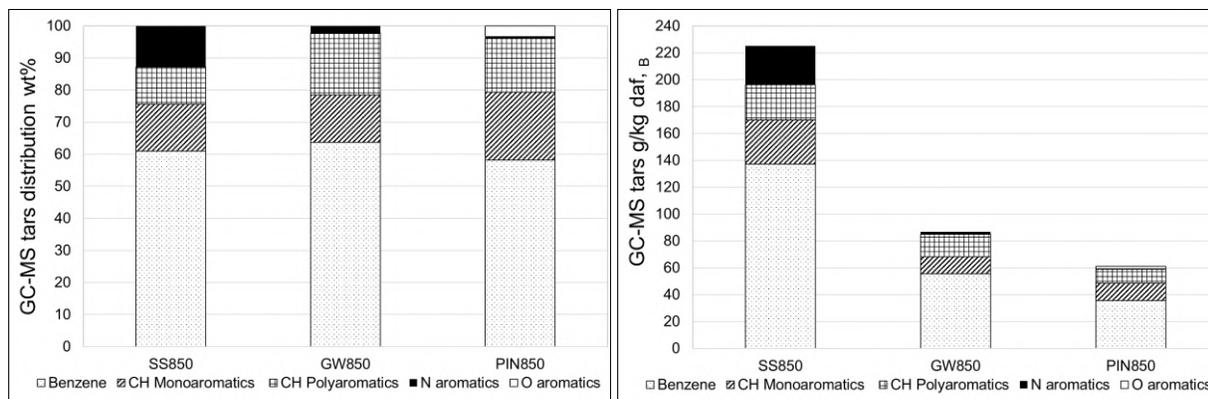


Figure 4.31 : Distribution des goudrons GC-MS en groupement fonctionnels : Influence de la nature de l'intrant.

L'effet de la nature de l'intrant sur la composition des goudrons générés lors de la pyrolyse est présenté sur la Figure 4.31, la Figure 4.32, la Figure 4.33 et la Table 4.9. Ces illustrations montrent que :

- Le benzène, le toluène et le naphthalène sont les espèces majoritaires dans les goudrons pour les trois types d'intrants étudiés. La fraction massique du benzène est du même ordre de grandeur pour ces types d'intrants (aux alentours de 60 %).
- Près de 13 % (massique) des goudrons formés par la pyrolyse des boues de STEP à 850 °C sont des aromatiques azotés. Ils sont probablement générés par les transformations des protéines présentes dans les boues dont le mécanisme est présenté sur la Figure 4.7. Wei et al. [39] ont démontré, dans leur étude sur le comportement des espèces azotées lors de la pyrolyse des boues, que la quantité importante d'azote contenu dans ce type de déchets est due à la présence d'espèces protéinées, mais également à la présence d'une quantité non négligeable de produits hétérocycliques azotés tels que la pyridine (N-6) et le pyrrole (N-5).
- La teneur des composés aromatiques azotés issus de la pyrolyse des biomasses boisées est faible. Elle est respectivement de 2 % pour les déchets verts (formule chimique : $\text{CH}_{1,54}\text{O}_{0,8}\text{N}_{0,008}$) et de 0,34 % pour le pin (formule chimique : $\text{CH}_{1,39}\text{O}_{0,64}\text{N}_{0,004}$). Ceci montre que la teneur de ces composés est liée à la quantité d'azote contenue dans l'intrant. Cette dernière dépend probablement de la nature et de la quantité des nutriments azotés (fertilisants) utilisés.
- L'absence des espèces aromatiques oxygénées dans les goudrons formés pour les boues de STEP et les déchets verts. Ceci n'est pas le cas pour le pin. En effet, on remarque que, pour le

pin, 3 % massique des goudrons sont constitués d'aromatiques oxygénés (Figure 4.31). Ces derniers sont constitués essentiellement du Benzofurane et du Dibenzofurane (Figure 4.33). Ces deux molécules peuvent être générées lors de la décomposition tertiaire du phénol au-delà de 700 - 800 °C (Table 4.3).

- On remarque des teneurs plus élevées d'espèces mono-aromatiques et poly-aromatiques pour les biomasses boisées (déchets verts et bois) que pour les boues de STEP. Les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts semblent contenir une plus importante fraction de composés poly-aromatiques en comparaison avec les deux autres d'intrants (Figure 4.31).

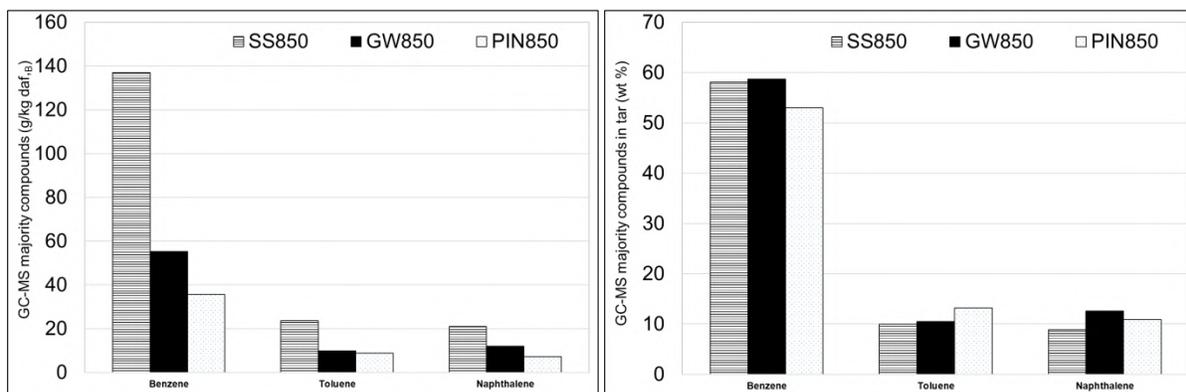


Figure 4.32 : Taux de production de goudrons GC-MS majoritaires (% massique $\geq 10\%$) : Influence de la nature de l'intrant.

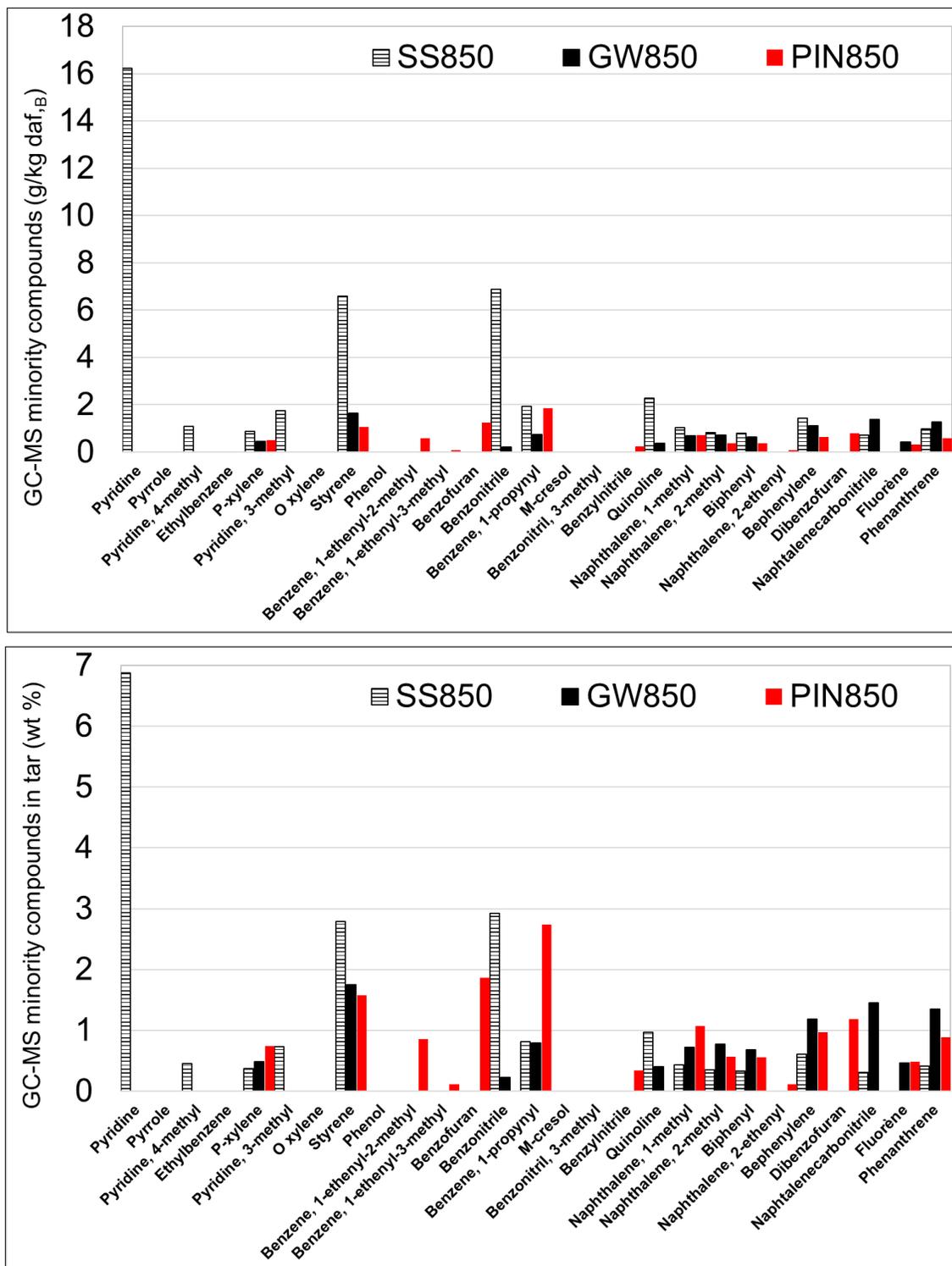


Figure 4.33 : Taux de production des goudrons GC-MS minoritaires (% massique < 10 %) : Effet de la nature de l'intrant.

4.2.4. Conclusions

La pyrolyse des boues aérobies de station d'épuration a été réalisée dans un lit fluidisé dense en utilisant le sable et l'olivine comme média fluidisé. Les essais de pyrolyse ont été réalisés dans un intervalle de température compris entre 700 et 890 °C. Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le taux de production de syngas, riche en H₂, CO, CO₂, CH₄ et C₂H_x, augmente avec la température de 0,2 à 0,9 Nm³/kg daf_B ;
- La présence d'olivine ne semble pas avoir un effet notable sur le taux de production de syngas. Cependant, la composition de syngas est affectée par la présence d'olivine. En effet, on constate que le gaz généré lors de la pyrolyse en lit fluidisé de sable est plus riche en hydrocarbures légers que celui obtenu en lit fluidisé d'olivine.
- La température de pyrolyse a un effet notable sur la quantité totale de goudrons et d'eau pyrolytique ainsi que sur la fraction des BTEX dans le syngas. Il a été noté que l'augmentation de la température de 700 à 850 °C conduit à :

- la réduction importante de la teneur des goudrons (de 312 à 236 g/kg daf_B) et celle de l'eau (de 263 à 18 g/kg daf_B) ;

- la hausse significative de la fraction massique des BTEX dans les goudrons de 37 à 69 %.

Ceci est attribué à l'effet de la température sur les réactions de craquage et de vaporeformage des goudrons et à la décomposition tertiaire des goudrons.

- Les essais comparatifs avec les granulés de déchets verts et le bois de pin à 850 °C ont démontré que :

- Le taux de production de gaz pour les boues est moins élevé que celui obtenu pour le bois. Par contre, il est plus important que celui mesuré pour les déchets verts.

- 70 % des goudrons formés sont constitués de BTEX et ce pour les 3 intrants utilisés ;

- La quantité d'eau générée semble dépendre fortement de la quantité d'oxygène dans les intrants ;

- La pyrolyse des boues de STEP génère une fraction non négligeable de composés aromatiques azotés (ex : pyridine) dans les conditions opératoires testées. Cependant, on note que la pyrolyse des déchets verts produit des quantités plus élevées d'espèces aromatiques oxygénés. Ces deux tendances dépendent fortement de la composition initiale des intrants (teneur en oxygène et en azote).

4.2.5. Annexes

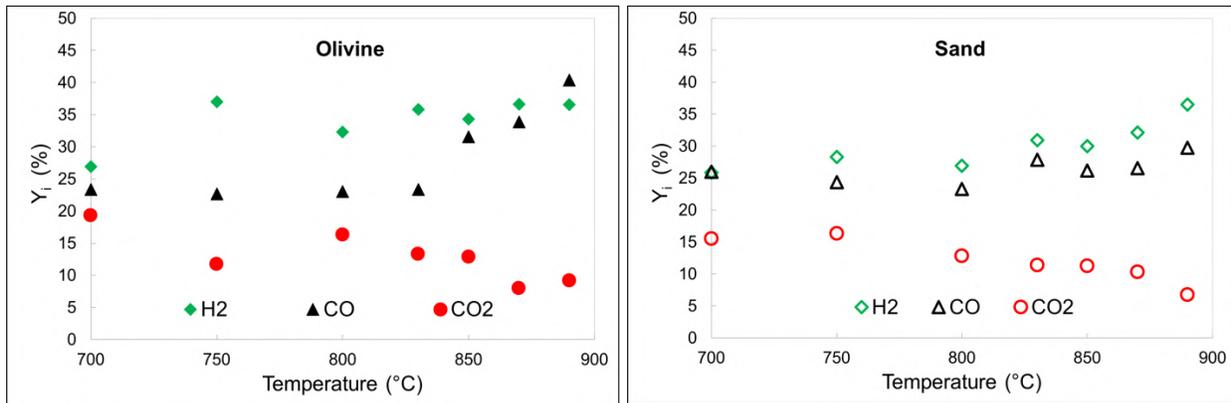


Figure 4.34: Evolution des pourcentages molaires de H₂, CO et CO₂ dans le syngas en fonction de la température lors de la pyrolyse des boues de STEP (figure de droite : sable; figure de gauche : olivine).

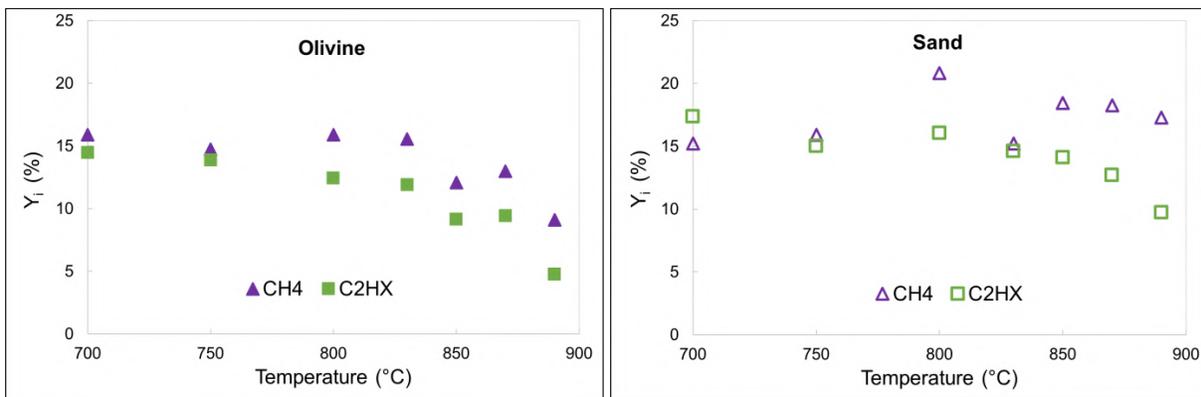


Figure 4.35: Evolution des pourcentages molaires de CH₄ et C₂H_x dans le syngas en fonction de la température lors de pyrolyse des boues aérobies (Figure de droite : sable; figure de gauche : olivine).

Partie 3 : Vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé

4.3.Partie 3 : Vapogazéification des déchets lignocellulosiques en lit fluidisé

Sommaire

4.3.1. Introduction.....	146
4.3.2. Conditions opératoires de vapogazéification	146
4.3.3. Présentation et discussion des résultats.....	148
4.3.3.1. Remarques sur les conditions de fonctionnement du réacteur	148
4.3.3.2. Influence du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ et de la nature de média fluidisé	149
4.3.3.3. Évolution du taux de conversion de carbone en syngas X_{cG}	151
4.3.3.4. Évolution de la composition du syngas	152
4.3.3.5. Effet de la température sur la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine	154
4.3.3.6. Influence de la nature de l'intrant sur la vapogazéification en lit fluidisé d'olivine.....	157
4.3.4. Conclusion	166

4.3.1. Introduction

Dans cette partie sont exposés les résultats d'une série d'essais portant sur l'influence des paramètres opératoires tels que la nature du média fluidisé (sable/olivine), le rapport du débit massique de vapeur d'eau sur celui du déchet, $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ (entre 0,8 et 6,7 kg/kg), la température (entre 800 et 890 °C) et la nature de l'intrant (granulés de boues aérobies de STEP et déchets verts municipaux), sur les performances de la vapogazéification.

4.3.2. Conditions opératoires de vapogazéification

Les essais ont été réalisés en lit fluidisé dense en fixant la vitesse du gaz de fluidisation à 3,5 fois la vitesse minimale de fluidisation du média (sable ou olivine) à la température du réacteur. Les autres paramètres opératoires sont les suivants : l'inventaire de solide (sable ou olivine) est fixé à 60 kg, les intrants utilisés sont les boues de STEP et les déchets verts municipaux, la plage de température est comprise entre 800 et 890 °C et le débit d'intrant, daf, B , est compris entre 0,53 et 3,9 kg/h.

Ainsi, pour une température et un type de média donnés, la diminution du débit d'intrant engendre une augmentation du rapport massique $H_2O/intrant$, $F_{H_2O}/F_{daf, B}$. Ce dernier varie entre 0,8 et 6,7 kg/kg.

Les conditions opératoires ainsi que les résultats des essais réalisés sont regroupés dans la Table 4.12.

Nous avons défini, dans cette étude, un ratio d'équivalence, RE, qui correspond au rapport entre le débit de vapeur d'eau utilisé expérimentalement et le débit minimal de vapeur d'eau nécessaire pour traiter 1 kg d'intrant, daf, B , (débit stœchiométrique). Il est défini comme la quantité de vapeur nécessaire pour convertir entièrement un kg d'intrant, daf, B , exclusivement en H_2 et en CO .



$$(F_{H_2O}/F_{intrant})_{\min} = \frac{MH_2O}{MCH_nO_m} (1 - m) = \frac{18}{12+n+16*m} (1 - m)$$

Table 4.12 : Résultats de vapogazéification des déchets en lit fluidisé de sable et d'olivine entre 800 et 890 °C [essais n° 16 à 27 : Boues de STEP aérobies (SS), essais n° 28-29 : *déchets verts municipaux (GW)].

Test n°	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	* 28	* 29
Intrant	SS	GW	GW											
F _{H2O} /F _{daf, B} (kg/kg)	0,80	2,00	3,70	5,20	0,80	0,80	2,00	4,00	6,70	0,80	2,00	4,00	0,8	2,00
ER (-)	1,23	3,08	5,69	8,00	1,23	1,23	3,08	6,15	10,31	1,23	3,08	6,15	5,71	14,29
T (°C)	850	850	850	850	800	850	850	850	850	890	890	890	850	850
F _{daf, B} (kg/h)	3,90	2,00	1,79	0,77	4,11	3,90	1,67	0,78	0,53	3,62	1,66	1,00	3,83	1,55
Inventaire (kg)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Nature du lit	Sable	Sable	Sable	Sable	Olivine									
Y _{H2} (%)	35,30 (±2%)	38,13 (±1%)	37,91 (±2%)	43,19 (±2%)	38,18 (±1%)	38,24 (±1%)	47,60 (±1%)	51,84 (±2%)	53,09 (±2%)	42,58 (±1%)	48,69 (±2%)	51,56 (±3%)	45,18 (±1%)	46,60 (±1%)
Y _{CO} (%)	22,42 (±1%)	22,07 (±1%)	19,00 (±1%)	19,53 (±1%)	16,94 (±1%)	18,92 (±1%)	14,45 (±1%)	10,00 (±1%)	7,38 (±1%)	20,74 (±1%)	15,82 (±2%)	12,58 (±2%)	18,37 (±1%)	13,30 (±1%)
Y _{CO2} (%)	16,15 (±1%)	16,61 (±1%)	15,77 (±2%)	19,75 (±1%)	19,66 (±2%)	18,26 (±1%)	20,68 (±1%)	26,23 (±2%)	27,17 (±1%)	15,61 (±1%)	21,76 (±2%)	25,85 (±2%)	27,92 (±1%)	32,97 (±1%)
Y _{CH4} (%)	17,55 (±1%)	15,98 (±1%)	20,48 (±2%)	11,66 (±1%)	17,97 (±1%)	14,32 (±1%)	15,06 (±1%)	9,79 (±1%)	8,92 (±1%)	18,08 (±1%)	12,47 (±2%)	8,39 (±2%)	7,69 (±1%)	7,10 (±1%)
Y _{C2Hx} (%)	8,57 (±1%)	7,21 (±1%)	6,82 (±1%)	5,87 (±1%)	7,25 (±1%)	10,26 (±1%)	2,18 (±1%)	2,14 (±1%)	3,44 (±1%)	2,98 (±1%)	1,26 (±1%)	1,60 (±1%)	0,82 (±1%)	0,02 (±1%)
PH ₂ (Nm ³ /kg)	0,239	0,391	0,474	0,661	0,260	0,337	0,683	0,870	0,952	0,483	0,828	0,913	0,367	0,471
PCO (Nm ³ /kg)	0,152	0,226	0,238	0,299	0,115	0,167	0,207	0,168	0,132	0,235	0,269	0,223	0,149	0,134
PCO ₂ (Nm ³ /kg)	0,109	0,170	0,197	0,302	0,134	0,161	0,297	0,440	0,487	0,177	0,370	0,458	0,227	0,333
PCH ₄ (Nm ³ /kg)	0,119	0,164	0,256	0,178	0,122	0,126	0,216	0,164	0,160	0,205	0,212	0,149	0,062	0,072
PC ₂ H _x (Nm ³ /kg)	0,058	0,074	0,085	0,090	0,049	0,090	0,031	0,036	0,062	0,034	0,021	0,028	0,007	0,000
H ₂ /CO (-)	1,57	1,73	1,99	2,21	2,25	2,02	3,29	5,18	7,20	2,05	3,08	4,10	2,46	3,50
P _G (Nm ³ /kg)	0,677 (±2%)	1,024 (±4%)	1,251 (±1%)	1,530 (±1%)	0,680 (±2%)	0,881 (±2%)	1,434 (±1%)	1,678 (±4%)	1,792 (±3%)	1,135 (±1%)	1,700 (±4%)	1,770 (±8%)	0,811 (±1%)	1,010 (±2%)
X _{cG} (-)	0,42	0,59	0,72	0,80	0,39	0,53	0,66	0,71	0,76	0,57	0,75	0,74	0,54	0,64
PCI (kJ/Nm ³)	17573	16533	17521	14485	16625	17210	13531	11519	11716	15299	12395	11020	10389	9258

4.3.3. Présentation et discussion des résultats

Dans cette partie, sont présentés les résultats concernant l'influence du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$, de la nature du média (inerte ou catalytique) et de la température sur la vapogazéification des boues de STEP. Par ailleurs, quelques expériences ont été effectuées avec les déchets verts dans les conditions opératoires identiques à celles employées pour les boues. La comparaison entre ces essais expérimentaux doit permettre de mettre en évidence l'effet de la nature de l'intrant.

4.3.3.1. Remarques sur les conditions de fonctionnement du réacteur

Lors de la gazéification des intrants en lit fluidisé discontinu, la décharge des solides (cendres et char) n'est assurée que par le phénomène d'élutriation. Ce dernier ne se produit que lorsque la vitesse du gaz devient supérieure à la vitesse terminale de chute libre des particules de char. Notons qu'en dehors des propriétés physiques du gaz, cette dernière dépend de la masse volumique et surtout de la taille des particules de char dont l'évolution temporelle est dépendante :

- des phénomènes d'attrition et de fragmentation, inhérents aux contraintes thermiques et mécaniques imposées par le lit fluidisé sur les particules d'intrant et de char,
- de la cinétique de vapogazéification du char, dépendante de la pression partielle de vapeur d'eau, du temps de séjour des gaz dans le réacteur et de la température.

Ainsi, la concentration (quantité) du char présente dans le réacteur est fixée par la compétition entre la vitesse de formation du char par pyrolyse et celle de sa disparition par vapogazéification et élutriation. Comme nous l'avons déjà précisé dans la partie 1 de ce chapitre et dans le chapitre 3, la vitesse de production de char par pyrolyse (temps de réaction de l'ordre de quelques secondes) est beaucoup plus rapide que sa vitesse de consommation par vapogazéification (temps de réaction de l'ordre de quelques dizaines de minutes). Ceci conduit à une accumulation du char dans le réacteur au cours des essais. De plus, la mesure de la quantité du char contenu dans les particules éluutriées (collectées par le cyclone) en fin de chaque expérience a montré qu'elle ne dépasse pas plus de 2 % du carbone contenu dans l'intrant introduit dans le réacteur.

Cette accumulation du char dans le réacteur, en favorisant les réactions de vapogazéification du char et le vaporeformage des goudrons [126–129], peut avoir des effets significatifs sur l'évolution temporelle des propriétés du syngas (composition et taux de production). Cependant, l'enregistrement de l'évolution de la composition des gaz incondensables au cours des essais réalisés a montré la présence d'un régime permanent. Un exemple type des résultats est présenté dans la Figure 4.36. Elle montre qu'après un temps de latence, les fractions molaires des constituants du gaz de synthèse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) augmentent pour atteindre des valeurs quasi constantes. Les fluctuations observées en régime quasi permanent sont provoquées par les fluctuations du débit d'intrant. Précisons que la durée de la période de mise en régime est liée :

- au temps de retard induit par la présence des dispositifs placés après le lit fluidisé (la zone de désengagement et le cyclone). Il est essentiellement influencé par la vitesse du gaz dans le réacteur, qui à son tour, est affectée par le débit du gaz de fluidisation et le débit d'intrant. En outre, les résultats expérimentaux ont montré que pour un débit du gaz de fluidisation donné, la durée du régime transitoire dépend du débit d'intrant, elle est d'autant plus courte que le débit est élevé.

- au temps de retard causé par le système de prélèvement, de traitement et d'analyse des gaz. Pour un débit d'échantillonnage préfixé, il est indépendant des conditions opératoires.

- à l'accumulation (l'augmentation de la concentration) du char dans le réacteur qui affecte essentiellement, les processus chimiques.

La présence d'un régime quasi permanent, pour l'ensemble des essais réalisés, laisse penser qu'au-delà d'une valeur seuil, la concentration du char dans le réacteur n'a pas d'effet significatif sur l'évolution du système. Cette valeur limite reste faible, sachant que lors des expériences réalisées, la fraction massique maximale du char dans le réacteur, exprimée en kg de char/ kg de média, est inférieure à 1,5 %.

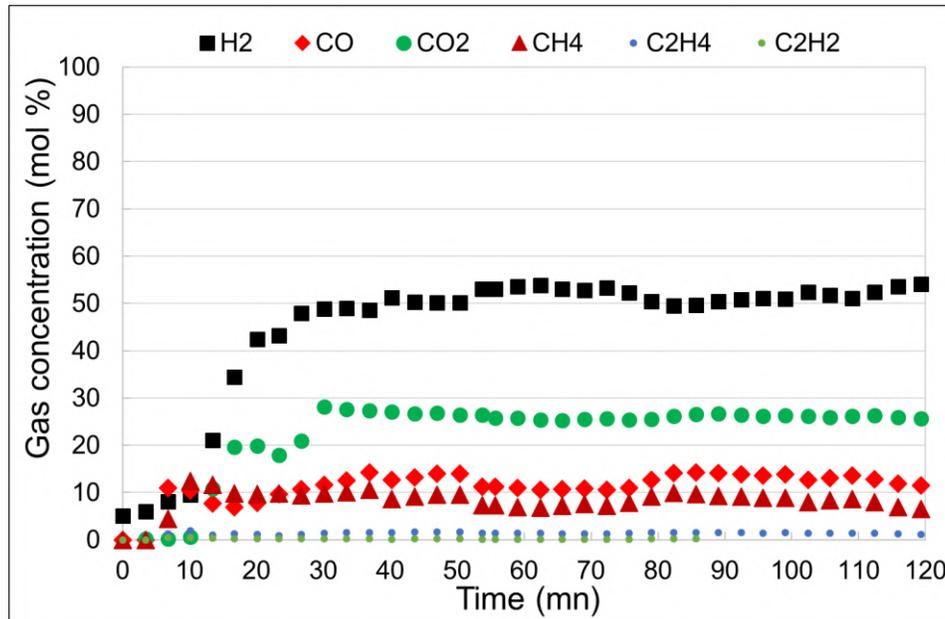


Figure 4.36 : Évolution de la composition du syngas au cours du temps en lit fluidisé d'olivine. ($H_2O/intrant = 4 \text{ kg.kg}^{-1}$; $T = 890 \text{ }^\circ\text{C}$; test 27).

4.3.3.2. Influence du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ et de la nature de média fluidisé

Dans cette partie sont présentés et comparés les résultats de l'effet du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ sur la gazéification des boues de STEP à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un réacteur à lit fluidisé contenant respectivement :

- un média inerte, les particules de sable ;

- un média catalytique, les particules d'olivine.

Dans La Table 4.13 et dans la Table 4.14 est regroupé l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, respectivement, avec le sable et l'olivine. De plus, à titre de comparaison, sont aussi consignés dans ces tables les résultats obtenus lors de la pyrolyse ($F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0$). La Figure 4.37 et la Figure 4.38 schématisent, pour les deux médias utilisés, l'effet du rapport F_{H_2O}/F_{daf} sur :

- Les taux de production (P_G) et de conversion de carbone en syngas (X_{cG}) ainsi que sur le rapport H_2/CO ;
- Les taux de production des différents composés incondensables.

Les principales constatations pouvant être tirées de ces figures sont les suivantes :

- La nature du média n'a pas d'effet significatif sur l'évolution du taux de conversion de carbone en syngas X_{cG} . Il augmente de 0,44 à 0,8 lorsque le rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ passe de 0 à 6,5 ;
- Le taux de production de syngas, P_G , augmente avec le rapport F_{H_2O}/F_{daf} . Cet effet est accentué en présence d'olivine. A titre d'exemple, lorsque le rapport F_{H_2O}/F_{daf} augmente de 0 à 4, la valeur de P_G passe respectivement de 0,7 à 1,68 pour l'olivine, et de 0,6 à 1,25 pour le sable ;
- Le rapport H_2/CO augmente avec le rapport F_{H_2O}/F_{daf} . Ceci est fortement affecté par la nature du média. A titre d'exemple, en présence d'olivine, on note une augmentation très importante du rapport H_2/CO de 1,1 à 7,2, alors qu'il passe que de 1,15 à 2,21 pour le sable ;
- En présence d'olivine, la production de H_2 et de CO_2 est fortement favorisée par rapport à celle obtenue avec le sable. Cependant, on note un effet inverse sur la production de CO . En présence d'olivine, le taux de production de CO diminue alors qu'il augmente avec l'accroissement du rapport F_{H_2O}/F_{daf} en présence de sable ;
- Peu d'effet du rapport F_{H_2O}/F_{daf} sur les taux de production des hydrocarbures légers (CH_4 et C_2H_X). Cependant, on note des taux de production légèrement plus élevés pour le sable.

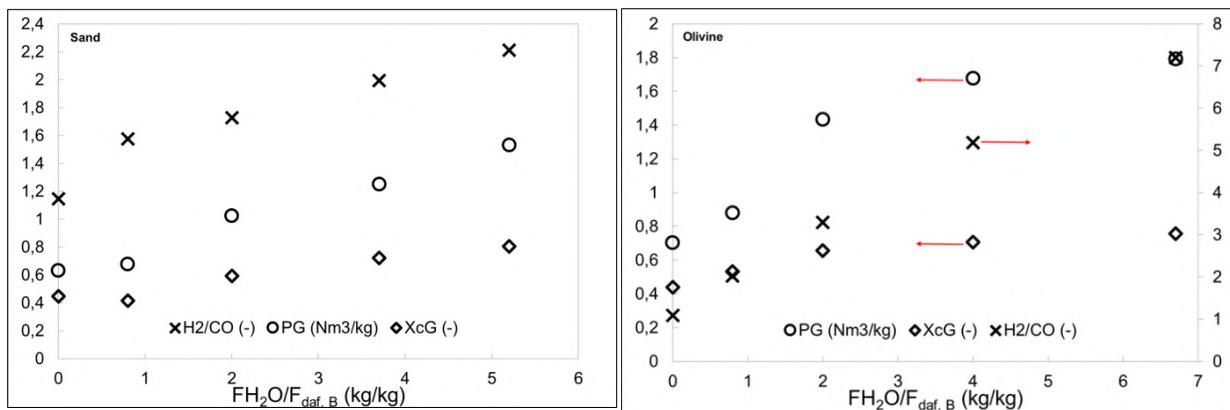


Figure 4.37 : Effet du rapport "vapeur d'eau sur intrant" sur l'évolution de P_G , X_{cG} et du rapport H_2/CO du syngas lors de la gazéification des boues de STEP à 850 °C en fluidisé (sable vs olivine).

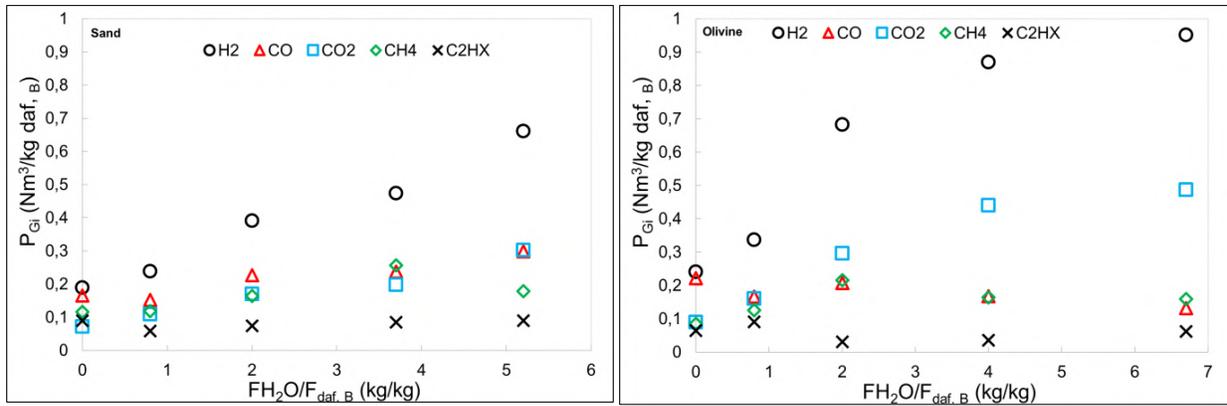


Figure 4.38 : Effet du rapport "vapeur d'eau sur intrant" sur l'évolution des taux de production de gaz incondensables lors de la gazéification des boues de STEP à 850 °C en fluidisé (sable vs olivine).

Afin d'interpréter les résultats, rappelons que pour faire varier le rapport $F_{H_2O}/F_{daf,B}$, nous avons gardé le débit de vapeur d'eau à une valeur constante (3,5 fois le débit au minimum de fluidisation du média) et avons procédé à la variation du débit massique d'intrant. Ainsi, l'augmentation de ce dernier (la réduction du rapport $F_{H_2O}/F_{daf,B}$) se traduit par la production d'un débit plus important du produit gazeux (volatils) qui à son tour se manifeste par :

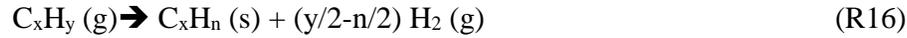
- Une réduction de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le réacteur. Celle-ci conduit à une réduction des vitesses des réactions de vapogazéification du char, de water-gas shift et de vaporeformage des goudrons. Notons que ces deux dernières sont favorisées en présence de catalyseurs.
- Une augmentation de la vitesse du gaz dans le réacteur. Cette dernière, en réduisant le temps de séjour des gaz (les produits volatils issus de la pyrolyse) dans le réacteur, peut défavoriser les réactions de water-gas shift et de vaporeformage des goudrons. Par ailleurs, on peut assister à une élutriation plus importante des particules solides.

Les résultats expérimentaux obtenus confirment ces explications. L'augmentation du rapport $F_{H_2O}/F_{daf,B}$ (augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau et du temps de séjour des gaz dans le réacteur) conduit à l'accroissement du X_{cG} , du P_G et du rapport H_2/CO .

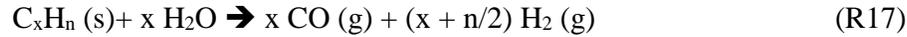
4.3.3.3. Évolution du taux de conversion de carbone en syngas X_{cG}

Le faible effet de la nature du média sur l'évolution du X_{cG} montre que, pour un rapport $F_{H_2O}/F_{daf,B}$ donné, ce paramètre n'a pas d'effet sur la réaction de vapogazéification du char, d'une part, et que les réactions de vaporeformage des goudrons ne produisent pas d'espèces gazeuses carbonées (CO, CO₂, CH₄...), d'autre part. Ainsi, en se basant sur les travaux bibliographiques [122,123,125,126], on peut supposer que la transformation des goudrons passe par les deux étapes suivantes :

- la cokéfaction des goudrons. Tout d'abord, les goudrons s'adsorbent sur les sites actifs présents à la surface du catalyseur, et subissent une réaction de cokéfaction ou de polymérisation. Cette réaction entraîne la formation d'une grande quantité d'hydrogène et d'un résidu solide carboné appelé "coke".



- la vapogazéification du coke. Le résidu solide carboné formé par la réaction de cokéfaction va réagir avec la vapeur d'eau selon la réaction de vaporeformage du coke qui régénère les sites actifs :



Selon les résultats bibliographiques, la première réaction est catalysée par le char [126–129] d'une part et, par l'olivine [122,123,125,126] d'autre part. Cependant, la faible influence de la nature du média sur le X_{cG} nous laisse présager que l'effet catalytique de l'olivine sur la réaction de cokéfaction est négligeable devant celui du char. Les travaux de Morin et al. [129] portant sur le reformage de toluène à 850 °C en lit fluidisé d'olivine ont montré que :

- La vapeur d'eau n'a pas d'influence sur la dégradation du toluène.

- La conversion du toluène est favorisée par la pression partielle d'hydrogène surtout pour le rapport $P_{H_2}/P_{H_2O} > 1$. Dans ces conditions, l'atmosphère gazeuse est suffisamment réductrice pour former du fer natif à la surface de l'olivine (réduction de Fe_xO_y en Fe^0), autrement dit, la formation des sites actifs pour les réactions de polymérisation/cokéfaction. Ceci n'est pas le cas pour notre étude où le rapport $P_{H_2}/P_{H_2O} \ll 1$.

- L'ajout de 3 % massique de char dans le milieu fluidisé permet d'augmenter d'une manière sensible le taux de conversion des goudrons pour des pressions partielles de la vapeur d'eau supérieures à 0,2. Ceci est le cas pour l'ensemble des expériences réalisées.

4.3.3.4. Évolution de la composition du syngas

Pour les deux médias testés, l'augmentation du rapport H_2/CO et du taux de production du syngas, P_G , avec le rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$, est liée à l'effet de la pression partielle de la vapeur d'eau sur les réactions de water-gas shift, de cokéfaction et de vapogazéification du char et du coke. Sachant que, dans les conditions opératoires retenues, l'effet catalytique de média sur les deux dernières réactions est négligeable. La forte augmentation du rapport H_2/CO et du P_G observée en présence d'olivine, par rapport au sable, ne peut être attribuée qu'à son effet catalytique sur la réaction de water-gas shift. Elle se traduit par un accroissement de la production de H_2 et de CO_2 et par une diminution de la production de CO .

Comme pour la pyrolyse, la faible diminution du taux de production des hydrocarbures légers en présence de l'olivine peut être attribuée à l'effet catalytique de ce média sur le vaporeformage de ces espèces. En outre, l'ensemble des résultats montre que l'utilisation d'un média catalytique et

l'augmentation du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ conduisent à une réduction du PCI du syngas. A titre d'exemple lors que $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ augmente de 0,8 à 4, les valeurs de PCI diminuent de 20795 à 16533 kJ/Nm³ pour le sable et de 16973 à 11529 kJ/Nm³ pour l'olivine.

Table 4.13 : Effet du rapport H₂O/intrant sur la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé de sable.

Test n°	5	16	17	18	19
Température (°C)	850	850	850	850	850
$F_{H_2O}/F_{daf, B}$ (kg/kg)	0,00	0,80	2,00	3,70	5,20
$F_{daf, B}$ (kg/h)	4,11	3,90	2,00	1,79	0,77
Inventaire (kg)	60	60	60	60	60
Nature du lit	Sable	Sable	Sable	Sable	Sable
y_{H_2} (%)	30,02	35,30	38,13	37,91	43,19
y_{CO} (%)	26,16	22,42	22,07	19,00	19,53
y_{CO_2} (%)	11,28	16,15	16,61	15,77	19,75
y_{CH_4} (%)	18,43	17,55	15,98	20,48	11,66
$y_{C_2H_x}$ (%)	14,10	8,57	7,21	6,82	5,87
P_{H_2} (Nm ³ /kg)	0,190	0,239	0,391	0,474	0,661
P_{CO} (Nm ³ /kg)	0,165	0,152	0,226	0,238	0,299
P_{CO_2} (Nm ³ /kg)	0,071	0,109	0,170	0,197	0,302
P_{CH_4} (Nm ³ /kg)	0,117	0,119	0,164	0,256	0,178
$P_{C_2H_x}$ (Nm ³ /kg)	0,089	0,058	0,074	0,085	0,090
P_G (Nm ³ /kg)	0,632	0,677	1,024	1,251	1,530
X_{cG} (-)	0,446	0,416	0,594	0,723	0,804
H ₂ /CO (-)	1,15	1,57	1,73	1,99	2,21
PCI (kJ/Nm ³)	20795	17573	16533	17521	14485

Table 4.14 : Effet du rapport H₂O/intrant sur la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine.

Test n°	12	21	22	23	24
Température (°C)	850	850	850	850	850
F _{H₂O} /F _{daf, B} (kg/kg)	0,00	0,80	2,00	4,00	6,70
F _{daf, B} (kg/h)	1,77	3,90	1,67	0,78	0,53
Inventaire (kg)	60	60	60	60	60
Nature du lit	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
y _{H₂} (%)	34,32	38,24	47,60	51,84	53,09
y _{CO} (%)	31,59	18,92	14,45	10,00	7,38
y _{CO₂} (%)	12,87	18,26	20,68	26,23	27,17
y _{CH₄} (%)	12,07	14,32	15,06	9,79	8,92
y _{C₂H_x} (%)	9,14	10,26	2,18	2,14	3,44
P _{H₂} (Nm ³ /kg)	0,241	0,337	0,683	0,870	0,952
P _{CO} (Nm ³ /kg)	0,222	0,167	0,207	0,168	0,132
P _{CO₂} (Nm ³ /kg)	0,090	0,161	0,297	0,440	0,487
P _{CH₄} (Nm ³ /kg)	0,085	0,126	0,216	0,164	0,160
P _{C₂H_x} (Nm ³ /kg)	0,064	0,090	0,031	0,036	0,062
P _G (Nm ³ /kg)	0,702	0,881	1,434	1,678	1,792
X _{cG} (-)	0,44	0,53	0,66	0,71	0,76
H ₂ /CO (-)	1,09	2,02	3,29	5,18	7,20
PCI (kJ/Nm ³)	16973	17210	13531	11519	11716

4.3.3.5. Effet de la température sur la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine

L'effet de ce paramètre, entre 800 et 890 °C, sur la gazéification des boues de STEP a été étudié pour un rapport F_{H₂O}/F_{daf, B} fixé à 0,8 et en utilisant l'olivine comme média fluidisé.

Les résultats présentés dans la Figure 4.39 et dans la Table 4.15 montrent que l'augmentation de la température de 800 et 890 °C :

- en favorisant les réactions endothermiques de vapogazéification de char, de Boudouard et de reformage des goudrons, conduit à un fort accroissement du taux de production de syngas, P_G, de 0,68 à 1,14 Nm³/kg daf, B et du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG}, de 0,39 à 0,58.

- en défavorisant la réaction exothermique de water-gas shift, réduit légèrement le rapport H_2/CO de 2,25 à 2,05. Ceci indique que cette réaction est peu affectée par la température dans ces conditions opératoires.

Concernant l'effet de ce paramètre sur le taux de production de CH_4 et des C_2H_X , on peut distinguer deux tendances :

- entre 800 et 850 °C, l'augmentation de la température n'a pratiquement pas d'influence sur le taux de production de CH_4 et provoque une augmentation conséquente des C_2H_X qui passent de 0,05 à 0,09 Nm^3/kg daf, B.

- entre 850 et 890 °C, l'élévation de la température conduit à l'augmentation du taux de production de CH_4 de 0,13 à 0,21 Nm^3/kg daf, B, et à la chute du taux de production des C_2H_X de 0,09 à 0,03 Nm^3/kg daf, B.

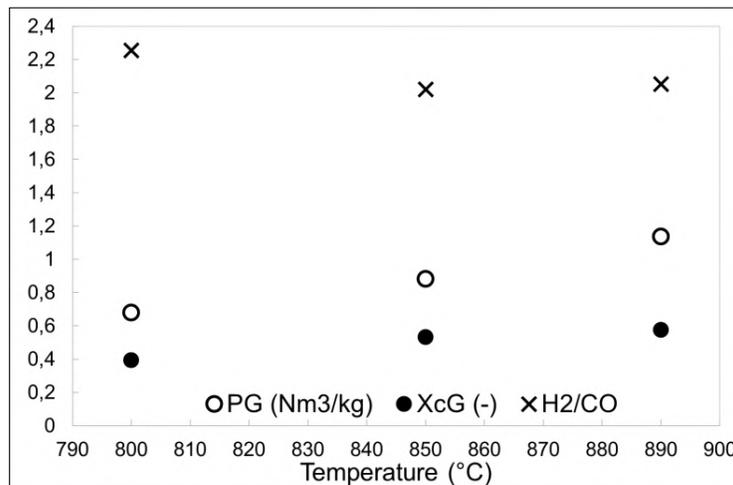


Figure 4.39 : Effet de la température sur l'évolution de P_G , X_{CG} et du rapport H_2/CO du syngas lors de la vapogazéification des boues de STEP pour un rapport $H_2O/intrant = 0,8$ kg/kg en lit fluidisé d'olivine.

Dans le but de mieux comprendre l'effet conjugué de la température et du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ sur la gazéification des boues, une autre série d'essais a été réalisée à 890 °C en faisant varier le rapport $H_2O/intrant$. Sur la Figure 4.40 sont confrontés les résultats ainsi obtenus avec ceux déjà obtenus à 850 °C. Cette figure montre que la température a un effet prononcé sur les taux de production de syngas, P_G , et de conversion de carbone en syngas, X_{CG} , pour des rapports $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ inférieurs à 2. Le faible écart observé pour un ratio $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 4$ indique une conversion quasi-totale des goudrons pour les conditions opératoires retenues.

Par ailleurs, ces résultats montrent que, pour les ratios $F_{H_2O}/F_{daf, B} < 2$, une augmentation de la température de 50 °C permet de diviser le ratio $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ par 1,8 afin d'assurer les mêmes valeurs de P_G et de X_{cG} .

Table 4.15 : Effet de la température du lit lors de la vapogazéification des boues de STEP.

Test n°	20	21	25
Température (°C)	800	850	890
$F_{H_2O}/F_{daf, B}$ (kg/kg)	0,80	0,80	0,80
$F_{daf, B}$ (kg/h)	4,11	3,90	3,62
Inventaire (kg)	60	60	60
Nature du lit	Olivine	Olivine	Olivine
y_{H_2} (%)	38,18	38,24	42,58
y_{CO} (%)	16,94	18,92	20,74
y_{CO_2} (%)	19,66	18,26	15,61
y_{CH_4} (%)	17,97	14,32	18,08
$y_{C_2H_x}$ (%)	7,25	10,26	2,98
P_{H_2} (Nm ³ /kg)	0,260	0,337	0,483
P_{CO} (Nm ³ /kg)	0,115	0,167	0,235
P_{CO_2} (Nm ³ /kg)	0,134	0,161	0,177
P_{CH_4} (Nm ³ /kg)	0,122	0,126	0,205
$P_{C_2H_x}$ (Nm ³ /kg)	0,049	0,090	0,034
P_G (Nm ³ /kg)	0,680	0,881	1,135
X_{cG} (-)	0,394	0,532	0,575
H_2/CO (-)	2,25	2,02	2,05
PCI (kJ/Nm ³)	16625	17210	15299

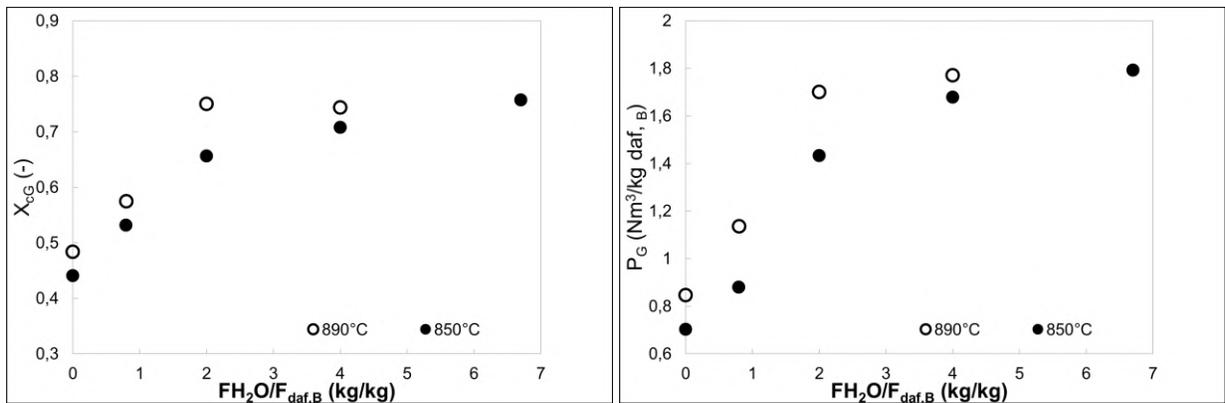


Figure 4.40 : Effet de la température sur l'évolution du taux de production de syngas en fonction du rapport H₂O/intrant lors de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé olivine.

4.3.3.6. Influence de la nature de l'intrant sur la vapogazéification en lit fluidisé d'olivine

A- Effet de la nature de l'intrant sur le taux de production et la composition du syngas

Dans cette section ont été comparés les résultats obtenus lors de la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine à 850 °C avec ceux obtenus en utilisant les déchets verts comme intrant et ceux pour deux rapports $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ de 0,8 et 2.

Les résultats présentés sur la Figure 4.41 et dans la Table 4.16 montrent que pour les conditions opératoires identiques, la vapogazéification des boues produit un gaz de synthèse (syngas) caractérisé par :

- Un taux de production de syngas, P_G , supérieur à celui obtenu avec les déchets verts, surtout pour des rapports $H_2O/intrant$ élevés ($> 0,8$).
- Des taux de production et des fractions molaires en CO , CH_4 et C_2H_X largement supérieurs à ceux obtenus avec les déchets verts. Une tendance inverse est observée pour le CO_2 .
- Un PCI nettement supérieur à celui obtenu avec les déchets verts. Pour un ratio $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, il est estimé, respectivement, à hauteur de 17210 kJ/Nm^3 pour les boues et de 10389 kJ/Nm^3 pour les déchets verts. Cet écart est lié à la richesse en hydrocarbures légers (CH_4 et C_2H_X) du syngas produit par la gazéification des boues par rapport aux déchets verts.
- Un taux de production en H_2 , P_{H_2} , comparable à celui obtenu par gazéification des déchets verts pour un rapport $H_2O/intrant = 0,8 \text{ kg/kg}$. Une forte augmentation du taux de production de H_2 par rapport aux déchets verts pour un rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 2$.
- Un taux de conversion du carbone en syngas comparable à celui des déchets verts et ce pour les deux rapports $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ testés.
- Un rapport H_2/CO légèrement inférieur à celui obtenu dans le cas de la gazéification des déchets verts pour un rapport $H_2O/intrant = 0,8 \text{ kg/kg}$, il est respectivement de 2,02 pour les boues et de 2,46 pour les déchets verts.

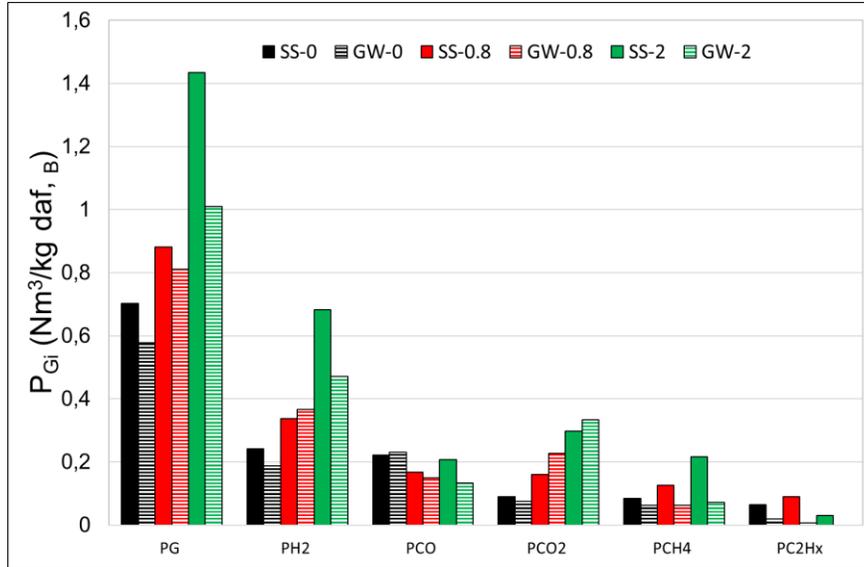


Figure 4.41 : Effet de la nature du déchet sur le taux de production des espèces incondensables obtenues lors de la gazéification en lit fluidisé d'olivine à 850 °C.

Table 4.16 : Comparaison entre les résultats de gazéification des boues de STEP et des déchets verts en lit fluidisé d'olivine à 850 °C.

Test n°	12	21	22	15	28	29
Déchet	SS	SS	SS	GW	GW	GW
Température (°C)	850	850	850	850	850	850
F _{H₂O} /F _{daf, B} (kg/kg)	0,00	0,80	2,00	0,00	0,80	2,00
F _{daf, B} (kg/h)	1,77	3,90	1,67	3,05	3,83	1,55
Inventaire (kg)	60	60	60	60	60	60
Nature du lit	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
y _{H₂} (%)	34,32	38,24	47,60	32,41	45,18	46,60
y _{CO} (%)	31,59	18,92	14,45	40,02	18,37	13,30
y _{CO₂} (%)	12,87	18,26	20,68	13,21	27,92	32,97
y _{CH₄} (%)	12,07	14,32	15,06	10,88	7,69	7,10
y _{C₂H_x} (%)	9,14	10,26	2,18	3,47	0,82	0,02
P _{H₂} (Nm ³ /kg)	0,241	0,337	0,683	0,187	0,367	0,471
P _{CO} (Nm ³ /kg)	0,222	0,167	0,207	0,231	0,149	0,134
P _{CO₂} (Nm ³ /kg)	0,090	0,161	0,297	0,076	0,227	0,333
P _{CH₄} (Nm ³ /kg)	0,085	0,126	0,216	0,063	0,062	0,072
P _{C₂H_x} (Nm ³ /kg)	0,064	0,090	0,031	0,020	0,007	0,000
P _G (Nm ³ /kg)	0,702	0,881	1,434	0,577	0,811	1,010
X _{cG} (-)	0,441	0,53	0,66	0,486	0,54	0,64
H ₂ /CO (-)	1,087	2,02	3,29	0,81	2,46	3,50
PCI (kJ/Nm ³)	16973	17210	13531	14325	10389	9258

B- Effet de la nature de l'intrant sur le taux de production et la composition des goudrons

Dans cette section ont été comparés les taux de production des goudrons obtenus lors de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine ($T = 850\text{ °C}$, $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$) avec ceux obtenus en utilisant les déchets verts. Par ailleurs, la confrontation de ces résultats avec ceux obtenus lors de la pyrolyse de ces déchets à 850 °C permet de mieux comprendre l'effet de la vapeur d'eau sur le reformage des goudrons. Les résultats présentés dans la Figure 4.42, la Figure 4.43 et la Figure 4.44 montrent que :

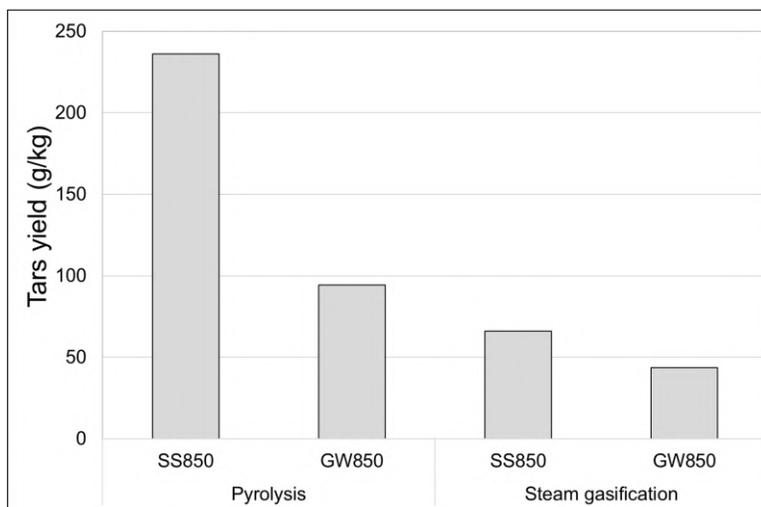


Figure 4.42 : Taux de production des goudrons obtenus lors de la pyrolyse et la vapogazéification ($H_2O/intrant = 0,8$) des boues de STEP (SS) et les déchets verts municipaux (GW) à 850 °C en lit fluidisé d'olivine.

- L'ajout de la vapeur d'eau a un effet significatif sur la quantité totale des goudrons. La Figure 4.42, montre qu'en comparaison avec la pyrolyse, la vapogazéification, avec un faible rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, permet de réduire la quantité des goudrons de 96 à 44 g/kg pour les déchets verts et de 236 à 66 g/kg pour les boues de STEP. Cependant, cette forte baisse du taux de goudrons ne se traduit que par une faible augmentation du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} (Table 4.16). Ce résultat montre que, pour des faibles rapports $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ où la vitesse des réactions de gazéification du char et du coke est très faible, la réaction de cokéfaction est le principal responsable du reformage des goudrons. En effet, cette réaction, en produisant essentiellement du H_2 , permet d'accroître le taux de production de syngas, P_G , sans modifier d'une manière sensible la valeur de X_{cG} .

- La quantité de goudrons formés lors de la vapogazéification ou de la pyrolyse des boues de STEP est plus importante que celle obtenue pour les déchets verts. Ceci peut être expliqué par les mécanismes de formation d'espèces aromatiques à partir de cyclisation des produits intermédiaires formés lors de la décomposition des substances non lignocellulosiques présentes dans les boues.

- La vapogazéification, en comparaison avec la pyrolyse, ne semble pas avoir un effet significatif sur la composition massique (fraction massique) des goudrons (Figure 1.43). Ceci indique que lors de l'ajout de la vapeur d'eau, la majorité des espèces aromatiques formées lors de la pyrolyse subissent une réaction de cokéfaction à la surface du char dont l'avancement est quasi indépendant de la nature du constituant aromatique considéré.

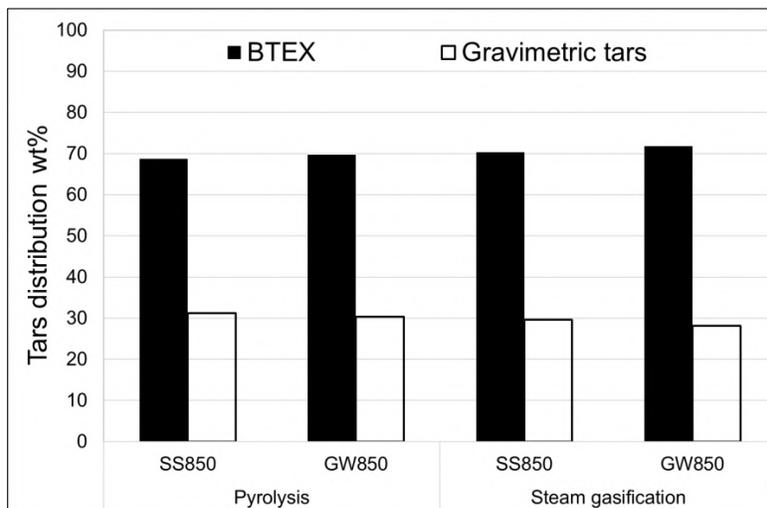


Figure 4.43 : Distribution massique des goudrons en prenant en compte leurs volatilités: Comparaison entre les résultats de pyrolyse et de vapogazéification ($H_2O/intrant = 0,8$) des boues de STEP (SS) et des déchets verts (GW) à 850 °C en lit fluidisé d'olivine.

- Pour les deux types d'intrants utilisés, le benzène est le composé majoritaire formé lors de la pyrolyse ou de la vapogazéification. Il représente aux alentours de 60 % massique des goudrons détectés. Sa fraction massique augmente très légèrement lors de l'ajout de la vapeur d'eau.

- L'ajout de la vapeur d'eau ne modifie pas d'une manière sensible la fraction massique de différents groupes fonctionnels chimiques (benzène, CH mono-aromatiques, CH poly-aromatiques, aromatiques azotés, aromatiques oxygénés) présents dans les goudrons (Figure 4.44). Cependant, lors de la vapogazéification, une réduction des composés azotés est observée pour les boues et une apparition d'une quantité non négligeable, d'aromatiques oxygénés pour les déchets verts municipaux.

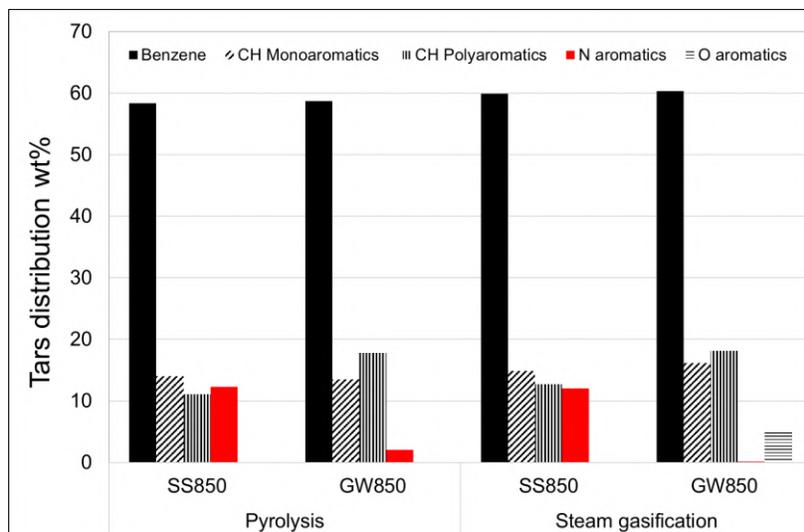


Figure 4.44 : Distribution des goudrons en groupements fonctionnels : Effet de l'ajout de la vapeur d'eau.

En résumé, dans les conditions opératoires retenues, la vapogazéification permet d'obtenir une forte réduction de la quantité totale des goudrons formés lors de la pyrolyse sans modifier leur composition. A partir de ces résultats, on peut considérer, lors de la modélisation (chapitre 5), le même taux de conversion pour les différentes espèces présentes dans les goudrons.

Table 4.17 : Taux de production des goudrons générés lors de la pyrolyse et de la vapogazéification (H₂O/intrant = 0,8) des boues de STEP (SS) et des déchets verts (GW) en lit fluidisé d'olivine à 850 °C.

Produits de pyrolyse	Formule chimique	Temps de rétention (mn)	Taux de production (g/kg d'intrant daf, B)			
			SS850 (pyro)	SS850 (Vap gaz)	GW850 (pyro)	GW850 (Vap gaz)
Benzène	C ₆ H ₆	4,10	137,12	39,47	55,35	26,33
Pyridine	C ₅ H ₅ N	5,88	16,22	4,02	0,00	0,00
Toluène	C ₇ H ₈	5,94	23,56	6,63	9,89	4,75
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	6,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyridine, 4-methyl	C ₆ H ₇ N	7,09	1,07	0,52	0,00	0,00
Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	7,73	0,00	0,00	0,00	0,00
P-xylène	C ₈ H ₁₀	7,83	0,88	0,26	0,46	0,29
Pyridine, 3-methyl	C ₆ H ₇ N	8,08	1,74	0,41	0,00	0,00
O xylène	C ₈ H ₁₀	8,33	0,00	0,00	0,00	0,00
Styrène	C ₈ H ₈	8,43	6,59	1,41	1,65	0,74
Phénol	C ₆ H ₅ OH	10,04	0,00	0,28	0,00	0,97
Benzène, 1-ethenyl-2-methyl	C ₉ H ₁₂	10,28	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzène, 1-ethenyl-3-methyl	C ₉ H ₁₂	10,34	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzofurane	C ₈ H ₆ O	10,67	0,00	0,00	0,00	0,42
Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	10,76	6,89	1,71	0,21	0,00
Benzène, 1-propynyl	C ₉ H ₈	11,53	1,92	1,50	0,75	1,27
M-crésol	C ₇ H ₈ O	11,72	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzonitrile, 3-methyl	C ₈ H ₇ N	12,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzylnitrile	C ₈ H ₇ N	13,75	0,00	0,00	0,00	0,00
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	14,11	21,04	5,80	11,91	5,47
Quinoline	C ₉ H ₇ N	15,18	2,29	0,99	0,38	0,06
Naphtalène, 1-methyl	C ₁₁ H ₁₀	15,72	1,02	0,33	0,68	0,42
Naphtalène, 2-methyl	C ₁₁ H ₁₀	16,09	0,82	0,88	0,72	0,29
Biphényle	C ₁₂ H ₁₀	16,96	0,79	0,16	0,65	0,26
Naphtalène, 2-ethenyl	C ₁₂ H ₁₀	17,72	0,00	0,21	0,00	0,01
Bephenylène	C ₁₂ H ₈	18,32	1,42	0,64	1,12	0,60
Dibenzofurane	C ₁₂ H ₈ O	19,05	0,00	0,00	0,00	0,92
Naphtalèncarbonitrile	C ₁₁ H ₇ N	19,10	0,72	0,30	1,37	0,00
Fluorène	C ₁₃ H ₁₀	19,97	0,00	0,13	0,44	0,29
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	22,75	0,97	0,26	1,27	0,58

C- Synthèse des résultats de l'effet de la nature de l'intrant

Les résultats présentés dans la section précédente ont montré que la composition initiale des intrants a une très grande influence sur les résultats de gazéification. Afin de mieux illustrer ces phénomènes, dans la Table 4.18 sont présentées les compositions chimiques des deux intrants (boues de STEP et déchets verts), les familles des produits volatils pouvant être formés lors de leur décomposition thermique (goudrons primaires), et les constituants pouvant être générés par la décomposition de ces derniers. Dans cette table, les doubles flèches de couleur rouge représentent les voies de transformations prioritaires.

Effet de la composition chimique des intrants sur le ratio d'équivalence

Comme ça a été indiqué dans le chapitre 3, les boues de STEP contiennent une fraction non négligeable d'espèces non lignocellulosiques, constituées essentiellement de composés aliphatiques insaturés. La présence de ces espèces, dont la composition chimique ($\text{CH}_{1,92}\text{O}_{0,08}\text{N}_{0,01}$) renferme une quantité d'oxygène beaucoup plus faible que celle contenue dans la fraction lignocellulosique, est sûrement à l'origine de la faible teneur en oxygène dans boues de STEP ($\text{CH}_{1,67}\text{O}_{0,32}\text{N}_{0,08}\text{S}_{0,008}$) par rapport aux déchets boisés ($\text{CH}_{1,54}\text{O}_{0,8}\text{N}_{0,008}$). Ceci va affecter, de manière considérable, la quantité stœchiométrique théorique de la vapeur d'eau requise pour la conversion totale de la matière organique de l'intrant en CO et en H_2 .

Pour les déchets verts, la quantité de H_2O stœchiométrique est 4,8 fois plus faible que celle calculée pour les boues. Ainsi, pour la même valeur de $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{daf, B}}$, le ratio d'équivalence (RE) est plus élevé pour les déchets verts que pour les boues. A titre d'exemple, pour un rapport $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{daf, B}} = 0,8$, il est respectivement égal à 1,23 pour les boues et 5,71 pour les déchets verts.

Effet de la composition chimique des intrants sur l'étape de pyrolyse

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré que la décomposition thermique des espèces non lignocellulosiques ne génère pas de résidu solide (char). Ceci peut expliquer l'importance du taux de production d'espèces volatiles (syngas + goudrons) obtenues lors de la pyrolyse des boues de STEP en comparaison avec les déchets verts. Par ailleurs, la faible fraction d'oxygène dans les boues de STEP laisse présager que la décomposition thermique des vapeurs primaires génère un rapport "huiles acides/huiles neutres" moins important par rapport aux intrants boisés. Notons que la transformation des huiles neutres est principalement responsable de la production des C_2H_x dans la mesure où les huiles acides (contenant de l'oxygène) se transforment exclusivement en aromatiques hétérocycliques oxygénés qui se transformeront à leur tour en goudrons tertiaires à des températures élevés ($T > 700$ °C). Ceci explique les teneurs élevées des C_2H_x dans les syngas produits lors de la pyrolyse des boues. La quantité importante des goudrons produite lors de la pyrolyse des boues est probablement due aux phénomènes de cyclisation des sous-produits de décomposition thermique des huiles neutres.

Effet de la composition chimique sur l'étape de vapogazéification

Les résultats expérimentaux ont montré qu'en comparaison avec les déchets verts, la vapogazéification des boues de STEP génère un volume plus important du syngas par kg d'intrant (daf). De plus, l'écart observé augmente avec l'élévation du rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ (Table 4.16). A titre d'exemple, lorsque le rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ augmente de 0,8 à 2 l'écart entre les taux de production du syngas de ces deux intrants passe de 0,07 à 0,43 Nm³/kg daf, B. Ceci peut être attribué à l'effet de la nature de l'intrant sur la valeur du ratio d'équivalence, RE (l'excès de la vapeur d'eau par rapport à la stœchiométrie).

En effet, pour un rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, le débit de vapeur d'eau utilisé pour la gazéification des boues de STEP est proche de la stœchiométrie (ER = 1,23) alors que pour les déchets verts, il est largement en excès (ER = 5,71). Pour un rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$ (ER = 1,23), les résultats expérimentaux ont montré que, malgré la baisse significative du taux de goudrons par rapport à l'essai de pyrolyse des boues de STEP, les taux de production de CH₄ et des C₂H_X augmentent considérablement (Table 1.17). Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet inhibiteur de la vapeur d'eau sur les réactions de cyclisation des espèces insaturées issues de l'étape de pyrolyse (C₂H_X, ...). Cependant, la concentration de la vapeur d'eau dans le réacteur n'est pas suffisante pour assurer la conversion catalytique de ces espèces insaturées. Ces hypothèses sont partiellement confortées par les résultats de l'essai n°22. Ils montrent que pour un rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 2$ (ER > 3) la gazéification des boues de STEP conduit à une augmentation du taux de conversion de carbone en syngas (une baisse des taux de goudrons) et celui de production de CH₄, d'une part, et à une baisse considérable du taux de production de C₂H_X, d'autre part. En outre, ces résultats indiquent que l'un des constituants majoritaires formés lors du vaporeformage des goudrons et des espèces insaturées est le CH₄ dont le taux de production est fortement augmenté avec le rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B}$ ou avec le ratio d'équivalence. Lorsque ce dernier passe de 1,23 à 3,08, le taux de production de CH₄ passe de 0,126 à 0,216 Nm³ de CH₄ /kg daf, B.

Remarque : Estimation de la consommation de la vapeur d'eau durant la gazéification :

La quantité d'eau consommée durant un essai de vapogazéification des boues de STEP (test n° 21 : T = 850 °C, $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, média : olivine) a été estimée, connaissant le rapport H₂O/intrant et la quantité d'eau mesurée dans les condensats captés par le Tar protocole. Le résultat a montré que dans les conditions opératoires retenues, 19 % massique du débit de vapeur est consommée par les réactions de gazéification.

Table 4.18 : Effet de la composition de l'intrant sur les produits de gazéification : Comparaison qualitative entre la gazéification des boues de STEP et celle des déchets verts (Double flèche et caractères rouge en gras : voie de production prioritaire).

Intrant Formule chimique	Déchets verts : $CH_{1,54}O_{0,8}N_{0,008}$	Boues de STEP $CH_{1,67}O_{0,32}N_{0,08}S_{0,008}$
Composés	Hémicellulose, cellulose and lignine	Hémicellulose, cellulose, lignine and extractives
Décomposition des vapeurs primaires	<p>Fraction d'oxygène dans l'intrant élevée</p> <p style="text-align: center;">Primary tar</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">↙ ↘</p> <p style="text-align: center;">Neutral oils Acid oils</p>	<p>Fraction d'oxygène dans l'intrant faible</p> <p style="text-align: center;">Primary tar</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">↙ ↘</p> <p style="text-align: center;">Neutral oils Acid oils</p>
Produits de pyrolyse	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p>	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p> <p>Espèces → Gaz</p> <p>Extractives → Goudrons + C₂H_x</p>
H ₂ O/intrant=0,8g/g GW:ER=5,71>>1 SS :ER=1,23 ≈ 1	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p>	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p> <p>Espèces → Gaz</p> <p>Extractives → Goudrons + C₂H_x</p>
H ₂ O/intrant=2 g/g GW:RE=14,3>>1 SS :RE=3,1 >> 1	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p>	<p>Hémicellulose → Char</p> <p>Cellulose → Gaz</p> <p>Lignine → Goudrons</p> <p>Espèces → Gaz</p> <p>Extractives → Goudrons + C₂H_x</p>

4.3.4. Conclusion

À partir des résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre on peut tirer les constatations suivantes :

- La comparaison entre les essais de pyrolyse et de vapogazéification réalisés en lit fluidisé d'olivine a montré que, pour les intrants utilisés, l'ajout de vapeur d'eau conduit à :
 - une augmentation considérable du taux de production de syngas et du rapport molaire H_2/CO ,
 - une réduction significative du taux de production des goudrons. La vapogazéification, avec un faible rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, permet de réduire la quantité des goudrons de 96 à 44 g/kg pour les déchets verts et de 236 à 66 g/kg pour les boues de STEP. Cependant, ce paramètre ne semble pas influencer les fractions massiques des différents groupes fonctionnels chimiques et celles correspondant aux composés BTEX dans les goudrons.
- L'augmentation de la température du lit entre 800 - 890 °C, en favorisant les réactions endothermiques de vapogazéification de char, de Boudouard et de reformage des goudrons, conduit à une forte hausse du taux de production de syngas, P_G , de 0,68 à 1,14 $Nm^3/kg_{daf, B}$ et du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} , de 0,39 à 0,58.
- Le taux de production de syngas, P_G , et le rapport H_2/CO augmentent avec le rapport F_{H_2O}/F_{daf} ;
- L'utilisation de l'olivine à la place du sable comme média fluidisé permet d'augmenter le taux de production de syngas ainsi que le rapport H_2/CO . Ceci est attribué à l'effet catalytique de l'olivine sur la réaction de Water-Gas shift ;
- La faible influence de la nature du média sur l'évolution du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} , en fonction du rapport F_{H_2O}/F_{daf} , laisse présager que la conversion des goudrons n'est pas catalysée par l'olivine ;
- Le vaporeformage des goudrons semble être catalysé par le char. Ce processus se produit en deux étapes : Tout d'abord, la formation de l'hydrogène par la polymérisation ou cokéfaction des goudrons sur la surface du char, et ensuite la vapogazéification du coke (régénération des sites actifs) ;
- Le benzène est le composé majoritaire présent dans les goudrons. Sa teneur s'élève à hauteur de 60 % massique dans les conditions opératoires testées ;
- La vapogazéification des boues génère un gaz de synthèse (syngas) caractérisé par des taux de productions et des fractions molaires en CO , CH_4 et C_2H_X largement supérieurs à ceux obtenus avec les déchets verts. Autrement dit, un PCI nettement supérieur à celui obtenu avec les déchets verts (17210 à 13500 kJ/Nm^3 pour les boues et 10389 à 9258 kJ/Nm^3 pour les déchets verts).

- La présence de constituants non lignocellulosiques (contenant une faible fraction d'oxygène) dans les boues est à l'origine de la formation d'une plus importante quantité d'espèces insaturées (C_2H_x et goudrons) et de CH_4 ;

L'ensemble des résultats obtenus ont montré que le procédé de vapogazéification des boues de STEP est souple et, selon les conditions opératoires retenues, la composition du produit gazeux peut être orientée vers un gaz riche en H_2 avec un rapport molaire $H_2/CO > 2$ ou un gaz combustible riche en hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , et C_2H_6) et ayant des PCI supérieurs à 11000 kJ/Nm^3 .

Liste des illustrations

Liste des figures

Figure 4.1 : Mécanisme simplifié de la pyrolyse des biocombustibles solides.....	91
Figure 4.2: Mécanismes de décomposition de la biomasse selon Milne et Evans [3].	94
Figure 4.3: Schéma de décomposition primaire de la biomasse [6].....	94
Figure 4.4: Mécanismes de conversion de goudrons primaires [8].....	97
Figure 4.5: Mécanismes de formation des HAP: Gauche: R14, Droite: R15 [9,10].	99
Figure 4.6 : Schéma de décomposition thermique des acides gras [13].....	100
Figure 4.7 : Mécanismes de décomposition thermique des chaînes polypeptides [14].....	100
Figure 4.8: Évolution des taux de production des goudrons en fonction de la température du réacteur de gazéification ; n : nombre d'essais [17].	101
Figure 4.9: Classification des différents types de catalyseurs utilisés pour l'élimination des goudrons [23].	103
Figure 4.10 : Schéma du mécanisme de conversion catalytique des goudrons en présence d'olivine [22].	105
Figure 4.11 : Schéma du mécanisme catalytique de water-gas shift en présence d'oxyde de fer [24].	105
Figure 4.12: Mécanisme de conversion des goudrons sur le char [26].	106
Figure 4.13: Effet de la température sur les taux de production de syngas, char, condensables et eau pyrolytique obtenus lors de la pyrolyse des boues de STEP (points noirs) [31–40,42] et de la pyrolyse du bois (points verts) [16,29,43,44].	109
Figure 4.14: Influence de la température sur les taux de production des gaz incondensables produits lors de la pyrolyse des boues de STEP [31–33,35–37,39,40,42].	111
Figure 4.15: Schéma de l'installation pilote "gazéifieur à lit fluidisé".	113
Figure 4.16: Schéma du système d'échantillonnage et d'analyses des volatiles.....	116
Figure 4.17: Evolution du taux de production de gaz en fonction de la température de pyrolyse en présence de sable et d'olivine entre 700 et 890 °C.....	125
Figure 4.18: Effet de la température sur la distribution du carbone en produits de pyrolyse : Essais avec l'olivine (figure de gauche) et essais avec le sable (figure de droite).	125

Figure 4.19 : Effet de la température [700 - 890 °C] et de la nature du média (sable et olivine) sur les taux de production des différents composés du syngas lors de la pyrolyse des boues de STEP.....	126
Figure 4.20 : Effet de la température et de la nature du média fluidisé sur le pouvoir calorifique du syngas (pyrolyse des boues de STEP).....	127
Figure 4.21 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie [31–40,42] : Effet de la température sur les taux de production du syngas et du char obtenus lors de la pyrolyse des boues de STEP.....	128
Figure 4.22 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie [31–33,35–37,39,40,42] : Effet de la température sur les taux de production des gaz incondensables générés lors de la pyrolyse des boues de STEP.....	129
Figure 4.23 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la bibliographie [31–38,40] : Influence de la température sur le taux de production du liquide pyrolytique obtenu lors de la pyrolyse des boues de STEP.	129
Figure 4.24 : Effet de la température sur la distribution des produits de pyrolyse des boues de STEP.	130
Figure 4.25 : Effet de la température sur le taux de production de goudrons totaux, GC-MS, gravimétriques, BTEX et ANVT (pyrolyse des boues de STEP).	132
Figure 4.26 : Influence de la température sur la distribution des goudrons GC-MS en groupement fonctionnels (pyrolyse des boues de STEP).	132
Figure 4.27 : Effet de la température sur la teneur des goudrons GC-MS majoritaires (% massique > 10%).	133
Figure 4.28 : Effet de la température sur la teneur des goudrons GC-MS minoritaires (% massique < 10 %).	134
Figure 4.29 : Distribution des produits de pyrolyse : Effet de la nature de l'intrant.....	138
Figure 4.30 : Taux de production des goudrons totaux, GC-MS, Gravimétrie, BTEX et ANVT : Effet de la nature de l'intrant.....	138
Figure 4.31 : Distribution des goudrons GC-MS en groupement fonctionnels : Influence de la nature de l'intrant.....	139
Figure 4.32 : Taux de production de goudrons GC-MS majoritaires (% massique ≥ 10 %) : Influence de la nature de l'intrant.....	140
Figure 4.33 : Taux de production des goudrons GC-MS minoritaires (% massique < 10 %) : Effet de la nature de l'intrant.	141
Figure 4.34: Evolution des pourcentages molaires de H ₂ , CO et CO ₂ dans le syngas en fonction de la température lors de la pyrolyse des boues de STEP (figure de droite : sable; figure de gauche : olivine).	143
Figure 4.35: Evolution des pourcentages molaires de CH ₄ et C ₂ H _x dans le syngas en fonction de la température lors de pyrolyse des boues aérobies (Figure de droite : sable; figure de gauche : olivine).	143

Figure 4.36 : Évolution de la composition du syngas au cours du temps en lit fluidisé d'olivine. (H ₂ O/intrant=4 kg.kg ⁻¹ ; T = 890 °C ; test 27).	149
Figure 4.37 : Effet du rapport "vapeur d'eau sur intrant" sur l'évolution de P _G , X _{cG} et du rapport H ₂ /CO du syngas lors de la gazéification des boues de STEP à 850 °C en fluidisé (sable vs olivine).	150
Figure 4.38 : Effet du rapport "vapeur d'eau sur intrant" sur l'évolution des taux de production de gaz incondensables lors de la gazéification des boues de STEP à 850 °C en fluidisé (sable vs olivine).	151
Figure 4.39 : Effet de la température sur l'évolution de P _G , X _{cG} et du rapport H ₂ /CO du syngas lors de la vapogazéification des boues de STEP pour un rapport H ₂ O/intrant=0,8 kg/kg en lit fluidisé d'olivine.	155
Figure 4.40 : Effet de la température sur l'évolution du taux de production de syngas en fonction du rapport H ₂ O/intrant lors de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé olivine.	156
Figure 4.41 : Effet de la nature du déchet sur le taux de production des espèces incondensables obtenues lors de la gazéification en lit fluidisé d'olivine à 850 °C.	158
Figure 4.42 : Taux de production des goudrons obtenus lors de la pyrolyse et la vapogazéification (H ₂ O/intrant = 0,8) des boues de STEP (SS) et les déchets verts municipaux (GW) à 850 °C en lit fluidisé d'olivine.....	159
Figure 4.43 : Distribution massique des goudrons en prenant en compte leurs volatilités: Comparaison entre les résultats de pyrolyse et de vapogazéification (H ₂ O/intrant = 0,8) des boues de STEP (SS) et des déchets verts (GW) à 850 °C en lit fluidisé d'olivine.	160
Figure 4.44 : Distribution des goudrons en groupements fonctionnels : Effet de l'ajout de la vapeur d'eau.	161

Liste des Tableaux

Table 4.1 : Technologies de pyrolyse: Influence des conditions opératoires sur la distribution des produits de pyrolyse [2].	93
Table 4.2: Classification selon le "Tar Protocol" [7].	96
Table 4.3: Schémas réactionnels de conversion des dérivés des huiles acides et des huiles neutres en molécules aromatiques et en gaz légers. [8].	98
Table 4.4: Propriétés des boues de STEP et du bois : Analyses élémentaires et immédiates (daf, B).	108
Table 4.5 : Analyses immédiates des intrants utilisés (% massique, base humide).	112
Table 4.6 : Analyses élémentaires des intrants utilisés (% massique, base sèche).	112
Table 4.7 : Propriétés des médias fluidisés.	114
Table 4.8 : Conditions opératoires et résultats des essais de pyrolyse des intrants en lit fluidisé de sable et d'olivine entre 700 et 890 °C.....	123
Table 4.9 : Effet de la température et de la nature de l'intrant sur les taux de production des goudrons et autres produits de pyrolyse (SS700, SS850, GW850, PIN850).	131

Table 4.10 : Composition de la matière organique (% massique).....	135
Table 4.11 : Résultats de la pyrolyse des boues aérobies de STEP (SS), déchets verts municipaux (GW) et granulés bois de pin (PIN) en réacteur à lit fluidisé d’olivine à 850 °C.....	137
Table 4.12 : Résultats de vapogazéification des déchets en lit fluidisé de sable et d’olivine entre 800 et 890 °C [essais n° 16 à 27 : Boues de STEP aérobies (SS), essais n° 28-29 : *déchets verts municipaux (GW)].	147
Table 4.13 : Effet du rapport H ₂ O/intrant sur la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé de sable.	153
Table 4.14 : Effet du rapport H ₂ O/intrant sur la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d’olivine.	154
Table 4.15 : Effet de la température du lit lors de la vapogazéification des boues de STEP.	156
Table 4.16 : Comparaison entre les résultats de gazéification des boues de STEP et des déchets verts en lit fluidisé d’olivine à 850 °C.	158
Table 4.17 : Taux de production des goudrons générés lors de la pyrolyse et de la vapogazéification (H ₂ O/intrant = 0,8) des boues de STEP (SS) et des déchets verts (GW) en lit fluidisé d’olivine.....	162
Table 4.18 : Effet de la composition de l’intrant sur les produits de gazéification : Comparaison qualitative entre la gazéification des boues de STEP et celle des déchets verts (Double flèche et caractères rouge en gras : voie de production prioritaire).	165

Chapitre 5

Modélisation et simulation de la gazéification des intrants en lit fluidisé

5 Modélisation et simulation de la gazéification des intrants en lit fluidisé

Sommaire

Résumé	174
5.1. Partie 1 : Simulation thermodynamique de la pyrogazéification des intrants (approche d'équilibre thermodynamique).....	175
5.2. Partie 2: Modélisation de la pyrogazéification des intrants en lit fluidisé	178
5.2.1. Proposition d'un schéma réactionnel pour la pyrolyse des intrants en lit fluidisé entre 700 et 890 °C	178
5.2.1.1. Données et hypothèses	178
5.2.1.2. Détermination des coefficients stœchiométriques	180
5.2.1.3. Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats bibliographiques ..	182
5.2.2. Modélisation de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé entre 800 et 890 °C	184
5.2.2.1. Réactions entre la vapeur d'eau et les produits de la pyrolyse (vapogazéification du char, vaporeformage des goudrons et de water-gas shift).....	184
5.2.2.2. Présentation des équations du modèle.....	185
5.2.2.3. Résolution des équations du modèle	188
5.2.2.4. Présentation et discussion des résultats	188
5.3. Conclusion	191
5.4. Liste des illustrations	193
5.4.1. Liste des figures	193
5.4.2. Liste des Tableaux	193

Résumé

Ce chapitre est divisé en deux parties.

Dans la première partie est exposée une synthèse des résultats théoriques portant sur la "simulation thermodynamique de la pyrogazéification des intrants : approche d'équilibre thermodynamique".

Dans la deuxième partie de ce chapitre, intitulée "Modélisation de la pyrogazéification des boues de STEP en lit fluidisé", sont présentées successivement :

- La modélisation de la pyrolyse des boues, dont l'objectif est l'établissement des schémas réactionnels permettant de représenter l'effet de la température sur la distribution des produits issus de la pyrolyse des boues de STEP ;
- La présentation du modèle de simulation (hypothèses, réactions retenues, équations, méthode de résolution) ;
- La présentation et la discussion des résultats de la modélisation.

5.1.Partie 1 : Simulation thermodynamique de la pyrogazéification des intrants (approche d'équilibre thermodynamique)

Dans le but de compléter les connaissances théoriques autour des réactions complexes de la vapogazéification des déchets, l'état d'équilibre thermodynamique du système réactionnel a été simulé. Dans cette partie sont présentés les résultats de simulation portant sur l'effet de la température (entre 600 et 1000 °C), du rapport entre le débit de la vapeur d'eau et celui des déchets (entre 0 et 1) et de la nature du déchet (bois, boue de STEP, digestat de boue de STEP et mélange boue de STEP/CSR) sur :

- La composition du gaz de synthèse (syngas) et sa teneur en micropolluants.
- Les taux de production de char et de syngas.

Les résultats théoriques sont confrontés aux résultats expérimentaux présentés dans les chapitres précédents et ceux disponibles dans la littérature.

Les données nécessaires pour réaliser ce travail sont issues de la littérature, des connaissances disponibles au LGC et des résultats d'une étude de caractérisation des déchets présentés dans le chapitre 3.

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont été réalisés avec le logiciel HSC Chemistry 5.1®, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs (code GEMINI).

Le logiciel prend en compte la possibilité de la coexistence de plusieurs phases. Dans notre cas, les phases considérées sont la phase gazeuse, composée de gaz condensables et incondensables, et la phase solide.

Les simulations sont réalisées en suivant le protocole ci-dessous :

- Choix des éléments présents dans le système et indication des quantités molaires initiales. Le choix des éléments à prendre en compte est réalisé grâce aux résultats de l'analyse élémentaire de chaque déchet. Par ailleurs, pour chaque simulation, une masse totale de déchets humides de 1000 kg est considérée ;
- Détermination des espèces les plus stables. L'équilibre thermodynamique a été simulé en considérant une liste exhaustive d'espèces gazeuses et solides qu'il est possible d'obtenir par combinaison des éléments sélectionnés. Cette liste se compose de plus de 1000 espèces ;
- Exploitation des résultats. Elle consiste à étudier l'effet de la température, de la nature du déchet et de la quantité de vapeur d'eau introduite, sur les critères suivants : les taux de production du syngas, de conversion de carbone en syngas (taux de gazéification) et de carbone solide converti en char, la quantité de vapeur d'eau dans le gaz produit, la composition du gaz de synthèse et la quantité de micropolluants formés dans le gaz. Des centaines de micropolluants gazeux peuvent être formés à l'équilibre thermodynamique. Dans ce travail, des micropolluants dits

d'intérêt sont sélectionnés. Ceux-ci correspondent aux espèces majoritairement présentes dans le gaz ainsi qu'à celles classiquement rapportées dans la littérature traitant de la valorisation du gaz de synthèse : H_2S , NH_3 , COS , HCN , HCl , KCl , $NaCl$, Na_2Cl_2 et K_2CrO_4 .

Étant donné les conditions opératoires des gazéificateurs qui limitent les temps de séjour du produit gazeux et des particules réactives (déchets solides, char) et compte tenu de la cinétique des réactions chimiques, les produits gazeux obtenus sont certainement différents de ceux que nous obtenons en laissant se poursuivre les réactions jusqu'à l'état d'équilibre.

Malgré ces limitations, l'approche thermodynamique permet de :

- Mieux cerner certains paramètres importants dans les réactions de conversion thermochimique des déchets solides (la pyrolyse et la vapogazéification),
- Fournir une indication sur la tendance des éléments traces à se vaporiser ou à se condenser,
- Prédire les formes chimiques stables des divers éléments en fonction des conditions (T, P, composition).

Les résultats de cette étude sont présentés en détail en annexe 3. Dans cette section nous nous sommes limités à reproduire les principales conclusions tirées de cette étude :

La comparaison entre les résultats de la pyrolyse de différents déchets (bois de hêtre, boues de STEP, digestats de boues de STEP et un mélange 90 % de boues STEP et 10 % de CSR) a montré que :

- Quelle que soit la nature du déchet, l'évolution du taux de production de syngas, du taux de gazéification du carbone, et de la quantité de vapeur d'eau dans le gaz, en fonction de la température, suit toujours la même tendance ;
- La quantité de H_2 et de CH_4 formés par pyrolyse de boues de STEP ou d'un mélange boues de STEP/CSR est plus importante que celle obtenue lors de la pyrolyse de bois de hêtre. En revanche, la quantité en espèces oxygénées formées, telles que CO , CO_2 et H_2O , est plus importante lorsque le bois de hêtre est utilisé. Ces résultats sont attribués à un plus grand rapport H/O dans la composition élémentaire de ces déchets, en comparaison avec celui du bois de hêtre;
- La totalité du soufre introduit dans le système réactionnel se retrouve dans le gaz formé sous forme de H_2S et de COS . La quantité molaire de H_2S reste sensiblement la même entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne la concentration et la quantité molaire en COS , elles augmentent sensiblement avec la température ;
- La quasi-totalité de l'azote introduit dans le système réactionnel est sous forme de N_2 dans le gaz produit. Une très faible proportion est néanmoins convertie en NH_3 et HCN . En outre, la concentration et la quantité molaire en NH_3 diminuent avec l'augmentation de la température, alors que celles en HCN augmentent significativement.

La comparaison entre les résultats de simulation et ceux obtenus lors de la pyrolyse de digestats de boues de STEP a montré que :

- L'équilibre thermodynamique surestime les fractions molaires de H_2 et de CO et sous-estime celles de CO_2 , de CH_4 et des hydrocarbures. Ces résultats proviennent probablement des réactions de craquage et de vaporeformage des hydrocarbures lourds et légers, dont les taux d'avancement sont largement surestimés à l'équilibre thermodynamique ;
- La quantité de $CO + CO_2$ produite expérimentalement est proche de celle à l'équilibre thermodynamique ;
- Le taux de production de gaz de synthèse est maximisé à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux à l'équilibre thermodynamique diminue lorsque la température augmente.

L'étude menée sur l'effet du taux de vapeur (exprimé par la masse de vapeur d'eau introduite par kilogramme de déchet sec et compris entre 0 et 1) en utilisant les boues de STEP comme déchet a montré qu'une augmentation de ce paramètre favorise la production de CO_2 et de H_2 et défavorise la production des hydrocarbures (CH_4). En ce qui concerne le CO , sa formation est tout d'abord favorisée pour les taux de vapeur inférieurs à 0,5 et défavorisée au-delà de cette valeur. Ces résultats ont été expliqués par la compétition entre la réaction de gazéification du char et celle de water-gas shift. Concernant les micropolluants gazeux, les résultats théoriques ont montré que :

- Une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle conduit à une plus grande production de HCl et NH_3 ;
- La quantité de H_2S formée diminue tout d'abord pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5, puis augmente. Une tendance inverse a été observée pour la quantité de COS . En effet, une augmentation a été observée pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5 puis une diminution à des taux de vapeur plus élevés.

5.2. Partie 2: Modélisation de la pyrogazéification des intrants en lit fluidisé

Dans cette partie, l'objectif est de modéliser les résultats de vapogazéification des boues de STEP (résultats du chapitre 4) déterminés expérimentalement en lit fluidisé dense.

Tout d'abord, à partir des résultats expérimentaux relatifs à la pyrolyse des boues de STEP en lit fluidisé de sable, un schéma réactionnel a été établi pour la décomposition thermique des boues de STEP entre 700 et 890 °C.

Ensuite, à partir des lois de pyrolyse et des résultats expérimentaux concernant la vapogazéification des boues de STEP, les différents taux d'avancement, correspondant aux principales réactions mises en jeu (vapogazéification du char et du coke, water-gas shift et vaporeformage des goudrons), ont été identifiés.

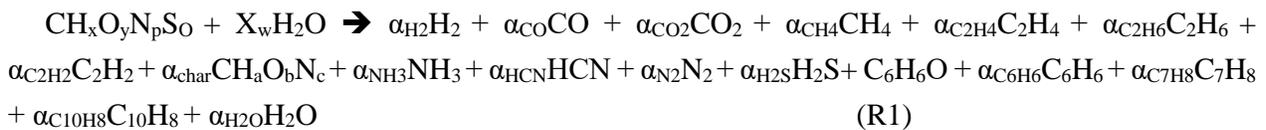
5.2.1. Proposition d'un schéma réactionnel pour la pyrolyse des intrants en lit fluidisé entre 700 et 890 °C

Compte-tenu des cinétiques des réactions (quelques secondes pour la pyrolyse et plusieurs dizaines de minutes pour les réactions de gazéification), il a été considéré que la pyrolyse est instantanée et que les autres réactions, qui se produisent en phase solide et en phase gazeuse, s'effectuent à partir des produits de la pyrolyse. Par ailleurs, en tenant compte des hautes températures pour lesquelles se déroule la conversion thermochimique des intrants ($T > 700$ °C), la réaction de pyrolyse est considérée comme totale. En conséquence, la partie organique de l'intrant est supposée entièrement transformée, au cours de la pyrolyse, en un mélange gazeux (incondensables, eau, goudrons et micropolluants azotés et soufrés) et en char.

L'analyse chimique des intrants (boues de STEP et déchets verts) a montré que la matière organique est constituée essentiellement de carbone, d'hydrogène et de l'oxygène et, dans une moindre mesure, d'azote et de soufre. Ainsi, dans le modèle, les intrants ont été représentés par les formules chimiques de type $CH_xO_yN_zS_p$. A titre d'exemple, la partie organique des boues de STEP est représentée par la formule chimique suivante : $CH_{1,67}O_{0,32}N_{0,08}S_{0,008}$ (résultats du chapitre 3).

5.2.1.1. Données et hypothèses

Par manque de données cinétiques concernant la réaction de pyrolyse, nous avons choisi de la représenter par un modèle semi-empirique, basé sur les résultats expérimentaux relevés du chapitre 4 et en considérant le schéma réactionnel suivant :



Dans ce schéma, l'humidité résiduelle de l'intrant (< 10 % massique) a été prise en compte pour pouvoir identifier les constantes stœchiométriques à partir des données expérimentales. Ces données sont :

- La formule chimique du déchet sec obtenue par les analyses chimique CHNS.
- La formule chimique du char, $CH_aO_bN_c$ est considérée comme celle déterminée à 850 °C (boues : $CH_{0,06}N_{0,005}$)
- Les taux de production molaire des gaz incondensables exprimés en mol de gaz sec/ (mole d'intrant daf, B) est calculé comme suit :

$$n^\circ = P_G \cdot M_B / 0,0224$$

Où, M_B est la masse molaire de l'intrant (kg/kmol d'intrant daf, B), n° , le taux de production molaire des gaz incondensables ;

- le taux de production de char exprimé en mol / (mole d'intrant daf, B) ;
- les fractions molaires des gaz incondensables (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6).
- Les goudrons sont des mélanges constitués de benzène (C_6H_6), des goudrons de classe 3 (toluène, xylène, éthylbenzène), des HAP (classe 4 et classe 5 : naphthalène, biphenyle, fluorène...) et des hétérocycliques (classe 2 : phénol, pyridine, benzofurane, pyrrole...). Pour simplifier, les goudrons de classe 3 sont assimilés au toluène (C_7H_8), les HAP au naphthalène ($C_{10}H_8$) et les hétérocycliques au phénol (C_6H_6O). La répartition de ces différentes espèces dans le mélange est fixée à partir des résultats expérimentaux (chapitre 4) et des données bibliographiques [118]. La Figure 5.1 illustre l'effet de la température entre 700 et 900 °C sur la répartition des goudrons. A partir de cette figure, des lois de tendance ont été proposées et intégrées dans le modèle. Ainsi, la fraction molaire du goudron i est reliée à la quantité molaire totale des goudrons produits pour une mole d'intrant par la relation suivante :

$$x_i = \frac{\alpha_i}{\alpha} \quad (1)$$

Où, α est la quantité molaire totale des goudrons produits pour une mole d'intrant. Elle est exprimée par :

$$\alpha = \alpha_{C_6H_6O} + \alpha_{C_6H_6} + \alpha_{C_7H_8} + \alpha_{C_{10}H_8} \quad (2)$$

- Le soufre contenu dans les déchets se transforme intégralement en gaz incondensables soufrés. En effet, les résultats de caractérisation des goudrons et du char ont montré l'absence des composés soufrés. Par ailleurs, l'étude menée par Liu et al. [75] a montré que, lors de la pyrolyse des boues entre 700 et 900 °C, le H_2S est le composé soufré gazeux majoritaire. Le H_2S a donc été choisi comme unique composé soufré généré lors de la pyrolyse.

- L'azote contenu dans les intrants se transforme sous forme de NH_3 , HCN et N_2 (composés azotés majoritaires dans le syngas [40,74]) et sous forme de traces dans le char. Cette hypothèse ne prend pas en compte les composés aromatiques azotés. Or, les résultats expérimentaux ont montré la présence d'une quantité non négligeable de goudrons azotés. Les lois de pyrolyse élaborées vont donc surestimer les teneurs en micropolluants azotés.

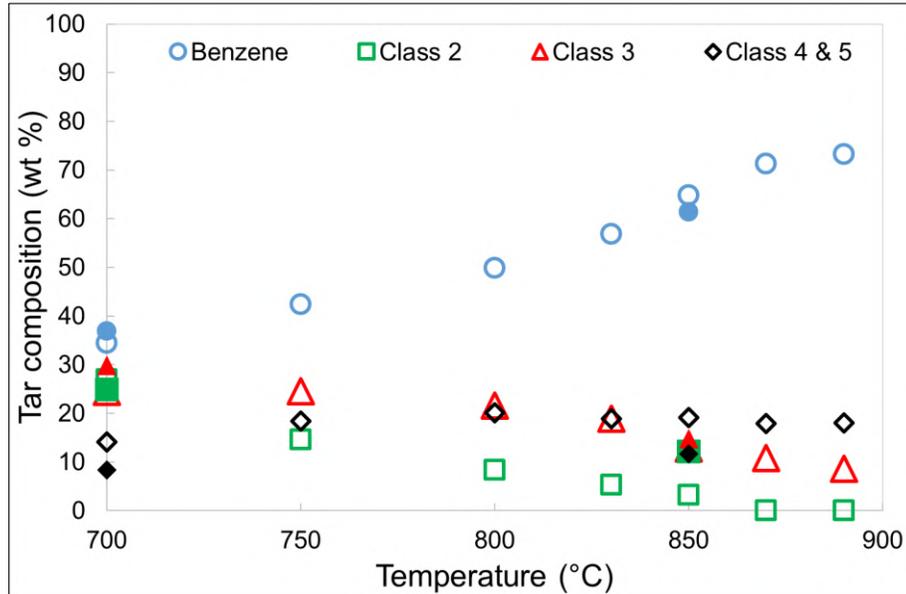


Figure 5.1 : Composition massique des goudrons produits lors de la pyrolyse entre 700 et 890 °C. Tendances obtenues à partir de la littérature (points non remplis) et des résultats expérimentaux (points remplis) de cette étude.

5.2.1.2. Détermination des coefficients stœchiométriques

Ayant considéré ces hypothèses, les coefficients stœchiométriques des incondensables, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et C_2H_4 , ont été évalués directement en se basant sur les taux de production molaire de ces constituants, exprimés en mole / (mole d'intrant daf, B) :

$$\alpha_i = P_i \cdot M_B / 0,0224$$

Le calcul des autres coefficients stœchiométriques est effectué par les bilans de conservation (élémentaires) suivants :

-Bilan sur le carbone :

$$1 = \alpha_{\text{CO}} + \alpha_{\text{CO}_2} + \alpha_{\text{CH}_4} + 2\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2\alpha_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2} + \alpha_{\text{char}} + \alpha_{\text{HCN}} + 6\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + 6\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} + 7\alpha_{\text{C}_7\text{H}_8} + 10\alpha_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \quad (3)$$

-Bilan sur l'hydrogène :

$$x + 2X_w = 2\alpha_{\text{H}_2} + \alpha_{\text{CO}} + \alpha_{\text{CO}_2} + 4\alpha_{\text{CH}_4} + 4\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4} + 6\alpha_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2} + \alpha_{\text{char}} + 3\alpha_{\text{NH}_3} + \alpha_{\text{HCN}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{S}} + 6\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + 6\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} + 8\alpha_{\text{C}_7\text{H}_8} + 8\alpha_{\text{C}_{10}\text{H}_8} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

-Bilan sur l'oxygène :

$$y + X_w = \alpha_{CO} + 2\alpha_{CO_2} + \alpha_{C_6H_6O} + \alpha_{H_2O} + b\alpha_{char} \quad (5)$$

-Bilan sur l'azote :

$$P = c\alpha_{char} + \alpha_{NH_3} + \alpha_{HCN} + 2\alpha_{N_2} \quad (6)$$

-Bilan sur le soufre :

$$O = \alpha_{H_2S} \quad (7)$$

Le coefficient stœchiométrique de vapeur d'eau est obtenu par la combinaison des équations (3) et (5):

$$\alpha_{H_2O} = (x + 2X_w - (2\alpha_{H_2} + \alpha_{CO} + \alpha_{CO_2} + 4\alpha_{CH_4} + 4\alpha_{C_2H_4} + 6\alpha_{C_2H_6} + 2\alpha_{C_2H_2} + a\alpha_{char} + 3\alpha_{NH_3} + \alpha_{HCN} + 2\alpha_{H_2S} + 6\alpha_{C_6H_6O} + 6\alpha_{C_6H_6} + 8\alpha_{C_7H_8} + 8\alpha_{C_{10}H_8})/2 = (y + X_w - (\alpha_{CO} + 2\alpha_{CO_2} + \alpha_{C_6H_6O} + b\alpha_{char})) \quad (8)$$

Tableau 5.1 : Les coefficients stœchiométriques des produits "incondensables gazeux et solides" de pyrolyse des boues de STEP aérobies entre 700 et 890 °C pour un lit fluidisé de sable.

Température (°C)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	Char
700	0,0467	0,0470	0,0281	0,0275	0,0281	0,0030	0,0002	0,2600
750	0,1170	0,1008	0,0676	0,0657	0,0613	0,0000	0,0007	0,2200
800	0,1196	0,1034	0,0570	0,0924	0,0700	0,0013	0,0011	0,2000
830	0,1423	0,1280	0,0523	0,0701	0,0648	0,0024	0,0018	0,2000
850	0,1592	0,1388	0,0599	0,0978	0,0720	0,0028	0,0011	0,2000
870	0,2135	0,1763	0,0687	0,1211	0,0806	0,0038	0,0014	0,2000
890	0,2746	0,2235	0,0508	0,1299	0,0693	0,0038	0,0007	0,2000

Tableau 5.2 : Les coefficients stœchiométriques des produits "condensables et micropolluants gazeux" de pyrolyse des boues de STEP aérobies entre 700 et 890 °C pour un lit fluidisé de sable

Température (°C)	NH ₃	HCN	N ₂	H ₂ S	Phénol	Benzène	Toluène	Naphtalène	H ₂ O (pyro+humidité)	H ₂ O (pyro)
700	0,0787	0,0000	0,0000	0,0080	0,0225	0,0346	0,0208	0,0087	0,2995	0,1944
750	0,0789	0,0000	0,0000	0,0080	0,0087	0,0306	0,0150	0,0081	0,1803	0,0752
800	0,0774	0,0000	0,0008	0,0080	0,0046	0,0327	0,0120	0,0080	0,2032	0,0979
830	0,0750	0,0022	0,0009	0,0080	0,0031	0,0391	0,0110	0,0079	0,1893	0,0842
850	0,0536	0,0149	0,0052	0,0080	0,0015	0,0365	0,0061	0,0066	0,1651	0,0599
870	0,0376	0,0256	0,0079	0,0080	0,0000	0,0281	0,0036	0,0043	0,1113	0,0062
890	0,0129	0,0435	0,0113	0,0080	0,0000	0,0250	0,0025	0,0037	0,1000	-0,0051

En se basant sur les données expérimentales et en résolvant ce système d'équations, ont été calculés les coefficients stœchiométriques de la réaction (R1) pour les différentes températures de la pyrolyse. Les résultats ainsi obtenus pour la pyrolyse des boues de STEP sont consignés dans le Tableau 5.1 et dans le Tableau 5.2.

Elles montrent que l'évolution des lois de pyrolyse en fonction de la température respecte les tendances retrouvées expérimentalement.

Dans le but de calculer la quantité d'eau pyrolytique, nous avons soustrait l'humidité de l'intrant du coefficient stœchiométrique de la vapeur d'eau ($\alpha_{H_2O_p} = \alpha_{H_2O} - X_w$). Ces résultats, présentés dans le Tableau 5.2, montrent qu'une augmentation de la température conduit à une diminution de la quantité d'eau pyrolytique. Elle devient même négative pour des températures supérieures à 890 °C. Ceci est attribué aux réactions endothermiques de vapogazéification du char et de vaporeformage/craquage des goudrons qui sont favorisées par l'accroissement de la température.

5.2.1.3. Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats bibliographiques

À partir du modèle, ont été calculés les taux massiques de production des goudrons et de l'eau pyrolytique pour les différentes températures entre 700 et 890 °C. Les prédictions du modèle sont confrontées avec quelques résultats disponibles dans la bibliographie (Figure 5.2). Cette figure montre que le modèle retenu permet de décrire correctement les tendances observées expérimentalement.

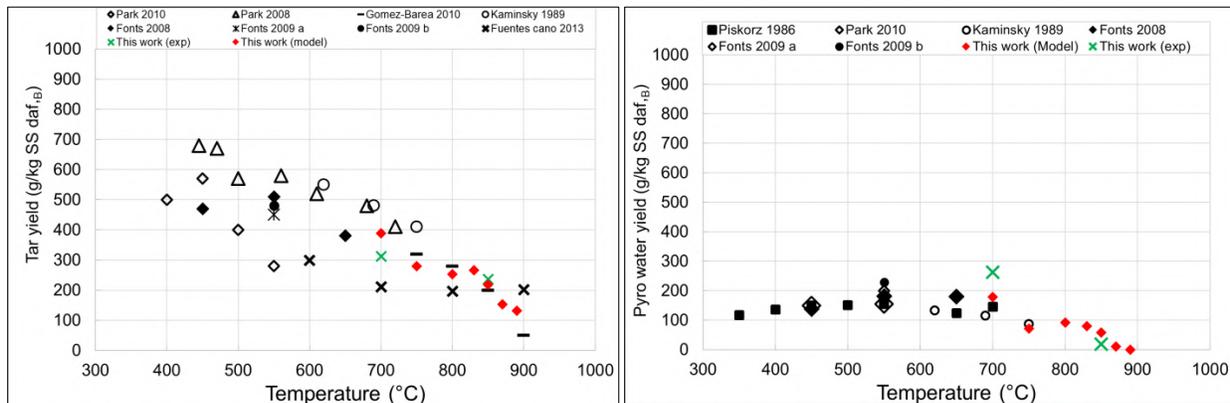


Figure 5.2: Taux de production de goudrons et d'eau produits lors de la pyrolyse des boues de STEP: Comparaison entre les résultats du modèle, les résultats expérimentaux et ceux de la littérature.

Dans le but de mieux comprendre la distribution de l'azote dans les composés azotés gazeux et dans le char, ont été définies les grandeurs suivantes :

$$\text{Taux de répartition de l'azote en } NH_3 : \tau_{NH_3} = \alpha_{NH_3}/P$$

$$\text{Taux de répartition de l'azote en } N_2 : \tau_{N_2} = 2\alpha_{N_2}/P$$

$$\text{Taux de répartition de l'azote en } HCN : \tau_{HCN} = \alpha_{HCN}/P$$

Taux de répartition de l'azote en char : $\tau_{\text{char}} = c\alpha_{\text{char}}/P$

L'évolution de ces grandeurs, calculée par le modèle, en fonction de la température est présentée sur la Figure 5.3.

Elle montre que la quantité d'azote convertie en char reste faible et ce quelle que soit la température. La quasi-totalité de l'azote contenu dans l'intrant se trouve sous forme de NH_3 ($\tau_{\text{NH}_3} \sim 1$) pour des températures inférieures à 830 °C. Au-delà de cette valeur, on observe une chute brutale de τ_{NH_3} et une augmentation des taux de répartition de HCN et de N_2 . Notons que ces résultats sont en accord avec les prédictions du modèle d'équilibre thermodynamique d'une part et, avec ceux présentés dans la littérature [2-3], d'autre part. En effet les prédictions du modèle de pyrolyse sont en accord avec les résultats expérimentaux de Abelha et al. [74] et Tian et al. [40] portant sur l'effet de la température sur l'émission des composés azotés issus de la pyrolyse des boues de STEP en lit fluidisé.

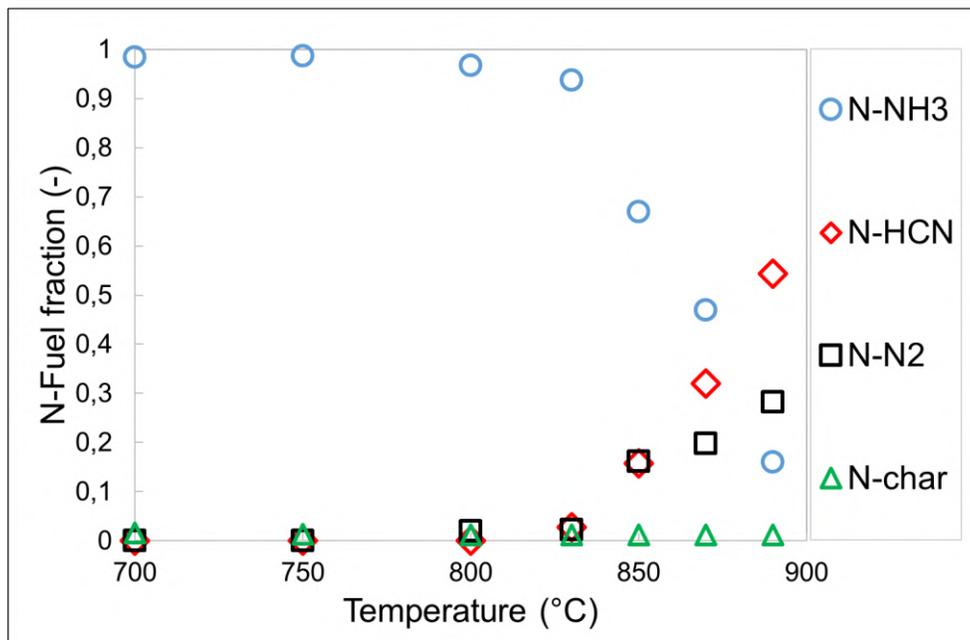


Figure 5.3 : Résultats du modèle sur la répartition de l'azote en espèces azotées lors de la pyrolyse des boues de STEP entre 700 et 890 °C.

Leurs résultats ont montré que l'ammoniac est le composé azoté majoritaire pour des températures inférieures à 800 °C. Au-delà de cette température, la décomposition de NH_3 , fortement catalysée par la présence de fer et de calcium, présents dans les cendres, conduit à la formation de diazote d'une part et, à la génération de HCN d'autre part. Le HCN devient le gaz azoté majoritaire à hautes températures (> 800 °C).

5.2.2. Modélisation de la vapogazéification des boues de STEP en lit fluidisé entre 800 et 890 °C

5.2.2.1. Réactions entre la vapeur d'eau et les produits de la pyrolyse (vapogazéification du char, vaporeformage des goudrons et water-gas shift)

Les produits formés lors de la pyrolyse, en présence de la vapeur d'eau introduite pour assurer la fluidisation et celle générée lors du séchage de la biomasse, subissent des transformations complexes mettant en jeu des réactions en phase hétérogène (gaz/solide) et en phase homogène (gaz/gaz).

En se basant sur les conclusions de l'étude expérimentale, présentée dans le chapitre 4, nous n'avons retenu que les réactions suivantes :

Vapogazéification du char

Le char produit lors de la pyrolyse (R1) à des températures supérieures à 700 °C est constitué essentiellement du carbone (plus de 98 % massique). Il réagit avec la vapeur d'eau, selon la réaction (R2), afin de produire du CO et du H₂. D'après les résultats de l'étude cinétique présentée dans le chapitre 3, cette réaction est beaucoup plus lente que la pyrolyse. La vitesse de cette réaction dépend de la température et de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le réacteur.



Vaporeformage des goudrons

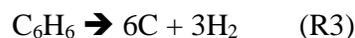
D'après les résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie, le vaporeformage des goudrons est catalysé par le char issu de la pyrolyse selon le mécanisme proposé par Fuentes-Cano et al. [127] :

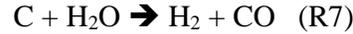
- Tout d'abord, les goudrons s'adsorbent sur les sites actifs présents à la surface du char et subissent une réaction de polymérisation pour former le coke et les composés gazeux (R3, R4, R5 et R6).;

- Ensuite, le coke formé, considéré comme carbone pur, va réagir avec la vapeur d'eau selon une réaction de vaporeformage du coke (R7) ;

- Enfin, le char réagit avec la vapeur d'eau selon la réaction de vapogazéification du carbone (R2). Les travaux de Morin et al. [129] ont montré que la cokéfaction réduit d'une manière significative la réactivité du char vis-à-vis de la vapeur d'eau.

Ainsi, l'activité catalytique du char vis-à-vis de la conversion des goudrons dépend de la compétition entre la vitesse de dépôt de coke et celle du vaporeformage de ce dernier.





Water-Gas Shift

La réaction de Water-Gas Shift (R8) est une réaction réversible et faiblement exothermique qui est favorisée à basse température [134]. Comme démontrée dans le chapitre 4 et dans les travaux bibliographiques [130,135], cette réaction est catalysée par les particules d'olivine riches en fer.



Il existe différentes corrélations bibliographiques permettant d'évaluer la limite de cette réaction sur le plan thermodynamique. A titre d'exemple, Liu et al. (2003) ont proposé une corrélation qui estime la constante K_e à l'équilibre thermodynamique de la réaction de water-gas shift. Cette constante, dépendant essentiellement de la température, est représentée ci-dessous :

$$K_e = 0.0265 \cdot e^{\left(\frac{3958,5}{T}\right)}$$

5.2.2.2. Présentation des équations du modèle

Bilan sur C:

Dans notre réacteur, la décharge du char ne peut se faire que par élutriation. Les résultats expérimentaux ont montré que moins de 2 % du carbone introduit dans le réacteur est élutrié. En négligeant, le débit de décharge, l'équation du bilan se résume sous la forme :

$$\dot{N}_{Char}^{pyro} - R_{SG} \cdot V_{char}^G + R_{fK} - \frac{dN_c}{dt} = 0 \quad (9)$$

Où, R_{SG} désigne la vitesse moyenne de la consommation du carbone (char et coke), exprimée en $\text{mol.s}^{-1}/(\text{m}^3 \text{ char})$,

R_{fK} , la vitesse de formation de coke,

V_{char}^G , le volume du char et du coke présent à chaque instant dans le gazéifieur,

\dot{N} , le débit molaire (mol.s^{-1}),

\dot{N}_{Char}^{pyro} , le flux molaire de char produit lors de la pyrolyse (mol/s),

N_c , nombre de mol de carbone dans le réacteur au temps t.

La présence d'un régime quasi permanent, observée lors des différents essais réalisés, nous permet de supposer que le terme $\frac{dN_c}{dt}$ reste constant au cours de l'opération.

Bilan sur H₂ :

$$\dot{N}_{H_2}^{pyro} - \dot{N}_{H_2}^{S,G} + R_{SG} \cdot V_{char}^G + R_{WGS} + 3R_{TC}^{C_6H_6} + 2R_{TC}^{C_7H_8} + 4R_{TC}^{C_{10}H_8} + 3R_{TC}^{C_6H_6O} = 0 \quad (10)$$

Où, R_{WGS} représente la vitesse de la réaction de WGS, exprimée en mol/s,

$\dot{N}_i^{S,G}$, le flux molaire du constituant i en sortie du gazéifieur (mol/s),

R_{TC}^i , la vitesse de la cokéfaction de goudron i sur le char, exprimée en mol/s.

Bilan sur CO :

$$\dot{N}_{CO}^{pyro} - \dot{N}_{CO}^{S,G} + R_{SG} \cdot V_{char}^G - R_{WGS} + R_{TC}^{C_6H_6O} = 0 \quad (11)$$

Bilan sur CO₂ :

$$\dot{N}_{CO_2}^{pyro} - R_{SG} \cdot V_{char}^G - \dot{N}_{CO_2}^{S,G} + R_{WGS} = 0 \quad (12)$$

Bilan sur CH₄ :

$$\dot{N}_{CH_4}^{pyro} - \dot{N}_{CH_4}^{S,G} + R_{TC}^{C_7H_8} = 0 \quad (13)$$

Bilan sur C₂H₄ :

$$\dot{N}_{C_2H_4}^{pyro} - \dot{N}_{C_2H_4}^{S,G} = 0 \quad (14)$$

Bilan sur C₆H₆ :

$$\dot{N}_{C_6H_6}^{pyro} - \dot{N}_{C_6H_6}^{S,G} - R_{TC}^{C_6H_6} = 0 \quad (15)$$

Bilan sur C₇H₈ :

$$\dot{N}_{C_7H_8}^{pyro} - \dot{N}_{C_7H_8}^{S,G} - R_{TC}^{C_7H_8} = 0 \quad (16)$$

Bilan sur C₁₀H₈ :

$$\dot{N}_{C_{10}H_8}^{pyro} - \dot{N}_{C_{10}H_8}^{S,G} - R_{TC}^{C_{10}H_8} = 0 \quad (17)$$

Bilan sur C₆H₆O :

$$\dot{N}_{C_6H_6O}^{pyro} - \dot{N}_{C_6H_6O}^{S,G} - R_{TC}^{C_6H_6O} = 0 \quad (18)$$

Bilan sur H₂O :

$$\dot{N}_{H_2O}^{pyro} - \dot{N}_{H_2O}^{S,G} - R_{SG} \cdot V_{char}^G - R_{WGS} = 0 \quad (19)$$

L'intégration de ces équations nécessite des renseignements cinétiques sur les réactions retenues.

Concernant, la cinétique de vapogazéification du char, la plupart des lois cinétiques ont été obtenues d'une manière découplée sur le char vierge et dans une atmosphère réactionnelle dépourvue de goudrons. Ces lois surestiment la vitesse de transformation.

La cinétique de Water-Gas Shift, en dehors de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la température, dépend fortement de la nature du catalyseur employé. A notre connaissance, la cinétique de WGS en présence de l'olivine n'a pas fait l'objet d'études systématiques dans la littérature.

La cinétique de reformage des goudrons est complexe et il n'existe pas de lois pouvant décrire les phénomènes observés lors de la gazéification.

Devant ces difficultés, nous avons décidé d'exprimer les vitesses de transformation en termes des taux de conversion et d'identifier leurs valeurs à partir des résultats expérimentaux.

- Pour la vapogazéification du char cokéfié, en considérant que le taux de conversion du coke est identique à celui du char, le débit de consommation du carbone dans le réacteur peut être exprimé par :

$$R_{SG} \cdot V_{char}^G = X_{SG} \cdot \dot{N}_{Char}^{pyro} \quad (20)$$

où, X_{SG} représente le taux de conversion du char cokéfié en produits gazeux.

Pour la Water-Gas Shift, la vitesse de réaction est exprimée par :

$$R_{WGS} = X_{WGS} \cdot (\dot{N}_{CO}^{pyro} + R_{TC}^{C_6H_6O} + R_{SG} \cdot V_{char}^G) \quad (21)$$

Pour le vaporeformage des goudrons, la vitesse de cokéfaction est exprimée par :

$$R_{TC}^{C_6H_6} = X_{TC} \cdot \dot{N}_{C_6H_6}^{pyro} \quad (22)$$

$$R_{TC}^{C_7H_8} = X_{TC} \cdot \dot{N}_{C_7H_8}^{pyro} \quad (23)$$

$$R_{TC}^{C_{10}H_8} = X_{TC} \cdot \dot{N}_{C_{10}H_8}^{pyro} \quad (24)$$

$$R_{TC}^{C_6H_6O} = X_{TC} \cdot \dot{N}_{C_6H_6O}^{pyro} \quad (25)$$

Notons que le taux de conversion X_{TC} est identique pour tous les goudrons pris en compte dans le modèle (benzène, toluène, naphthalène et phénol). Cette hypothèse est confortée par les résultats expérimentaux qui montrent que la vapogazéification des intrants permet de diminuer la quantité totale des goudrons par rapport à la pyrolyse sans modifier leur répartition (composition).

La vitesse de formation du coke est liée aux vitesses de cokéfaction par la relation :

$$R_{fK} = (6R_{TC}^{C_6H_6} + 6R_{TC}^{C_7H_8} + 10R_{TC}^{C_{10}H_8} + 5R_{TC}^{C_6H_6O}) = X_{TC} (6\dot{N}_{C_6H_6}^{pyro} + 6\dot{N}_{C_7H_8}^{pyro} + 10\dot{N}_{C_{10}H_8}^{pyro} + 5\dot{N}_{C_6H_6O}^{pyro}) \quad (26)$$

5.2.2.3. Résolution des équations du modèle

La résolution des équations du modèle nécessite une estimation au préalable des taux de conversion des réactions de vapogazéification du char cokéfié, X_{SG} , de cokéfaction des goudrons, X_{TC} , et de water-gas shift, X_{WGS} . Ainsi, pour chaque expérience, ces grandeurs ont été calculées en minimisant les écarts entre les valeurs calculées et celles obtenues expérimentalement correspondant aux critères de performances suivants :

- Le taux de production de syngas, P_G ;
- Le rapport H_2/CO du syngas ;
- Le taux de conversion de carbone en goudron de X_{cT} .

5.2.2.4. Présentation et discussion des résultats

Effet du rapport H_2O /intrant

A partir des résultats expérimentaux concernant l'influence du rapport H_2O /intrant, entre 0,8 et 6,7, sur la gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine à 850 °C, ont été identifiés les valeurs des taux de conversion, X_{SG} , X_{TC} et X_{WGS} , pour les essais réalisés. Afin de pouvoir comparer l'avancement de la réaction de WGS par rapport à celui correspondant à l'équilibre thermodynamique, ce paramètre est aussi exprimé en pourcentage par rapport à l'avancement à l'équilibre ($100 \cdot X_{WGS}/X_{WGS}^e$).

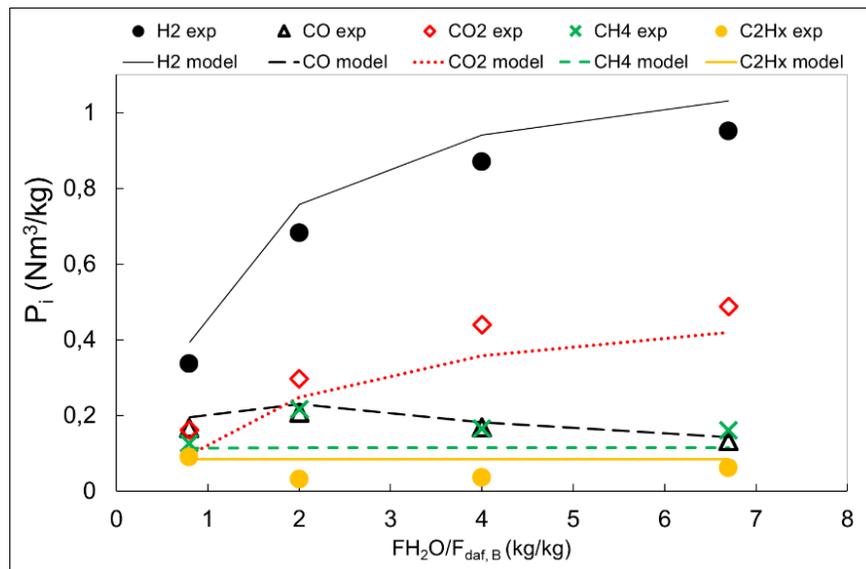


Figure 5.4 : Effet du rapport H_2O /intrant sur l'évolution des taux de production des composés gazeux incondensables : Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.

Tableau 5.3 : Résultats du modèle : Effet du rapport massique H₂O/intrant (gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine ; T = 850 °C)

Nature du média	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
Température (°C)	850	850	850	850
F _{H2O} /F _{daf,B} (kg/kg)	0,80	2,00	4,00	6,70
P _{H2} (Nm ³ /kg)	0,394	0,758	0,940	1,030
P _{CO} (Nm ³ /kg)	0,194	0,230	0,181	0,143
P _{CO2} (Nm ³ /kg)	0,095	0,248	0,358	0,419
P _{CH4} (Nm ³ /kg)	0,113	0,114	0,115	0,115
P _{C2Hx} (Nm ³ /kg)	0,084	0,084	0,084	0,084
H ₂ /CO (-)	2,02	3,29	5,18	7,20
P _G (Nm ³ /kg)	0,881	1,434	1,678	1,792
X _{cG} (-)	0,570	0,740	0,796	0,817
X _{cC} (-)	0,371	0,250	0,216	0,204
X _{cT} (-)	0,099	0,050	0,028	0,019
Taux de conversion des goudrons (%)	71	85	92	94
Taux de conversion WGS (%)	13	44	62	71
Rapport entre le taux de conversion de WGS estimé et le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique (%)	24	70	82	85
Taux de gazéification du char + coke (%)	14	48	57	60
Taux de goudrons (g/kg)	64	32	18	12

L'observation des résultats, présentés dans la Figure 5.4 et dans le Tableau 5.3, montre que le modèle représente d'une manière satisfaisante les données expérimentales. Les écarts observés sur la Figure 5.4 peuvent être attribués aux mécanismes plus complexes de reformage des goudrons qui ne sont pas pris en compte dans ce travail. Par ailleurs, les résultats de l'identification paramétrique, présentés dans le Tableau 5.3, mènent aux constatations suivantes :

- Les taux de conversion de vapogazéification du char, X_{SG} , de water-gas shift, X_{WGS} , et de conversion des goudrons, X_{TC} , augmentent respectivement de 14 à 60 %, de 13 à 71 % et de 71 à 94 % lorsque le rapport H₂O/intrant passe de 0,8 à 6,7. Ces tendances confirment de nouveau, que la hausse de la pression partielle de la vapeur d'eau favorise les réactions de water-gas shift et de gazéification du char et du coke. Cette dernière, en régénérant les sites actifs présents à la surface du char et de l'olivine, favorise la réaction de reformage des goudrons et celle de water-gas shift.
- L'effet du rapport H₂O/intrant est très prononcé pour des valeurs inférieures ou égales à 2. Cet effet est moins accentué pour des valeurs supérieures à 4.

- Pour un rapport H₂O/intrant = 2 kg/kg l'avancement de la réaction de water-gas shift est de 70 % de sa valeur à l'équilibre.
- Le taux de production des goudrons diminue fortement de 64 à 18 (g/kg daf, B) lorsque le rapport H₂O/intrant passe de 0,8 à 4. Au-delà de cette dernière, une très faible diminution de 18 à 12 (g/kg daf, B) est observée.

Effet de la température de gazéification

A partir des résultats expérimentaux obtenus lors de la gazéification des boues de STEP à trois températures, 800, 850 et 890 °C et pour un rapport H₂O/intrant égal à 0,8 kg/kg, ont été identifiés les taux de conversion, X_{SG} , X_{TC} et X_{WGS} . Les résultats de modélisation sont présentés dans la Figure 5.5 et dans le Tableau 5.4. Ils montrent que :

- Les prédictions du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.
- Une élévation de la température de 800 à 890 °C conduit à une augmentation des taux de conversion de vapogazéification du char et du coke de 2 à 37 % et de reformage des goudrons de 50 à 76 % ainsi qu'à une forte diminution du taux de goudrons de 128 à 32 (g/kg daf, B).
- Une légère diminution du taux de conversion de la réaction water-gas shift de 16 à 11 % avec l'accroissement de la température de 800 à 890 °C. Cette tendance est attribuée à la nature exothermique de cette réaction. En effet, sur le plan thermodynamique, elle est défavorisée avec l'augmentation de la température.

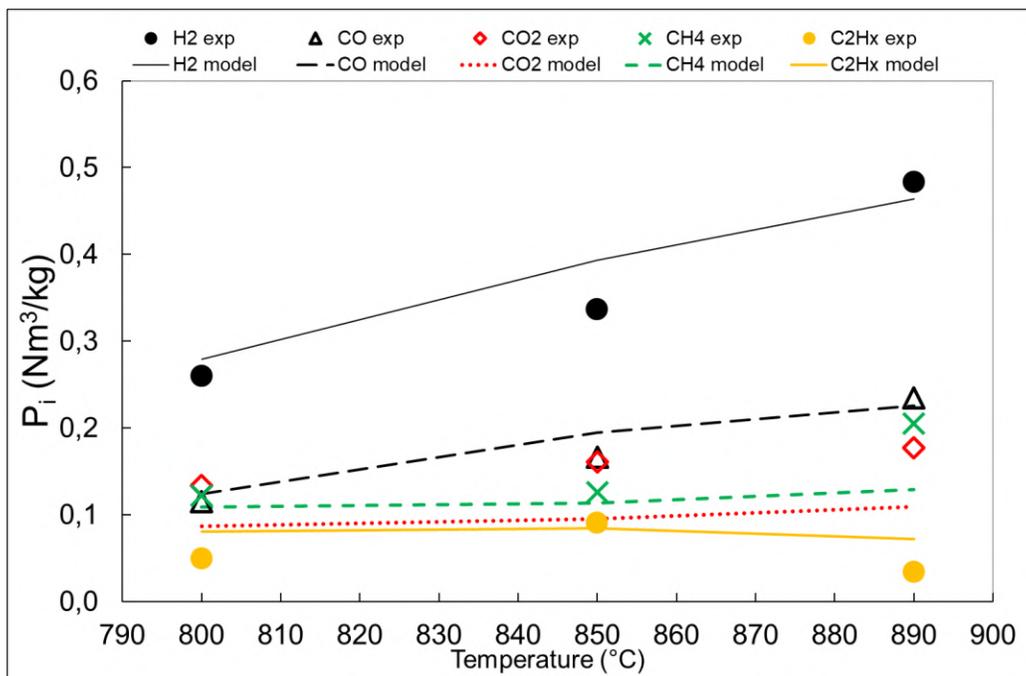


Figure 5.5 : Effet de la température sur les taux de production des composés gazeux incondensables : Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.

Tableau 5.4 : Résultats du modèle : Effet de la température (gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine, $F_{H_2O}/F_{daf,B} = 0,8$).

Nature du média	Olivine	Olivine	Olivine
Température (°C)	800	850	890
$F_{H_2O}/F_{daf,B}$ (kg/kg)	0,80	0,80	0,80
P_{H_2} (Nm ³ /kg)	0,279	0,394	0,464
P_{CO} (Nm ³ /kg)	0,124	0,194	0,226
P_{CO_2} (Nm ³ /kg)	0,087	0,095	0,109
P_{CH_4} (Nm ³ /kg)	0,109	0,113	0,129
$P_{C_2H_x}$ (Nm ³ /kg)	0,080	0,084	0,072
H ₂ /CO (-)	2,25	2,02	2,05
P_G (Nm ³ /kg)	0,680	0,881	1,135
X_{cG} (-)	0,488	0,570	0,661
X_{cC} (-)	0,356	0,371	0,247
X_{cT} (-)	0,196	0,099	0,084
Taux de conversion des goudrons (%)	50	71	76
Taux de conversion WGS (%)	16	13	11
Rapport entre le taux de conversion de WGS estimé et le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique (%)	24	24	30
Taux de gazéification du char + coke (%)	2	14	37
Taux de goudrons (g/kg)	128	64	32

5.3. Conclusion

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats théoriques issus de la simulation thermodynamique de pyrogazéification de différents intrants (bois, boue de STEP, digestat de boue de STEP et mélange boue de STEP/CSR). La comparaison entre les résultats de la pyrolyse de différents déchets a montré que :

- Les quantités de H₂ et de CH₄ formées par pyrolyse de boues de STEP sont plus importantes que celles obtenues lors de la pyrolyse de bois. En revanche, la quantité en espèces oxygénées, telles que le CO, CO₂ et H₂O, est plus importante lorsque le bois est utilisé. Ces résultats sont attribués à un plus grand rapport H/O dans la composition élémentaire des boues en comparaison avec celui du bois ;
- La totalité du soufre introduit dans le système réactionnel se retrouve dans le gaz formé sous forme de H₂S et de COS. La teneur de H₂S reste sensiblement la même entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne la concentration et la quantité molaire en COS, elles augmentent sensiblement avec la température ;

- La quasi-totalité de l'azote introduit dans le système réactionnel est sous forme de N_2 dans le gaz produit. Une très faible proportion est néanmoins convertie en NH_3 et HCN . La concentration et la quantité molaire en NH_3 diminuent avec l'augmentation de la température, alors que celles en HCN augmentent significativement.

La comparaison entre les résultats de simulation et ceux obtenus lors de la pyrolyse de boues de STEP a montré que :

- L'équilibre thermodynamique surestime les fractions molaires de H_2 et de CO et sous-estime celles de CO_2 , de CH_4 et des hydrocarbures ;
- La quantité de $CO+CO_2$ produite expérimentalement est proche de celle à l'équilibre thermodynamique ;
- Le taux de production de gaz de synthèse est maximisé à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux à l'équilibre thermodynamique diminue lorsque la température augmente.

Concernant l'effet du rapport "débit de vapeur d'eau/ débit d'intrant" sur la pyrogazéification des boues, les résultats théoriques ont montré que :

- La composition de syngas est essentiellement conditionnée par la compétition entre la réaction de gazéification du char et celle de water-gas shift ;
- Une augmentation du rapport « débit de vapeur d'eau/ débit d'intrant » conduit à une plus grande production de HCl et NH_3 ;
- La quantité de H_2S formée diminue tout d'abord pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5, puis augmente.

La simulation du réacteur de pyrogazéification nécessite des renseignements au préalable concernant les schémas réactionnels de la décomposition thermique des intrants. Ces derniers doivent être établis dans les dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires qui simulent le plus fidèlement possible le procédé. Ainsi, à partir des résultats expérimentaux relatifs à la pyrolyse des boues de STEP en lit fluidisé, des schémas réactionnels ont été proposées pour différentes températures du réacteur entre 700 et 890 °C. Les lois ainsi établies sont intégrées dans un modèle de simulation du réacteur qui tient compte des réactions de vapogazéification du char, de vaporeformage des goudrons et de water-Gas shift.

La confrontation entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux de vapogazéification, ont permis d'identifier l'effet de différents paramètres opératoires sur l'avancement de différentes réactions prises en considération.

Les résultats ont montré que :

-L'augmentation du rapport "débit de vapeur d'eau/débit d'intrant" de 0,8 à 6,7 favorise :

- La réaction de vapogazéification du char et du coke (X_{SG} passe 14 à 60 %).
- La réaction de water-gas shift (X_{WGS} augmente de 13 à 71 %) ;
- Les réactions de vaporeformage des goudrons (X_{TC} augmente de 71 à 94 %).
- L'effet du rapport H_2O /intrant est très prononcé pour des valeurs inférieures ou égales à 2. Cet effet est moins accentué pour des valeurs supérieures à 4.
- Pour un rapport H_2O /intrant = 2 kg/kg l'avancement de la réaction de water-gas shift atteint 70 % de sa valeur à l'équilibre.
- Le taux de production des goudrons diminue fortement de 64 à 18 g/kg daf, B lorsque le rapport H_2O /intrant passe de 0,8 à 4. Au-delà d'un rapport égal à 4, une très faible diminution de 18 à 12 g/kg daf, B est observée. En effet, une hausse de la température de 800 à 890 °C conduit à une élévation des taux de conversion de vapogazéification du char et du coke de 2 à 37 % ainsi qu'à une forte diminution du taux de goudrons de 128 à 32 (g/kg daf, B).

5.4. Liste des illustrations

5.4.1. Liste des figures

Figure 5.1 : Composition massique des goudrons produits lors de la pyrolyse entre 700 et 890 °C. Tendances obtenues à partir de la littérature (points non remplis) et des résultats expérimentaux (points remplis) de cette étude.....	180
Figure 5.2: Taux de production de goudrons et d'eau produits lors de la pyrolyse des boues de STEP: Comparaison entre les résultats du model, les résultats expérimentaux et ceux de la littérature.	182
Figure 5.3 : Résultats du modèle sur la répartition de l'azote en espèces azotées lors de la pyrolyse des boues de STEP entre 700 et 890 °C.	183
Figure 5.4 : L'effet du rapport H_2O /intrant sur l'évolution des taux de production des composés gazeux incondensables : Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.	188
Figure 5.5 : Effet de la température sur les taux de production des composés gazeux incondensables : Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.	190

5.4.2. Liste des Tableaux

Tableau 5.1 : Les Coefficients stœchiométriques des produits de pyrolyses des boues de STEP aérobies entre 700 et 890 °C pour un lit fluidisé de sable (mesurés expérimentalement).....	181
Tableau 5.2 : Les Coefficients stœchiométriques des produits de pyrolyses des boues de STEP aérobies entre 700 et 890 °C pour un lit fluidisé de sable (estimés à partir des bilans et des hypothèses).	181
Tableau 5.3 : Résultats du modèle : Effet du rapport massique H_2O /intrant (gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine ; T = 850 °C).....	189
Tableau 5.4 : Résultats du modèle : Effet de la température (gazéification des boues de STEP en lit fluidisé d'olivine, $F_{H_2O}/F_{daf,B} = 0,8$).	191

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Les travaux de cette étude portent sur la pyrolyse et la vapogazéification des boues de STEP en réacteurs à lit fluidisé. A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Caractérisation des solides

Les résultats de l'étude de caractérisation des boues aérobies, issues de la station d'épuration de "Ginestous Toulouse", ont montré que la fraction organique de ce déchet est majoritairement constituée d'espèces lignocellulosiques et de composés extractifs. La fraction d'extrait semble être constituée principalement d'acides gras insaturés. Elle se décompose complètement à des températures inférieures à 500 °C sans générer de résidu organique solide. En outre, le résidu solide obtenu suite à une extraction par un dispositif de "Soxhlet" présente un profil de décomposition thermique et un spectre infrarouge semblables à ceux obtenus pour le bois de pin.

Les résultats d'analyses immédiates, DRX, ICP et spectroscopie infrarouge ont montré que la différence majeure observée entre les chars obtenus par la pyrolyse rapide des boues de STEP et du bois est la présence d'une fraction élevée de matières inorganiques (cendres) et d'espèces hétérocycliques azotées dans le cas du char issu des boues.

Les résultats des analyses par spectroscopie RAMAN ont montré que l'élévation de la température confère au char une structure aromatique de plus en plus ordonnée. Par ailleurs, plus la température de pyrolyse augmente, plus cette structure est semblable à celle observée pour le char issu du bois. Ceci peut être expliqué par le craquage des espèces hétérocycliques azotées à des températures supérieures à 800 °C.

Les résultats issus des analyses ICP montrent que les fractions inorganiques des boues et du bois sont constituées majoritairement des éléments Si, Al, P et Ca, et de Na, K et Ca, respectivement. En outre, il a été noté que la pyrolyse du bois (dans le domaine de température étudié) conduit à des taux de dévolatilisation d'espèces inorganiques plus importants que ceux obtenus pour les boues. De plus, l'augmentation de la température de pyrolyse ne semble pas avoir une influence notable sur la volatilité des espèces inorganiques au-delà de 650 °C.

Les résultats des essais cinétiques de la vapogazéification des chars en mini réacteur à lit fluidisé ont montré que l'augmentation de la température de pyrolyse de 650 à 850 °C conduit à une diminution de la réactivité des chars. Ceci est dû au caractère aromatique qu'acquiert le char progressivement avec l'augmentation de la température de pyrolyse. De plus, la nature de l'intrant n'affecte pas d'une manière significative la réactivité des chars.

Une étude systématique portant sur l'effet de la température, entre 700 et 900 °C, et de la pression partielle de la vapeur, entre 0,1 et 0,7 bar, sur la cinétique de gazéification du char, obtenu par la pyrolyse des boues à 850 °C, a montré que la cinétique de cette réaction peut être représentée, d'une manière satisfaisante, par le modèle du noyau rétrécissant. L'énergie d'activation et l'ordre de la réaction par rapport à la vapeur d'eau sont évalués respectivement à 203,3 kJ/mol et à 0,74. La loi cinétique ainsi obtenue est présentée ci-dessous :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3 \cdot Mc}{R_0 \cdot \ell_{t,c} (1 - \varepsilon_p) x_c} A \cdot \exp\left(-\frac{203300}{RT_p}\right) * P_{H_2O}^{0.74} \cdot (1 - X)^{2/3}$$

Les paramètres cinétiques ainsi déterminés ont les mêmes ordres de grandeur que ceux obtenus pour les chars issus de la décomposition thermique de la biomasse et du charbon minéral.

Etude de la pyrolyse des intrants en lit fluidisé dense

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le taux de production de syngas, riche en H₂, CO, CO₂, CH₄ et C₂H_x, augmente avec la température de 0,2 à 0,9 Nm³/kg daf, B;
- La présence d'olivine ne semble pas avoir un effet notable sur le taux de production de syngas. Cependant, la composition de syngas est affectée par la présence d'olivine. En effet, on constate que le gaz généré lors de la pyrolyse en lit fluidisé de sable est plus riche en hydrocarbures légers que celui obtenu en lit fluidisé d'olivine.
- La température de pyrolyse a un effet notable sur la quantité totale de goudrons et d'eau pyrolytique ainsi que sur la fraction des BTEX dans le syngas. L'augmentation de la température de 700 à 850 °C conduit à :
 - Une réduction importante de la teneur des goudrons (de 312 à 236 g/kg daf, B) et celle de l'eau (de 263 à 18 g/kg daf, B) ;
 - Une hausse significative de la fraction massique des BTEX dans les goudrons de 37 à 69 %.

Ceci est attribué à l'effet de la température sur les réactions de craquage et de vaporeformage des goudrons et à la décomposition tertiaire des goudrons.

- Les essais comparatifs avec les granulés de déchets verts et le bois de pin à 850 °C ont démontré que :
 - Le taux de production de gaz pour les boues est moins élevé que celui obtenu pour le bois. Par contre, il est plus important que celui mesuré pour les déchets verts ;
 - 70 % des goudrons formés sont constitués de BTEX et ceci est vérifié pour les 3 intrants utilisés ;
 - La quantité d'eau générée dépend fortement de la quantité d'oxygène dans les intrants ;

- La pyrolyse des boues de STEP génère une fraction non négligeable de composés aromatiques azotés (ex : pyridine), alors que la décomposition thermique des déchets verts produit des quantités plus importantes d'espèces aromatiques oxygénées. Ces deux tendances dépendent fortement de la composition initiale des intrants (teneur en oxygène et en azote).

Etude de vapogazéification des intrants en lit fluidisé dense

À partir des résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre, on peut tirer les constatations suivantes :

- La comparaison entre les essais de pyrolyse et de vapogazéification réalisés en lit fluidisé d'olivine a montré que, pour les intrants utilisés, l'ajout de vapeur d'eau conduit à :
 - une augmentation considérable du taux de production de syngas et du rapport molaire H_2/CO ,
 - une réduction significative du taux de production des goudrons. La vapogazéification, avec un faible rapport $F_{H_2O}/F_{daf, B} = 0,8$, permet de réduire la quantité des goudrons de 96 à 44 g/kg pour les déchets verts et de 236 à 66 g/kg pour les boues de STEP. Cependant, ce paramètre ne semble pas influencer les fractions massiques des différents groupes fonctionnels chimiques et celles correspondant aux composés BTEX dans les goudrons.
- L'augmentation de la température du lit entre 800 - 890 °C, en favorisant les réactions endothermiques de vapogazéification de char, de Boudouard et de reformage des goudrons, conduit à une forte hausse du taux de production de syngas, P_G , de 0,68 à 1,14 $Nm^3/kg\ daf, B$ et du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} , de 0,39 à 0,58.
- Le taux de production de syngas, P_G , et le rapport H_2/CO augmentent avec le rapport F_{H_2O}/F_{daf} ;
- L'utilisation de l'olivine à la place du sable comme média fluidisé permet d'augmenter le taux de production de syngas ainsi que le rapport H_2/CO . Ceci est attribué à l'effet catalytique de l'olivine sur la réaction de Water-Gas shift ;
- La faible influence de la nature du média sur l'évolution du taux de conversion de carbone en syngas, X_{cG} , en fonction du rapport F_{H_2O}/F_{daf} , laisse présager que la conversion des goudrons n'est pas catalysée par l'olivine ;
- Le vaporeformage des goudrons semble être catalysé par le char. Ce processus se produit en deux étapes : Tout d'abord, la formation de l'hydrogène par la polymérisation ou la cokéfaction des goudrons sur la surface du char, et ensuite la vapogazéification du coke (régénération des sites actifs) ;
- Le benzène est le composé majoritaire présent dans les goudrons. Sa teneur s'élève à hauteur de 60 % massique dans les conditions opératoires testées ;

- La vapogazéification des boues génère un gaz de synthèse (syngas) caractérisé par des taux de production et des fractions molaires en CO, CH₄ et C₂H_x largement supérieurs à ceux obtenus avec les déchets verts. Autrement dit, un PCI nettement supérieur à celui obtenu avec les déchets verts (17210 à 13500 kJ/Nm³ pour les boues et 10389 à 9258 kJ/Nm³ pour les déchets verts).
- La présence de constituants non lignocellulosiques (contenant une faible fraction d'oxygène) dans les boues est à l'origine de la formation d'une plus importante quantité d'espèces insaturées (C₂H_x et goudrons) et de CH₄ ;

L'ensemble des résultats obtenus ont montré que le procédé de vapogazéification des boues de STEP est souple, et selon les conditions opératoires retenues, la composition du produit gazeux peut être orientée vers un gaz riche en H₂ avec un rapport molaire H₂/CO > 2, ou un gaz combustible riche en hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, et C₂H₆) et ayant des PCI supérieurs à 11000 kJ/Nm³.

Modélisation de la gazéification en lit fluidisé

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats théoriques issus de la simulation thermodynamique de pyrogazéification de différents intrants (bois, boue de STEP, digestat de boue de STEP et mélange boue de STEP/CSR). La comparaison entre les résultats de la pyrolyse de différents déchets a montré que :

- Les quantités de H₂ et de CH₄ formées par pyrolyse de boues de STEP sont plus importantes que celles obtenues lors de la pyrolyse de bois. En revanche, la quantité en espèces oxygénées, telles que le CO, CO₂ et H₂O, est plus importante lorsque le bois est utilisé. Ces résultats sont attribués à un plus grand rapport H/O dans la composition élémentaire des boues en comparaison avec celui du bois;
- La totalité du soufre introduit dans le système réactionnel se retrouve dans le gaz formé sous forme de H₂S et de COS. La teneur de H₂S reste sensiblement la même entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne la concentration et la quantité molaire en COS, elles augmentent sensiblement avec la température ;
- La quasi-totalité de l'azote introduit dans le système réactionnel est sous forme de N₂ dans le gaz produit. Une très faible proportion est néanmoins convertie en NH₃ et HCN. La concentration et la quantité molaire en NH₃ diminuent avec l'augmentation de la température, alors que celles en HCN augmentent significativement.

La comparaison entre les résultats de simulation et ceux obtenus lors de la pyrolyse de boues de STEP a montré que :

- L'équilibre thermodynamique surestime les fractions molaires de H₂ et de CO et sous-estime celles de CO₂, de CH₄ et des hydrocarbures ;

- La quantité de CO + CO₂ produite expérimentalement est proche de celle à l'équilibre thermodynamique ;
- Le taux de production de gaz de synthèse est maximisé à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux à l'équilibre thermodynamique diminue lorsque la température augmente.

Concernant l'effet du rapport "débit de vapeur d'eau/ débit d'intrant" sur la pyrogazéification des boues, les résultats théoriques ont montré que :

- La composition de syngas est essentiellement conditionnée par la compétition entre la réaction de gazéification du char et celle de water-gas shift ;
- Une augmentation du rapport « débit de vapeur d'eau/ débit d'intrant » conduit à une plus grande production de HCl et NH₃ ;
- La quantité de H₂S formée diminue tout d'abord pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5, puis augmente.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, à partir des résultats expérimentaux relatifs à la pyrolyse des boues de STEP en lit fluidisé, des schémas réactionnels ont été proposés pour différentes températures du réacteur entre 700 et 890 °C. Les lois ainsi établies sont intégrées dans un modèle de simulation du réacteur qui tient compte des réactions de vapogazéification du char, de vaporeformage des goudrons et de water-Gas shift.

De plus, la confrontation entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux de vapogazéification, ont permis d'identifier l'effet de différents paramètres opératoires sur l'avancement de différentes réactions prises en considération.

Les résultats ont montré que :

-L'augmentation du rapport "débit de vapeur d'eau/débit d'intrant" de 0,8 à 6,7 favorise :

- La réaction de vapogazéification du char et du coke (X_{SG} passe 14 à 60 %) ;
- La réaction de water-gas shift (X_{WGS} augmente de 13 à 71 %) ;
- Les réactions de vaporeformage des goudrons (X_{TC} augmente de 71 à 94 %).
- L'effet du rapport H₂O/intrant est très prononcé pour des valeurs inférieures ou égales à 2. Cet effet est moins accentué pour des valeurs supérieures à 4.
- Pour un rapport H₂O/ intrant = 2 kg/kg l'avancement de la réaction de water-gas shift atteint 70 % de sa valeur à l'équilibre.
- Le taux de production des goudrons diminue fortement de 64 à 18 g/kg daf, B lorsque le rapport H₂O/ intrant passe de 0,8 à 4. Au-delà d'un rapport égal à 4, une très faible diminution de 18 à 12 g/kg daf, B est observée. En effet, une hausse de la température de 800 à 890 °C conduit à

une élévation des taux de conversion de vapogazéification du char et du coke de 2 à 37 % ainsi qu'à une forte diminution du taux de goudrons de 128 à 32 (g/kg daf, B).

Perspectives

Pour compléter ce travail, les travaux de recherche suivants seront envisagés :

- Les résultats expérimentaux obtenus lors de la gazéification des intrants en lit fluidisé ont montré la synergie entre les effets catalytiques de l'olivine et du char. Cependant, l'installation expérimentale utilisée ne permet pas de dissocier et d'étudier les phénomènes d'une manière séparée. Ainsi, nous envisageons de réaliser les études expérimentales en "mini réacteur à lit fluidisé" portant sur l'influence de la concentration du char dans les différents médias fluidisés (sable, olivine, CaO, MgO, ...) et de la pression partielle de vapeur d'eau sur les cinétiques de reformage de goudrons modèles (Phénol, toluène et naphthalène).
- La présence des micropolluants gazeux (NH₃, HCN, H₂S, HCl...) dans le syngas est un verrou contraignant pour sa valorisation optimale. Ainsi, les études spécifiques seront réalisées concernant :
 - la caractérisation qualitative et quantitative des micropolluants gazeux,
 - l'effet des conditions de gazéification sur leurs évolutions.
- La pyrogazéification de mélanges biomasse/CSR et des boues de STEP en réacteur à lit fluidisé circulant pour la production d'un gaz de synthèse riche en hydrogène et CH₄ (Thèse de T. ESTEVES). Dans cette étude, le captage du dioxyde de carbone est réalisé *in-situ* par un média réactif. Cela permet :
 - d'éviter une étape supplémentaire de mise aux spécifications et réduit fortement les exigences de séparation du CO₂ en aval dans le cas de la filière de production de gaz de synthèse transformable en méthane,
 - de modifier l'équilibre des réactions en réduisant la pression partielle du CO₂ pour la réaction de « Water-Gas-Shift » conduisant ainsi à la production de plus d'hydrogène et donc *in fine*, un gaz de synthèse riche en hydrogène,
 - d'obtenir un dégagement de chaleur potentiellement bénéfique aux multiples réactions endothermiques de pyrogazéification. Il est alors possible d'imaginer un gain énergétique sur la quantité de chaleur nécessaire à apporter au réacteur de gazéification.

Références bibliographiques

- [1] Fytili D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods? A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:116–40. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>.
- [2] Gao N, Li J, Qi B, Li A, Duan Y, Wang Z. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;105:43–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.002>.
- [3] Shao J, Yan R, Chen H, Yang H, Lee DH. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process Technol* 2010;91:1113–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.023>.
- [4] Magdziarz A, Werle S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Manag* 2014;34:174–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.033>.
- [5] Diblasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:47–90. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>.
- [6] Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4201–8. <https://doi.org/10.1021/ie0201157>.
- [7] Thipkhumthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Rirksomboon T. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;79:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.005>.
- [8] Barneto AG, Carmona JA, Alfonso JEM, Blanco JD. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;86:108–14. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.011>.
- [9] Park E-S, Kang B-S, Kim J-S. Recovery of Oils With High Caloric Value and Low Contaminant Content By Pyrolysis of Digested and Dried Sewage Sludge Containing Polymer Flocculants. *Energy Fuels* 2008;22:1335–40. <https://doi.org/10.1021/ef700586d>.
- [10] Jaramillo-Arango A, Fonts I, Chejne F, Arauzo J. Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;121:287–96. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.008>.
- [11] Li X, Mei Q, Yan X, Dong B, Dai X, Yu L, et al. Molecular characteristics of the refractory organic matter in the anaerobic and aerobic digestates of sewage sludge. *RSC Adv* 2018;8:33138–48. <https://doi.org/10.1039/C8RA05009K>.
- [12] Carpenter D, Westover TL, Czernik S, Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem* 2014;16:384–406. <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>.
- [13] Ahmed II, Gupta AK. Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide. *Appl Energy* 2011;88:1613–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.007>.
- [14] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano DF. Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed. *Fuel* 2012;92:346–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.031>.

- [15] Morin M, Pécate S, Hémati M. Experimental study and modelling of the kinetic of biomass char gasification in a fluidized bed reactor. *Chem Eng Res Des* 2018;131:488–505. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.030>.
- [16] Keown DM, Hayashi J-I, Li C-Z. Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam. *Fuel* 2008;87:1127–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.057>.
- [17] Kirnbauer F, Wilk V, Kitzler H, Kern S, Hofbauer H. The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier. *Fuel* 2012;95:553–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.066>.
- [18] Göransson K, Söderlind U, He J, Zhang W. Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:482–92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.032>.
- [19] Laurendeau NM. KINETICS OF COAL CHAR AND COMBUSTION n.d.:50.
- [20] Piskorz J, Scott DS, Westerberg IB. Flash pyrolysis of sewage sludge. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1986;25:265–70. <https://doi.org/10.1021/i200032a042>.
- [21] Stambach MR, Kraaz B, Hagenbucher R, Richarz W. Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed. *Energy Fuels* 1989;3:255–9. <https://doi.org/10.1021/ef00014a022>.
- [22] Kaminsky W, Kummer AB. Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 1989;16:27–35. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(89\)80033-6](https://doi.org/10.1016/0165-2370(89)80033-6).
- [23] Fonts I, Juan A, Gea G, Murillo MB, Sánchez JL. Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:5376–85. <https://doi.org/10.1021/ie7017788>.
- [24] Fonts I, Azuara M, Lázaro L, Gea G, Murillo MB. Gas Chromatography Study of Sewage Sludge Pyrolysis Liquids Obtained at Different Operational Conditions in a Fluidized Bed. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:5907–15. <https://doi.org/10.1021/ie900421a>.
- [25] Fonts I, Azuara M, Gea G, Murillo MB. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;85:184–91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.003>.
- [26] Park HJ, Heo HS, Park Y-K, Yim J-H, Jeon J-K, Park J, et al. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresour Technol* 2010;101:S83–5. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.103>.
- [27] Gomez-Barea A, Nilsson S, Vidal Barrero F, Campoy M. Devolatilization of wood and wastes in fluidized bed. *Fuel Process Technol* 2010;91:1624–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.06.011>.
- [28] Fuentes-Cano D, Gómez-Barea A, Nilsson S, Ollero P. The influence of temperature and steam on the yields of tar and light hydrocarbon compounds during devolatilization of dried sewage sludge in a fluidized bed. *Fuel* 2013;108:341–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.022>.
- [29] Di Blasi C, Signorelli G, Di Russo C, Rea G. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:2216–24. <https://doi.org/10.1021/ie980711u>.

- [30] Garcia-Perez M, Wang XS, Shen J, Rhodes MJ, Tian F, Lee W-J, et al. Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:1846–54. <https://doi.org/10.1021/ie071497p>.
- [31] Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq L, Le Cloirec P. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environ Sci Technol* 2005;39:4249–57. <https://doi.org/10.1021/es0497532>.
- [32] Jindarom C, Meeyoo V, Kitiyanan B, Rirkksomboon T, Rangsunvigit P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chem Eng J* 2007;133:239–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.002>.
- [33] Ábrego J, Arauzo J, Sánchez JL, Gonzalo A, Cordero T, Rodríguez-Mirasol J. Structural changes of sewage sludge char during fixed-bed pyrolysis. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:3211–3221.
- [34] Peng C, Zhai Y, Zhu Y, Xu B, Wang T, Li C, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. *Fuel* 2016;176:110–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.068>.
- [35] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Geoffrey Chan W, Hajaligol MR. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* 2004;83:1469–82. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>.
- [36] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Martoglio-Smith PA, Hajaligol MR. Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco. *J Agric Food Chem* 2002;50:771–83. <https://doi.org/10.1021/jf0107398>.
- [37] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Hajaligol MR. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel* 2001;80:1825–1836.
- [38] Hajaligol MR, Martoglio Smith PA, Wooten JB, Baliga V. Characterization of Char from Pyrolysis of Chlorogenic Acid. *Energy Fuels* 2000;14:1083–93. <https://doi.org/10.1021/ef000058z>.
- [39] Wei L, Wen L, Yang T, Zhang N. Nitrogen Transformation during Sewage Sludge Pyrolysis. *Energy Fuels* 2015;29:5088–94. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00792>.
- [40] Tian Y, Zhang J, Zuo W, Chen L, Cui Y, Tan T. Nitrogen Conversion in Relation to NH₃ and HCN during Microwave Pyrolysis of Sewage Sludge. *Environ Sci Technol* 2013;47:3498–505. <https://doi.org/10.1021/es304248j>.
- [41] Zhang J, Tian Y, Zhu J, Zuo W, Yin L. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;105:335–41. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.021>.
- [42] Cao J-P, Li L-Y, Morishita K, Xiao X-B, Zhao X-Y, Wei X-Y, et al. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. *Fuel* 2013;104:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.08.015>.
- [43] WILLIAMS PT, BESLER S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. 1996.
- [44] Guerrero M, Ruiz MP, Alzueta MU, Bilbao R, Millera A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;74:307–14. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.008>.

- [45] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, Wall T. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 2004;83:2139–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.008>.
- [46] Mermoud F, Salvador S, Vandesteene L, Golfier F. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. *Fuel* 2006;85:1473–82. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.004>.
- [47] Fushimi C, Araki K, Yamaguchi Y, Tsutsumi A. Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:3922–8. <https://doi.org/10.1021/ie030056c>.
- [48] Lu L, Kong C, Sahajwalla V, Harris D. Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. *Fuel* 2002;81:11–18.
- [49] Gao N, Quan C, Liu B, Li Z, Wu C, Li A. Continuous Pyrolysis of Sewage Sludge in a Screw-Feeding Reactor: Products Characterization and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals. *Energy Fuels* 2017;31:5063–72. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03112>.
- [50] Zanzi R, Sj K. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Energy Fuels* 2002;16:11–18.
- [51] Russo P, Salatino P. THE RELEVANCE OF THERMAL ANNEALING TO THE EVOLUTION OF COAL CHAR GASIFICATION REACTIVITY. *Energy Fuels* 2002;16:11–18.
- [52] Nowicki L, Anteck A, Bedyk T, Stolarek P, Ledakowicz S. The kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. *J Therm Anal Calorim* 2011;104:693–700. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1032-1>.
- [53] Nowicki L, Markowski M. Gasification of pyrolysis chars from sewage sludge. *Fuel* 2015;143:476–83. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.056>.
- [54] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano DF. Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed. *Fuel* 2012;92:346–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.031>.
- [55] Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan S, Gupta AK. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:11738–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032>.
- [56] Morin M, Pécate S, Hémati M, Kara Y. Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;122:511–23. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.002>.
- [57] Morin M, Pécate S, Hémati M. Kinetic study of biomass char combustion in a low temperature fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2018;331:265–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.063>.
- [58] Morin M, Pécate S, Masi E, Hémati M. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel* 2017;203:522–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.134>.
- [59] Senneca O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Process Technol* 2007;88:87–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.09.002>.
- [60] Várhegyi G, Szabó P, Antal MJ. Reaction Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose and Hemicellulose in Biomass Materials. In: Bridgwater AV, editor. *Adv. Thermochem. Biomass Convers.*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1993, p. 760–70.

- [61] Santos JCO, Santos IMG, Souza AG, Prasad S, Santos AV. Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. *J Food Sci* 2002;67:1393–8. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb10296.x>.
- [62] Souza AG de, Santos JCO, Conceição MM, Silva MCD, Prasad S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Braz J Chem Eng* 2004;21:265–73. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322004000200017>.
- [63] Ullah Z, Bustam MA, Man Z. Characterization of Waste Palm Cooking Oil for Biodiesel Production. *Int J Chem Eng Appl* 2014;5:134–7. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.366>.
- [64] Fonts I, Azuara M, Gea G, Murillo MB. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;85:184–91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.003>.
- [65] Chan WP, Wang J-Y. Comprehensive characterisation of sewage sludge for thermochemical conversion processes – Based on Singapore survey. *Waste Manag* 2016;54:131–42. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.038>.
- [66] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A, Nelson PF. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J Environ Manage* 2011;92:223–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>.
- [67] Lu H, Zhang W, Wang S, Zhuang L, Yang Y, Qiu R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;102:137–43. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.004>.
- [68] Fang W, Wei Y, Liu J. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. *J Hazard Mater* 2016;310:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.025>.
- [69] Domínguez A, Menéndez JA, Inguanzo M, Pís JJ. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresour Technol* 2006;97:1185–93. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.011>.
- [70] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Martoglio-Smith PA, Hajaligol MR. Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco. *J Agric Food Chem* 2002;50:771–83. <https://doi.org/10.1021/jf0107398>.
- [71] Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Hajaligol MR. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars 2001:12.
- [72] Shaaban A, Se S-M, Mitan NMM, Dimin MF. Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups. *Procedia Eng* 2013;68:365–71. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.193>.
- [73] Bagreev A, Bandosz TJ, Locke DC. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon* 2001;39:1971–9. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00026-4).
- [74] Abelha P, Gulyurtlu I, Cabrita I. Release Of Nitrogen Precursors From Coal And Biomass Residues in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy Fuels* 2008;22:363–71. <https://doi.org/10.1021/ef700430t>.

- [75] Liu H, Zhang Q, Hu H, Xiao R, Li A, Qiao Y, et al. Dual role of conditioner CaO in product distributions and sulfur transformation during sewage sludge pyrolysis. *Fuel* 2014;134:514–20. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.020>.
- [76] Lu H, Zhang W, Wang S, Zhuang L, Yang Y, Qiu R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;102:137–43. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.004>.
- [77] Hansson K-M, Samuelsson J, Tullin C, Åmand L-E. Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. *Combust Flame* 2004;137:265–77. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.01.005>.
- [78] Tuinstra F, Koenig JL. Raman Spectrum of Graphite. *J Chem Phys* 1970;53:1126–30. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [79] Li X, Hayashi J, Li C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel* 2006;85:1700–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.008>.
- [80] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 2005;43:1731–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.
- [81] Keown DM, Li X, Hayashi J, Li C-Z. Characterization of the Structural Features of Char from the Pyrolysis of Cane Trash Using Fourier Transform–Raman Spectroscopy. *Energy Fuels* 2007;21:1816–21. <https://doi.org/10.1021/ef070049r>.
- [82] Asadullah M, Zhang S, Min Z, Yimsiri P, Li C-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. *Bioresour Technol* 2010;101:7935–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.048>.
- [83] Atalla RH. Raman spectral studies of polymorphy in cellulose. Part 1, Celluloses I and II 1975.
- [84] Fischer S, Schenzel K, Fischer K, Diepenbrock W. Applications of FT Raman Spectroscopy and Micro Spectroscopy Characterizing Cellulose and Cellulosic Biomaterials. *Macromol Symp* 2005;223:41–56. <https://doi.org/10.1002/masy.200550503>.
- [85] Evaluation of the Structure and Acid–Base Properties of bulk wood by FT-RAMAN spectroscopy, Qing Shen, 1998.pdf n.d.
- [86] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, Wall T. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 2004;83:2139–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.008>.
- [87] Gani A, Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renew Energy* 2007;32:649–61. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.02.017>.
- [88] Wang Z, Cao J, Wang J. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;84:179–84. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.02.001>.
- [89] Zhao H, Kwak J, Conradzhang Z, Brown H, Arey B, Holladay J. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydr Polym* 2007;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.013>.

- [90] Zhong M, Gao S, Zhou Q, Yue J, Ma F, Xu G. Characterization of char from high temperature fluidized bed coal pyrolysis in complex atmospheres. *Particuology* 2016;25:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.12.018>.
- [91] Jin Z, Chang F, Meng F, Wang C, Meng Y, Liu X, et al. Sustainable pyrolytic sludge-char preparation on improvement of closed-loop sewage sludge treatment: Characterization and combined in-situ application. *Chemosphere* 2017;184:1043–53. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.029>.
- [92] Syed-Hassan SSA, Wang Y, Hu S, Su S, Xiang J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;80:888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>.
- [93] Mulchandani A, Westerhoff P. Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges. *Bioresour Technol* 2016;215:215–26. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.075>.
- [94] Westerhoff P, Lee S, Yang Y, Gordon GW, Hristovski K, Halden RU, et al. Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide. *Environ Sci Technol* 2015;49:9479–88. <https://doi.org/10.1021/es505329q>.
- [95] Reed GP, Paterson NP, Zhuo Y, Dugwell DR, Kandiyoti R. Trace Element Distribution in Sewage Sludge Gasification: Source and Temperature Effects. *Energy Fuels* 2005;19:298–304. <https://doi.org/10.1021/ef049943y>.
- [96] Folgueras MB, Díaz RM, Xiberta J, Prieto I. Volatilisation of trace elements for coal–sewage sludge blends during their combustion☆. *Fuel* 2003;82:1939–48. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00152-2).
- [97] Raveendran K. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel* 1998;77:769–81. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00246-9).
- [98] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta* 2011;520:1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [99] Khawam A, Flanagan DR. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J Phys Chem B* 2006;110:17315–28. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [100]Barrio M, Gøbel B, Risnes H, Henriksen UB, Hustad JE, Sørensen LH. Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. *Conf. Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, 2000.
- [101]Hemati M, Laguerie C. Determination of the kinetics of the wood sawdust steam gasification of charcoal in a thermobalance. *Entropie* 1988;14229–40.pdf n.d.
- [102]Ye DP, Agnew JB, Zhang DK. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. *Fuel* 1998;77:1209–1219.
- [103]Fermoso J, Arias B, Pevida C, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. *J Therm Anal Calorim* 2008;91:779–786.
- [104]Patwardhan PR. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis n.d.:162.
- [105]Evans RJ, Milne TA. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy Fuels* 1987;1:123–37. <https://doi.org/10.1021/ef00002a001>.

- [106]Déglise X. Les conversions thermochimiques du bois. *Rev For Fr* 1982;249. <https://doi.org/10.4267/2042/21577>.
- [107]Shafizadeh F, Furneaux RH, Cochran TG, Scholl JP, Sakai Y. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *J Appl Polym Sci* 1979;23:3525–39. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070231209>.
- [108]Dufour A. Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse n.d.:307.
- [109]European Commission and the European Free Trade Association. Biomass Gasification-Tar and Particles in Products gases- Sampling and Analysis 2005.
- [110]Cypres R. Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. *Fuel Process Technol* 1987;15:1–15. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90030-0).
- [111]Richter H, Howard J. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog Energy Combust Sci* 2000;26:565–608. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5).
- [112]Mulholland JA, Lu M, Kim D-H. Pyrolytic growth of polycyclic aromatic hydrocarbons by cyclopentadienyl moieties. *Proc Combust Inst* 2000;28:2593–9. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80677-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80677-3).
- [113]Thipkhanthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Rirksomboon T. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;79:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.005>.
- [114]Schwab AW, Dykstra GJ, Selke E, Sorenson SC, Pryde EH. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 1988;65:1781–6. <https://doi.org/10.1007/BF02542382>.
- [115]Orsini S, Parlanti F, Bonaduce I. Analytical pyrolysis of proteins in samples from artistic and archaeological objects. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017;124:643–57. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.017>.
- [116]Zhang Y, Kajitani S, Ashizawa M, Oki Y. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace. *Fuel* 2010;89:302–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.045>.
- [117]Dufour A, Girods P, Masson E, Rogaume Y, Zoulalian A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:1726–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.075>.
- [118]Dufour A, Masson E, Girods P, Rogaume Y, Zoulalian A. Evolution of Aromatic Tar Composition in Relation to Methane and Ethylene from Biomass Pyrolysis-Gasification. *Energy Fuels* 2011;25:4182–9. <https://doi.org/10.1021/ef200846g>.
- [119]Shen Y, Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;21:371–92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.062>.
- [120]Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:594–604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.009>.

- [121]Feng D, Zhao Y, Zhang Y, Sun S. Effects of H₂O and CO₂ on the homogeneous conversion and heterogeneous reforming of biomass tar over biochar. *Int J Hydrog Energy* 2017;42:13070–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.018>.
- [122]Nitsch X, Commandré J-M, Clavel P, Martin E, Valette J, Volle G. Conversion of Phenol-Based Tars over Olivine and Sand in a Biomass Gasification Atmosphere. *Energy Fuels* 2013;27:5459–65. <https://doi.org/10.1021/ef400817z>.
- [123]Morin M, Nitsch X, Pécate S, Hémati M. Tar conversion over olivine and sand in a fluidized bed reactor using toluene as model compound. *Fuel* 2017;209:25–34. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.084>.
- [124]Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6911–9. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>.
- [125]Azharuddin M, Tsuda H, Wu S, Sasaoka E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel* 2008;87:451–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.021>.
- [126]Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel* 2008;87:2243–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.004>.
- [127]Fuentes-Cano D, Gómez-Barea A, Nilsson S, Ollero P. Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification. *Chem Eng J* 2013;228:1223–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.130>.
- [128]Nitsch X, Commandré J-M, Valette J, Volle G, Martin E. Conversion of Phenol-Based Tars over Biomass Char under H₂ and H₂O Atmospheres. *Energy Fuels* 2014;28:6936–40. <https://doi.org/10.1021/ef500980g>.
- [129]Morin M, Nitsch X, Hémati M. Interactions between char and tar during the steam gasification in a fluidized bed reactor. *Fuel* 2018;224:600–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.050>.
- [130]Pecate S, Kessas SA, Morin M, Hemati M. Beech wood gasification in a dense and fast internally circulating fluidized bed. *Fuel* 2019;236:554–73. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.025>.
- [131]Bridgwater AV, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem* 1999;30:1479–93. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
- [132]Liu S, Wei M, Qiao Y, Yang Z, Gui B, Yu Y, et al. Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge. *Proc Combust Inst* 2015;35:2767–75. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.055>.
- [133]Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Prog Energy Combust Sci* 2016;53:41–79. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.10.002>.
- [134]Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. *Catal Rev* 2009;51:325–440. <https://doi.org/10.1080/01614940903048661>.
- [135]Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. Steam-gasiycation of biomass in a uidised-bed of olivine particles. *Biomass Bioenergy* 2000:11.

Annexes

Annexe 1 : Problématique des boues de STEP

Annexe 2 : Description des outils de caractérisation des solides

Annexe 3 : Etude de pyrogazéification à l'équilibre thermodynamique

Annexes

Annexe 1 : Problématique des boues de STEP

Les informations qui sont présentées dans cette partie ont été tirées de plusieurs documents et rapports. On peut citer certains d'entre eux :

- Evaluation du potentiel de production de biométhane à partir des boues issues des stations d'épuration des eaux usées urbaines. Rapport ADEME, Septembre 2014.

- Gestion des boues de stations d'épuration ; Co traitement avec les déchets ménagers. Enquête AMORCE, Novembre 2012.

- Contribution à l'étude de l'incinération des boues résiduaire humides en réacteur à lit fluidisé : influence des conditions opératoires sur les émissions des micropolluants gazeux et des métaux lourds. Thèse d'Aurélia Gratias soutenue en 2002 à l'INPT.

Les boues résiduaire sont produites par les techniques utilisées pour effectuer l'épuration des eaux potables ou des eaux usées, qu'elles proviennent d'agglomérations ou de procédés industriels. Le procédé d'épuration des eaux urbaines est assuré par 21 000 stations sur le territoire français. Il existe une multitude de techniques de traitement qui peuvent être très différentes les unes des autres selon la taille de l'agglomération concernée ou les choix technico-économiques qui ont été faits.

Origine, types et caractéristiques des boues

L'eau souillée qui rentre dans la station subit d'abord une étape de dégrillage qui consiste à retenir les objets de grosse taille (supérieure au centimètre) transportés par l'eau, au moyen d'un système de grille. Par la suite l'eau est introduite dans des bassins où une agitation très importante est générée par des turbines, ce qui entraîne la formation d'une mousse en surface sur laquelle s'accrochent les graisses. Cette mousse est séparée de l'eau par un bras racleur en surface. Des tuyaux pompent le fond des bassins où le sable s'est déposé par gravitation. Cette étape est appelée déshuilage/dessablage. Les étapes qui suivent (décantation primaire, clarification...) génèrent ce que l'on nomme boues résiduaire.

Elles sont composées de sous-produits recueillis aux différentes étapes de la dépollution de l'eau. Leur production résulte d'un processus d'accumulation consécutif à trois phénomènes combinés :

- La production de micro-organismes (actifs ou morts),
- L'accumulation de matières minérales en suspension,
- L'accumulation de matières organiques non biodégradables dans les conditions de travail

La composition type d'une boue de station d'épuration sachant que cette composition change d'une station à l'autre comporte les éléments suivants :

- matière organique : 60 à 80 % de la matière sèche ;
- matière fertilisante : rapport C/N compris entre 5 et 15 ;
- matière minérale : N-total, P₂O₅, K₂O, ...
- éléments traces métalliques : cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, sélénium, plomb, zinc, ...(quelques g/kg de la matière sèche) ;
- micro- polluants toxiques : Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAP), Polychlorobiphényles (PCB), Organohalogénés... (quelques mg/kg de la matière sèche) ;
- micro-organismes pathogènes : virus, bactéries (salmonella...), protozoaires, helminthes (vers parasites).

Il existe deux grandes sources de boues. Les boues urbaines résultent du traitement des eaux usées d'origine domestique (stations d'épuration urbaines). Elles possèdent une teneur en matière volatile élevée (70 % de la MS). Les boues industrielles résultent du traitement des eaux usées issues des industries et leurs caractéristiques sont liées à la nature des activités industrielles concernées. Par exemple, les industries agro-alimentaires produisent des boues organiques tandis que d'autres boues industrielles sont essentiellement minérales et contiennent certains éléments-traces métalliques (boues d'hydroxydes).

Les stations d'épuration reçoivent une charge polluante à la fois particulaire (les Matières En Suspension ou MES) et dissoute. Il est important de classer les différents types de boues selon le procédé d'épuration de l'effluent ou leur origine dans la filière de traitement des eaux usées. En effet, elles n'auront pas les mêmes caractéristiques ni les mêmes aptitudes à l'épaississement, au conditionnement et à la déshydratation. Il existe :

- Les boues primaires qui résultent de la simple décantation (séparation par gravité) des MES contenues dans les eaux usées brutes. Les particules décantées sont soutirées grâce à un bras raclant le fond du bassin de décantation.
- Les boues secondaires (ou boues biologiques) qui sont formées à partir de la charge polluante dissoute utilisée par les cultures bactériennes libres (dans le cas d'un traitement à boues activées), ou fixées (dans le cas d'un traitement par lits bactériens, disques biologiques...). L'épuration biologique est réalisée dans un bassin dans lequel est entretenue une biomasse

constituée de bactéries, d'algues, de protozoaires et de champignons. Cette étape est suivie de la clarification qui consiste à séparer les bactéries de l'eau.

- Les boues mixtes qui sont issues du mélange des boues primaires avec les boues secondaires. En effet, ces deux types de boues ne sont généralement pas séparés. Les boues primaires et secondaires sont des boues 'fraîches', c'est à dire non stabilisées en raison de la teneur élevée en matière organique. Les boues mixtes 'fraîches' vont donc subir une stabilisation aérobie ou anaérobie. Les boues mixtes ayant subi une stabilisation aérobie sont appelées communément 'boues aérobies' et celles stabilisées de façon anaérobie 'boues anaérobies' ou 'boues digérées'.
- Les boues tertiaires sont celles récupérées en bout de chaîne de traitement tertiaire (déphosphatation par exemple).
- Les boues physico-chimiques sont issues d'un décanteur primaire (comme les boues primaires), avec un traitement physico-chimique de coagulation-floculation en amont (sels de fer et d'aluminium).

Les caractéristiques des boues brutes sont extrêmement variables d'une usine à l'autre car elles dépendent de la nature des effluents et du type de traitement. Pour connaître le comportement de la boue selon le type de traitement, une caractérisation poussée s'impose. Pour cela de nombreux paramètres doivent être pris en compte.

Production, filières d'élimination et réglementation concernant les boues

La totalité des stations d'épuration des eaux usées en France, toutes tranches confondues, produit 1 036 855 t boues MS/an (ADEME 2014). Une quantité qui se stabilise depuis 2007.

Les destinations finales traditionnelles des boues sont :

- Valorisation organique (épandage et compostage),
- Incinération,
- Mise en décharge.

En 2010, 44 % des boues de STEP produites ont été épandues, 34 % ont été valorisées en compostage, 18 % en incinération et 4 % ont été stockées. Il existe ainsi en France 154 installations de compostage et 27 usines d'incinération qui reçoivent des boues pour les valoriser avec d'autres déchets.

La réglementation française relative à la gestion de ces boues a longtemps été relativement informelle et éparse : code de l'environnement, code rural et nomenclature des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), ... Elle est devenue de plus en plus précise et contraignante, suivant l'évolution du cadre juridique européen en matière de gestion des déchets organiques et plus généralement en matière d'environnement, d'énergie et d'agriculture.

Les destinations finales traditionnelles (mise en décharge, épandage et incinération) sont alors confrontées à des problématiques réglementaires qui s'ajoutent aux contraintes de nature technique et économique.

On peut citer quelques réglementations concernant les voies principales de valorisation des boues existantes :

- **Règlementation concernant l'épandage :**

Les articles R211-25 à R211-47 du code de l'environnement précisent que les boues d'épuration ne peuvent être épandues sur les terres agricoles que si elles présentent un intérêt pour l'alimentation des cultures. En outre, ces articles (complétés par l'arrêté du 8 janvier 1998), définissent toutes les obligations qui s'imposent au producteur de boues. L'arrêté du 8 janvier 1998 modifié fixe les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles. Ces textes indiquent également les conditions d'épandage et apportent les garanties nécessaires de leur innocuité. De plus, la nomenclature Eau (articles L. 214-1 à L. 214-3, code de l'environnement) fixe les régimes en fonction de la quantité de matière sèche, de la DBO5 et de la teneur en azote dans les boues à épandre.

- **Règlementation concernant la mise en décharge :**

Les boues ne constituent pas un déchet "ultime" car elles sont valorisables. La loi du 15 juillet 1975, ainsi que la directive européenne 1999/31/CE du 26 avril 1999 (modifiée le 10 décembre 2011) sur le stockage de déchets, s'opposent à leur dépôt en installation de stockage. L'échéance d'application a été prévue pour juillet 2002. Cependant, cette date n'a pas pu être respectée en France ni dans les autres pays européens. La directive 1999/31/CE a donc planifié la réduction progressive de l'enfouissement des déchets municipaux biodégradables jusqu'en 2015.

L'arrêté du 9 septembre 1997 (modifié le 19 janvier 2006) relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux autorise le stockage des boues si elles contiennent au moins 30 % de matière sèche.

- **Règlementation concernant l'incinération :**

Les deux directives européennes relatives à l'incinération (N° 89/369/CEE du 8 juin 1989 et N° 89/429/CEE du 20 juin 1989) ont été révisées par la directive 2000/76/EC du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets. L'objectif de cette directive est de limiter les effets négatifs de l'incinération et de la co-incinération sur l'environnement et la santé. Il n'existe pas de réglementation spécifique à l'incinération des boues d'épuration en France. Le seul arrêté applicable est celui du 20 septembre 2002 (modifié par l'arrêté du 3 août 2010) relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux qui transpose la Directive incinération de 2000. Il crée en particulier une contrainte plus forte sur le taux d'imbrûlés ainsi que sur la valeur seuil journalière de l'ammoniac (NH₃). Au sens de la

circulaire du 28 avril 1998 relative aux plans départementaux d'élimination des déchets ménagers et assimilés, les boues peuvent être assimilées à des déchets ménagers. A ce titre, elles sont incinérées dans les mêmes conditions que les autres résidus urbains. L'ensemble des dispositions applicables aux installations d'incinération de résidus urbains, au titre de la protection de l'environnement, sont alors à prendre en compte (domaine d'application, conditions d'incinération, normes d'émissions, mesures de sécurité, ...). En réalité, ce sont plus les contraintes techniques (taux d'humidité et pouvoir calorifique) que réglementaires qui conditionnent l'incinération des boues.

Ainsi, deux nouvelles filières de valorisation des boues semblent intéressantes: le compostage et la valorisation énergétique. En ce qui concerne la valorisation énergétique, plusieurs voies sont possibles :

- La méthanisation : processus naturel biologique de dégradation de la matière organique en l'absence d'oxygène,
- La co-incinération en cimenterie : mélange des boues avec le/les combustible(s) en amont de l'introduction dans la chambre de combustion,
- La co-incinération en centrale thermique : mélange des boues avec le charbon en amont de l'introduction dans la chambre de combustion,
- La pyrolyse : conversion de la biomasse en huile, charbon de bois et en une fraction gazeuse en chauffant la biomasse à haute température (500 °C) en l'absence d'air,
- La gazéification : oxydation partielle de la biomasse en gaz de synthèse (CO, H₂, CH₄ et CO₂) à haute température en présence d'un agent oxydant en concentration limitée (H₂O, O₂).

La méthanisation est la voie qui a suscité le plus d'intérêt en France ces dernières années. Les principaux avantages liés à cette filière sont :

-La conversion d'une importante fraction de la matière organique des boues en gaz valorisable énergétiquement,

-La maîtrise du procédé de méthanisation,

-La diminution des odeurs à l'épandage,

-La diminution des gaz à effet de serre.

Cependant, plusieurs inconvénients se dressent devant la valorisation des boues par méthanisation. On peut citer :

-Le cout de transport dans le cas où le méthaniseur se trouve à une distance éloignée de la STEP,

-L'importante fraction de la matière organique non méthanisable (plus de 50 % massique),

-Les restrictions liées à l'épandage des digestats.

Annexes 2 : Outils de caractérisation

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse. Les analyses ont été effectuées par l'intermédiaire d'une thermobalance ATG Q600 fournie par TA Instruments. Le principe de la thermobalance est la mesure à la fois des flux de chaleur et de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Les événements endothermiques ou exothermiques associés à une variation de masse (pyrolyse, séchage, combustion) ou pas (fusion, cristallisation) sont ainsi détectés en simultané. La vaste plage de températures de l'instrument (de la température ambiante à 1300 °C) permet d'étudier différentes transformations relatives à la transformation thermochimiques de différents intrants.

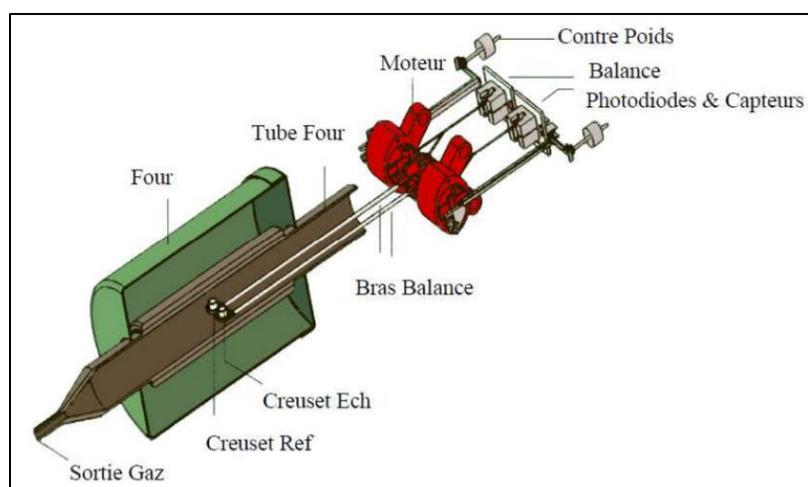


Figure 0.1 : Schéma descriptif de l'ATG Q600 utilisée au LGC

Dans notre cas, l'ATG (Figure 0.1) a été utilisée principalement pour les tests de décomposition thermique des différents intrants. Ces derniers sont tout d'abord finement broyés en fines particules (diamètre particulaire inférieur à 100 μm) pour que les transformations ne soient pas limitées par les résistances diffusionnelles. Le four est balayé pendant au moins 30 mn à l'azote (100 ml/mn) afin de bien inerte l'atmosphère. Ensuite, 8 mg d'échantillon sont introduits et chauffés de la température ambiante jusqu'à 700 °C avec une vitesse de montée en température de 5 °/mn. L'acquisition des données de perte en masse en fonction du temps et de la température nous permettent d'avoir des renseignements sur les propriétés des intrants.

Analyses immédiates

A-Taux d'humidité :

Le taux d'humidité des intrants est déterminé par un protocole standardisé (ASTM MOS2-003). Il s'agit de réaliser le séchage d'un échantillon grossièrement broyé (diamètres des particules > 1mm) d'un intrant dans une étuve ventilée à 110 °C et de suivre l'évolution de la masse jusqu'à sa stabilisation.

B-Taux de cendres :

Dans le but de mesurer la quantité de cendres dans les intrants et les chars, les matériaux sont tout d'abord broyés en particules de diamètre inférieur à 1 mm. Ensuite, les échantillons sont déposés dans un creuset pré pesé. Le tout est introduit dans un four à moufle chauffé à une température de 550 °C pendant 2 heures (durée suffisante pour atteindre une masse d'échantillon constante). Enfin, on laisse refroidir l'échantillon dans un dessiccateur et on procède à la pesée finale.

$$\text{Taux de cendres (\%)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 * \frac{100}{100 - M}$$

Où m1 est la masse du creuset vide, m2 est la masse du creuset contenant l'échantillon, m3 est la masse du creuset contenant les cendres et M est le taux d'humidité.

C-Taux de matière volatile :

Le taux de matière volatile des intrants a été mesuré en se référant à une méthode standardisée (D1762-84). L'échantillon est broyé mécaniquement en particules de diamètre inférieur à 1 mm. 1 g de l'échantillon broyé est déposé dans un creuset pré pesé disposant d'un couvercle qui servira à réduire la diffusion de l'oxygène autour de l'échantillon. L'échantillon est introduit pendant 7 minutes dans un four à moufle chauffé à 900 °C. Enfin, on laisse refroidir l'échantillon dans un dessiccateur et on procède à la pesée.

$$\text{Taux de matière volatile (\%)} = \left[\frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 - M \right] * \frac{100}{100 - M}$$

Où m1 est la masse du creuset vide avec son couvercle, m2 est la masse du creuset avec son couvercle contenant l'échantillon, m3 est la masse du creuset avec son couvercle contenant le carbone fixe et les cendres et M est le taux d'humidité.

Analyses élémentaires

Les analyses C, H, N et S ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse. Les échantillons ont été analysés sous forme de poudre. La teneur en carbone, hydrogène, azote et soufre a été déterminée par combustion flash de l'échantillon solide (Figure 0.2). Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, eau, diazote et dioxyde de soufre. Le CO₂, le N₂, le SO₂ et l'eau sont séparés sur une colonne chromatographique et leur quantification mesurée par un détecteur à conductivité thermique. La température normale du tube de combustion est de 925 °C pour C, H et N et de 975 °C pour S. Les réactifs sont différents selon le montage CHN et le montage S.

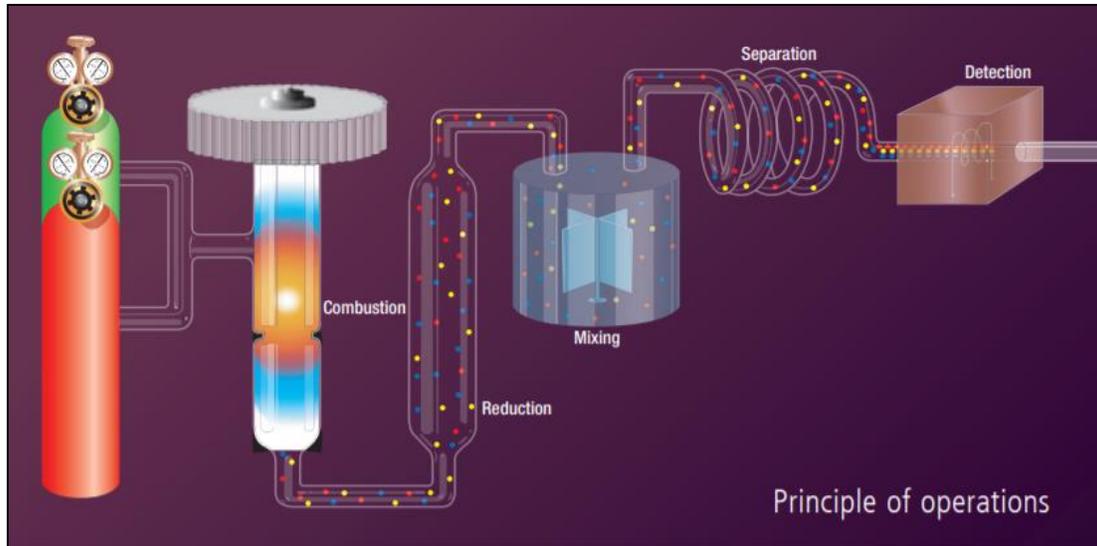


Figure 0.2 : Schéma du principe de quantification de CHNS.

Pycnomètre à hélium

L'estimation de la masse volumique réelle des différents intrants et leurs chars a été réalisée par l'intermédiaire d'un pycnomètre à hélium Micromeritics (AccuPyc 1330). Un échantillon du solide de masse connue m_c est placé dans une cellule (de volume connu V_{cell}) du pycnomètre à gaz. La cellule du pycnomètre doit être remplie au minimum au 2/3 avec l'échantillon solide pour que la mesure soit supérieure à la sensibilité des capteurs de pression.

L'hélium est injecté dans la cellule V_{cell} à une pression P_1 . Il est ensuite relâché introduit dans une seconde cellule de volume connu V_2 avec une nouvelle pression d'équilibre P_2 . La loi de Mariotte donne l'égalité suivante :

$$(P_1 - P_{atm}) \cdot V_1 = (P_2 - P_{atm}) \cdot V_2 \quad (1)$$

Avec,

- P_{atm} : pression atmosphérique en (Pa),
- P_1 et P_2 : pression d'équilibre en (Pa),
- V_1 et V_2 : les volumes des cellules 1 et 2 en (m^3).

Sachant que la masse de l'échantillon introduit m_s occupe un volume V_s , le volume V_1 peut s'écrire de la forme, $V_1 = V_{cell} - V_s$. On en déduit alors :

$$V_c = V_{cell} - \frac{V_2 \cdot (P_2 - P_{atm})}{P_1 - P_{atm}} \quad (2)$$

La masse volumique réelle du solide est estimée alors par la relation suivante :

$$\rho_c = \frac{m_s}{V_s} \quad (3)$$

Spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur le phénomène de vibration des liaisons entre les atomes d'une molécule qui correspond à des transitions entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Lors de la spectroscopie infrarouge, un solide porté à haute température rayonne par incandescence et produit un rayon incident d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 20 \mu\text{m}$) qui traverse un échantillon solide. Si l'énergie véhiculée par le faisceau correspond à une différence entre deux niveaux d'énergie (Equation (A4)) alors il pourra y avoir adsorption des photons.

$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \sigma$	(4)
-------------------------------------------------------------------------------	-----

Avec,

- ΔE : différence entre deux niveaux d'énergie en (J),
- h : constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s,
- ν : fréquence du rayon incident en (s^{-1}),
- c : la vitesse de la lumière dans le vide, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s,
- σ : le nombre d'onde en (m^{-1}).

Une partie du rayonnement est alors absorbée, et l'intensité du rayonnement transmis I est inférieure à I_0 . Lors de l'absorption, deux modes de vibrations des liaisons chimiques entre atomes sont observées. Les élongations symétriques et antisymétriques génèrent une variation de la longueur de la liaison chimique alors que les déformations illustrent la modification de l'angle. Un détecteur thermique sensible à la chaleur dégagée par l'absorption des photons du rayonnement incident permet de quantifier deux grandeurs :

- La transmittance, définie par $T = \frac{I}{I_0}$,
- L'absorbance, définie par $A = \frac{I_0}{I}$.

Le spectre de l'échantillon est obtenu en traçant A ou T en fonction du nombre d'onde σ du rayonnement incident. Un schéma récapitulatif de la spectroscopie infrarouge est donné sur la Figure 0.3.

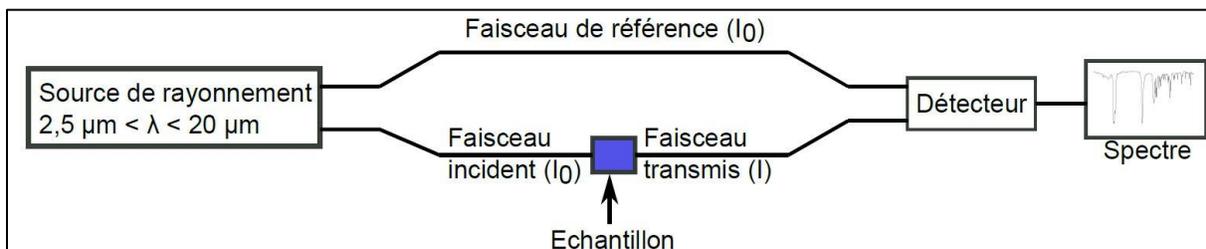


Figure 0.3 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge.

Dans ces travaux de thèse, la spectroscopie infrarouge a été réalisée au Laboratoire de Génie Chimique à l'aide d'un spectromètre Tensor 27 de chez Bruker relié à un détecteur Digitect™ DLaTGS haute sensibilité. Les échantillons de solide ont été au préalable broyés puis mélangés à du KBr pour bien disperser le solide et éviter la surconcentration qui peut compromettre l'acquisition du résultat. Environ 2 mg d'échantillon pour 200 g de KBr ont été mélangés. Un appareil de compression a été utilisé pour former deux pastilles (une pour le mélange échantillon + KBr et une pour du KBr utilisée comme référence). Plusieurs spectres ont été obtenus pour chaque échantillon afin d'acquies des résultats répétables et représentatifs. Les spectres sont présentés en absorbance et la contribution de l'eau et du CO₂ atmosphérique a été retirée lors de l'interprétation.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le principe de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon solide. En effet, un milieu matériel est exposé à une lumière monochromatique (source laser), c'est à dire une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchi ou absorbée, et une fraction beaucoup plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement initial. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence s'appelle la diffusion Rayleigh.

Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé qui correspond à l'effet Raman. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule. Cette dernière représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Soit ν_d , la fréquence des photons diffusés ; deux cas de figure peuvent se présenter:

- $\nu_d < \nu_0 \quad \rightarrow \quad \nu_\nu = \nu_0 - \nu_d$, c'est la diffusion Raman Stokes,
- $\nu_d > \nu_0 \quad \rightarrow \quad \nu_\nu = \nu_d - \nu_0$, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_ν sont égaux à ceux des fréquences de vibration des molécules considérées. Plutôt que de définir les raies Raman par leur nombre d'onde (utilisé en spectroscopie infrarouge), il est d'usage de mettre en évidence la grandeur ν_ν caractéristique de la molécule et indépendante du choix de la radiation excitatrice ν_0 . C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombre d'onde entre la raie Raman et la raie Rayleigh qui apparaît sur les spectres. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. En effet, certaines vibrations sont seulement actives en infrarouge et d'autres uniquement en Raman.

La spectroscopie Raman a été réalisée à l'air à une température de 20 °C à l'aide d'un appareil Horiba Jobin Yvon Labram HR 800 équipé d'un laser He/Ne de longueur d'onde 633 nm au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). La puissance du laser est de 19 MW. Les échantillons solides ont préalablement été broyés avant analyse.

Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet de caractériser les phases cristallines d'un échantillon solide. Lorsqu'un faisceau de rayons X vient irradier un échantillon, certaines ondes sont diffractées dans une direction précise en fonction de l'organisation cristalline du matériau (Figure 0.4). En effet, les corps cristallins sont constitués d'un empilement de plans réticulaires d'indice de Miller (hkl). La distance qui sépare deux plans réticulaires est appelée distance-inter-réticulaire (d_{hkl}). Les pics de diffraction peuvent être déterminés à partir de la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

Avec,

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire dans plans d'indice de Miller (hkl) en (nm),
- θ : le demi-angle de déviation en (rad),
- λ : la longueur d'onde des rayons X en (nm),
- n : un nombre entier.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 ADVANCE de chez Bruker équipé d'un tube RX avec une anode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse. Les enregistrements ont été effectués avec un balayage compris entre 10 et 80° en 2 θ , par pas de 0,02°.

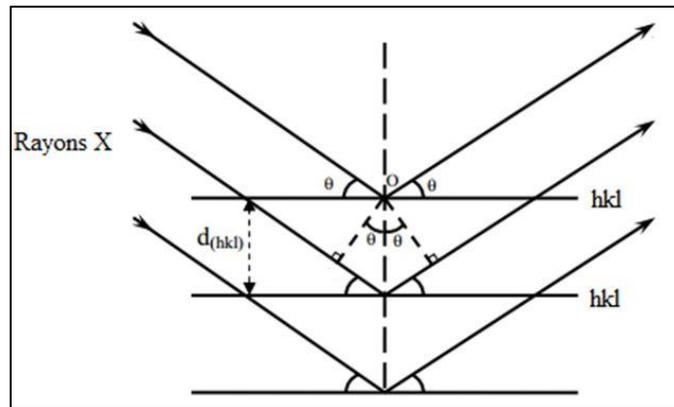


Figure 0.4 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X sur des plans réticulaires.

Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon. Les électrons primaires viennent percuter la structure à analyser et sont réfléchis soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires disposent d'une faible énergie et sont émis au niveau de la surface de l'échantillon. Ils sont très sensibles aux changements de structure de l'échantillon et une légère variation va entraîner une quantité plus ou moins importante d'électrons secondaires. Ils permettent ainsi une topographie précise de la structure. Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction entre les électrons primaires du faisceau et les noyaux d'atome de l'échantillon. Ils ont une forte énergie et permettent principalement d'obtenir un contraste topographique.

Ces électrons vont émettre des photons bien spécifiques à chaque atome et permettent ainsi l'analyse dispersive en énergie (EDX) pour connaître le type d'atome présent dans l'échantillon.

La topographie de la surface du char a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB FEG JSM 7100FTTLS de chez JEOL disponible au Laboratoire de Génie Chimique. Les particules de solide ont été délicatement fracturées pour obtenir de fins morceaux exploitables pour l'analyse. Un film d'or de 10 nm a été appliqué sur les échantillons pour éviter qu'ils chargent lorsqu'ils sont exposés.

Analyses ICP

La quantification des éléments inorganiques contenus dans les échantillons solides étudiés a été réalisée au laboratoire de génie chimique de Toulouse par un spectromètre atomique ICP-OES de marque HORIBA model Ultima2.

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude : jusqu'à 8 000 °K.

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'état suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation.

L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 W de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène.

Dans ce travail, la méthode utilisée pour préparation dite " minéralisation " de l'échantillon est la suivante :

Les échantillons sont passés toute une nuit à l'étuve à 95 °C avant refroidissement dans un dessiccateur et pesés.

Pour chaque échantillon deux solutions à doser sont préparées de la façon suivante :

- une masse connue d'échantillon est prélevée et introduite dans un tube de minéralisation ;

- Ajout de 4 ml HNO₃ 69 - 70 % ;
- Digestion à température ambiante (1h30) ;
- Ajout de 2 ml HNO₃ 69 - 70 % ;
- Réaction à température ambiante (1h 30) ;
- Ajout de 2 ml HCl 37 % - Minéralisation 1h à 95 °C
- Refroidissement
- Comme il reste encore de la matière non attaquée ; rajout de 2 ml d'eau régale durant 1h à 95 °C ;
- Filtration sur filtre Whatman GF/F.

La solution est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol. Le principe de l'analyse "Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif" repose sur le fait que lorsque les électrons des atomes excités (ionisés) retournent à l'état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est dans ce cas analysée par un ou plusieurs monochromateurs, par un réseau polychromateur, ou encore une combinaison des deux.

La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon) est analysé dans les mêmes conditions.

Protocole analytique d'extraction de Soxhlet

Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant en continu d'une espèce chimique contenue dans un solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz Von Soxhlet.

Il se compose (Figure 0.5) d'un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé la poudre contenant l'espèce à extraire ; puis un réfrigérant (9-10-11) est adapté au-dessus de l'extracteur.

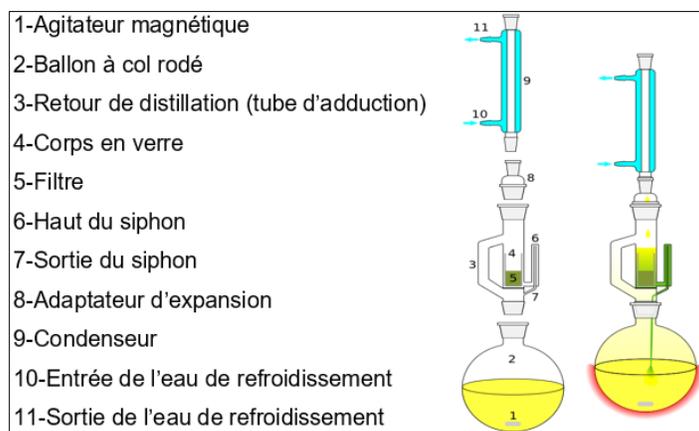


Figure 0.5 : Dispositif d'extraction de Soxhlet.

Un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée est utilisé pour éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures.

Le protocole de Soxhlet a été utilisé essentiellement afin de quantifier la fraction des extractives ou plutôt des espèces non lignocellulosiques contenues dans les boues de STEP étudiées. Un mélange 50/50 % massique Toluène/éthanol a été utilisé comme solvant dans notre étude. Ce choix est fixé à partir d'une étude bibliographique [113].

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer les échantillons d'intrants dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant au-dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

A la fin de l'opération, on procède à une distillation sous vide dans un évaporateur rotatif afin de séparer les espèces extractives du solvant.

Annexe 3 : Etude de simulation de la pyrogazéification des déchets à l'équilibre thermodynamique

Présentation des déchets utilisés

Dans cette étude, quatre types de déchets solides ont été utilisés :

- Du bois de hêtre ;
- Des boues de station d'épuration (STEP) ;
- Des digestats issus de la méthanisation des boues de STEP ;
- Un mélange constitué de 90 % de boues de STEP et de 10 % de combustible solide de récupération (CSR).

La caractérisation de ces déchets a été réalisée par des "analyses immédiates" et des "analyses élémentaires". Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le Tableau 0.1 et Tableau 0.2.

Tableau 0.1 : Résultats des "analyses immédiates" des déchets employés dans cette étude.

Propriétés (wt%, wb)	Bois de hêtre	Boues de STEP	Digestats	CSR
Référence	LGC	LGC	Nipattummakul et al. [55]	Rapport ADEME 2015 "Combustibles solides de récupération (CSR)"
Taux de cendres	1,8	18,2	33,91	40,1
Humidité	10,7	7,6	1,74	10,8
Matière volatile	75,1	70,1	44,30	-
Carbone fixe	12,4	4,4	21,80	-

Outil numérique

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont été réalisés au moyen du logiciel HSC Chemistry 5.1®, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs (code GEMINI). Pour un système fermé à N constituants, l'énergie de Gibbs est définie par l'équation (1) :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \cdot (\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\alpha_i)) \quad (1)$$

Avec n_i le nombre de moles du constituant i dans le système, μ_i le potentiel chimique standard du constituant i et α_i l'activité du constituant i .

Le logiciel prend en compte la possibilité de la coexistence de plusieurs phases. Dans notre cas, les phases considérées sont la phase gazeuse, composée de gaz condensables et incondensables, et la phase solide.

Tableau 0.2 : Composition élémentaire de chaque déchet utilisé dans cette étude.

Propriétés (wt%, wb)	Bois de hêtre	Boues de STEP	Digestats	CSR
Référence	LGC	LGC	Nipattummakul et al. [55]	Rapport ADEME 2015 "Combustibles solides de récupération (CSR)"
C	45,2	49,4	45,8	34,7
H	6,1	6,9	3,0	5,6
O	47,7	30,0	31,5	17,6
N	0,5	4,3	1,5	1,3
Cl	-	0,06	1,1	0,7
S	0,03	0,2	0,04	0,2
P	-	1,9	-	-
Si	0,1	2,0	12,7	-
Al	-	1,9	1,1	-
Ca	0,2	2,2	0,8	-
Fe	-	0,3	0,6	-
Mn	-	0,3	0,01	0,02
Mg	0,03	0,3	0,3	-
K	0,1	0,4	0,5	-
Ti	-	0,1	0,06	-
Na	0,03	0,1	0,8	-
Cr	-	0,02	-	0,02
Cu	-	0,04	-	0,03
Pb	-	0,02	-	0,03
Zn	-	0,1	-	0,5

Les simulations sont réalisées en suivant le protocole ci-dessous :

- Choix des éléments présents dans le système et indication des quantités molaires initiales. Le choix des éléments à prendre en compte est réalisé grâce aux résultats de l'analyse élémentaire de chaque déchet, présentés dans Tableau 0.2. Par ailleurs, pour chaque simulation, une masse totale de déchets humides de 1000 kg est considérée. Ainsi, la quantité molaire initiale de

chaque élément peut aisément être déterminée. Pour chaque déchet solide, la liste des éléments considérées, ainsi que leur quantité molaire initiale, sont indiquées dans le Tableau 0.3.

- Détermination des espèces les plus stables. L'équilibre thermodynamique a été simulé en considérant une liste exhaustive d'espèces gazeuses et solides qu'il est possible d'obtenir par combinaison des éléments sélectionnés. Cette liste se compose de plus de 1000 espèces ;
- Exploitation des résultats.

Tableau 0.3 : Quantité molaire de chaque élément, pour 1000 kg de déchet solide humide.

Elément (kmol)	Bois de hêtre	Boues de STEP	Digestats	Boues / CSR (90/10%)
C	37,7	41,2	38,1	41,5
H	61,5	68,8	29,9	70,2
O	29,8	18,3	19,7	18,4
N	0,36	3,1	1,06	3,0
Cl	-	0,016	0,32	0,036
S	0,0095	0,052	0,04	0,055
P	-	0,62	-	0,58
Si	0,022	0,73	4,55	0,69
Al	-	0,70	0,43	0,67
Ca	0,038	0,55	0,21	0,52
Fe	-	0,052	0,1	0,049
Mn	-	0,050	0,002	0,048
Mg	0,013	0,11	0,13	0,11
K	0,031	0,093	0,14	0,087
Ti	-	0,021	0,012	0,02
Na	0,011	0,055	0,36	0,052
Cr	-	0,0031	-	0,0037
Cu	-	0,0064	-	0,0071
Pb	-	0,0008	-	0,00094
Zn	-	0,019	-	0,028

Critères de performance retenus

- L'exploitation des résultats consiste à étudier l'effet de la température, de la nature du déchet et de la quantité de vapeur d'eau introduite, sur les critères suivants :
- Taux de production du gaz de synthèse. Il s'agit du volume de gaz incondensable formé (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6) rapporté sur la quantité de biomasse sèche sans cendres introduite :

$$P_G = \frac{\sum_i \dot{V}_i}{F_{daf,B}} \quad (2)$$

Avec P_G le taux de production de gaz de synthèse ($\text{Nm}^3/\text{kg}_{\text{daf,B}}$), V_i le volume de gaz incondensable formé (Nm^3) et $F_{daf,B}$ la quantité de biomasse sèche sans cendres introduite (kg) ;

- Taux de gazéification du carbone. Il s'agit du nombre de moles de carbone dans le gaz de synthèse rapporté au nombre de moles de carbone introduite via la biomasse :

$$X_G = \frac{\sum_i (N_i \cdot \mathfrak{N}_i^C)}{F_{daf,B} / M_B} \quad (3)$$

Avec X_G le taux de gazéification du carbone, N_i le nombre de moles du constituant i dans le gaz de synthèse, \mathfrak{N}_i^C le nombre d'atomes de carbone dans le constituant i ($i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$) et M_B la masse molaire de la biomasse (kg/mol).

- Quantité de carbone solide non convertie. Elle est définie comme la quantité de carbone restée à l'état solide divisée par la quantité de carbone introduite via la biomasse ;
- Quantité de vapeur d'eau dans le gaz produit ;
- Composition du gaz de synthèse ;
- Quantité de micropolluants formés dans le gaz. Des centaines de micropolluants gazeux peuvent être formés à l'équilibre thermodynamique. Dans ce travail, des micropolluants dits d'intérêt sont sélectionnés. Ceux-ci correspondent aux espèces majoritairement présentes dans le gaz ainsi qu'à celles classiquement rapportées dans la littérature traitant de la valorisation du gaz de synthèse : H_2S , NH_3 , COS , HCN , HCl , KCl , NaCl , Na_2Cl_2 et K_2CrO_4 .

Résultats et discussion

Cas de référence - pyrolyse du bois de hêtre

Dans un premier temps, l'équilibre thermodynamique de la pyrolyse de bois de hêtre sera étudié. Au vu des éléments identifiés dans le bois de hêtre, seuls les micropolluants d'intérêt suivant peuvent être formés : H_2S , NH_3 , COS et HCN .

La Figure 0.1 et Figure 0.2 présentent l'évolution du taux de gazéification de carbone, du taux de production de gaz de synthèse, de la quantité de vapeur d'eau dans le gaz et de la quantité de carbone solide non convertie, en fonction de la température entre 600 et 1000 °C. Les résultats montrent que :

- Le taux de gazéification du carbone augmente significativement, de 40 à 75 % lorsque la température passe de 600 à 850 °C. Entre 850 et 1000 °C, il n'augmente plus que de 5 %. Concernant le taux de production de gaz de synthèse, il augmente lui aussi fortement, de 0,8 à

1,45 Nm³/kg_{daf, B}, entre 600 et 850 °C puis faiblement (de 1,45 à 1,55 Nm³/kg_{daf, B}) entre 850 et 1000 °C ;

- La quantité de vapeur d'eau dans le gaz formé, ainsi que la quantité de carbone non convertie en gaz, diminuent significativement lorsque la température augmente de 600 à 850 °C, puis beaucoup plus sensiblement au-delà de 850 °C.

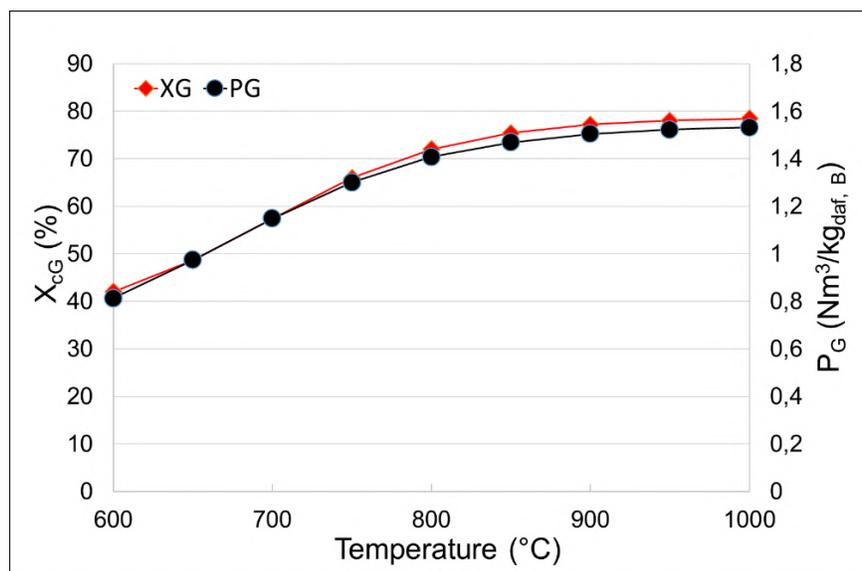


Figure 0.1 : Évolution du taux de gazéification du carbone et du taux de production de gaz de synthèse en fonction de la température, lors de la pyrolyse de bois de hêtre.

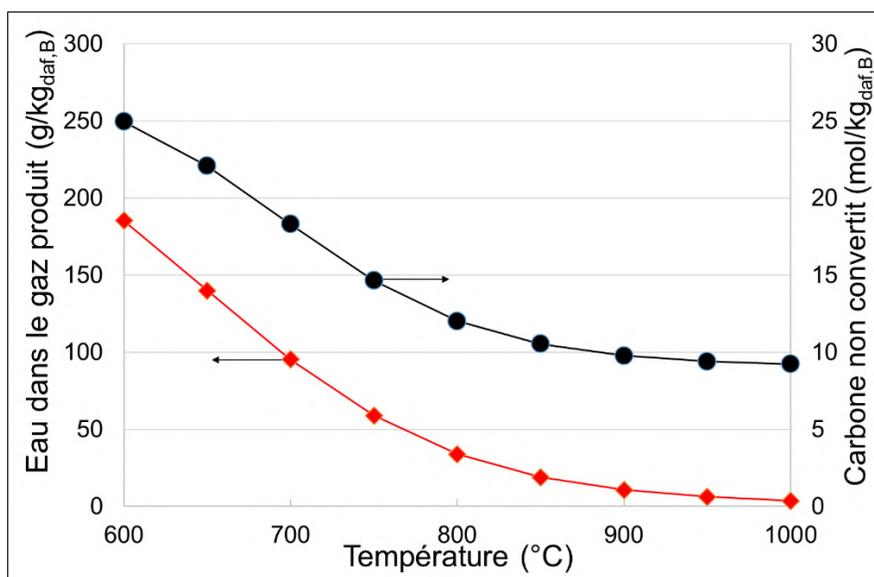


Figure 0.2 : Evolution de la quantité de vapeur d'eau dans le gaz produit, et de la quantité de carbone non convertit en gaz, en fonction de la température, lors de la pyrolyse de bois de hêtre.

Par ailleurs, la Figure 0.3 (a et b) présente l'évolution de la quantité et de la fraction molaire (en %V) de chaque constituant du gaz de synthèse en fonction de la température. De même, dans les quantités et fractions molaires (en ppm) de chaque micropolluant gazeux sont illustrées dans la Figure 0.4 (a et b). A partir des résultats, il peut être noté qu'à l'équilibre thermodynamique :

- L'augmentation de la température favorise la formation de H₂ et de CO. Au-delà de 850 °C, le gaz formé est un mélange $\approx 50\%$ H₂ / $\approx 50\%$ CO ;
- La quantité de CH₄, H₂O et CO₂ formée diminue lorsque la température augmente. Au-delà de 850 °C, ces espèces sont presque totalement converties ;
- La totalité du soufre introduit dans le système réactionnel se retrouve dans le gaz formé sous forme de H₂S et COS. Par ailleurs, une augmentation de la température conduit à une diminution de la concentration en H₂S. Néanmoins, la quantité molaire de cette espèce reste sensiblement la même entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne la concentration et la quantité molaire en COS, elles augmentent sensiblement avec la température ;
- La quasi-totalité de l'azote introduit dans le système réactionnel est sous forme de N₂ dans le gaz produit. Une très faible proportion est néanmoins convertie en NH₃ et HCN. Par ailleurs, la concentration et la quantité molaire en NH₃ diminuent avec une augmentation de la température, alors que celles en HCN augmentent significativement.

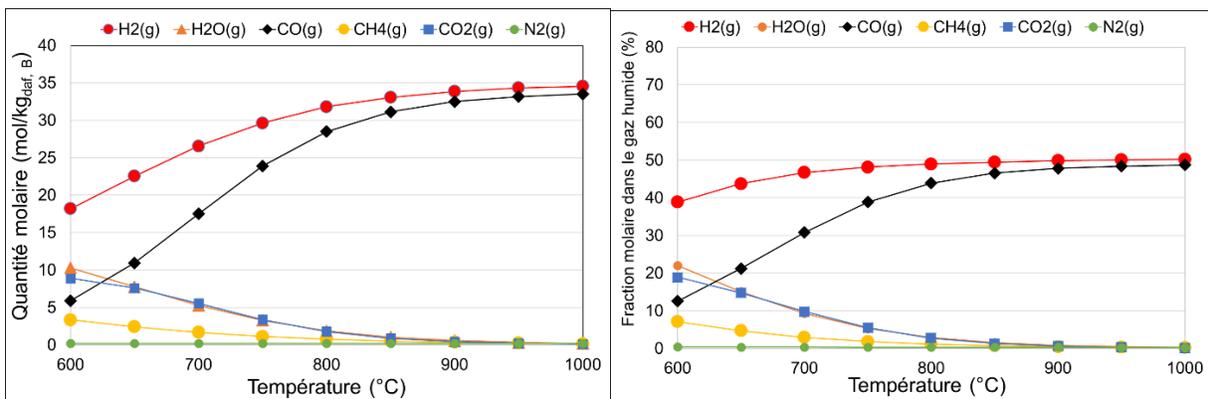


Figure 0.3 : Evolution de la quantité et de la fraction molaire en espèces majoritaires dans le courant gazeux, en fonction de la température, lors de la pyrolyse de bois de hêtre.

A partir de l'ensemble des résultats présentés, il peut être conclu que lorsque la température augmente de 600 à 1000 °C, à l'équilibre thermodynamique, les réactions de vapogazéification du char, de Boudouard et de vaporeformage du CH₄ et autres hydrocarbures sont favorisées. La réaction de water-gas shift, quant à elle, est défavorisée dans le sens de la production de CO₂ et H₂ et favorisée dans celui de la production de CO et H₂O. Ces phénomènes expliquent que le gaz ne soit quasiment plus constitué que de CO et H₂ au-delà de 850 °C. Par ailleurs, la stabilisation de la quantité de carbone non convertie en gaz, du taux de gazéification du carbone et du taux de production de gaz de synthèse,

à partir de 850 °C, provient probablement de la faible quantité de vapeur d'eau restante disponible pour les réactions majoritaires.

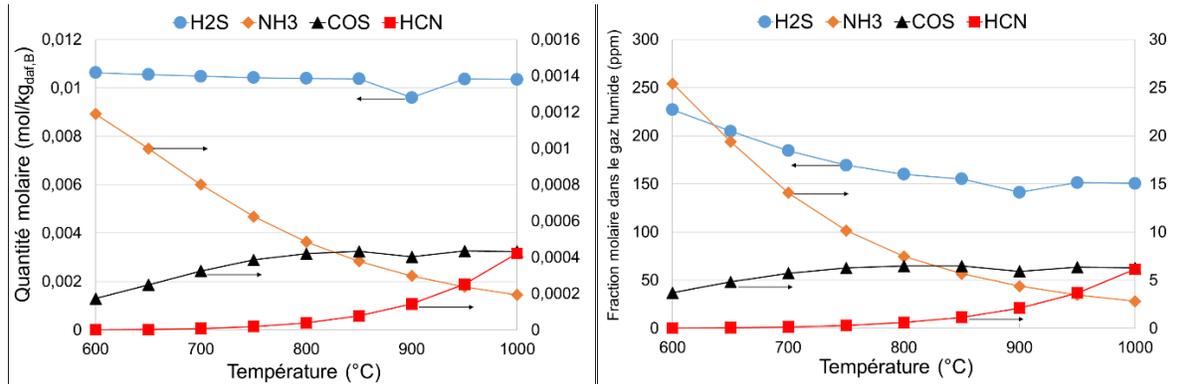


Figure 0.4 : Evolution de la quantité et de la fraction molaire en micropolluants dans le courant gazeux, en fonction de la température, lors de la pyrolyse de bois de hêtre.

Pyrolyse des déchets solides : Effet de la nature du déchet

Dans cette partie, les résultats de l'étude thermodynamique de la pyrolyse du bois sont comparés à ceux obtenus à partir d'autres déchets, tels que les boues de station d'épuration (STEP), les digestats de boues de STEP ainsi que d'un mélange boues de STEP/CSR (90/10 %). Les éléments introduits dans le logiciel, ainsi que leur quantité molaire, pour représenter chaque déchet sont reportés dans le Tableau 0.3.

Dans un premier temps, la Figure 0.5 (a et b) présente l'évolution du taux de production de gaz de synthèse ainsi que du taux de gazéification du carbone en fonction de la température. De plus, la Figure 0.6 (a et b) illustre la quantité de carbone non convertie en gaz ainsi que la quantité de vapeur d'eau dans le courant gazeux produit. Les résultats montrent que :

- Quelle que soit la nature du déchet, l'évolution du taux de production de gaz de synthèse, du taux de gazéification du carbone, de la quantité de carbone non convertie en gaz, et de la quantité de vapeur d'eau dans le gaz, en fonction de la température entre 600 et 1000 °C, suit toujours la même tendance ;
- L'utilisation de digestat comme déchet conduit à de plus faibles taux de production de gaz de synthèse et de taux de gazéification de carbone, en comparaison avec les résultats obtenus à partir des autres déchets. Le débit de vapeur d'eau dans le gaz est également plus faible avec des digestats comme déchets. Par ailleurs, la quantité de carbone non convertie en gaz est plus élevée avec ce type de déchet. Ces résultats peuvent s'expliquer par :
 - Un taux de matières volatiles contenues dans les digestats plus faible que dans les autres types de déchets (Tableau 0.1). La diminution du taux de matières volatiles dans le solide réduit la quantité de gaz formée lors de sa pyrolyse ;

- Un taux d'humidité plus faible dans les digestats que dans les autres déchets (Tableau 0.1). En effet, un taux d'humidité plus faible conduit à une plus basse quantité de vapeur d'eau disponible pour la conversion de carbone par vapogazéification, diminuant ainsi le taux de gazéification du carbone ainsi que le taux de production de gaz de synthèse.
- Les résultats obtenus avec des boues de STEP sont très proches de ceux obtenus avec un mélange boues de STEP/CSR. Cette tendance s'explique par le fait que la fraction molaire des éléments majoritaires (C, H, O et N) contenus dans les CSR est très proche de celles contenues dans les boues de STEP (Tableau 0.2) ;
- Le taux de gazéification du carbone ainsi que la quantité de vapeur d'eau dans le gaz obtenu avec les boues de STEP et le mélange boues de STEP/CSR sont plus faibles que ceux obtenus avec du bois. Inversement, la quantité de carbone non convertie en gaz est plus élevée avec ces déchets en comparaison avec les résultats obtenus avec du bois. Ces résultats semblent s'expliquer par la plus faible fraction molaire en oxygène contenue dans les déchets (Tableau 0.2). En effet, une plus faible fraction en oxygène conduit à une diminution de la quantité de vapeur d'eau formée et disponible pour la conversion du carbone, abaissant ainsi le taux de gazéification du carbone. En revanche, le taux de production de gaz de synthèse obtenu avec ces déchets est assez proche de celui obtenu en utilisant du bois de hêtre. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les boues de STEP, le mélange boues de STEP/CSR et le bois de hêtre présentent des taux de matières volatiles très proches (Tableau 0.1).

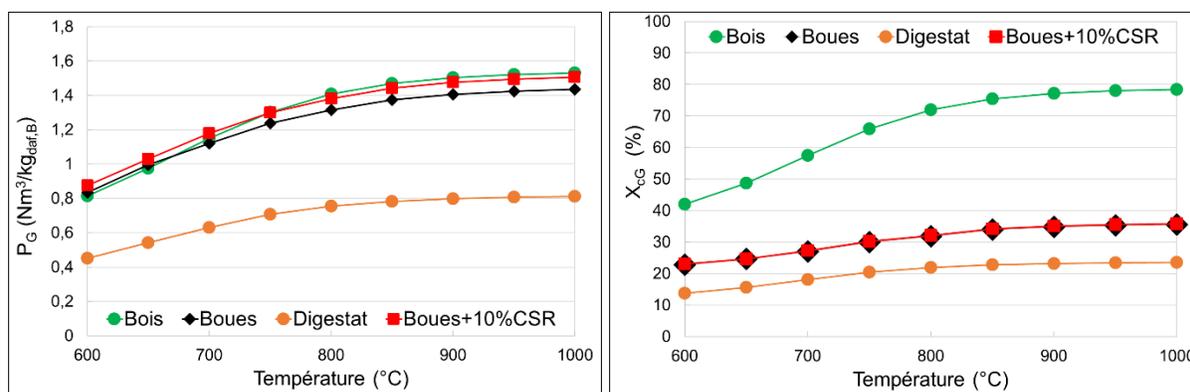


Figure 0.5 : Effet de la nature du déchet sur l'évolution du taux de production de gaz de synthèse et du taux de gazéification du carbone en fonction de la température.

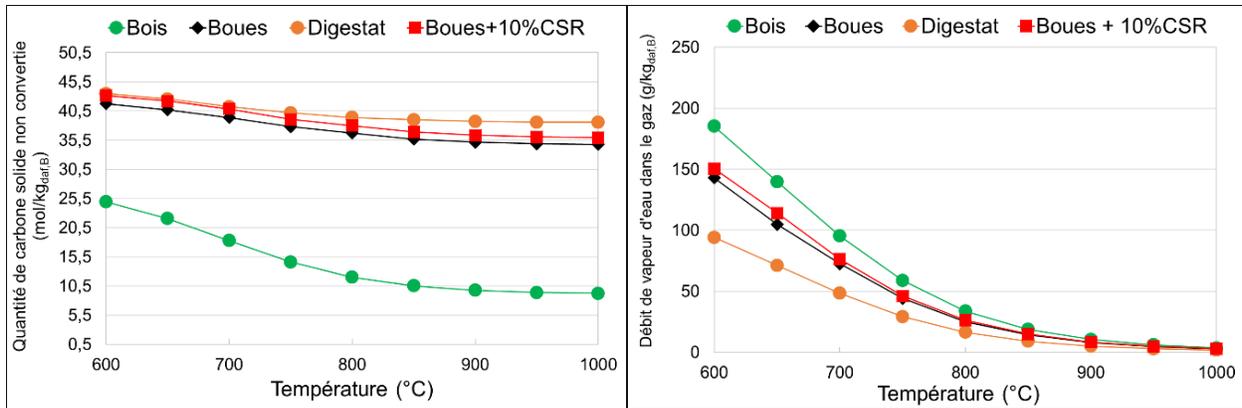


Figure 0.6 : Effet de la nature du déchet sur l'évolution de la quantité de carbone non convertie en gaz et du débit de vapeur d'eau dans le gaz en fonction de la température.

La Figure 0.7 (a, b, c, d et e) présente l'évolution des quantités molaires en H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 et N_2 en fonction de la température, pour les différentes natures de déchet étudiées. Dans un premier temps, il peut être noté que la nature du déchet n'a pas d'influence sur les tendances observées. Dans un second temps, les résultats montrent que, à l'équilibre thermodynamique :

- La pyrolyse de digestats de boues de STEP conduit à la formation de plus faibles quantités molaires de H_2 , CO , CO_2 , H_2O et CH_4 . Comme expliqué plus haut, ce phénomène peut être attribué aux plus faibles taux de matières volatiles et d'humidité;
- Comme présenté précédemment, les résultats obtenus avec des boues de STEP sont très proches de ceux obtenus avec un mélange boues de STEP/CSR ;
- La comparaison des résultats obtenus pour des boues de STEP ou pour un mélange boues de STEP/CSR avec ceux correspondant au bois de hêtre montre que la quantité de H_2 et CH_4 formés par pyrolyse de boues de STEP ou d'un mélange boues de STEP/CSR est plus importante que la quantité de ces espèces formées par pyrolyse de bois de hêtre. En revanche, la quantité en espèces oxygénées formées, telles que CO , CO_2 et H_2O , est plus faible dans le cas de boues de STEP ou d'un mélange boues de STEP/CSR. Ces résultats peuvent s'expliquer par un plus grand rapport H/O dans la composition élémentaire des boues de STEP et CSR, en comparaison avec celui dans le bois de hêtre;
- En ce qui concerne la quantité de N_2 formée, elle correspond presque entièrement à la quantité d'azote (N) introduit dans le système réactionnel.

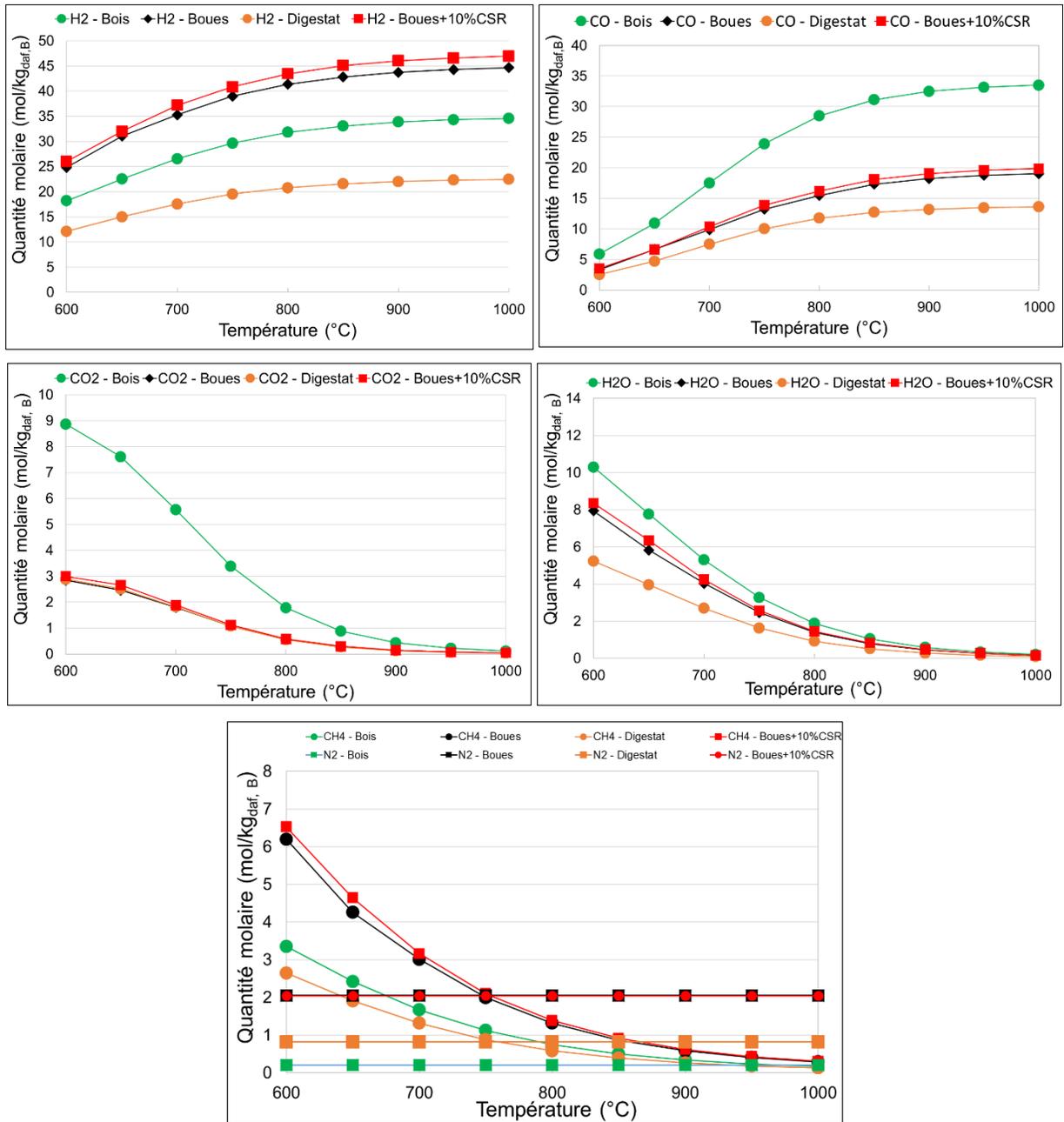


Figure 0.7 : Effet de la nature du déchet sur l'évolution des quantités molaires en H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O et N₂ en fonction de la température.

La Figure 0.8 (a, b, c, d, e et f) présente l'évolution de H₂S, NH₃, COS, HCN, HCl, KCl, NaCl et Na₂Cl₂ en fonction de la température, pour les différents types de déchets employés. Les résultats montrent que la pyrolyse des boues de STEP ou d'un mélange boues de STEP/CSR conduit à la formation d'une plus grande quantité de H₂S, NH₃, COS et HCN que la pyrolyse de bois de hêtre ou de digestats. Ceci peut s'expliquer par une plus grande fraction molaire en azote et en soufre dans la composition élémentaire de ces déchets (Tableau 0.2). En ce qui concerne les micropolluants chlorés

formés, tels que HCl, KCl, NaCl et Na₂Cl₂, les résultats montrent que leurs quantités molaires sont plus importantes lors de la pyrolyse des digestats que lors de la pyrolyse des autres déchets. Ceci provient probablement de la plus grande fraction massique en éléments K, Cl et Na dans les digestats en comparaison avec celle dans les autres déchets (Tableau 0.2). Par ailleurs, les résultats montrent que :

- Entre 600 et 900 °C, la quantité de HCl formée lors de la pyrolyse des digestats augmente avec la température, alors qu'elle reste sensiblement constante lors de la pyrolyse des autres déchets. En revanche, au-delà de 900 °C, la quantité formée diminue pour les trois types de déchets considérés ;
- La quantité de KCl formée lors de la pyrolyse des digestats augmente avec la température entre 600 et 1000 °C. Par contre, celle formée lors de la pyrolyse des boues de STEP ou des mélanges boues de STEP/CSR diminue lorsque la température augmente ;
- La quantité de NaCl formée lors de la pyrolyse des trois types de déchets présentés augmente avec la température ;
- La quantité de Na₂Cl₂ formée lors de la pyrolyse des boues de STEP ou des mélanges boues de STEP/CSR augmente avec la température entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne celle formée lors de la pyrolyse des digestats, elle augmente avec la température jusqu'à 950 °C, puis diminue au-delà.

Par ailleurs, les concentrations molaires de chaque espèce sont indiquées dans les Tableaux A1, A2, A3 et A4 en Annexe A, pour chacun des déchets traités.

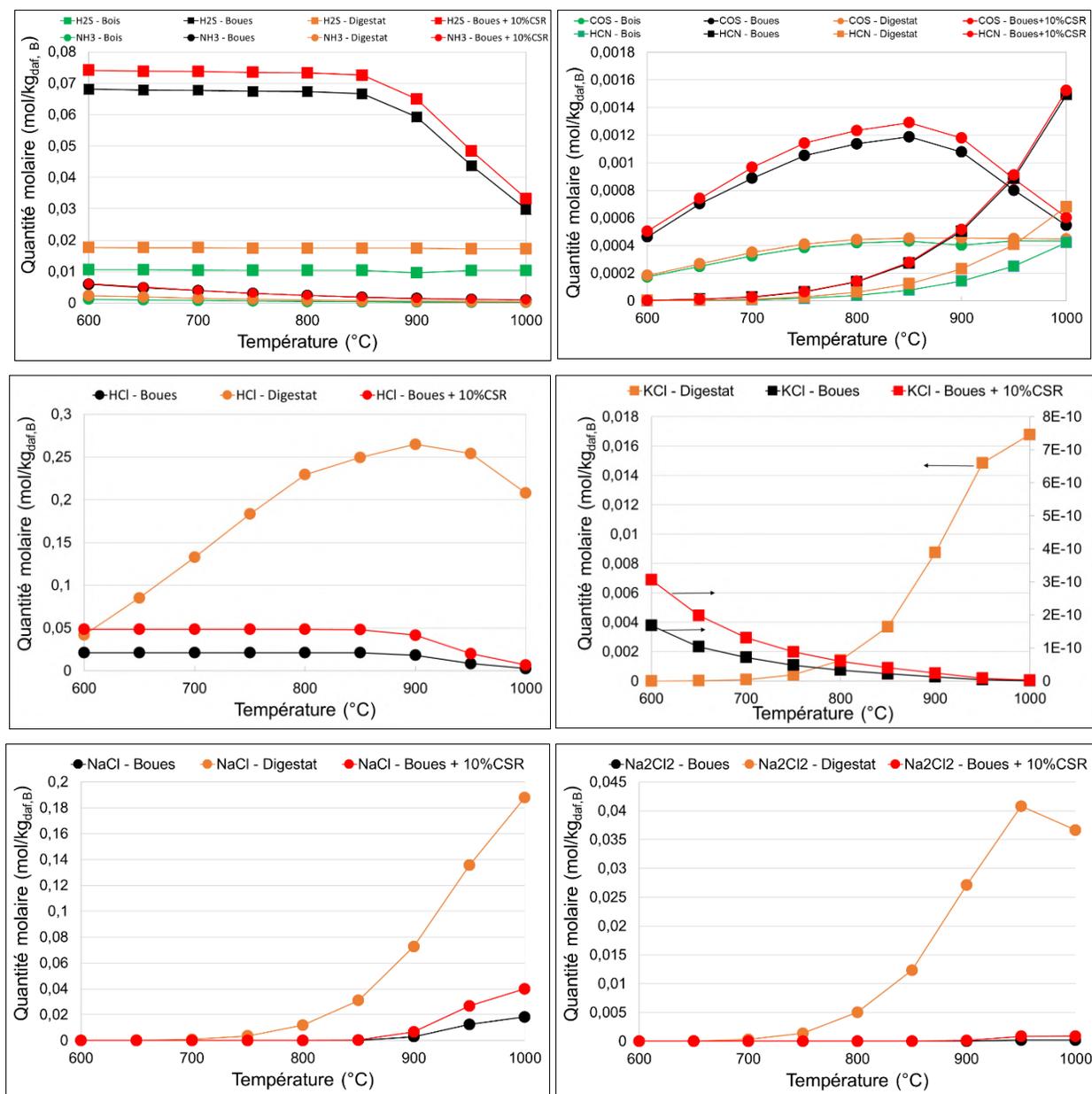


Figure 0.8 : Effet de la nature du déchet sur l'évolution des quantités molaires en micropolluants en fonction de la température.

Comparaison des résultats avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, les résultats de simulation de la pyrolyse des boues de STEP à l'équilibre thermodynamique sont comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4.

La Figure 0.9 (a et b) présente les résultats de cette comparaison. Il est à noter que :

- L'équilibre thermodynamique maximise les fractions molaires en H₂ et CO et minimise celles en CO₂, CH₄ et hydrocarbures. Ces résultats proviennent probablement des réactions de

vapogazéification et vaporeformage des goudrons, dont le taux d'avancement est maximisé à l'équilibre thermodynamique ;

- Le taux de production de gaz de synthèse est maximisé à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux à l'équilibre thermodynamique diminue lorsque la température augmente.

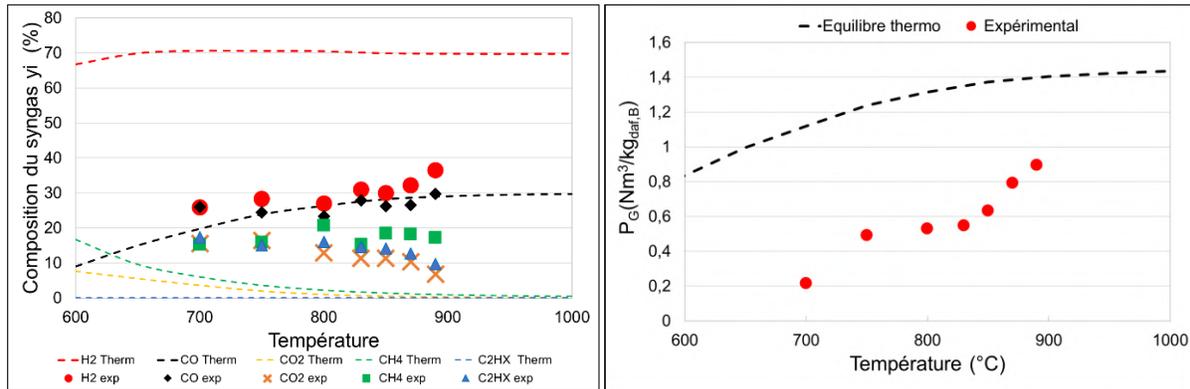


Figure 0.9 : Comparaison des résultats de pyrolyse des boues de STEP à l'équilibre thermodynamique avec les résultats expérimentaux.

Gazéification des boues de STEP : Effet de la quantité de vapeur d'eau

Dans cette partie, l'effet de l'ajout de vapeur d'eau dans le système réactionnel est étudié. Trois cas sont considérés, pour des boues de STEP comme déchet :

- Cas "Pyrolyse" : pas de vapeur d'eau additionnelle. Les résultats utilisés sont ceux de la simulation de la pyrolyse des boues de STEP présentés dans la partie précédente ;
- Cas "Gazéification 50 %". La quantité de vapeur d'eau additionnelle est égale à 50 % de la masse totale de déchets humide introduits ;
- Cas "Gazéification 100 %". La quantité de vapeur d'eau additionnelle est égale à 100 % de la masse totale de déchets humide introduits.

La Figure 0.10 (a, b et c) présente l'effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle introduite avec les déchets sur l'évolution du taux de production de gaz de synthèse, du taux de gazéification du carbone ainsi que sur la quantité de vapeur d'eau dans le gaz, en fonction de la température. Les résultats présentés montrent que :

- Le taux de production de gaz de synthèse sec, ainsi que le taux de gazéification du carbone, augmentent avec la quantité de vapeur d'eau additionnelle introduite. En effet, augmenter la quantité de vapeur d'eau additionnelle revient à augmenter la quantité de réactif pour les réactions de vapogazéification du char et water-gas shift. Ce phénomène conduit alors à favoriser la conversion du carbone et de la vapeur d'eau, produisant ainsi de plus grandes quantités de H₂, CO et CO₂. Il est intéressant de noter que la conversion du carbone en gaz est

totale à partir de 900 °C pour une quantité de vapeur d'eau additionnelle égale à 50 % de la masse totale de déchets. Pour une quantité de vapeur d'eau additionnelle égale à 100 %, la conversion du carbone est totale dès 650 °C ;

- La quasi-totalité de la vapeur d'eau dans le système réactionnel est consommée, pour des températures supérieures à 850 °C, dans le cas d'une pyrolyse ou pour une quantité de vapeur d'eau additionnelle de 50 %. Pour une quantité de vapeur d'eau additionnelle de 100 %, trois tendances sont observables :
 - Le débit de vapeur d'eau dans le courant gazeux formé diminue significativement pour des températures augmentant de 600 à 650 °C. Cette baisse s'explique par l'augmentation de la consommation de vapeur d'eau dans les réactions de vapogazéification du char et vaporeformage/craquage des goudrons et hydrocarbures ;
 - Le débit de vapeur d'eau diminue ensuite plus faiblement pour des températures augmentant de 650 à 750 °C. Ce changement de tendance s'explique probablement par la concurrence entre les réactions de vapogazéification du char et vaporeformage/craquage des goudrons et hydrocarbures, favorisées à haute température, d'une part, et la réaction de water-gas shift, défavorisée dans le sens de la consommation de vapeur d'eau par une élévation de la température, d'autre part ;
 - Enfin, le débit de vapeur d'eau augmente pour des températures allant de 750 à 1000 °C. Cette augmentation montre qu'en augmentant la température dans cette plage, la diminution de la consommation en vapeur d'eau par la réaction de water-gas shift est supérieure à l'augmentation de la consommation en vapeur d'eau par les réactions de vapogazéification et craquage/vaporeformage.

En outre, la Figure 0.11 présente l'évolution du rapport $H_2/(CO+CO_2)$ en fonction de la température, pour différentes quantités de vapeur d'eau additionnelle. Les résultats présentés montrent que, quelle que soit la quantité de vapeur d'eau additionnelle, le rapport $H_2/(CO+CO_2)$ est toujours supérieur à 1. Ce résultat traduit l'implication de réactions non négligeables en plus des réactions de vapogazéification du char et water-gas shift. Ces réactions sont probablement les réactions de craquage et vaporeformage de CH_4 , goudrons et autres hydrocarbures, ainsi que la réaction de Boudouard. En outre, les résultats montrent que plus la quantité de vapeur d'eau additionnelle augmente, moins le rapport $H_2/(CO+CO_2)$ varie avec la température.

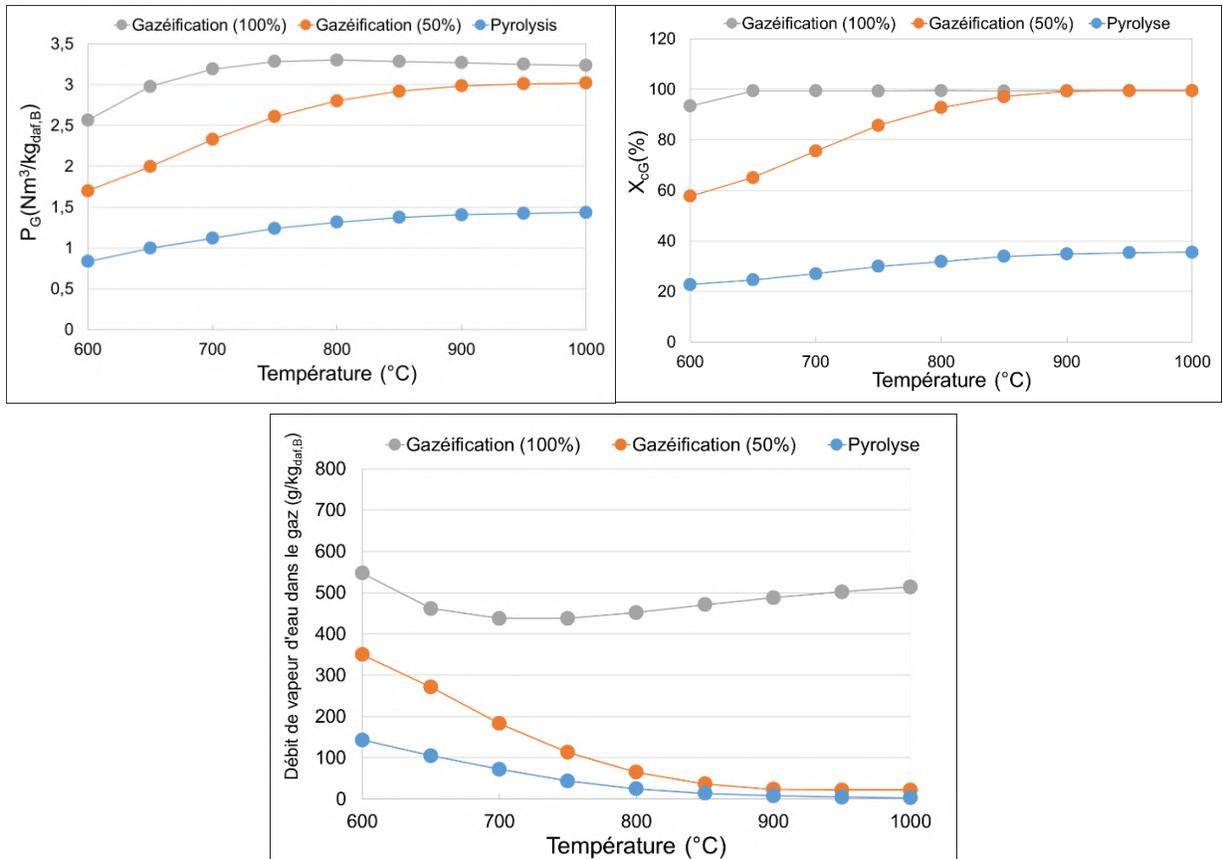


Figure 0.10 : Effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution du taux de production de gaz de synthèse, du taux de gazéification du carbone et du débit de vapeur d'eau dans le gaz, en fonction de la température.

L'effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution du rapport CO/CO_2 en fonction de la température est illustré sur la Figure 0.12. Il peut être constaté que le rapport CO/CO_2 augmente avec la température, entre 600 et 1000 °C, quelle que soit la quantité de vapeur d'eau additionnelle. Par ailleurs, une augmentation de la quantité de vapeur d'eau additionnelle conduit à une réduction significative du rapport CO/CO_2 . Ces tendances s'expliquent probablement par la réaction de water-gas shift qui est :

- Favorisée, sur le plan thermodynamique, par une élévation de la température, dans le sens de la production de CO et de la consommation de CO_2 ;
- Favorisée, sur le plan cinétique, par une élévation de la quantité de vapeur d'eau, dans le sens de la production de CO_2 et de la consommation de CO.

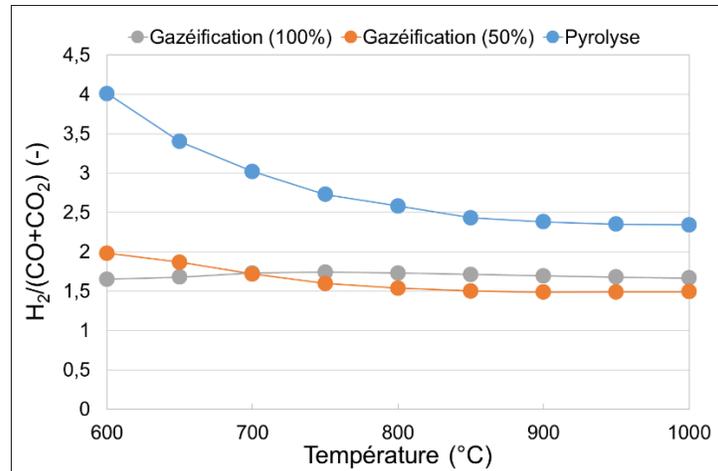


Figure 0.11 : Effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution du rapport $H_2/(CO+CO_2)$ en fonction de la température.

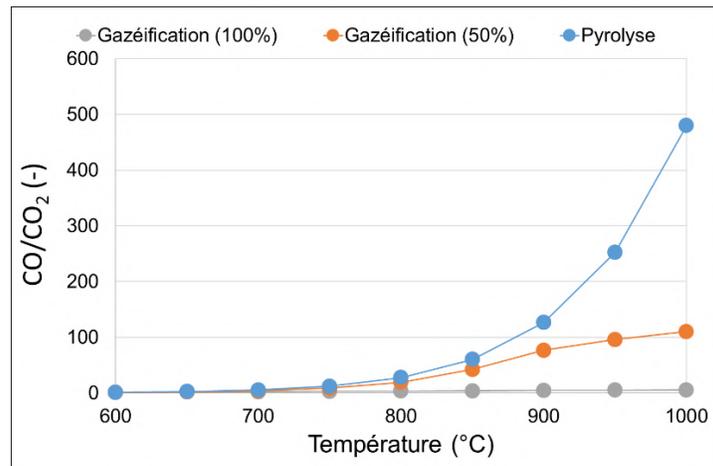


Figure 0.12 : Effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution du rapport CO/CO_2 en fonction de la température.

La Figure 0.13 (a, b et c) présente l'effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution des quantités de H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 et N_2 formés en fonction de la température. Les résultats montrent que :

- Une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle de 0 à 100 % conduit à une élévation des quantités de H_2 , H_2O et CO_2 formées ;
- La quantité de CO formée augmente lorsque le débit de vapeur d'eau additionnelle est élevé de 0 à 50 %, puis diminue lorsque ce-dernier augmente jusqu'à 100 % ;
- Pour une température inférieure à 700 °C, la quantité de CH_4 formée augmente avec le débit de vapeur d'eau additionnelle. Pour une température comprise entre 700 et 1000 °C, la quantité de

CH₄ formée augmente lorsque le débit de vapeur d'eau additionnelle croît de 0 à 50 %, puis diminue lorsque ce-dernier augmente jusqu'à 100 % ;

- La quantité de N₂ formé n'est pas affectée par le débit de vapeur d'eau additionnelle.

Ces tendances peuvent s'expliquer par les phénomènes suivants :

- Lorsque le débit de vapeur d'eau additionnelle est augmenté de 0 à 100 %, les réactions de vapogazéification du char, de water-gas shift dans le sens de la production de CO₂ et H₂, et de vaporeformage et craquage du CH₄ et des hydrocarbures, sont favorisées sur le plan cinétique. Ceci a pour conséquence l'augmentation des quantités de H₂ et CO₂ formées ;
- Malgré une plus grande consommation de vapeur d'eau, la quantité de H₂O formée augmente du fait de l'introduction dans le système réactionnel d'une grande quantité de vapeur d'eau additionnelle;
- Pour une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle de 0 à 50 %, l'élévation de la quantité de CO dans le gaz s'explique par le fait que la quantité de CO produite par les réactions de vapogazéification et de vaporeformage/craquage est supérieure à la quantité consommée par la réaction de water-gas shift. Pour une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle de 50 à 100 %, cette tendance s'inverse, comme l'illustre la baisse de la quantité de CO;
- Pour une température inférieure à 700 °C, la quantité de CH₄ formée par les réactions de vaporeformage et craquage des hydrocarbures est supérieure à la quantité de CH₄ consommée lors de son vaporeformage. En revanche, la réaction de vaporeformage du CH₄ étant plus significativement favorisée au-delà de 700 °C, la quantité consommée devient supérieure à la quantité produite lors de la décomposition des hydrocarbures ;
- La présence de vapeur d'eau dans le système n'a pas d'effet significatif sur la conversion de l'élément azote en N₂.

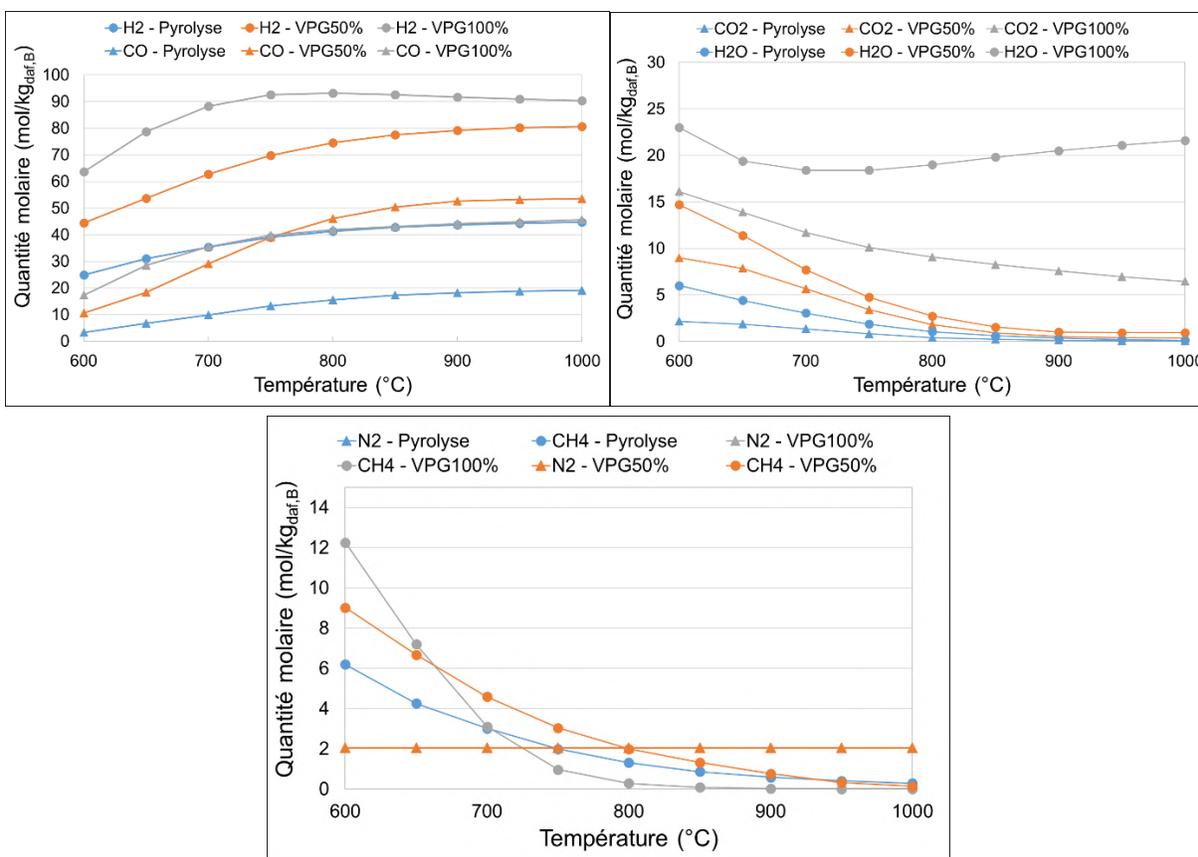


Figure 0.13 : Effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution des quantités molaires en H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ et N₂ en fonction de la température.

Enfin, la Figure 0.14 (a, b, c et d) présente l'effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution des quantités en micropolluants en fonction de la température. Les résultats montrent que :

- Une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle conduit à une plus grande production de HCl et de NH₃ ;
- La quantité de H₂S formé diminue pour un débit de vapeur d'eau additionnelle augmentant de 0 à 50 %, puis augmente lorsqu'elle passe de 50 à 100 % ;
- Inversement, la quantité de COS formée augmente pour une élévation du débit de vapeur d'eau additionnelle de 0 à 50 %, puis diminue pour une augmentation de 50 à 100 % ;
- La quantité de KCl formée ne semble pas significativement affectée par le débit de vapeur d'eau additionnelle ;
- Pour une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle de 0 à 50 %, la quantité de HCN formée reste sensiblement la même entre 600 et 900 °C, puis diminue au-delà. Néanmoins, pour une augmentation de cette grandeur de 50 à 100 %, la quantité de HCN formée diminue significativement ;

- Les quantités de NaCl et Na₂Cl₂ formées diminuent significativement lorsque le débit de vapeur d'eau additionnelle est augmenté.

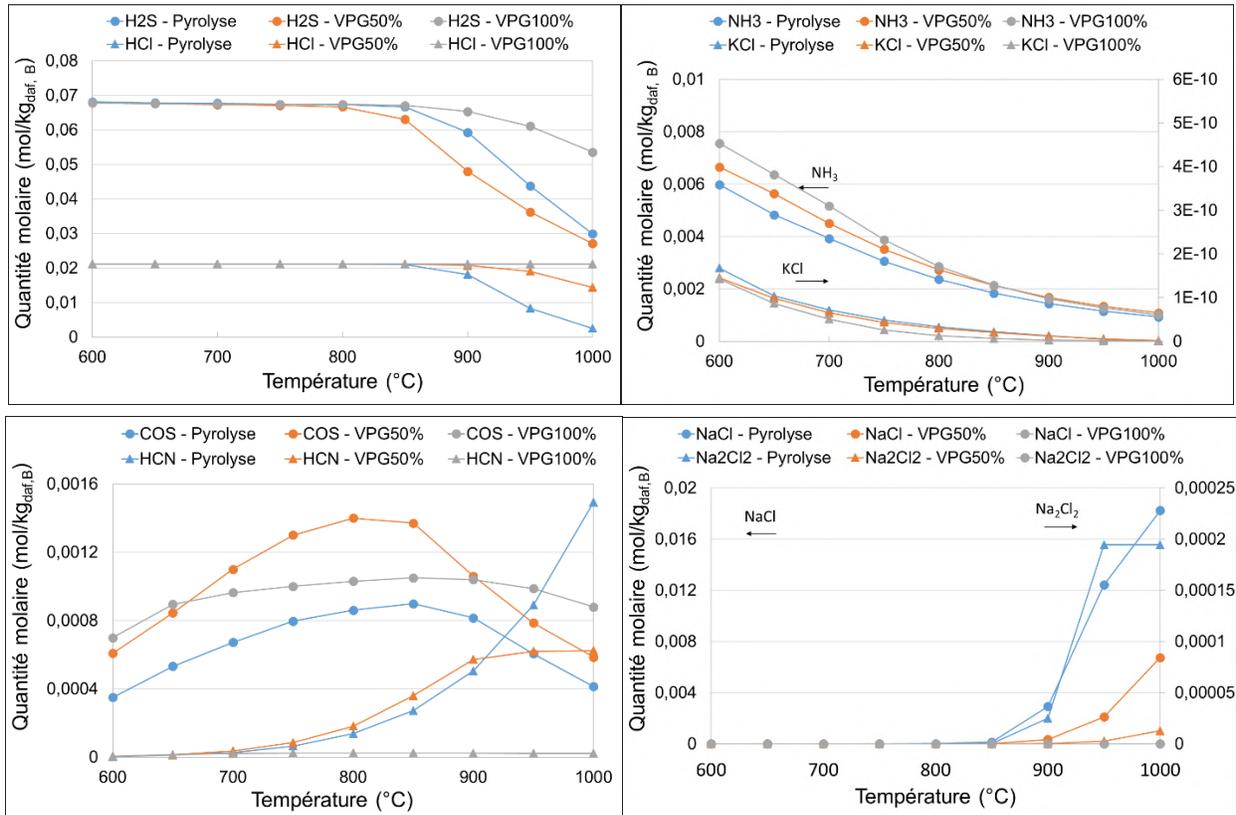


Figure 0.14 : Effet de la quantité de vapeur d'eau additionnelle sur l'évolution des quantités molaires en micropolluants en fonction de la température.

En outre, les concentrations molaires de chaque espèce sont indiquées dans les Tableaux B1 et B2 en Annexe B, pour des débits de vapeur d'eau additionnelle de 50 et 100 % respectivement.

Conclusion

Le calcul de l'état d'équilibre thermodynamique d'un système initialement constitué d'un déchet solide (CH_xO_yS_zN_p) et d'eau a été réalisé de manière à étudier l'influence de la température, du taux de vapeur (masse de vapeur d'eau introduite par kilogramme de déchet sec) et du type de déchets. Les résultats de simulation ont été confrontés aux résultats expérimentaux disponibles.

Les espèces majoritaires stables observées sont : C(s), H₂(g), CO(g), CO₂(g), CH₄(g), H₂O(g). Les résultats de simulation montrent que certaines réactions de gazéifications sont prédominantes :



La température joue un rôle déterminant sur la performance du système. Elle favorise les réactions endothermiques (E_1) et (E_2), mais défavorise la réaction (E_5), exothermique.

La comparaison entre les résultats de la pyrolyse de différents déchets (bois de hêtre, boues de STEP, digestats de boues de STEP et un mélange 90 % de boues STEP et 10 % de CSR) a montré que :

- Quelle que soit la nature du déchet, l'évolution du taux de production de syngas, du taux de gazéification du carbone, et de la quantité de vapeur d'eau dans le gaz, en fonction de la température, suit toujours la même tendance ;
- La quantité de H_2 et de CH_4 formés par pyrolyse de boues de STEP ou d'un mélange boues de STEP/CSR est plus importante que celle obtenue lors de la pyrolyse de bois de hêtre. En revanche, la quantité en espèces oxygénées formées, telles que CO , CO_2 et H_2O , est plus importante lorsque le bois de hêtre est utilisé. Ces résultats sont attribués à un plus grand rapport H/O dans la composition élémentaire de ces déchets, en comparaison avec celui du bois de hêtre;
- La totalité du soufre introduit dans le système réactionnel se retrouve dans le gaz formé sous forme de H_2S et COS . La quantité molaire de H_2S reste sensiblement la même entre 600 et 1000 °C. En ce qui concerne la concentration et la quantité molaire en COS , elles augmentent sensiblement avec la température ;
- La quasi-totalité de l'azote introduit dans le système réactionnel est sous forme de N_2 dans le gaz produit. Une très faible proportion est néanmoins convertie en NH_3 et HCN . Par ailleurs, la concentration et la quantité molaire en NH_3 diminuent avec une augmentation de la température, alors que celles en HCN augmentent significativement.

La comparaison entre les résultats de simulation et ceux obtenus lors de la pyrolyse de digestats de boues de STEP a montré que :

- L'équilibre thermodynamique surestime les fractions molaires de H_2 et de CO et sous-estime celles de CO_2 , de CH_4 et des hydrocarbures. Ces résultats proviennent probablement des réactions de craquage et de vaporeformage des hydrocarbures lourds et légers, dont les taux d'avancement sont largement surestimés à l'équilibre thermodynamique ;
- La quantité de $CO+CO_2$ produit expérimentalement est proche de celle à l'équilibre thermodynamique ;
- Le taux de production de gaz de synthèse est maximisé à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux à l'équilibre thermodynamique diminue lorsque la température augmente.

L'étude menée sur l'effet du taux de vapeur (exprimé par la masse de vapeur d'eau introduite par kilogramme de déchet sec et compris entre 0 et 1) en utilisant les boues de STEP comme déchet a montré qu'une augmentation de ce paramètre favorise la production de CO_2 et de H_2 et défavorise la

production des hydrocarbures (CH_4). En ce qui concerne le CO , sa formation est tout d'abord favorisée pour les taux de vapeur inférieurs à 0,5 et défavorisée au-delà de cette valeur. Ces résultats ont été expliqués par la compétition entre la réaction de gazéification du char et celle de water-gas shift. Concernant les micropolluants gazeux, les résultats théoriques ont montré que :

- Une augmentation du débit de vapeur d'eau additionnelle conduit à une plus grande production de HCl et NH_3 ;
- La quantité de H_2S formée diminue tout d'abord pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5, puis elle augmente. Une tendance inverse a été observée pour la quantité de COS , une augmentation pour des taux de vapeur inférieurs à 0,5 puis une diminution.

Annexes

Annexe A : Composition du gaz humide formé lors de l'étape de pyrolyse, à l'équilibre thermodynamique, entre 600 et 1000 °C, pour les différents types de déchets étudiés

Tableau A1 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la pyrolyse du bois de hêtre.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	38,9	46,7	49,0	49,8	50,2
CO (%)	12,6	30,8	43,9	47,8	48,7
CO ₂ (%)	18,9	9,8	2,7	0,6	0,1
CH ₄ (%)	7,2	2,9	1,1	0,5	0,2
H ₂ O (%)	22,0	9,3	2,9	0,9	0,3
N ₂ (%)	0,43	0,36	0,32	0,30	0,29
H ₂ S (ppm)	227	184	160	141	150
NH ₃ (ppm)	25,4	14,1	7,5	4,4	2,8
COS (ppm)	3,7	5,7	6,5	5,9	6,3
HCN (ppm)	0,02	0,1	0,6	2,1	6,1

Tableau A2 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la pyrolyse de boues de STEP.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	52,5	62,8	66,5	67,0	67,4
CO (%)	7,1	17,6	24,8	27,9	28,7
CO ₂ (%)	6,0	3,2	0,9	0,2	0,06
CH ₄ (%)	13,0	5,4	2,1	0,9	0,4
H ₂ O (%)	16,8	7,1	2,2	0,7	0,2
N ₂ (%)	4,3	3,6	3,3	3,1	3,1
H ₂ S (ppm)	1438	1205	1081	907	450
NH ₃ (ppm)	126	70	38	22	14
COS (ppm)	9,8	15,8	18,3	16,5	8,3
HCN (ppm)	0,07	0,5	2,2	7,7	22,5
HCl (ppm)	447	377	340	277	38
KCl (ppm)	3.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁷	2,10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁸
NaCl (ppm)	0,0007	0,0003	0,1	45	275
Na ₂ Cl ₂ (ppm)	1,2.10 ⁻⁷	8,6.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁵	0,4	2,9

Tableau A3 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la pyrolyse de mélanges boues de STEP/CSR.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	52,4	63,0	66,6	67,2	67,6
CO (%)	7,1	17,6	24,8	27,8	28,6
CO ₂ (%)	6,0	3,2	0,9	0,2	0,06
CH ₄ (%)	13,1	5,3	2,1	0,9	0,4
H ₂ O (%)	16,8	7,2	2,2	0,7	0,2
N ₂ (%)	4,1	3,5	3,1	3,0	2,9
H ₂ S (ppm)	1493	1248	1123	948	478
NH ₃ (ppm)	0,002	0,0006	0,2	98	574
COS (ppm)	123	68	37	21	14
HCN (ppm)	101	85	77	73	72
HCl (ppm)	10	16	19	17	9
KCl (ppm)	6,10 ⁻⁶	2,10 ⁻⁶	9.10 ⁻⁷	3.10 ⁻⁷	3.10 ⁻⁸
NaCl (ppm)	6,10 ⁻⁷	4,10 ⁻⁹	7.10 ⁻⁵	1,8	12,8
Na ₂ Cl ₂ (ppm)	1,8	0,7	0,2	0,09	0,04

Tableau A4 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la pyrolyse de digestats de boues de STEP.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	46,1	55,1	58,2	59,3	59,7
CO (%)	9,6	23,5	32,9	35,6	36,2
CO ₂ (%)	11,0	5,7	1,5	0,3	0,09
CH ₄ (%)	10,1	4,1	1,6	0,7	0,3
H ₂ O (%)	19,9	8,5	2,6	0,8	0,3
N ₂ (%)	3,1	2,6	2,3	2,2	2,2
H ₂ S (ppm)	674	551	487	469	458
NH ₃ (ppm)	88	48	26	15	10
COS (ppm)	7,0	11,0	12,4	12,2	11,9
HCN (ppm)	0,06	0,4	1,7	6,2	18,1
HCl (ppm)	1600	4167	6428	7134	5520
KCl (ppm)	0,2	3,2	39,7	235	445
NaCl (ppm)	1,2	27,7	333	1958	4988
Na ₂ Cl ₂ (ppm)	0,3	9,7	141	730	973

Annexe B : Composition du gaz humide formé, à l'équilibre thermodynamique, entre 600 et 1000 °C, pour différentes quantités de vapeur d'eau additionnelle introduite avec les boues de STEP dans le système réactionnel

Tableau B1 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la décomposition des boues de STEP avec une quantité de vapeur d'eau additionnelle introduite égale à 50 % de la masse totale de boues humides.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	45,6	54,0	57,0	57,9	58,4
CO (%)	10,8	25,0	35,2	38,5	38,8
CO ₂ (%)	12,2	6,4	1,8	0,5	0,4
CH ₄ (%)	9,3	3,9	1,5	0,6	0,1
H ₂ O (%)	19,9	8,7	2,8	1,0	0,9
N ₂ (%)	2,1	1,8	1,6	1,5	1,5
H ₂ S (ppm)	696	579	509	351	196
NH ₃ (ppm)	68	39	20	12	8
COS (ppm)	8,1	12,5	14,1	10,3	5,6
HCN (ppm)	5,2.10 ⁻²	0,3	1,38	4,2	4,5
HCl (ppm)	217	182	162	152	104
KCl (ppm)	1,4.10 ⁻⁶	5,6.10 ⁻⁷	2,2.10 ⁻⁷	8,9.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻⁸
NaCl (ppm)	2,7.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	3,96.10 ⁻³	2,5	48,8
Na ₂ Cl ₂ (ppm)	1,4.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻¹⁰	2,0.10 ⁻⁸	0,001	0,09

Tableau B2 : Composition molaire du gaz humide formé lors de la décomposition des boues de STEP avec une quantité de vapeur d'eau additionnelle introduite égale à 100 % de la masse totale de boues humides.

Constituant	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
H ₂ (%)	43,3	52,3	53,4	52,4	51,6
CO (%)	11,8	21,1	24,0	25,2	26,0
CO ₂ (%)	14,5	9,2	6,9	5,7	4,9
CH ₄ (%)	8,3	1,8	0,2	0,02	0,003
H ₂ O (%)	20,7	14,4	14,4	15,5	16,3
N ₂ (%)	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2
H ₂ S (ppm)	461	399	386	373	306
NH ₃ (ppm)	51	31	16	9,3	5,8
COS (ppm)	6,3	7,5	7,8	7,8	6,6
HCN (ppm)	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
HCl (ppm)	143	125	121	120	120
KCl (ppm)	9,7.10 ⁻⁷	3,0.10 ⁻⁷	7,4.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁸	4,1.10 ⁻⁹
NaCl (ppm)	1,8.10 ⁻⁴	5,4.10 ⁻⁵	4,5.10 ⁻⁵	6,6.10 ⁻⁴	0,01
Na ₂ Cl ₂ (ppm)	6,3.10 ⁻⁹	3,7.10 ⁻¹¹	2,6.10 ⁻¹²	8,4.10 ⁻¹¹	6,8.10 ⁻⁹

Résumé

La gazéification des biomasses lignocellulosiques apparaît actuellement comme une solution technologique prometteuse permettant la production d'un gaz à haute valeur ajoutée, utilisable dans de nombreuses applications. Cependant, les tensions qui commencent à apparaître sur le marché du bois incitent les acteurs du secteur à se tourner vers d'autres ressources lignocellulosiques telles que les résidus agricoles, les déchets verts municipaux et les boues de STEP. Suivant les cas, ces déchets sont vus comme des effluents à traiter dont le coût peut être parfois nul ou négatif. L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre et modéliser les phénomènes qui se déroulent lors de la gazéification des déchets (boues de STEP et déchets verts municipaux) en lit fluidisé.

Dans un premier temps, sont présentés successivement une étude de caractérisation physico chimique et texturale des intrants utilisés ainsi que des chars issus de leur pyrolyse rapide ainsi qu'une étude cinétique portant sur l'influence de la température de pyrolyse et de la nature de l'intrant sur la réactivité de char.

Dans un second temps, sont exposés les résultats obtenus lors de la pyrolyse et de la vapogazéification des déchets dans un pilote de pyrogazéification en lit fluidisé entre 700 et 900 °C. Les études paramétriques ont permis de mettre en évidence l'effet des paramètres opératoires (température, rapport massique H₂O/intrant, nature de l'intrant et du média fluidisé) sur les performances de la gazéification et d'identifier les paramètres clés permettant de contrôler la composition ainsi que le taux de production du gaz de synthèse. Par ailleurs, à partir des résultats obtenus sont proposés des schémas réactionnels pour la pyrolyse des déchets entre 700 et 900 °C.

Enfin, les résultats d'une étude de modélisation du réacteur de gazéification des déchets en lit fluidisé intégrant les réactions de pyrolyse, de vapogazéification du char, de water-gas shift et de reformage des goudrons sont présentés et comparés avec les résultats expérimentaux afin de mieux comprendre l'effet des paramètres opératoires sur les taux d'avancement de différentes réactions.

Mots clés : Pyrolyse, vapogazéification, boues de STEP, lit fluidisé dense, caractérisation, syngas.

Abstract

The gasification of lignocellulosic biomass is viewed as a promising technological solution for the production of a high value-added gas that could be used in several applications. However, emerging tensions in the wood market are prompting industrial actors to turn to other lignocellulosic resources, such as agricultural residues, municipal green waste and sewage sludge (SS). Depending on the case, these wastes are considered as effluents with a zero or negative cost. The objective of this work is to better understand and model the phenomena that occur during the gasification of sewage sludge and green wastes in a fluidized bed.

Firstly, a physicochemical and textural characterization study of the selected fuels and their chars resulting from their rapid pyrolysis as well as a kinetic study on the influence of the pyrolysis temperature and the nature of solid fuel on the reactivity of char were presented.

Then, the results obtained during the pyrolysis and steam gasification of wastes, in a fluidized bed gasification pilot plant, are presented for temperatures ranging between 700 and 900 °C. Parametric studies allows to better understand the effect of operating parameters (temperature, H₂O/fuel mass ratio, the nature of the fuel and the kind of the fluidized medium) on the gasification performance and to identify the key parameters that control the composition, as well as the syngas production yield. Moreover, reaction schemes are proposed based on the experimental results, for the pyrolysis of wastes between 700 and 900 °C.

Finally, the results of a modelling study of the gasifier, integrating the reactions of pyrolysis, char steam gasification, water-gas shift and tar reforming are presented and compared to the experimental results in order to better understand the effect of the operating parameters on the conversion rate of different reactions.

Keywords: Pyrolysis, steam gasification, sewage sludge, dense fluidized bed, characterization, syngas.