

Intéractions biogaz / mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Rétention d'H₂S

Daniela Radu-Tirnovéanu*, Gaëlle Ducom*, Belkacem Benadda*, Patrick Germain*, Christophe Pascual**

* INSA de Lyon, Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels

** Elyo Cylergie

email : gaelle.ducom@insa-lyon.fr

La majeure partie des ordures ménagères en France est éliminée via deux filières : le stockage et l'incinération. Le stockage en conditions anaérobies conduit à la formation de biogaz, riche en méthane mais qui contient des composés nuisibles et malodorants tels que H₂S. L'incinération, quant à elle, génère principalement un sous-produit solide : les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères qu'il faut stocker ou valoriser après traitement.

Cette étude, menée pour le compte de la société Novergie, porte sur une nouvelle voie de valorisation des mâchefers (seuls ou en tant qu'éléments constitutifs d'un mélange) : l'épuration du biogaz de décharge. Une expérimentation de taille pilote installée sur le site de la société Biovale (Loire) a permis de quantifier le potentiel épuratoire d'un mâchefer vis-à-vis d'H₂S d'un biogaz réel. L'étude complémentaire des interactions entre le mâchefer et les deux principaux composés du biogaz (méthane, dioxyde de carbone) apporte des informations particulièrement intéressantes dans le cadre d'une mise en œuvre réelle à l'échelle d'une décharge.

Mots-clefs

centre d'enfouissement technique, incinération, valorisation des mâchefers, épuration biogaz, sulfure d'hydrogène, méthane, dioxyde de carbone

The most utilised methods for municipal waste disposal in France are landfilling and incineration. Storage of organic waste materials to landfill in anaerobic conditions produces landfill gas, which contains enough methane for combustion and energy recovery; however, landfill gas also contains trace compounds that can be corrosive, aggressive and hazardous to the environment. Among these compounds, we were particularly interested in the main sulfur compound, H₂S, which in addition, causes olfactory nuisances. Incineration produces mainly one solid waste: Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) bottom ash, which needs to be stored or reused after treatment.

This study, supported by the Novergie company, focuses on a new way of reusing MSWI bottom ash in the treatment and purification of landfill gas. The overall study concerned the purification capacities of bottom ash either alone or as a part of a mixture (with coke) towards H₂S and other potentially harmful landfill gas compounds. Only results concerning H₂S are discussed in this paper. A pilot experimentation unit was developed and operated at the Biovale company engineered landfill (Loire). The purification potential of bottom ash from

North-Lyon incineration plant was experimented on real landfill gas. The additional study of interactions between bottom ash and the two main compounds of landfill gas (methane and carbon dioxide) is particularly interesting within the context of a full scale implementation in an engineered landfill.

INTRODUCTION

La production d'ordures ménagères (OM) est aujourd'hui d'environ 26 Mt par an en France (ADEME (a)). La quantité de déchets reçus par les installations collectives de traitement représente en moyenne près de 450 kg d'ordures ménagères par habitant et par an. Une composition moyenne des ordures ménagères en France en 2002 est présentée sur le tableau 1 (ADEME (a)).

Putrescibles	29 %
Papiers - Cartons	25 %
Verre	13 %
Plastiques	11 %
Métaux	4 %
Autres	18 %

Tableau 1 : Composition moyenne des ordures ménagères (en % du poids humide)

Plusieurs filières, répondant à des problématiques spécifiques, permettent l'élimination de ces déchets. D'après les résultats de l'enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés (ADEME (a), Enquête ITOM 2002), les ordures ménagères entrant dans les installations de traitement se répartissent, en 2002, de la manière suivante : environ 45 % (en masse) des déchets ménagers sont incinérés (42 % avec récupération d'énergie et 3 % sans récupération d'énergie) ; le reste est pour l'essentiel mis en décharge (~ 41 %), recyclé (~ 8 %) ou composté (~ 6 %).

Les deux principales filières d'élimination des ordures ménagères sont donc le stockage en Centre d'Enfouissement Technique (CET) et l'incinération (traitement thermique). Cette étude propose un couplage entre ces 2 principales filières au niveau de leurs sous-produits respectifs.

Le stockage et la production de biogaz

La mise en décharge est le maillon final de toute filière de traitement d'ordures ménagères et de déchets industriels. Les OM stockées en CET donnent lieu à une importante production de biogaz.

Le biogaz de décharge est un gaz combustible résultant de la fermentation anaérobie naturelle de la fraction organique des déchets déposés dans les décharges. Il est constitué principalement de méthane et de dioxyde de carbone (gaz qui contribuent à l'effet de serre). Son émission peut durer plusieurs dizaines d'années.

L'arrêté du 9 septembre 1997 impose aux exploitants de centres d'enfouissement de capter le biogaz et de le valoriser, ou à défaut, de le brûler en torchère.

Grâce à son contenu élevé en méthane, le biogaz peut permettre la production d'électricité et/ou de chaleur. À l'heure actuelle, deux modes de valorisation du biogaz de décharge sont utilisés industriellement :

- la combustion dans une chaudière pour la production de chaleur (chauffage).

- la combustion dans un moteur produisant soit de l'électricité, soit de la chaleur et de l'électricité en cas de cogénération.

Quel que soit l'usage final du biogaz, il est quasiment impossible de le valoriser tel qu'il est produit ou récupéré. En effet, il contient un grand nombre de composés à l'état de traces (composés soufrés et composés organiques volatils), qui sont à l'origine de la plupart des nuisances causées par le biogaz. Certains de ces composés sont odorants, nocifs et/ou contribuent fortement à l'effet de serre. L'odeur d'œuf pourri caractéristique émise par le biogaz est due à la présence de sulfure d'hydrogène (H_2S) et d'autres composés soufrés comme les mercaptans.

D'autre part, quand le biogaz est capté pour être valorisé, ces composés peuvent perturber le fonctionnement des générateurs d'énergie dans lesquels il sera utilisé : les composés soufrés et chlorés vont provoquer l'acidification des huiles dans les moteurs ou dans les fumées, donc des problèmes de corrosion économiquement et techniquement pénalisants.

Il serait donc très intéressant de pouvoir capter ces composés et en particulier le sulfure d'hydrogène, principal composé soufré contenu dans le biogaz de décharge, gaz dangereux pour l'environnement, très inflammable et toxique pour l'homme par inhalation.

Ainsi, nous proposons un moyen original d'épurer le biogaz du sulfure d'hydrogène.

L'incinération et la production de mâchefers

Incinérer les déchets non recyclables permet d'en réduire la masse et le volume, et de récupérer l'énergie de combustion. Cette énergie peut ainsi servir à chauffer des logements, à produire de l'électricité et donc à économiser les combustibles traditionnels.

Ce processus génère principalement un sous-produit solide, récupéré en sortie de fours : les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM), qui représentent environ 25 % en masse du tonnage entrant.

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères se présentent sous la forme d'un solide grisâtre, plus ou moins divisé et très hétérogène. Leur composition globale est à plus de 90 % minérale. Les éléments majoritaires sont le silicium, le calcium et les métaux ferreux et non ferreux.

Les usines d'incinération des ordures ménagères génèrent

actuellement en France plus de 3 millions de tonnes de mâchefers par an, dont environ 70 % sont valorisables (le plus souvent après passage sur des plates-formes de traitement et de maturation) (ADEME (b)).

En effet, les mâchefers présentent des propriétés intéressantes d'un point de vue géotechnique et sont assimilables à une grave. Les MIOM sont utilisés en grande majorité dans le domaine des travaux publics pour la réalisation de remblais et couches de forme ou couches de fondation. Cependant, les mâchefers ne sont pas toujours valorisés, faute de débouchés pour des raisons d'acceptabilité sociale. Il est donc important de diversifier les modes de valorisation de ces matériaux.

Diverses études antérieures ont montré que les caractéristiques physico-chimiques des MIOM leur conféraient des propriétés épuratoires intéressantes. Les propriétés adsorbantes des MIOM peuvent justifier leur emploi pour traiter des effluents pollués. Une application au traitement des lixiviats de décharge a été brevetée par France Déchets et l'INSA de Lyon (Simond et al., 1982). Pillay (1985) et Blanchard et al. (1989 (a)) ont mis en évidence à l'échelle du laboratoire les propriétés d'adsorption des MIOM vis-à-vis de polluants simples ou complexes : phénol contenu dans certaines boues de peinture, rouge Congo, lixiviat. Sur le site d'une décharge (Blanchard et al., 1989 (b)), la très bonne efficacité des MIOM pour l'épuration des lixiviats a également été montrée.

L'idée d'utiliser les mâchefers pour désodoriser des gaz (par exemple biogaz contenant de l' H_2S) a ensuite été émise par Billard (1988).

Ces recherches ont amené Elyo-Cylergie à étudier et mettre en évidence les propriétés et les capacités épuratoires des MIOM vis-à-vis d' HCl gazeux en vue d'une application à la déchloruration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (Pascual et al., 1991).

Dans cette étude, réalisée pour le compte de la société Novergie, nous nous intéressons à une autre voie possible de valorisation des mâchefers, tirant partie de leurs propriétés d'adsorption et de leur réactivité potentielle, pour l'instant très peu exploitées : utiliser les mâchefers, en tant qu'élément constitutif d'un produit, afin d'épurer un biogaz de décharge. Cet article présente une partie seulement d'un travail plus complet qui a appréhendé également le potentiel épuratoire de mélanges MIOM-coke vis-à-vis d' H_2S et d'autres composés indésirables du biogaz.

Ce procédé, breveté par la société Novergie, permettrait d'associer les deux principales filières d'élimination des OM, d'une part en contribuant à la valorisation des mâchefers, et d'autre part en épurant le biogaz issu des CET.

Dans un premier temps, nous évaluons les capacités épuratoires des MIOM vis-à-vis d' H_2S . Puis, dans la perspective d'une mise en œuvre réelle du procédé sur une décharge, il nous a semblé indispensable de connaître l'effet du mâchefer sur les principaux constituants du biogaz (méthane et dioxyde de carbone).

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Le site et le biogaz

L'essentiel des expérimentations a été réalisé sur le site industriel de la société Biovale situé dans le département de la Loire et

qui réalise la valorisation énergétique du biogaz de décharge produit sur le site contigu au CET de la société Satrod. Le biogaz alimente sept moteurs à gaz qui produisent en permanence de l'électricité vendue à EDF. Avec plus de 6,2 MW électriques fournis au réseau, c'est actuellement l'une des plus grosses opérations européennes de valorisation de biogaz de décharge. Ce CET est, de par ses dimensions, le premier centre d'enfouissement de classe 2 de la région Rhône-Alpes. Il s'agit d'un CET moderne, réparti en casiers étanchéifiés, dans lesquels le biogaz est récupéré totalement. Pendant la période des expérimentations (2001/2002), la production de biogaz était de l'ordre de 5000 Nm³/h.

En moyenne, ce biogaz est composé de 45 à 49 % en volume de méthane (sur gaz sec), de 24 à 39 % de dioxyde de carbone, ainsi que d'oxygène (environ 2 %) et d'azote (11 à 15 %). Il contient 97 à 150 mg/Nm³ d'H₂S.

Le pilote

Un pilote instrumenté a été conçu et réalisé au LAEPSI (figure 1). Il a été installé dans un bungalow sur le site de Biovale, puis raccordé au réseau de biogaz provenant des alvéoles de stockage des déchets du CET.

En amont et en aval du réacteur, une vingtaine de mètres de tuyauterie souple (PET) permet la connexion avec le réseau principal de biogaz. Deux électrovannes antidéflagrantes en inox (1 et 10) assurent la circulation du biogaz et l'isolation de l'installation.

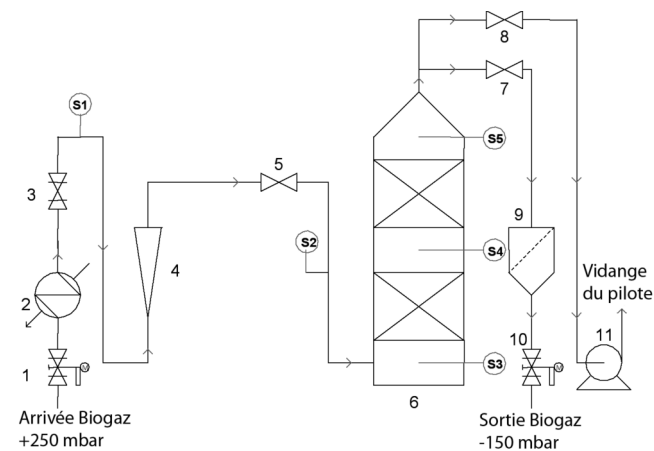


Figure 1 : Schéma de l'installation

À l'entrée de l'installation, le biogaz est refroidi par un bain thermostaté (2) à 5°C, afin de condenser une partie de l'eau encore contenue dans le gaz. Ce point froid permet d'assurer une pression de vapeur d'eau faible et relativement constante dans le biogaz mis en contact avec le mâchefer. Le débit d'entrée, modulé par une vanne en inox à 10 tours (3), est mesuré par un débitmètre à flotteur (4). Deux septums (S1 et S2) ont été positionnés sur cette partie amont du pilote, pour permettre l'analyse du gaz entrant et mesurer sa température.

Le réacteur est constitué d'une colonne en PVC de 30 cm de diamètre et de hauteur totale de l'ordre de 170 cm. L'élément

inférieur du réacteur (6) reste vide et permet l'homogénéisation du gaz par brassage et passage au travers d'une grille. Le mâchefer repose sur une grille en inox recouverte d'une couche de tissu non tissé (bidim). La surface supérieure du mâchefer est également recouverte de ce tissu, dont le rôle est d'éviter tout colmatage et toute migration des particules fines de mâchefer. La partie supérieure du pilote est conique afin d'éviter la stagnation du gaz en sortie. La colonne est pourvue de trois points de prélèvement équipés de septums (S3, S4, S5 sur la figure 1).

La sortie du biogaz se fait en haut de colonne par un tuyau en inox, comportant un T équipé de vannes quart de tour. Ce dispositif permet d'isoler la sortie proprement dite (7) et le circuit de vidange (8).

Par ailleurs, le biogaz traité passe à travers un filtre à particules (9), pour éviter tout transport de poussières de mâchefer, avant d'être réinjecté dans le réseau principal allant vers les moteurs.

MIOM utilisé

Le mâchefer utilisé dans le cadre de cette étude provient de l'usine d'incinération d'ordures ménagères VALORLY, située à Rillieux (69). Cette unité traite une partie des déchets ménagers de la communauté urbaine de Lyon.

Un lot de 3 t de MIOM environ a été constitué en une seule fois pour réaliser tous les essais à partir du même produit. Il s'agit d'un mâchefer "frais", prélevé rapidement après son arrivée sur l'installation de Maturation et d'Elaboration des mâchefers (IME).

Avant prélèvement, le MIOM a été étalé sur une épaisseur d'environ 10 cm et séché à l'air pendant trois jours, pour réduire son humidité et stopper son évolution. Le taux d'humidité du mâchefer après cette période était de 8 % environ et les premiers tests sur les lixiviats ont donné une valeur du pH aux alentours de 9,8. La faible valeur du pH indique que le MIOM a subi une carbonatation partielle pendant cette période de préparation et de séchage.

Ensuite, le mâchefer a été stocké dans des seaux fermés hermétiquement.

Avant toute manipulation, le mâchefer a été ramené à un taux d'humidité d'environ 15 % (valeur qui correspond aux moyennes d'humidité des mâchefers stockés en IME). Ensuite, la colonne pilote a été remplie de mâchefer (humidifié) par couches successives, tassées à l'aide d'une dame, selon un même protocole opératoire. Le tableau 2 donne les résultats d'une analyse de la composition élémentaire du MIOM utilisé (analyse effectuée par le Service d'Analyses des Roches et Minéraux [SARM, CNRS] de Nancy).

	% en masse
SiO ₂	42,3
CaO	16,3
Fe ₂ O ₃	7,6
Al ₂ O ₃	7,5
Na ₂ O	6,0
MgO	2,6
P ₂ O ₅	1,2
K ₂ O	1,1
TiO ₂	0,6
S tot	0,3
Cl	0,4
C organique	1,1
C minéral	1,0

Tableau 2 : Composition élémentaire du MIOM

Ce tableau montre bien le caractère minéral du MIOM. Les composés majoritaires sont la silice et la chaux. Compte tenu de ces caractéristiques, ce MIOM est représentatif d'un MIOM « français ».

Suivi analytique des composés cibles

L'analyse qualitative et quantitative des composés « cibles » du biogaz, en amont et en aval du pilote, a été réalisée essentiellement par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Deux colonnes différentes ont été utilisées :

- Pour l'analyse d'H₂S, une colonne capillaire Poraplot Q (10 m). Paramètres : température de 35°C, pression de 100 kPa en tête de colonne. Temps de rétention : environ 95 s.

- Pour l'analyse du CO₂ et du CH₄, une colonne capillaire à phase tamis moléculaire CP-Molsieve 5A (10 m). Paramètres : température de 50°C, pression de 80 kPa en tête de colonne. Temps de rétention : environ 40 s pour CO₂ et 70 s pour CH₄. La précision absolue du micro-chromatographe utilisé (VARIAN-CP 2003) est de l'ordre de ± 1 ppmV (données constructeur).

RÉSULTATS

Au cours d'une série de tests préliminaires, nous avons pu constater l'influence des paramètres comme T, P et humidité du gaz. Ces tests nous ont conduit à établir les protocoles opératoires et à optimiser les débits du gaz et la charge de mâchefer, de manière à assurer des temps de manipulation raisonnables (de quelques centaines d'heures).

Sur l'aspect analytique, ne disposant que d'un seul chromatographe, les teneurs de chaque gaz ont été suivies en continu en sortie de pilote, après passage à travers la charge de mâchefer. Elles ont été analysées en discontinu dans le biogaz entrant, à intervalles réguliers.

Cinq manipulations sont présentées dans cet article. Les principaux paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 3.

Manipulation	Débit biogaz (NI/h)	Charge de mâchefer (kg)	Température moyenne du biogaz (°C)	Durée totale de manipulation (h)	Composé suivi
1	1710	13	9	69	H ₂ S
2	879	13	9	134	H ₂ S
3	895	13	14	404	H ₂ S
4	898	13	15	164	CH ₄
5	897	13	25	47	CO ₂

Tableau 3 : Conditions expérimentales

Toutes les manipulations ont été effectuées en continu. Les variations de température ont été imposées par les conditions extérieures.

Rétention d'H₂S

La teneur d'H₂S dans le biogaz entrant peut être considérée comme relativement stable. Elle se situe autour d'une valeur de 100 ppmV.

Les manipulations concernant H₂S se sont déroulées à charge de MIOM constante (13 kg) et pour deux débits de biogaz. Les résultats obtenus seront présentés au travers de l'évolution du taux de rétention d'H₂S en fonction du temps. Le taux de

rétention est calculé à partir de la teneur du composé en sortie de colonne (mesurée en continu) et en entrée de colonne (teneur moyenne mesurée en discontinu) :

$$\text{Taux de rétention d'H}_2\text{S (\%)} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}}} \times 100 \quad (1)$$

Il est important de noter que toute variation de la teneur d'H₂S dans le biogaz non détectée en amont du pilote se répercute alors sur le résultat du taux de rétention.

Manipulation 1 (à débit élevé)

Cette première expérience a été menée sur une durée d'environ 70 heures.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.

L'évolution du taux de rétention d'H₂S (figure 2) traduit une diminution assez rapide de l'efficacité du mâchefer. Le taux de rétention, initialement de 100 %, chute dans les premières heures, pour se stabiliser dans les 60 heures suivantes : H₂S est retenu à hauteur de 50 % pendant cette deuxième période. Il semble que le débit élevé de biogaz (par rapport à la charge de mâchefer) ne permette pas la saturation complète du mâchefer en raison d'un temps de contact trop faible, de l'ordre de 5 secondes.

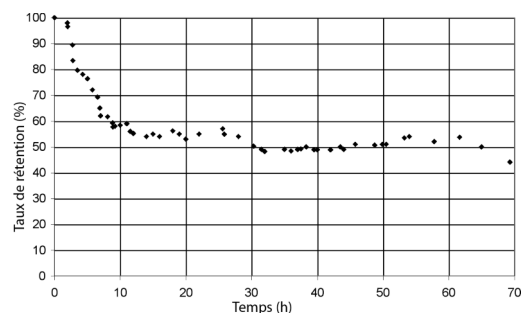


Figure 2 : Evolution du taux de rétention d'H₂S en fonction du temps (manipulation 1)

Le temps de contact entre la charge de mâchefer et le biogaz est :

$$t_c = \frac{V_{\text{MIOM}} \cdot \epsilon}{Q_{\text{biogaz}}} \quad (2)$$

Avec : V_{MIOM} : volume du lit de mâchefer dans le pilote (environ 8 L)

ε : porosité du lit de mâchefer (estimée à 0,3)

Q_{biogaz} : débit de biogaz dans le pilote (l/s)

Dans la première période, il y a probablement saturation des surfaces externes des particules de mâchefer : la pénétration du réactif (H₂S) dans les pores est limitée. Il s'agirait alors d'une réactivité inter-granulaire plutôt qu'intra-granulaire.

Ces réflexions nous ont amené à réduire le débit de biogaz pour les deux manipulations suivantes.

Manipulations 2 et 3 (à débit réduit)

L'objectif était d'une part de confirmer nos hypothèses sur l'influence du débit, donc du temps de contact biogaz-mâchefer; sur la rétention d'H₂S (manipulation 2), et d'autre part d'essayer d'atteindre la saturation (maximale) du MIOM, ou de tendre vers une efficacité de rétention proche de zéro (manipulation 3).

Pour ces manipulations, le débit de biogaz a donc été divisé par deux à charge de mâchefer constante (13 kg). Le temps de contact biogaz-mâchefer est alors d'environ 10 s.

Les résultats de ces expériences sont portés sur la figure 3. Nous considérons dans un premier temps la manipulation 2 et les 400 premières heures de fonctionnement de la manipulation 3. L'évolution du taux de rétention d' H_2S en fonction du temps présente une allure sensiblement différente de la précédente : l'efficacité du MIOM diminue légèrement dans le temps et de façon relativement linéaire.

Il est intéressant de constater que sur les 130 premières heures de fonctionnement, l'évolution du taux de rétention d' H_2S est tout à fait comparable pour les deux manipulations à débit identique. Les résultats semblent donc reproductibles.

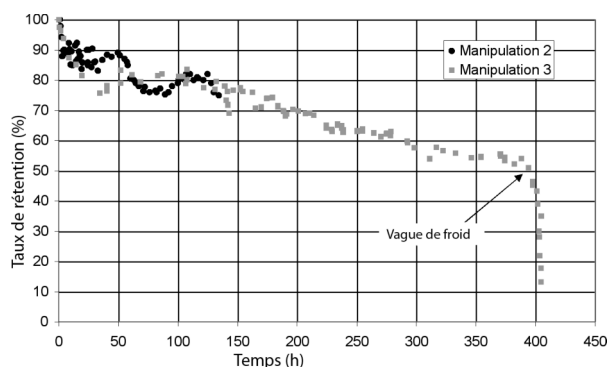


Figure 3 : Evolution du taux de rétention d' H_2S en fonction du temps (manipulations 2 et 3)

Pour la manipulation 3, les 400 premières heures de fonctionnement montrent une diminution très lente du pourcentage d' H_2S retenu en fonction du temps. La valeur au bout de 400 heures est encore de l'ordre de 50 % de rétention. La charge de MIOM n'est donc pas encore totalement saturée. La manipulation 3 a malheureusement dû être stoppée en raison des très basses températures sur le site pendant quelques jours (période hivernale). Cet épisode climatique a provoqué une condensation de l'eau du biogaz, puis son gel progressif dans les canalisations de transport. Cela s'est d'abord traduit par un assèchement total du biogaz en entrée de pilote, puis, lorsque les canalisations ont été totalement obturées par la glace, par l'arrêt de la circulation du biogaz, donc l'arrêt de l'expérience. Les conséquences de cette vague de froid sont néanmoins très intéressantes. En effet, on observe une chute brutale de l'efficacité du mâchefer avant l'arrêt définitif, qui peut être expliquée de la manière suivante : durant la première phase de refroidissement externe, le biogaz froid et sec entrant dans le pilote s'est réchauffé et réhydraté en traversant le mâchefer (à une température plus élevée dans le bungalow). Le mâchefer s'est donc asséché progressivement, ce qui a entraîné une chute assez brutale de la rétention d' H_2S , comme cela est nettement visible sur la courbe de la figure 3.

Ces hypothèses sont étayées en particulier par le constat que le taux d'humidité du mâchefer, après la fin de l'expérience, était quasiment nul. Il apparaît ainsi que l'eau interstitielle joue un rôle fondamental dans la réactivité d' H_2S avec certains constituants

du mâchefer (nous y reviendrons dans la discussion).

Au vu de l'évolution quasi-linéaire du pourcentage d' H_2S retenu en fonction du temps (manipulation 3), nous avons estimé, par extrapolation, que la durée de saturation totale aurait été de l'ordre de 900 à 1000 h.

Nous avons « traduit » les résultats obtenus pour les trois manipulations en terme de masse d' H_2S accumulé dans la charge de mâchefer (figure 4). Cela permet d'avoir une idée plus concrète des quantités totales de composé retenu au cours de chaque expérience. L'allure de ces courbes d'accumulation apporte également des informations qualitatives sur l'état de saturation du mâchefer.

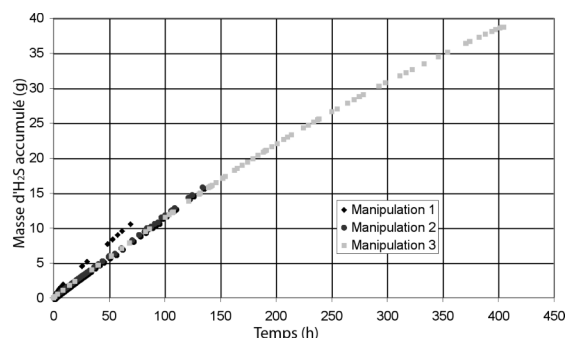


Figure 4 : Accumulation d' H_2S au sein du mâchefer en fonction du temps (manipulations 1 à 3)

Nous pouvons définir une vitesse d'accumulation d' H_2S au sein du mâchefer qui correspond à la pente de la tangente à la courbe d'accumulation. Pour la manipulation 3, par exemple, cette vitesse était d'environ 0,14 g/h au début de la manipulation et n'était plus, avant la vague de froid, que de 0,07 g/h au bout de 400 h. D'évidence, au bout de 400 h de manipulation, le mâchefer n'est pas totalement saturé.

Nous observons, comme pour la figure 3, que les courbes d'accumulation des manipulations 2 et 3 sont tout à fait comparables (sur les 130 premières heures de manipulation). Par contre, pour la manipulation 1, réalisée à débit de biogaz deux fois plus élevé, la vitesse d'accumulation d' H_2S est un peu plus élevée sur la durée de cette manipulation.

Ainsi, les 13 kg de MIOM ont retenu environ 39 g d' H_2S pendant les 404 heures de la manipulation 3, soit 3 g d' H_2S par kg de MIOM. Il s'agit d'une limite basse puisque le MIOM n'était pas saturé.

Comparatif des résultats obtenus

Dans le tableau 4, les principaux paramètres des manipulations 1, 2 et 3 ainsi que les résultats sont rassemblés.

N° exp.	Débit biogaz (NI/h)	Durée (h)	T (°C)	Volume biogaz traité (m³)	g H_2S retenu / kg MIOM	m³ biogaz épuré / kg MIOM
1	1710	69	9	118	0,8	5
2	879	134	9	119	1,2	8
3*	895	135	14	121	1,2	8
3	895	404	14	362	3,0	20

Tableau 4 : Comparatif des résultats obtenus pendant les manipulations 1, 2 et 3

Pour une meilleure comparaison, nous avons introduit dans le

tableau 8, une expérience notée 3*. Il s'agit des données prélevées sur la manipulation 3 jusqu'à 135 h. De ce fait, les expériences notées 1, 2 et 3* sont comparables, puisqu'elles concernent un volume de biogaz traité équivalent, de l'ordre de 120 m³.

Les manipulations 2 et 3*, qui ont été effectuées dans des conditions quasi-identiques, sauf en ce qui concerne la température, donnent des résultats tout à fait comparables (environ 1,2 g d'H₂S retenu par kg de MIOM dans les deux cas). L'influence du temps de contact est évidente si l'on compare les résultats des expériences 1 et 2 ou 3*.

Les calculs effectués à partir de la troisième manipulation (400 h) conduisent au résultat suivant : 1 kg de mâchefer (à 15 % d'humidité) absorbe l'équivalent de tout le sulfure d'hydrogène (à 100 ppmV) contenu dans environ 20 Nm³ de biogaz. Nous pouvons considérer qu'il s'agit là d'une valeur "par défaut" et que le potentiel épuratoire réel du mâchefer est sans doute nettement supérieur à 20 Nm³/ kg de mâchefer.

En effet, il faut garder en mémoire que le pilote n'était pas utilisé dans des conditions optimales du fait en particulier d'un temps de contact biogaz-mâchefer très court et du fait que la manipulation a été arrêtée alors que la saturation du mâchefer n'avait pas été atteinte.

Ces manipulations ont donc permis, d'une part, de démontrer la capacité du mâchefer à réduire le taux d'H₂S d'un biogaz réel, et d'autre part, d'apporter une première quantification du potentiel épuratoire du MIOM vis-à-vis d'H₂S.

Etude des interactions MIOM - CH₄ et MIOM - CO₂

Les interactions MIOM - CH₄ et MIOM - CO₂ ont été étudiées à partir de deux manipulations distinctes (tableau 3). Ces deux gaz étant les principaux composants du mâchefer, les manipulations en question apportent des informations utiles dans l'objectif d'une mise en œuvre industrielle du procédé d'épuration du biogaz au sein d'une décharge, en particulier dans le cas d'une valorisation énergétique du biogaz traité.

Interactions MIOM - CH₄

Aucun tableau de résultats ne sera présenté dans la mesure où le taux de méthane est identique (aux incertitudes analytiques près) en amont et en aval du traitement.

Nous pouvons donc affirmer que le méthane n'est pas retenu par le MIOM. Il n'y aura pas d'appauvrissement énergétique du biogaz de décharge épuré par le MIOM.

Interactions MIOM - CO₂

L'évolution du taux de rétention de CO₂ en fonction du temps est présentée sur la figure 5 ci-après. La concentration du CO₂ dans le biogaz en entrée du pilote au cours de cette manipulation est très stable et de l'ordre de 379 000 ppmV (≈ 38 % volumique).

L'interprétation de cette courbe est sans ambiguïté. Le dioxyde de carbone est piégé par le MIOM pendant quelques heures. Par la suite, le taux de rétention chute jusqu'à une valeur nulle. Il est manifeste que la charge de MIOM est rapidement saturée

et que le CO₂ n'est plus du tout retenu. Il s'agit d'une carbonatation "accélérée", comparable au phénomène naturel se produisant sur une durée beaucoup plus longue, en présence de CO₂ atmosphérique pendant la maturation des mâchefers sur les plate-formes de stockage.

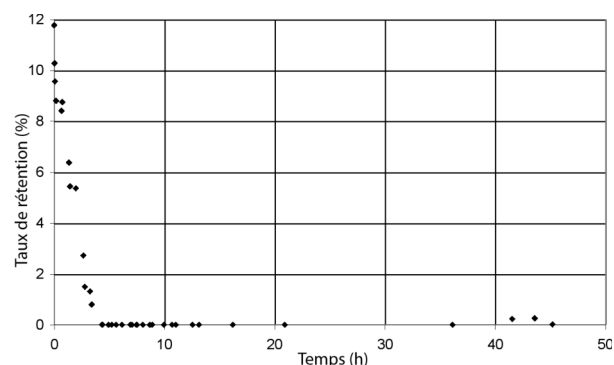


Figure 5 : Evolution du taux de rétention de CO₂ en fonction du temps (manipulation 5)

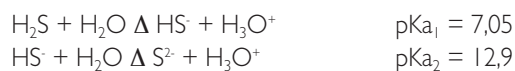
Nous avons calculé la masse de CO₂ fixée par un kg de mâchefer et converti ce résultat en litres de CO₂ pur retenus par kg de MIOM. Nous trouvons que 6 l de CO₂ "pur" sont retenus par kg de MIOM. Cette donnée est intéressante car elle est parfaitement cohérente avec celle obtenue lors d'une étude de vieillissement accéléré du mâchefer, sous flux de CO₂ pur, réalisée au LAEPSI (Kaibouchi S., 2004) avec des MIOM provenant de la même usine d'incinération d'ordures ménagères (dans des conditions très différentes). Ces expériences ont montré que ce mâchefer, lorsqu'il est "frais" absorbe environ de 6 à 8 l de CO₂ pur avant d'être saturé.

DISCUSSION : Interprétations et hypothèses concernant les mécanismes mis en jeu

Interactions MIOM-H₂S

Le sulfure d'hydrogène est un diacide dont les constantes d'acidité (pKa) permettent de préciser l'état de dissociation (ou les formes prédominantes) selon le pH du milieu.

Les équilibres de dissociation en milieu aqueux sont :



Le mâchefer d'incinération d'ordures ménagères est un milieu divisé dans lequel l'eau des pores et l'eau interstitielle se trouvent toujours à un pH basique, voire très basique. Il s'agit en fait du pH d'une solution saturée de chaux, (Ca(OH)₂). Ce composé est une base forte, formée lors de l'hydratation de l'oxyde de calcium (CaO) pendant la phase de refroidissement : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Dans les conditions de pH ci-dessus, le sulfure d'hydrogène n'existe quasiment pas sous sa forme moléculaire (H₂S), mais sous forme ionique avec (HS⁻ et S²⁻).

Dès lors, les ions sulfure en milieu basique sont susceptibles de réagir chimiquement avec de nombreux cations présents en solution pour former des sulfures métalliques. On peut faire l'hypothèse de la

formation de sulfure de fer, de plomb, de zinc, etc.

Le mécanisme prioritaire de rétention d' H_2S par le mâchefer est donc probablement de nature réactionnelle au sein de l'eau des pores et interstitielle. Il s'agit alors de réactions de type acido-basique avec libération d'ions sulfure et hydrogène-sulfure réagissant eux-mêmes avec les cations métalliques en solution. Compte tenu des produits de solubilité faibles des sulfures métalliques, il est également probable qu'ils précipitent majoritairement. Le soufre provenant d' H_2S est en conséquence minéralisé et stabilisé en majeure partie sous forme solide.

Ces interprétations confirment le rôle majeur de l'eau d'hydratation des mâchefers dans le processus. Cette phase aqueuse constitue le milieu réactionnel nécessaire et indispensable à l'établissement des équilibres physico-chimiques décrits (solubilisation des espèces, réactions chimiques). La chute brutale d'efficacité du mâchefer au cours de l'expérience ayant conduit à son assèchement total est tout à fait cohérente avec nos hypothèses sur les mécanismes réactionnels et le rôle de l'eau (manipulation 3).

Des essais de désorption thermique ont confirmé cette hypothèse (minéralisation du soufre), dans la mesure où aucun relargage d' H_2S n'a été observé (jusqu'à 100°C).

Ce dernier point est particulièrement intéressant pour l'application à l'épuration du biogaz de décharge.

Interactions MIOM- CH_4

Concernant le méthane, d'un point de vue physico-chimique, il n'est pas surprenant qu'il ne soit pas retenu par le mâchefer. Le méthane est un composé non polaire, peu soluble dans l'eau ; il n'y a aucune raison pour qu'il interagisse avec les constituants minéraux du mâchefer.

Interactions MIOM- CO_2

Il est possible de préciser le mécanisme de piégeage du CO_2 : il s'agit de la réaction chimique de carbonatation de la chaux avec formation de calcite $CaCO_3$. Le dioxyde de carbone (CO_2) du biogaz est ainsi minéralisé sous forme de carbonate. Cette réaction est irréversible. Une conclusion importante que l'on peut tirer de ces manipulations concerne l'efficacité du mâchefer avant et après carbonatation. La figure 5 montre que le mâchefer est totalement carbonaté au bout de quelques heures. Au vu des manipulations réalisées concernant H_2S , aucune chute du taux de rétention n'est constatée après ces quelques heures d'expérience. Cela signifie, de manière évidente, que la carbonatation rapide et complète du MIOM dans les premières heures de contact avec le biogaz n'affecte en rien son potentiel épuratoire vis-à-vis d' H_2S . Cette constatation est importante pour la mise en œuvre du procédé d'épuration du biogaz en décharge. Il sera en effet possible d'utiliser indifféremment du mâchefer frais ou du mâchefer vieilli et déjà carbonaté. Il s'agit d'un point positif en terme de contraintes logistiques d'approvisionnement et de pérennité d'efficacité sur des longues durées.

CONCLUSION

Nos résultats, obtenus sur un biogaz réel, démontrent l'efficacité épuratoire des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères vis-à-vis d' H_2S (composé soufré majoritairement présent dans le

biogaz). Il apparaît vraisemblable qu' H_2S soit retenu par le mâchefer au travers de réactions acido-basiques, qui conduisent à la minéralisation du soufre sous forme de sulfures minéraux très peu solubles. Au travers de cette série d'expériences, nous avons mis en évidence le rôle fondamental de l'eau d'hydratation des mâchefers dans les phénomènes de transfert de réactifs et dans les réactions elles-mêmes.

En ce qui concerne les interactions du mâchefer avec les principaux composants du biogaz, le méthane n'est pas retenu par le mâchefer. Cela confirme qu'après filtration/épuration du biogaz, celui-ci conserve totalement son intégrité énergétique et ne pénalise pas sa valorisation. Le dioxyde de carbone est, quant à lui, piégé par le mâchefer dès la mise en contact avec le biogaz. Le mâchefer est rapidement saturé. Le mécanisme mis en jeu est d'ordre chimique : il s'agit d'une carbonatation "accélérée". Ce dernier résultat, corrélatif aux précédents, est très intéressant car il indique que la carbonatation des mâchefers ne réduit en rien leur potentiel épuratoire vis-à-vis d' H_2S . Dans le cadre d'une mise en œuvre sur une décharge, il est ainsi possible d'utiliser indifféremment du mâchefer frais ou déjà mûri.

Un kg de mâchefer permet d'épurer l'équivalent de tout le sulfure d'hydrogène (à 100 ppmV) contenu dans environ 20 Nm³ de biogaz. Si l'on admet qu'une tonne d'ordures ménagères produit 150 m³ de biogaz pendant la durée totale de fermentation, l'épuration de l'hydrogène sulfuré nécessite environ 8 kg de mâchefer.

Le travail et les résultats qui viennent d'être décrits constituent une première étape dans la quantification du potentiel épuratoire des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères. Il conviendra, dans un deuxième temps, de dimensionner un procédé de traitement du biogaz à l'échelle d'une alvéole d'enfouissement. Cette mise en place de MIOM au sein des déchets doit être étudiée aussi bien d'un point de vue quantitatif (ratio MIOM/OM) que qualitatif en respectant les pratiques de remplissage des alvéoles et les réseaux de captage du biogaz. La mise en œuvre d'un tel procédé de traitement *in situ* du gaz de décharge participe d'une démarche environnementale globale où l'utilisation de résidus d'incinération d'OM pourrait permettre d'optimiser la valorisation énergétique d'un biogaz de fermentation d'OM. Les deux filières majeures de traitement et d'élimination d'OM devraient y trouver un bénéfice intéressant et ainsi assurer la pérennité du procédé.

Bibliographie

- ADEME (a), Disponible sur : <http://www.ademe.fr> : Déchets, Déchets municipaux, Des mots et des chiffres.
- ADEME (b), *Plates-formes de traitement et de maturation des mâchefers*, Mars 2002. Disponible sur : <http://www.ademe.fr> : Déchets, Déchets municipaux, Que deviennent nos déchets ?
- Billard H., *Mâchefers des usines d'incinération d'ordures ménagères. Les utilisations possibles*, Annales de la voirie et de l'environnement, 1988, 280-283.
- Blanchard J.-M., Comel C., Navarro A., Pillay G., Revin Ph., et Véron J. (a), *Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. I - Principales propriétés*, T.S.M.-L'eau, 84, N°3, 127-132, 1989.
- Blanchard J.-M., Navarro A., Revin Ph., Véron J., Cyrkiewski C., Vovard S., et Pillay G. (b), *Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. II - Utilisation en traitement de lixiviats de décharge*, T.S.M.-L'eau, 84, N°3, 133-140, 1989.
- Kaibouchi S., *Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères : contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.
- Pascal C., Troesch O., Olivier S., Poncet T., Bressat R., Otterbein M. et Véron J., *Etude de la déchloration des fumées par du mâchefer d'incinération d'ordures ménagères*, T.S.M.-L'eau, 86, N°3, 133-138, 1991.
- Pillay G., *Etude des propriétés d'adsorption des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Application à l'épuration des lixiviats de décharge*, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1985.
- Simond J., Blanchard J.M., Navarro A., Revin Ph., et Véron J., *Procédé de traitement d'effluents liquides pollués*, brevet français n°82.19718, 19 novembre 1982. Cédé à l'INSA de Lyon, janvier 1988.