

APPLICATION DE L'OXYDATION EN VOIE HUMIDE AU PRÉTRAITEMENT DE GRAISSES RÉSIDUAIRES

Eric Sève*, Gérard Antonini**

*École supérieure de chimie organique et minérale, **Université de technologie de Compiègne

Des émulsions de graisses saponifiées (20-200 g/l) ont été traitées aux échelles laboratoire et 1/2 grand par oxydation en voie humide pour améliorer leur biodégradabilité. Une réduction de 80 % de leur DCO bioréfractaire a été obtenue après une heure à 240 °C pour un coût de traitement en fluides et consommables évalué à près de 600 F/t de graisse pure.

Fatty emulsions (20-200 g/l) were treated on both a laboratory and pilot scale by wet air oxidation in order to improve their biodegradability. An 80% removal rate of the bioresistant fraction of COD was achieved after 1h at 240°C (500°F). The required costs of energy and chemicals were estimated at \$100/ton of pure fat.

INTRODUCTION

Les graisses résiduelles collectables en France sont évaluées à plus de 550 000 tonnes de matière grasse par an, dont la provenance est principalement la restauration (32 %), les industries agro-alimentaires (29 %) et les stations d'épuration (23 %)^[1]. Leur mise en décharge, longtemps pratiquée, doit être remplacée par de véritables filières de traitement, devant aboutir à la valorisation, le recyclage ou la destruction complète du déchet. De nombreuses techniques ont été proposées et testées dans l'un ou l'autre de ces buts : traitement biologique aérobie et anaérobie, compostage, lombricompostage, alimentation animale (élevage porcin), incinération et oxydation chimique^[2].

Notre démarche est partie du constat suivant : les moyens de traitement biologiques sont les plus compétitifs économiquement, mais leur efficacité est limitée par la présence majoritaire dans les déchets de composés à longue chaîne hydrocarbonée (esters d'acides gras à 16 et 18 carbones), à la fois peu solubles et difficilement bioassimilables. Aussi, nous avons cherché à transformer le déchet gras en un substrat biodégradable, de manière à permettre sa reprise ultérieure par une filière du type boues activées. Une oxydation chimique partielle, permettant de réduire la longueur des chaînes carbonées par coupure, apparaît comme un moyen

adapté pour peu que l'oxydant utilisé soit « propre », c'est-à-dire qu'il ne génère de par sa décomposition aucun sous produit toxique.

Bien que très efficace, l'ozone ne saurait être employé en raison de ses contraintes d'exploitation (génération *in situ*) et de son coût de fabrication.

Le peroxyde d'hydrogène a été testé dès 1991-92 à l'échelle laboratoire et sur site pour oxyder partiellement des graisses de station d'épuration en vue de leur recyclage^[3]. Le procédé utilisé consiste en une oxydation catalytique à chaud (120 °C) et sous pression (2 bars) d'une solution aqueuse de graisses par une quantité de peroxyde d'hydrogène sous-stoechiométrique (de l'ordre de 10 %). Toutefois, ce procédé WPO (wet peroxide oxidation) nécessite un investissement matériel important et des coûts en énergie et réactifs estimés selon ses auteurs à près de 8500 F par tonne de graisse pure.

L'oxydation par l'oxygène dissous, dite oxydation en voie humide (OVH), apparaît dans ces conditions comme la seule technique de prétraitement par oxydation des graisses susceptible d'être économiquement compétitive. Le présent article a pour objectif d'évaluer ses performances pour différentes conditions de traitement.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

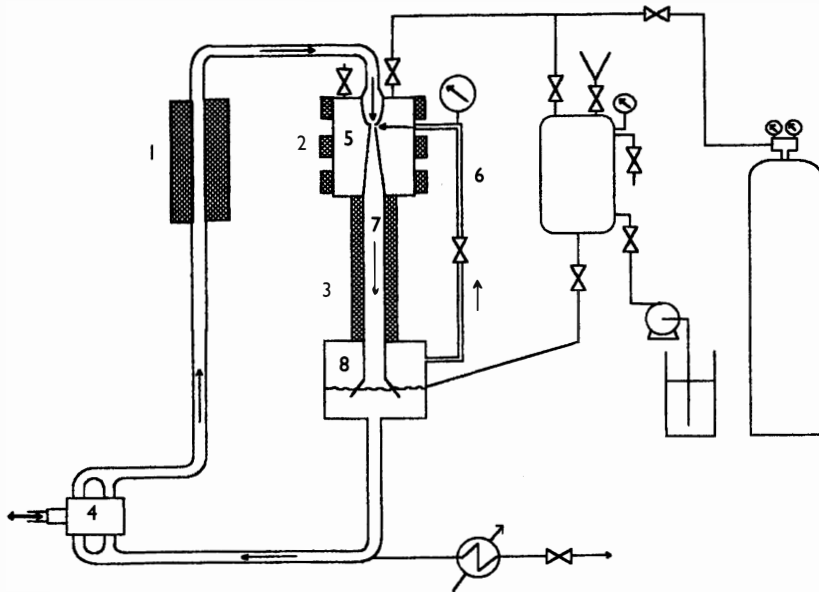
Les déchets traités sont des graisses collectées sur la station d'épuration d'Achères. Ils se présentent comme un agglomérat de graisses et de matériaux légers tels que débris végétaux et plastiques. Un prétraitement par saponification et filtration, décrit dans une publication antérieure^[4], permet de préparer une solution mère de sels d'acides gras.

Deux pilotes ont été utilisés :

– un réacteur en boucle à Venturi de capacité 10 litres et conditions maximales de service 160 °C et 100 bars (cf. figure 1) ;

– un réacteur cylindrique de capacité 1 litre et conditions maximales de service 250 °C et 60 bars (cf. figure 2).

Le réacteur 1/2 grand ne permettant pas de renouveler l'air, la dilution de l'effluent est nécessaire pour respecter la stoechiométrie en oxygène. Le réacteur de laboratoire étant



- | | | | |
|---------|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| 1, 2, 3 | Éléments chauffants | 6 | Circuit de recyclage du gaz |
| 4 | Pompe de recirculation du liquide | 7 | Colonne d'absorption |
| 5 | Venturi | 8 | Brise-émulsion |

Figure 1 : Pilote OVH 1/2 grand

par contre traversé par un courant continu d'air comprimé, des émulsions concentrées peuvent y être oxydées. Quel que soit le dispositif utilisé, les résultats présentés ont tous été obtenus dans des conditions d'absorption non limitante, de sorte que les cinétiques d'oxydation décrites correspon-

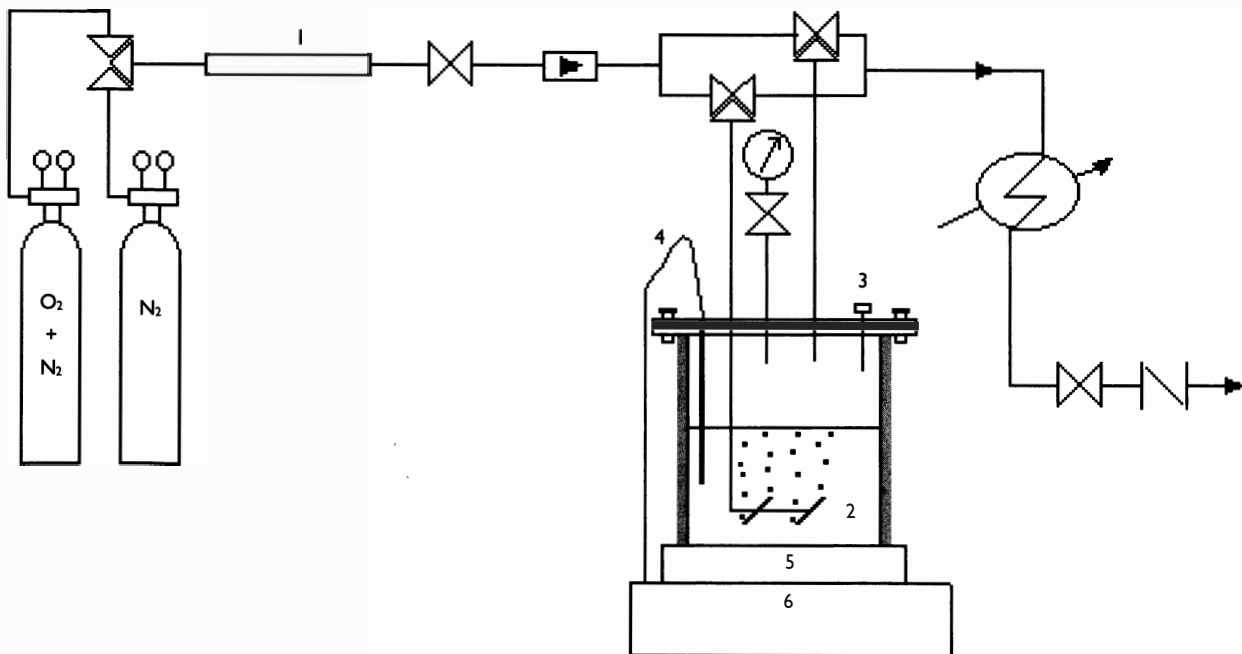
dent bien au régime chimique. Les analyses suivantes ont été faites sur les émulsions avant et après oxydation :

- matières extractibles à l'hexane (MEH),
- DCO et DBO₅ (laboratoire extérieur agréé).

RÉSULTATS

Dans un premier temps, une émulsion diluée de graisses a été traitée sur le pilote 1/2 grand. Une importante diminution des MEH a été constatée, en particulier à la température de 160 °C (cf. figure 3). Une diminution équivalente de la fraction de la DCO réfractaire à l'oxydation biologique (notée DCOR) a bien été observée et a ainsi confirmé l'aptitude de l'OVH à assurer le prétraitement des graisses recherché (cf. figure 4). Néanmoins, aux températures testées, la cinétique

globale de réaction est lente et les temps de traitement nécessaires à une oxydation suffisante des graisses sont longs (3 heures). Des émulsions de concentrations élevées (près de 200 g/l) en graisses ont été oxydées, à des températures plus élevées,



- | | | | |
|----|---|----------|-----------------------------------|
| 1. | Débitmètre gaz massique | 3. | Disque de rupture |
| 2. | Diffuseur à gaz inox (4 cm ²) | 4, 5, 6. | Chauffage et régulation thermique |

Figure 2 : Pilote OVH laboratoire

Prétraitement de graisses résiduelles

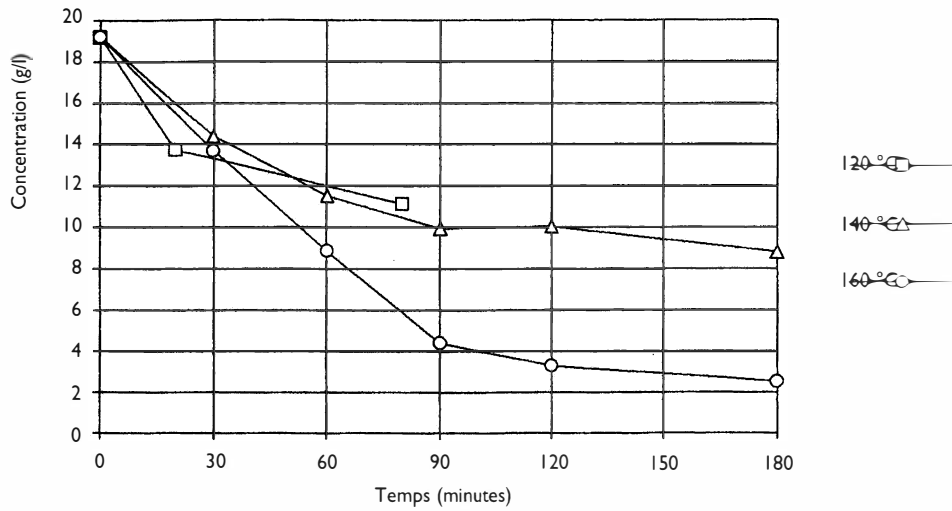


Figure 3 : Évolution des MEH (OVH 70 bars air)

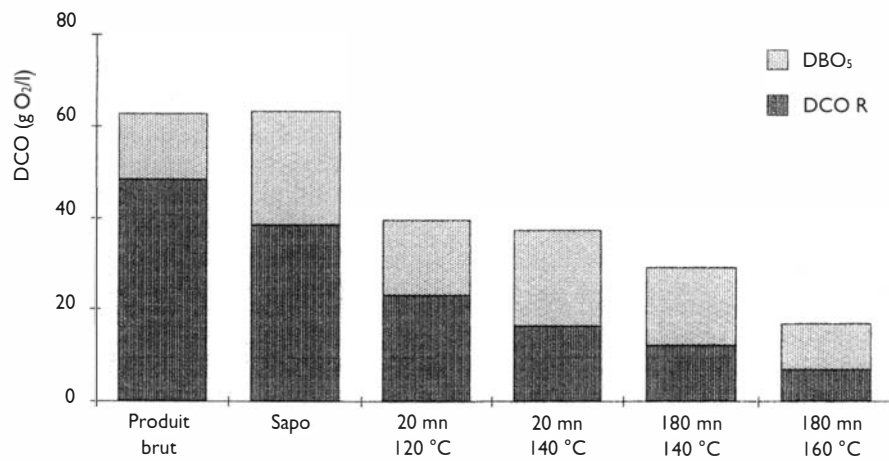


Figure 4 : Évolution des demandes en oxygène (OVH 70 bars air)

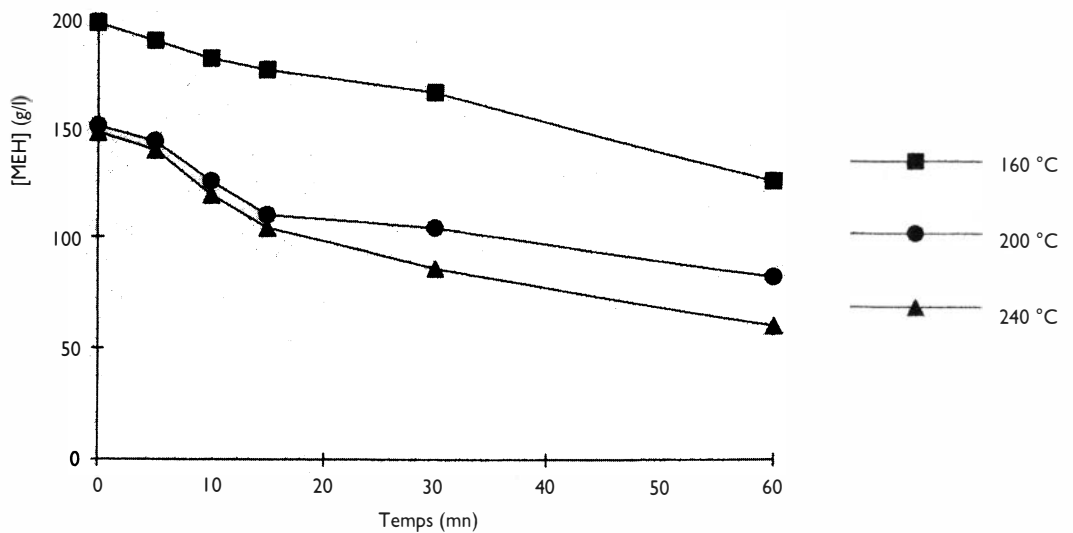


Figure 5 : Évolution des MEH (OVH 50 bars 15 NI air/mn)

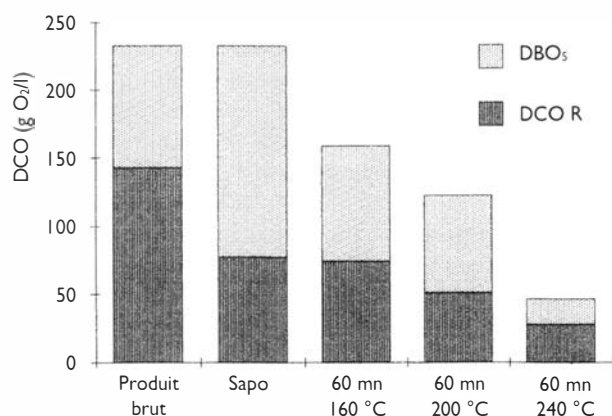


Figure 6 : Évolution des demandes en oxygène (OVH 50 bars 15 NI air/mn)

avec le réacteur de laboratoire. Des résultats équivalents aux précédents ont été obtenus, mais pour un temps de traitement plus court (une heure) (cf. figures 5 et 6).

Lors des essais laboratoire, la phase gazeuse provenant du milieu réactionnel a été analysée par spectrométrie de masse. Un bilan oxygène a ainsi pu être réalisé pour chaque essai, et comparé au bilan MEH (cf. tableau 1). Les stoechiométries en oxygène observées aux différentes températures sont proches. Elles sont toutes comprises entre la demande théorique en oxygène correspondant à une oxydation totale ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) de l'acide oléique (composé majoritaire des graisses), et celle correspondant à son oxydation en acide acétique (résidu fréquent d'oxydation des matières organiques par OVH) : respectivement 2,89 et 0,85 g O₂/g.

Tableau 1 : Bilans O₂ et MEH

Température d'oxydation	Masse totale O ₂ absorbée (g/l)	Masse totale MEH éliminée (g/l)	M (O ₂)/ΔMEH (g/g)
160 °C	132	71	1,85
200 °C	88	68	1,30
240 °C	131	87	1,51

DISCUSSION

Les résultats obtenus mettent en valeur l'aptitude de l'OVH à transformer des déchets gras bioréfractaires en un substrat bioassimilable. Ils indiquent également l'intérêt des températures élevées pour sa mise en œuvre, conduisant à temps égal à une réduction plus poussée. Les principaux coûts de traitement, ramenés à la tonne de graisse pure, peuvent être évalués à 225 F pour la soude de saponification et à 375 F pour la consommation des compresseurs. Cette estimation, basée sur un prix du kWh de 0,35 F et une énergie de compression de 0,16 kWh/kg d'air 50 bars, ne tient pas compte des coûts de chauffage. Ceux-ci peuvent en effet être évités en utilisant un échangeur thermique, les réactions d'oxydation mises en œuvre étant largement exothermiques (de 3 000 à 10 000 kcal/kg de graisse pure).

L'influence de la composition des graisses sur l'efficacité globale du traitement, qui n'a pas été abordée ici, fait l'ob-

jet d'une publication distincte. Néanmoins, l'hétérogénéité de composition du déchet traité permet, avec certaines réserves, de généraliser les résultats présentés à d'autres déchets gras, notamment alimentaires.

CONCLUSION

Un procédé comprenant une étape de saponification suivie d'une oxydation en voie humide (à une température supérieure à 200 °C) peut constituer un prétraitement efficace des graisses résiduaire en vue de leur digestion aérobie ultérieure. La filière de traitement ainsi constituée permettrait une élimination poussée de ces produits dans des conditions économiques satisfaisantes.

* Eric Sève

Enseignant-chercheur - Génie des procédés - École supérieure de chimie organique et minérale - 13, boulevard de l'Hautail - 95092 Cergy Pontoise cedex

** Gérard Antonini

Professeur - UPRES A CNRS n°6067 - Génie des procédés industriels - Université de technologie de Compiègne - BP 649 - 60206 Compiègne

Bibliographie

1. Helaine D., Labatut S., *Le traitement des résidus alimentaires gras*. L'eau, l'industrie, les nuisances 179, 33-37 (1995).
2. Maës M. *Les graisses de stations d'épuration*. L'eau, l'industrie, les nuisances 178, 25-28 (1994).
3. Pech. J.L., Striolo P., Debellefontaine H., Foussard J.N. *Une nouvelle technologie d'élimination des résidus gras de station d'épuration par le peroxyde d'hydrogène à température élevée*. Récents Progrès en Génie des Procédés, 5 (16), 111-116 (1991).
4. Sève E., Antonini G. *Développement d'un procédé physico-chimique de traitement des graisses de station d'épuration*. Recueil des conférences des 12^{èmes} Journées Information Eaux, 2, 69.1-16 (1996).