

CONVERSION HYDROTHERMALE DES BOUES DES STATIONS D'ÉPURATION DES EAUX USÉES EN HUILE, GAZ ET COMBUSTIBLE SOLIDE

A. Gourram, B. Siffert*

Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides

Un procédé de pyrolyse entre 200 et 300°C en milieu hydrothermal des boues des stations d'épuration des eaux usées a été mis au point. Il permet de convertir 72 % de la matière organique de départ en huile et gaz, soit pratiquement la totalité des protéines et des lipides de la boue. L'huile qui présente la consistance et l'aspect du pétrole contient majoritairement des composés neutres (alcanes, alcènes, aromatiques, etc.). Sa teneur en soufre diminue en fonction de la durée et de la température de traitement. On montre que les teneurs en métaux lourds dans l'huile et le gaz formés sont négligeables. Notre procédé de conversion peut être appliqué à d'autres déchets organiques que les boues de stations d'épuration.

A pyrolysis process of waste water activated sludge in a hydrothermal medium has been developed between 200 and 300°C. It allows to convert 72 % of the original organic matter into oil and gas, nearly the whole proteins and lipids content of the sludge. Pyrolytic oil is similar to fossil oil and contains mainly neutral molecules (alkanes, alkenes, aromatic...). Its sulphur content decreases with the residence time and the temperature. The heavy metals contents in oil and gas are negligible. This conversion process may be applied to other organic wastes.

INTRODUCTION

L'épuration des eaux usées par voie biologique ou physico-chimique se traduit par la formation de quantités importantes de boues résiduelles. Ceci pose le problème de leur stockage, de leur toxicité, en un mot de leur élimination. Inspirés par la transformation des micro-organismes morts en gaz et huile, des chercheurs à l'Université de Tubingen en Allemagne ont transformé des boues des eaux usées en pétrole. En 1988, des chercheurs Canadiens ont développé le procédé en laboratoire, puis l'ont appliqué en usine pilote. Les produits de conversion des boues sont des huiles, plus ou moins lourdes et très calorifiques, des résidus goudronneux moyennement calorifiques et des gaz. Selon Bayer et Coll', les huiles proviendraient essentiellement de la décomposition des protéines et des lipides lors de la pyrolyse de la boue. Au cours de ce processus, les liaisons

C-S, C-N, C-P et C-O sont rompues, alors que les liaisons C-C restent intactes. Ce résultat a été confirmé par Mac Kenzie² grâce à des mesures en calorimétrie différentielle (DSC). Selon ces auteurs, la température optimale pour produire de l'huile se situerait entre 280 et 320°C. Dans cette étude, nous avons mis au point un procédé de conversion des boues qui consiste à effectuer une « pyrolyse » de la boue en milieu hydrothermal entre 200 et 300°C.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé une boue provenant de la station d'épuration des eaux de Cernay (Haut-Rhin). Elle a été flocculée, égouttée et pressée sur filtre à bandes. Ainsi l'état final de la boue est pâteux.

Le tableau I donne les différentes caractéristiques de la boue.

Tableau I : Caractéristiques de la boue

			% Massique					Protéines	Lipides
	MS	SV	C %	H %	O %	N %	S %		
Boue	13 %	61 %	32,7	4,5	56,0	5,6	1,2	41,4 %	8,9 %

MS : matière solide - SV : solide volatil

Le montage expérimental est constitué d'un autoclave d'une capacité de 1 l (figure 1). Il est placé dans un four dont la température est réglée à l'aide d'un ensemble thermocouple-régulateur. Un manomètre mesure la pression au sein de l'autoclave et après fermeture, l'air est évacué à l'aide d'une pompe à palette. A la fin de la réaction, on récupère d'abord le gaz, puis le mélange solide-liquide que l'on soumet à une extraction au dichlorométhane. On obtient ainsi 3 phases : une phase aqueuse, une phase solide et une phase organique du mélange dichlorométhane-huile.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Influence des différents paramètres sur la nature des produits obtenus

Les expériences de conversion ont été réalisées en présence de carbonate de sodium ou de montmorillonite H⁺ (argile) entre 200 et 300°C (5 g de catalyseur pour 60 g de boue).

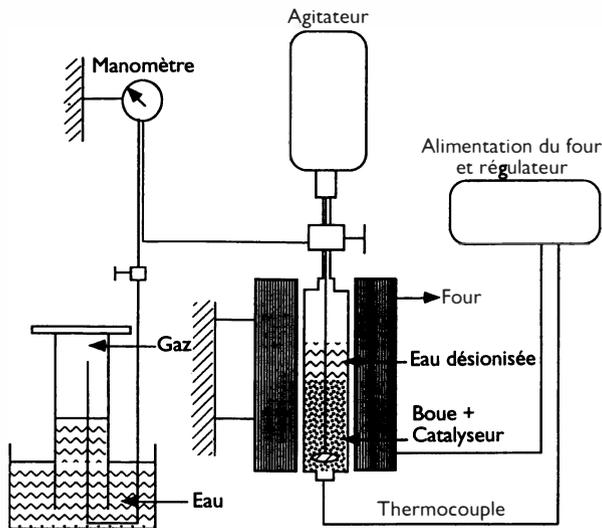


Figure 1 : Schéma expérimental

A 300°C, la quantité d'huile formée (en grammes pour 60 g de boue initiale) augmente très légèrement avec la durée du traitement (figure 2). Celle-ci devient importante pour un temps de maintien de la température de 4 heures et en présence de montmorillonite H⁺. Cette augmentation de l'huile se traduit par une diminution de la quantité de matière organique contenue à la fois dans le solide et dans le solide dispersé dans la phase aqueuse.

A 250°C, l'utilisation du catalyseur n'est plus justifiée, car en son absence, on obtient les mêmes rendements en huile et gaz (figures 3 et 4).

Enfin, à 200°C, les rendements en huile et gaz deviennent faibles et ceci quels que soient le type de catalyseur et la durée du traitement (figure 5).

CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE LA PYROLYSE DE LA BOUE

Pour une bonne caractérisation des huiles obtenues, nous avons procédé à une série d'extractions acide-base. La figure 6 résume l'ensemble des opérations effectuées.

On obtient ainsi quatre fractions : acides forts, acides moyens, fraction basique et neutre, dont les proportions sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Pourcentages massiques des fractions constituant l'huile						
	Acides forts	Acides moyens	Basique	Neutre	Émulsion	Pertes
% massique	0	17	28	53	1,7	0,3

On constate que l'huile analysée contient majoritairement des composés neutres (53 %). Une analyse par chromatographie gazeuse (appareil de type DT 700 DELSI) couplée à la spectroscopie de masse (spectromètre Nermag R10-10C) montre que la fraction moyennement acide ne contient avec certitude que deux composés phénoliques : le méthylphénol et l'éthylphénol. La fraction basique est composée de diméthylpyridine, de méthylpyridine, de méthylpyrimidine, de diméthyl pyrazine, de méthylpyrazine et de pyridine.

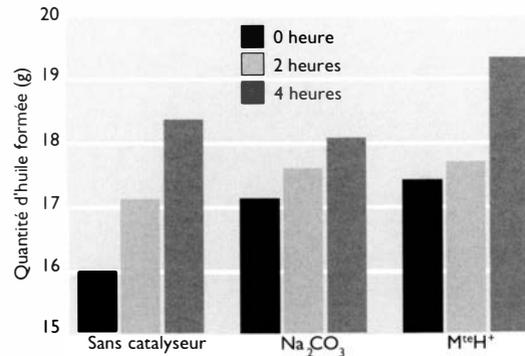


Figure 2 : Quantité d'huile formée à 300°C

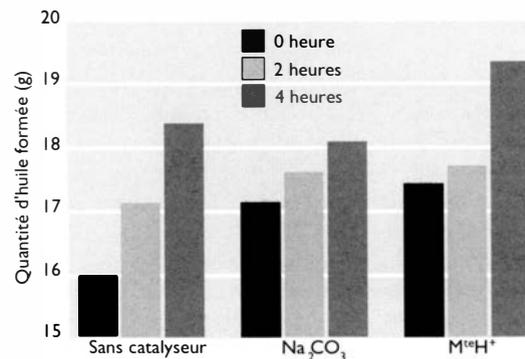


Figure 3 : Quantité de gaz formée à 250°C

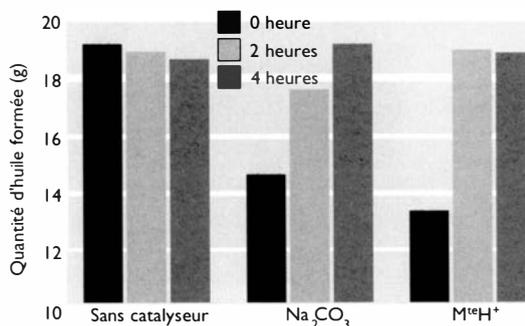


Figure 4 : Quantité d'huile formée à 300°C

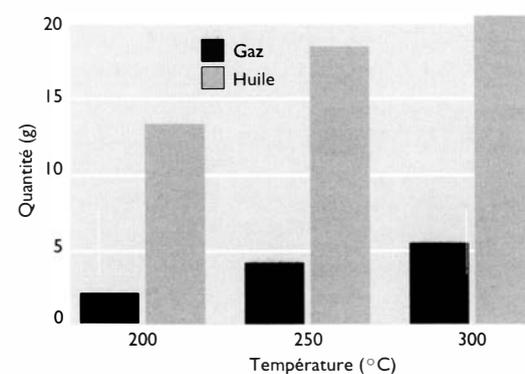


Figure 5 : Quantité d'huile et de gaz formés aux différentes températures en présence de montmorillonite H⁺ et pendant 4 heures.

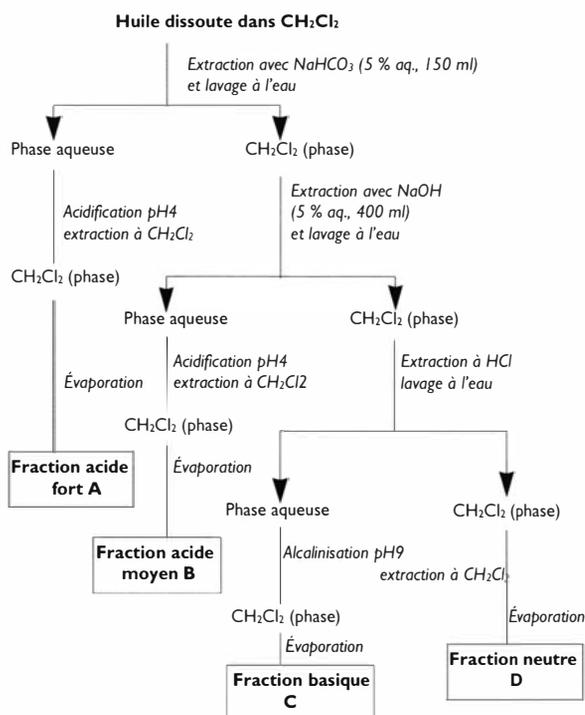


Figure 6 : Extractions acide-base

Quant à la fraction neutre, elle est constituée de sept familles de composés : des alcanes, des alcènes, des composés azotés comme l'éthylpyrrole, des alcools, des cétones, des composés aromatiques et quelques composés soufrés, comme le thiophène. Nous avons relevé avec certitude la présence de plus de soixante-dix composés différents³.

Analyse élémentaire des huiles

La qualité des huiles obtenues dépend de leur teneur en soufre et en métaux lourds initialement présents dans la boue. Nous avons procédé à une analyse élémentaire des huiles. Le tableau 3 montre que la teneur en soufre dans les huiles diminue en augmentant la température du traitement. On observe un passage progressif du soufre « organique » en soufre « minéral » (formation de sulfates dans la phase solide).

Le devenir des métaux lourds initialement présents dans la boue est également très important. Nous les avons dosés dans l'huile, la phase aqueuse et le solide. Les résultats enregistrés pour le traitement de la boue à 200°C pendant 4 heures et sans ajout de catalyseur sont reportés dans les tableaux 4A et 4B.

Les résultats mettent en évidence des pourcentages des métaux très faibles, voire négligeables dans l'huile et la phase aqueuse sauf pour le nickel dans l'huile et le chrome dans l'eau. La quasi-totalité des métaux initialement

Essais	Teneur en soufre (% massique)	
	250°C	300°C
Sans catalyseur	6,17	3,40
	5,25	1,67
	3,75	2,34
Na ₂ CO ₃	3,85	1,00
	5,23	1,69
	4,62	2,14
Montmorillonite	2,02	1,69
H ⁺	5,50	3,14
	5,49	2,92

(mg)	Pb	Hg	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu
Huile	0,17	0,01	0,01	0,24	0,34	0,34	0,68
Phase aqueuse	0,02	0	0	0,85	0,08	0,12	0,03
Phase solide	126,30	0,5	11,00	11,00	4,40	231,60	67,40
Total	126,49	0,51	11,01	12,09	4,82	232,06	68,11

(%)	Pb	Hg	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu
Huile	0,13	1,95	0,09	1,41	7,02	0,15	1,00
Phase aqueuse	0,02	0,65	0,03	7,04	1,75	0,05	0,05
Phase solide	99,85	97,40	99,88	91,55	91,23	99,80	98,95

présents dans la boue se retrouve ainsi dans la phase solide.

CONCLUSIONS

Nous avons mis au point un procédé de conversion des boues des stations d'épuration qui consiste à effectuer une « pyrolyse » de la boue en milieu hydrothermal. Les expériences réalisées en présence de carbonate de sodium ou de montmorillonite H⁺ entre 200 et 300°C montrent que la conversion de la boue en huile et gaz n'est pas complète à 200°C, même après 4 heures de chauffage. Par contre, les rendements deviennent bons à partir de 250°C. On arrive ainsi à convertir jusqu'à 72 % de la matière organique de départ en huile et gaz, soit pratiquement la totalité des protéines et lipides de la boue. Les teneurs en métaux lourds dans l'huile et le gaz formés sont négligeables ; les métaux lourds se concentrent dans la phase solide. La teneur en soufre dans l'huile obtenue dépend de la durée et surtout de la température du traitement. On montre que le soufre organique se transforme progressivement en soufre minéral (sulfate) par augmentation de la température. L'huile, qui présente la consistance et l'aspect d'un pétrole brut, contient majoritairement des composés neutres (53 %) (des alcanes, alcènes, aromatiques, cétones, etc.). Le pouvoir calorifique des huiles est égal à 50 % de celui d'un noir de carbone. Enfin, dans le gaz, nous avons pu identifier avec certitude la présence d'une cinquantaine de composés différents.

* **A. Gourram**
39, rue Robert Desnos - 45100 Orléans

* **B. Siffert**
Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides - 24, avenue du Président Kennedy - 68200 Mulhouse

- Notes :
1. Bayer E., Kubuldin M., Bilder Wissenschaft, 2, 68-77 (1981).
 2. Mac Kenzie R.C., Differential Thermal Analysis, Acad. Press, 1, 682 (1970).
 3. Gourram A., thèse sur « La valorisation des boues des stations d'épuration des eaux usées par extraction des métaux lourds et conversion hydrothermale en huile, gaz et combustible solide », Université de Haute-Alsace (1995).