Exploitation de campagnes d'expérimentations sur la gazéification thermique de déchets solides.

Ana-Belen Hernandez¹, Jean-Henry Ferrasse¹, Perrine Chaurand², Daniel Borschneck², Jérôme Rose², Nicolas Roche¹

1. M2P2, Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2 – UMR CNRS 6181)

2. CEREGE, Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, (CNRS, UMR 6635)

A la suite de résultats préliminaires forts obtenus, qui montraient la différence de comportement à la lixiviation pour des déchets traités en gazéification sous vapeur d'eau pure ou en gazéification assistée par oxygène, ce projet visait à explorer l'influence d'un traitement thermique sur le comportement des résidus minéraux.

La technique de gazéification assistée d'une combustion partielle vise à introduire une quantité d'oxygène pour apporter les calories à l'intérieur du réacteur. Nous avons pu montrer que même si cet apport d'oxygène est réduit, il a une conséquence néfaste sur le comportement des métaux lourds : ceux-ci sont plus facilement « lixiviés ». La force de cette lixiviation est également dépendante des paramètres opératoires du procédé, l'atmosphère, la température et le temps de séjour.

Il est donc important et nécessaire de comprendre l'influence des conditions opératoires sur la mobilité des métaux lourds, sur leur mobilité dans les phases minérales, la constitution de ces dernières. Comme illustrées dans la figure 1, nous avons déjà pu montrer les premières influences de l'atmosphère et de la température sur la formation des phases minérales (DSS est le déchet initial, les autres sont des déchets traités). La plupart de celles-ci sont identifiées mais certaines demeurent inconnues.

Nous sommes convaincus que la formation de ces phases conditionne la stabilité des métaux lourds. Pour cela, si nous avons pu montrer que le phosphate joue un rôle clef dans la minéralogie, il reste des interrogations sur le rôle du fer, élément le plus abondant en répartition molaire, mais peu présent dans l'analyse minéralogique.

À la fin de chaque essai, l'échantillon solide est récupéré afin de déterminer ses caractéristiques, à partir des :

- analyses ultimes et des analyses en ICP-AES : pour déterminer leur composition chimique,
- analyses en micro-XRD : pour connaître les principales phases minérales présentes,
- analyses au SEM-EDS : pour étudier la morphologie des minéraux et leur composition chimique,
- analyses en micro-XRF : pour analyser le voisinage des métaux lourds (Cu, Zn et Cr),
- analyses au XAS (spéciation du Cu)
-

Les résultats obtenus mettent en évidence la **transformation de la boue en gaz à l'intérieur du réacteur de gazéification**. En effet, les pertes en masse du solide et la production gazeuse sont mesurées pour chaque essai, montrant une évolution parallèle. De plus les condensats à la sortie du réacteur ont aussi été pesés afin d'écrire les **bilans massiques**. Ces bilans permettent d'étudier la répartition massique par phase, selon les paramètres opératoires. Ceci met en évidence une perte en masse et une quantité de gaz produit plus importante avec la température, c'est-à-dire la **transformation solide-gaz augmente avec la température et atteint 70% massique**. De plus, l'étude de la perte en masse met en évidence l'importance du rôle joué par l'agent gazéifiant. D'un côté les essais réalisés sous vapeur d'eau (Ar-H₂O) et sous argon sec donnent lieu à des résultats de perte en masse similaires. La quantité de vapeur d'eau rentrant dans le réacteur (rapport SB), n'a pas une influence significative sur les résultats ici obtenus. De l'autre côté le traitement à l'air implique une perte importante en masse, suggérant l'implication des réactions d'oxydation dès les basses températures (<430 °C). Enfin, l'étude de la durée des essais montre qu'à 900°C la masse de l'échantillon reste stable à partir de 30 minutes. Le **bilan sur le carbone**, permet d'estimer la répartition de cet élément entre les trois phases, montrant qu'**entre 30 et 50% massique de carbone initial est transformé en gaz**. Dans ces gaz, il est **majoritairement** sous forme de **CO₂ et CO** (jusqu'à 10,33% et 5% massique du carbone dans la boue initial).

L'étude de la **distribution des métaux en fonction des paramètres opératoires** montre que des métaux fortement volatils tels que **le Hg et le Cd**, se trouvent en faibles teneurs (2 et 1 mg/kg, respectivement) dans l'échantillon de boue initiale et ils ne sont pas retrouvés dans les résidus solides obtenus après gazéification, dénotant leur **volatilisation totale** (ou presque totale). Le **Pb, Zn et Cu**, également présents dans la boue initiale, sont **partiellement volatilisés**. La fraction de ces métaux volatilisés augmente avec la température de gazéification et diminue avec le degré oxydant du milieu réactionnel. Enfin, les éléments tels que **Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si et Ti** sont retrouvés en quasi totalité dans les résidus solides (**pas de volatilisation**).

Ces **résidus solides**, sont le résultat des **transformations minéralogiques** dans la boue (lors du traitement thermique) influencées principalement par la température et l'atmosphère de gazéification. P, Ca, Fe, Mg et Si sont les éléments majoritaires dans les résidu solide donnant lieu à plusieurs phases minérales : différents types de phosphates (contenant différents proportions de calcium, fer et magnésium), calcite (CaCO_3), portlandite (chaux hydratée ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$), quartz (SiO_2), et hématite (Fe_2O_3). Ces phases sont mélangées de façon irrégulière et complexe. La **mobilité du Cu, Cr et Ni retenus dans ces résidus est considérablement moins importante que celle dans la boue initiale**. Cela confirme l'intérêt d'un traitement thermique de la boue pour stabiliser les métaux qu'elle contient.