



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 00-0407/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**LES BIOTECHNOLOGIES ADAPTEES AU TRAITEMENT DES
POLLUANTS GAZEUX**

octobre 2001

P. LE CLOIREC - ECOLE DES MINES DE NANTES

Résumé

Dans les ambiances de vie, c'est la qualité de l'air et le bruit qui ont le plus fort impact sur l'homme et sont considérés comme de réelles nuisances qu'il convient de combattre. Cet ensemble de facteurs a amené la communauté internationale à se mobiliser. Des conférences à l'échelle planétaire et des actions au niveau national ont suivi pour contrôler et réduire les émissions polluantes.

Parmi les traitements utilisables pour contrôler les émissions gazeuses polluantes, les biotechnologies, procédés des plus récents, présentent des atouts intéressants. C'est dans ce cadre très vaste d'épuration de l'air et d'utilisation des micro-organismes que se situe l'étude sur les biotechnologies adaptées au traitement des polluants gazeux.

Chapitre 1 : Polluants atmosphériques – un constat

Afin de replacer les biotechnologies utilisables pour le traitement de l'air dans son contexte général, différents aspects de la pollution atmosphérique sont abordés dans ce chapitre. Dans un premier temps seront listés les différents composés polluants émis naturellement ou du fait des activités humaines. Ainsi, on peut citer :

- Les poussières ;
- Les métaux lourds sous la forme particulaire ou à l'état gazeux ;
- Les gaz acides dont le SO_2 ;
- Les oxydes d'azote (NO_x) ;
- Les oxydes de carbones (CO et CO_2) ;
- Les dioxines et les furanes ;
- Les composés organiques volatils (COV) ;
- Les molécules odorantes.

Dans un second temps, nous aborderons l'impact de ces composés à la fois sur la santé humaine et sur le milieu récepteur. Des exemples sont donnés pour chaque famille de polluants.

Ces constats amèneront naturellement aux besoins de traitement des émissions afin de réduire les flux de pollution afin de se conformer aux réglementations françaises et internationales.

Chapitre 2 : Positionnement des biotechnologies dans les procédés de traitement de l'air

La lutte contre la pollution atmosphérique due aux émissions polluantes passe, très souvent, par la mise en œuvre de techniques et de moyens de réduction des émissions polluantes. L'objectif de ce chapitre est présenter et de donner des éléments comparatifs des différents procédés disponibles actuellement pour le traitement des émissions gazeuses.

Dans un premier temps, les diverses technologies utilisables sont présentées de façon générale dans le contexte de lutte contre les émissions polluantes. Ainsi, sont donnés des éléments sur la notion de filière de traitement, une méthodologie d'approche du problème d'émissions gazeuses sur site existant et enfin un tableau récapitulatif des divers procédés physico-chimiques et biologiques.

Dans un second temps, après avoir mis en relation les procédés d'épuration et les composés à éliminer, quelques technologies spécifiques sont décrites :

- Les filtres et cyclones
- La neutralisation
- La réduction chimique
- Les procédés d'oxydation thermiques
- Les transferts gaz – liquide : l'absorption
- Les transferts gaz – solide : l'adsorption
- Les traitements biologiques
- Le stockage – cas du CO₂

Dans un troisième temps, les procédés de purification de l'air sont comparés à la fois sur des critères objectifs (type de polluant, concentration, débit) sur des critères plus subjectifs et enfin sous un angle économique.

Cette approche générale des procédés permet de comparer et de positionner les procédés biologiques dans l'ensemble des technologies ainsi que de montrer les potentialités de ces systèmes dans le traitement de l'air.

Chapitre 3 : Approche générale des biotransformations des polluants gazeux

L'utilisation des biotechnologies dans la transformation des polluants gazeux en des composés inoffensifs et non toxiques, implique les voies métaboliques des micro-organismes. C'est pourquoi une première partie de ce chapitre est consacrée aux facteurs influençant la nutrition et la croissance microbienne. Les besoins nutritionnels indispensables au

développement microbien sont : une source de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre, de phosphores et d'éléments minéraux ainsi que des donneurs et des accepteurs d'électrons. Ces derniers sont indispensables à la génération d'énergie nécessaire à la vie cellulaire. Pour une croissance maximale des micro-organismes, des conditions physico-chimiques particulières sont requises. Il est possible de suivre la division cellulaire à + 4°C (organismes psychrophiles) mais également à + 60 °C (organismes thermophiles). Néanmoins, chaque espèce de micro-organismes présente une zone de pH, de potentiel d'oxydo-réduction et de température assez restreinte dans laquelle la croissance sera optimale.

La seconde partie du chapitre décrit les voies métaboliques générales utilisées par les micro-organismes pour la génération de l'énergie indispensable à la vie cellulaire. Il est important de noter que, pour de nombreuses substances, les premières étapes cataboliques sont spécifiques de certaines espèces de micro-organismes, mais que les phases finales sont regroupées au sein de chemins métaboliques plus généraux communs à de nombreux micro-organismes, avec le passage par des intermédiaires clefs du métabolisme. Enfin, les facteurs qui vont affecter la biodégradation d'une substance tels que la biodisponibilité qui correspond aux interactions molécules / environnement et la biodégradabilité qui fait appel aux relations molécules / micro-organismes, sont discutés.

La place des micro-organismes dans les cycles géochimiques du carbone, de l'azote et du soufre est décrite dans une dernière partie. En effet, seuls les polluants gazeux pouvant trouver une place métabolique dans ces voies de transformation pourront être biotransformés aux prix de quelques adaptations enzymatiques. Par la suite, et de manière plus spécifique, est traitée la biodégradation des substances gazeuses contenant du carbone, du soufre et de l'azote. Un paragraphe particulier regroupe la description des interactions entre les micro-organismes et les substances organométalliques ainsi que les métaux lourds. Enfin quelques exemples d'utilisation des biotechnologies dans des systèmes pilotes de dépollution d'effluents gazeux sont décrits.

Chapitre 4 : Les bioréacteurs

Le chapitre consacré aux bioréacteurs se décompose en quatre parties. Dans une première approche, des notions générales sont introduites concernant la nature des effluents traités par voie biologique. Pour une bioépuration efficace, les effluents gazeux doivent en effet posséder des caractéristiques adaptées d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Ainsi, une très grande variété de polluants sont susceptibles d'être dégradés par voie biologique (Composés

Organiques Volatils, molécules odorantes, NOx, ...), mais le niveau de concentration, la structure moléculaire, les propriétés de solubilité, la présence de co-substrats sont autant de paramètres qui interfèrent sur l'aptitude à la biodégradation d'un composé chimique.

Les conceptions de base des bioréacteurs classiquement employés à l'échelle industrielle : biofiltre, filtre percolateur et biolaveur, sont ensuite présentés. Leur caractéristiques de mise en œuvre, les équipements et conditions opératoires sont amplement détaillés et précisés dans la deuxième partie de ce chapitre. Celle-ci aboutit à la mise en lumière des avantages et inconvénients spécifiques de ces procédés. Ainsi, grâce à la possibilité de contrôle des paramètres agissant sur le transfert de matière et la croissance de la biomasse, on considère en général que le biolavage a une capacité épuratoire stable et relativement élevée. La simplicité de la mise en œuvre des biofiltres et des filtre à lit ruisselant peut-être préférée au détriment d'une durée de vie limitée, l'apparition de chemins préférentiels et l'excès de biomasse détériorant à la longue l'efficacité de traitement. Des exemples d'amélioration du fonctionnement des bioréacteurs conventionnels sont présentés : biofiltres multi-étagés, emploi de solvant organique sur une unité de biolavage. Parallèlement, un point est fait concernant l'émergence de nouvelles technologies : bioréacteurs à membrane et à lit mobile.

Dans une troisième partie, les bases théoriques développées pour modéliser les bioréacteurs sont présentées. Cette partie a pour objectif de rendre compte du niveau des connaissances actuel relatifs à la description des mécanismes physico-chimiques et biologiques impliqués dans ces systèmes.

En dernier lieu, des exemples de réalisations industrielles sont donnés et les critères techniques et économiques qui orientent le choix d'une technologie sont considérés. Au plan technique, les niveaux de concentration et le caractère hydrosoluble des polluants apparaissent comme des facteurs de premier ordre dans le choix d'un biotraitement. Les opérations de maintenance, ainsi que les traitements effectués en amont ou en aval de l'unité : filtration des particules, refroidissement des gaz, humidification et traitement des eaux usées, sont aussi à considérer. Au plan économique, la biofiltration apparaît comme une technique peu coûteuse et particulièrement avantageuse pour le traitement d'effluents dans la gamme de concentration inférieure à 1 g/m³. Pour le traitement d'effluents chargés à des concentrations plus élevées, le biolavage s'avère compétitif devant les techniques d'incinération et de lavage physico-chimique.

Chapitre 5 : Devenir des produits de traitement et des pollutions induites

Ce chapitre est consacré au devenir des produits de traitement et des pollutions induites lors des biotransformations des polluants atmosphériques. Les principaux effluents concernés sont d'une part, les produits gazeux des transformations biologiques, le CO₂ et méthane, présent ou non sous forme de biogaz, et d'autre part les résidus des procédés eux-mêmes, les eaux usées et les déchets solides ou pâteux tels que les boues activées des biolaveurs et les garnissages des biofiltres. S'agissant du gaz carbonique, de nombreuses voies sont aujourd'hui explorées mais aucune ne semble être mise en avant et éprouvée industriellement. Néanmoins, le piégeage en eaux sous-marines profondes ou dans des mines de sels peut s'avérer être, localement, de bonnes alternatives. Sa reconversion dans des processus de biosynthèse est également envisagée.

Afin de répondre aux législations de plus en plus en drastiques en matière de déchets, le devenir des autres effluents et résidus de traitement est présenté à travers la valorisation énergétique et la valorisation matière, permettant de réserver aux déchets ultimes en fin de traitement, un stockage en centre d'enfouissement technique.

La méthanisation avec récupération du biogaz est la valorisation énergétique la plus immédiate après l'incinération. D'une part elle répond bien au traitement de déchets tels que les boues activées, des eaux usées ou certains garnissages présentant une fraction fermentescible suffisante, et d'autre part, elle permet le développement de petites unités décentralisées, de production d'énergie. Le biogaz produit peut soit alimenter des fours ou fournir de la vapeur en sortie de chaudières, soit, si les débits sont importants, produire de l'électricité. Dans tous les cas, les installations de production de biogaz devront être à proximité des lieux d'utilisation pour des raisons de rentabilité économique. Deux autres voies sont à l'étude, l'utilisation de biogaz comme carburant et son injection dans le réseau de gaz naturel. En France, seules quelques installations pilotes sont en cours d'optimisation. La valorisation énergétique via l'incinération reste quant à elle largement dépendante de la présence et du fonctionnement des UIOM (usine d'incinération d'ordures ménagères) et ne s'applique qu'à des tonnages importants. De plus, elle n'est actuellement envisagée que lorsque les autres traitements sont techniquement ou réglementairement mis en échec.

La valorisation matière trouve ses applications dans l'agriculture à travers l'épandage, pour les résidus plutôt liquides, et le compostage pour les garnissages ou les boues activées préalablement conditionnées. La pérennité de ces techniques n'est assurée que si l'innocuité des matières fertilisantes vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine est prouvée.

L'épandage des boues est actuellement fortement controversé par les polluants qu'elles sont susceptibles de véhiculer (métaux lourds, micro-polluants organiques, germes pathogènes...). Le compostage est davantage développé car il répond à plusieurs objectifs : la stabilisation et la réduction globale de la masse et du volume des déchets, la production d'un compost, valorisable comme amendement organique des sols. Cette technique ancienne est bien maîtrisée et peu onéreuse. Une brève comparaison des coûts en fonction des modes de traitement conclut ce chapitre : l'incinération se situe en haut de l'échelle tandis que les valorisations matières sont économiquement avantageuses.

Abstract

It is the quality of the air and the noise which have the strongest impact on the humans and are regarded as real harmful effects that it is advisable to remove. These factors led the international community to be mobilized. Conferences on a planetary scale and actions at the national level followed to control and reduce the polluting emissions.

Among the treatments useful to control the polluting gaseous emissions, biotechnologies, processes present interesting aspects. It is within this very vast framework of air cleaning and use of the microorganisms that the study, on the biotechnologies adapted to the treatment of the gaseous pollutants, is proposed.

Chapter 1 : Atmospheric pollutants - a report

In order to replace biotechnologies usable for the air treatment in the general context, various aspects of the air pollution are approached in this chapter. First of all, the various polluting compounds emitted naturally or due to the human activities are listed. We have to note for example:

- dust;
- heavy metals in the particulate form or in a gas state;
- acid gases (SO₂)
- nitrogen oxides (NO_x);
- carbon oxides (CO and CO₂);
- dioxines and furanes
- volatile organic compounds (VOC);
- odorous molecules.

In the second time, we will approach the impact of these compounds on human health and the environment. Examples are given for each family of pollutants.

These approaches will bring naturally to the needs for treatment of the emissions in order to reduce flows of pollution and to conform to the french and international regulations.

Chapter 2 : The biotechnology position in the air treatment processes

The control of atmospheric pollution due to the polluting emissions implies, very often, to carry out techniques for pollutant reduction. The objective of this chapter is to present and to give comparative elements of the various currently available processes for the treatment of the gas emissions.

Initially, various technologies usable are presented in a general way in the context of polluting emission control. Thus, information are given on the concept of treatment steps, a methodology to solve the problem of gas emissions on existing site and finally a summary figure of the various physicochemical and biological processes.

In the second time, after a presentation of the relation pollutant - treatment, some specific technologies are described:

- filters and cyclones
- neutralization -
- chemical reduction
- thermal processes
- gas liquid transfers : absorption
- gas- solid transfers : adsorption
- biological treatments
- storage - case of CO₂

In the third time, the processes of air cleaning are compared on objective criteria (pollutant structure, concentration, flow), on more subjective criteria and finally under an economic aspects.

This general approach of the processes makes it possible to compare and position the biological processes in the whole of technologies like showing the potentialities of these systems in the air purification.

Chapter 3 : General approach of the biotransformation of gaseous pollutants.

The use of biotechnologies in the transformation of gaseous pollutants in non-toxic compounds involves the general metabolic pathways of micro-organisms.

In a first part, the factors influencing the microbial growth are described. For their development, the micro-organisms need carbon, nitrogen, sulphur, phosphorus sources,

mineral elements and electrons acceptors and donors. These latter are essential to produce the energy (ATP) of the cellular life. Furthermore, some physico-chemical conditions are required for an optimal growth. Each species need a short and specific range of temperature, pH, oxido-reduction potential, and the presence or the absence of oxygen.

In a second part, the general bacterial metabolic pathways are described. It must be noted that, for numerous substances, the first catabolic steps are specific, but the final phases are grouped in universal metabolic ways involving key compounds (ex. acetyl-coA). Moreover, some factors which influence the microbial degradation like bioavailability and biodegradability of the pollutants are discussed.

Finally, in a last part, the position of the micro-organisms in the geochemical cycles of carbon, nitrogen and sulphur are highlighted. It is important to note that, only the gaseous pollutants which find a place in these cycles, could be transformed with, in some case, few enzymatic adaptations. The biodegradation of pollutants substances containing carbon, sulphur and nitrogen are more specifically described. In addition, the interactions between micro-organisms and the organo-metallic compounds as well as the heavy metals are explained.

To illustrate the use of the biotechnologies in the reduction of gaseous flux, some examples of pilot process are presented for the treatment of carbon, nitrogen and sulphur compounds.

Chapter 4 : Bioreactors

The chapter dealing with the bioreactors, is divided into four parts. In a first approach, generalities concerning the nature of the flue gases for which a biological treatment is suitable are introduced. For an efficient process, both qualitative and quantitative characteristics of the inlet gases are needed. A wide variety of pollutants may be biodegraded (Volatil Organic Compounds, odours, NO_x, ...), however the concentration level, the molecular properties, the solubility of the chemical compound, as well as the enhancing or inhibiting effect due to the presence of co-substrates have to be taken into account.

Afterwards, the conceptual designs of biofilters, biotricklers and bioscrubbers, which are the most widely used in the industrial practice, are described. Equipments and operating conditions are accurately detailed in the second part of this chapter. Specific advantages and disadvantages of such processes are thus enlightened. Thanks to a better control of the parameters related to mass transfer rate and biomass growth, the bioscrubber is usually considered as a stable system, with a high removing capacity. Biofilters and biotricklers are

easy to operate, although the treatment efficiency is likely to be reduced with time because shortcuts and biomass accumulation may occur within the bed. Some examples of operating improvement of these processes are given : multi-staged units for biofilters, use of an organic solvent as a transfer medium for bioscrubbers. Furthermore, development of some new technologies is also reported : membrane and moving bed bioreactors.

In a third part, an overview of the theoretical models applied to conventional bioprocesses is presented. This part is relevant of current knowledge and ability to describe physical and biological mechanisms involved in such systems.

At last, examples of existing industrial plants are given. Technical and economical criteria which are usually taken into account to select the convenient process are defined. From a technical viewpoint, pollutants concentration levels and solubility may be primarily considered for process discrimination. Maintenance operations, as well as prior and coming after facilities : particles filtration, gas cooling, humidification and wastewater treatment, have also to be carefully examined. On the other hand, regarding the operating costs, biofiltration is very attractive when pollutants concentrations range below 1 g.m⁻³. For treatment of air loaded with higher concentration levels, bioscrubbing is competitive compared to incineration or physico-chemical absorption.

Chapter 5 : Resulting pollutions or pollutants released during the biological degradation of atmospheric pollutants

This chapter is devoted to the treatments of resulting pollutions or pollutants released during the biological degradation of atmospheric pollutants. The main effluents are, on one hand, the gaseous compounds like CO₂ and methane produced by the biological reactions themselves, and on the other, the processes wastes called biosolids, namely activated sludges from bioscrubbers, biofilters packings and associated wastewaters.

As far as carbon dioxide is concerned, different ways are investigated : sequestration in the deep ocean, storage in salt mines, or recovery in biosynthesis processes. But no industrial development has been yet realised.

Two strategies have been considered for the other wastes : treatments processes with energy recovery and with management and recycling of biosolids, in agriculture for example. At the end of the treatment, the ultimate wastes will be dispose in landfill (class 1).

Incineration and anaerobic digestion (methane fermentation) are the two main technologies dedicated to the recovery of energy. The first is largely dependent of the presence and the

running of the municipal solid waste incinerators. This solution is viable with huge amounts of wastes and when the others have technically failed or are not in accordance with the regulations. The second one is particularly adapted to activated sludges, wastewaters, biofilters packings which present a high moisture content in an easily degradable organic matter. The biogas released from the anaerobic digestion can feed boilers for steam production, or turbines for electricity production. These solutions are economically and technically feasible. The use of biogas like fuel in bottle-packed or its injection in natural gas network are yet studied.

The recycling of biosolids has found its application in agriculture with soil amendment and compost production. This matter valorisation is accepted if there is no risk affecting the human health and the environment protection. As a consequence, composting technologies have more prospect insofar they reply to three purposes : a waste stabilization by a thermophile step which destroys pathogen germs, a main reduction of the waste volume and a compost production destined for soil amendment. Moreover, these processes are known to be easily and cost-effective designed.

Finally, a short economic comparison of each technology has pointed out the good position of the biosolids recycling in contrast to the incineration or the treatments processes with energy recovery which need heavier investments.