

Nomenclature

ATG	Analyse thermogravimétrique
bh	Base humide
BR	Balle de riz
bs	Base sèche
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
EP	Écorce de pin
F	Frêne
GES	Gaz à effet de serre
GO	Grignon d'olive
GP _{Ai}	Granulé de pin A, au taux de compression i
ICP OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
MP AES	<i>Microwave plasma atomic emission spectroscopy</i>
MR	Marc de raisin
Mtep	Million de tonnes équivalent pétrole
MWth	Mégawatt thermique
N ₂	Diazote
NO	Monoxyde d'azote
NO-char	Quantité de NO émise pendant la phase d'oxydation char
NO-vol	Quantité de NO émise pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles
NO _x	Oxydes d'azote
O ₂	Oxygène
P _A	Pin A
P _B	Pin B
PB	Paille de blé
PC	Paille de colza
SO _x	Oxydes de soufre
X _{N-NO}	Taux de conversion molaire de l'azote du combustible en NO

Tables des matières

Introduction	1
---------------------------	----------

Chapitre I. Conversion énergétique de biomasse

lignocellulosique : intérêt de la combustion et problèmes liés	5
--	----------

I.1. Contexte énergétique mondial.....	5
I.1.1. Production d'énergie et changement climatique.....	5
I.1.2. Orientations pour une transition énergétique.....	6
I.2. La biomasse lignocellulosique comme ressource énergétique... 7	
I.2.1. Biomasse et énergie.....	7
I.2.2. Biomasse lignocellulosique : composition.....	9
I.2.3. Limites à la mobilisation de biomasse lignocellulosique pour la combustion.....	12
I.2.4. Alternatives à l'usage de biomasse forestière.....	14
I.3. Valorisation de biomasse par combustion.....	15
I.3.1. Principe.....	15
I.3.2. Équipements de combustion.....	17
I.4. Problèmes techniques liés à la combustion de biomasse.....	19
I.4.1. Formation de mâchefers.....	19
I.4.2. Encrassement des zones d'échange de chaleur.....	30
I.4.3. Corrosion.....	33
I.5. Problèmes environnementaux d'émissions liées à la combustion de biomasse.....	37
I.5.1. Particules fines.....	37
I.5.2. Émissions azotées.....	39
I.5.3. Autres émissions.....	44
I.6. Synthèse et positionnement.....	47

Chapitre II. Étude de l'influence de la granulation sur la réactivité de la biomasse	53
---	-----------

II.1. Introduction.....	53
II.1.1. Procédé de granulation.....	53
II.1.2. Paramètres clés du procédé de granulation.....	55
II.1.3. Mécanismes de liaison.....	57
II.2. Objectifs.....	58
II.3. Matériels et méthodes.....	60
II.3.1. Échantillons utilisés.....	60
II.3.2. Préparation des échantillons.....	61
II.3.3. Procédure expérimentale.....	62
II.3.4. Traitement des données pendant la phase de pyrolyse.....	64

II.4. Résultats et discussion	67
II.4.1. Comparaison entre les granulés de pin	67
II.4.2. Quantification de la répétabilité.....	68
II.4.3. Comparaison entre échantillons	72
II.5. Conclusions	75

Chapitre III. Sélection de combustibles et mise en place d'expérimentations81

III.1. Sélection de biomasse	82
III.1.1. Éléments chimiques d'importance	82
III.1.2. Revue de données.....	83
III.1.3. Types de résidus de biomasse utilisés.....	90
III.2. Elaboration de granulés au laboratoire	96
III.2.1. Préparation des échantillons.....	96
III.2.2. Matériel	97
III.2.3. Mise au point du protocole de granulation	99
III.3. Dispositif d'étude des émissions de NO _x	102
III.3.1. Présentation générale de l'installation.....	102
III.3.2. Analyseur de gaz	106
III.3.3. Conditions opératoires	108
III.4. Dispositif d'étude de la volatilisation du potassium	110
III.4.1. Principe	110
III.4.2. Combustion.....	111
III.4.3. Minéralisation	112
III.4.4. Dosage par spectroscopie	114

Chapitre IV. Combustion de biomasse pure en laboratoire : émissions de NO_x et volatilisation du potassium121

IV.1. Introduction	121
IV.2. Analyse de la composition de biomasse	122
IV.2.1. Introduction.....	122
IV.2.2. Échantillons de biomasse sélectionnés	122
IV.2.3. Autres données disponibles.....	130
IV.3. Combustion de biomasse et émissions de NO	133
IV.3.1. Analyses préliminaires et méthodes d'exploitation des résultats	133
IV.3.2. Émissions de NO et composition de la biomasse	142
IV.4. Combustion de biomasse et volatilisation du potassium	155
IV.4.1. Analyses préliminaires	156
IV.4.2. Résultats expérimentaux	164
IV.5. Synthèse et orientations	176

Chapitre V. Combustion de granulés de mélanges de biomasse et suivi des émissions de NO	183
V.1. Présentation de la démarche	183
V.1.1. Introduction et objectifs	183
V.1.2. Choix des mélanges	184
V.2. Méthodes d'analyse des résultats	186
V.2.1. Comparaison des émissions de NO des mélanges à des émissions de NO théoriques	186
V.2.2. Représentation des résultats	189
V.2.3. Utilisation de granulés séparés	190
V.2.4. Éléments identifiés dans la littérature comme pouvant jouer un rôle sur les émissions de NO	192
V.3. Étude de l'influence de la teneur en azote sur les émissions de NO pour les granulés de mélange : mélange EP/MR.....	193
V.3.1. Émissions de NO totales	193
V.3.2. Contribution de la phase d'oxydation des espèces volatiles	195
V.3.3. Contribution de la phase d'oxydation du char	199
V.4. Etude de l'influence du calcium de la biomasse sur les émissions de NO	204
V.4.1. Mélange paille de colza/balle de riz	204
V.4.2. Mélange balle de riz/grignon d'olive	210
V.5. Synthèse	218
V.5.1. Mise en évidence de synergies par mélange	218
V.5.2. Bilan des interprétations et perspectives.....	219
Conclusion et perspectives.....	229
Bibliographie.....	237
Annexes	253

Introduction

Tuco : [à Blondin] Le monde se divise en deux catégories : ceux qui passent par la porte et ceux qui passent par la fenêtre.

Tuco : [to the Man With No Name] There are two kinds of spurs, my friend. Those that come in by the door; those that come in by the window.

Eli Wallach, *Le Bon, la Brute et le Truand* (1966), écrit par Luciano Vincenzoni, Sergio Leone

Introduction

Contexte

Depuis la Révolution Industrielle du XVIII^{ème} siècle, lancée par la mise au point de la machine à vapeur par James Watt en 1769, et poursuivie par l'exploitation énergétique nouvelle du pétrole et du gaz, la quasi-intégralité des sociétés et économies mondiales ont basé leur développement en s'appuyant sur ces ressources carbonées fossiles : charbon, pétrole et gaz.

L'emploi généralisé et croissant de combustibles fossiles pendant presque 250 ans, en libérant dans l'atmosphère du carbone accumulé, transformé et stocké auparavant dans des formations géologiques, a modifié la composition en dioxyde de carbone (CO₂) de l'atmosphère. D'environ 280 ppm (parties par millions) à l'ère pré-industrielle, la concentration en dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère avait atteint 397 ppm en 2014 [1], soit une augmentation d'environ 40%. L'augmentation exponentielle des émissions de CO₂ liées à la production d'énergie fossile sur cette période, cause principale de la teneur actuelle en CO₂ dans l'atmosphère, est illustrée sur la Figure 1.

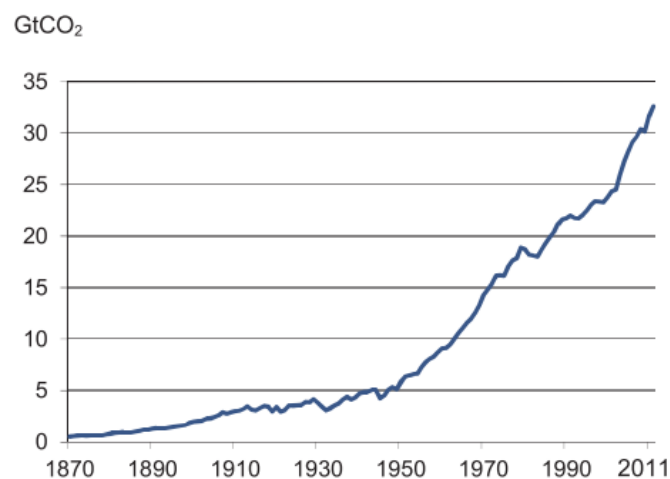


Figure 1. Évolution des émissions de CO₂ provenant de la combustion de combustibles fossiles. Source : IEA, 2015 [1].

L'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, conjointement à l'action d'autres sources d'émission de gaz à effet de serre (GES), a fait émerger la problématique de changement climatique. L'origine anthropique de ce phénomène fait aujourd'hui majoritairement consensus, et des efforts pour le limiter sont mis en place, notamment dans le domaine de la production d'énergie via l'utilisation d'énergies renouvelables, moins émettrices de GES.

On peut citer parmi celles-ci les énergies solaire, hydraulique, éolienne, géothermique, marine, et l'utilisation de biomasse. En 2013, les énergies renouvelables représentaient 13,8 % de la production totale d'énergie primaire dans le monde [2]. La part de l'énergie issue de biomasse à elle seule était de 10,2 %, la deuxième source d'énergie renouvelable étant l'énergie hydraulique (2,4%). La biomasse est de plus répartie et disponible sur toute la planète.

La biomasse a donc un rôle important à jouer pour limiter les émissions de gaz à effet de serre du secteur énergétique, et ce rôle est désormais considéré et inclus dans les politiques énergétiques mondiales. L'utilisation croissante de ressources forestières pour la production d'énergie, principalement par combustion, qui résulte de ces orientations amène cependant à prendre en compte d'autres problématiques telles que les concurrences d'usage des sols et la gestion nécessaire de la ressource forestière pour ses différentes applications.

Il est alors nécessaire de diversifier les sources d'approvisionnement en biomasse pour alléger la pression sur le bois. La biomasse végétale présente une grande diversité, et des ressources alternatives au bois sont disponibles. C'est le cas de certains résidus agricoles, de certains résidus issus de l'industrie agro-alimentaire et de certains résidus forestiers tels que les écorces. Ces ressources pourraient apporter une solution d'approvisionnement intéressante du point de vue environnemental mais aussi économique, ces résidus n'étant souvent que peu ou même pas valorisés, voire gérés comme des déchets.

Objectifs

La combustion de résidus de biomasse peut engendrer des problèmes techniques et environnementaux, qui sont souvent plus importants que pour le bois. Il est alors nécessaire de trouver des moyens d'atténuer ces problèmes pour faciliter l'utilisation de ces résidus de biomasse pour la production d'énergie.

Dans le cadre de cette thèse, une solution originale d'atténuation possible portant sur le combustible a été étudiée : le mélange de plusieurs de ces résidus de biomasse. En dehors des effets de dilution des constituants de ces résidus, constituants qui sont à l'origine des problèmes évoqués, nous nous intéressons ici à la mise en évidence et à la compréhension des effets synergiques pouvant être créés par le mélange de combustibles. De tels effets permettraient de valoriser ces résidus en chaudière sans modification technique du procédé.

Cette thèse s'intéresse à deux problèmes importants liés à la combustion de biomasse en chaudière : les émissions de NO_x et la volatilisation du potassium contenu dans le combustible. Le premier est un problème environnemental avéré tandis que le second participe à la formation de particules fines ainsi qu'à l'encrassement et la corrosion des chaudières.

Des études ont été menées à l'échelle du laboratoire afin de rechercher et contribuer à la compréhension de synergies pouvant exister par mélange de combustibles, et qui pourraient permettre l'atténuation efficace de ces problèmes. Des essais de combustion ont été menés à partir de six échantillons de biomasse résiduelle sélectionnés pour leurs compositions très différentes : paille de blé, paille de colza, balle de riz, écorce de pin, grignon d'olive et marc de raisin.

Ces échantillons, seuls ou en mélange, ont été mis sous forme de granulés suite à l'élaboration d'un protocole de granulation au laboratoire. Ce procédé est de plus en plus couramment utilisé comme étape de prétraitement de la biomasse car il permet l'obtention d'un combustible de densité énergétique plus élevée, sous forme de cylindres de dimensions homogènes. Par ailleurs, cette forme physique pourrait favoriser les interactions qui peuvent exister entre différents types de biomasse lors de leur combustion, par contact intime entre les particules de biomasse au sein du granulé.

La démarche suivie est la suivante : nous avons cherché dans un premier temps à établir des modèles reliant les problèmes étudiés (émissions de NO_x et quantité de potassium volatilisé) aux propriétés des combustibles purs, c'est-à-dire sans mélange, puis à vérifier si ces modèles étaient toujours valables dans le cas d'un mélange de combustibles.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sont exposés comme suit :

- Le **Chapitre I** présente les problèmes techniques et environnementaux engendrés par la combustion de biomasse, et l'influence de la composition du combustible sur de tels problèmes. Sur la base de cette étude bibliographique, la méthodologie de la thèse est déterminée et décrite à la fin de ce chapitre.
- De manière à nous assurer que les résultats obtenus après combustion de nos biomasses ne sont imputables qu'aux propriétés des combustibles, l'influence de l'étape de granulation durant laquelle les combustibles subissent de fortes modifications physiques, est étudiée. Ainsi, le **Chapitre II** porte sur la détermination de l'effet du procédé de granulation sur la réactivité de la biomasse.
- Le **Chapitre III** présente la démarche suivie pour sélectionner les combustibles utilisés, le dispositif mis en place au laboratoire pour l'élaboration de granulés, et les équipements de combustion et d'analyse visant d'une part au suivi des émissions de NO_x et d'autre part à la quantification du potassium volatilisé lors de la combustion.

- Le **Chapitre IV** regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de combustion menés sur des granulés de *biomasse pure*, pour les deux problèmes étudiés (émissions de NO_x et quantité de potassium volatilisé). Des tests de corrélation permettent d'aboutir à différentes relations attendues entre les constituants de la biomasse et les phénomènes étudiés. L'obtention des résultats nous conduira à plusieurs conclusions importantes dont une relation linéaire forte entre la quantité de NO émise lors de la combustion et la teneur en azote du combustible, et des relations entre la dévolatilisation du potassium et la composition de la biomasse, notamment en K, Cl, et Si.

- Enfin, dans le **Chapitre V**, des essais de combustion et de quantification des émissions de NO sont menés sur des granulés de *mélange de différents types de biomasse*. Des synergies sont mises en évidence grâce à ces essais, en s'appuyant sur le modèle établi au chapitre IV. Les résultats obtenus permettront de proposer des hypothèses pouvant expliquer ces synergies.

1

Conversion énergétique de biomasse lignocellulosique : intérêt de la combustion et problèmes liés

Rapport-Gratuit.com

Jack Beauregard : Tu es jeune en nombre d'années et vieux en nombre d'heures.

Jack Beauregard : One can be young in years and old in hours, like you.

Henry Fonda, *Mon nom est personne* (1973), écrit par Sergio Leone, Fulvio Morsella et Ernesto Gastaldi

Chapitre I. Conversion énergétique de biomasse lignocellulosique : intérêt de la combustion et problèmes liés

Ce chapitre présente tout d'abord le contexte énergétique mondial actuel, puis les orientations prises à l'échelle internationale pour atténuer le changement climatique. Le rôle de la conversion énergétique de biomasse face à ce défi mondial est ensuite exposé, et les ressources et procédés disponibles sont détaillés. Ce chapitre introductif se focalise enfin sur la combustion de biomasse, en particulier sur les problèmes techniques et environnementaux liés à l'utilisation de ce combustible dans le procédé de combustion, ainsi que sur les solutions d'atténuation possibles.

I.1. Contexte énergétique mondial

I.1.1. Production d'énergie et changement climatique

L'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère est la cause la plus probable du changement climatique global, dont plusieurs manifestations sont observables parmi lesquelles [3] :

- Hausse de la température moyenne ;
- Réchauffement et montée du niveau des océans, ainsi que leur acidification ;
- Fonte de la banquise.

Parmi les activités humaines émettrices de gaz à effet de serre, la production d'énergie est de loin la plus importante source d'émissions, devant l'agriculture et les procédés industriels autres qu'énergétiques. Le secteur énergétique était en effet

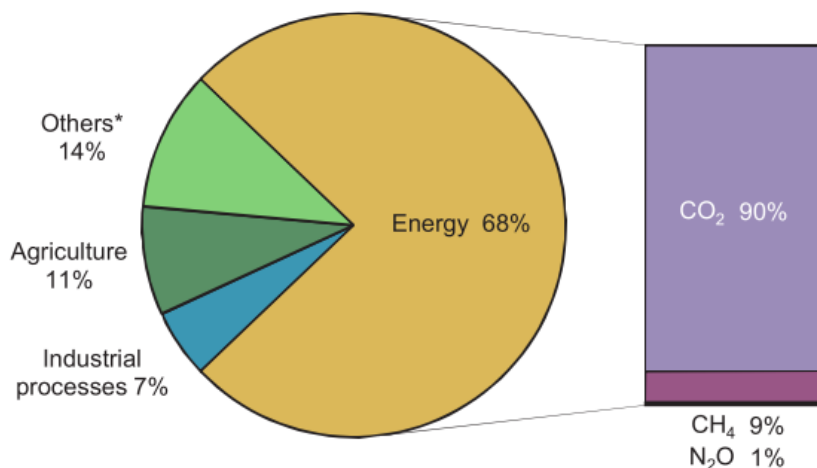


Figure 2. Répartition des émissions de gaz à effet de serre anthropogéniques à l'échelle mondiale par secteur en 2010. Source : IEA 2015 [1]

responsable en 2010 de 68% des émissions de gaz à effet de serre (Figure 2).

I.1.2. Orientations pour une transition énergétique

Comme l'a illustré le problème de la couche d'ozone dans les années 80, il est possible d'obtenir une réduction des problèmes environnementaux globaux causés par l'activité humaine lorsque les Etats qui en sont le plus à l'origine s'accordent ensemble sur les contraintes et moyens à mettre en œuvre pour y faire face. En ce qui concerne l'émission des gaz à effet de serre, de tels accords internationaux ont successivement été mis en place, tels que le protocole de Kyoto [4](ratifié par 188 Etats), le paquet 2020 instauré par la Commission Européenne pour l'UE28 [5], et plus récemment l'Accord de Paris lors de la 21^{ème} conférence des Nations Unies sur les changements climatiques (COP21).

Dans le domaine énergétique, l'utilisation de sources d'énergies renouvelables est l'un des leviers d'action proposés dans ces accords pour contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. On peut citer parmi celles-ci les énergies solaire, hydraulique, éolienne, géothermique, marine, et l'utilisation de biomasse. Cette dernière source d'énergie tient un rôle prépondérant dans la production d'énergie renouvelable.

En 2013, l'énergie issue de biomasse assurait en effet 10 % de la demande mondiale en énergie primaire, l'hydroélectrique ne représentant en comparaison que 2 % et les autres énergies renouvelables 1 % [6].

Au sein de l'UE, le rôle de la biomasse est tout aussi important : en 2013, l'énergie issue de biomasse participait à hauteur de 105 Mtep à la consommation finale d'énergie de l'UE [7] (soit l'équivalent des importations françaises de pétrole), ce qui représentait 58 % des contributions totales des énergies renouvelables dans la zone (180Mtep). Avec 78 Mtep, la combustion de biomasse solide représentait à elle seule 46 % [8]. La deuxième énergie renouvelable en termes de contribution énergétique était l'énergie hydraulique, avec 30 Mtep[8].

I.2. La biomasse lignocellulosique comme ressource énergétique

I.2.1. Biomasse et énergie

D'après la directive 2009/28/CE du parlement européen et du conseil de l'union européenne [9], la biomasse est définie comme « la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ».

Chaque type de biomasse présente des caractéristiques différentes, par exemple en termes d'humidité, de composition chimique, de pouvoir calorifique, ou de teneur en cendres, et leur *valorisation énergétique* requiert alors des technologies de conversion spécifiques. On peut distinguer trois mécanismes principaux : biochimique, physicochimique, et thermochimique.

La voie biochimique repose sur la dégradation de biomasse par des microorganismes, pour l'obtention de vecteurs énergétiques gazeux (méthane) ou liquide (éthanol, butanol principalement).

L'obtention de biocarburants liquides est également possible par transformation physico-chimique : après broyage et pressage de biomasse oléagineuse ou d'algues, on obtient une huile végétale composée de triglycérides qui peuvent ensuite subir une réaction de transestérification pour produire des biodiesels (esters éthyliques ou méthyliques) ou être utilisée directement en tant qu'huile végétale pure.

En ce qui concerne la voie thermochimique, différents vecteurs énergétiques peuvent être produits selon l'atmosphère gazeuse et les conditions de température utilisées. Par pyrolyse, la biomasse est dégradée en atmosphère inerte sous le seul effet de la chaleur (300 – 500 °C). On pourra obtenir par ce procédé du charbon ou des huiles, selon que la pyrolyse soit lente (vitesse de chauffe basse, temps de résidence long) ou rapide (vitesse de chauffe élevée, temps de résidence court) [10]. Par gazéification, la biomasse solide est convertie en un gaz combustible sous l'effet de la chaleur (800 – 1500 °C) et d'un apport sous-stœchiométrique en oxygène (excès d'air $\lambda \sim 0,3$). Ce gaz est composé majoritairement d'un mélange de CO, H₂, CO₂ et CH₄ et N₂.

La valorisation des vecteurs énergétiques gazeux, liquide ou solide, dont la Figure 3 résume les voies principales de production à partir de biomasse, peut ensuite se faire par combustion (oxydation complète du combustible).

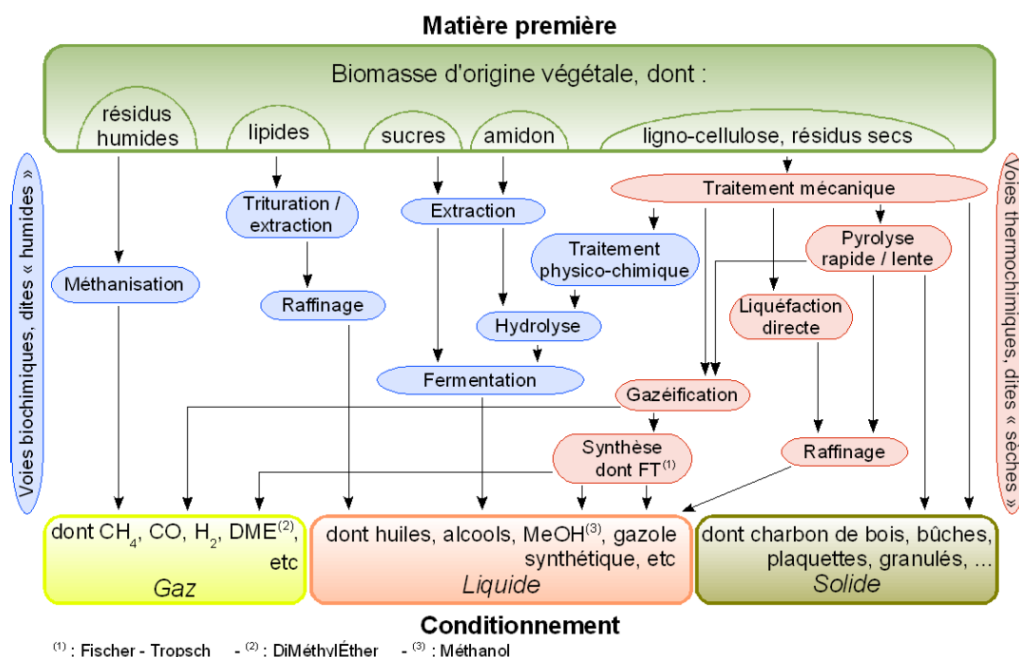


Figure 3. Principales filières d'obtention de vecteurs énergétiques gazeux, liquides ou solides à partir de biomasse. Source : Benoist 2009 [155]

La combustion est aussi une voie de conversion thermo-chimique directe de la biomasse solide, après traitement mécanique (broyage, granulation), et/ou thermique (séchage, torréfaction, pyrolyse). La combustion de biomasse solide est même la principale voie de conversion énergétique de biomasse, sa contribution à la filière bioénergie au niveau mondial étant de 90 % [11]. Parmi les différents types de biomasse solide, la biomasse lignocellulosique convient le mieux au procédé de combustion. Sa composition est présentée dans la sous-section suivante. La combustion de biomasse solide, procédé retenu dans le cadre de cette thèse, sera plus largement présentée en section I.3.

I.2.2. Biomasse lignocellulosique : composition

I.2.2.a. Matière organique

La biomasse lignocellulosique est essentiellement composée de polymères organiques formés à partir de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) : la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine. Quelques caractéristiques chimiques de ces polymères, ainsi que la température correspondant au début de leur dégradation thermique sont synthétisées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Présentation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, ainsi que de leur température de début de dégradation thermique.

Constituant	Type de polymère	Dégradation thermique
Cellulose	Chaînes linéaires de cellobiose. Degré de polymérisation élevé (5 000 à 10 000 unités monomères)	À partir de 250 °C [12]
Hémicelluloses	Polysaccharides de faible degré de polymérisation (100 à 200)	À partir de 180 °C [13]
Lignine	Polymère de structure complexe et hétérogène. Monomères : dérivés hydroxy ou méthoxy de phénylpropane. Structure en trois dimensions hautement ramifiée [13].	À partir de 150 °C [12]

La biomasse lignocellulosique contient également de l'azote (N). La teneur en azote varie grandement d'une biomasse à l'autre, de moins de 1 % pour la biomasse forestière jusqu'à environ 3 % pour certaines herbacées [14] ou même 5 % pour des résidus de malts [15]. Les principales structures azotées que l'on retrouve dans la biomasse sont des protéines [16]. Ce sont des macro-biomolécules constituées de l'assemblage, via des liaisons peptidiques, de plusieurs aminoacides (Figure 4).

L'azote de la biomasse peut être présent sous forme d'autres composés, tels que des composés azotés hétérocycliques (acides nucléiques constitutifs de l'ADN), des alcaloïdes ou sous forme de chlorophylle [16].

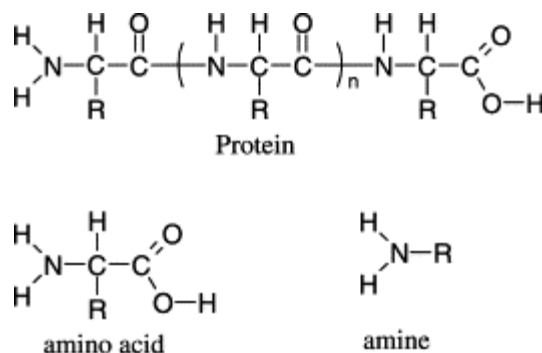


Figure 4. Structures azotées les plus communes dans la biomasse. Source [153]

I.2.2.b. Matière inorganique

On trouve dans la biomasse des composés inorganiques, en quantités très variables selon le type de biomasse et son origine. Les éléments dits majoritaires d'après la norme NF EN ISO 16967 comprennent le chlore (Cl), la silice (Si), l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le potassium (K), le soufre (S), le magnésium (Mg), le Fer (Fe), le phosphore (P), le sodium (Na), le manganèse (Mn) et le titane (Ti). Suivant les conditions opératoires, ces composés peuvent être volatilisés lors de la combustion, ou se retrouver sous forme oxydée dans les cendres. Des exemples de la grande variabilité des teneurs en éléments inorganiques dans la biomasse sont donnés par Jenkins et al. [17], Tortosa Masiá et al. [18] et Vassilev et al. [14]. Même si présents en faible quantité comparativement aux teneurs en C, H et O de la biomasse, ces composés peuvent avoir des conséquences sur le procédé de combustion comme présenté dans les sections I.4 et I.5. On peut également retrouver des traces d'autres éléments, regroupés alors sous l'appellation d'éléments mineurs (NF EN ISO 16968) : arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), molybdène (Mo), nickel (Ni), plomb (Pb), antimoine (Sb), vanadium (V) et zinc (Zn). Ces derniers peuvent être d'origine biogénique ou bien liés aux processus qui suivent la récolte de la plante.

I.2.3. Limites à la mobilisation de biomasse lignocellulosique pour la combustion

A cause de son humidité, de ses forme et taille irrégulières, et de sa faible densité apparente, la biomasse est difficile à manipuler, transporter, stocker, et utiliser dans sa forme originale. Par rapport à un combustible solide fossile, les points faibles qu'elle présente sont notamment [19] :

- une teneur énergétique relativement faible par unité de volume ;
- une variabilité de qualité et de pouvoir calorifique, fonction de la nature de la biomasse ;
- de larges surfaces et volumes requis pour le stockage ;
- des obstacles économiques liés au transport et à la distribution.

L'une des façons d'atténuer ces problèmes réside dans la densification de la biomasse, sous forme de granulés (pellets), de briquettes ou de cubes. Les procédés de densification permettent de faire croître la densité apparente de la biomasse de 40 - 200 kg.m⁻³ à 600 – 800 kg.m⁻³, réduisant ainsi ses coûts de transports, de manipulation et de stockage [20], et permettant d'obtenir un combustible aux propriétés plus homogènes.

Les granulés de biomasse en particulier sont une source d'énergie renouvelable en pleine croissance pour la production d'énergie industrielle et domestique [21]. Alors qu'en 2000, la production mondiale de granulés de bois était d'environ 1,8 millions de tonnes, elle était en 2012 estimée entre 22,4 et 24,5 millions de tonnes [22] (voir Figure 5). Cette croissance se poursuit et en 2015, la production mondiale de granulés de bois était estimée à 28 millions de tonnes [23].

L'évolution de la production de granulés de bois reflète le besoin croissant de biomasse solide pour la production d'énergie. Ce besoin est en majeure partie assuré par des ressources forestières, le bois étant la ressource lignocellulosique la mieux adaptée aux technologies de conversion thermochimiques existantes, notamment la combustion.

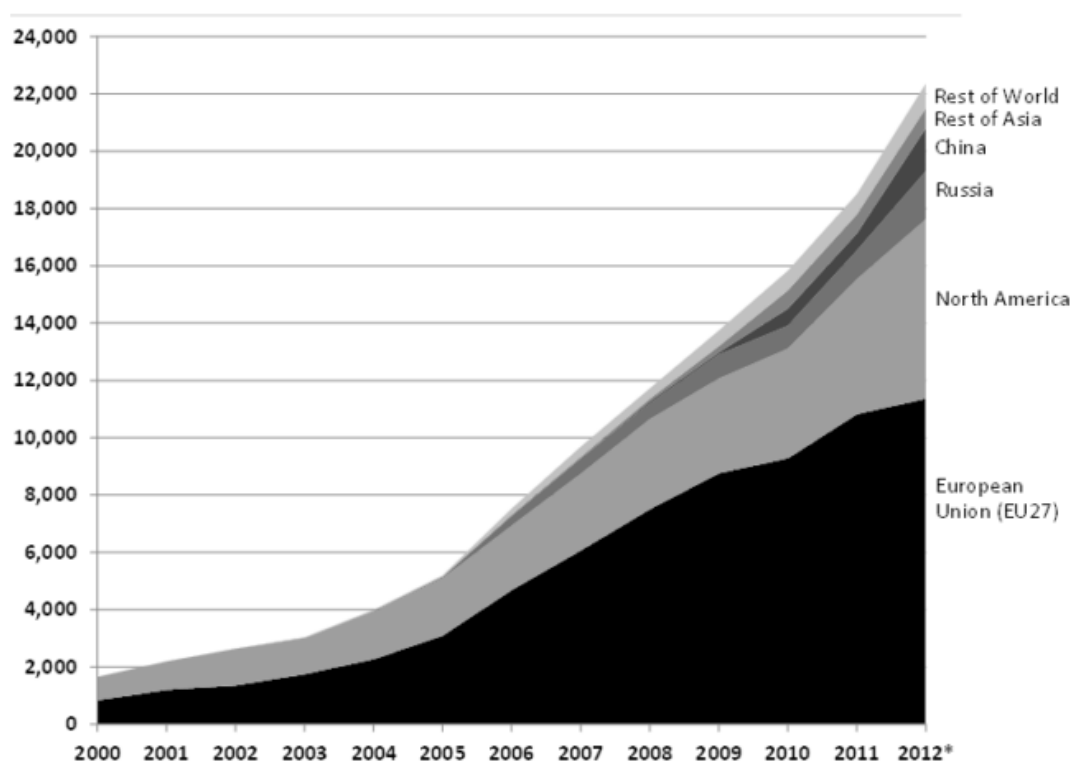


Figure 5. Evolution de la production mondiale de granulés de bois (en milliers de tonnes).
Source : AEBIOM 2013 [22].

L'utilisation croissante de bois pour la production d'énergie soulève alors des interrogations quant à l'adéquation des politiques mises en place notamment en Europe, qui font de l'usage croissant de bioénergie l'une des composantes importantes de leur stratégie énergétique pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. En effet une étude récente de la commission européenne expose que [24] :

- La ressource forestière subit déjà la pression d'autres industries telles que la production de pâte à papier ou la construction. Il est difficile d'estimer dans quelle mesure l'augmentation de la demande en bois pour la bioénergie entraînera une compétition avec ces industries [25], mais il serait par exemple dommageable que l'utilisation de bois pour la production d'énergie affecte son utilisation pour la production de matériaux (bois scié, panneaux de bois agglomérés ...) au point d'entraîner l'utilisation d'autres matériaux, plus émetteurs en GES.

- L'utilisation de biomasse forestière (bois récolté) comme source de bioénergie peut engendrer une « dette carbone », car le carbone émis par la combustion de bois peut ne pas être compensé par la séquestration de carbone dans les forêts. Cela peut se produire si l'augmentation de la récolte de bois pour de la bioénergie a un impact à long-terme sur la capacité de séquestration et les stocks de carbone forestiers (arbres, humus, et sols) ;
- L'utilisation de surfaces agricoles pour la production de ressources à visée énergétique telles que le bois, plutôt que pour de la nourriture, entraîne un besoin d'intensification de la production agricole ailleurs, sur d'autres terrains, pour satisfaire à la demande alimentaire mondiale. Des forêts ou des prairies peuvent alors disparaître au profit de cultures agricoles, ce qui a généralement des conséquences négatives sur les stocks de carbone des sols. Indirectement, ce changement d'usage des sols au profit de cultures à visée énergétique peut alors engendrer des émissions de gaz à effet de serre.

I.2.4. Alternatives à l'usage de biomasse forestière

Dans le contexte présenté au I.2.3 et notamment les tensions pouvant exister quant à l'usage de biomasse forestière, l'utilisation de biomasse résiduelle est envisagée afin de diversifier l'approvisionnement en biomasse pour la production d'énergie. Il s'agit de biomasse qui n'a pour le moment peu ou pas d'autres voies de valorisation, que l'on peut catégoriser notamment selon son origine [26]:

- Résidus primaires : sous-produits de cultures agricoles (pailles, tiges de maïs, résidus de taille...) ;
- Résidus secondaires : sous-produits de la transformation de la biomasse pour la production de produits alimentaires ou de matériaux (marc, enveloppes de grains de céréales, résidus de scieries ou de papeteries, ...) ;
- Résidus tertiaires : produits issus de biomasse « usagée » (déchets, bois de démolition...).

Au-delà de soulager la pression exercée sur les ressources forestières, la valorisation énergétique de biomasse résiduelle présenterait alors des avantages économiques autant qu'environnementaux, puisqu'elle éviterait que de tels résidus de biomasse ne soient traités comme des déchets, ou bien directement incinérés en tas à l'air libre.

Dans le cas des résidus de cultures agricoles, il est nécessaire de veiller à ce que cette utilisation énergétique ne se fasse pas au détriment d'un retour au sol, ce qui entraînerait un appauvrissement en carbone et en nutriments et donc un besoin accru en fertilisants, émetteurs de GES [27]. En prenant cette contrainte en compte, Monforti et al. [28] estiment à 2300 PJ/an (~ 55 Mtep/an) la quantité d'énergie récupérable via la conversion énergétique de résidus agricoles au sein de l'UE 27, soit plus de la moitié de la consommation finale d'énergie issue de biomasse dans l'UE en 2013 (~ 105 Mtep) [7].

Cependant, ces résidus de biomasse présentent souvent des propriétés qui les rendent difficiles à valoriser dans les procédés de conversion thermochimique actuels. C'est le cas pour la combustion, où des teneurs en N, en S et en éléments inorganiques trop élevées peuvent causer des problèmes techniques et environnementaux, détaillés en section I.4 et I.5.

I.3. Valorisation de biomasse par combustion

I.3.1. Principe

La combustion de biomasse est un procédé complexe qui comprend des transferts de chaleur et de matière, et des réactions en phases homogènes et hétérogènes. Les étapes essentielles qui la composent sont [26] :

- le séchage ;
- la pyrolyse ;
- les réactions d'oxydation en phase gazeuse ;
- la gazéification/combustion du char.

Lors de l'échauffement de la biomasse, ses constituants sont hydrolysés, oxydés, déshydratés, et pyrolysés au fur et à mesure que la température augmente, formant des espèces volatiles condensables et incondensables, ainsi qu'un charbon à haute teneur en carbone. A la température d'inflammation des espèces volatiles et en présence d'oxygène, des réactions exothermiques (combustion) commencent à avoir lieu. Les produits majeurs de la combustion (CO_2 et H_2O) peuvent par ailleurs réagir avec le char résiduel lors de son oxydation. Une description de différentes étapes du procédé de combustion est présentée à la Figure 6.

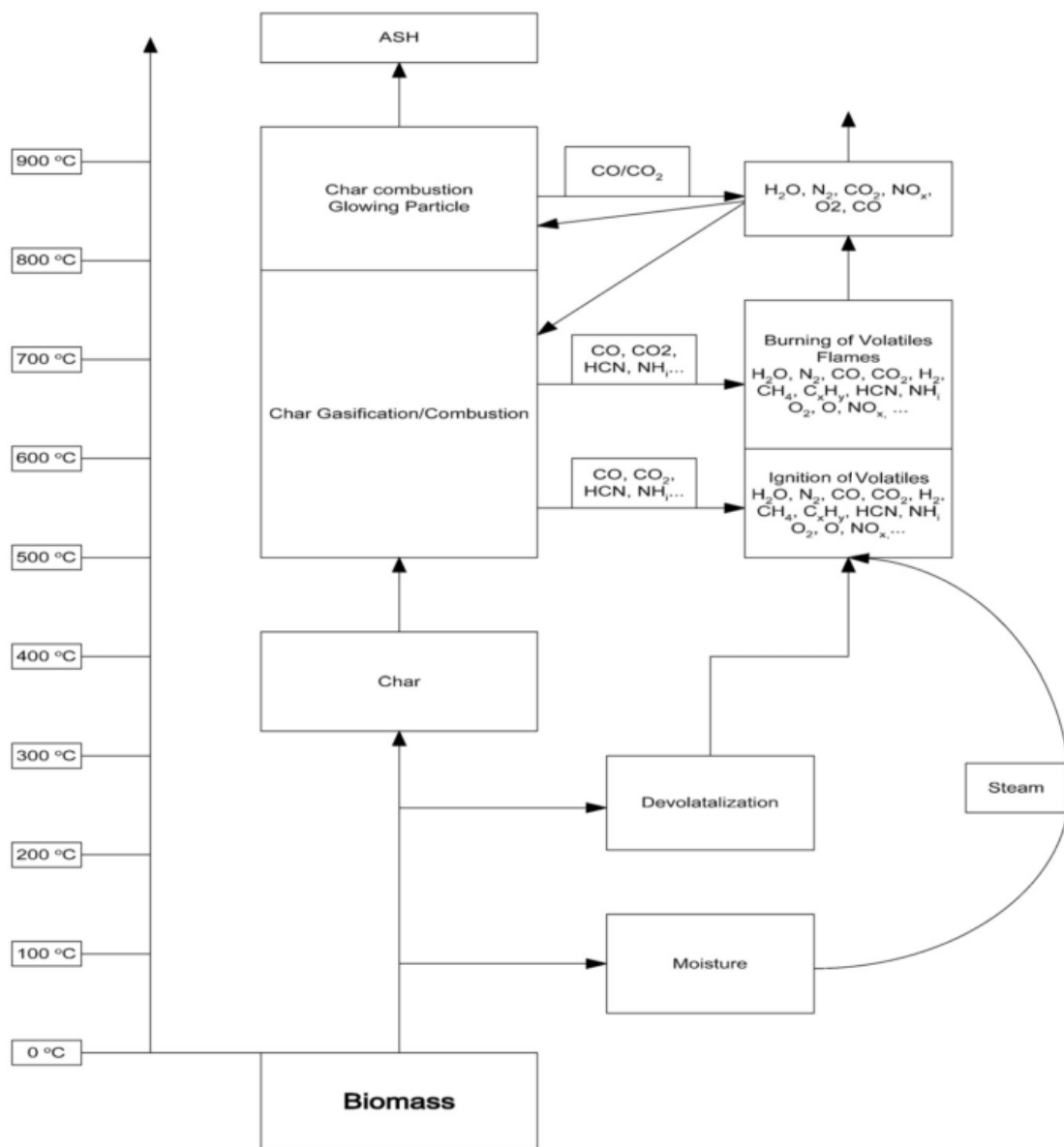


Figure 6. Description schématique des étapes principales de la combustion.
Source : Khan et al., 2009 [26].

I.3.2. Équipements de combustion

Il existe trois principales technologies de combustion pour la production d'énergie à partir de biomasse [11] :

- la combustion de biomasse en lit fixe ;
- la combustion de biomasse en lit fluidisé ;
- la combustion de biomasse pulvérisée.

Combustion de biomasse en lit fixe

Les systèmes de combustion en lit fixe regroupent les fours à grille (où la biomasse est déposée) et les foyers volcan (approvisionnement en biomasse « par-dessous »). L'injection d'air primaire dans la chambre de combustion se fait pour ces systèmes à travers un lit fixe de combustible dans lequel se produisent les phases de séchage, de pyrolyse, de gazéification et de combustion du char. Les gaz combustibles produits sont ensuite brûlés par l'ajout d'air secondaire, dans une zone de combustion souvent séparée du lit de combustible. On distingue pour les fours à grille plusieurs technologies, selon que les grilles qui supportent le combustible soient fixes, mobiles, tournantes, ou vibrantes.

Combustion de biomasse en lit fluidisé

Dans les chaudières à lit fluidisé, la biomasse est brûlée dans un mélange en suspension de gaz et de matériau granulaire solide inerte, souvent du sable siliceux ou de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), l'entrée d'air se faisant par le dessous du lit. Selon la vitesse de fluidisation, on distingue les lits fluidisés denses (faible vitesse de fluidisation qui limite les phénomènes d'entraînement de cendres ou de combustible imbrûlé dans les gaz de combustion) et les lits fluidisés circulants (haute vitesse de fluidisation qui permet un meilleur mélange entre le combustible et le lit sur l'ensemble de la hauteur du foyer).

Combustion de biomasse pulvérisée

Pour ce type de système, qui requiert un combustible de dimension faible (< 2 mm), un mélange de biomasse et d'air est injecté dans la chambre de combustion. Les phénomènes listés à la Figure 6 se déroulent dans des temps courts et la combustion a lieu alors que le combustible est toujours en suspension. L'ajout d'air secondaire permet d'étager et d'achever la combustion.

Le Tableau 2 résume quelques avantages et inconvénients de ces technologies, selon le type d'équipement utilisé.

Tableau 2

Avantages, inconvénients et domaines d'application de différentes technologies de combustion de biomasse (extrait de [11])

Avantages	Inconvénients
<p>Fours à grille</p> <ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement faible pour des installations < 20 MW_{th} • Coûts de fonctionnement faible • Peu de poussières dans les gaz de combustion <p>Foyers volcan</p> <ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement faible pour des installations < 6 MW_{th} • Peu d'émissions en fonctionnement à charge partielle <p>Chaudières à lit fluidisé dense</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pas de parties mobiles dans la zone de combustion • Le faible excès en oxygène (3 – 4 %vol) augmente le rendement et diminue le débit de gaz de combustion <p>Chaudières à lit fluidisé circulant</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pas de parties mobiles dans la zone de combustion • Conditions de combustion homogène si plusieurs injecteurs de combustible sont utilisés • Très bon transfert de chaleur grâce à la turbulence importante • Excès d'oxygène très faible (1 – 2 %vol) qui permet des hauts rendements <p>Fours à biomasse pulvérisée</p> <ul style="list-style-type: none"> • Faible excès d'oxygène (4 – 6 %vol) qui permet de bons rendements • Très bon contrôle de la charge, et variations rapide possible 	<ul style="list-style-type: none"> • L'excès d'oxygène assez important (5 – 8 %vol) diminue le rendement en diluant les gaz de combustion • Le mélange entre l'air et les gaz de combustion est moins bon que dans les chaudières à lit fluidisé <p>• Uniquement adapté à des types de biomasse avec peu de cendres, qui fondent à haute température (biomasse forestière)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement élevé, intéressant pour des puissances > 20 MW_{th} • Coûts de fonctionnement élevé • Nécessite des granulométries < 80 mm pour le combustible • Beaucoup de poussières dans les gaz de combustion • Risque d'agglomération du lit selon le type de biomasse <ul style="list-style-type: none"> • Coût d'investissement très élevé, intéressant pour des puissances > 30 MW_{th} • Coûts de fonctionnement élevé • Nécessite des granulométries < 40 mm pour le combustible • Risque d'agglomération du lit selon le type de biomasse <ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de granulométrie < 20 mm pour le combustible • Un brûleur supplémentaire est requis pour la phase de démarrage

I.4. Problèmes techniques liés à la combustion de biomasse

Dans cette section sont présentés trois phénomènes pouvant survenir lors de la combustion de biomasse qui peuvent affecter le fonctionnement de l'équipement de combustion utilisé, voire le détériorer : la formation de mâchefers, l'encrassement des zones d'échange de chaleur et la corrosion. Chaque problème est d'abord présenté, puis l'influence du combustible utilisé, en particulier de certains éléments inorganiques contenus dans la biomasse, est détaillée. Des outils de prévision de ces problèmes existent dans la littérature et sont ensuite présentés. Enfin, des voies d'atténuation, parmi lesquelles l'utilisation de mélanges de différents types de biomasse, sont proposées.

I.4.1. Formation de mâchefers

I.4.1.a. Description du phénomène

Les mâchefers sont des amas de cendres partiellement fondues. Le processus de formation de mâchefers est associé au phénomène de frittage (agglomération de particules sous l'effet de la chaleur) et de fusion partielle des particules de cendres. Dans les systèmes de combustion de biomasse, comme pour la combustion d'autres combustibles solides tels que le charbon par exemple, les hautes températures (800-1200°C) atteintes dans la chaudière peuvent conduire à la formation de mâchefers. Leur apparition peut être rapide (quelques heures), et est couramment observée sur les parois de la chambre de combustion directement exposées à la chaleur radiative émise par les flammes. Ainsi, un type de biomasse dont les cendres ont un point de fusion bas pourra être sujette à ce type de problème [29].

Les conséquences de la formation de mâchefers varient selon l'endroit où se déposent les cendres [30] :

- Sur ou autour du brûleur pour les chaudières à biomasse pulvérisée, le dépôt peut provoquer des problèmes d'allumage du brûleur ou d'autres difficultés de fonctionnement, et affecter les performances de combustion.
- Sur les surfaces d'échanges de chaleur de la chambre de combustion, les mâchefers réduisent la capacité d'absorption de chaleur du four et peuvent

entraîner une augmentation de la température des gaz à l'intérieur et en sortie de la chambre de combustion. Il peut alors être nécessaire de réduire l'approvisionnement ou même de stopper la chaudière pour effectuer un nettoyage.

- Dans le cas d'une chaudière à lit fluidisé, la fusion partielle ou totale des cendres peut entraîner de mauvaises conditions de combustion et la défluidisation par prise en masse du lit.

1.4.1.b. Influence du combustible

Même si elle ne permet pas de l'expliquer entièrement puisque d'autres paramètres tels que la conception de la chaudière rentrent en jeu, la composition de la biomasse utilisée comme combustible joue un rôle important sur ce phénomène. Parmi les composés ayant un rôle négatif dans ce processus, c'est-à-dire qui le favorisent, on peut citer principalement :

- Les alcalins, essentiellement le potassium (K) et le sodium (Na),
- La silice (Si),
- Le soufre (S), et
- Le chlore (Cl).

Les alcalins jouent un rôle important dans le processus de dépôt de cendres dans la chambre de combustion, en formant des silicates ou des sulfates qui ont des points de fusion bas [31]. Des concentrations moyennes à hautes en K et Si contribuent en effet grandement à la création de mâchefers : la silice combinée à des métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment les espèces présentes dans la biomasse contenant du potassium (facilement volatilisables), forme des composés dont les températures de fusion sont basses, et qui peuvent donc participer à la formation de mâchefers aux températures de fonctionnement usuelles des chaudières (800-900°C) [32].

Il a entre autres été montré qu'un mélange de 68 % de SiO₂ et de 32 % de K₂O peut fondre à 769°C [33]. D'après une étude réalisée par Vassilev et al. [34] sur 86 biomasses, lorsque les teneurs en SiO₂ et K₂O dans les cendres d'une biomasse varient entre les gammes de 43-68% et 19-34% respectivement, on assiste à la formation d'eutectiques de basse température qui jouent un rôle prépondérant dans la formation de mâchefers.

D'autre part, le soufre présent dans la biomasse peut entraîner la formation de sulfates si des alcalins ou alcalino-terreux (K, Ca) sont également présents, sauf si ils sont déjà liés à des silicates [18]. Il est à noter que si les sulfates contenant du potassium ont un point de fusion bas (515-800°C), ceux contenant du calcium ont à l'inverse un point de fusion autour de 1450°C [35]. Ainsi une teneur en calcium de 15 à 35% (base sèche) dans les cendres pourrait permettre de réduire la formation de mâchefers [36].

Enfin le chlore a un rôle important dans le transport et la vaporisation des alcalins, sous forme de chlorures alcalins. Le chlore est d'ailleurs l'une des rares espèces capables de réagir avec des alcalins même si ils sont liés à des silicates. Le rôle du chlore est tellement prépondérant dans le transport des alcalins que la concentration en chlore contrôle souvent davantage la quantité d'alcalins volatilisés durant la combustion que la concentration en alcalins dans le combustible [33]. Les particules de KCl/NaCl formées puis libérées lors de la combustion peuvent alors venir s'agglomérer sur des dépôts de cendres partiellement fondus déjà formés, et ainsi accélérer le processus de formation de mâchefers.

1.4.1.c. Outils de prévision

Plusieurs indices sont disponibles pour estimer la propension des cendres d'un combustible à former des mâchefers à l'intérieur de la chambre de combustion. Ces indices sont basés sur la teneur en cendres d'un combustible, et la composition chimique de ces cendres. Ils ont été développés à l'origine pour estimer le comportement des cendres de charbon, et ont ensuite été appliqués à d'autres combustibles tels que les déchets ou la biomasse, ou encore lors de la co-combustion de charbon et de biomasse. Ils fournissent une estimation de la fusibilité des cendres, qui permet ensuite d'évaluer la tendance des cendres à former des agglomérats fondus ou partiellement fondus [30]. La suite de cette section liste différents indices référencés dans la littérature, initialement mis au point pour des charbons, et qui sont utilisés pour estimer les risques de formation de mâchefers des chaudières lors de la combustion de charbon, de mélange charbon/biomasse, ou de biomasses, par différents auteurs. Certains de ces indices sont aussi utilisés pour évaluer le problème d'encrassement des zones de convection, présentés en section 1.4.2.

L'indice alcalin (alkali index : AI), défini comme la masse d'alcalins (potassium et sodium) par unité d'énergie, a été appliqué à la biomasse notamment par [33,37] :

$$AI = \frac{(w_{K_2O} + w_{Na_2O}) * A}{PCI}$$

, avec w_{K_2O} et w_{Na_2O} les fractions massiques de ces deux éléments dans les cendres, A la teneur en cendres, et le PCI en GJ/kg.

Cet indice était utilisé à l'origine dans l'industrie pour classer les charbons selon leur capacité à former des mâchefers et encrasser les chaudières, les alcalins ayant un rôle important pour ces deux phénomènes problématiques. L'expérience et des tests ont montré que pour un indice compris entre 0,17 et 0,34 kg/GJ, le risque de formation de mâchefers augmentait, et qu'au-delà de 0,34 kg/GJ, il était presque certain que le combustible provoquerait des problèmes d'encrassement et de formation de mâchefers graves.

Il a par ailleurs été constaté que les composés basiques abaissaient la température de fusion des cendres générées lors de la combustion, contrairement aux composés acides. Le ratio $R_{b/a}$ a alors été utilisé pour estimer les risques de formation de mâchefers et d'encrassement pour un combustible donné [38,39] :

$$R_{b/a} = \frac{w_{Fe_2O_3} + w_{CaO} + w_{MgO} + w_{K_2O} + w_{Na_2O}}{w_{SiO_2} + w_{TiO_2} + w_{Al_2O_3}}$$

, w_X : fraction massique de l'élément X dans les cendres

Plus ce ratio est élevé, plus les risques de formation de mâchefers et d'encrassement sont élevés.

Un indice dérivé de ce ratio base/acide permet d'estimer le risque de formation de mâchefers et inclut la teneur en soufre du combustible [18,39] :

$R_S = R_{b/a} \times (w_S \times A)$, avec w_S la teneur en soufre dans les cendres, sur base sèche.

Lorsque R_S est inférieur à 0,6, le risque de formation de mâchefers est faible, lorsque R_S est compris entre 0,6 et 2 le risque est moyen, et il est élevé lorsque R_S est supérieur à 2.

Un lien a pu être observé par Larsson et al. [21] entre l'augmentation du ratio molaire $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ et la tendance à la formation de mâchefers, le calcium et le magnésium pouvant augmenter la température de fusion des cendres quand la silice tend plutôt à la diminuer. Sommersacher et al. [40] ont quant à eux observé une corrélation linéaire entre ce ratio et la température de frittage des cendres de 10 types de biomasse. Les résultats qu'ils ont obtenu indiquent que si ce ratio dépasse la valeur de 1, la température de frittage des cendres devient inférieure à 1100°C , température qu'il est probable d'atteindre dans la chambre de combustion d'une chaudière. Cette corrélation n'a pas pu cependant être appliquée à des granulés d'herbe, dont la teneur en phosphore était significativement plus élevée que celle des autres échantillons. Pour des types de biomasse riches en phosphore, les auteurs ont alors proposé, suite à l'étude de diagrammes de phases ternaires $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ l'utilisation du ratio molaire $(\text{Si}+\text{P}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})$. Une corrélation linéaire entre ce ratio et la température de frittage des cendres a été observée et a montré que lorsque ce rapport dépasse la valeur de 2, la température de frittage des cendres passe sous la barre des 1100°C .

Synthèse des indices

Le Tableau 3 présente synthétiquement les indices listés précédemment, des références dans lesquelles ils ont pu être trouvés ainsi que les bornes significatives qui leur sont associées.

Il est important de noter que ces indices ne permettent qu'une approximation du comportement des cendres. Ils ne peuvent en aucun cas prédire exactement ou expliquer le comportement réel des biomasses, et les auteurs soulignent qu'ils doivent être utilisés en association avec des tests réels en chaudière. Par ailleurs, on rappelle qu'à l'exception des rapports molaires $\text{Si}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ et $(\text{Si}+\text{P}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})$, ces indices ont été initialement proposés pour des charbons.

Tableau 3
Synthèse des indices de prévision de la formation de mâchefers

Indice	Formulation	Prévision
Indice alcalin [33,37]	$AI = \frac{(w_{K_2O} + w_{Na_2O}) * A}{PCI}$	0,17 < AI < 0,34 : Formation de mâchefers possible AI > 0,34 : Mâchefers et encrassement presque certains
Ratio base/acide [38,39]	$R_{b/a} = \frac{w_{Fe_2O_3} + w_{CaO} + w_{MgO} + w_{K_2O} + w_{Na_2O}}{w_{SiO_2} + w_{TiO_2} + w_{Al_2O_3}}$	Plus il augmente, plus il y a de risques de formation de mâchefers et d'encrassement.
Indice de formation de mâchefers (Babcock) [18,39]	$R_s = R_{b/a} \times (w_s \times A)$	$R_s < 0,6$: potentiel de formation de mâchefers faible $0,6 < R_s < 2$: moyen $2 < R_s < 2,6$: élevé $R_s > 2,6$: extrêmement élevé
Tendance de frittage des cendres (teneur en P faible) [40,41]	Rapport molaire $\frac{Si}{Ca + Mg}$	$Si/(Ca + Mg) > 1$: la température de frittage des cendres chute en dessous de 1100°C.
Tendance de frittage des cendres (teneur en P importante) [40]	Rapport molaire $\frac{Si + P + K}{Ca + Mg}$	$(Si+P+K)/(Ca+Mg) > 2$: la température de frittage des cendres passe sous la barre des 1100°C

Quelques limites à ces indices ont été exposées par Yin et al [42] :

- Les propriétés chimiques du combustible ont certes un rôle dans les problèmes de formation de mâchefers et d'encrassement, mais la conception et le fonctionnement de la chaudière y participent également. Si les températures dans la chambre de combustion sont trop élevées, ou si les flammes sont en contact direct avec les surfaces de la chambre par exemple, la formation de mâchefers sera intensifiée.
- Ils ne sont pas forcément applicables à tous les combustibles, notamment parce qu'ils ont été initialement établis pour la plupart sur des charbons. Par exemple, l'indice alcalin appliqué à la balle de riz indique un certain risque d'encrassement, alors que des essais ont montré que ce combustible était au contraire peu encrassant [43].

Classification des cendres de biomasse proposée par Vassilev et al.

Vassilev et al. [34] soulignent le fait que ces indices ne tiennent pas compte de la forme chimique dans lesquelles se trouvent les différents éléments (Si, Ca, K, P, Al, Mg...) qui ont une influence sur les problèmes de formation de mâchefers. Pourtant, selon la forme sous laquelle ils se trouvent après la combustion, ils peuvent avoir des points de fusion bas ou élevés (voir Tableau 4), et n'ont donc pas toujours la même influence sur la formation de mâchefers.

Ces auteurs, ayant réalisé un référencement dans la littérature de la composition et du comportement de plus de 80 biomasses et de leurs cendres en combustion [14,34,35,44], proposent une classification des cendres de biomasse se basant sur leur composition en :

- K_2O , P_2O_5 , SO_3 et Cl_2O additionnées,
- SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O et TiO_2 additionnées, et
- CaO , MgO et MnO additionnées.

Tableau 4

Comportement fluidifiant ou réfractaire de différentes espèces pouvant être formées lors de la combustion de biomasse à partir de 11 éléments contenus dans les cendres, selon leur point de fusion (MP : melting point) [34]

Element	Fluxing minerals and phases (with MP \leq 1200 °C)	Refractory minerals and phases (with MP > 1200 °C)
Si	K-Na silicates (540–1170), K silicates (600–980), K-Mg silicate (~685), K aluminosilicate (~695), K-Ca silicates (720–850), Na silicates (\geq 874), zeolites (896–1185), montmorillonite (1000–1300), amphibole (1030–1140), water glass (1088), albite (1118), K feldspars, microcline, orthoclase, sanidine (1170), biotite, chlorite, muscovite (~1200)	Illite (1200–1300), fayalite (1205), diopside (1392), Ca-Mg silicates (1392–1554), elemental Si (1420), nepheline (1526), Ca silicate hydrate (~1540–1544 ³), Ca silicates, wollastonite (1540–1544), anorthite (1553), akermanite (1554), enstatite (1557), Mg silicates (1557–1890), gehlenite (1590), kaolinite (1650–1810), kalsilite-kaliophilite (1684–1750), leucite (1686), silica minerals (1713), Cd silicate (1785), andalusite, mullite, sillimanite (1810), forsterite (1890), larnite (2130), zircon (2552)
Ca	Ca-K phosphates (590), K-Ca silicates (720–850), Ca chloride (772), fairchildite-butshliite (815), zeolites (896–1185), montmorillonite (1000–1300), amphibole (1030–1140)	Ca-Fe oxides (1225–1325), chloro-fluoro-apatite (1270), apatite (1270–1660), fluorite (1378), diopside (1392), Ca-Mg silicates (1392–1554), hydroxylapatite (1400 ³), anhydrite, bassanite, gypsum (1450 ³), srebrodolskite (1450), carbonateapatite (1470), Ca-Al oxides (1535), Ca silicate hydrate (~1540–1544 ³), Ca silicates, wollastonite (1540–1544), anorthite (1553), akermanite (1554), K-Ca phosphate (1560), chloroapatite (1580), gehlenite (1590), fluoroapatite (1660), larnite (2130), lime (2570–2597), portlandite (2570–2597 ³)
K	Nitre (~330), K-Na-Fe chlorides (340–390), K hydroxide (380–406), K-Na sulphate-chloride (515), K-Na silicates (540–1170), Ca-K phosphates (590), K silicates (600–980), K phosphate (\geq 610), K-Mg silicate (~685), K-Al sulphate (690–800), K aluminosilicate (~695), K-Ca silicates (720–850), K halite (770–801), sylvite (770–790), K carbonate (788–904), K phosphate (~800), fairchildite-butshliite (815), K sulphide (835), zeolites (896–1185), arcanite (1067–1100), K-Fe oxide, K-Na-Fe oxide (\geq 1135), K feldspars, microcline, orthoclase, sanidine (1170), biotite, muscovite (~1200)	Illite (1200–1300), K phosphate (1325–1620), K-Ca phosphate (1560), nepheline (1526), kalsilite-kaliophilite (1684–1750), leucite (1686)
P	Ca-K phosphates (590), K phosphate (\geq 610), K phosphate (~800)	Chloro-fluoro-apatite (1270), apatite (1270–1660), K phosphate (1325–1620), Mg phosphate (~1348), hydroxylapatite (1400 ³), carbonateapatite (1470), evansite (>1502), K-Ca phosphate (1560), chloroapatite (1580), fluoroapatite (1660), berlinite (2000)
Al	Elemental Al (660), K-Al sulphate (690–800), K aluminosilicate (~695), zeolites (896–1185), montmorillonite (1000–1300), amphibole (1030–1140), albite (1118), K feldspars, microcline, orthoclase, sanidine (1170), biotite, chlorite, muscovite (~1200)	Illite (1200–1300), evansite (>1502), nepheline (1526), Ca-Al oxides (1535), anorthite (1553), gehlenite (1590), kaolinite (1650–1810), kalsilite-kaliophilite (1684–1750), leucite (1686), andalusite, mullite, sillimanite (1810), berlinite (2000), γ -alumina, corundum (2050), gibbsite (2050 ³), spinel (2135)
Mg	K-Mg silicate (~685), bischofite (714 ³), montmorillonite (1000–1300), amphibole (1030–1140), kieserite dehydrated (1130), biotite, chlorite (~1200)	Mg phosphate (~1348), diopside (1392), Ca-Mg silicates (1392–1554), akermanite (1554), enstatite (1557), Mg silicates (1557–1890), forsterite (1890), spinel (2135), brucite (2800 ³), periclase (2800)
Fe	Molysite (300–308), K-Na-Fe chlorides (340–390), rokühnite (677), pyrite (743), chalcopirite (800–1027), montmorillonite (1000–1300), pyrrhotite (1027–1175), amphibole (1030–1140), K-Fe oxide, K-Na-Fe oxide, Na-Fe oxide (\geq 1135), troilite (1175), biotite, chlorite (~1200)	Fayalite (1205), Ca-Fe oxides (1225–1325), wustite (1370–1378), srebrodolskite (1450), elemental Fe (1536), goethite (1567 ³), hematite (1567–1594), maghemite (1567–1597), Zn ferrite (~1590), magnetite (1592–1597), Cr-Fe oxide (1597–1990)
S	Elemental S (112), Cu sulphate (200), orpiment (310), realgar (320), K-Na sulphate-chloride (515), stibnite (546), Na chloride-sulphate (\geq 628), K-Al sulphate (690–800), Mn sulphate (700), molybdenite (730), pyrite (743), chalcopirite (800–1027), K sulphide (835), thenardite (884), pyrrhotite (1027–1175), arcanite (1067–1100), galena (1097), chalcocite, kieserite dehydrated (1130), anglesite (1170), troilite (1175)	Anhydrite, bassanite, gypsum (1450 ³), barite (1580–2400 ³), Zn sulphide (1775)
Na	Na hydroxide (318), K-Na-Fe chlorides (340–390), nitratine (370), K-Na sulphate-chloride (515), K-Na silicates (540–1170), Na chloride-sulphate (\geq 628), K halite (770–801), halite (801), natrite (850), Na silicates (\geq 874), thenardite (884), zeolites (896–1185), montmorillonite (1000–1300), amphibole (1030–1140), water glass (1088), albite (1118), Na oxide (1132), K-Na-Fe oxide, Na-Fe oxide (\geq 1135), sanidine (1170)	Nepheline (1526)
Ti	Macedonite (1170)	Zn-Ti oxide (~1549), anatase, brookite, rutile (1827)
Cl	Molysite (300–308), K-Na-Fe chlorides (340–390), K-Na sulphate-chloride (515), Na chloride-sulphate (\geq 628), rokühnite (677), bischofite (714 ³), K halite (770–801), sylvite (770–790), Ca chloride (772), halite (801)	Apatite (1270–1660), chloro-fluoro-apatite (1270), chloroapatite (1580)

Ces trois groupes ont été déterminés en s'appuyant sur le test de corrélation de Pearson, appliqué aux teneurs en inorganiques de la biomasse. Les coefficients de corrélation calculés entre chacun des oxydes mettent en évidence soit une relation statistiquement significative (positive, ou négative), soit une relation statistiquement non significative. Les 3 groupes d'inorganiques constituant la base de cette classification ont alors été déterminés de la manière suivante :

- Les six oxydes les plus présents dans les cendres de biomasse sont les suivants : Si, Al, Ca, Mg, K et P. Ils ont été regroupés par couple (oxydes de Si-Al, Ca-Mg, et K-P) selon les corrélations positives fortes qu'ils présentaient entre eux, et les corrélations négatives avec les autres oxydes.
- Les 6 oxydes restants ont été distribués parmi ces couples sur la base de leur corrélation positive forte avec les oxydes du couple en question.

Cette répartition se veut aussi représentative du mode d'occurrence des espèces inorganiques :

- Le coin supérieur (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O et TiO_2) peut indiquer la présence de silicates, d'aluminosilicates et d'hydroxydes liés à Fe, Na ou Ti.
- Le coin gauche (CaO , MgO et MnO) peut inclure des carbonates, des oxohydroxydes, et des oxalates contenant Ca, Mg, ou Mn.
- Le coin droit (K_2O , P_2O_5 , SO_3 et Cl_2O) peut représenter les phosphates, sulfates, chlorures et nitrates liés à K.

Les différents types de biomasse peuvent être alors représentés sur un diagramme ternaire tel que représenté à la Figure 7 et leurs cendres sont alors classées en 4 types en fonction de leurs éléments majoritaires dans cette distribution ternaire (« S », « C », « K », et « CK »), subdivisés en sous-types suivant leur acidité (acidité faible, moyenne ou forte).

WWB - Wood and woody biomass
 HAB - Herbaceous and agricultural biomass
 HAG - Herbaceous and agricultural grass
 HAS - Herbaceous and agricultural straw
 HAR - Herbaceous and agricultural residue
 AB - Animal biomass
 MB - Mixture of biomass
 CB - Contaminated biomass
 AVB - All varieties of biomass
 P - Peat
 L - Lignite
 S - Sub-bituminous coal
 B - Bituminous coal
 A - Algae

Zone grisée : positionnement
 de 86 types de biomasse
 répertoriés par les auteurs, et
 38 combustibles fossiles.

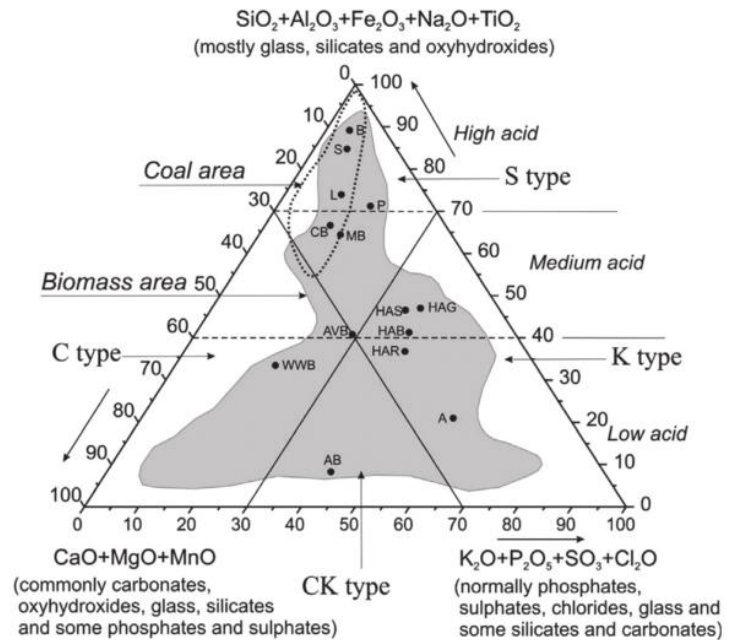


Figure 7

Présentation du système de classification chimique des cendres de biomasse proposé par Vassilev et al., 2014 [34].

Les tests de fusion de cendres sont basés sur l'observation du changement de forme d'un échantillon de cendres sous contrainte d'un traitement thermique dans un four de laboratoire. Selon les déformations physiques observées avec l'augmentation de la température, plusieurs températures caractéristiques peuvent être identifiées. Après avoir répertorié les deux premières températures de fusion des cendres (température de déformation initiale « DT » et température hémisphérique « HT ») de plus de 50 types de biomasse de natures différentes, Vassilev et al. [34], ont pu identifier sur le même type de diagramme ternaire des zones de basse, moyenne et haute températures de fusion des cendres (Figure 8). Cette classification qu'ils proposent, ainsi que les zones ainsi déterminées, peuvent aider à identifier des biomasses dont le comportement des cendres pourrait être problématique.

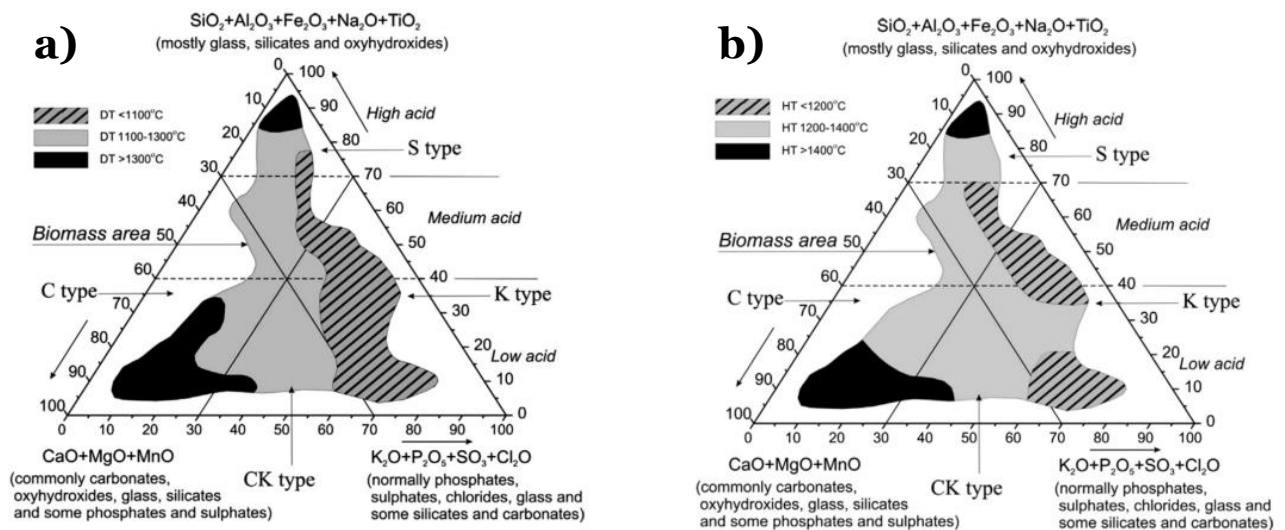


Figure 8

a) Zones de basses (<1100°C), moyennes (1100-1300°C) et hautes (>1300°C) températures de déformation initiale des cendres de 55 variétés de biomasse (Vassilev et al., 2014 [34]).

b) Zones de basses (<1200°C), moyennes (1200-1400°C) et hautes (>1400°C) températures hémisphériques de fusion des cendres de 60 variétés de biomasse (Vassilev et al., 2014 [34]).

1.4.1.d. Voies d'atténuation

La conception de la chaudière peut permettre de limiter l'apparition de mâchefers. La température à proximité des parois de la chambre de combustion devrait par exemple être suffisamment basse pour éviter la fusion de cendres sur ces parois, point de départ de la formation de mâchefers.

Le principal facteur d'apparition et de croissance des mâchefers demeure le comportement de fusion et d'impaction/adhésion des particules de cendres. Des solutions d'atténuation sont alors à chercher au niveau de la composition chimique du combustible. Dans ce but, il est possible d'utiliser des additifs minéraux tels que la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ou la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ par exemple, qui permettent d'augmenter la température de fusion des cendres [45]. L'utilisation de mélanges de différents types de biomasse pourrait également être envisagée pour réduire la formation de mâchefers, en se basant sur les indices de prévision existant dans la littérature et les résultats compilés par Vassilev et al. [34].

I.4.2. Encrassement des zones d'échange de chaleur

I.4.2.a. Description du phénomène

Un dépôt de cendres peut se produire dans les zones de convection des chaudières, sur les surfaces d'échange de chaleur où la température des gaz de combustion diminue. Ce dépôt est désigné sous le terme d'encrassement.

Les conséquences de l'accumulation de cendres sur les surfaces d'échange de chaleur sont les suivantes [30] :

- La capacité d'absorption de chaleur des zones de convection des chaudières est réduite, et la température de sortie des gaz augmente ;
- Si l'encrassement est important, il peut augmenter la perte de charge dans les tubes d'échange de chaleur. L'augmentation de la vitesse des gaz de combustion qui en résulte peut provoquer des points de surchauffe ainsi qu'une érosion causée par l'impact de particules de cendres ;
- La formation d'un dépôt engendre généralement un problème de corrosion, comme présenté en section I.4.3.

I.4.2.b. Influence du combustible

Tout comme le processus de formation de mâchefers dans la chambre de combustion, l'encrassement des sections convectives d'une chaudière est complexe et dépend de plusieurs paramètres : la condensation de vapeurs inorganiques, l'impact et l'adhésion de particules de cendres, la thermophorèse et éventuellement l'électrophorèse (diffusion des particules selon les gradients thermiques et électriques auxquels elles sont soumises), ainsi que des réactions chimiques [33].

Les éléments chimiques contenus dans la biomasse retrouvés au niveau des dépôts de cendres sont principalement :

- Les alcalins : potassium et sodium ;
- Le chlore ;
- Le soufre ;
- La silice.

De manière générale, le chlore peut faciliter l'encrassement en participant à la volatilisation et la condensation des alcalins sous forme de chlorures alcalins sur les surfaces d'échanges de chaleur. Cette première couche de dépôt formée, les chlorures alcalins peuvent réagir par la suite avec des oxydes soufrés et former des sulfates alcalins. Ces sulfates alcalins constituent alors un revêtement « collant » pouvant faciliter l'adhésion de particules de cendres [32]. Dans le dépôt formé, le potassium peut réagir avec des silicates pour former une phase partiellement fondue, qui là encore facilite l'adhésion de particules de cendres et participe à la croissance du dépôt. Les cendres présentes dans le chemin des gaz de combustion auront d'autant plus tendance à venir s'agglomérer sur ces zones de dépôts qu'elles ont un point de fusion bas ; les relations relevées en section I.4.1 entre la composition du combustible et la tendance à la fusion des cendres peuvent donc apporter des éléments d'explication pour le phénomène d'encrassement.

I.4.2.c. Outils de prévisions

La composition des dépôts et leur mécanisme de formation sont liés au combustible utilisé et aux conditions de fonctionnement de la chaudière et nécessitent donc une analyse au cas par cas. Des indices existent cependant dans la littérature pour évaluer le risque d'encrassement d'un combustible à partir de sa composition en éléments inorganiques.

Le ratio base sur acide $R_{b/a}$ présenté en section I.4.1.c est utilisé à la fois pour estimer la formation de mâchefers, et l'encrassement des zones de convection.

Un autre indice existe, l'indice d'encrassement F_u , qui se base sur ce ratio et sur la concentration en alcalins dans les cendres :

$$F_u = R_{b/a} * (w_{Na_2O} + w_{K_2O}) \quad (w_X : \text{fraction massique de l'élément X dans les cendres})$$

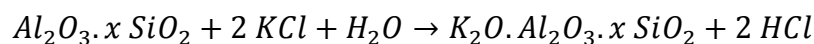
Lorsque F_u est inférieur à 0,6 le risque de dépôt est faible, lorsque F_u est compris entre 0,6 et 40 le risque est élevé, et lorsque F_u est supérieur à 40 le risque est très élevé.

I.4.2.d. Voies d'atténuation

Le principal moyen technique de destruction des dépôts de cendres dans les zones convectives est l'utilisation de canons à air comprimé ou à vapeur, qui par impact mécanique et choc thermique permettent de briser les dépôts pour les retirer. L'utilisation de tels équipements peut cependant accélérer la corrosion des équipements des chaudières, par les contraintes qu'ils leur imposent.

Pour limiter l'apparition et la croissance d'un dépôt de cendres, et ainsi réduire les besoins en maintenance, l'utilisation d'additifs est possible. Le principal mode d'action de ces additifs est d'éviter la volatilisation de potassium sous forme de KCl, fortement impliqué dans le phénomène d'encrassement.

Des additifs minéraux à base de silicate d'aluminium tels que la kaolinite peuvent alors être utilisés. Le mécanisme proposé pour la capture du KCl par les silicates d'aluminium est le suivant [45] :



Des additifs à base de soufre peuvent également être utilisés, afin de favoriser la formation de K_2SO_4 plutôt que de KCl. K_2SO_4 présente une température de fusion plus élevée que KCl, autour de 840 °C contre 770 °C pour KCl, et pose donc moins de problèmes d'encrassement.

Le mélange de différents combustibles afin d'utiliser ces types de mécanismes pourrait réduire le problème d'encrassement. D'autres mécanismes pourraient également être mis en jeu par mélange. Skrifvars et al. (2005) [46] ont par exemple effectué la combustion de balle de riz et d'écorce d'eucalyptus en mélange. La balle de riz présentait un comportement peu encrassant, contrairement à l'écorce d'eucalyptus. La tendance à l'encrassement pour les mélanges de ces deux combustibles n'était pas reliée linéairement aux proportions du mélange, et les auteurs suggèrent alors que les cendres provenant de la balle de riz aient pu agir comme abrasif et ainsi limiter la formation d'un dépôt de cendres.

I.4.3. Corrosion

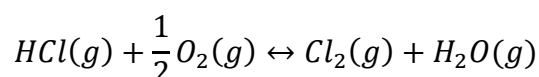
I.4.3.a. Mécanismes impliqués

Trois mécanismes principaux ont été identifiés dans la littérature en ce qui concerne les problèmes de corrosion posés par la combustion de biomasse en chaudière :

- l'attaque directe de HCl ou Cl₂ gazeux sur les surfaces d'échange de chaleur ;
- la formation de dépôts de chlorure et/ou de sulfates alcalins, qui dissolvent la couche d'oxyde protégeant les surfaces d'échange de chaleur ;
- et la sulfatation de chlorures de métaux alcalins et de métaux lourds déposés sur les tubes d'échange, qui entraîne la libération de Cl, qui peut ensuite attaquer la surface du tube et entraîner sa corrosion [40].

Corrosion associée à HCl et Cl₂

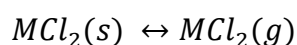
Plusieurs espèces gazeuses contenant du chlore peuvent poser des problèmes de corrosion. Lors de la combustion de biomasse, il s'agit principalement de HCl, mais aussi de Cl₂, qui peut être formé à haute température en l'absence d'humidité, ou issu de la décomposition de HCl :



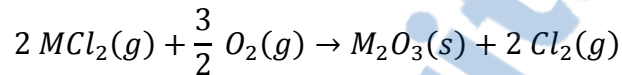
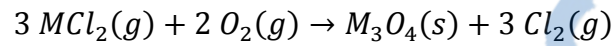
Dans un environnement oxydant à haute température, l'acier va s'oxyder au contact de l'oxygène, et une couche d'oxyde métallique va alors se former, qui empêchera la diffusion ultérieure d'oxygène et d'autres espèces gazeuses. Cependant le chlore, sous forme de Cl₂, a la capacité de pénétrer cette couche protectrice, à travers des pores ou des craquelures. S'il rentre en contact avec l'alliage, il peut alors former des chlorures métalliques selon :



Les chlorures métalliques ont de hautes pressions de vapeur saturantes à 500°C [47], température usuelle au niveau des échangeurs de chaleur dans le cas de la combustion de biomasse. Ils sont donc très volatils et se subliment facilement selon :



Ces chlorures métalliques volatils peuvent ensuite diffuser vers la surface de la couche d'oxyde métallique. En s'éloignant de la surface du tube, la pression partielle en O_2 augmente et peut conduire à l'oxydation de ces chlorures métalliques pour former des oxydes métalliques solides :



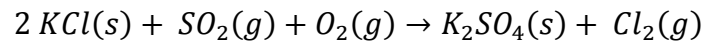
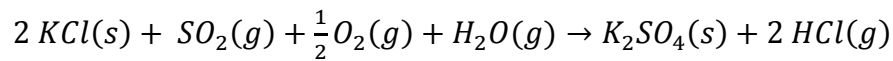
Les oxydes ainsi formés qui précipitent suite à ces réactions en phase gaz forment une couche peu dense qui n'offre aucune protection face à de futures attaques. Par ailleurs, du Cl_2 est régénéré et peut rejoindre la phase gaz, ou diffuser de nouveau jusqu'à la surface du tube. Un cycle est donc formé qui peut être répété [47,48]. Ce mécanisme est appelé mécanisme d'oxydation active et est synthétisé à la Figure 9.

Corrosion liée à un dépôt alcalin

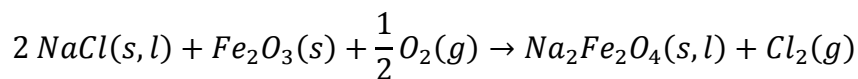
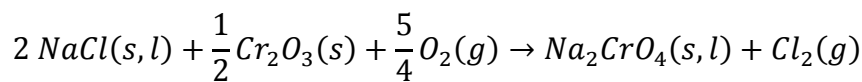
L'encrassement des zones de convection présenté en section I.4.2 peut également participer au phénomène de corrosion. D'après la littérature, la présence d'un dépôt de chlorures alcalins peut en effet affecter la corrosion de deux façons principales [48] :

- Par sulfatation des chlorures alcalins ou par réaction entre les chlorures du dépôt et la couche d'oxydes métalliques recouvrant les tubes d'échange de chaleur, HCl ou Cl_2 peuvent être produits. Des pressions partielles importantes en espèces chlorées sont alors générées dans le dépôt, à proximité de la surface métallique, causant une corrosion dont le mécanisme est similaire au mécanisme d'oxydation active détaillé précédemment.
- Les chlorures du dépôt peuvent former des mélanges eutectiques de basse température [48] : la phase fondue ainsi formée peut alors augmenter la corrosion des tubes d'échanges de chaleur [49].

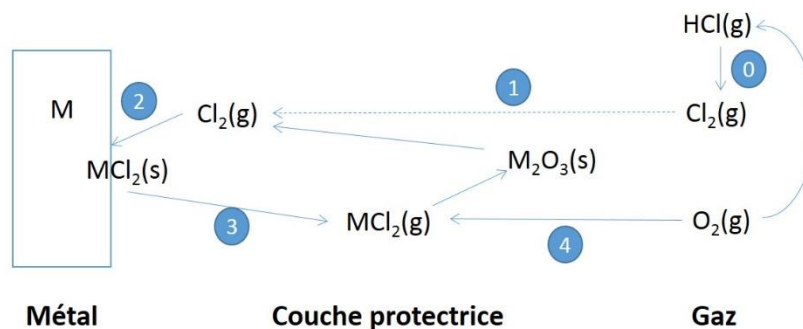
Le mécanisme de sulfatation du dépôt alcalin peut être décrit comme suit, HCl étant préférablement formé lorsque de la vapeur d'eau est présente :



Grabke et al. [50] suggèrent par ailleurs que les chlorures alcalins puissent réagir directement avec les oxydes métalliques de la couche protectrice de l'acier selon les réactions suivantes (le sodium et le potassium ayant des comportements similaires, Na peut être remplacé par K) :



Ces réactions augmentent la pression partielle en Cl_2 et donc le processus de corrosion comme décrit plus haut. La Figure 9 ci-dessous synthétise les mécanismes de corrosion répertoriés dans cette section.



- 0- Décomposition de HCl en Cl_2 : $HCl(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow Cl_2(g) + H_2O(g)$
 1- Diffusion de Cl_2 à travers la couche protectrice d'oxyde métallique
 2- Attaque du métal : $M(s) + Cl_2(g) \rightarrow MCl_2(s)$
 3- Evaporation du chlorure métallique : $MCl_2(s) \leftrightarrow MCl_2(g)$
 4- Régénération du Cl_2 : $2 MCl_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow M_2O_3(s) + 2 Cl_2(g)$

Figure 9. Illustration schématique des mécanismes de corrosion pouvant survenir lors de la combustion de biomasse

I.4.3.b. Outils de prévision

Comme vu précédemment, la corrosion dans les chaudières à biomasse peut être attribuée à 3 mécanismes principaux : (1) l'attaque directe de HCl ou Cl₂ gazeux sur les surfaces d'échange de chaleur, (2) la formation de sulfates alcalins et/ou de chlorures alcalins fondus, qui dissolvent la couche protectrice des surfaces d'échanges de chaleur, et (3) la sulfatation de chlorures alcalins déjà déposés. Dans ce dernier mécanisme, du Cl est relâché qui attaque ensuite la surface du tube d'échange. Le chlore et le soufre sont donc tous les deux impliqués dans le phénomène de corrosion, d'autant plus qu'en phase gazeuse, ils participent à la formation de sulfates et chlorures alcalins qui peuvent ensuite se déposer sur les échangeurs de chaleur. Un lien de proportionnalité entre le ratio 2S/Cl dans le combustible et le même ratio dans les émission d'aérosols a été observé [40]. Ce ratio peut alors permettre d'estimer le potentiel corrosif de la biomasse, d'autant plus élevé que le ratio est faible [40]. Un risque mineur de corrosion est à attendre pour un ratio 2S/Cl supérieur à 4 : une couche protectrice de sulfate se forme dans ce cas à la surface des tubes d'échange de chaleur. Il est de plus suggéré que le ratio molaire 2S/Cl devrait être au moins de 8 pour obtenir des niveaux de chlore négligeables dans les dépôts présents dans les zones de convection et ainsi éliminer la corrosion à la source.

I.4.3.c. Voies d'atténuation

Parmi les solutions techniques qui peuvent être mises en place pour éviter la corrosion, on peut citer l'utilisation d'alliages ou de revêtements spécifiques. L'abaissement de la température de l'eau ou de la vapeur d'eau dans les tubes d'échange de chaleur permet par ailleurs de diminuer la température de leur surface métallique et ainsi réduire la vitesse de corrosion.

En ce qui concerne le combustible, le problème de corrosion étant lié pour la combustion de biomasse à l'encrassement des zones convectives, l'utilisation d'additifs à base d'aluminosilicates (piégeage du potassium) ou de soufre (formation préférentielle de K₂SO₄ plutôt que KCl), permet également d'atténuer ce problème.

Un mélange de combustibles, dont l'un présenterait des teneurs élevées en aluminosilicates ou en soufre pourrait alors être envisagé pour reproduire l'effet des additifs. Aho et al [51] ont d'ailleurs appliqué ce type de démarche en utilisant des boues de pâtes à papier, à haute teneur en silice et aluminium, en mélange avec des résidus agricoles et de l'écorce de pin. Si les boues de pâtes à papier n'ont pas présenté la même efficacité que la kaolinite (utilisée par comparaison dans l'étude), elles ont cependant permis de réduire le potentiel corrosif des échantillons de biomasse testés.

I.5. Problèmes environnementaux d'émissions liées à la combustion de biomasse

I.5.1. Particules fines

I.5.1.a. Description du phénomène

La combustion de biomasse provoque des émissions de particules fines, dont la taille peut varier de moins d'un micron à 2mm, la distribution granulométrique étant dépendante de la technologie de combustion utilisée et de son paramétrage. La concentration de ces particules solides dans les gaz de combustion en sortie de chaudière peut varier de 30 à 100 mg.Nm⁻³ [19].

Les particules respirables de 10µm ou moins présentent des risques pour la santé, étant donné qu'elles sont retenues dans les alvéoles des poumons. L'émission de particules fines, notamment plus petites que 2,5 µm, a d'ailleurs été identifiée par les travaux de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme la principale contribution de la combustion de bois à la pollution de l'air extérieur [52,53].

I.5.1.b. Mécanismes de formation et influence du combustible

Les émissions de particules d'un système de combustion peuvent être classées en deux catégories [26] :

- Les particules provenant d'une combustion incomplète (suies, particules organiques condensables (goudrons), et charbon).
- Les particules d'inorganiques présents dans les cendres de la biomasse.

En ce qui concerne la seconde, deux types de mécanismes sont impliqués, synthétisés à la Figure 10 : des particules grossières ($>1\mu\text{m}$) sont formées par fusion d'espèces non-volatiles des cendres ; des particules plus fines ($<1\mu\text{m}$) proviennent de la nucléation et de la condensation d'éléments volatils des cendres [54]. La composition des particules grossières représente essentiellement la composition minérale du combustible [26], tandis que les particules fines sont principalement constituées de sels alcalins tels que du chlorure de potassium ou du sulfate de potassium [55]. Une teneur accrue en potassium, chlore et en soufre augmente la concentration massique en particules solides dans les gaz de combustion. Cette tendance suggère que la composition des particules émises est fortement liée à la composition de la biomasse [55]. Cependant, les mécanismes complexes impliqués dans la formation de particules fines restent encore assez méconnus.

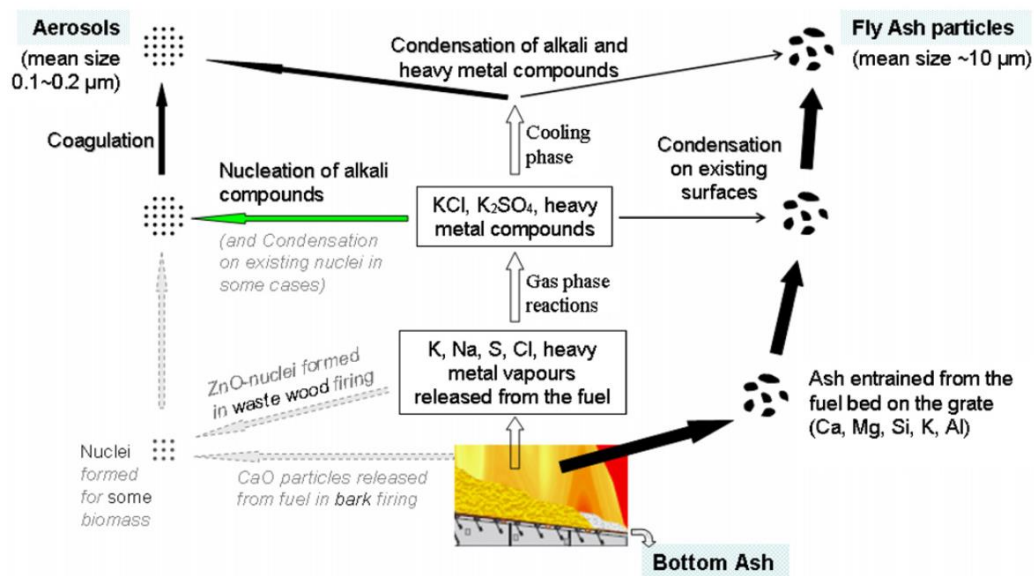


Figure 10. Illustration schématique des mécanismes de formation de particules fines lors de la combustion de biomasse dans un four à grille. Source : Yin et al. [42]

I.5.2. Émissions azotées

I.5.2.a. Description du phénomène

La combustion de biomasse entraîne des émissions d'oxydes d'azote (NO_x : NO, NO₂) et de protoxyde d'azote (N₂O). Les NO_x peuvent participer à la formation d'ozone atmosphérique (irritant pour les yeux et les poumons, et causant des dommages à la flore) et de pluies acides (Demirbas 2005 ; Khan et al. 2009). Lors de la combustion de biomasse, c'est essentiellement NO qui est formé, mais ce composé instable s'oxyde ensuite en NO₂ une fois rejeté dans l'atmosphère. Le N₂O, émis en plus faible quantité que les NO_x lors de la combustion de biomasse, est un gaz participant activement à l'effet de serre, avec un pouvoir de réchauffement global sur 100 ans 298 fois plus important que le CO₂ (IPCC, 2007)

I.5.2.b. Mécanismes de formation

La formation d'oxydes d'azote peut être d'origine thermique, c'est-à-dire à partir de l'oxydation de l'azote présent dans l'air. Cette réaction n'a cependant lieu que pour des températures élevées, généralement supérieures à 1300°C. La plupart des chaudières à biomasse fonctionnant à des températures plus basses que ce niveau, les émissions d'oxydes d'azote sont donc issues principalement de l'azote contenu dans la biomasse [17]. On les appelle dans ce cas les NO_x du combustible, ou fuel-NO_x.

La formation de NO_x du combustible lors de la combustion de biomasse s'effectue par oxydation des espèces azotées relâchées parmi les espèces volatiles, ainsi que par l'oxydation de l'azote retenu dans le char. Parmi les espèces azotées volatiles, les précurseurs de NO majoritaires sont l'ammoniac (NH₃), le cyanure d'hydrogène (HCN) et l'acide fulminique (HCNO). Généralement, le NH₃ peut se décomposer en NH₂ et en radicaux NH, qui sont soit oxydés par l'oxygène (O₂), soit réagissent avec des radicaux NO et OH disponibles pour former du N₂ [57]. La réaction de réduction de NO par les radicaux NH_i issus de NH₃ est appelé réaction de De-NO_x thermique.

Le HCN peut quant à lui se décomposer en NCO par action d'un radical oxygène, qui réagira ensuite avec du NO pour former du N₂O.

L'azote lié au char est brûlé et peut former du NO, du N₂O et du N₂ [19].

Un schéma général de la conversion de l'azote présent dans la biomasse lors de sa combustion est présenté en Figure 11 [26].

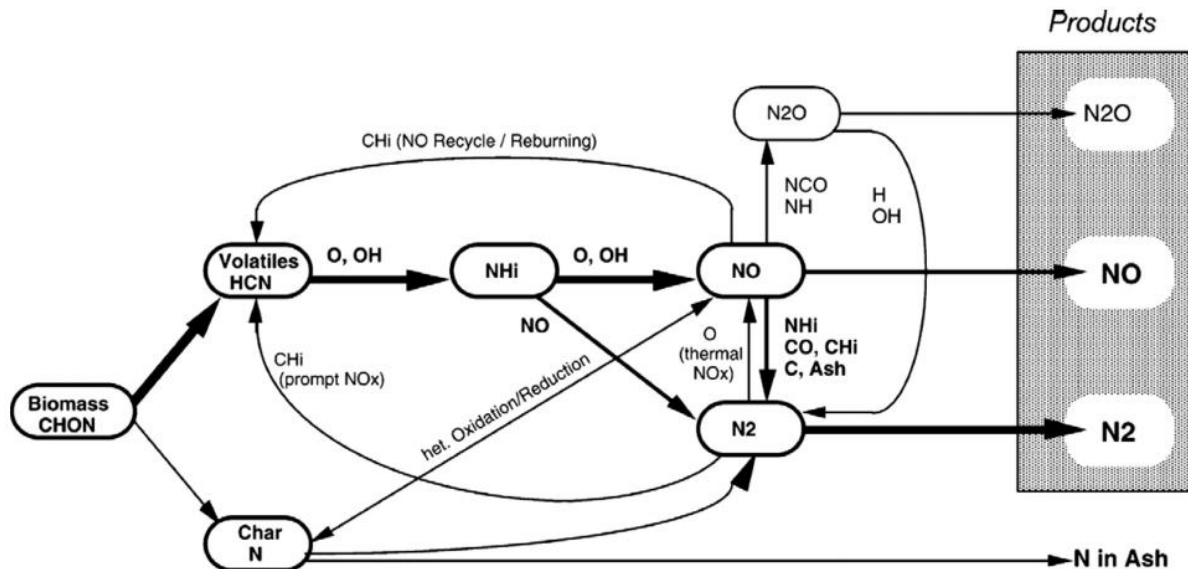


Figure 11. Chemins de conversion de l'azote contenu dans la biomasse lors de sa combustion.
Source : Khan et al. [26].

Il a été constaté que lorsque la teneur en azote dans la biomasse augmente, le taux de conversion de l'azote en NO diminue [15]. Il n'y a cependant pas de corrélation établie entre la teneur en azote du combustible utilisé, le taux de conversion de l'azote, et les émissions de NO_x [58].

1.5.2.c. Voies d'atténuation

Pour réduire la quantité de NO_x émise par combustion de biomasse, il existe deux mécanismes principaux : les mécanismes primaires, qui visent à diminuer la quantité de NO formé pendant la combustion ; et les mécanismes secondaires, dont le but est de réduire une partie du NO après qu'il ait été produit. Les mécanismes primaires se déroulent dans la chambre de combustion, tandis que les mécanismes secondaires sont appliqués aux fumées de combustion.

Par ailleurs, des travaux utilisant le mélange de différents combustibles pour réduire les émissions de NO_x ont pu être trouvés dans la littérature. Cette sous-section présente les différentes voies d'atténuation des émissions de NO_x qui ont pu être tirées de l'analyse bibliographique, dans cet ordre : mécanismes de réduction primaires, mécanismes de réduction secondaires, et mélange de combustibles.

Mécanismes de réduction primaires

- Contrôle de l'excès d'air

Afin de limiter l'oxydation des précurseurs azotés en NO, il est préférable d'avoir un excès d'air aussi faible que possible. Plus l'excès d'air est important, plus les réactions d'oxydation de ces précurseurs en NO seront favorisées. Au contraire, un excès d'air faible permettra de privilégier les réactions de réduction de NO en N_2 par les radicaux NH_i (De- NO_x thermique) [59].

Un excès d'air faible risque cependant de conduire à des émissions plus importantes d'espèces imbrûlées. Pour éviter cela, la technologie de combustion étagée a été développée. L'air de combustion est injecté dans un premier temps en conditions sous-stoechiométriques pour favoriser la réduction des radicaux azotés en N_2 . Dans un second temps, l'air est apporté en excès afin d'assurer une bonne combustion des imbrûlés issus de la première zone de combustion. L'étagement d'air permet également de limiter la température dans la zone de combustion et ainsi éviter la formation de NO_x thermiques.

- Dé- NO_x thermique

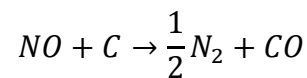
Le mécanisme de De- NO_x thermique, où les radicaux NH_i réagissent avec le NO formé pour produire du N_2 , peut être affecté par d'autres paramètres que l'excès d'oxygène. La composition de la biomasse peut en effet jouer un rôle dans ce mécanisme notamment via :

- la teneur en matières volatiles [60] ;
- la composition en espèces azotées de la biomasse, qui peuvent se décomposer préférentiellement en NH_3 , HCN ou HCNO [16,61], et ainsi rendre disponible une quantité plus ou moins importante de NH_3 par rapport aux autres précurseurs azotés ;

- la teneur en éléments inorganiques. Le calcium et le potassium pourraient en effet favoriser la formation de NH_3 et N_2 et supprimer la formation de HCN , tandis que le fer pourrait catalyser la décomposition de NH_3 en N_2 [62].

- Réduction par le char

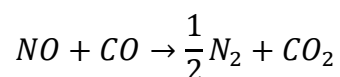
Suite à des résultats similaires établis pour le charbon [63], il a été observé que des réactions peuvent avoir lieu entre NO et le char de biomasse, conduisant à la réduction de NO en N_2 et l'oxydation du C du char en CO [64–66]. La réaction globale peut s'écrire comme suit :



Le NO formé lors de la combustion de l'azote contenu dans le char de biomasse peut donc être ré-adsorbé à la surface du char et réduit en N_2 . La présence d'éléments inorganiques tels que le potassium, le calcium, le magnésium ou le fer pourrait catalyser de telles réactions [19,62,64]. L'effet du calcium sur les mécanismes de formation ou de réduction des NO_x est cependant discuté, des résultats contradictoires existants dans la littérature [64,67–69].

- Réduction par CO

La présence de CO est connue pour améliorer la réduction de NO en présence d'un catalyseur tel que le char. La réaction globale entre CO et NO , catalysée par le char, peut s'écrire comme suit :



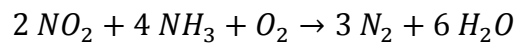
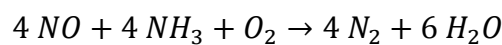
Ce type de réaction pourrait également être catalysé par des éléments inorganiques tels que le calcium (sous forme de CaO ou CaS), le fer, ou le potassium [64].

Mécanismes de réduction secondaires

Les mécanismes de réductions secondaires utilisés pour réduire la quantité de NO formée lors de la combustion de biomasse sont principalement la réduction catalytique sélective (SCR) et la réduction sélective non catalytique (SNCR).

Ces deux techniques font appel à l'injection d'un agent réducteur, en général de l'ammoniac ou de l'urée, pour réduire les NO_x présents dans les fumées de combustion en N₂, en présence ou non d'un catalyseur (platine, titane, vanadium).

Les réactions impliquées peuvent s'écrire comme suit [11] :



L'utilisation d'un support catalytique s'avère difficile pour les installations de combustion de biomasse étant donné que les cendres contenues dans la biomasse, parfois en grande quantité comme dans le cas de résidus agricoles, peuvent désactiver rapidement le catalyseur, nécessitant son remplacement fréquent, ce qui augmente les coûts de fonctionnement d'une installation. La réduction catalytique sélective (SCR) ne semble donc pas être une option intéressante pour les installations de combustion de biomasse [65].

Mélange de combustibles

Dans le but de remplacer une partie du charbon par de la biomasse dans les procédés de production d'énergie par combustion, des expériences de mélanges de ces deux types de combustibles ont déjà été effectuées. L'étude des émissions de NO_x de tels mélanges a été réalisée dès 1999 par Heschel et al. [70], et plus récemment par Munir et al. [71,72], Moron et al. [73], Duan et al. [74] ou Sung et al. [75].

Les émissions de NO_x résultant de la combustion des mélanges charbon/biomasse sont en général analysées par comparaison à la quantité de NO_x émis par le charbon, pris comme référence. Dans ces études, des réductions des émissions par mélange avec de la biomasse sont alors généralement constatées.

La teneur plus importante en matières volatiles de la biomasse ainsi que sa teneur en azote plus faible par rapport au charbon sont alors parmi les arguments les plus utilisées pour expliquer ce phénomène.

Les travaux portant sur la combustion de mélanges de différents types de biomasse sont moins nombreux. Ce domaine d'étude est d'intérêt plus récent, et le nombre d'études portant sur la combustion de mélange de biomasses croît depuis une dizaine d'années. Certains auteurs se sont cependant déjà intéressés à la quantité de NO_x émise lors de la combustion de différents types de biomasse en mélange [10,60,68,76–80]. Ce sujet constituait également une partie d'un projet de recherche (2010-2012) mené en coopération par Bioénergie Promotion, RAGT Energie, SOCOR, l'Ecole des Mines de Douai et SOCOR air dans le cadre d'un dispositif ERA-NET Bioenergy et avec le soutien de l'ADEME [81].

Pour les expériences de mélange de biomasse avec le charbon, comme pour les expériences de mélanges entre différents types de biomasse, ces travaux visent en général à vérifier l'adéquation des quantités de NO_x émises avec les normes en vigueur, afin de pouvoir valoriser ces mélanges pour la production d'énergie. Le mélange est alors testé comme un moyen permettant de valider l'utilisation de nouveaux combustibles, dont les émissions de NO_x sont trop élevées quand ils sont brûlés seuls, ce qui est le cas notamment pour les résidus agricoles.

I.5.3. Autres émissions

I.5.3.a. Émissions soufrées

Les oxydes de soufre (SO_x) participent à la formation de pluies acides [26], et présente une toxicité avérée pour l'homme et les animaux terrestres en général [82]. Le soufre contenu dans la biomasse engendre principalement, en cas de volatilisation, des émissions gazeuses de dioxyde de soufre (SO_2) (et de trioxyde de soufre (SO_3) plus minoritaires), ainsi que la formation de sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lors du refroidissement des gaz de combustion dans le corps de chauffe de la chaudière, les oxydes de soufre (SO_x) peuvent former des sulfates et se condenser sur les surfaces d'échange de chaleur, ou former des particules fines de cendres, ou réagir directement avec les particules de cendres déjà déposées sur les surfaces d'échanges de chaleur (réaction de sulfatation), comme vu précédemment.

Des études ont montré que 40 à 70% du soufre contenu dans la biomasse était retrouvé dans les cendres lors de la combustion de briquettes de bois, cette fraction étant même de 60 à 90% pour la combustion d'écorce [36]. Dans le cas de la combustion de paille de blé, seulement 40 à 55% du soufre issu de la biomasse se trouvait dans les cendres.

Le soufre résiduel reste dans les gaz de combustion sous forme d'aérosols, de SO₂ et en petites quantités sous forme de SO₃. Les émissions de SO₂ ne sont généralement pas significatives pour des biomasses telles que le bois mais pourraient poser problèmes pour des biomasses dont la teneur en S est supérieure à 0,2% (base sèche) telles que les pailles et les herbacées par exemple [36].

L'efficacité de la fixation du soufre dans les cendres dépend de la concentration en métaux alcalins et alcalino-terreux, particulièrement en Ca, dans le combustible. Heschel et al. [70] ont par exemple augmenté le rapport molaire Ca/S d'un mélange de bois et de lignite par ajout de chaux, et ont obtenu une diminution exponentielle des émissions de SO₂ en fonction de l'augmentation du rapport Ca/S.

1.5.3.b. Émissions chlorées

Lors de sa combustion, le chlore contenu dans la biomasse se retrouve en phase gaz sous forme de Cl₂ ou de HCl majoritairement. Ces espèces peuvent provoquer la corrosion des équipements des chaudières, comme détaillé dans la partie I.4.3.

Elles peuvent également participer à la formation de polychlorobiphényles (PCB) tels que les polychlorodibenzofuranes (PCDFs, aussi appelés furanes) et les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs). Leurs structures de base sont présentées à la Figure 12, les atomes de chlore pouvant se situer aux endroits 1 à 4 et 6 à 9 de ces structures. Différents degrés et sites de chloration étant possibles, il existe 75 isomères de PCDD, et 135 de PCDF.

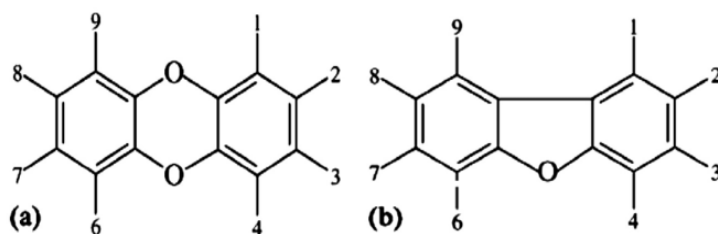


Figure 12. (a) dibenzo-para-dioxine (b) dibenzofurane.
Source : Khan et al. [26]

Les PCBs sont fortement hydrophobes et lipophiles, et s'accumulent dans les tissus vivants (bioaccumulation), remontant ainsi la chaîne alimentaire. Une exposition à des niveaux élevés de dioxines peut provoquer chez l'être humain des maladies graves telles que la chloracné, des dommages au système immunitaire, de l'endométriose, des malformations à la naissance, du diabète, et des cancers du foie et de la thyroïde [26].

Selon l'inventaire européen des émissions [83,84], la combustion de bois (biomasse) est l'une des plus importantes sources de dioxines (environ 25% des émissions totales). La majeure partie de ces émissions provient de combustions domestiques, de feux accidentels, de feux de forêt, et de la combustion et de l'abandon de bois traités au pentachlorophénol.

I.6. Synthèse et positionnement

La biomasse végétale présente une grande diversité, et des ressources alternatives au bois sont disponibles pour la production d'énergie par combustion. C'est le cas des résidus agricoles ou issus de procédés de transformation agro-alimentaire, qui pourraient apporter une solution d'approvisionnement intéressante. De tels résidus sont actuellement peu ou même ne sont pas valorisés dans d'autres filières, et leur conversion énergétique par combustion serait alors un débouché possible.

La composition chimique de ces résidus pose cependant problème pour une valorisation directe par combustion. Par rapport au bois, les résidus agricoles présentent en effet des teneurs plus élevées en N, S et en éléments inorganiques (K, Cl, Si, Ca...), à l'origine de problèmes techniques autant qu'environnementaux dans les procédés de combustion existants. Des solutions techniques existent afin de remédier à certains de ces problèmes et rendre la combustion de tels résidus possible dans les normes de rejets atmosphériques établies, mais elles peuvent être coûteuses et pas toujours suffisantes.

La composition du combustible joue donc un rôle important dans les problèmes liés à la combustion de biomasse, comme présenté dans ce chapitre. La modification de cette composition peut alors constituer un moyen d'atténuation des problèmes liés à la combustion de biomasse. Des additifs (minéraux ou par imprégnation) sont d'ailleurs d'ores et déjà utilisés afin d'atténuer certains de ces problèmes. Selon ce principe, un mélange entre des résidus de biomasse agricoles de compositions différentes pourrait alors également les atténuer.

Dans cette thèse, la mise en évidence d'interactions entre différents types de biomasse en mélange lors de la combustion a été recherchée. Un effet de dilution inciterait à l'utilisation de résidus en mélange avec du bois, biomasse posant peu de problèmes de combustion. Mieux, l'existence de synergies permettant une réduction des problèmes liés à la combustion de biomasse, qui ne respecte pas le principe d'additivité de la dilution, pourrait encourager l'utilisation de mélanges entre de tels résidus uniquement.

Deux problèmes liés à la combustion de biomasse ont été étudiés au laboratoire : les émissions de NO, et la volatilisation du potassium (liée aux problèmes d'encrassement, de corrosion, et de formation de particules fines).

Pour permettre une diversité de composition chimique parmi les échantillons de biomasse utilisés, six types de biomasse qui présentaient dans la littérature des teneurs variées en N, S, K, Cl, Si et Ca ont été sélectionnées.

Des granulés ont ensuite été élaborés au laboratoire, afin de mener des essais de combustion sur des échantillons de composition maîtrisée en chacun des combustibles, et de forme physique homogène.

Pour mettre en évidence des interactions lors de la combustion de mélanges de biomasse, il a d'abord été nécessaire d'établir un modèle reliant les problèmes étudiés (émissions de NO et volatilisation du potassium) à la composition chimique du combustible. Des essais de combustion ont alors dans un premier temps été réalisés sur des granulés de biomasse pure.

Suite à ces essais de combustion, des tests de corrélation ont été menés afin d'identifier l'incidence de certains éléments chimiques sur chacun des deux problèmes étudiés. Les résultats obtenus ont enfin été mis à l'épreuve pour des essais de combustion menés sur des granulés de mélanges. L'existence de synergies, entraînant un comportement du mélange différent d'un comportement additif, a alors pu être mise en évidence.

2

Étude de l'influence de la granulation sur la réactivité de la biomasse

La rapidité c'est bien mais la précision c'est essentiel. Il faut apprendre à être lent quand tu es pressé.

Fast is fine but accuracy is final. You must learn to be slow in a hurry.

Attribuée à Wyatt Earp (1848 - 1929)

Chapitre II. Étude de l'influence de la granulation sur la réactivité de la biomasse

Le procédé de granulation permet de s'affranchir de certains obstacles logistiques posés par la biomasse ; il est ainsi de plus en plus couramment mis en œuvre comme étape de prétraitement pour la production d'énergie à partir de biomasse, comme présenté dans le Chapitre I, car il présente plusieurs avantages parmi lesquels la densification et l'uniformisation de la géométrie du combustible.

En mettant en contact étroit des particules de biomasse, ce procédé semble par ailleurs bien adapté pour mettre en œuvre de potentielles interactions entre différents types de biomasse lors des réactions qui se déroulent pendant la combustion. C'est pourquoi la forme de granulés a été choisie comme conditionnement de matière première pour les expérimentations menées dans cette thèse.

Toutefois, ce mode de prétraitement soumettant la biomasse à des contraintes mécaniques et thermiques, il est nécessaire de déterminer en premier lieu si le procédé de granulation lui-même pourrait avoir une influence sur la cinétique de dégradation thermique de la biomasse.

II.1. Introduction

II.1.1. Procédé de granulation

Les granulés de biomasse sont produits à l'aide de presses qui sont en général constituées de rouleaux de compression et d'une filière perforée de canaux cylindriques. La filière peut être annulaire ou plate, comme représenté à la Figure 13.

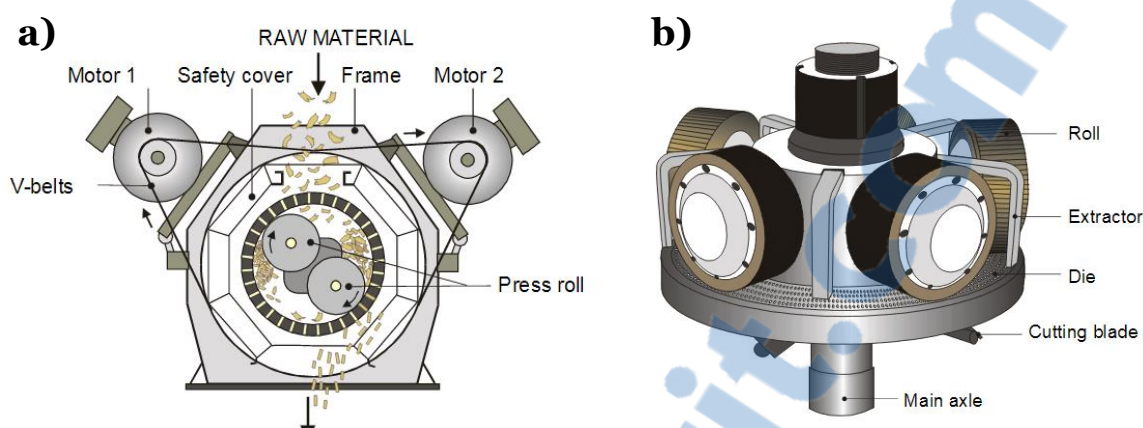


Figure 13. Représentation schématique des deux types de presses à granuler usuelles : a) à filière annulaire ; b) à filière plate. Extrait de [156]

Selon les installations, la filière ou les rouleaux peuvent être en rotation, et c'est ce mouvement de rotation qui force les particules de biomasse alimentées dans le granulateur à pénétrer à l'intérieur des canaux de la filière. Les rouleaux, positionnés à proximité immédiate de la filière, appliquent en effet une contrainte sur les particules, et la biomasse est alors pressée entre les rouleaux et la filière. Elle est ainsi introduite en force à l'intérieur des canaux perforés, par couches successives, selon le principe de l'extrusion (Figure 14).

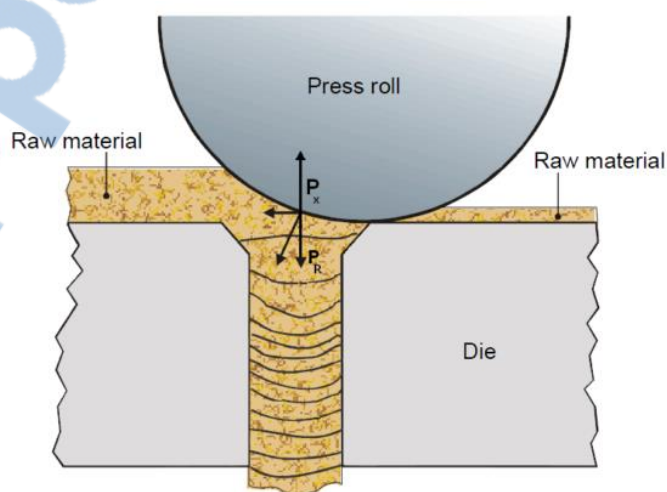


Figure 14. Formation de granulés par accumulation successive de couches de biomasse à l'intérieur de la filière. Extrait de [87], adapté de [156]

Les forces de friction entre les particules de biomasse et les parois (généralement en acier) du canal sont importantes, et entraînent un échauffement de la biomasse lors de son passage à travers la filière, ainsi qu'une contre-pression importante, qui s'oppose à la pression exercée par les rouleaux (respectivement notées P_x et P_R sur la Figure 14). Les forces de friction participent donc activement à la formation des granulés, et des études ont montré que le taux de compression (rapport entre longueur effective de la filière et diamètre des trous) est un paramètre important de l'augmentation de pression P_x à l'intérieur des canaux de la filière [85,86]. Plus P_x augmente, meilleure sera la cohésivité des granulés produits. Si P_x excède la pression pouvant être exercée par les rouleaux P_R (limitée par la puissance du moteur de la presse), la presse à granuler ne pourra cependant pas fonctionner.

II.1.2. Paramètres clés du procédé de granulation

Différents facteurs affectent les paramètres du procédé de granulation (consommation énergétique, augmentation de pression et température dans la filière, etc.) ainsi que les caractéristiques physiques du granulé (résistance à la compression, résistance à l'abrasion, densité, etc.). On peut citer [20,87] :

- **Humidité de la biomasse** : l'eau joue à la fois le rôle d'agent liant et de lubrifiant. Pour la biomasse forestière, une humidité comprise entre 5 et 10 %m (base humide) semble être optimale pour l'obtention de granulés de bonne durabilité. Cette gamme semble être en général légèrement plus élevée pour les herbacées agricoles, entre 10 et 20 %m (base humide). L'humidité joue aussi un rôle sur le procédé de granulation, Nielsen et al. [88] ayant par exemple montré qu'une augmentation de la teneur en eau pour des échantillons de pin (de 6 à 16%_m, base humide) et de frêne (de 6 à 14%_m, base humide) conduisait à une diminution de l'énergie requise pour la granulation de ces échantillons.

- **Température de la filière :** une amélioration des propriétés mécaniques des granulés avec une augmentation de la température a été constatée par Rhen et al. [89] pour de l'épicéa, Kaliyan et Morey [90] pour des tiges de maïs, Nielsen et al. [88] pour du pin et du hêtre, et Stelte et al. [91] pour de la paille de blé. Dans ces différents travaux, la gamme de température étudiée s'étend de 26 à 160°C. Il a été suggéré que la transition vitreuse de la lignine (pouvant survenir vers 65 - 75 °C pour la paille de blé par exemple) permettait d'améliorer les propriétés mécaniques des granulés. En se ramollissant, la lignine peut en effet s'écouler et lier entre elles des particules adjacentes [92–94]. Par ailleurs, une augmentation de température peut réduire les forces de friction à l'intérieur de la filière [86], et ainsi diminuer l'énergie requise par le procédé [88]. Dans le cas du bois, Stelte et al. [86] suggèrent que des extractibles ayant des propriétés lubrifiantes, telles que des huiles de résine (mélange d'acide gras, d'acides résiniques et de stérols), migrent à la surface du granulé sous l'effet de la température, réduisant ainsi les forces de frictions. La pression à l'intérieur de la filière est par conséquent diminuée par un tel phénomène. Les températures généralement atteintes dans les filières de granulation sont de l'ordre de 65 – 100 °C, mais des températures supérieures à 100 °C, jusqu'à 300 °C (à ne pas dépasser pour éviter la décomposition de la biomasse [95]), peuvent parfois être utilisées [20].
- **Distribution granulométrique :** les particules utilisées dans les procédés de granulation sont en général inférieures à 5 mm. Une large distribution granulométrique semble améliorer la qualité des granulés produits, même si une quantité trop importante de fines (< 0,5 mm) peut avoir un impact négatif sur les forces de frictions et la qualité du granulé. La quantité de fines ne doit donc pas excéder 10 à 20 %m selon Stelte et al. [87].

- **Pression** : une augmentation de la pression à l'intérieur de la filière entraîne une augmentation de la densité du granulé produit, ainsi qu'une amélioration de ses propriétés mécaniques. Il existe cependant un palier de pression, au-delà duquel l'énergie apportée au procédé est principalement dégagée sous forme de chaleur au lieu de participer à l'amélioration de la qualité du granulé [87]. La pression appliquée à la biomasse dans les presses à granuler industrielles est en général de l'ordre de 100 – 150 MPa. Dans la plupart des études disponibles dans la littérature, la pression est comprise entre 50 et 600 MPa [87].

II.1.3. Mécanismes de liaison

Quelques études ont été consacrées à l'étude des mécanismes de liaison entre particules de biomasse lors du procédé de granulation [86,93,96]. Les mécanismes analysés se basent sur des connaissances déjà acquises dans d'autres domaines, notamment dans la production de comprimés pharmaceutiques. Les principales forces de cohésion entre particules qui ont été identifiées dans des matériaux densifiés peuvent être catégorisées comme suit :

- Formation de ponts solides ;
- Forces d'attraction entre particules ;
- Entrelacement mécanique ;
- Adhésion et cohésion ;
- Tension superficielle.

Le procédé de densification peut être séparé en plusieurs phases, comme indiqué à la Figure 15. Dans un premier temps, l'augmentation de pression est progressive, les particules se réarrangeant afin d'occuper le moins d'espace possible, et l'air restant dans les pores et entre les particules étant évacué.

A partir d'un certain point, l'augmentation de pression rapproche fortement les particules entre elles et des forces de liaison faible (forces de van der Waals et forces électrostatiques) les relient alors.

Au-delà, plus aucun rapprochement ne peut se faire, et les particules sont alors pressées les unes contre les autres, subissant des déformations élastique et plastique, ainsi qu'un enchevêtrement fibreux.

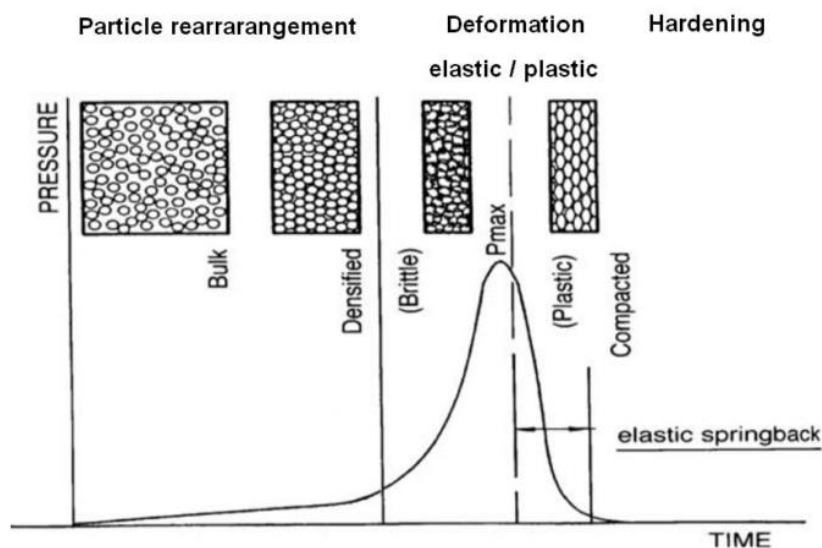


Figure 15. Courbe de compression de poudre, extrait de [87], adapté de Pietsch 2002 [157]. Plusieurs étapes peuvent être distinguées : réarrangement de particules, déformation plastique et élastique, et solidification.

Dans le cas de la biomasse, les conditions de pression et de températures appliquées peuvent engendrer une transition vitreuse de certains composés qui se comportent alors comme des « liants naturels » [93]. C'est le cas notamment pour la lignine et les hémicelluloses, qui participent à la création de ponts solides ; ces matériaux amorphes thermoplastiques peuvent en effet, dans la gamme de température de leur transition vitreuse (de 60 à 90 °C pour la lignine [97]), se ramollir et s'écouler plus facilement, ce qui favorise leur diffusion inter-moléculaire et l'enchevêtrement des chaînes de polymères. Une fois la biomasse refroidie, ces liens nouveaux sont consolidés.

II.2. Objectifs

Des avancées ont été réalisées dans la maîtrise du procédé de granulation et dans la compréhension des transformations physico-chimiques qu'il engendre dans le cas de la biomasse.

Les conséquences de ces transformations sur le comportement thermique des particules de biomasse, c'est-à-dire leur perte de masse en fonction d'un gradient de température, aussi appelée « réactivité intrinsèque » dans ce chapitre, ne sont cependant que peu traitées.

Étant donné que le comportement de la biomasse lors de sa conversion thermochimique dépend à la fois des propriétés chimiques et physiques du combustible [89,98–100], il est nécessaire de savoir dans quelle mesure les transformations que subit la biomasse pendant le processus de granulation affectent sa réactivité intrinsèque.

Seule une étude traitant en partie de cette question a pu être trouvée dans la littérature, réalisée par Biswas et al. [101]. Ce travail comprend une section dédiée à l'analyse thermogravimétrique (ATG) d'échantillons broyés de granulés produits dans des conditions différentes, et de la biomasse brute dont ils sont constitués (pin).

De ces tests en ATG, les auteurs concluent que la granulation n'a entraîné aucun changement chimique significatif dans la biomasse, bien que l'on observe quelques différences, non quantifiées, entre la réactivité des différents échantillons autour du pic maximal de perte de masse. Il est à préciser que les échantillons utilisés provenaient tous de la même biomasse et n'ont été comparés qu'entre eux, sans autre référence extérieure. Aucune information sur la précision ou la répétabilité des expériences d'analyse thermogravimétrique n'a par ailleurs été fournie. Une étude plus détaillée paraît donc nécessaire pour être en mesure de proposer des interprétations quant à la significativité de changements chimiques potentiels dans la biomasse liés au procédé de granulation.

Le but de l'étude menée dans ce chapitre est alors d'évaluer de façon quantitative si les transformations physicochimiques causées par la granulation modifient la réactivité intrinsèque de la biomasse. Pour cela, le comportement en pyrolyse d'échantillons broyés finement, de biomasse brute (pin) et de granulés produits à partir de cette biomasse de référence à différents taux de compression, a été étudié au moyen d'une analyse thermogravimétrique.

Les températures caractéristiques de décomposition thermique de la biomasse lors de la pyrolyse définies par Grønli et al. [102] ont été utilisées pour quantifier de tels changements potentiels de comportement.

Une fois la pyrolyse des échantillons achevée, la combustion du char résiduel a été effectuée.

Afin de valider la précision des comparaisons entre ces échantillons, la dégradation thermique de deux autres échantillons a également été étudiée. Un pin d'origine différente a alors été utilisé, ainsi que du frêne.

II.3. Matériels et méthodes

II.3.1. Échantillons utilisés

Deux types d'échantillons provenant du même pin ont été fournis par *RAGT Energie*, une entreprise française dédiée à la valorisation énergétique de biomasse et disposant d'équipements de granulation semi-industriels. Le premier type d'échantillon était du pin, simplement broyé avec une granulométrie inférieure à 2 mm (Pin A, P_A). Le second type d'échantillon était ce même Pin A, densifié à différents taux de compressions (Granulé de Pin A, GP_A) : 1, 2, 3 et 4 (voir Tableau 5).

Tableau 5

Conditions de production et densité des granulés de pins utilisés dans cette étude

Échantillon	Granulé de Pin A ₁	Granulé de Pin A ₂	Granulé de Pin A ₃	Granulé de Pin A ₄
Taux de compression (longueur/diamètre)	1	2	3	4
Température de la filière de granulation	66 – 72 °C	66 – 76 °C	75 – 88 °C	80 – 90 °C
Densité apparente (kg.m ⁻³)	831 ± 57	1191 ± 43	1232 ± 36	1321 ± 55

Deux échantillons supplémentaires ont été utilisés : du pin provenant d'une origine différente de celle du pin A (Pin B, P_B) et un bois de feuillu, le frêne (F). Ces échantillons ont servi de référence pour évaluer l'amplitude des changements dans la réactivité intrinsèque du Pin A suite au procédé de granulation.

L'humidité, ainsi que les analyses immédiates et élémentaires de ces quatre types de biomasse (le granulé de pin A₄ étant pris comme référence pour les granulés de pin) sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6

Composition chimique (humidité, analyse immédiate et élémentaire) des 4 types de biomasse utilisées pour cette étude

Échantillon	Humidité		Analyse immédiate			Analyse élémentaire			
	(%m)	(%m, bs)			(%m, bs sans cendres)				
		Cendres	MV	CF	C	H	N	O*	
Pin A (P _A)	10,1	0,2	80,6	19,2	50,9	7,2	0,2	41,7	
Granulé de pin A ₄ (GP _{A4})	6,7	0,4	79,8	19,8	50,7	6,9	0,2	42,3	
Pin B (P _B) [†]	9,7	0,4	86,7	12,9	51,3	6,0	0,1	42,3	
Frêne (F) [†]	8,5	1,7	82,1	16,2	49,2	5,6	0,2	43,3	

MV: matière volatile ; CF: carbone fixe ; bs : base sèche.

* par différence; †: de [103]

II.3.2. Préparation des échantillons

Avant d'effectuer les analyses thermogravimétriques, les quatre types de biomasse ont chacun été broyés afin d'homogénéiser la taille des particules utilisées pour les essais, et ainsi comparer des échantillons d'aspect physique similaire. Une taille de particule maximale de 200 µm a été choisie afin d'éviter les limitations liées au transfert de masse et de chaleur [104].

Ainsi 1 g de chaque type de biomasse a été broyé à l'aide d'un broyeur à bille Dangoumill 300 (Prolabo). Pour cela, l'échantillon de biomasse était placé dans l'appareil, et broyé pendant 1 min. Le broyeur à bille était ensuite ouvert, et la biomasse broyée était retirée et tamisée à travers un tamis de 200 μm . La fraction supérieure à 200 μm restante était ensuite ré-insérée dans le broyeur pour une minute supplémentaire. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que l'intégralité de l'échantillon de biomasse ait été réduite à une taille inférieure à 200 μm .

II.3.3. Procédure expérimentale

Le comportement en pyrolyse des combustibles sélectionnés a été étudié au moyen d'une analyse thermogravimétrique (ATG), grâce à un four de laboratoire équipé d'une balance précise à 0,1 mg (Figure 16).

Pour chaque expérimentation, 50 mg d'échantillon ($50,2 \pm 0,4$ mg) ont été introduits dans un creuset cylindrique de 4 mm de profondeur et 16 mm de diamètre, formant un lit d'environ 2 mm d'épaisseur. Cette masse a été choisie comme compromis entre deux contraintes :

- Étant donné la précision de la balance analytique, une masse suffisante d'échantillon était requise pour obtenir des profils de perte de masse précis ;
- La hauteur du lit devait être suffisamment faible pour que le temps de transfert de chaleur au sein du lit soit négligeable devant le temps de réaction.

La masse retenue diffère légèrement des masses couramment utilisées en analyse thermogravimétrique (5 – 10 mg), mais cela s'explique par la taille de l'appareillage utilisé dans cette étude, plus importante que les analyseurs thermogravimétriques commerciaux usuels. Le creuset utilisé ici a par exemple un volume de 800 μl alors que les analyseurs commerciaux ont en général des creusets de 50 – 150 μl .

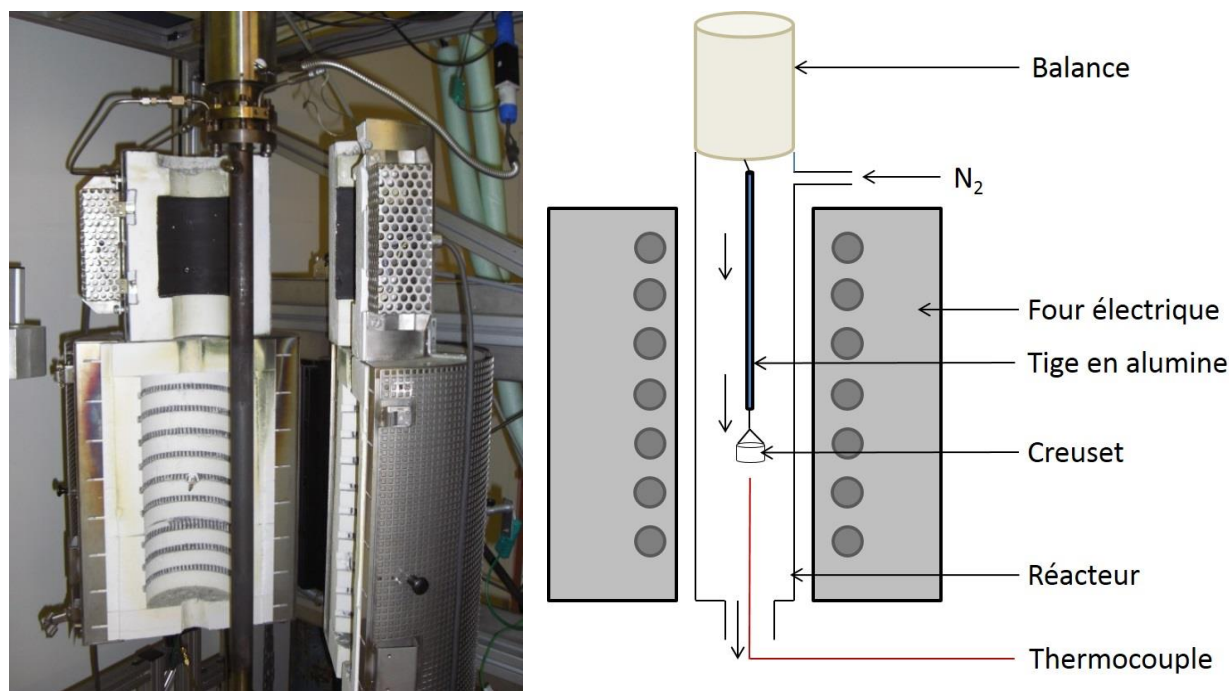


Figure 16. Photographie et représentation schématique de l'appareillage utilisé pour l'analyse thermogravimétrique.

Une fois introduit dans le réacteur, l'échantillon était d'abord chauffé sous atmosphère inerte (débit de N₂ : 100 Nml.min⁻¹) jusqu'à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹, puis maintenu à cette température pendant 30 min afin d'être séché jusqu'à ce que sa masse soit stable. Pour effectuer la pyrolyse de l'échantillon, une seconde phase de chauffe consistait ensuite à porter sa température à 850 °C, avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹, toujours sous la même atmosphère inerte (débit de N₂ : 100 Nml.min⁻¹). Le taux de chauffe de 5 °C.min⁻¹ a été choisi afin d'éviter au maximum les écarts de température au sein du lit dus aux limitations par transfert.

Après 10 min de palier à 850 °C sous atmosphère inerte, le débit d'azote était remplacé par un débit d'air 80% N₂/20% O₂ afin d'effectuer la combustion du char résiduel. Lors de cette dernière étape, la température était maintenue à 850 °C pendant 30 min. La Figure 17 résume les conditions opératoires utilisées.

Un logiciel dédié enregistrait la masse et la température de l'échantillon toutes les 5 secondes au cours de l'expérimentation, dont la durée totale était d'environ 3h45 (13 500 s).

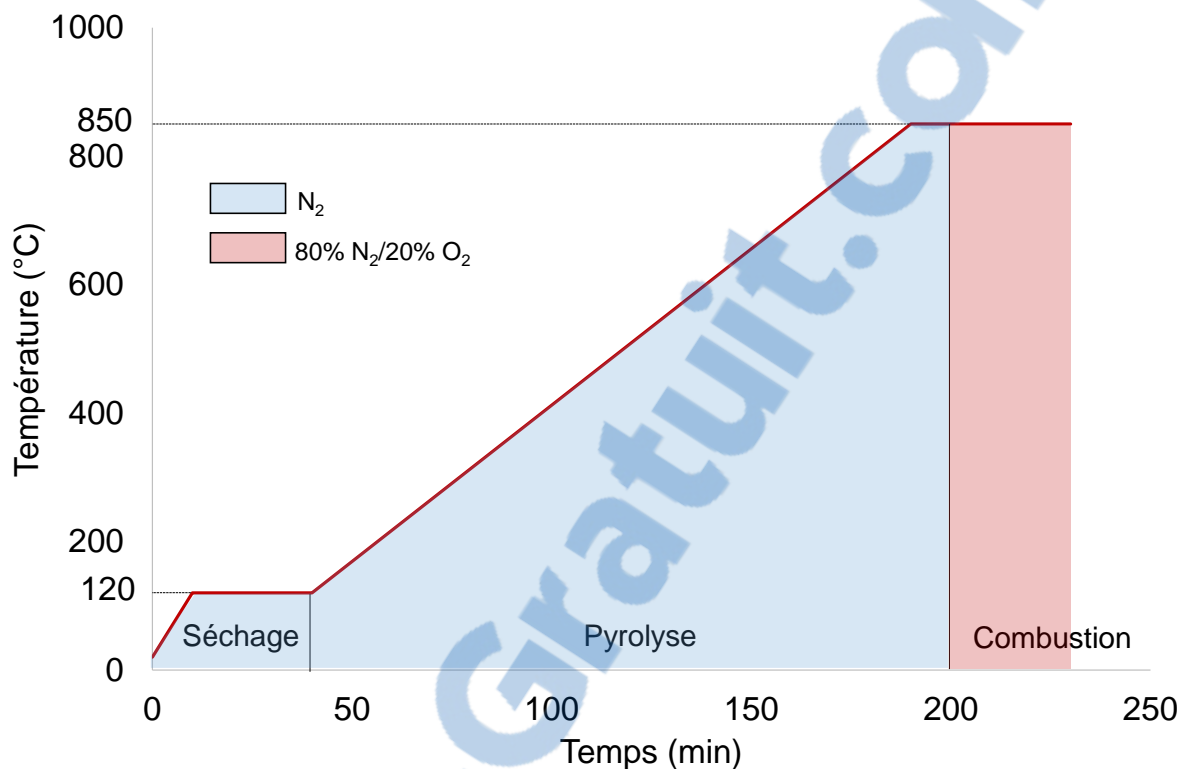


Figure 17. Conditions opératoires imposées lors des expérimentations.

Une première phase de l'étude sur l'influence du taux de compression a consisté à comparer entre eux les granulés de Pin A (GP_{A1} , GP_{A2} , GP_{A3} , GP_{A4}). Lors de cette phase, l'expérience a été conduite une fois pour chaque granulé.

Elle a ensuite été répétée 4 fois pour le Pin P_A , le granulé de Pin GP_{A4} , le Pin P_B et le Frêne F, afin de pouvoir quantifier la répétabilité des mesures et l'utiliser comme critère de différenciation entre les courbes de pertes de masse obtenues.

II.3.4. Traitement des données pendant la phase de pyrolyse

Pour chaque échantillon, le ratio massique Y_T et les dérivées premières et secondes de ce ratio par rapport au temps ont été calculés :

$$Y_T = \frac{m_T}{m_0} \quad (\%m, \text{bs}) \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{dY}{dt}\right)_T = \frac{Y_T - Y_{T-1}}{t_T - t_{T-1}} \quad (\%m.s^{-1}, \text{bs}) \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right)_T = \frac{\left(\frac{dY}{dt}\right)_T - \left(\frac{dY}{dt}\right)_{T-1}}{t_T - t_{T-1}} \quad (\%m.s^{-2}, \text{bs}) \quad (2.3)$$

avec m_0 la masse de l'échantillon sec obtenue une fois la phase de séchage terminée, et m_T la masse de l'échantillon lorsque la température T était atteinte, au temps t_T .

Étant donné l'incertitude sur la pesée et la variation de masse faible pour une élévation de température de 1 °C, les valeurs calculées grâce aux équations (2.2) et (2.3) ont dû être lissées. Une moyenne mobile centrée a alors été appliquée aux dérivées première et seconde calculées. Une gamme de 11 points a été choisie pour mettre en relief les résultats sans trop altérer l'information qu'ils contenaient.

$$\left(\frac{dY}{dt}\right)_{\text{moy}, T} = \frac{1}{11} \sum_{k=-5}^5 \left(\frac{dY}{dt}\right)_{T+k} \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right)_{\text{moy}, T} = \frac{1}{11} \sum_{k=-5}^5 \left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right)_{T+k} \quad (2.5)$$

Les profils de vitesse de perte de masse des échantillons ont alors été obtenus, en traçant l'opposé de la dérivé première de la fraction massique (équation (2.4)) en fonction de la température. Pour comparer plusieurs profils de vitesses de perte de masse, des températures caractéristiques de réaction introduites par Grønli et al. [102] ont été utilisées :

- $T_{\text{onset}(hc)}$, température associée au début de la décomposition des hémicelluloses ;
- T_{shoulder} , température correspondant au point d'inflexion dans la zone dominée par la décomposition des hémicelluloses ;

- T_{peak} , température à laquelle le taux de dévolatilisation maximal est constaté ;
- $T_{offset(c)}$, température associée au début de la zone dominée par la décomposition de la lignine.

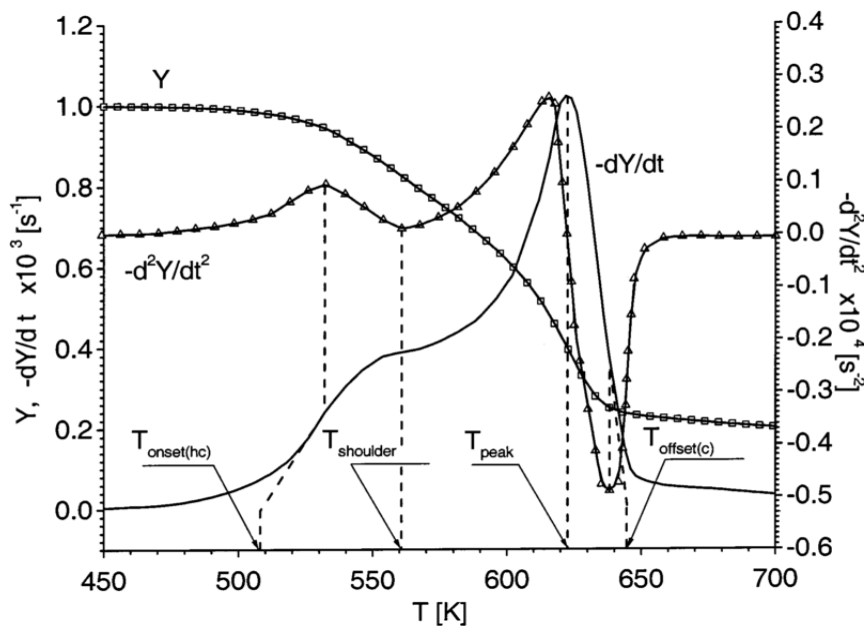


Figure 18. Représentation extraite de Grønli et al. [102] des températures caractéristiques utilisées dans cette étude.

Les températures caractéristiques, représentées à la Figure 18, ont été calculées à partir de valeurs spécifiques des dérivées première et seconde de la fraction massique restante, et sont décrites plus en détail dans les travaux de Grønli et al., Branca & Di Blasi, et Mészáros et al. [102,105,106]. Le taux de dévolatilisation maximal $-(dY/dt)_{T_{peak}}$ de chaque échantillon a également été pris en compte dans la comparaison des profils de perte de masse.

Comme mentionné à la section II.3.3, quatre expérimentations ont été conduites pour les échantillons P_A, GP_A, P_B et F. Un profil moyen de perte de masse a ensuite été calculé à partir de ces quatre répétitions pour chaque type de biomasse.

II.4. Résultats et discussion

Lors de la phase de combustion du char résiduel, aucune différence de réactivité n'a pu être observée entre les différents échantillons. À l'issue du séchage et de la pyrolyse, la masse de char résiduel est en effet faible (environ 10 mg) et la réaction de combustion se déroule rapidement (200 s). Les résultats obtenus sont donnés en Annexe A. Cette partie ne traitera alors que des différences de réactivité intrinsèque observées et quantifiées entre les différents échantillons pour la phase de pyrolyse.

II.4.1. Comparaison entre les granulés de pin

L'analyse thermogravimétrique a d'abord porté uniquement sur les granulés produits à des taux de compression différents. Les profils de perte de masse de ces quatre échantillons (GP_{A1} , GP_{A2} , GP_{A3} , GP_{A4}) sont représentés à la Figure 19.

Quelle que soit la température considérée, les quatre broyats de granulés de pins présentent des profils de perte de masse très similaires. Ces granulés ont été produits à des taux de compression différents (de 1 à 4), et présentent donc dans leur état d'origine des densités et des résistances mécaniques différentes. Cependant, leur comportement en pyrolyse ne semble pas affecté par les conditions opératoires utilisées lors du procédé de granulation, puisque les profils de perte de masse obtenus peuvent difficilement être différenciés.

Sur la base de ces résultats préliminaires, l'influence des *conditions de granulation* sur la réactivité intrinsèque du pin n'a pas été étudiée d'avantage. Pour mettre en évidence des changements potentiels de réactivité intrinsèque liés au procédé de granulation, les deux échantillons de pin A les plus différents ont été considérés dans la suite de cette étude : le pin brut P_A et le granulé produit avec le plus haut taux de compression, GP_{A4} .

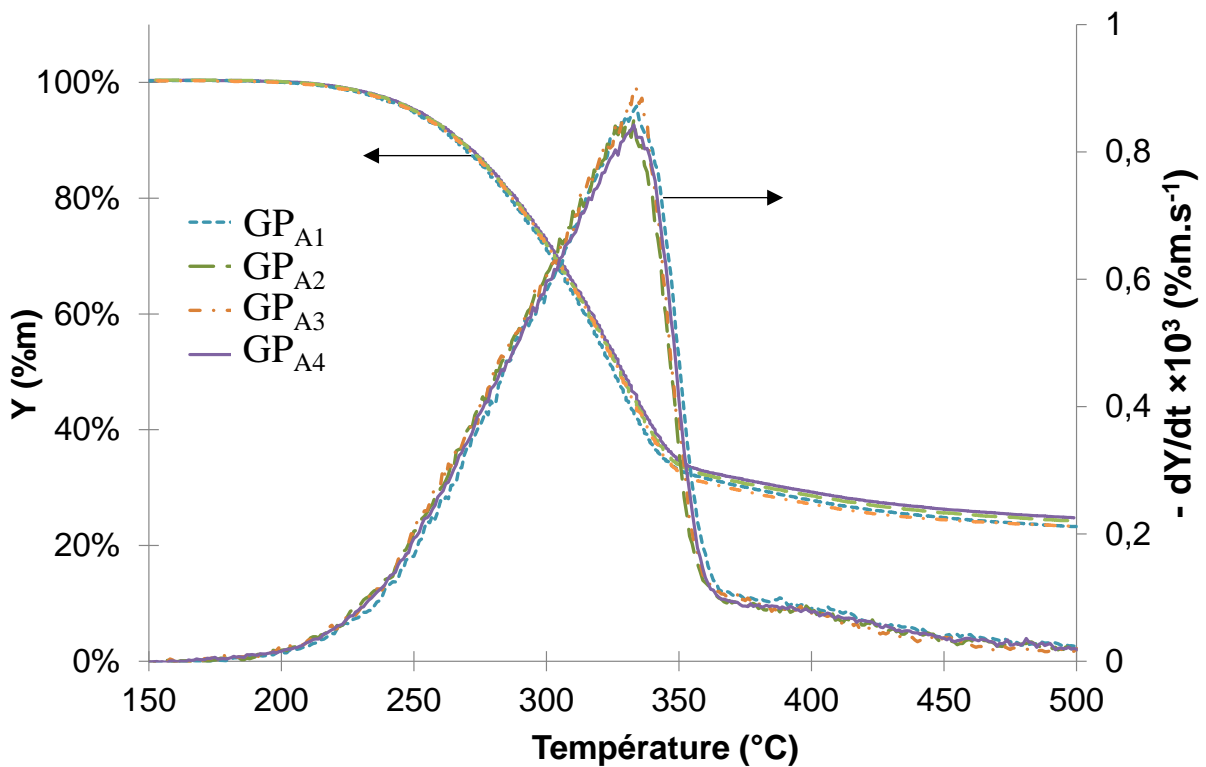


Figure 19. Profils de perte de masse obtenus pour les échantillons broyés de granulés de pin produits à différents taux de compression. Vitesse de chauffe : 5 °C.min⁻¹. Balayage d'azote : 100 Nml.min⁻¹.

II.4.2. Quantification de la répétabilité

Les profils de vitesse de perte de masse des échantillons de pin A (P_A et GP_{A4}), de pin B (P_B) et de frêne (F), ainsi que les dérivées secondes de la fraction massique en fonction de la température pour chacun de ces échantillons sont représentés à la Figure 20.

Pour chaque échantillon, l'expérimentation a été répétée quatre fois. Les températures caractéristiques obtenues à chaque expérimentation, ainsi que le taux de dévolatilisation maximal, sont regroupées dans le Tableau 7.

Tableau 7

Températures de réaction caractéristiques et taux de dévolatilisation maximaux obtenus pour les répétitions expérimentales conduites sur chacun des échantillons de biomasse

Échantillon	Essai	T _{onset(hc)} (°C)	T _{shoulder} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{offset(c)} (°C)	-(dY/dt) _{T_{peak}} .10 ³ (%m.s ⁻¹)
Pin A (P _A)	1	237	308	335	363	0,88
	2	234	307	334	362	0,85
	3	232	306	334	363	0,86
	4	230	303	334	362	0,87
Granulé de pin A ₄ (GP _{A4})	1	226	301	332	362	0,85
	2	224	299	333	361	0,84
	3	229	303	333	362	0,85
	4	230	303	333	363	0,85
Pin B (P _B)	1	240	309	339	364	0,97
	2	239	315	339	364	0,95
	3	235	312	339	365	0,95
	4	238	310	338	364	0,94
Frêne (F)	1	219	292	323	351	0,89
	2	222	288	327	353	0,89
	3	222	287	323	352	0,86
	4	223	291	326	355	0,87

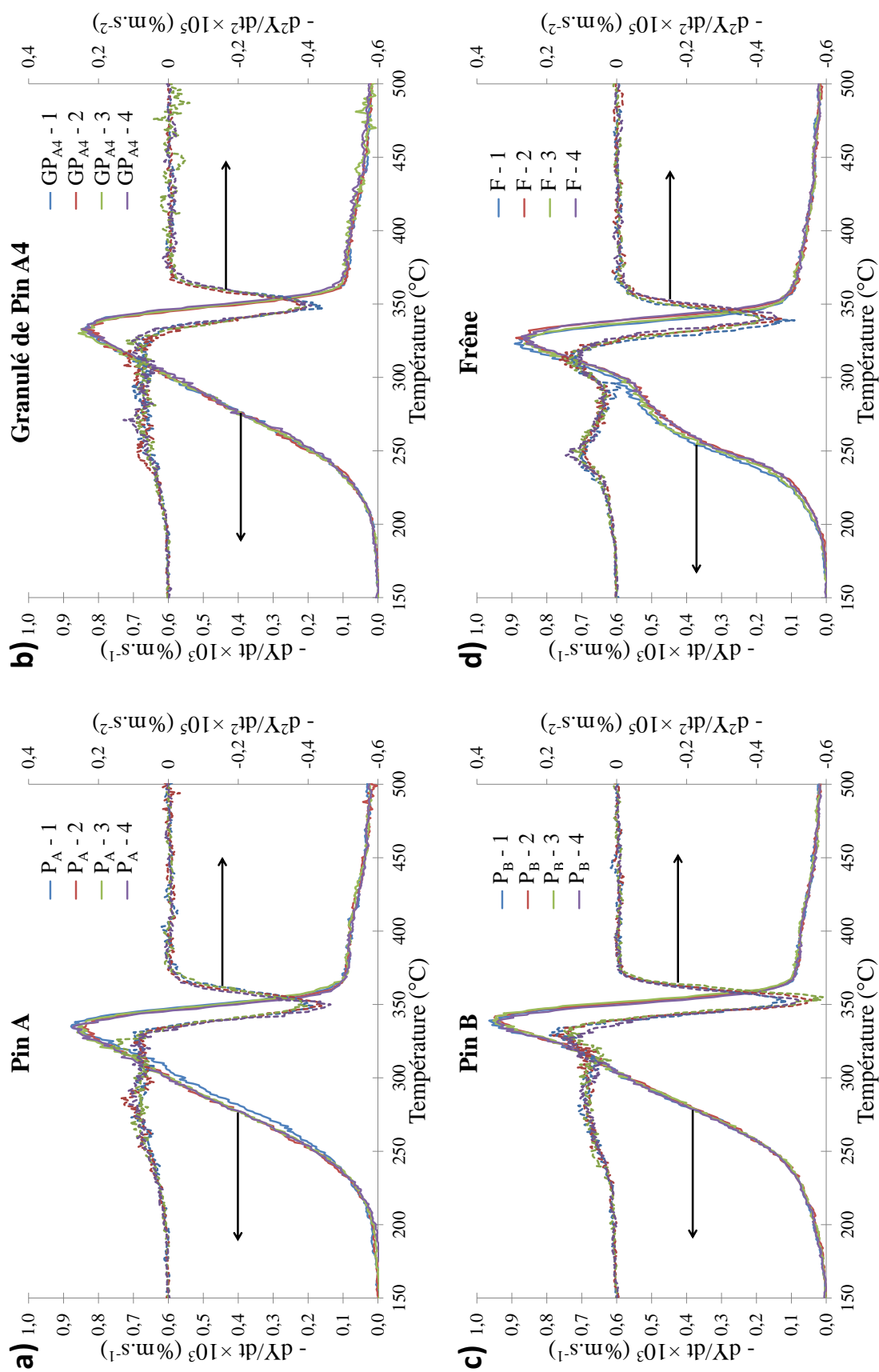


Figure 20. Profils de perte de masse et dérivées secondes obtenus pour les broyats de a) Pin A, b) Granulé de Pin A4, c) Pin B, d) Frêne. Vitesse de chauffe : 5 °C.min⁻¹. Débit d'azote : 100 NmL.min⁻¹.

Comme on peut le constater à la Figure 20, les résultats obtenus pour chaque type d'échantillon sont très répétables, les profils de perte de masse se recouvrant presque intégralement. Les courbes de dérivées seconde présentent également les mêmes tendances. Le bruit plus intense pour ces dernières provient de l'étape supplémentaire de calcul différentiel, qui amplifie l'erreur aléatoire de l'expérimentation. Même si sur la Figure 20 ce bruit semble raisonnable, il peut en pratique compliquer la détermination des températures caractéristiques de réaction listées dans le Tableau 7.

Le Tableau 8 présente les écarts-types σ obtenus sur les températures caractéristiques et le taux maximal de dévolatilisation, pour chaque échantillon de biomasse. La dernière ligne du Tableau 8 donne l'écart-type maximal σ_{\max} obtenu pour chacun de ces critères caractéristiques.

Comme présenté à la section II.3.4 et illustré sur la Figure 18, la détermination de $T_{\text{onset}(hc)}$ et T_{shoulder} est basée sur les variations de la dérivée seconde de la fraction massique restante, lors des premières étapes de dégradation thermique. Le manque de pics aigus dans les variations de cette dérivée seconde pour P_A , GP_A , et P_B (Figure 20) entre 250 et 300 °C explique alors les écarts dans les résultats trouvés pour $T_{\text{onset}(hc)}$ et T_{shoulder} pour ces échantillons (Tableau 8).

Tableau 8

Ecart-type sur les températures caractéristiques de réaction et le taux maximal de dévolatilisation, calculé pour chaque échantillon de biomasse après 4 expérimentations.

Échantillon	Écart-type				
	$\sigma (T_{\text{onset}(hc)})$ (°C)	$\sigma (T_{\text{shoulder}})$ (°C)	$\sigma (T_{\text{peak}})$ (°C)	$\sigma (T_{\text{offset}(c)})$ (°C)	$\sigma (-(\text{dY}/\text{dt})_{T_{\text{peak}}}\cdot 10^3)$ (%m.s ⁻¹)
Pin A	2,7	2,2	0,5	0,7	0,01
Granulé de Pin A ₄	2,9	1,9	0,5	0,7	0,01
Pin B	2,3	2,7	0,5	0,6	0,01
Frêne	1,7	2,4	2,1	1,5	0,01
Maximum : σ_{\max}	2,9	2,7	2,1	1,5	0,01

Néanmoins, on peut constater dans le Tableau 8 que pour chacun des critères utilisés pour caractériser la réactivité intrinsèque des échantillons, l'écart-type est assez faible par rapport aux valeurs mesurées. Il est en effet inférieur à 3 °C pour les températures caractéristiques, et égal à 0,01 %m.s⁻¹ pour le taux de dévolatilisation maximal à T_{peak}. En valeur relative, les écarts-types obtenus sont toujours inférieurs à 1,7 % quel que soit le critère ou l'échantillon considéré. Ces résultats confirment la bonne répétabilité des expérimentations. De plus, ils permettent d'obtenir pour chacun des critères choisis un écart-type maximal σ_{\max} , lié à l'expérimentation et son traitement numérique, qui permettra dans la suite d'évaluer s'il existe des différences significatives de réactivité intrinsèque entre les échantillons de biomasse utilisés.

II.4.3. Comparaison entre échantillons

A partir des quatre expérimentations menées pour chaque biomasse, les profils moyens de dégradations thermiques des échantillons ont pu être calculés, et sont représentés sur la Figure 21.

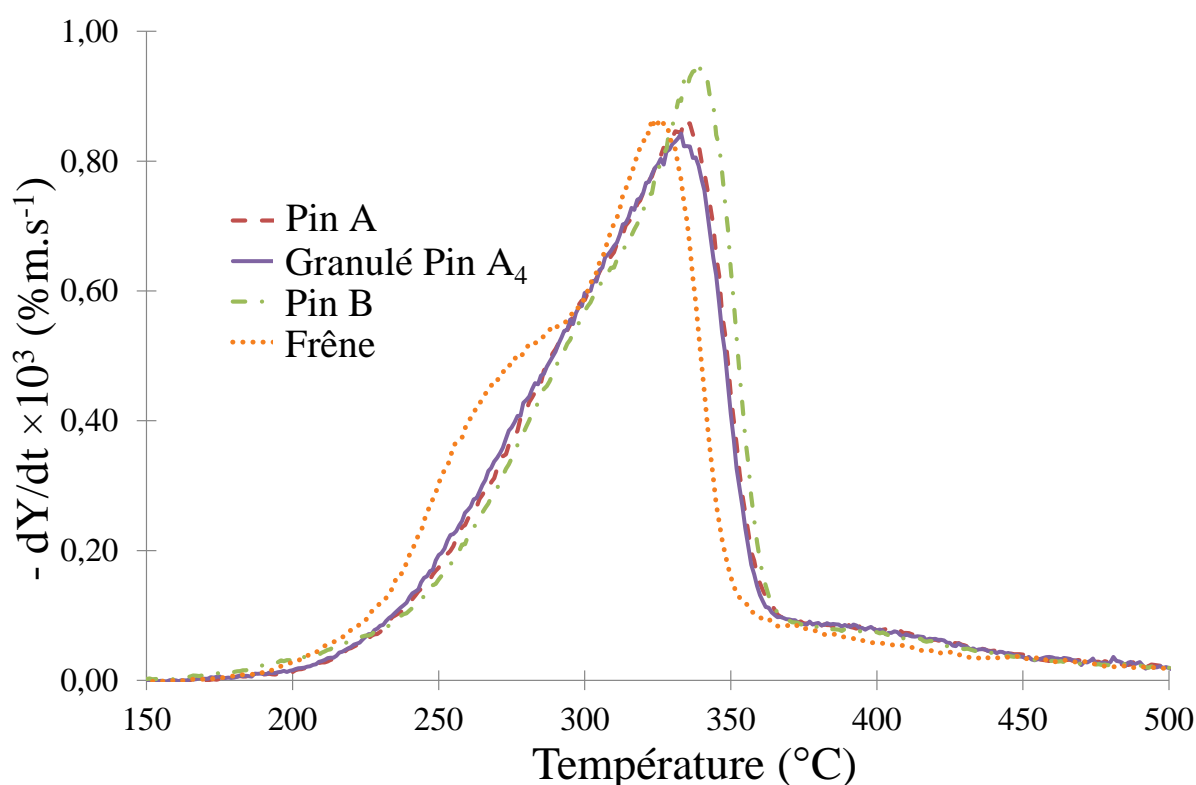


Figure 21. Comparaison des profils moyens (4 essais) de vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le Pin A brut, le Pin A granulé (taux de compression 4), le Pin B et le Frêne.

On peut observer une différence de réactivité intrinsèque claire entre les deux types de bois utilisés dans cette étude, comme illustré par les profils de dégradation thermique représentés à la Figure 21. Cette différence est clairement visible au niveau de l'épaule observé pour le frêne uniquement, dans la zone de dégradation des hémicelluloses, c'est-à-dire la première zone de dégradation thermique, autour de 300 °C.

Une telle différence de comportement dans cette zone pouvait être attendue [102,107]. En effet, les bois utilisés dans cette étude appartiennent à deux familles différentes : résineux pour les pins, feuillus pour le frêne. Or, la composition en hémicelluloses de ces deux familles n'est pas la même, et la dégradation thermique des hémicelluloses des résineux est connue pour se produire à des températures supérieures de 20 à 30 °C à celles des feuillus. Il y a ainsi un recouvrement plus important des zones de dégradation de la cellulose et des hémicelluloses chez les résineux, ce qui limite l'apparition de cet épaulement [102,107].

Une analyse plus approfondie des températures caractéristiques de dégradation et du taux maximal de dévolatilisation (voir Tableau 9) a été requise pour être en mesure de comparer la réactivité intrinsèque des échantillons de pin (P_A, GP_{A4} et P_B) entre eux. En effet, leurs profils de vitesse de perte de masse étaient assez similaires.

Tableau 9

Températures de réaction caractéristiques et taux maximal de dévolatilisation obtenus pour les échantillons de biomasse utilisés dans cette étude

Échantillon	T _{onset(hc)} (°C)	T _{shoulder} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{offset(c)} (°C)	-(dY/dt) _{Tpeak} .10 ³ (%m.s ⁻¹)
Pin A	234	305	334	362	0,86
Granulé de Pin A ₄	229	304	333	362	0,84
Pin B	238	310	339	364	0,95
Frêne	222	286	326	353	0,86
Écart 2σ_{max}	≤ 5,8	≤ 5,4	≤ 4,2	≤ 3,0	≤ 0,02

Pour chacun des critères d'analyse choisis ($T_{\text{onset(hc)}}$, T_{shoulder} , etc.), la différence entre deux échantillons a été considérée comme significative si elle excédait $2\sigma_{\text{max}}$, c'est-à-dire si elle était supérieure à deux fois l'écart-type maximal trouvé pour ce critère dans le Tableau 8.

Le Tableau 9 confirme numériquement ce qui était suggéré à la Figure 21 : la réactivité intrinsèque du frêne diffère significativement de la réactivité intrinsèque des trois autres échantillons. En effet, toutes les températures caractéristiques du frêne sont significativement différentes de celles des pins. Seul son taux maximal de dévolatilisation ($0,86 \cdot 10^{-3} \% \text{m.s}^{-1}$) est similaire à ceux du P_A et du GP_{A4} , mais il a dans tous les cas lieu à une température de pic différente de ces derniers.

Quel que soit le critère considéré, la différence entre les échantillons P_A et GP_{A4} est inférieure à l'écart $2\sigma_{\text{max}}$, et donc non significative. La réactivité intrinsèque du Pin P_A et de sa forme granulée GP_{A4} peuvent alors être considérée comme identique, en prenant en compte la marge d'erreur liée à l'expérimentation.

En revanche la réactivité intrinsèque des échantillons P_A et GP_{A4} d'une part, et du Pin B d'autre part, peut être différenciée dans la région du pic maximal de dévolatilisation, principalement lié à la décomposition de la cellulose. Comme indiqué dans le Tableau 9, le taux de dévolatilisation maximal $-(dY/dt)_{T_{\text{peak}}}$ était de $0,95 \cdot 10^{-3} \% \text{m.s}^{-1}$ pour P_B alors qu'il n'était que de $0,86 \cdot 10^{-3} \% \text{m.s}^{-1}$ et $0,84 \cdot 10^{-3} \% \text{m.s}^{-1}$ pour P_A et GP_{A4} respectivement ($2\sigma_{\text{max}}(-(dY/dt)_{T_{\text{peak}}}) \cdot 10^3 = 0,02 \% \text{m.s}^{-1}$). Le taux de dévolatilisation maximal est donc un critère différenciant significativement la réactivité intrinsèque du Pin B de celles du Pin A et de sa forme granulée. La température à laquelle a lieu ce pic permet le même constat, avec une valeur de 334°C pour P_A et 333°C pour GP_{A4} , quand elle est de 339°C pour P_B ($2\sigma_{\text{max}}(T_{\text{peak}}) = 4,2^\circ\text{C}$).

Ainsi, la réactivité intrinsèque du Pin B a pu être différenciée de la réactivité intrinsèque du Pin A et du Granulé de Pin A4, et cette expérience a donc été à même de distinguer la réactivité intrinsèque de deux pins d'origine différente. Par contre, aucune différence significative de réactivité entre le Pin A et sa forme granulée n'a été observée.

II.5. Conclusions

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que le procédé de granulation n'affectait pas de manière significative la réactivité intrinsèque du pin. Aucune différence entre les profils de dégradation thermique des différents granulés de pin, ou avec celui du pin non granulé, n'a en effet pu être observée suite aux analyses thermogravimétriques en atmosphère inerte menées dans cette étude. Biswas et al. [101] avaient obtenu des conclusions similaires, bien que non quantifiées, via l'ATG d'échantillons de pin brut et granulé. Cette étude s'est attachée à s'assurer de la validité d'une telle comparaison de réactivité, en utilisant des points de comparaison quantifiables, et des échantillons comparatifs supplémentaires. Il a ainsi été possible de différencier la réactivité intrinsèque de deux pins différents, sans pouvoir différencier la réactivité du pin avant/après le procédé de granulation.

Ces résultats tendent à montrer que lorsque des auteurs comparent le comportement thermique de biomasse sous différentes formes physiques [101,108] (granulés produits sous différentes conditions, granulés/biomasse broyée), la différence de réactivité qu'ils observent provient alors majoritairement, si ce n'est totalement, de la différence de propriétés physiques (densité, porosité, ...) entre les échantillons, puisque d'après nos résultats, aucun changement de réactivité intrinsèque n'a pu être observé, ici pour le pin.

Par ailleurs, les résultats obtenus grâce à cette étude permettent d'envisager l'élaboration d'un procédé de granulation au laboratoire, sans crainte d'obtenir des granulés qui se comportent de façon atypique par rapport à des granulés industriels. Un équipement de laboratoire permettant l'élaboration de granulés, de principe légèrement différent des presses à granuler industrielles, a ainsi été conçu. Cet équipement est présenté au chapitre III.

3

Sélection de combustibles et mise en place d'expérimentations

Tuco [à Blondin] : Attache bien la corde à la poutre [...]

Tuco : [to the Man With No Name]: Now, make sure the rope is tight!

Eli Wallach, *Le Bon, la Brute et le Truand* (1966), écrit par Luciano Vincenzoni,
Sergio Leone

Chapitre III. Sélection de combustibles et mise en place d'expérimentations

Ce chapitre présente l'ensemble des démarches suivies et des méthodes mises en place au cours de la thèse dans l'optique de réaliser des expériences de combustion au laboratoire sur des mélanges de différents types de biomasse résiduelle.

Il a tout d'abord été nécessaire de sélectionner parmi la grande variété d'espèces de biomasse végétale disponible celles qui correspondent au positionnement adopté : résidus de biomasse, pouvant causer des problèmes lors de la combustion. La première section de ce chapitre présente donc la démarche de sélection des résidus de biomasse retenus, essentiellement sur la base de leur composition chimique.

La forme de granulé ayant été adoptée pour le conditionnement des échantillons, la deuxième section de ce chapitre est consacrée à la description du procédé d'élaboration de granulés développé au laboratoire. Ce procédé de granulation, se basant sur des dispositifs existant dans la littérature, a permis d'obtenir un conditionnement homogène des échantillons utilisés lors des expériences de combustion. Dans le cas des mélanges de biomasse, il a par ailleurs permis la production d'échantillons de composition maîtrisée où la forme de granulé permettait la mise en contact étroit de particules de compositions différentes.

La troisième section de ce chapitre présente les différents éléments du dispositif expérimental utilisé pour assurer la combustion de biomasse ou de mélange de biomasses dans des conditions opératoires contrôlées et répétables, avec un suivi en continu des émissions gazeuses.

La quatrième et dernière section décrit les différents équipements et protocoles qui ont été utilisés pour déterminer la quantité de potassium volatilisé durant la combustion de biomasse. Cette quantification a été réalisée indirectement en dosant le potassium restant dans les cendres après combustion. Les trois étapes principales qui constituent cette expérimentation sont présentées : la combustion, la minéralisation des cendres, et leur analyse chimique par spectroscopie.

III.1. Sélection de biomasse

III.1.1. Éléments chimiques d'importance

Suite à l'étude bibliographique menée au Chapitre I, plusieurs composés chimiques ont été identifiés comme jouant un rôle majeur dans les problèmes techniques et environnementaux causés par la combustion de biomasse. Le Tableau 10 résume les effets aggravants ou au contraire potentiellement bénéfiques de ces composés chimiques pour chacun des problèmes liés à la combustion de biomasse.

Tableau 10

Liste des éléments chimiques contenus dans la biomasse identifiés comme pouvant jouer un rôle dans les problèmes posés lors de sa combustion

	Aggravant	Bénéfique
NO_x	N, Ca	Ca, K, Mg, Fe
Encrassement	K, Na, Cl, S, Si-K, Si-Na, Si-K-Mg, Si-K-Ca	S, Si-Al, Si, Si-Ca, Si-Mg, Si-Ca-Mg
Mâchefers	K, Na, Si, S, P	Ca, Mg
Corrosion	Cl, K, Na, S	S, Si-Al
SO_x	S	Ca

Malgré les différents enjeux, un nombre restreint d'éléments chimiques contenus dans la biomasse est donc associé aux obstacles que pose la combustion de biomasse (Tableau 10). Parmi ceux-ci, l'aluminium et le magnésium sont en général présents en faible quantité dans la biomasse : moins de 15,1 %m et 16,2 %m dans les cendres respectivement, selon une étude menée par Vassilev et al [14] compilant les analyses de cendres de 78 types de biomasse différents.

Pour pouvoir élaborer des mélanges de biomasse qui puissent faire varier de façon importante la quantité en éléments inorganiques reliés aux problèmes de combustion, des résidus de biomasse présentant chacun une teneur élevée pour l'un des éléments suivants ont été sélectionnés :

- Azote (N) ;
- Potassium (K) ;
- Chlore (Cl)
- Silice (Si) ;
- Soufre (S) ;
- Calcium (Ca).

III.1.2. Revue de données

La base de données « Phyllis 2 », mise en place par ECN (Energy research Centre of the Netherlands) [109], regroupe les analyses chimiques de nombreux types de biomasse et déchets. Ces compositions sont issues de publications scientifiques, ou de données propres à ECN. Une classification par type de biomasse est proposée, et il a donc été possible de chercher, parmi les résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires, des types de biomasse qui présentent des teneurs particulièrement élevées en l'un des composés listés ci-dessus. Les compositions des échantillons appartenant aux rubriques « husk/shell/pit », « straw », « bark », et à certaines sous-rubriques* de « organic residues » et « other » ont alors été prises en compte.

Une première liste de résidus de biomasse potentiels a ainsi pu être dressée pour chaque élément, et des recherches complémentaires dans Phyllis 2, dans la littérature, ainsi que la prise en compte de contraintes secondaires telles que la disponibilité des résidus, ont ensuite permis d'affiner la sélection.

III.1.2.a. Azote

Le Tableau 11 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en azote.

L'utilisation de tourteau de soja et de tourteau de colza a été exclue, puisqu'une forte demande pour l'alimentation animale existe en ce qui concerne ces deux ressources. Or, dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à valoriser en combustible de la biomasse qui n'ait pas ou peu d'autre utilisation actuellement.

La paille de colza présente une teneur élevée en azote, mais d'autres références trouvées dans la littérature (0,46 % pour Tortosa Masia et al. [18], 0,8 % pour Obernberger et al. [36]) semblent indiquer que la teneur élevée relevée ici dans Phyllis 2 pourrait être spécifique à l'échantillon de paille de colza analysé. Il en est de même pour les coques de tournesol (6 autres échantillons de teneur en N inférieure à 1% disponibles sur Phyllis 2, et un échantillon à 1,4%).

À l'inverse, plusieurs occurrences d'échantillons de grignon d'olive avec une concentration relativement élevée en azote sont disponibles dans Phyllis 2 (6 références comprises entre 1,35 %m et 2 %m dans la base de données), de même que dans la littérature (1,6 %m pour Demirbas [31], 4,48 %m pour Celma et al. [110]). Cette biomasse, résidu issu de la trituration des olives pour la production d'huile, constituée du noyau, de pulpe et de peau, a donc été retenue pour la suite de la thèse.

Tableau 11

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en azote élevées, extrait de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en azote (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Tourteau de soja	6,64	[111]
Coques de tournesol	5,98	Sunflower pellets (#2747)
Paille de colza	5,05	Rape (#410)
Tourteau de colza	4,9	Rapeseed cake (#3486)
Grignon d'olive	3,82	Olive husk, exhausted (#2296)

III.1.2.b. Potassium

Le Tableau 12 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en potassium.

Parmi celles-ci apparaît le grignon d'olive, déjà sélectionné pour sa teneur élevée attendue en azote. D'autres références [112,113] confirment d'ailleurs que cette biomasse pourrait présenter des teneurs élevées en potassium.

La deuxième biomasse qui ressort de la base de données Phyllis 2 est un échantillon de rafles de raisin. Les rafles de raisin sont l'un des éléments contenus dans le marc de raisin, avec les pépins et les pellicules du fruit.

Les marcs de raisins, résidu solide de la production de vin, sont utilisés en distillerie entre autres pour la production d'éthanol ou de tanins. Les marcs ainsi désalcoolisés et déshydratés peuvent ensuite être valorisés par compostage ou énergétiquement. Si le compost de marc de raisin présente un faible intérêt fertilisant en azote et phosphore du fait d'une dégradation lente, il est cependant connu pour être une source très intéressante de potassium dans le sol [114]. Cette teneur importante en potassium du marc de raisin est retrouvée dans d'autres publications où il est utilisé comme combustible (Lapuerta et al. [115] : 2,28 %m ; Miranda et al. [77] : 1,72 %m).

Tableau 12

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en potassium élevées, extrait de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en potassium (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Grignon d'olive	3,42	[116]
Rafles de raisin	3,35	Grape vines (#3285)
Coque de cacao	2,70	Cacao (#884)
Paille de blé	2,29	Wheat straw waste (#2039)
Paille d'orge	1,22	Barley (#946)

En Languedoc-Roussillon, le gisement brut de marc de raisin est estimé entre 276 000 et 324 000 tonnes/an [117], et son intérêt limité pour le compostage en fait une ressource dont la valorisation énergétique est envisageable. Le marc de raisin a donc été retenu pour sa teneur élevée attendue en potassium.

III.1.2.c. Chlore

Le Tableau 13 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en chlore.

La paille de blé semble être une biomasse pouvant présenter une teneur importante en chlore comparativement aux autres types de biomasse. Selon les références, cette teneur varie toutefois beaucoup d'un échantillon à l'autre, ce qui peut être lié au mode de culture et au type de blé. Sur 42 références de la base de données Phyllis 2, 3 présentent une teneur en chlore comprise entre 1 et 2,2 %m, 36 une teneur en chlore entre 0,1 et 1%_m, et 3 une teneur en chlore inférieure à 0,1%_m. Dans la littérature, des valeurs à 1,5 %_m [31], 0,61 %_m [14], 0,42 %_m [118], 0,25 %_m [32] ou encore 0,24 %_m [119] peuvent être trouvées. Par ailleurs, la quantité disponible en fait une ressource intéressante pour une valorisation énergétique. En effet [120] :

- le blé tendre est la céréale la plus cultivée en France ;
- le volume de paille est estimé entre 6 et 10 tonnes de matière sèche par hectare selon l'espèce ;
- il est considéré que 55 % des pailles sont récoltables, et que le retour au sol minimum permettant le maintien du potentiel agronomique est de 50 % de ce volume récoltable.

En région Languedoc-Roussillon, environ 4 000 t de pailles de blé seraient ainsi disponibles chaque année en prenant en compte ces contraintes [117].

Ainsi, malgré la variabilité constatée sur sa teneur en chlore selon différentes sources, la paille de blé a tout de même été sélectionnée pour ce critère.

Tableau 13

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en chlore élevées, extrait de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en chlore (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Paille de blé	2,02	[121]
Paille d'avoine	1,50	Oat straw (#535)
Paille d'orge	0,98	Barley (#433)
Tige de tournesol	0,9	Sunflower (#553)

III.1.2.d. Silice

Le Tableau 14 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en silice.

D'après les résultats compilés, les pailles de céréales semblent contenir des quantités importantes de silice. Le riz se détache cependant clairement des autres céréales, avec une composition en silice dans ses pailles plus de trois fois supérieure aux autres céréales.

La mobilisation de la paille de riz est actuellement faible, les filières de récolte et de stockage suite à la moisson n'étant pas suffisamment mises en place, pour des raisons logistiques et économiques (peu de débouchés) [117]. Malheureusement, les pailles de riz finissent souvent brûlées sur place (dans 80 % des cas en région Languedoc-Roussillon [117], et dans de nombreux cas dans les pays producteurs d'Asie). Les balles de riz sont au contraire disponibles au niveau des usines de transformations du riz. La balle de riz, enveloppe renfermant le grain de riz dont elle est séparée après récolte, présente également une quantité importante de silice (Tableau 14). C'est cette ressource qui a été sélectionnée dans le cadre de la thèse. Elles étaient auparavant remises au sol, mais n'ont que peu d'intérêt agronomique vu leur composition en inorganiques dominée par la silice (~ 90 %m dans les cendres), et sont désormais stockées pour être vendues pour différents débouchés, dont la valorisation énergétique.

Tableau 14

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en silice élevées ; calculs à partir de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en silice (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Balle de riz	8,64	[33]
Paille de riz	8,47	[122]
Paille de blé	2,27	Wheat straw (#460)
Paille d'orge	1,35	Barley (#434)
Paille de seigle	1,26	Rye straw (#548)

III.1.2.e. Soufre

Le Tableau 15 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en soufre.

Les teneurs relevées n'excèdent pas 1 %m, mais la teneur en soufre de ces différents résidus est tout de même atypique, le soufre étant présent en faible quantité dans la biomasse. Sur 290 échantillons étudiés dans la base de données, 276 présentent en effet une teneur en soufre inférieure à 0,5 %m.

L'échantillon de tige de cotonnier qui présente dans le Tableau 15 une teneur en soufre de 0,95 %m semble être une exception. D'autres valeurs plus basses peuvent être trouvées dans la base de données Phyllis 2 (0,22 %m et 0,2 %m par exemple) et dans une publication de Wu et al. (0,02%*m*) [123]. Il en est de même pour la coque de coco : d'autres échantillons disponibles dans Phyllis 2 (0,02 %m, 0,06 %m, 0,10 %m) comme dans la littérature (0,1 %m [19]) présentent des teneurs bien plus faibles.

L'utilisation de tourteau de colza est exclue, comme précédemment pour la sélection sur l'azote, du fait de la forte demande existant sur cette ressource pour l'alimentation animale. L'utilisation de coques de noisettes, qui représentent une ressource mineure en termes de quantité, est également écartée.

La paille de colza semble présenter une teneur assez importante en soufre, et a donc été retenue dans la sélection de combustibles. D'autres occurrences de la base de données Phyllis 2 ont en effet été trouvées avec des teneurs relativement élevées par rapport aux autres types de biomasse (0,22 %m, 0,33 %m, 0,42 %m, 0,71 %m).

Tableau 15

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en soufre élevées ; extraits de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en soufre (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Tige de cotonnier	0,95	Cotton stalks (#381)
Tourteau de colza	0,93	Rape seed extraction material (#1442)
Coque de noisette	0,86	Hazelnut shell (#1695)
Coque de coco	0,80	[124]
Paille de colza	0,77	Rape (#410)

III.1.2.f. Calcium

Le Tableau 16 regroupe plusieurs types de biomasse résiduelle, qui sont dans la base de données Phyllis 2 parmi celles ayant les plus hautes teneurs en calcium.

Les teneurs en calcium des boues de pâte à papier ainsi que du fumier de poulet semblent être très intéressantes, mais l'utilisation de ces deux types de résidus a été exclue, ces ressources pouvant poser d'autres problèmes dont nous avons voulu nous affranchir dans le cadre de cette thèse (teneur en métaux lourds pour les boues de pâte à papier, risques bactériologiques pour le fumier de poulet).

Plusieurs teneurs élevées en calcium ont toutefois été constatées pour les écorces de bois, dans Phyllis 2 comme dans la littérature [14]. Le calcium représente en effet généralement pour ces échantillons plus de 40 % des éléments inorganiques contenus dans les cendres. Ce type de résidu a alors été choisi pour sa teneur élevée en calcium dans les cendres.

En Languedoc-Roussillon, notamment dans les massifs de Basses-Cévennes, l'exploitation du pin, introduit au début du XX^{ème} siècle, constitue une source d'approvisionnement intéressante en écorces [125]. Plus largement en France, 60 % de la récolte de bois commercialisée en 2012 (en m³) était constituée de résineux [126]. L'écorce de pin a alors été retenue pour la suite de cette thèse.

Tableau 16

Résidus de cultures agricoles ou de procédés agro-alimentaires présentant des teneurs en calcium élevées ; extraits de la base de données Phyllis 2

Biomasse	Teneur en calcium (%m, base sèche)	Source ou référence dans Phyllis 2
Boues de pâte à papier	14,90	Paper sludge (#1770)
Fumier de poulet	9,40	Chicken manure (#966)
Écorce de chêne	5,2	Bark, oak, northern white (#21)
Écorce de hêtre	3,4	Bark, American beech (#5)

III.1.3. Types de résidus de biomasse utilisés

Sur la base de l'étude menée dans la section précédente (III.1.2), le Tableau 17 liste les résidus de biomasse choisis, l'élément chimique pour lequel ils ont été initialement retenus, ainsi que l'origine de leur approvisionnement. La composition réelle de ces échantillons est présentée et discutée dans la suite de cette section.

Tableau 17

Biomasses résiduelles sélectionnées et approvisionnées dans le cadre de cette thèse

Biomasse	Teneur élevée attendue en :	Fournisseur
Grignon d'olive (peaux, résidus de pulpe et noyaux)	N	RAGT Énergie
Marc de raisin (pellicules, pépins, et rafles)	K	RAGT Énergie
Paille de blé	Cl	Arvalis
Balle de riz	Si	Silos Madar (Gard)
Paille de colza	S	Sofiproteol
Ecorce de pin Laricio	Ca	Scierie Jallès (Gard)

Les échantillons de biomasse récupérés ont été analysés par un laboratoire spécialisé dans les analyses chimiques de biocombustibles (SOCOR), afin de déterminer leur composition chimique en éléments inorganiques majeurs, incluant les éléments chimiques qui nous intéressent particulièrement ici (K, Cl, Si, S, Ca). Les analyses ont été menées sur la biomasse brute d'une part, suite à la décomposition du combustible par digestion acide dans un flacon fermé (Tableau 18), et sur des cendres préparées à 550 °C d'autre part (Tableau 19), selon la norme EN 15290 (dosages des éléments majeurs dans les biocombustibles solides).

L'analyse immédiate de ces échantillons, ainsi que la détermination de leur composition en C/H/N, ont par ailleurs été effectuées au CIRAD et sont également disponibles dans le Tableau 18.

La Figure 22 présente spécifiquement les teneurs en N, K, Cl, Si, S et Ca de nos échantillons, dosées sur produit brut. Toutes les fractions massiques indiquées dans la suite de cette section sont données sur base sèche.

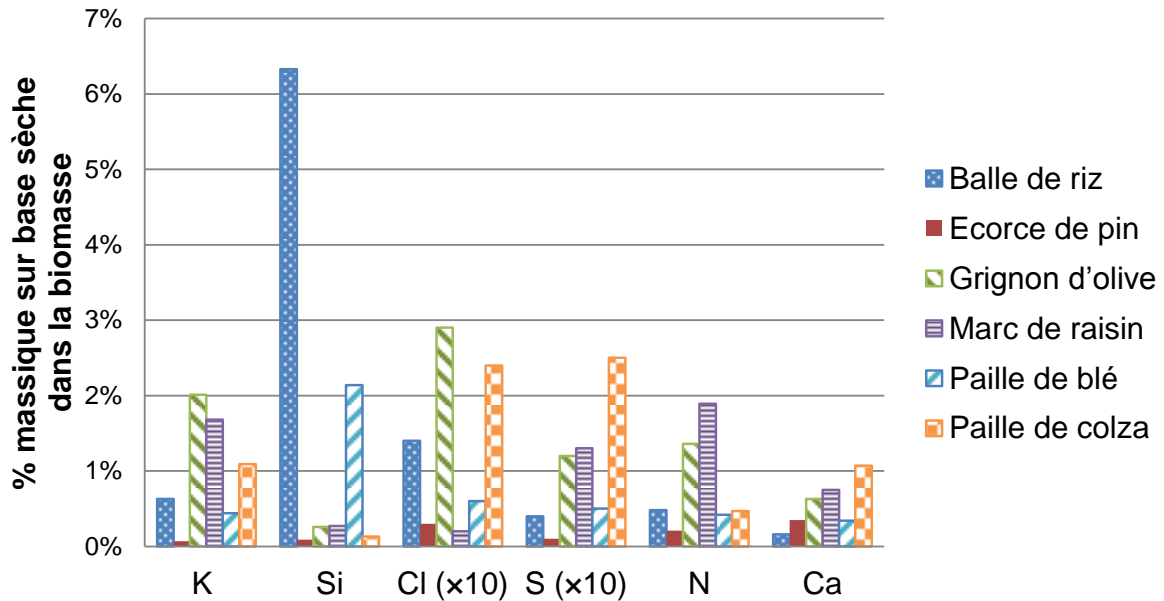


Figure 22. Teneurs mesurées en éléments chimiques d'intérêt pour les échantillons de biomasse sélectionnés.

Le grignon d'olive et le marc de raisin, sélectionnés respectivement pour leur teneur attendue élevée en N et K, présentent pour nos échantillons tous les deux des concentrations importantes en ces deux éléments ($> 1,3$ %m pour l'azote, $> 1,6$ %m pour le potassium), comparativement aux autres échantillons ($< 0,5$ %m pour l'azote, $< 0,7$ %m pour le potassium). On notera que le résultat est inversé par rapport à ce qui était attendu, puisque l'échantillon ayant la plus haute teneur en N est le marc de raisin, et celui ayant la plus haute teneur en K est le grignon d'olive. Une concentration assez importante de potassium est également trouvée pour la paille de colza (1,09 %m).

En ce qui concerne le chlore, la paille de blé avait été retenue comme pouvant présenter une teneur importante en cet élément. Les analyses de nos échantillons indiquent cependant que ce sont le grignon d'olive (0,29 %m), la paille de colza (0,24 %m) et la balle de riz (0,14 %m) qui présentent des teneurs élevées en Cl comparativement aux autres types de biomasse. Ces valeurs restent toutefois limitées par rapport à de plus hautes teneurs en chlore relevées dans la littérature (Tableau 13).

La balle de riz présente comme attendu une concentration en Si bien supérieure aux autres échantillons (6,33 %m), la paille de blé se détachant également, avec une teneur en silice supérieure à 2 %m (bs).

La paille de colza approvisionnée présente bien une teneur marquée en soufre (0,25 %m, bs), au moins deux fois supérieure à celle des autres échantillons (marc de raisin : 0,13 %m, bs ; grignon d'olive 0,12 %m, bs).

Pour le calcium, aucun échantillon ne se distingue spécifiquement des autres. Les teneurs extrêmes sont trouvées chez la paille de colza (1,07 %m) et la balle de riz (0,16 %m). L'écorce de pin, qui avait été sélectionnée pour sa teneur importante attendue en cet élément, ne présente dans la biomasse qu'une concentration de 0,35 %m. Il est à noter cependant que c'est la biomasse possédant la plus haute teneur en Ca dans ses cendres (Tableau 19). La teneur en cendres de l'écorce de pin étant assez faible (1,3 %m) comparé aux autres types de biomasse, la fraction massique de calcium dans cette biomasse n'est au final pas plus importante que pour les autres échantillons.

Pour information, l'Annexe B présente la répartition des échantillons sélectionnés sur le diagramme ternaire proposé par Vassilev et al. [44], en fonction de la composition des cendres. D'après cette classification, présentée en section I.4.1.c, les échantillons de grignon d'olive, de marc de raisin, de paille de colza et de paille de blé, présentent un risque de formation de mâchefers élevé.

Le pin fourni par RAGT, décrit au Chapitre II, a par ailleurs servi de référence dans les expériences de granulation au laboratoire et de mesure des émissions de NO_x.

Tableau 18

Analyse immédiate et chimique sur produit brut des échantillons de biomasse.

	Balle de riz	Écorce de pin	Grignon d'olive	Marc de raisin	Paille de blé	Paille de colza
Analyse immédiate						
Humidité (%m, bh)	8,8	10,3	7,4	9,6	8,8	10,1
Cendres (%m, bs)	15,4	1,3	4,4	8,4	6,5	6,3
Matières volatiles (%m, bs)	65,5	72,2	74,5	65,9	76,8	75,5
Carbone fixe (%m, bs)	19,1	26,5	21,1	25,6	16,7	18,3
Analyse chimique						
PCI (MJ/kg)	15,1	18,9	18,9	19,7	16,6	16,4
C (%m, bs)	42,4	53,71	50,1	54,5	46,4	46,8
H (%m, bs)	5,8	7,2	7,0	7,3	7,0	7,3
N (%m, bs)	0,5	0,2	1,4	1,9	0,4	0,5
O ^a (%m, bs)	43,9	38,1	37,7	33,0	43,0	42,5
Cl ^b	1386	276	2905	174	640	2370
Si ^b	63306	921	2591	2734	21433	1296
Al ^b	93	1526	507	275	313	74
Fe ^b	105	238	484	465	242	66
Ti ^b	4	20	29	24	40	10
Ca ^b	1647	3509	6265	7534	3402	10741
Mg ^b	604	293	2235	742	609	541
Na ^b	497	50	197	119	143	598
K ^b	6280	657	20137	16814	4422	10947
S ^b	418	115	1176	1328	522	2504
P ^b	571	137	1939	2345	355	799
Mn ^b	198	91	19	29	63	11

^a : par différence^b : concentration en mg.kg⁻¹ de biomasse sèche

bs : base sèche

bh : base humide

Tableau 19

Composition en éléments inorganiques des cendres des échantillons de biomasse, exprimée sous forme d'oxydes.

	Balle de riz	Écorce de pin	Grignon d'olive	Marc de raisin	Paille de blé	Paille de colza
Composition des cendres (%m cendres)						
Cl ₂ O	1,3	0,1	7,9	0,1	1,0	7,4
SiO ₂	88,9	7,3	9,4	10,3	70,6	3,6
Al ₂ O ₃	0,1	20	2	0,9	1	0,3
Fe ₂ O ₃	0,1	1,2	1,1	1,1	0,6	0,2
TiO ₂	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0
CaO	1,4	33,1	11,7	15,3	6,9	26,9
MgO	0,7	3,1	5	2,2	1,6	1,7
Na ₂ O	0,4	0,3	0,5	0,3	0,6	1,6
K ₂ O	5,3	4,9	42	39,1	9,2	25,8
SO ₃	0,2	1,1	1,8	2,1	0,8	9,2
P ₂ O ₅	0,8	2	6,8	9,2	1,3	3,2
MnO ₂	0,2	1	0	0,1	0,2	0
Somme	99,4	74,2	88,3	80,8	93,9	79,9

III.2. Elaboration de granulés au laboratoire

Afin de mener des expériences de combustion au laboratoire sur une grande variété de granulés de compositions différentes (biomasse seule ou en mélange) sous la même forme physique, un procédé de fabrication de granulés a été mis au point. Il s'est appuyé sur des procédés similaires de presses mono-granulé existants dans la littérature [85,88,89,127] et a été l'étape préliminaire de toute expérience de combustion.

III.2.1. Préparation des échantillons

Les 6 espèces de biomasse sélectionnées ont été broyées au moyen d'un broyeur à couteaux (broyeur Retsch, SM100) équipé d'une grille d'ouverture 2 mm, afin que les échantillons présentent une granulométrie adaptée au procédé de granulation. Un diamètre médian compris entre 0,5 et 1 mm est en effet recommandé pour obtenir des granulés de bonne qualité [20]. Le diamètre médian de chaque échantillon après broyage est bien compris dans cet intervalle, comme indiqué dans le Tableau 20. La répartition granulométrique est disponible en Annexe C.

Tableau 20

Diamètre médian des échantillons de biomasse après broyage au travers d'une grille de 2 mm

Biomasse	Diamètre médian (d ₅₀)
	en mm
Balle de riz	0,68
Écorce de pin	0,65
Grignon d'olive	0,87
Marc de raisin	0,68
Paille de blé	0,74
Paille de colza	0,73

Lors de chaque prise d'essai, la méthode de quartage (présentée en Annexe D) a été utilisée. Cette méthode permet de prélever un échantillon dont la distribution granulométrique soit représentative du broyat utilisé.

III.2.2. Matériel

Des granulés de 6 mm de diamètre ont été élaborés au laboratoire, pour tous les essais de combustion. Les diamètres usuels sont en effet compris entre 4,8 et 9,5 mm [20], et la norme « NF biocombustibles solides » impose un diamètre compris entre 6 et 8 mm (± 1 mm) pour des granulés agricoles « agro qualité haute performance » (entre 6 et 16 mm ± 1 mm pour des granulés « agro qualité industrielle »).

Un moule destiné à produire des granulés dont la hauteur soit comprise entre 1 et 1,5 cm, a alors été conçu. La masse de biomasse introduite est de 500 mg environ. Quelques granulés de masse plus faible, comprise entre 200 et 300 mg, ont également été élaborés pour des expérimentations détaillées au chapitre V.

Le moule est constitué d'un cylindre en acier inoxydable de 6 cm de hauteur et 3 cm de diamètre extérieur, percé en son centre (diamètre intérieur de 6mm). Dans ce moule vient s'insérer un piston de 8 cm de long et 6 mm de diamètre, afin de comprimer la biomasse. Pour augmenter sa stabilité, le moule a été enchâssé dans une base circulaire de 7 cm de diamètre et 1 cm de haut. Un piston d'arrêt (h = 6 mm, d = 6 mm) est placé avant introduction de la biomasse au fond du moule, pour éviter qu'elle n'en ressorte lors du pressage et ainsi améliorer la qualité du granulé produit (Figure 24)

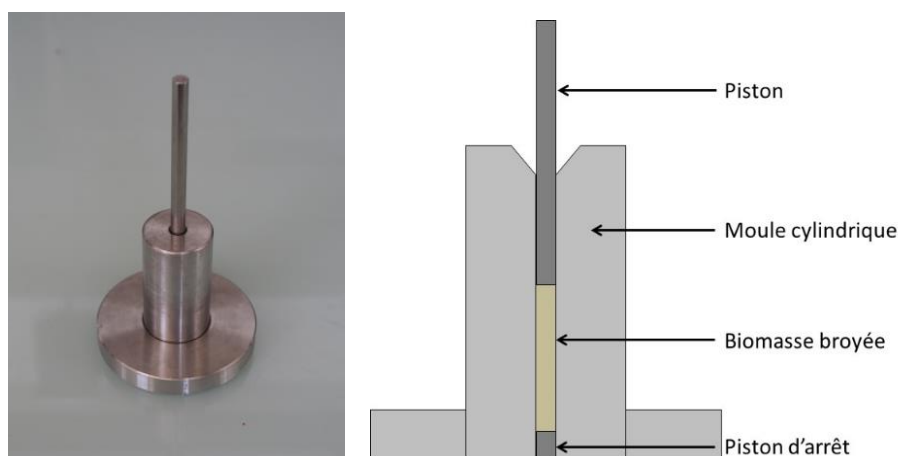


Figure 24. Photographie et représentation schématique du moule utilisé pour la fabrication de granulés.

Une presse programmable (Adamel Lhomargy, voir Figure 25) a été utilisée pour comprimer la biomasse à l'intérieur du moule. Les deux paramètres de contrôle de cette presse sont la vitesse de descente (réglable à $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ près) et la force appliquée (mesurée par une cellule 10 kN, mesurant à $0,001 \text{ N}$ près). Un programme de pressage a ainsi pu être défini et reproduit à l'identique pour chaque granulé.



Figure 25. Presse Adamel Lhomargy utilisée pour la mise sous pression de la biomasse à l'intérieur du moule.

La température étant un paramètre important pour l'obtention d'un granulé de bonne qualité, nous avons cherché à mettre en place un système de chauffe autour du cylindre. Une température de $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a été imposée. Cette température se trouve dans la gamme de celles généralement utilisées dans les presses mono-granulés de la littérature [85,88,89,127].

Une gaine chauffante à puissance constante a d'abord été utilisée, mais de puissance insuffisante (environ 40 W) pour amener le moule à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ou même le maintenir à cette température après un préchauffage du cylindre dans une étuve.

Le système de chauffage finalement adopté est constitué d'une résistante chauffante de 350 W entourée autour du cylindre. Un régulateur électronique équipé d'un thermocouple entourant également le moule (Figure 26) permet d'amener l'ensemble du moule à 100 °C en moins de 2 min, puis de maintenir cette



Figure 26. À gauche : gaine chauffante utilisée lors d'essais préliminaires. À droite, le système retenu.

température pendant tout le temps des expériences de granulation.

III.2.3. Mise au point du protocole de granulation

Les tests de mise au point de la granulation au laboratoire à l'aide de ces équipements ont été menés sur du pin. Ces tests nous ont permis d'améliorer deux paramètres : la bonne cohésion du granulé, et son homogénéité physique. Les tout premiers granulés produits se désagrégeaient en effet très facilement par simple pression des doigts, et d'autant plus à l'extrémité basse (la plus éloignée du piston presseur). Des essais successifs ont permis de corriger ces défauts :

- en augmentant la température du moule et la pression maximale à laquelle la biomasse est soumise jusqu'à ce que le granulé présente une résistance mécanique à la pression des doigts ; et
- en diminuant les vitesses de descente de la presse et en augmentant le temps de maintien lorsque la pression maximale est atteinte afin de permettre un réarrangement des particules.

Les conditions opératoires retenues sont présentées dans le Tableau 21 et comparées à celles trouvées dans la littérature pour des équipements similaires. D'abord déterminées sur du pin, elles ont été ajustées lors d'essais menés sur les résidus de biomasse sélectionnés, afin que le protocole utilisé permette de produire des granulés cohésifs quel que soit l'échantillon de biomasse considéré.

Tableau 21. Synthèse des conditions opératoires trouvées dans la littérature et obtenues dans le cas de notre montage

	Rhén et al., 2005 [89]	Holm et al., 2007 [85]	Nielsen et al., 2009 [88]	Stelte et al., 2013 [127]	Conditions de cette étude
		Ajouts			
Masse de broyat (mg)	2 000	successifs de 150 mg	750	750	500
Diamètre intérieur du moule (mm)	Inconnu	15,6	8	8	6
Température imposée (°C)	De 26 à 144	Non chauffé	De 60 à 160	125	100
Vitesse de descente (mm.s ⁻¹)	5	Inconnue	2,1	1,7	0,07 puis 0,05
Pression maximale P _{max} (MPa)	De 46 à 114	440	≈ 300	300	283
Temps de maintien à P _{max} (s)	10	0	10	10	20

Dans le cas d'un granulé de mélange de biomasse, les masses de chacun des échantillons sont tout d'abord pesées séparément. Les deux échantillons sont ensuite réunis dans un même creuset et mélangés à la spatule avec un protocole identique pour chaque mélange, afin d'homogénéiser la composition du broyat introduit dans le moule, et ainsi la composition en chacun des échantillons dans le granulé.

Le protocole qui a été adopté et qui a permis la production des granulés utilisés pour les expérimentations de combustion est présenté à la Figure 27. Les granulés obtenus ont une masse proche de 500 mg, un diamètre de 6 mm et une hauteur d'environ 1,5 cm.

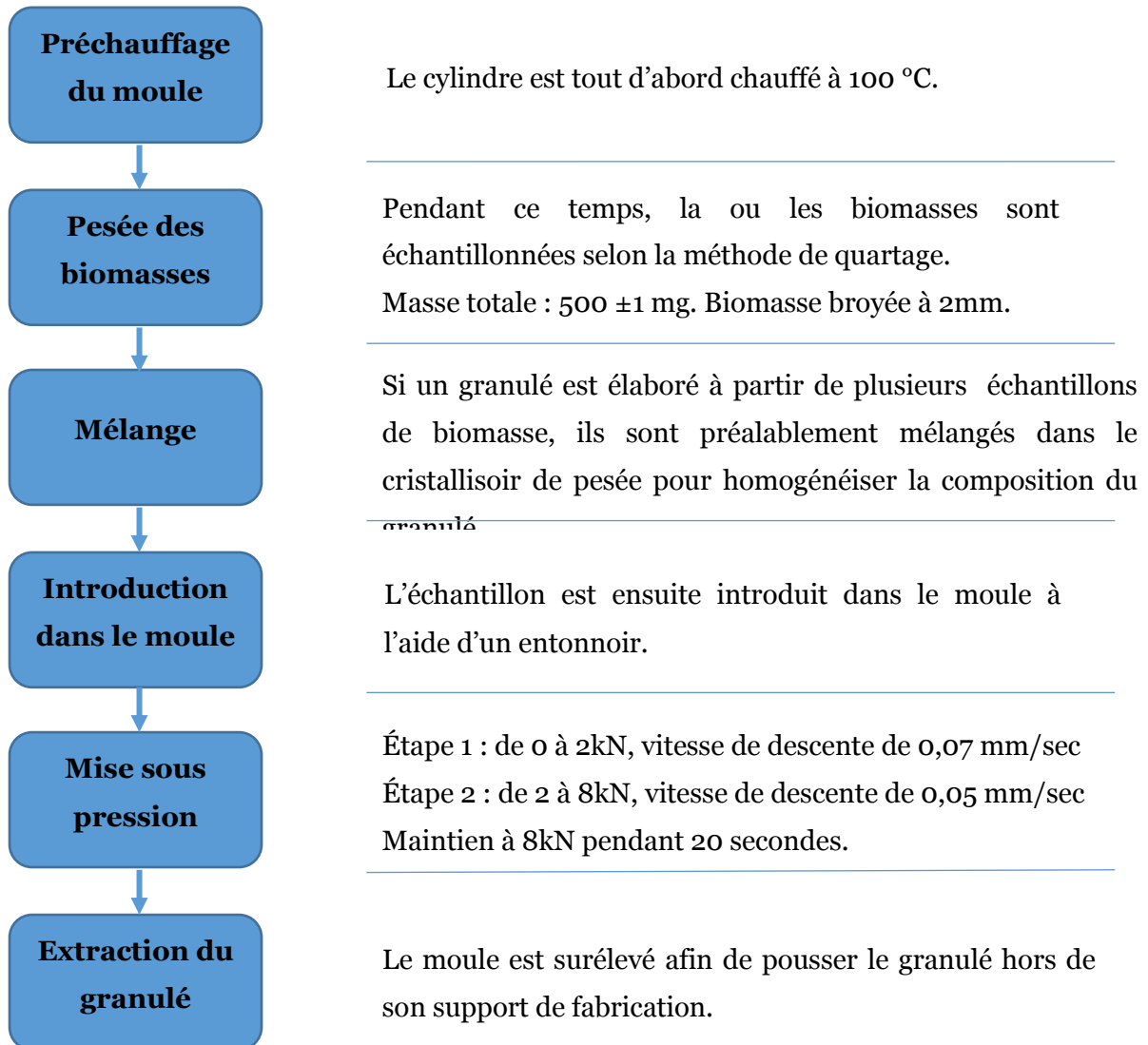


Figure 27. Protocole d'élaboration de granulés de biomasse au laboratoire

III.3. Dispositif d'étude des émissions de NO_x

Ce dispositif a été conçu pour permettre une analyse détaillée des gaz incondensables issus de la combustion de biomasse (CO, CO₂, NO, O₂).

III.3.1. Présentation générale de l'installation

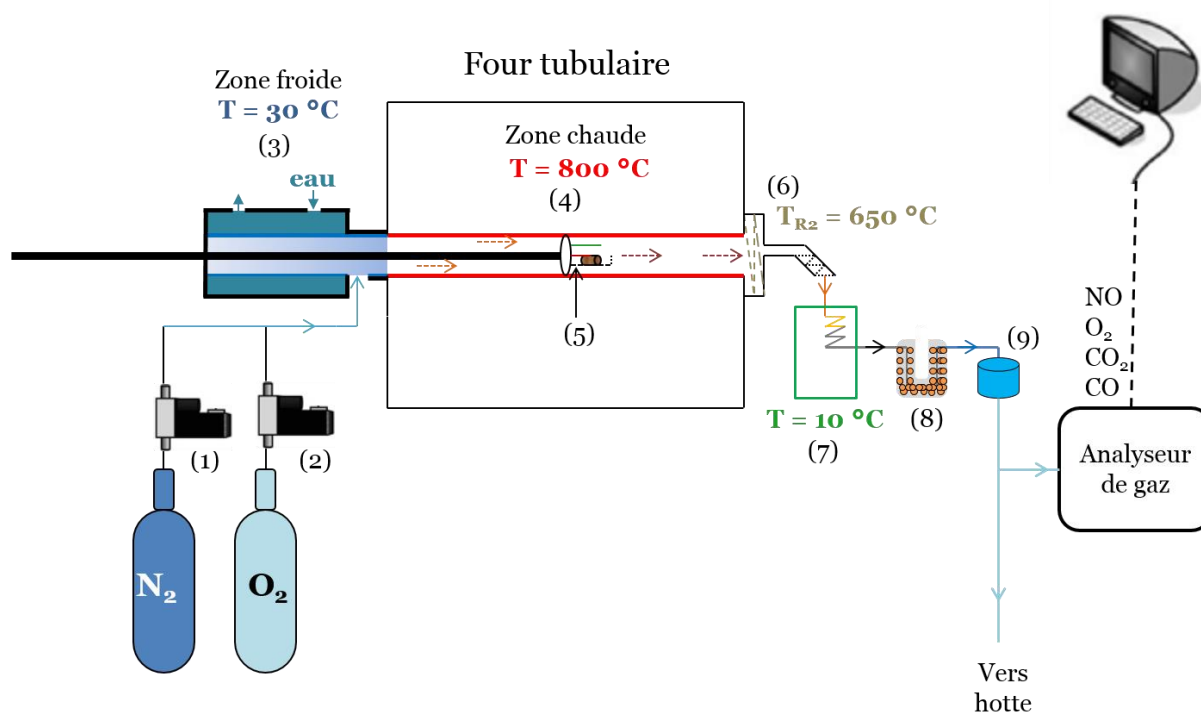
Des essais de combustion ont été réalisés au laboratoire dans un four tubulaire horizontal chauffé électriquement. Contrairement à la combustion en chaudière, où l'apport d'air et de biomasse sont réalisés en continu dans des proportions permettant de maintenir un excès d'oxygène (λ) constant, les essais de combustion se sont ici déroulés en batch. Un granulé était alors introduit à un instant t_0 dans le four préchauffé à la température de consigne, balayé par un débit de gaz d'alimentation (mélange N₂/O₂) constant.

La Figure 28 présente l'ensemble des équipements utilisés pour effectuer les essais de combustion de granulés de biomasse, ou de granulés de mélange de biomasse, et mesurer les variations de concentrations en gaz qui en résultent (CO, CO₂, NO, O₂).

Le four utilisé ici **(4)** pour la combustion (PYROX VK65/550) est constitué d'un tube en acier inoxydable ($\varnothing = 5$ cm, $L = 60$ cm) calorifugé et chauffé électriquement à 800 °C. L'alimentation en air de combustion se fait au moyen d'un mélange 79 % N₂/21 % O₂ régulé au moyen de deux débitmètres massiques thermiques (Brooks 5850S, **(1)** et **(2)**). Ces débitmètres sont étalonnés régulièrement par le fournisseur et le débit délivré est vérifié périodiquement à l'aide d'un compteur volumique.

Une zone froide **(3)** est située en entrée du four, constituée d'un échangeur à double-enveloppe où circule de l'eau. Cette zone froide permet de maintenir l'échantillon à brûler à température ambiante, avant son introduction dans la zone chaude une fois le four à température stable et la composition de l'atmosphère gazeuse établie.

L'échantillon est placé, sous forme de granulé, dans un creuset rectangulaire ($L = 8\text{ cm}$, $l = 3\text{ cm}$, $h = 1\text{ cm}$) conçu à partir d'une maille de tamis ($200\ \mu\text{m}$) de manière à limiter la masse du support. Ce creuset peut être fixé à une tige coulissante **(5)** permettant d'introduire l'échantillon dans la zone chaude du four. Le granulé est orienté selon le même axe que la tige.

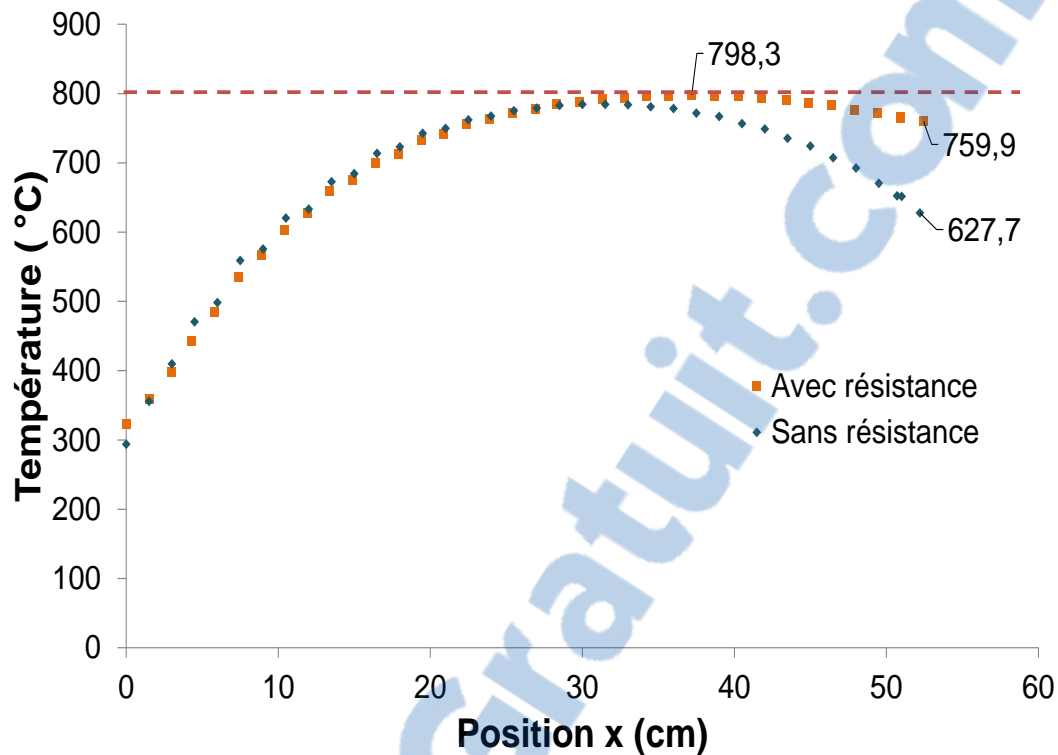


(1) et (2) : débitmètres massiques
 (3) : zone froide
 (4) : zone chaude
 (5) : creuset fixé à la tige coulissante

(6) : résistance chauffante
 (7) : dispositif de refroidissement des fumées
 (8) : tube en U garni de billes de silica-gel
 (9) : filtre en fibres de quartz

Figure 28. Description schématique de l'installation de combustion batch mise au point pour l'étude des émissions de NO_x

Le profil de température à l'intérieur du four est représenté à la Figure 29. Le four fonctionnant avec une seule zone de régulation (en son milieu), sa régulation en température ne permet pas de prendre en compte les pertes thermiques qui existent à chaque extrémité, avec la zone froide d'une part (à gauche sur la Figure 29), et avec l'air ambiant à la sortie du réacteur d'autre part (à droite sur la Figure 29). Une résistance chauffante ($650\ \text{°C}$) **(6)** entourant la sortie du réacteur a alors été utilisée pour limiter les pertes thermiques à la sortie du réacteur. Une zone isotherme ($785\ \text{°C} - 798,3\ \text{°C}$) a ainsi pu être obtenue sur 15 cm (Figure 29).



Zone froide Zone chaude : enceinte du four tubulaire Sortie réacteur

Figure 29. Profil de température à l'intérieur du réacteur tubulaire ($T^{\circ}_{\text{consigne}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$), avec et sans ajout de la résistance chauffante ($650 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en sortie.

Afin de refroidir les gaz de combustion pour stopper les réactions, protéger les équipements en aval, et condenser l'eau contenue dans les gaz de combustion (provenant du séchage et de la combustion de biomasse), les gaz sortant du réacteur traversent un serpentin de refroidissement, placé dans un bain à $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ((7) sur la Figure 28). Un dépôt de particules solides imbrulées et la condensation d'eau contenue dans les gaz de combustion, récupérés dans le serpentin de refroidissement, sont illustrés à la Figure 30.



Figure 30. Serpentin de refroidissement après une expérimentation de combustion.

Après refroidissement, les fumées de combustion, qui peuvent contenir des imbrûlés, traversent deux équipements filtrants successifs. Le premier est un tube en U, garni de billes de silica-gel ((8) sur la Figure 28). Ces billes de silica-gel permettent essentiellement d'absorber l'eau qui pourrait ne pas s'être condensée lors de l'étape de refroidissement. Par ailleurs, elles constituent un filtre physique permettant le dépôt d'une partie des particules solides imbrûlées, provenant de la combustion incomplète de biomasse et transportées par les gaz de combustion.

Un second système de filtration ((9) sur la Figure 28), spécifiquement destiné à épurer les fumées des particules solides qu'elles transportent, est placé à la suite du tube en U. Il s'agit d'un support de filtre (Advantec) en polypropylène dans lequel est inséré pour chaque expérimentation un filtre en fibre de quartz qui permet de débarrasser les gaz de combustion de toute particule supérieure à $0,3 \mu\text{m}$ (Figure 31).

Une fraction des fumées de combustion ainsi épurées est envoyée vers un analyseur de gaz à l'aide d'une pompe ($1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) afin de mesurer les concentrations en O_2 , CO , CO_2 et NO au cours de la combustion. Le reste des fumées est envoyé vers une hotte aspirante.

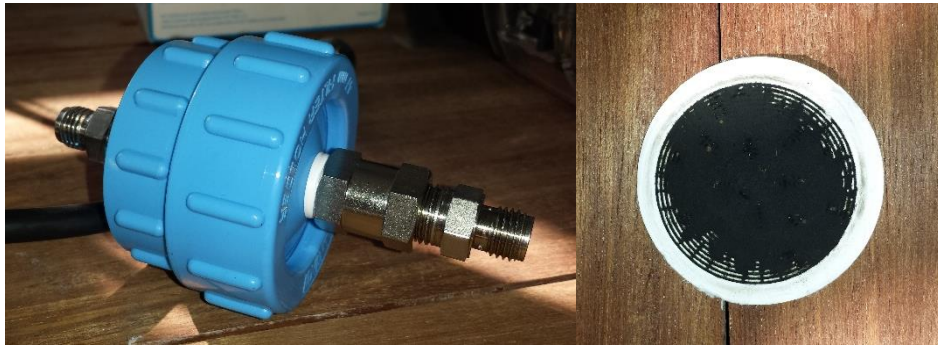


Figure 31. A gauche : support de filtre en polypropylène sur lequel ont été rajouté des raccords inox. A droite : filtre encrassé après une combustion.

III.3.2. Analyseur de gaz

La baie d'analyses utilisée (ABB EL 3020) est constituée de deux analyseurs :

- 1) La mesure de la concentration en O_2 est effectuée par un analyseur magnétomécanique (Magnos 206) qui se base sur le comportement paramagnétique de l' O_2 .
- 2) La mesure des concentrations en CO , CO_2 et NO est assurée par un photomètre infrarouge (Uras26), dans la gamme de longueur d'onde $\lambda = 2,5 - 8 \mu m$.

Les gammes de mesures des différents gaz sont listées dans le Tableau 22. Différents paramètres de stabilité de ces deux analyseurs sont donnés dans le Tableau 23.

Tableau 22

Gammes de mesures des gaz de la baie d'analyse

	O_2	CO	CO_2	NO
Gamme de mesure	0 – 100 %vol	0 – 10 000 ppm	0 – 15 %vol	0 – 6 000 ppm

Tableau 23

Paramètres de stabilité donnés dans la notice « Fiche technique » de l'appareil [128]

	Magnos 206 (O ₂)	Uras 26 (CO, CO ₂ , NO)
Temps de réponse à 90 %	≤ 4 s	≤ 2,5 s
Déviations à la linéarité	≤ 0,5 % de la gamme	≤ 1 % de la gamme
Répétabilité	≤ 1 % de la gamme	≤ 0,5 % de la gamme
Dérive du zéro	≤ 0,1 %vol par semaine	≤ 1 % de la gamme par semaine
Dérive de la sensibilité	≤ 0,1 %vol par semaine ou ≤ 1 % de la valeur mesurée	≤ 1 % de la valeur mesurée par semaine
Fluctuation du signal de sortie (2σ)	≤ 0,5 % de la plus petite gamme de mesure	≤ 0,2 % de la gamme
Limite de détection (4σ)	≤ 1 % de la plus petite gamme de mesure	≤ 0,4 % de la gamme

Les analyseurs ont été étalonnés au minimum au début de chaque semaine de manipulations. Sur une semaine, la déviation observée pour l'étalonnage est en effet faible, de l'ordre de quelques ppm. L'étalonnage a été effectué :

- Avec une bouteille de gaz étalon de composition :
 - [CO] = 200,3 ± 6 ppm
 - [NO] = 195,7 ± 9,8 ppm
 - [N₂] = complément à 100 %
- Après quelques minutes de balayage du four avec le mélange 79 % N₂/21 % O₂ servant à la combustion :
 - [CO] = 0 ppm
 - [NO] = 0 ppm
 - [CO₂] = 0 ppm
 - [O₂] = 21 %
 - [N₂] = 79 %.

La répétabilité de l'analyseur sur la mesure de NO a été vérifiée, après étalonnage, par basculement d'une atmosphère gazeuse à l'autre (air / gaz étalon), trois fois de suite. À chaque basculement, de l'air au gaz étalon, la concentration en NO mesurée par l'analyseur était la même que celle définie lors de l'étalonnage, à 1 ppm près.

La baie d'analyse a été reliée à un ordinateur via une connexion ethernet et les données mesurées ont été transférées via un protocole Modbus TCP/IP en utilisant le logiciel Modscan, qui permettait de récupérer dans un fichier Excel toutes les données à chaque seconde d'analyse.

La répétabilité des mesures de concentration en gaz lors de la combustion d'un échantillon a été évaluée par répétition d'au moins 3 essais de combustion par type d'échantillon.

III.3.3. Conditions opératoires

III.3.3.a. Combustible

Pour chaque expérimentation, un granulé de 500 mg environ a été inséré dans le four, toujours à la même position, quelques centimètres avant le début de la zone isotherme [785 °C – 798,3 °C]. À la position d'insertion du granulé, la température du four (consigne à 800 °C) est d'environ 750 °C.

Un positionnement au début de la zone isotherme (785 °C) était initialement recherché. L'erreur de positionnement a cependant été détectée seulement après plusieurs expériences de combustion, et le placement du granulé à 750 °C a donc été maintenu pour l'ensemble des essais de combustion. Malgré cette température relativement basse au niveau du granulé, la combustion s'est déroulée dans de bonnes conditions, comme discuté en section IV.3.1.d).

Deux granulés séparés, de masse totale environ égale à 500 mg, ont parfois été utilisés comme combustible lors des essais de combustion de mélanges (voir chapitre V, section V.2.3.). Dans ce cas, ils étaient accolés et placés selon le même axe (axe de la tige coulissante) et à la même position que pour les essais où un granulé entier servait de combustible.

III.3.3.b. Débit

Les premiers essais de combustion pour la mise en place de l'expérimentation ont été menés sur des granulés de pin produits au laboratoire à partir du broyat fourni par RAGT Energie. Le réacteur servant habituellement à des essais de pyrolyse, plusieurs tests ont été réalisés à différents débits jusqu'à obtenir des conditions de combustion satisfaisantes.

Les deux critères principaux étaient de ne pas avoir un défaut d'oxygène (concentration proche de 0 %vol) pendant la combustion, et d'avoir un pic de concentration en CO inférieur à 0,1 %vol. Un troisième critère était la limitation du débit pour éviter les envolées de matière solide.

Ces conditions ont été atteintes pour un débit de 3,8 Nl.min⁻¹ d'un mélange de 79 % N₂ et 21 % O₂. En considérant que les gaz de combustion sont à 800 °C, leur temps de séjour, depuis le point d'insertion du granulé jusqu'à la sortie du réacteur, est alors d'environ 3 s. La valeur calculée pour le nombre de Reynolds dans le réacteur tubulaire de diamètre 5 cm à 800°C est de 155, ce qui indique un régime d'écoulement laminaire des fumées de combustion.

III.3.3.c. Température

Un thermocouple inséré à l'intérieur de la tige coulissante était positionné au-dessus du granulé, afin de pouvoir mesurer la température lors de la combustion. Cependant, son éloignement du granulé, son manque de maintien et l'entraînement des gaz dans le réacteur n'ont pas permis une mesure répétable de la température lors des expérimentations.

La combustion étant une réaction exothermique, il est cependant attendu une hausse de température dans le réacteur lors de la combustion du granulé. Cette hausse de température, quand elle était détectée par le thermocouple, a été observée jusqu'à 950 °C sur certaines expérimentations. Un exemple, pour un essai de combustion de pin est donné à la Figure 32, où un pic de température à 953 °C est observé peu après l'introduction du granulé dans le four. La question de la formation éventuelle de NO_x thermiques se pose alors. Pour étudier l'incidence de ce phénomène sur la quantité de NO mesurée lors des essais de combustion, des

expériences de combustion ont été menées en remplaçant l'azote par de l'argon, c'est à dire sous atmosphère 79 % Ar / 21 % O₂. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Chapitre IV.

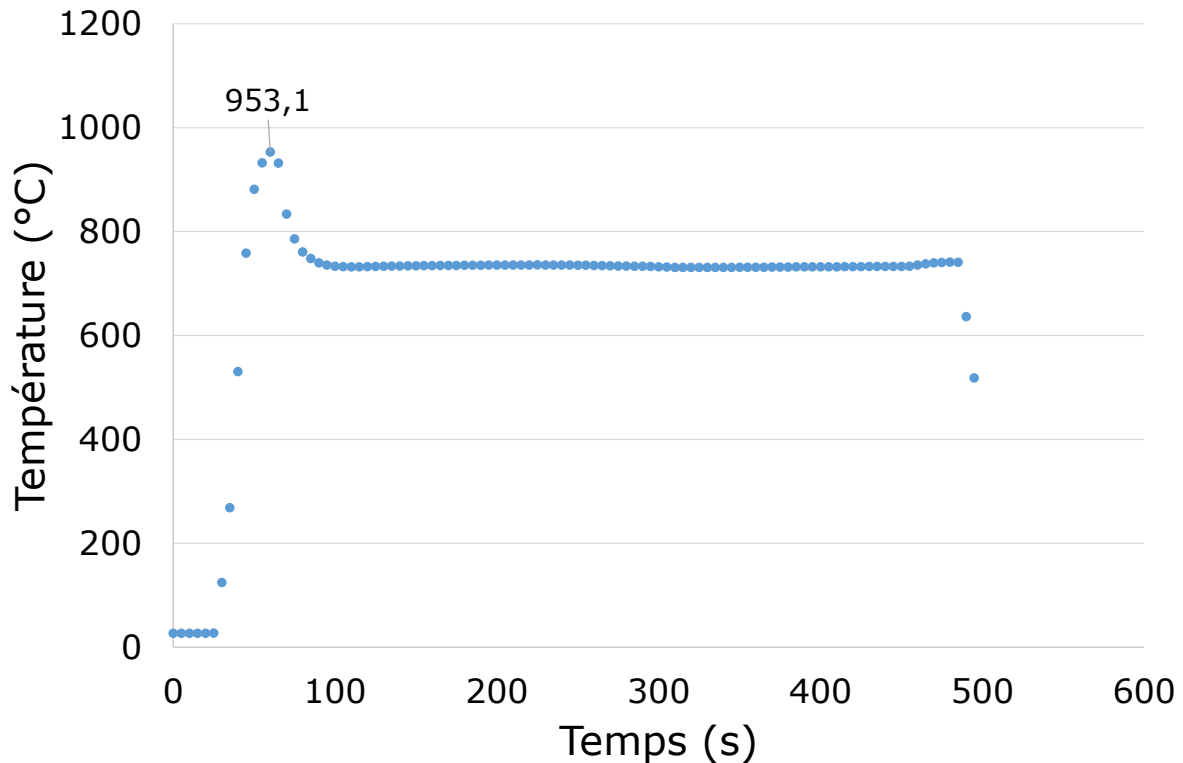


Figure 32. Évolution de la température au cours du temps, ici pour un essai de combustion de pin.

III.4. Dispositif d'étude de la volatilisation du potassium

III.4.1. Principe

Le potassium est un composé chimique qui se volatilise facilement lors de la combustion de biomasse, seul ou sous forme de chlorure KCl, d'hydroxyde KOH, de sulfate K₂SO₄, principalement. Sous forme de chlorure ou de sulfate, il est connu pour se déposer sur les surfaces d'échange de chaleur des chaudières. Comme présenté au chapitre I, la volatilisation du potassium est ainsi reliée aux problèmes d'encrassement des zones d'échange de chaleur, de corrosion, mais aussi de formation de particules fines.

Dans cette étude, nous avons alors cherché à quantifier la quantité de potassium volatilisée lors de la combustion selon le type de biomasse, pour nos différents échantillons. Pour cela, connaissant la teneur initiale en K des échantillons, nous avons choisi d'opérer par différence, en dosant le potassium restant dans les cendres après combustion.

III.4.2. Combustion

Chaque essai a porté sur la combustion d'un granulé de biomasse, d'environ 500 mg. La combustion des échantillons de biomasse a été effectuée dans un four à moufle (Nabertherm P330), à deux températures de consignes : 550 °C, température de consigne utilisée dans la norme EN 15290 pour l'analyse des éléments inorganiques majeurs dans les cendres de biomasse ; et 950 °C, température usuellement atteinte lors de la combustion de biomasse.

Nous avons développé un dispositif spécifique pour réaliser ces essais. Ce dispositif doit permettre de : 1) réaliser la combustion d'un granulé dans un four à température contrôlée ; 2) mesurer la température dans l'environnement proche du granulé au cours de sa combustion de manière précise et répétable ; et 3) récupérer l'intégralité des cendres après réaction pour permettre le dosage du K.

Dans ce but, une structure en brique réfractaire a été conçue et fabriquée au CIRAD. Cette structure est munie de fentes dans lesquelles un support en acier inoxydable peut être inséré (Figure 33). Le support en acier est équipé d'un réceptacle destiné à accueillir un creuset en platine (Pt) contenant le granulé de biomasse, et d'un thermocouple serti dans un logement fixe.

La structure en brique réfractaire est insérée dans le four pendant la phase de préchauffage de ce dernier. Une fois le four à la température de consigne souhaitée, le support en acier et le creuset en platine contenant la biomasse (un granulé de 500 mg) sont insérés rapidement (durée d'environ 8 s, répétable à ± 2 s) afin de limiter les variations de température du four lors de l'ouverture de la porte. La combustion se déroule ensuite pendant 1h.

Le creuset en platine a été choisi car il résiste à la présence d'acides et permet ainsi d'éviter toute perte de cendres lors d'un transfert dans un autre réceptacle après la combustion. C'est en effet dans ce creuset qu'a été directement effectuée l'étape de minéralisation des cendres consécutive à la combustion, étape durant laquelle des acides sont utilisés, notamment de l'acide fluorhydrique, auquel le platine n'est pas sensible contrairement à de nombreux autres matériaux.



Figure 33. À gauche : structure en brique réfractaire dans laquelle vient s'insérer le support en acier inoxydable, équipé d'un thermocouple et accueillant le creuset en Pt. À droite : positionnement de l'ensemble du dispositif dans le four à moufle.

Un thermocouple dont le diamètre a été choisi pour être le plus réactif possible tout en conservant une certaine rigidité même à 950 °C (type K, $d = 1$ mm, soudure chaude à la masse) a été fixé à la structure en acier. L'extrémité du thermocouple a été placée à 1 cm au dessus du granulé de biomasse, afin de pouvoir suivre l'évolution de la température de l'échantillon pendant la combustion (1 mesure par seconde) de manière précise et répétable.

III.4.3. Minéralisation

Une fois les cendres produites par combustion, une étape de minéralisation des cendres a été conduite en laboratoire. La minéralisation a été effectuée selon un protocole établi à l'US49 du CIRAD, spécialisée dans l'analyse des sols, eaux et végétaux.

Le protocole utilisé est légèrement différent de celui préconisé dans la norme EN 15290 (dosage des éléments majeurs dans les biocombustibles solides). Le principe est toutefois le même : il s'agit de dissoudre les éléments minéraux contenus dans les cendres par attaque acide. La principale différence provient des acides utilisés : eau oxygénée (H_2O_2), acide nitrique (HNO_3) et acide fluorhydrique (HF) pour la norme EN 15 290 ; acide chlorhydrique (HCl) et acide fluorhydrique pour le protocole de l'US 49.

Les principales étapes du protocole de minéralisation utilisé sont les suivantes :

- Ajout de 2 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à 37 % dilué au demi, dans le creuset en Pt
- Filtration de la solution obtenue dans un papier filtre
- Combustion du filtre et du résidu solide filtré à 500 °C pendant 30min, dans le creuset en Pt ayant servi à la combustion
- Pesée creuset
- Attaque acide à l'aide de 4 ml d'acide fluorhydrique (HF), sur plaque chauffante à 100 °C, sous hotte
- Pesée du creuset : par différence, une estimation de la quantité de Si est obtenue (dosage pondéral)
- Remise au four du creuset à 500 °C pendant 10 min
- Dernière attaque acide avec 1 ml de HCl
- Filtration
- Dilution de la solution obtenue lors des filtrations.

III.4.4. Dosage par spectroscopie

Pour le dosage du potassium dans les minéralisats ainsi obtenu, un appareillage de spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-onde (Agilent MP AES 4100) a été utilisé (Figure 34).



Figure 34. À gauche : MP AES 4100. À droite : passeur d'échantillons.

La spectroscopie d'émission atomique permet une mesure quantitative de l'émission optique issue de la stimulation des atomes à haute température. La solution à doser est aspirée à l'aide d'une pompe péristaltique jusqu'à un nébuliseur, permettant l'obtention d'un aérosol. L'aérosol ainsi obtenu est décomposé dans une torche à plasma micro-onde (2450 MHz), alimentée par un générateur d'azote installé dans la pièce. Les hautes températures atteintes dans le plasma ($\sim 7000\text{ }^{\circ}\text{C}$) entraînent un changement d'état d'énergie des atomes, qui retrouvent ensuite un niveau d'énergie plus bas par émission de lumière. Un système optique haute-résolution (résolution : $< 0,050\text{ nm}$; gamme de mesure 178 – 780 nm) couplé à un détecteur CCD permet enfin d'analyser le spectre obtenu et de déterminer la composition atomique de la solution, l'intensité des raies émises étant corrélée à la concentration en élément chimique.

Des solutions étalons ont été réalisées, afin de calibrer l'appareil avant chaque mesure, à l'aide d'une solution mère étalon fournie par Agilent, de concentration en potassium connue : $500 \pm 2,5\text{ mg.l}^{-1}$.

Les dilutions de la solution mère ont été effectuées dans des fioles jaugées par ajout de HCl et d'eau, pour obtenir la même matrice acide (eau + HCl) que celle utilisée pour les minéralisats de cendres. Deux gammes d'étalonnage ont été préparées : 0 – 50 mg (K).l⁻¹ et 0 – 2 mg (K).l⁻¹.

Le Tableau 24 regroupe les volumes de solution mère et de HCl utilisés pour chaque solution étalon selon la concentration finale en K désirée. Le complément jusqu'au trait de jauge de la fiole est fait par ajout d'eau distillée.

Tableau 24
Préparation des solutions d'étalonnage de la MP AES

Volume total de solution (ml) <i>Fiole jaugée</i>	Volume de solution mère (ml)	HCl 37 % dilué au 1/2 Volume (ml)	Concentration en K dans la solution (mg.l ⁻¹)
50	0	0,6	0
50	0,2	0,6	2
50	0,5	0,6	5
50	1	0,6	10
50	2	0,6	20
50	3	0,6	30
50	4	0,6	40
50	5	0,6	50
50	0	0,6	0
250	0,1	3	0,2
50	0,05	0,6	0,5
50	0,1	0,6	1
50	0,2	0,6	2

Pour les volumes supérieurs à 1 ml, des pipettes jaugées ont été utilisées. Pour les volumes inférieurs à 1 ml, des micropipettes 50 – 200 µl et 200 – 1000 µl (Pipetman Gilson) ont été utilisées.

4

**Combustion de biomasse
pure en laboratoire :
émissions de NO_x et
volatilisation du potassium**

Cheyenne : Il taille un morceau de bois. Et j'ai l'impression que quand il aura terminé, il se passera quelque chose.

Cheyenne : He's whittling on a piece of wood. I got a feeling when he stops whittling, something's gonna happen.

Jason Robards, *Il était une fois dans l'Ouest* (1968), écrit par Sergio Leone

Chapitre IV. Combustion de biomasse pure en laboratoire : émissions de NO_x et volatilisation du potassium

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus lors des essais de combustion menés sur des granulés d'échantillons de biomasse dite « pure », c'est-à-dire sans mélange de combustibles. Ces tests de combustion ont pour visée d'une part la détermination des émissions de NO_x et d'autre part la quantification de la volatilisation du potassium pour chacun des échantillons de biomasse sélectionnés précédemment (écorce de pin, paille de blé, paille de colza, balle de riz, grignon d'olive et marc de raisin).

Ce chapitre vise à analyser l'existence et l'importance de liaisons entre les critères mesurés (NO_x et quantité de potassium volatilisée) et la composition de la biomasse, choisie comme variable explicative. L'étude de telles liaisons constitue l'étape préliminaire essentielle au choix des expériences de combustion de biomasse en mélange menées au chapitre V, ainsi qu'à leur interprétation.

Les tests de corrélation utilisés dans ce chapitre se basent sur le calcul des coefficients de Pearson et de Spearman. Le premier permet de mettre en évidence des corrélations monotones linéaires entre deux variables (si la variable x_1 augmente, alors la variable x_2 augmente, de façon linéaire) tandis que le second, qui est l'équivalent du coefficient de Pearson calculé sur les rangs (classement des variables par ordre croissant), permet de détecter en plus des liaisons monotones non linéaires.

Ces tests de corrélation ont été réalisés à l'aide du logiciel XLSTAT (extension du logiciel Microsoft Excel) qui permet de calculer les coefficients de corrélation de Pearson et Spearman entre deux variables, et de tester leur significativité. Le seuil de significativité a été fixé à 5%, c'est-à-dire qu'une corrélation est considérée comme significative s'il y a moins de 5% de probabilité que cette corrélation n'existe pas.

Les corrélations présentées dans les différentes sections de ce chapitre sont celles qui sont apparues comme significatives à l'issue des tests de corrélation menés sur XLSTAT. Ces corrélations issues de tests statistiques sont alors discutées.

IV.2. Analyse de la composition de biomasse

IV.2.1. Introduction

La première partie de ce chapitre présente les corrélations pouvant exister dans la composition même de la biomasse (C/H/N/S/O, inorganiques majeurs et Mn), ainsi qu'entre la composition et le PCI. La composition de la biomasse et le PCI ont en effet été pris comme variables explicatives pour les deux phénomènes étudiés dans le cadre de cette thèse, à savoir les émissions de NO_x et la volatilisation du potassium, comme exposé dans les parties suivantes (IV.3 , IV.4 et V).

L'existence ou non de corrélations entre les variables explicatives (la composition de la biomasse et le PCI) est alors à étudier pour pouvoir être prise en compte dans les interprétations des analyses statistiques qui suivront.

IV.2.2. Échantillons de biomasse sélectionnés

Une première étude statistique a été menée sur les six échantillons de biomasse retenus dans le cadre de cette thèse. Les variables utilisées sont les résultats des analyses chimiques (C/H/N/S/O, inorganiques majeurs et Mn) menées sur ces échantillons ainsi que leur PCI, présentées en section III.1.3 dans le Tableau 25.

Pour les teneurs en inorganiques, les concentrations obtenues par dosage sur le produit brut ont été choisies, puisqu'elles sont les plus représentatives de la constitution de la biomasse à laquelle on s'intéresse ici, par opposition aux concentrations dans les cendres, où une partie des éléments peuvent avoir été volatilisés lors de l'étape de production de cendres.

Les matrices de corrélation (Pearson et Spearman) complètes générées sur XLSTAT pour les six échantillons de biomasse utilisés et les 17 variables testées sont disponibles en Annexe E. Les corrélations qui apparaissent comme significatives pour au moins l'un des deux tests de corrélation sont regroupées dans le Tableau 25, par valeurs de coefficient de Pearson décroissantes (en valeur absolue).

Tableau 25

Corrélations significatives entre les 17 variables testées pour les 6 échantillons sélectionnés

Variables	Coefficient R de Pearson	Coefficient ρ de Spearman
N et P	0,983	0,943
PCI et C	0,963	0,886
H et Si	0,963	Non significatif
Ca et S	0,950	Non significatif
O et PCI	- 0,944	- 0,943
K et P	0,937	0,943
C et O	- 0,911	- 0,943
Mn et H	- 0,891	Non significatif
Mn et Si	0,881	Non significatif
N et K	0,864	0,886
PCI et Fe	0,838	Non significatif
N et Fe	0,829	Non significatif
O et Fe	- 0,828	Non significatif
Mn et Ca	- 0,820	- 0,886
Mn et S	Non significatif	- 0,886

Ces différentes corrélations sont discutées ci-dessous dans deux sous-sections : la première discute des relations plausibles après analyse des nuages de points ; la seconde présente les relations apparaissant significatives selon les tests de corrélations mais biaisées après analyse des nuages de points.

IV.2.2.a. Relations significatives observées

Carbone, Oxygène, et PCI

L'analyse de corrélation indique une liaison négative entre la teneur en oxygène de nos échantillons et leur PCI, et une liaison positive entre la teneur en carbone et le PCI (Tableau 25). Il s'agit de résultats connus : plus un combustible possède une teneur en oxygène élevée, plus son pouvoir calorifique sera faible ; inversement plus la teneur en carbone est élevée, plus le PCI sera élevé [129,130]. Il est donc cohérent de voir ressortir ici cette dépendance entre teneur en O et PCI et teneur en C et PCI pour nos échantillons. Les nuages de points correspondants sont présentés à la Figure 35 et confirment l'existence de ces corrélations.

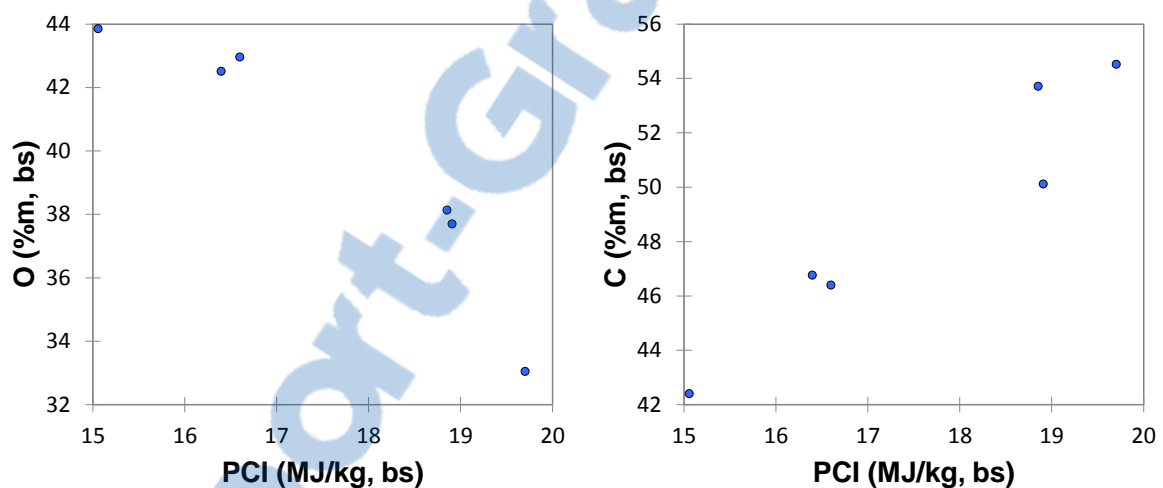


Figure 35. Nuages de points correspondant aux variables O-PCI (à gauche) et C-PCI (à droite).

Les teneurs en O et C apparaissent également corrélées (Tableau 25), avec une liaison négative, ce qui n'est pas surprenant : ces deux composés sont majoritaires dans la biomasse, et l'oxygène étant calculé par différence, plus il y a de carbone, moins il y a d'oxygène. Le nuage de point correspondant est présenté à la Figure 36 et confirme l'existence de cette corrélation.

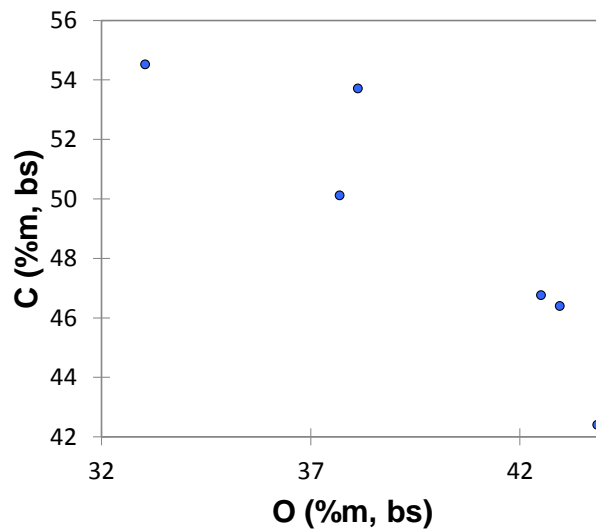


Figure 36. Nuage de points correspondant aux variables C et O

Azote, Potassium et Phosphore

L'accord entre les résultats obtenus sur les coefficients de Pearson et de Spearman met en évidence des corrélations significatives entre les teneurs en azote, en potassium et en phosphore pour nos six échantillons (Tableau 25). Le signe de ces coefficients indique des liaisons positives entre ces trois éléments : c'est-à-dire par exemple que plus il y a d'azote, plus il y a de potassium. Les nuages de points correspondants sont représentés à la Figure 37 et confirment l'existence de corrélations entre ces variables.

Ces trois éléments chimiques sont connus pour être essentiels à la croissance des végétaux, et sont les éléments de base de la plupart des engrais commerciaux. En effet, de façon résumée, l'azote participe à la croissance des parties aériennes de la plante, le phosphore permet d'améliorer le développement des racines, et le potassium favorise la floraison et le développement des fruits [131]. Les corrélations mises ici en évidence pourraient donc refléter l'équilibre naturel propre à chacune de nos biomasses en ces trois éléments, probablement influencé par l'utilisation d'engrais lors de leur croissance.

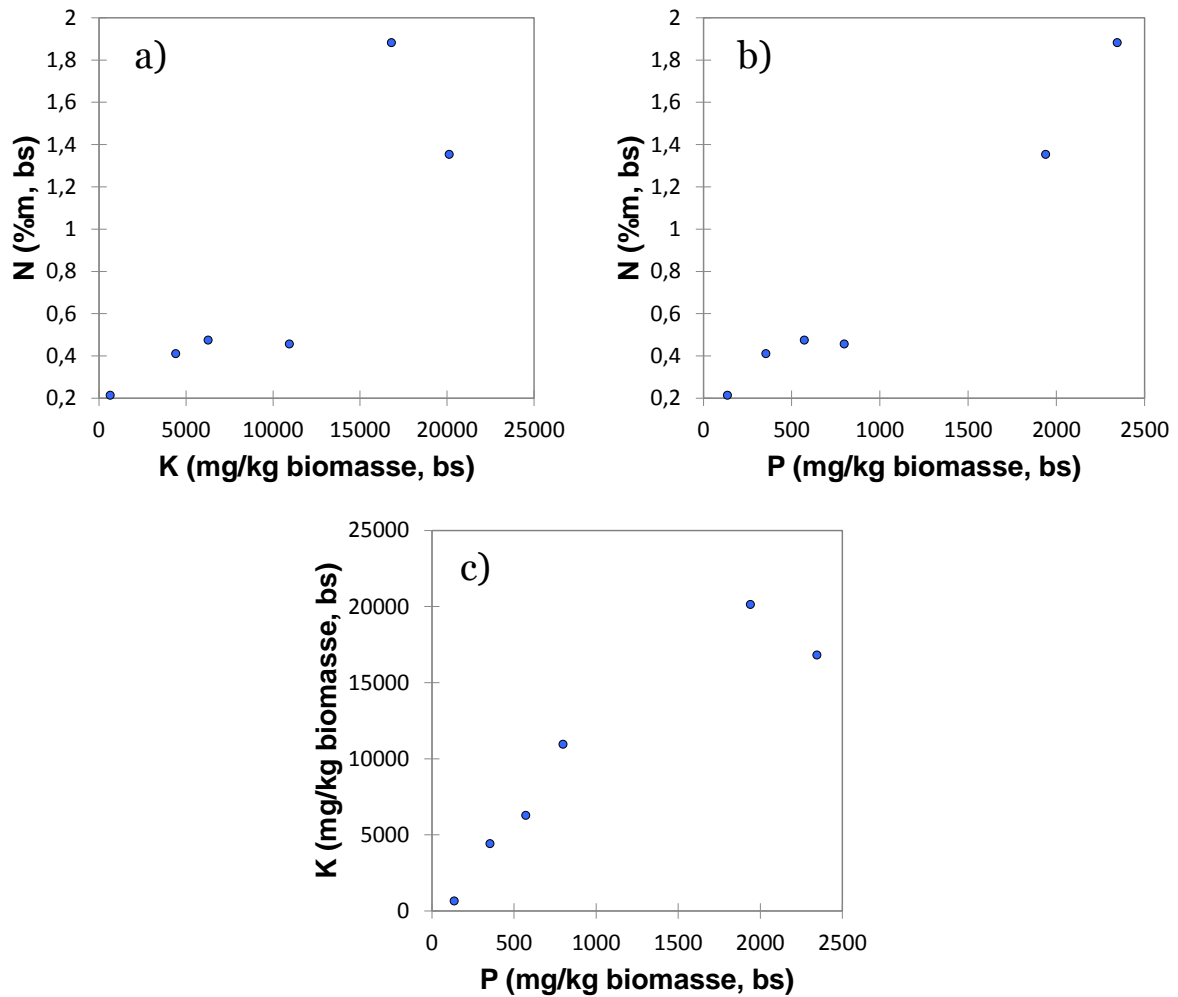


Figure 37. Nuages de points correspondant aux variables a) N-K, b) N-P, et c) K-P.

Calcium, Soufre et Manganèse

Les teneurs en **Mn**, **Ca** et **S** semblent corrélées entre elles. Les nuages de points correspondants sont représentés sur la Figure 38. Une relation non linéaire et négative apparaît entre **Mn et Ca** et entre **Mn et S** (Figure 38 a) et b)) pour nos échantillons. Une relation linéaire positive apparaît entre **Ca et S** (Figure 38 c)).

Toutefois aucun élément de la littérature n'appuie cette observation faite sur les 6 échantillons de biomasse considérés ici.

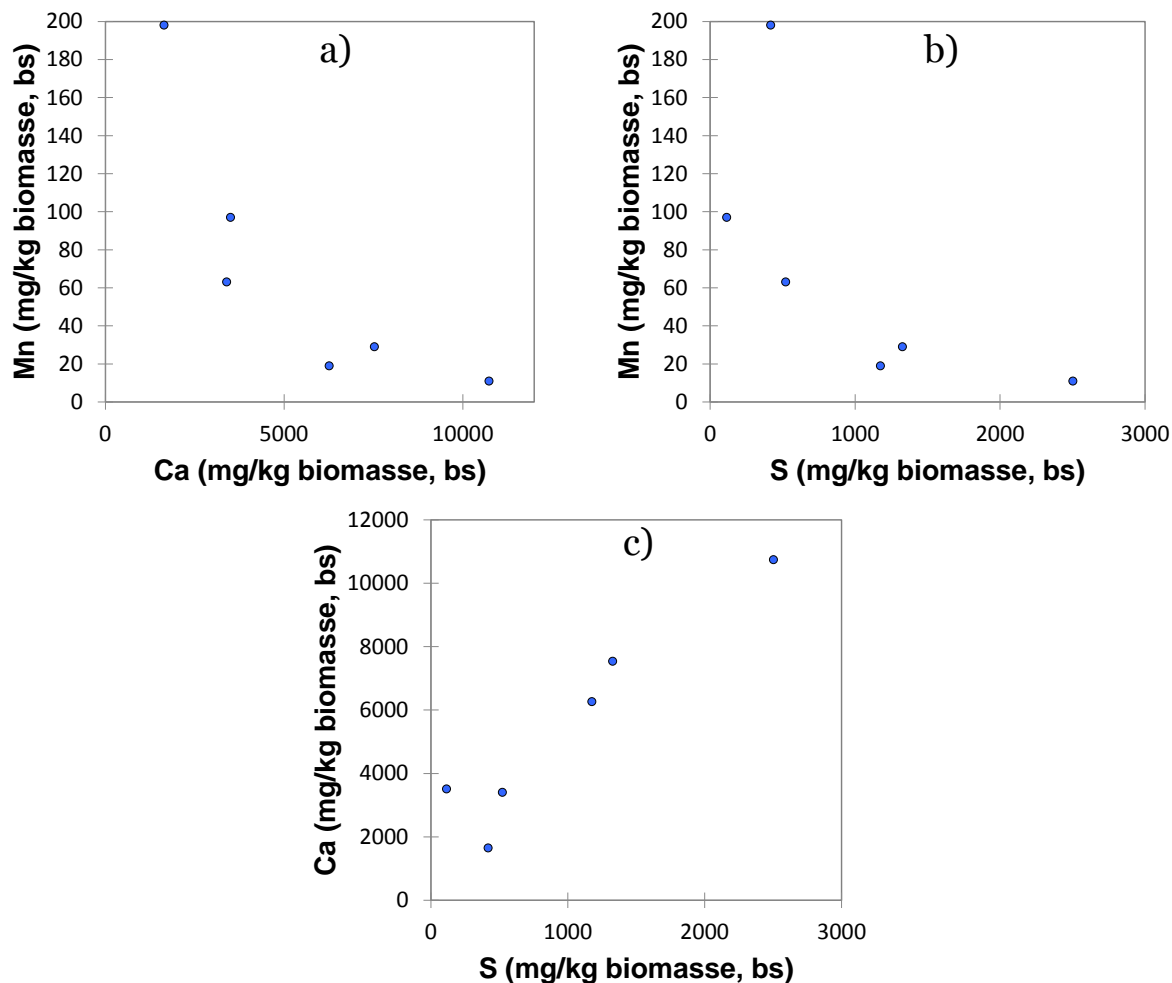


Figure 38. Nuages de points correspondant aux variables : a) Mn-Ca ; b) Mn-S ; et c) Ca-S.

Azote et Fer, Oxygène et Fer, PCI et Fer

Les variables **N et Fe**, **O et Fe** et le **PCI et Fe** semblent corrélées entre elles. Les nuages de points correspondants sont représentés sur la Figure 39. Une relation potentiellement linéaire et positive apparaît entre **N et Fe** et le **PCI et Fe** (Figure 39 a) et b)). Une relation potentiellement linéaire et négative apparaît entre **O et Fe** (Figure 39 c)) pour nos échantillons.

Toutefois aucun élément de la littérature n'appuie cette observation faite sur les 6 échantillons de biomasse considérés ici.

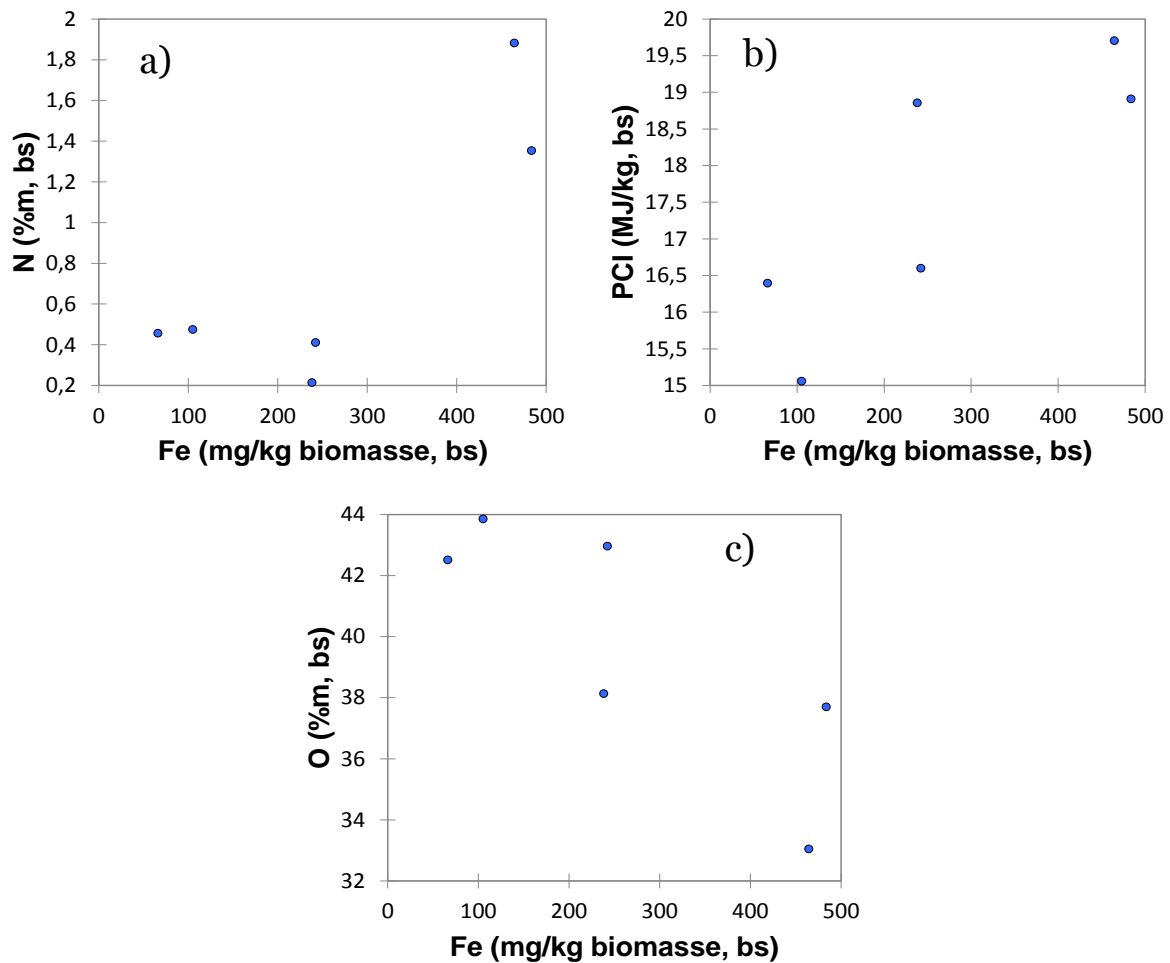


Figure 39. Nuages de points correspondant aux variables a) N-Fe, b) PCI-Fe, et c) O-Fe.

IV.2.2.b. Relations non significatives observées

L'existence d'un point exceptionnel, qui présente des valeurs bien supérieures ou bien inférieures aux autres points pour les deux variables testées, influence le test de corrélation de Pearson, qui considérera alors l'existence possible d'une relation linéaire entre le point exceptionnel et le groupement des autres points (voir Annexe H). C'est ce biais qui apparaît pour les relations entre les teneurs en **Mn et H**, **Mn et Si** ainsi qu'entre **H et Si**. La Figure 40 présente les nuages de points correspondants, où apparaît un point exceptionnel, expliquant que le test de corrélation de Pearson ait été significatif pour ces variables en l'absence de relation véritable entre elles.

Ces points correspondent à la balle de riz, qui possède des teneurs en silice, en manganèse et en hydrogène très différentes de celles des autres échantillons de biomasse.

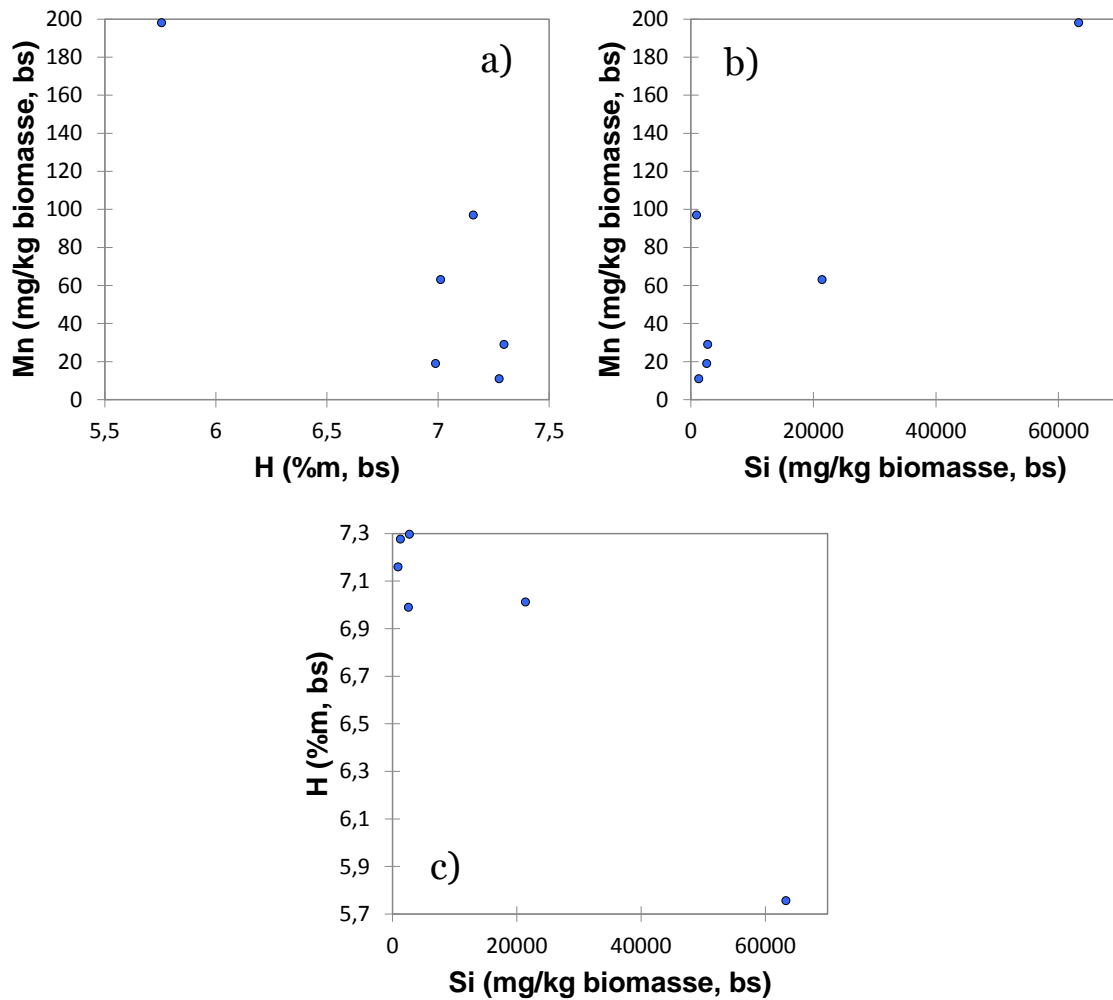


Figure 40. Nuages de points correspondant aux variables a) Mn-H, b) Mn-Si, et c) H-Si.

IV.2.3. Autres données disponibles

Cette seconde étude vise à déterminer si les liaisons trouvées pour nos six échantillons de biomasse sont dues à un biais de sélection, ou si elles se retrouvent sur une gamme plus large de données. Les liaisons entre C-O-PCI sont connues dans la littérature, des auteurs proposant même un calcul du PCI à partir des teneurs en C, H et O de la biomasse [129,130], et elles ne seront donc pas traitées ici.

Cette seconde étude statistique a été menée sur les 17 mêmes variables (C/H/N/S/O et inorganiques majeurs, ainsi que Mn et PCI) de 48 échantillons de biomasse de la base de données Phyllis 2, appartenant aux catégories « Straw » (paille) et « Husk, Shell, Pit » (enveloppes, noyaux) qui correspondent aux types de résidus retenus pour ce travail, exception faite de l'écorce de pin.

Le Tableau 26 regroupe les coefficients de Pearson et de Spearman obtenus suite aux tests de corrélation menés sur la composition et le PCI des échantillons de biomasse extraits de Phyllis 2, lorsqu'ils sont significatifs, pour les liaisons trouvées précédemment sur nos échantillons de biomasse. Toutes les variables n'étaient pas disponibles pour chaque échantillon, et le nombre de points sur lesquels ont été menés les tests de corrélation est également indiqué.

Tableau 26

Résultats des tests de corrélation sur les liaisons trouvées en section IV.2.2, ici pour 48 échantillons de biomasse provenant de la base de données Phyllis 2

Variables	Coefficient R de Pearson	Coefficient ρ de Spearman
N et P (30 points)	0,707	0,603
Ca et S (32 points)	Non significatif	Non significatif
K et P (30 points)	Non significatif	Non significatif
N et K (46 points)	Non significatif	Non significatif
PCI et Fe (13 points)	Non significatif	Non significatif
N et Fe (27 points)	Non significatif	0,521
O et Fe (27 points)	- 0,408	- 0,672
Mn et Ca (23 points)	Non significatif	Non significatif
Mn et S (21 points)	Non significatif	0,553

De nombreuses corrélations qui sont apparues comme significatives lors des tests menés sur nos six échantillons ne sont pas significatives sur cet éventail plus

large d'échantillons, indiquant que les liaisons trouvées précédemment sont liées à un biais de sélection. C'est le cas pour **Ca et S**, **K et P**, **N et K**, **PCI et Fe**, et **Mn et Ca**.

De plus, la liaison trouvée précédemment entre **Mn et S** était négative alors qu'elle est ici positive (voir Figure 41). Pour cette liaison, un biais de sélection peut également être mis en cause en ce qui concerne les corrélations trouvées pour nos six échantillons.

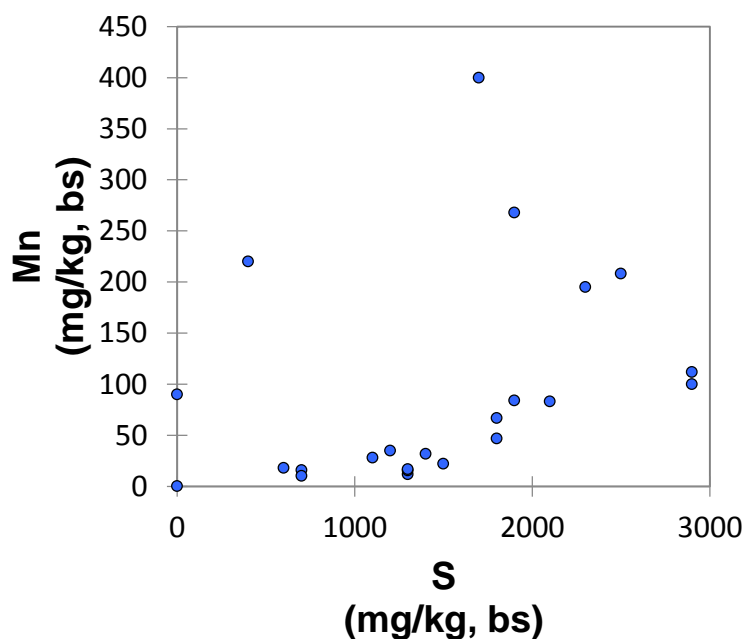


Figure 41. Nuages de points correspondant aux variables Mn et S.

À l'inverse, les liaisons trouvées précédemment pour nos six échantillons entre **N et P**, **N et Fe** et **O et Fe** sont retrouvées pour les échantillons extraits de Phyllis 2. Les nuages de points correspondant sont représentés à la Figure 42.

La corrélation entre **N et Fe** semble être biaisée par l'existence d'un point exceptionnel (noix de palme : Palmpit (3056) dans Phyllis 2), dont la teneur en N et Fe est bien supérieure à celle des autres échantillons extraits de Phyllis 2 (Figure 42 a)).

Une relation potentiellement linéaire et positive apparaît entre **N et P** (Figure 42 b)), comme pour nos six échantillons de biomasse. Une relation potentiellement non linéaire et négative apparaît entre **O et Fe** (Figure 42 c)) entre 0 et 4 000 mg/kg de Fe. Entre 0 et 500 mg/kg de Fe, la relation linéaire négative trouvée pour nos échantillons sur cette gamme apparaît également pour ce panel plus

large d'échantillons. La corrélation obtenue pour cette liaison entre **O** et **Fe** est par ailleurs inexplicable.

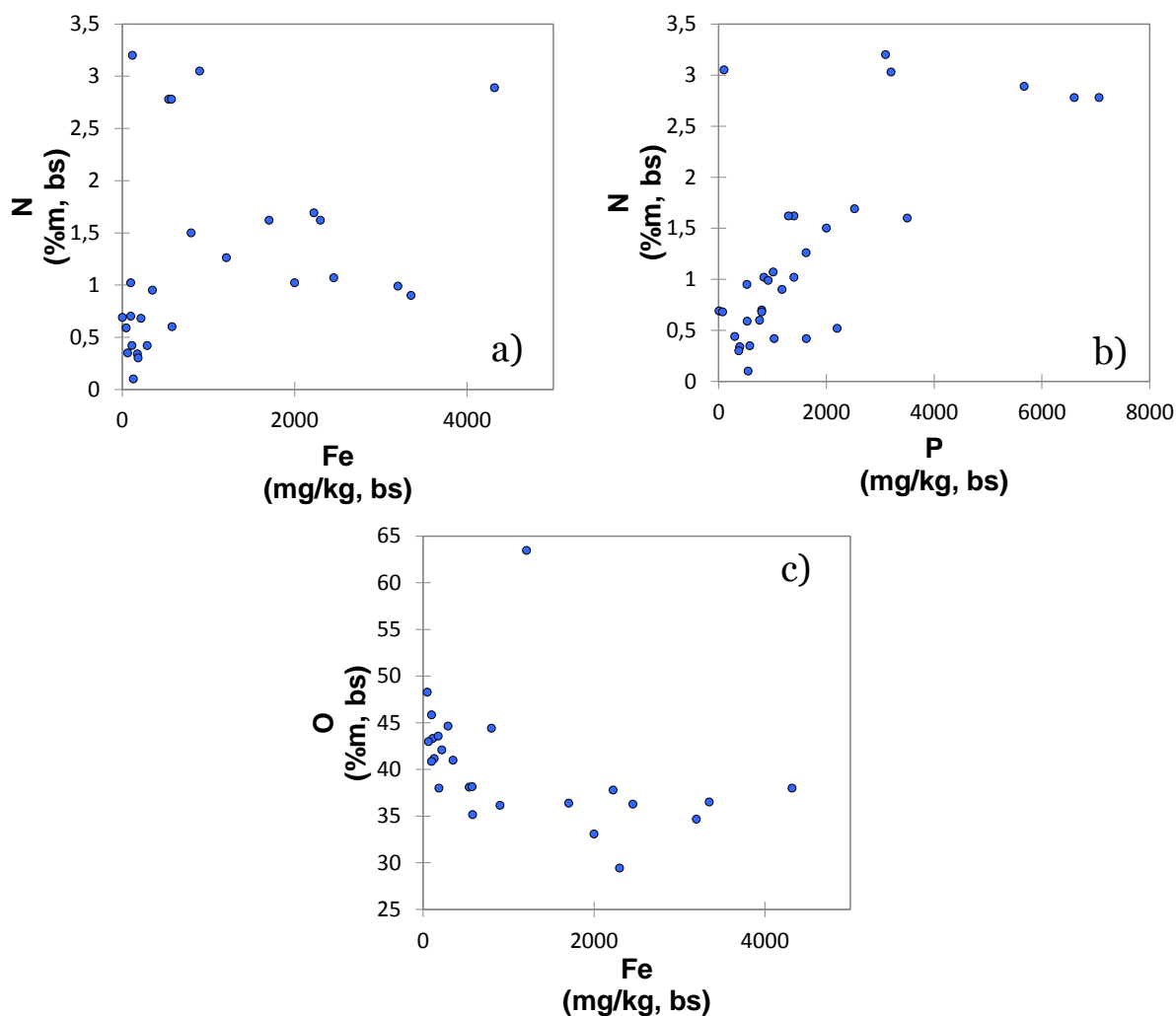


Figure 42. Nuages de points correspondant aux variables a) N-Fe, b) N-P, et c) O-Fe pour les échantillons de biomasse extraits de la base de données Phyllis 2.

Les résultats de cette seconde étude montrent que la majorité des corrélations obtenues sur nos échantillons de biomasse sont liées à un biais de sélection et au nombre restreint (six) d'échantillons testés. Ces corrélations pour nos six échantillons restent cependant mathématiquement significatives, et seront prises en compte dans les analyses qui suivent dans les parties IV.3 et IV.4 lorsque cela sera nécessaire.

IV.3. Combustion de biomasse et émissions de NO

Cette section présente les résultats des expérimentations de combustion menées grâce au montage présenté en section III.3, sur nos échantillons de biomasse « pure ». Au cours de ces expériences, nous avons effectué le suivi temporel des concentrations en O₂, CO₂, CO, et NO lors de la combustion d'un granulé d'environ 500 mg, inséré dans notre four tubulaire horizontal chauffé à 800°C, avec un approvisionnement en un mélange de gaz [79% N₂/21% O₂] constant (3,8Nl/min).

De très faibles émissions de NO₂ ont été mesurées lors d'essais préliminaires (1 ppm). Pour nos essais, ces émissions de NO₂ sont négligeables comparées aux émissions de NO. C'est pourquoi seules les émissions de NO, qui peuvent ici être assimilées à la quantité de NO_x, ont été retenues comme critère.

IV.3.1. Analyses préliminaires et méthodes d'exploitation des résultats

IV.3.1.a. Densités des granulés confectionnés

Les six échantillons de biomasse qui ont été utilisés comme combustible d'essai dans ce chapitre ont préalablement été broyés et façonnés sous forme de granulés (voir section III.2). Un des paramètres physiques influençant le comportement en combustion étant la densité du combustible [132], cette valeur a été mesurée pour chacun des granulés produits au laboratoire, avant combustion. Pour cela, les granulés ont été considérés comme des cylindres dont on a mesuré à l'aide d'un pied à coulisse électronique (précision 0,01 mm) le diamètre et la hauteur. 10 mesures de diamètre et 10 mesures de hauteur ont été réalisées à des positions différentes. La masse des granulés a également été mesurée (balance précise à ± 0,1 mg). On accède ainsi à la masse volumique ρ de chaque granulé :

$$\rho = \frac{m}{\pi \frac{d^2}{4} h} \quad , \text{ avec } m \text{ la masse du granulé, } d \text{ son diamètre (valeur moyenne sur 10 mesures) et } h \text{ sa hauteur (valeur moyenne sur 10 mesures).}$$

Pour chaque échantillon de biomasse, au moins trois granulés ont été produits, dont la masse volumique a été déterminée. La valeur moyenne et l'erreur sur ces trois mesures (au moins) de masse volumique pour les différents types de granulés est disponible dans le Tableau 27. Les résultats obtenus montrent que les granulés produits présentent des masses volumiques répétables, et assez proches, comprises entre 1075 (balle de riz) et 1199 kg.m⁻³ (grignon d'olive). On a ainsi pu mener des essais de combustions sur des combustibles présentant une faible variabilité pour ce paramètre physique.

Tableau 27

Masse volumique des granulés élaborés à partir des échantillons de biomasse sélectionnés

Échantillon	Écorce de pin (EP)	Paille de blé (PB)	Paille de colza (PC)	Balle de riz (BR)	Grignon d'olive (GO)	Marc de raisin (MR)
	(5)	(3)	(3)	(4)	(4)	(3)
ρ (kg.m ⁻³)	1181 ± 29	1120 ± 26	1169 ± 42	1075 ± 35	1199 ± 17	1151 ± 22

(x) : nombre de granulés mesurés

IV.3.1.b. Méthode d'exploitation des résultats

Lors d'un essai de combustion, les profils de concentration en O₂, CO₂, CO et NO au cours du temps ont été mesurés. À partir de ces profils temporels de concentrations de gaz, des quantités de gaz émis/consommés ont pu être obtenues en intégrant les concentrations mesurées selon :

$$n_X = \int_{t_1}^{t_2} C_X(t) \times \frac{Q(t)}{V_m} dt, \quad (4.1)$$

avec n_X la quantité totale de gaz en mol, $t_2 - t_1$ la durée à intégrer, C_X la concentration du gaz X dans les gaz de combustion, Q le débit instantané des gaz incondensables de combustion en Nl.s⁻¹ et V_m le volume molaire des gaz parfaits en l.mol⁻¹, ici pris dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Le débit instantané des gaz incondensables de combustion a été calculé à partir des concentrations mesurées pour les différents gaz, et du débit de N₂ fixé en entrée, noté ici \dot{V}_{N_2} (Nl.s⁻¹) :

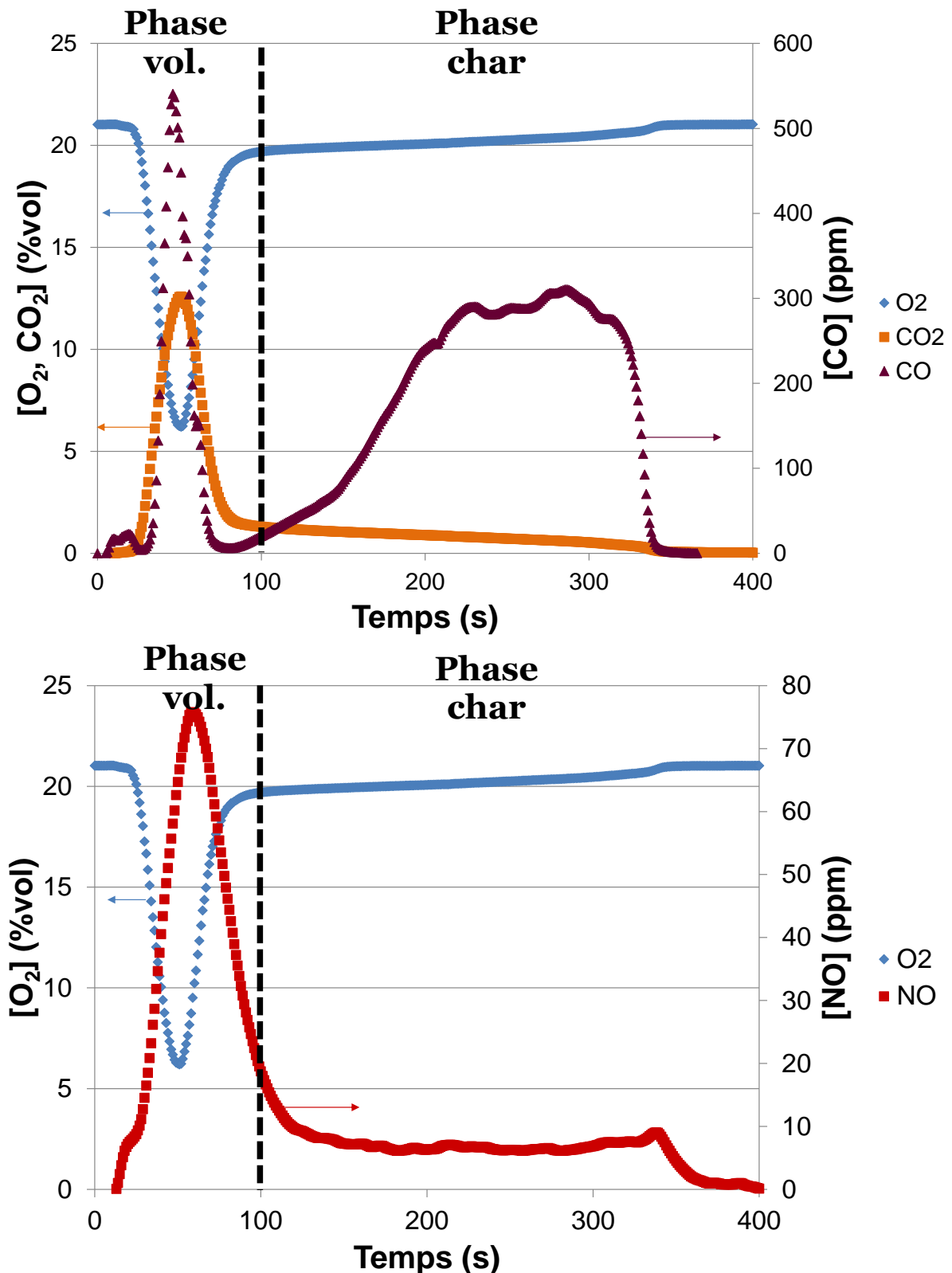
$$Q(t) = \frac{\dot{V}_{N_2}}{1 - (C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{NO})} \quad (4.2)$$

Pour quantifier les émissions de NO totales lors de la combustion des granulés de biomasse, deux paramètres ont été utilisés :

- la masse de NO émise pour 100 g de biomasse (bs) : $\text{gNO} = \frac{n_{NO} \times M(NO)}{m_{\text{biomasse}}(bs)} \times 100$;
- le taux de conversion molaire de l'azote en NO : $X_{N-NO} = \frac{n_{NO}}{n_{N_{\text{biomasse}}}(bs)} \times 100$.

IV.3.1.c. Distinction de la phase d'oxydation des espèces volatiles et de la phase d'oxydation du char

La Figure 43 présente les profils temporels de concentration en gaz incondensables (O₂, CO₂, CO, NO) obtenus lors de la combustion d'un granulé de pin RAGT Type 2 (Taux de compression : 2). Ce granulé de pin est la biomasse utilisée comme référence pour notre expérimentation, dont la combustion était répétée régulièrement pour vérifier la stabilité du banc d'essai dans le temps. Les profils présentés à la Figure 43 permettent d'illustrer les « profils types » obtenus quel que soit le combustible utilisé pour cette expérience. On peut y observer deux phases, déjà identifiées dans la littérature pour des expériences de combustion batch menées dans des équipements similaires [68,76,133–136] : la première est attribuée à la dévolatilisation et l'oxydation des matières volatiles (désignée ici phase vol.), tandis que la seconde correspond à la combustion du char (désignée ici phase char). Une brève description des phénomènes caractérisant ces deux phases de combustion, ainsi que le critère retenu pour déterminer le passage de l'une à l'autre, sont présentés dans la suite de cette sous-section.



La séparation entre les phases d'oxydation des matières volatiles et d'oxydation du char est représentée en pointillés.
Temps $t = 0$: arrivée du granulé à sa position finale d'insertion.

Figure 43 Illustration type des profils obtenus : concentration mesurée en (a) O₂, CO₂ et CO ; (b) O₂ et NO au cours du temps lors d'une expérience de combustion d'un granule de pin RAGT.

Dévolatilisation et oxydation des matières volatiles (phase vol.)

Cette première phase courte (0 – 100 s), est marquée par un pic de consommation d'O₂ au début de la combustion, ainsi que par des pics d'émission de CO₂, de CO et de NO (Figure 43).

Le débit d'air choisi permet cependant que cette consommation rapide et intense d'oxygène ne mène pas à un défaut d'O₂ dans l'atmosphère gazeuse du four.

Combustion du char (phase char)

Lors de cette seconde phase, la production de CO₂ est plus faible et décroît de façon linéaire à mesure que le char est oxydé ($d\text{CO}_2/dt = \text{constante}$, $d^2\text{CO}_2/dt^2 = 0$), ce qui se traduit logiquement par une ré-augmentation linéaire de la concentration en O₂ (Figure 43 et Figure 44).

Un second pic de production de CO apparaît, plus étalé dans le temps que celui observé lors de la phase d'oxydation des volatils. Les émissions de NO se caractérisent quant à elle lors de cette phase par un palier, qui s'achève en marquant la fin de la combustion.

Critère de distinction des phases vol. et char

Comme la concentration en CO₂ décroît de façon linéaire lors de la phase de combustion du char, la séparation entre les phases vol. et char a été attribuée au moment où la dérivée seconde $d^2\text{CO}_2/dt^2$ s'annulait (Figure 44). Cette dérivée seconde a été considérée comme nulle pour des valeurs inférieures à 0,001 %vol.s⁻¹. Ce critère permet de définir de façon identique la séparation vol./char pour tous nos essais.

Il est à noter que ces deux phases peuvent se produire simultanément, et la séparation distingue donc des contributions *majeures* de l'une ou de l'autre phase.

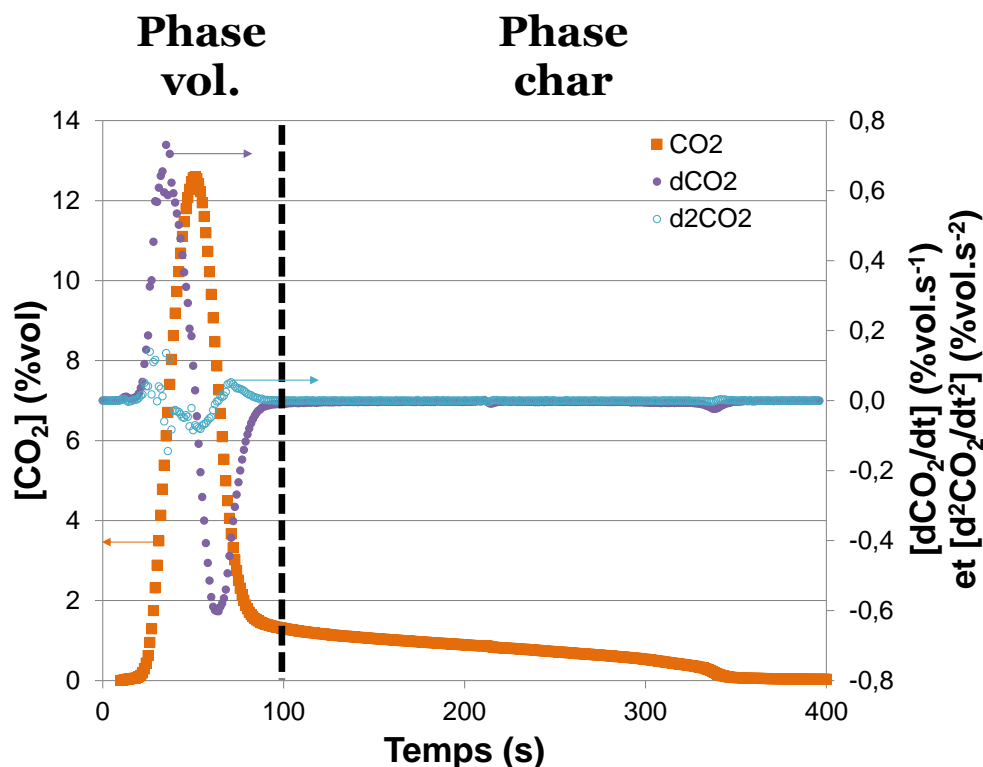


Figure 44. Concentration en CO₂ et dérivées temporelles première et seconde de la concentration en CO₂ au cours du temps.

IV.3.1.d. Qualité de combustion : émissions de CO et conversion du C

De basses concentrations en CO (< 1000 ppm) ont généralement été observées lors des essais de combustion de nos échantillons. Cependant, des pics d'émissions de CO jusqu'à 5 000 ppm ont pu être mesurés lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles pour la balle de riz (BR), la paille de blé (PB) et la paille de colza (PC).

L'intégration des courbes d'émissions de CO et de CO₂ révèle cependant que les émissions totales de CO représentent toujours moins de 1,5 % des émissions totales de CO₂ et CO, quel que soit l'échantillon de biomasse considéré ; ce résultat indique de bonnes conditions de combustion, le carbone étant donc très majoritairement oxydé en CO₂.

Malgré la température relativement basse (750 °C) au niveau du granulé (voir section III.3.3.a), la combustion s'est donc déroulée dans de bonnes conditions.

Par ailleurs, le ratio $(n_{CO_2} + n_{CO})/n_{C_{initial}}$ entre les quantités sommées de CO_2 et de CO d'une part, et la quantité initiale de carbone contenu dans la biomasse d'autre part, fournit un bilan de conversion du carbone en ces deux oxydes ($CO_2 \gg CO$ comme indiqué dans le paragraphe précédent) qui confirme les bonnes conditions opératoires. Ce taux de conversion est en effet supérieur à 90 % quel que soit l'échantillon de biomasse considéré. Les valeurs moyennes de ce taux de conversion par type de biomasse sont présentées à la Figure 45. L'écart-type calculé après au moins trois essais de combustion est également représenté.

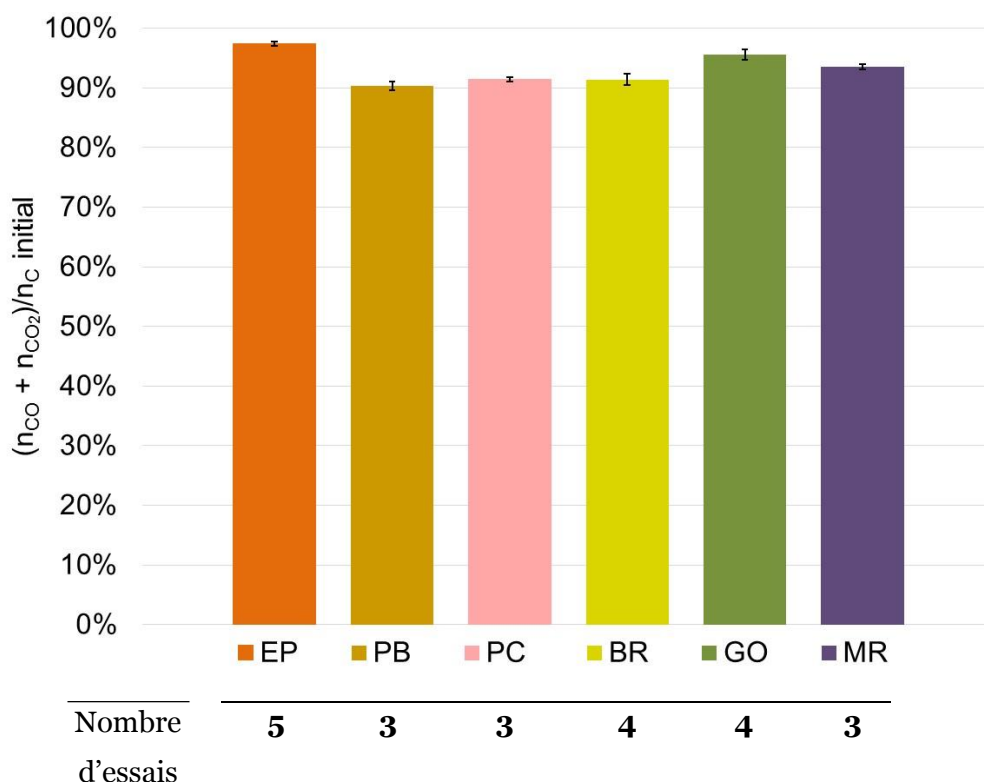


Figure 45 Taux de conversion du carbone initialement contenu dans la biomasse en CO_2 et CO pour les expériences de combustion menées sur les six échantillons sélectionnés.

La part restante de carbone manquant à ce bilan est à relier aux dépôts de matière carbonée (suies) retrouvés dans le chemin des gaz de combustion, ainsi qu'à la formation d'imbrûlés carbonés gazeux autres que le CO et non quantifiés (CH_4 , $C_xH_y...$), et à une part de carbone restant dans les cendres (moins de 1% du carbone initial, déterminé par analyse C/H/N des cendres issues d'essais de combustion).

IV.3.1.e. NO_x combustible, NO_x thermique

Les émissions de NO mesurées dans le réacteur lors de la combustion de granulés sont le résultat de la somme des NO du combustible et des NO thermiques (voir chapitre I). Compte-tenu des températures atteintes dans le four (jusqu'à 950 °C mesurés, voir chapitre III) la présence de NO_x thermiques est possible pour nos expérimentations.

Un test spécifique a alors été mis en place afin de déterminer la proportion des émissions de NO mesurées lors des expériences de combustion provenant de l'oxydation de l'azote de l'air de combustion (NO_x thermiques) et non de l'azote contenu dans la biomasse. Ce test de combustion a été réalisé dans une atmosphère gazeuse où l'azote a été remplacé par de l'argon en proportions identiques (79% Ar/21% O₂). La biomasse utilisée est un granulé de pin RAGT Type 2. En plus d'être la biomasse de référence pour notre expérimentation, sa teneur en azote est faible (0,19 %m, bs) et les émissions de NO produites en combustion sont faibles. Une contribution du phénomène de formation de NO_x thermiques, si elle existe, devrait donc se remarquer d'autant plus ; sans azote dans l'atmosphère gazeuse, on devrait alors observer une diminution des émissions de NO.

L'évolution de la concentration en NO au cours de la combustion pour cette expérimentation sous Ar/O₂ a été comparé à la moyenne des évolutions des concentrations en NO obtenus pour trois essais de combustion (à 1 mois d'intervalle) avec des granulés de pin RAGT (Type 2) sous N₂/O₂ (Figure 46).

La Figure 46, montre qu'il n'y a aucune différence significative dans les émissions de NO lors de la combustion du granulé de pin Type 2 lorsque l'azote a été remplacé par de l'argon. Les écarts entre l'essai sous Ar/O₂ et la moyenne des essais sous N₂/O₂ sont en effet inférieurs aux écarts entre les trois répétitions sous N₂/O₂. Ce résultat est vrai lors de la première phase de combustion des espèces volatiles, où les plus grandes températures (950 °C mesurés) sont atteintes et où la formation de NO_x thermiques auraient pu être attendue, comme lors de la phase de combustion du char où les paliers d'émissions de NO sont tout à fait similaires.

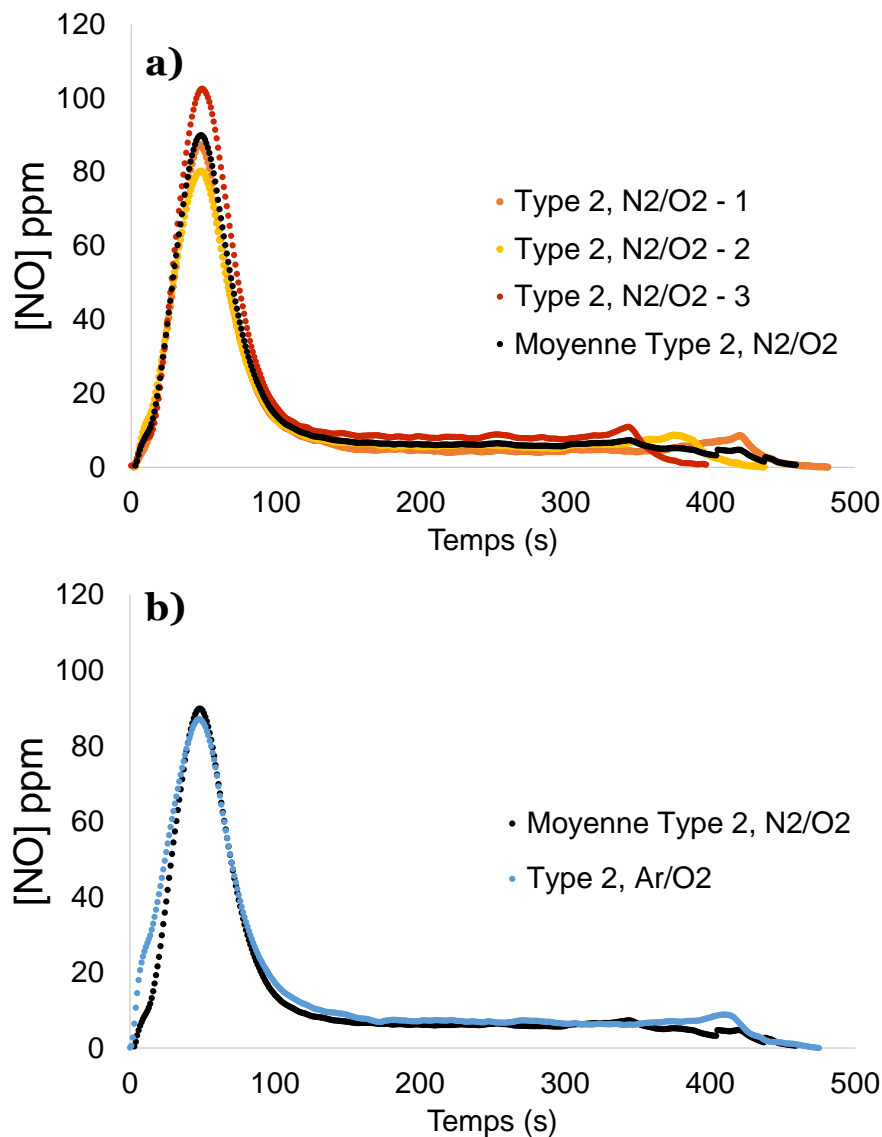


Figure 46. Comparaison de l'évolution au cours du temps de la concentration en NO dans les gaz de combustion du granulé de Type 2 : a) pour trois répétitions sous atmosphère N_2/O_2 ; b) entre le test réalisé sous Ar/O_2 et la moyenne des tests réalisés sous N_2/O_2 .

L'ensemble des émissions de NO lors de la combustion d'un granulé, dans les conditions expérimentales retenues ici, sont donc imputables à l'oxydation de l'azote contenu initialement dans la biomasse utilisée comme combustible. En absence de NO_x thermiques, il est donc possible d'étudier la relation existant entre la composition de la biomasse et la quantité de NO émise lors de sa combustion.

IV.3.2. Émissions de NO et composition de la biomasse

IV.3.2.a. Résultats expérimentaux

Pour chacun des six échantillons de biomasse sélectionnés et granulés, au moins trois essais de combustion ont été réalisés. Les émissions totales de NO qui résultent des essais de combustion sont regroupées dans le Tableau 28.

Tableau 28

Émissions totales de NO des différents types de biomasse

	Nombre d'essais	NO émis (gNO/100 g de biomasse)
Ecorce de Pin (EP)	5	0,15 ± 0,01
Paille de blé (PB)	3	0,17 ± 0,01
Paille de colza (PC)	3	0,20 ± 0,01
Balle de riz (BR)	4	0,17 ± 0,01
Grignon d'olive (GO)	4	0,34 ± 0,01
Marc de raisin (MR)	3	0,46 ± 0,02

IV.3.2.b. Tests de corrélation

Des tests de corrélation (Pearson et Spearman) entre les émissions totales de NO et la composition des échantillons ont été menés sur XLSTAT. Les variables explicatives testées sont celles étudiées en section IV.2.2 (teneur en C/H/N/S/O, inorganiques majeurs, Mn et PCI). Le Tableau 29 présente les corrélations qui ressortent comme significatives suite à ces tests, par valeurs de coefficient de Pearson décroissantes (en valeur absolue).

On retrouve dans le Tableau 29 des variables explicatives que l'on sait corrélées entre elles d'après les résultats obtenus à la section IV.2.2 : N-P-K ; Fe-O-PCI ; Ca-Mn-S. Seule la teneur en Mg n'est corrélée à aucune autre variable explicative.

Les résultats des tests de corrélation présentés dans le Tableau 29 sont discutés selon ces groupes.

Tableau 29

Coefficients de Pearson et de Spearman significatifs issus des tests de corrélation entre la quantité de NO émise et la composition de la biomasse et son PCI (22 points)

Variables		gNO/100g biomasse (Coefficients de Pearson)	gNO/100g biomasse (Coefficients de Spearman)
N	(%m, bs)	0,990	0,907
P	(mg/kg, bs)	0,978	0,969
K	(mg/kg, bs)	0,869	0,921
Fe	(mg/kg, bs)	0,780	0,446
O	(%m, bs)	- 0,726	- 0,523
Mg	(mg/kg, bs)	0,553	0,785
PCI	(mg/kg, bs)	0,549	0,465
Mn	(mg/kg, bs)	- 0,525	- 0,636
Ca	(mg/kg, bs)	0,483	0,592
S	(mg/kg, bs)	0,430	0,833

Émissions de NO et teneur en N, P et K : corrélations fortes

Le coefficient R de Pearson issu du test de corrélation entre la quantité de NO émise et la teneur en N est le plus grand, avec une valeur de 0,990 (Tableau 29). Cela conduit à un coefficient de détermination $R^2 = 0,980$ pour cette relation. Une relation linéaire forte existe donc entre les émissions de NO et la teneur en N de la biomasse d'après nos résultats. Le nuage de points associé est présenté à la Figure 47 a). Cette relation est présentée et discutée plus loin, en section IV.3.2.c.

Les corrélations entre quantité de NO émise et teneur en K, et entre quantité de NO émise et P sont assez fortes, vu les coefficients de corrélation regroupés dans le Tableau 29 et les nuages de points, représentés à la Figure 47. L'existence de ces corrélations est cependant influencée par le fait que les teneurs en K et P sont corrélées à la teneur en N, elle-même fortement corrélée à la quantité de NO émise, comme on vient de le voir.

La teneur en N étant chimiquement une meilleure variable explicative pour les émissions de NO que les teneurs en K et P, nous considérerons ici que les corrélations observées entre les émissions de NO et les teneurs en K et P constituent un biais de confusion.

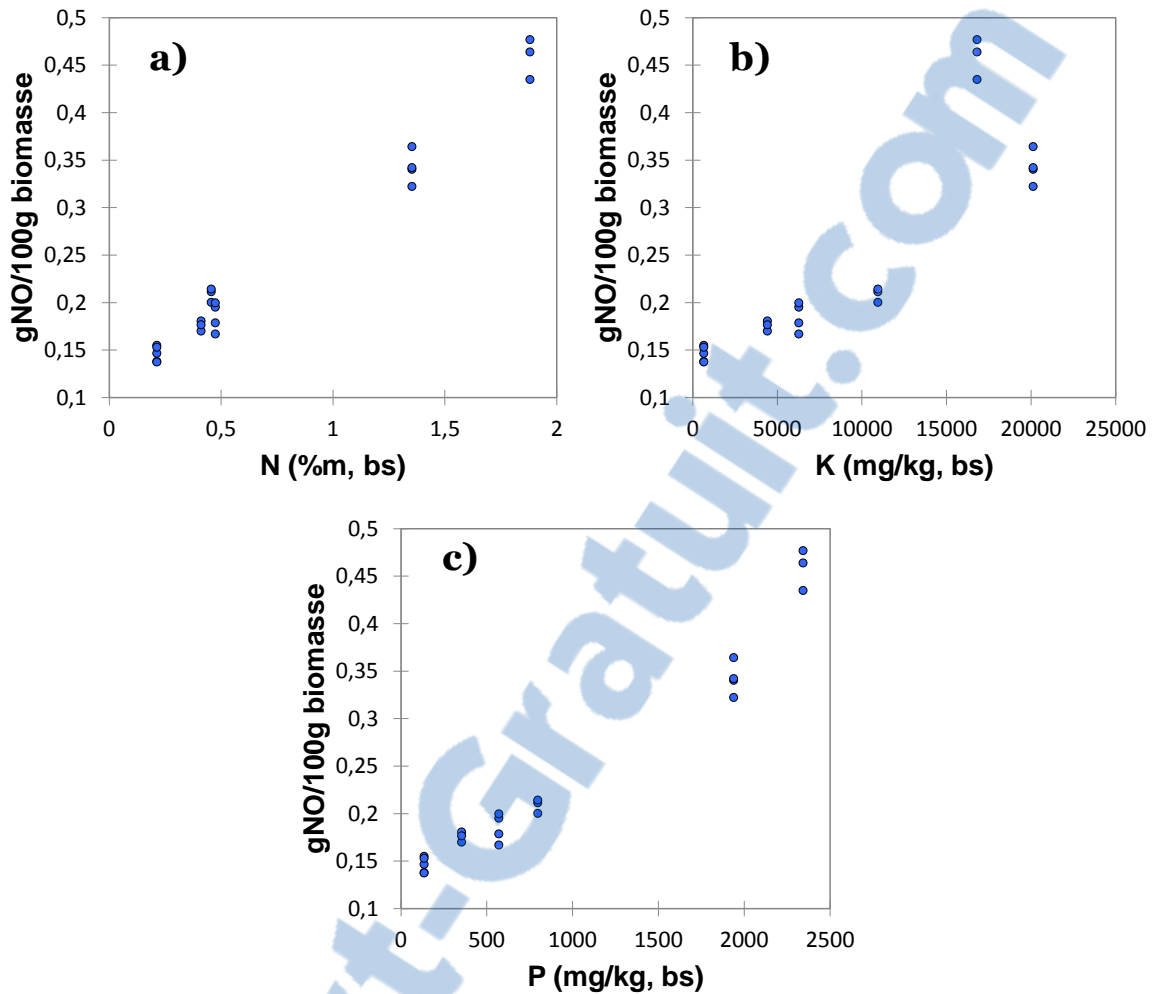


Figure 47. Nuages de points (22 points) correspondant à la quantité de NO émise en fonction de la teneur de la biomasse en : a) N ; b) K ; c) P.

Autres corrélations

Les tests de corrélation indiquent l'existence d'une corrélation entre la quantité de NO émise et les variables corrélées entre elles Fe-O-PCI, Ca-S-Mn, ainsi qu'avec la teneur en Mg de nos échantillons. Pour chacune de ces corrélations, les coefficients de Pearson et de Spearman sont toujours inférieurs à 0,9 en valeur absolue.

Il est intéressant de noter que le fer, le calcium et le magnésium font partie des éléments évoqués dans la littérature comme pouvant avoir un effet catalytique sur les mécanismes de formation ou de réduction des NO_x (voir chapitre I).

La valeur des coefficients de corrélation ainsi que l'observation des nuages de points correspondants permettent toutefois de mettre en évidence que ces variables constituent de moins bonnes variables explicatives pour les émissions de NO que la teneur en N (voir Figure 47 a) et Figure 48).

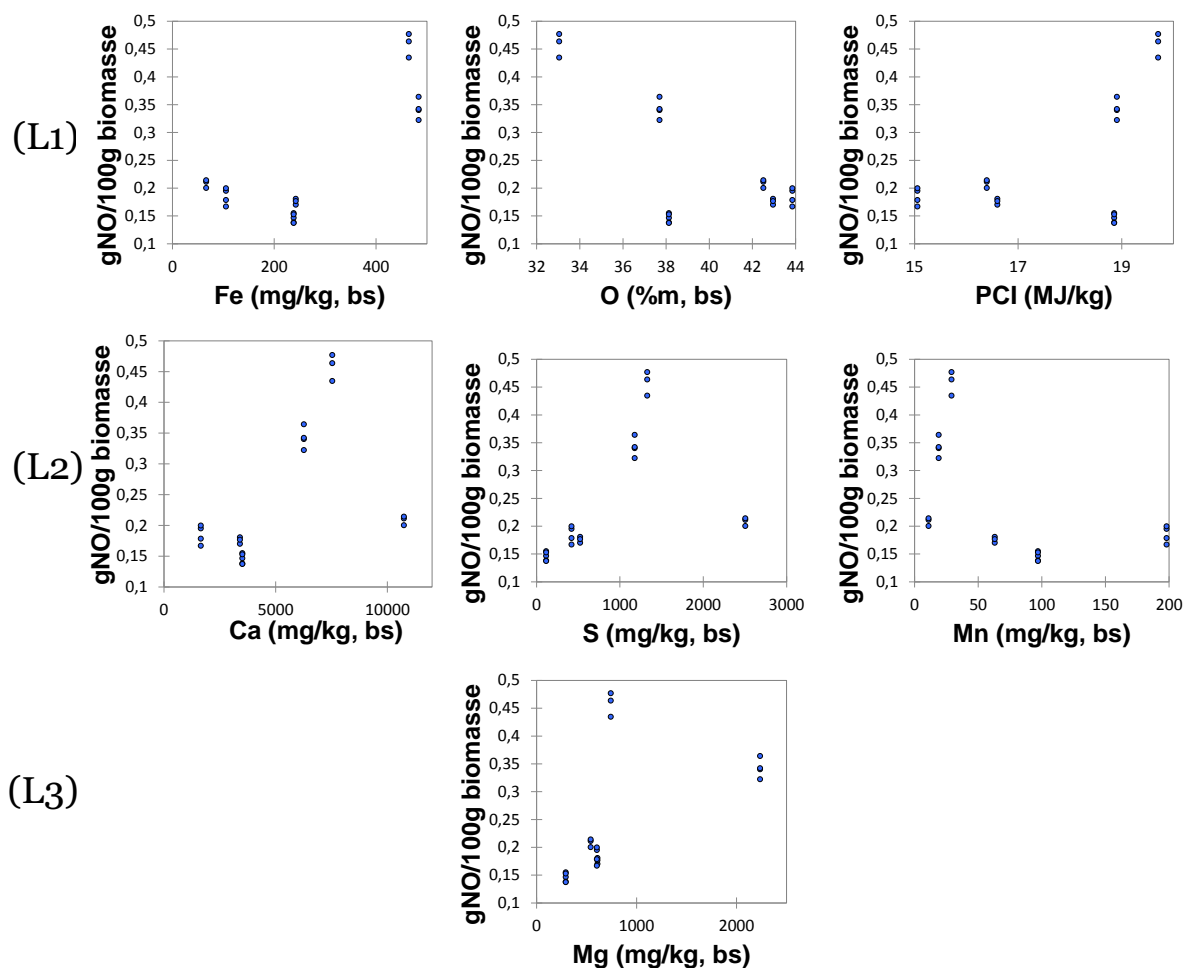


Figure 48. Nuages de points (22 points) correspondant à la quantité de NO émise en fonction des variables explicatives : ligne (L1) Fe-O-PCI ; ligne (L2) Ca-S-Mn ; ligne (L3) : Mg

IV.3.2.c. Émissions de NO et teneur en azote

S'il semble rationnel que les émissions de NO soient liées à la concentration en azote dans la biomasse, et que plus une biomasse possède une teneur en N élevée, plus elle émettra de NO, l'existence d'une relation fortement linéaire entre ces deux paramètres (voir IV.3.b) est un résultat nouveau.

Sommersacher et al. (2013) [40], après avoir testé les émissions de NO_x de plusieurs types de biomasse (bois, taillis courte rotation, herbacées, résidus agricoles, ...) lors de leur combustion en chaudière à injection d'air étagée, ont par exemple conclu à l'absence de relation linéaire entre les émissions de NO_x et la teneur en azote des échantillons de biomasse utilisés. La même conclusion est également retrouvée par Carvalho et al. (2013) [80].

À l'inverse, pour nos expérimentations, les tests de corrélation ont révélé une corrélation fortement linéaire entre les émissions de NO et la teneur en azote du combustible (voir section IV.3.2.b). Une régression linéaire a alors été effectuée entre ces deux paramètres. La Figure 49 présente la régression linéaire obtenue, ainsi que la répartition des résultats expérimentaux pour ces deux paramètres.

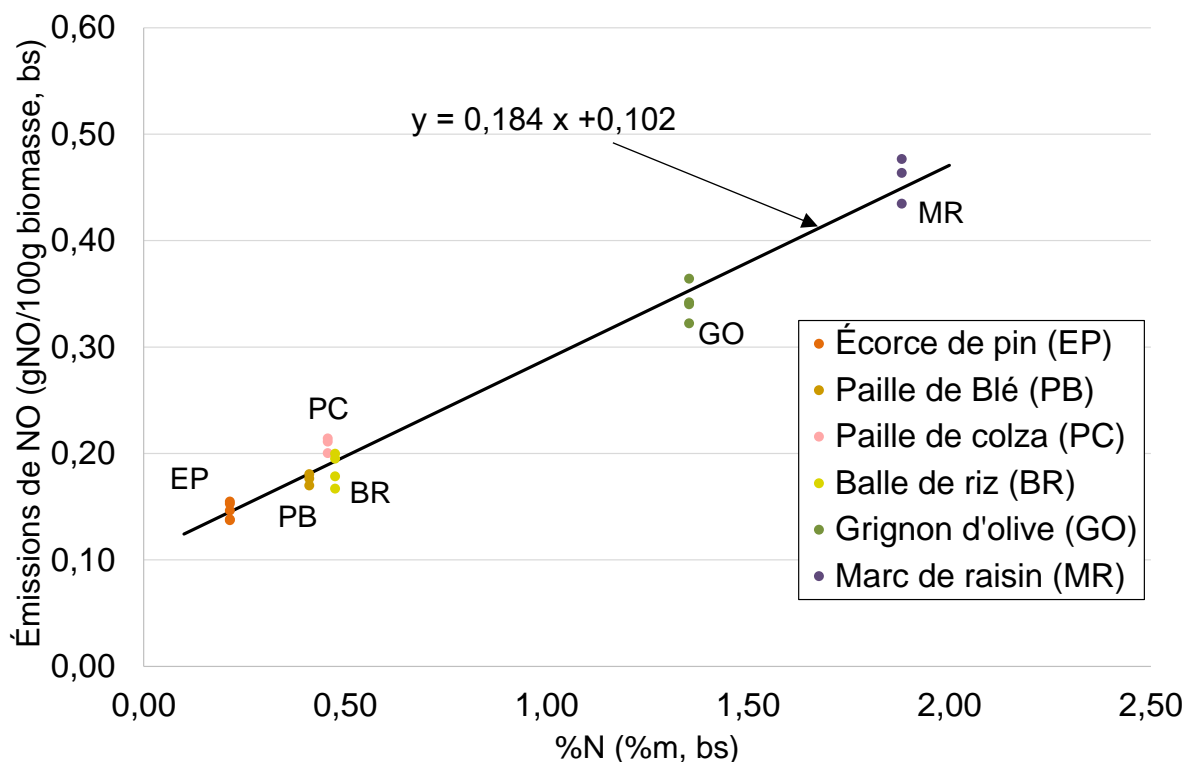


Figure 49. Régression linéaire calculée sur les résultats d'émissions de NO pour les différents types de biomasse en fonction de leur teneur en azote (22 essais).

Le coefficient de détermination obtenu $R^2 = 0,980$ indique que 98% de la variance sur la quantité de NO émise est liée à la variance sur la teneur en azote de la biomasse [137], pour les tests de combustion menés sur nos six échantillons.

Pour vérifier la validité de cette corrélation linéaire, il est nécessaire d'étudier la répartition des résidus ΔgNO selon la teneur en azote. Ces résidus sont les différences entre les quantité de NO prédites par la régression, notées gNO^* , et les quantités de NO mesurées expérimentalement, notées gNO :

$$\Delta gNO = gNO^* - gNO \quad (4.3)$$

Graphiquement, cela revient à considérer la distance verticale de chaque point expérimental par rapport à la droite de régression. Dans le cas d'une régression linéaire valide, la variance de ces résidus doit être indépendante de la variable explicative (ici la teneur en azote), et ils doivent alors se répartir de façon aléatoire autour de l'axe des abscisses.

Suite au calcul de ces résidus, la représentation suivante est obtenue (Figure 50), où chaque abscisse (une teneur en azote) correspond à une biomasse :

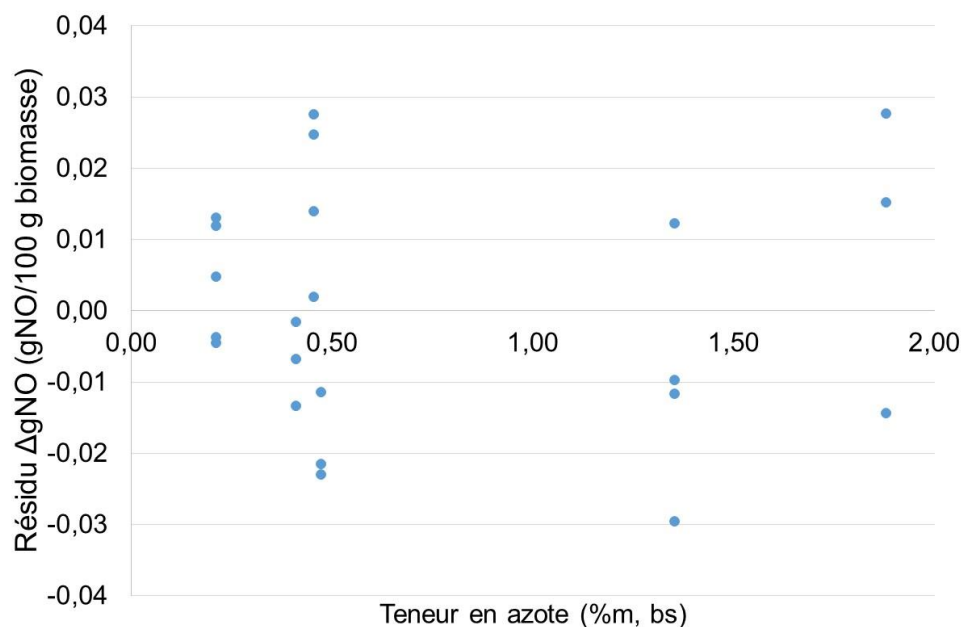


Figure 50. Répartition des résidus ΔgNO en fonction de la teneur en azote, pour l'ensemble des tests de combustion réalisés sur les granulés de biomasse « pure ».

Les résidus ΔgNO sont assez faibles, de l'ordre de deux à trois fois l'écart-type expérimental obtenu pour la quantité de NO émise à chaque expérimentation. La variance des résidus de la régression semble de plus bien indépendante de la teneur en azote, puisqu'elle est du même ordre de grandeur quelle que soit l'abscisse considérée, et sans distribution particulière. Les résidus ΔgNO sont effet répartis de part et d'autre de l'axe des abscisses, et du même ordre de grandeur, quelle que soit la teneur en azote.

Il nous est donc possible de confirmer la relation de linéarité entre la masse de NO émise pour 100 g de biomasse et la teneur en azote des différents combustibles utilisés dans cette étude. La relation obtenue pour prédire les émissions de NO suite à la combustion d'un échantillon de biomasse en fonction de sa teneur en azote est alors la suivante :

$$gNO^* = 0,184 N + 0,102 \quad (\text{en } gNO/100 \text{ g biomasse, bs}) \quad (4.1)$$

avec N la fraction massique en azote (base sèche) dans l'échantillon de biomasse.

L'utilisation de résultats de combustion de biomasse et de mesures d'émissions provenant de la littérature [15,78,138], après avoir été convertis dans la même unité que celle utilisée dans notre étude (gNO/100g de biomasse), permet de comparer notre corrélation aux résultats obtenus sur des équipements différents, et avec d'autres échantillons de biomasse (Figure 51).

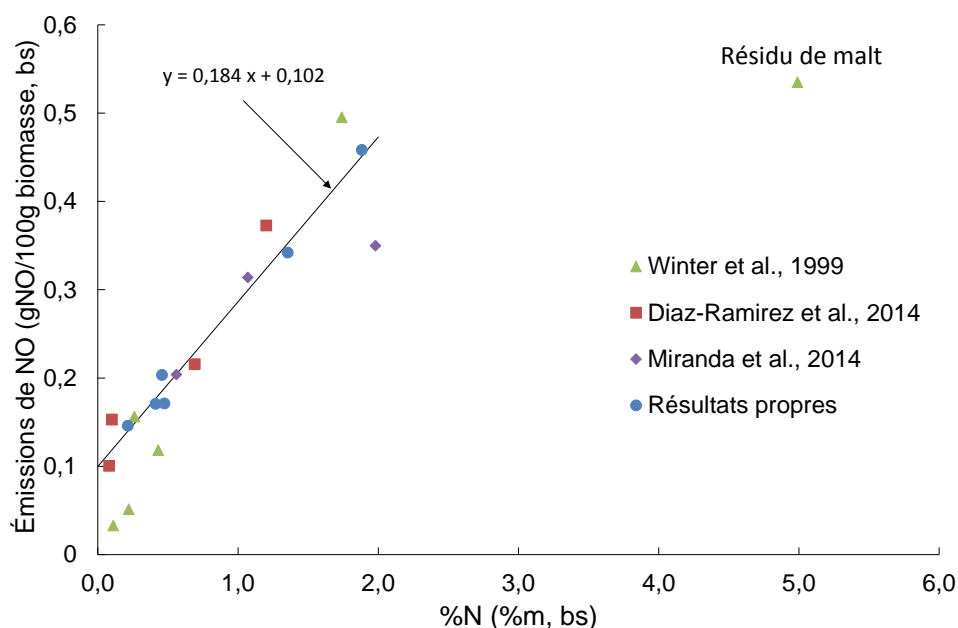


Figure 51. Comparaison entre les résultats obtenus et la littérature.

Notre corrélation est en bon accord avec les résultats provenant de la littérature, et décrit bien l'évolution des émissions de NO avec la teneur en N de la biomasse pour les points expérimentaux issus de ces travaux, lorsque ceux-ci ont des teneurs en azote comprises dans la gamme considérée pour nos expérimentations.

Une exception notable à cette adéquation entre nos résultats et ceux de la littérature est la quantité de NO obtenue pour le résidu de malt, dont la teneur en N est la plus élevée parmi les résultats de la littérature relevés ici. Les émissions de NO du résidu de malt [15] (teneur en azote : 4,99 %m, bs) sont en effet bien éloignées de ce que pourrait prévoir la régression linéaire que nous avons trouvée précédemment. Il est à noter que notre régression (équation (4.4)) a été établie sur un intervalle de concentration en azote de 0,2 – 2 %m (bs) environ, et qu'elle ne saurait être directement généralisée sur une gamme de teneur en azote plus large, comme l'illustre ici le résidu de malt.

IV.3.2.d. Taux de conversion de N en NO

L'azote contenu dans la biomasse ne se convertit pas uniquement en NO lors de la combustion, mais également en d'autres espèces gazeuses finales retrouvées dans les fumées de combustion, principalement en N₂, NH₃, HCN et HCNO [15], ces trois dernières espèces chimiques étant par ailleurs des précurseurs de NO_x.

Une autre façon d'analyser les résultats d'émissions de NO de différents échantillons de biomasse, répandue dans la littérature [40,76,80,133,134,139,140], consiste alors à considérer le taux de conversion de l'azote de la biomasse en NO, soit le rapport molaire X_{N-NO} présenté en section IV.3.1.b.

La Figure 52 présente la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature pour ce critère. La construction de la courbe théorique (en noir sur la Figure 52) provient de la transformation vers ce critère X_{N-NO} de la régression linéaire obtenue précédemment.

La tendance déjà connue dans la littérature est retrouvée ici, malgré des combustibles et des équipements différents pour chacune des études dont la nôtre : plus une biomasse possède une teneur en azote élevée, plus le taux de conversion de cet azote en NO est faible (Figure 52). Cette tendance est pour le moment sujette à interprétation dans la littérature. L'une d'entre elles est l'hypothèse selon laquelle lors de la combustion d'une biomasse riche en azote, une quantité importante de radicaux NH_i peut se trouver dans les gaz de combustion lors de la phase de dévolatilisation, constituant ainsi une atmosphère gazeuse favorable aux réactions de Dé- NO_x thermiques où les radicaux NH_i réduisent NO en N_2 et en eau [134].

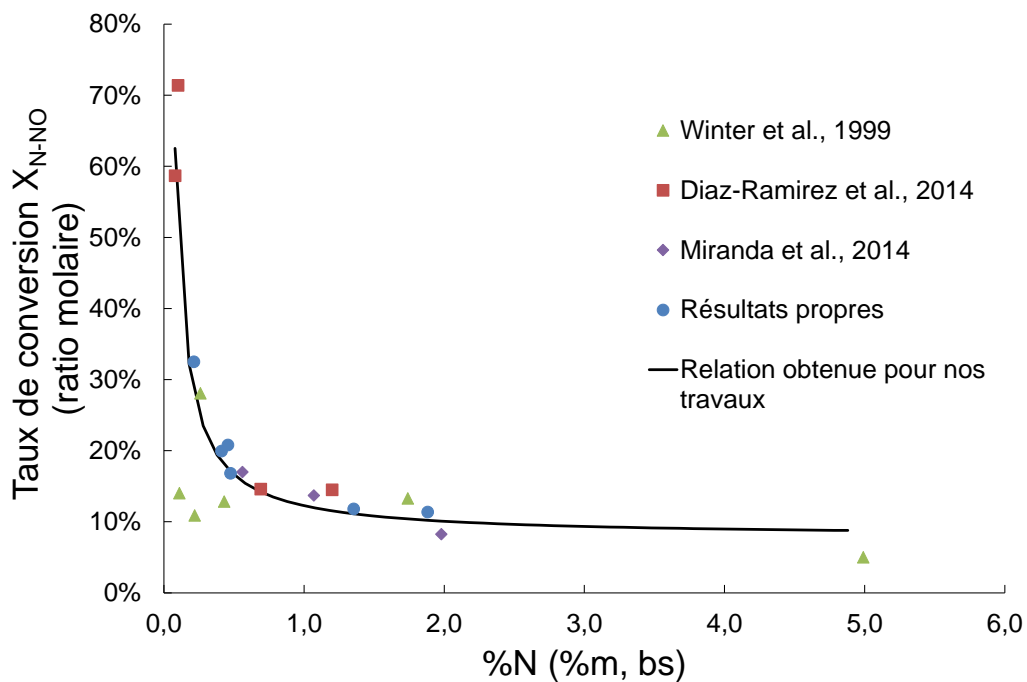


Figure 52. Evolution du taux de conversion molaire de l'azote en NO, pour les résultats de cette étude et des résultats de la littérature.

IV.3.2.e. Contribution des deux phases de la combustion

La quantité totale de NO émise par une biomasse lors de sa combustion est la somme des quantités émises lors des phases de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles d'une part (notée NO-vol) et de celles émises lors de la combustion du char d'autre part (notée NO-char).

La proportion de ces deux contributions aux émissions totales de NO pour nos essais est représentée à la Figure 53. Environ deux tiers de la quantité totale de NO ont été émis pendant la première phase de la combustion (phase vol.) pour les échantillons ayant les plus faibles teneurs en azote (EP, PB, PC, BR), alors que cette proportion n'est que d'environ 50 % pour le grignon d'olive et le marc de raisin.

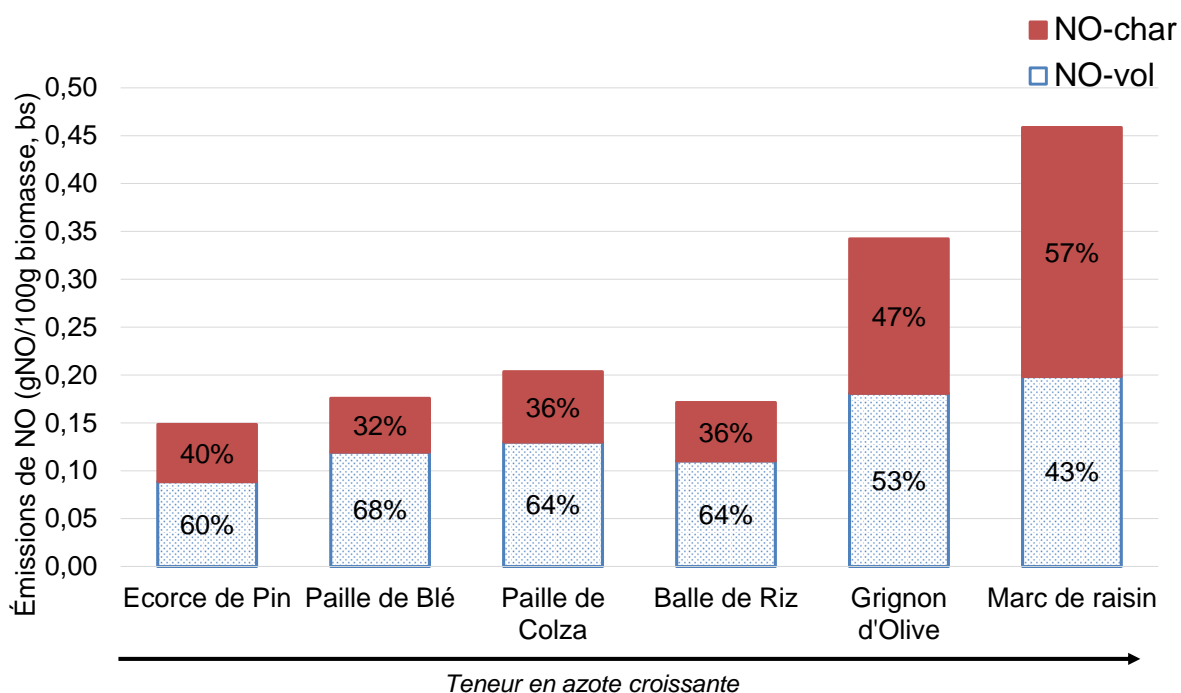


Figure 53. Contribution des deux phases principales de la combustion (oxydation des matières volatiles et combustion du char) aux émissions totales de NO pour chaque échantillon de biomasse.

Ces observations vont dans le sens de l'hypothèse proposée précédemment (voir IV.3.2.d) pour expliquer le plus faible taux de conversion de N en NO pour les échantillons de biomasse ayant une teneur élevée en azote. Les échantillons ayant la plus forte teneur en azote émettent en effet proportionnellement moins de NO lors de la phase de dévolatilisation que les échantillons à plus faible teneur en azote, ce qui pourrait s'interpréter par une quantité plus importante de radicaux NH_i disponibles et donc une influence du phénomène de Dé-NO_x thermique liée à la concentration en

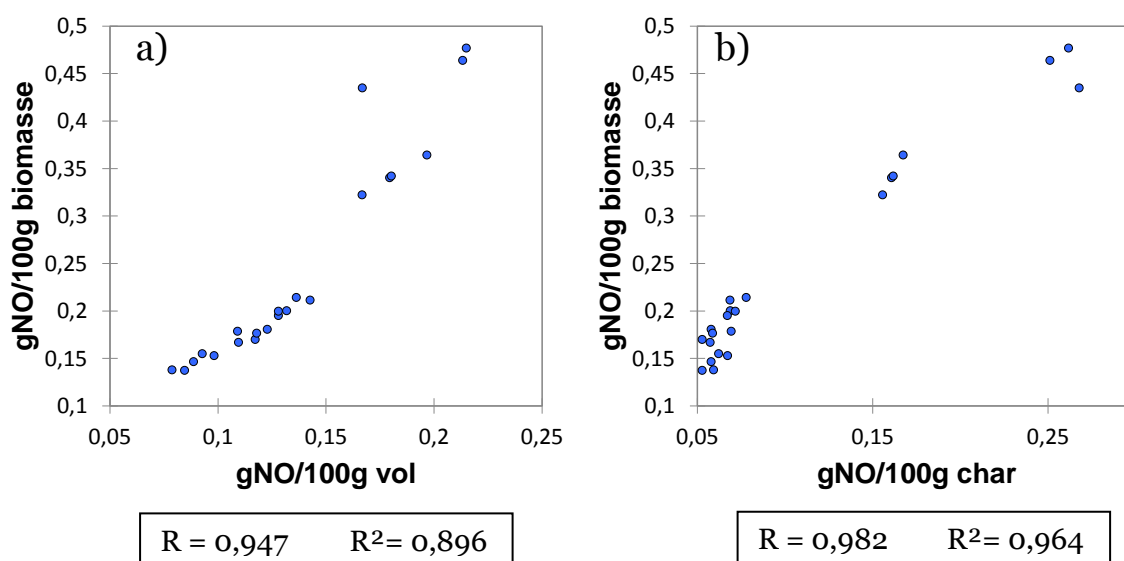


Figure 54. Nuages de points (22 points) correspondant à la quantité de NO totale émise en fonction de la quantité de NO émise : a) pendant la phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles ; et b) pendant la phase de combustion du char.

azote dans la biomasse.

Néanmoins, les quantités de NO émises pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles d'une part et pendant la phase de combustion du char d'autre part, sont fortement liés linéairement à la quantité totale de NO. La Figure 54 présente les nuages de points correspondant. Les coefficients R de Pearson et les coefficients de détermination R² permettant de caractériser la force de la liaison linéaire entre ces variables sont également indiqués à la Figure 54.

Des tests de corrélation ont été menés entre la quantité de NO émise pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles (NO-vol.) et les 17 variables explicatives étudiées (composition de la biomasse en C/H/N/S/O, inorganiques majeurs et Mn, et le PCI). La même démarche a aussi été appliquée à la quantité de NO émise pendant la phase de combustion du char (NO-char). Le Tableau 30 présente les corrélations qui ressortent comme significatives suite à ces tests.

Tableau 30

Coefficients de Pearson et de Spearman significatifs issus des tests de corrélation entre la quantité de NO émise pendant les phases vol. et char, et la composition de la biomasse et son PCI (22 points)

Variables		Pearson	Spearman	Pearson	Spearman
		gNO/100g vol	gNO/100g vol	gNO/100g char	gNO/100g char
P	(mg/kg, bs)	0,948	0,949	0,946	0,868
N	%m, bs	0,925	0,880	0,979	0,828
K	(mg/kg, bs)	0,924	0,925	0,792	0,820
Fe	(mg/kg, bs)	0,684	0,478	0,800	Non significatif
Mg	(mg/kg, bs)	0,653	0,805	0,466	0,611
Mn	(mg/kg, bs)	-0,551	-0,667	-0,485	-0,507
S	(mg/kg, bs)	0,547	0,829	Non significatif	0,636
Ca	(mg/kg, bs)	0,534	0,588	0,429	0,593
O	%m, bs	-0,526	-0,519	-0,812	-0,634
Al	(mg/kg, bs)	-0,509	Non significatif	Non significatif	Non significatif
PCI	MJ/kg	Non significatif	0,469	0,630	0,545
C	%m, bs	Non significatif	Non significatif	0,494	Non significatif

Étant donné la forte liaison entre NO-vol. et la quantité totale de NO émise (Figure 54), les résultats des tests de corrélation entre NO-vol et les 17 variables explicatives utilisées aboutit à des résultats très similaires aux résultats des tests de corrélation entre la quantité totale de NO et ces mêmes variables (voir IV.3.2.b). Il en est de même pour les tests de corrélation entre NO-char et ces variables explicatives.

Seules les liaisons entre les quantités NO-vol et NO-char d'une part, et la teneur en azote de la biomasse d'autre part, sont alors présentées ci-après à la Figure 55.

Malgré des coefficients de Spearman inférieurs à ceux de Pearson, de potentielles relations non linéaires entre les émissions de NO et la teneur en azote de la biomasse apparaît pour la phase vol. comme pour la phase char.

Cette incurvation potentielle en ce qui concerne la phase d'oxydation des espèces volatiles pourrait confirmer l'influence possible du phénomène de Dé-NO_x thermique pour les échantillons riches en azote.

Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution compte-tenu des incertitudes sur la distinction entre les deux phases vol. et char (voir section IV.3.1.c.).

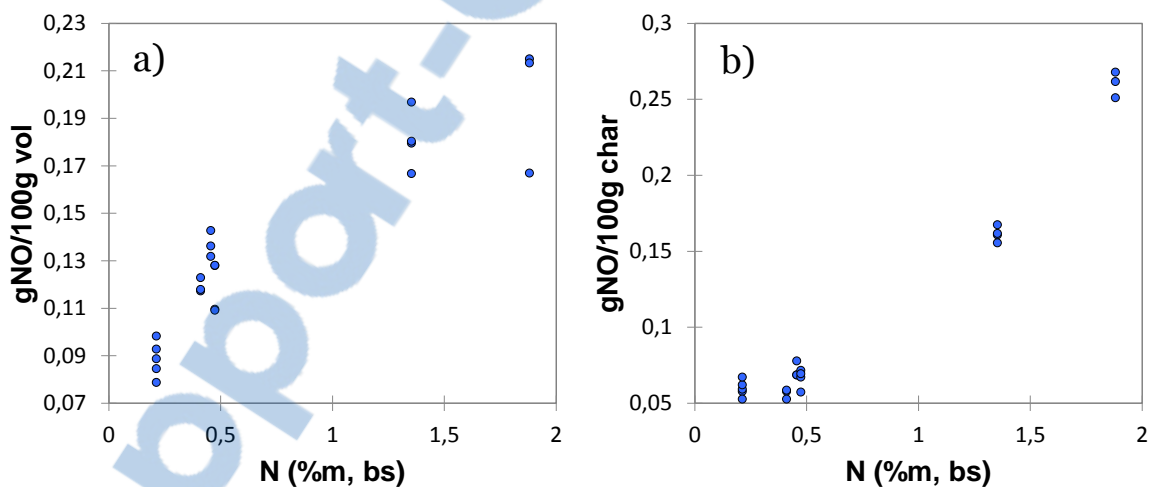


Figure 55. Nuages de points (22 points) correspondant à la quantité de NO émise en fonction de la teneur en azote de la biomasse : a) pendant la phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles ; et b) pendant la phase de combustion du char.

IV.4. Combustion de biomasse et volatilisation du potassium

Cette section présente les résultats du protocole mis en place pour quantifier au laboratoire la volatilisation du potassium pour les différents types de biomasse sélectionnés. Ce protocole comprend : 1) une étape de combustion, réalisée par introduction d'un granulé de biomasse dans un four à moufle maintenu à une température de consigne ; 2) une minéralisation des cendres de combustion par digestion en solutions acides ; et enfin 3) un dosage par spectroscopie (MP AES) du potassium qu'elles contiennent.

Les expériences de combustion ont été menées à 550 °C et 950 °C. Au moins deux essais ont été réalisés pour chaque température, pour chacun de nos échantillons. La première température (550 °C) est la température employée dans les normes de dosages des cendres, pour limiter la volatilisation des espèces inorganiques contenues dans la biomasse. Elle sera considérée ici comme température de référence. La seconde température (950 °C) a été choisie car elle est représentative des températures rencontrées dans les chaudières à granulés. Quatre dosages par MP AES de chaque minéralisat de cendres obtenu après un essai de combustion ont été effectués.

La différence de teneur en potassium dans les cendres entre la température d'essai (950 °C) et la température de référence (550 °C) sera assimilée à la quantité de potassium dégagée lors de la combustion à 950 °C de nos échantillons de biomasse.

Si la forme (KCl, K₂SO₄, KOH...) sous laquelle le potassium se volatilise n'est pas ici déterminée, ce critère peut tout de même être considéré comme indicatif du potentiel d'encrassement d'une biomasse, ainsi que des risques de corrosion, de formation de mâchefers et d'émissions de particules fines.

IV.4.1. Analyses préliminaires

IV.4.1.a. Mesure de température

Lors des expérimentations de combustion en four à moufle, le suivi de la température a été effectué grâce à un thermocouple (type K, $d = 1$ mm), positionné à environ 1 cm au-dessus du granulé de biomasse. En plus de mesurer la température à laquelle le granulé était exposé à l'intérieur du four à moufle, le but était également de mesurer le pic de température atteint au début de la combustion, lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles.

La valeur de la température atteinte lors de ce pic peut en effet avoir une influence sur la quantité de potassium volatilisé lors de la combustion. Nous avons donc mesuré la température pendant la combustion de chacun des combustibles utilisés, pour les deux températures de consigne du four à moufle (550 °C et 950 °C).

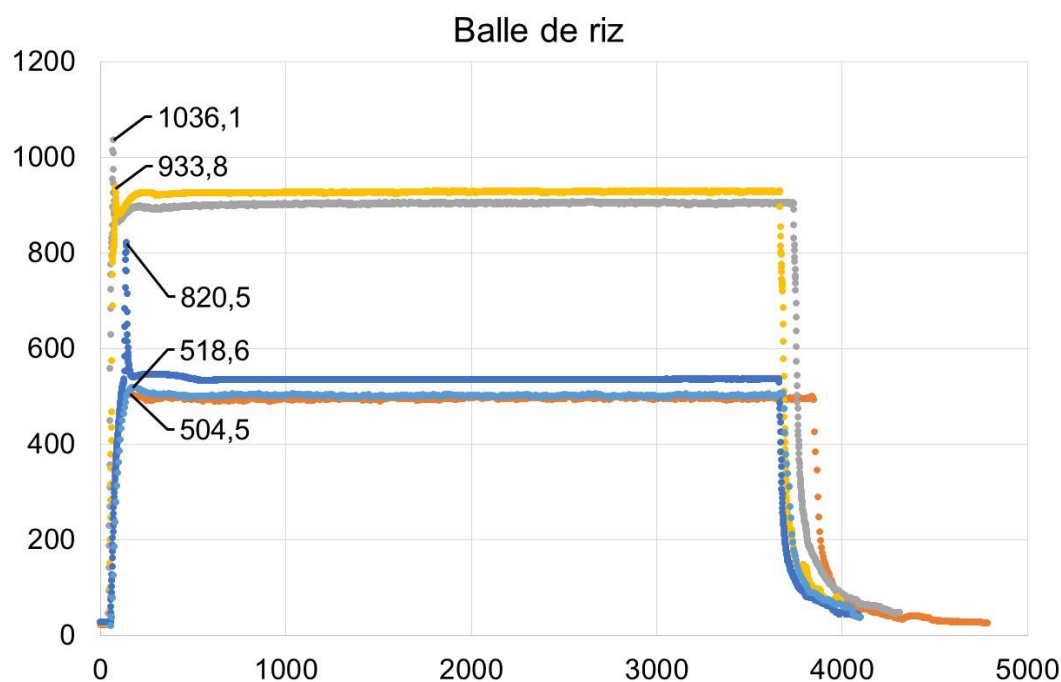


Figure 56. Profils de température obtenus lors des essais de combustion menés sur des granulés de balle de riz (3 essais à 550 °C, 2 essais à 950 °C).

L'ensemble des profils de température obtenus sont disponibles en Annexe F. La mauvaise répétabilité des résultats obtenus pour la mesure du pic de température n'a cependant pas permis d'utiliser cette donnée comme variable. Comme illustré à la Figure 56 par les profils de température obtenus lors des expérimentations de combustion de balle de riz, il est en effet arrivé que ce pic ne soit pas mesuré par le thermocouple, lors des essais à 550 °C. Par ailleurs, les pics de température pour les essais menés à 950 °C présentent une variabilité, pour une même biomasse, du même ordre de grandeur que les écarts constatés entre chaque type de biomasse, ne permettant pas de les distinguer entre elles pour ce critère.

Un mauvais positionnement du granulé dans le creuset peut expliquer l'absence de mesure de pic de température pour certaines expérimentations de combustion à 550 °C (balle de riz, paille de colza, marc de raisin). Même si les creusets en platine ont été légèrement incurvés afin que le granulé soit maintenu sous le thermocouple, il est possible qu'il se soit déplacé dans le creuset lors de son introduction dans le four à moufle. Par ailleurs, la morphologie du granulé évolue lors de la combustion, et il arrive qu'il augmente énormément de volume en « s'étalant ». C'est le cas notamment pour la balle de riz, comme illustré à la Figure 57. Il est possible que ce phénomène déplace suffisamment le granulé dans le creuset pour que le thermocouple ne puisse pas mesurer le pic de température durant la combustion.



Figure 57. Granulé de balle de riz, avant et après un essai de combustion à 550 °C

IV.4.1.b. Teneur en potassium dans la biomasse brute : référence

La teneur en potassium des six échantillons de biomasse utilisés était déjà connue, suite aux analyses chimiques commandées à la SOCOR (voir section III.1.3). Une nouvelle analyse a été réalisée par l'unité de service « Analyses des eaux, sols et végétaux » (US49) du CIRAD. Les résultats comparés de ces deux analyses sont présentés dans le Tableau 31.

Tableau 31

Comparaison des résultats de dosage du potassium dans la biomasse obtenus par la SOCOR d'une part et l'US49 du CIRAD d'autre part

Biomasse	<i>SOCOR</i> %K dans la biomasse (mg/kg, bs)	<i>US49 CIRAD</i> %K dans la biomasse (mg/kg, bs)	Ecart absolu (%K SOCOR - %K US49) (%m, bs)	Ecart relatif (Écart absolu / %K SOCOR)
Écorce de pin	650	550	100	15%
Paille de blé	4420	4820	-400	- 9%
Balle de riz	6280	6080	200	3%
Paille de colza	10950	13330	-2380	- 22%
Grignon d'olive	20140	14040	6100	30%
Marc de raisin	16810	19160	-2350	- 14%

L'étape de minéralisation, qui permet d'obtenir une solution liquide que l'on peut ensuite doser à partir de la biomasse, n'est pas la même dans ces deux analyses. Dans le cas de la SOCOR, elle a été effectuée dans une enceinte fermée, dans laquelle la biomasse brute subit une attaque acide (HNO_3 , H_2O_2 , HCl) sous chauffage micro-onde, alors que pour l'US49, elle consiste en une première étape de production de cendres (550 °C ici), suivie d'une attaque acide à l'aide de HCl et HF .

Les écarts de teneur en potassium obtenus entre ces deux dosages compte tenu de cette différence d'approche ne sont donc pas étonnants. On aurait pu attendre des résultats systématiquement plus élevés pour les dosages effectués par la SOCOR, étant donné l'absence d'étape de production de cendres au cours de laquelle une partie du potassium de la biomasse peut être volatilisé ; ce n'est cependant pas le cas.

Le protocole de minéralisation de l'US49 est celui qui a été utilisé suite aux expériences de combustion en four à moufle réalisées pour cette étude. On considérera donc pour la suite comme référence de teneur en K de nos échantillons les résultats de dosage obtenus par l'US49.

IV.4.1.c. Comparaison ICP-OES/MP-AES

L'étape de dosage des minéralisats dans cette étude a été effectuée grâce à un appareillage de spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-onde (MP-AES), récemment installé au sein de l'unité BioWooEB. L'appareillage utilisé par l'US49 est quant à lui un spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), habituellement utilisé pour ce genre de dosage. Ces deux équipements utilisent le même principe de détection (émission optique), mais des plasmas différents pour ioniser la solution à doser : azote pour le MP-AES, argon pour l'ICP-OES.

L'avantage du plasma d'azote est qu'il peut être généré à partir d'azote de l'air (générateur d'azote couplé à un compresseur), réduisant les coûts de fonctionnement. Les températures atteintes (~ 7000 °C) sont cependant légèrement inférieures à celles obtenues avec un plasma d'argon (~ 8000 °C), ce qui pourrait éventuellement causer une moins bonne ionisation de la solution à doser.

Afin de tester si ces deux appareillages de spectrométries fournissent des résultats similaires pour le dosage du potassium, une analyse comparative a été menée en dosant sur notre MP-AES les minéralisats produits par l'US49 à partir des six échantillons de biomasse brute. La comparaison présentée dans cette sous-section est donc basée sur les mêmes minéralisats et ne diffère que sur l'analyse spectroscopique.

Les résultats obtenus par dosage sur le MP-AES des minéralisats sont proches des résultats de dosage obtenus sur ICP-OES (

Tableau 32). Cette étude préliminaire a alors permis de valider l'utilisation du MP-AES pour l'étape de dosage.

Biomasse	<i>ICP-OES</i>	<i>MP-AES</i>	Ecart absolu (mg.l ⁻¹)	Ecart relatif (mesuré/attendu)
	Teneur attendue en K (mg.l ⁻¹)	Teneur mesurée en K (mg.l ⁻¹)		
Écorce de pin	1,00	0,83	0,17	17 %
Paille de blé	8,83	8,72	0,11	1 %
Balle de riz	11,15	10,85	0,30	3 %
Paille de colza	23,99	22,19	1,80	8 %
Grignon d'olive	26,03	26,17	- 0,14	-1 %
Marc de raisin	34,49	32,35	2,15	6 %

Tableau 32

Comparaison des résultats de dosage des mêmes minéralisats entre ICP-OES et MP-AES

Le plus grand écart observé entre les deux dosages (pour l'écorce de pin, avec 17 %) s'explique par le fait que pour cette étude préliminaire, une gamme d'étalonnage de 0 – 40 mg.l⁻¹ a été utilisée pour doser les 6 minéralisats. L'écorce de pin est en effet la biomasse présentant la plus faible teneur en potassium, et la large gamme d'étalonnage utilisée n'est donc pas la plus adaptée à cette biomasse, la concentration attendue dans le minéralisat étant de seulement 1 mg.l⁻¹. Pour cette raison, on a par la suite défini une nouvelle gamme d'étalonnage utilisée spécifiquement pour doser le potassium dans les cendres provenant de la combustion d'écorce de pin (0 – 2 mg(K).l⁻¹).

*IV.4.1.d. Dosage par MP-AES : paramétrage***Choix de la longueur d'onde de détection**

Plusieurs longueurs d'ondes peuvent être utilisées sur le MP-AES pour le dosage du potassium. Cela permet entre autres lors d'un dosage multi-élémentaire de choisir pour chaque élément une longueur d'onde de détection qui lui soit propre, pour que la mesure de sa concentration ne soit pas affectée par l'émission optique d'un autre élément à une longueur d'onde proche.

Ne dosant lors de nos expérimentations que la concentration en potassium, il a été possible de sélectionner une longueur d'onde de travail sans tenir compte de cette contrainte. Les deux longueurs d'onde présentant la plus grande sensibilité pour le potassium sur cet appareillage d'après les tests du constructeur ($\lambda_1 = 766,491$ nm et $\lambda_2 = 769,897$ nm) ont alors été sélectionnées et comparées.

Les résultats obtenus lors de la calibration de l'appareil (gammes d'étalonnages 0 – 50 mg.(K).l⁻¹ et 0 – 2 mg.(K).l⁻¹) selon ces deux longueurs d'onde nous ont amené à utiliser la longueur d'onde λ_1 pour le dosage des échantillons sur la gamme la plus large, et la longueur d'onde λ_2 sur la gamme de faibles concentrations (uniquement utilisée pour le dosage des cendres provenant de la combustion d'écorce de pin).

Ce choix s'est appuyé sur une comparaison des coefficients de détermination (R^2) obtenus, ainsi que des écarts relatifs de concentration mesurée sur les solutions étalons par rapport à la concentration attendue. Les valeurs de ces critères pour les deux gammes d'étalonnage utilisées, selon chacune des longueurs d'onde d'analyse, sont regroupées dans le Tableau 33.

Tableau 33

Résultats de calibration obtenus pour les deux longueurs d'onde d'analyse sélectionnées. En gras : valeurs pour la longueur d'onde retenue.

	$\lambda_1 = 766,491 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 769,897 \text{ nm}$
Gamme 0 – 50 mg(K).l⁻¹		
R ²	≥ 0,99855	≥ 0,99716
Δc_{2}	≤ 4,0 %	≤ 3,0 %
Δc_{5}	≤ 1,2 %	≤ 1,6 %
Δc_{10}	≤ 1,8 %	≤ 2,1 %
Δc_{20}	≤ 0,4 %	≤ 1,9 %
Δc_{30}	≤ 5,1 %	≤ 3,6 %
Δc_{40}	≤ 3,4 %	≤ 4,5 %
Δc_{50}	≤ 4,9 %	≤ 6,7 %
Gamme 0 – 2 mg(K).l⁻¹		
R ²	≥ 0,99910	≥ 0,99848
$\Delta c_{0,2}$	≤ 20,0 %	≤ 15,0 %
$\Delta c_{0,5}$	≤ 12,0 %	≤ 4,0 %
Δc_{1}	≤ 10,0 %	≤ 2,0 %
Δc_{2}	≤ 13,0 %	≤ 8,5 %

R² : coefficient de détermination.

Δc_x : écart relatif entre la valeur mesurée et la concentration attendue pour la solution étalon préparée à X mg(K).l⁻¹.

Limite de détection et limite de quantification

La limite de détection d'une méthode d'analyse est « la plus petite concentration [...] pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode » [141].

La limite de quantification est « la plus petite concentration [...] pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode » [141].

Ces deux limites ont été déterminées pour le MP-AES, sur les deux gammes d'étalonnage retenues. Pour cela, la méthode que nous avons utilisée est le dosage de dix blancs indépendants, présentant la même matrice acide (HCl) que les solutions de cendres minéralisées à doser. Les dix échantillons, de concentration nulle en potassium, ont été insérés à intervalles réguliers lors d'une séquence de dosage de minéralisats, afin de prendre en compte l'éventuel encrassement de l'appareil lors du passage des solutions, qui peut survenir malgré un rinçage systématique automatiquement effectué après chaque dosage.

Le calcul des limites de détection (L_D) et de quantification (L_Q) a ensuite été effectué selon [141] :

$$L_D = m_{blanc} + 3 \sigma_{blanc} \quad (4.5)$$

$$L_Q = m_{blanc} + 10 \sigma_{blanc} \quad (4.6)$$

avec m_{blanc} la moyenne des concentrations obtenues sur les dix échantillons de blanc d'analyse, et σ_{blanc} l'écart-type correspondant.

Les résultats obtenus pour les deux gammes d'étalonnage sont regroupées dans le Tableau 34.

Tableau 34

Limites de détection et de quantification pour les deux gammes d'étalonnage utilisées pour le dosage des solutions de cendres minéralisées

	Gamme [0 - 50 mg(K).l ⁻¹]	Gamme [0 - 2 mg(K).l ⁻¹]
Limite de détection (mg(K).l ⁻¹)	$L_D = 0,28$	$L_D = 0,18$
Limite de quantification (mg(K).l ⁻¹)	$L_Q = 0,60$	$L_Q = 0,47$

IV.4.2. Résultats expérimentaux

IV.4.2.a. Quantité de cendres après combustion

Une température plus élevée permettant une meilleure combustion et une plus grande volatilisation des espèces chimiques contenues dans la biomasse, il est attendu que les quantités de cendres obtenues suite aux combustions menées à 950 °C soient plus faibles que pour les expérimentations à 550 °C.

Le Tableau 35 regroupe les quantités de cendres obtenues pour chaque essai de combustion. Au moins deux essais de combustion ont été menés par biomasse pour chaque température. L'écart relatif $\Delta m_{\text{cendres}(550-950\text{ °C})}$ est calculé comme suit :

$$\Delta m_{\text{cendres}(550-950\text{ °C})} = \frac{m_{\text{cendres}}(950\text{ °C}) - \bar{m}_{\text{cendres}}(550\text{ °C})}{\bar{m}_{\text{cendres}}(550\text{ °C})}$$

avec $m_{\text{cendres}}(950\text{ °C})$ la masse de cendres à 950 °C, et $\bar{m}_{\text{cendres}}(550\text{ °C})$ la moyenne des masses de cendres obtenues à 550 °C, prise comme référence.

L'écart dans les quantités de cendres obtenues entre 550 °C et 950 °C pour les échantillons de balle de riz et de paille de blé est plus faible (de l'ordre de 10 %) que pour les autres échantillons (plus de 20 %, jusqu'à 49 % pour un essai avec du grignon d'olive).

La teneur importante en silice de ces deux échantillons (88,9% dans les cendres pour la balle de riz, 70,6% pour la paille de blé, voir section III.1.3.), composé peu volatilisé pendant la combustion, explique probablement cette différence de comportement.

Tableau 35

Quantités de cendres obtenues suite aux combustions à 550 et 950 °C des différents échantillons de biomasse.

	Température de consigne	Masse initiale du granulé (mg)	Masse de cendres obtenues (mg)	$\Delta m_{\text{cendres}(550-950\text{ °C})}$
Balle de riz	550 °C	489,5	70,3	
		485,6	69,5	
		491,6	72,1	
	950 °C	485	65,9	- 7 %
		484,9	65,8	- 7 %
Ecorce de pin	550 °C	490,8	6	
		484,4	6,9	
		491,4	5,2	- 19 %
	950 °C	485	3,7	- 43 %
Grignon d'olive	550 °C	492,4	21,6	
		490	24,5	
		491,9	11,7	- 49 %
	950 °C	490,1	14,3	- 38 %
Marc de raisin	550 °C	487,6	35,6	
		497,9	35,9	
		494,1	39,9	
	950 °C	489,2	25,8	- 31 %
		493,7	24,4	- 36 %
Paille de blé	550 °C	479,3	30,5	
		478	31,6	
		480,7	28,8	- 7 %
	950 °C	477	27,9	- 10 %
		479,5	31,5	1 %
Paille de colza	550 °C	493,1	25,5	
		489,8	26,9	
		488,7	25,7	
	950 °C	487,2	14,3	- 45 %
		488,4	15,6	- 41 %

IV.4.2.b. Quantification de la volatilisation du potassium

A partir des concentrations mesurées dans les minéralisats, on obtient la quantité de potassium restant dans les cendres produites à la température T, notée $[K]_T$. Cette concentration est exprimée en mg.kg^{-1} biomasse, m_b et est calculée via l'équation suivante :

$$[K]_T = \frac{[K]_{m(T)} * V}{m_b * \frac{100 - H}{100}} * 10^6 \quad (4.1)$$

avec $[K]_{m(T)}$ la concentration dosée par MP-AES (mg.l^{-1}) sur les minéralisats de cendres produites à la température T, V le volume total de solution produite lors de l'étape de minéralisation (en l), m_b la masse du granulé de biomasse introduit dans le four (en mg), et H son humidité (en %m).

L'incertitude sur la détermination de la concentration en K restant dans les cendres $\Delta[K]_T$, représentée à la Figure 58, a été quantifiée selon la formule suivante :

$$\frac{\Delta[K]_T}{[K]_T} = \sqrt{\left(\frac{1}{[K]_{m(T)}}\right)^2 \Delta[K]_{m(T)}^2 + \left(\frac{1}{V}\right)^2 \Delta V^2 + \left(\frac{1}{m_b}\right)^2 \Delta m_b^2 + \left(\frac{1}{100 - H}\right)^2 \Delta H^2} \quad (4.2)$$

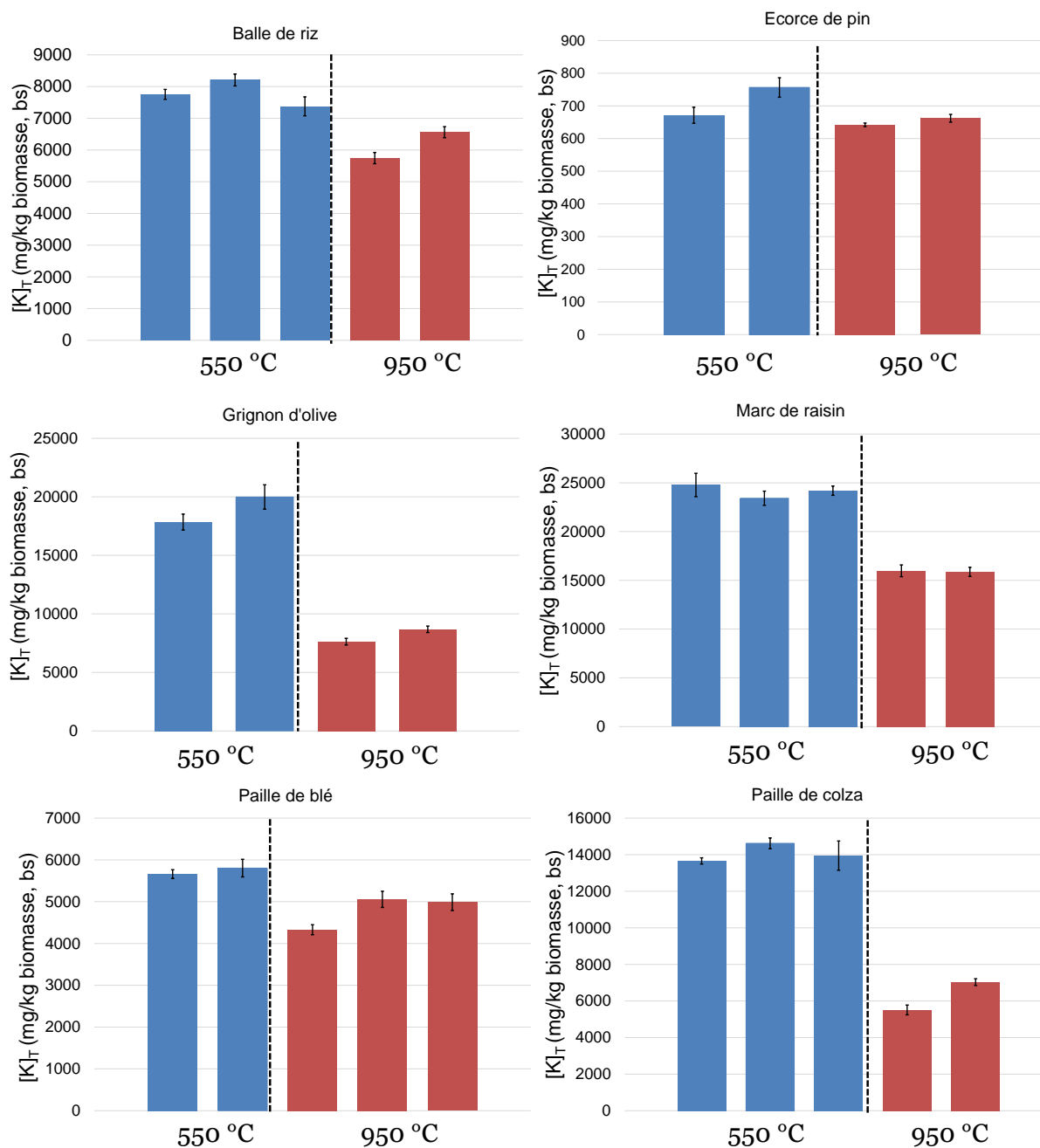
Les valeurs prises pour les différentes incertitudes de mesures sont les suivantes :

- $\Delta[K]_{m(T)}$: écart-type obtenu suite à 4 dosages du même minéralisat issu de la digestion de cendres produites à la température de consigne T ;
- $\Delta V = 0,15$ ml : incertitude de la fiole jaugée utilisée à l'étape de minéralisation ;
- $\Delta m_b = 0,3$ mg : incertitude de la balance utilisée ;
- $\Delta H = 0,2$ % : incertitude sur la détermination de l'humidité selon la norme EN 14774.

Après calcul, l'incertitude liée aux dosages est prépondérante par rapport aux autres sources d'incertitudes prises en compte.

Les résultats obtenus ($[K]_T$ et incertitude absolue $\Delta[K]_T$) par type de biomasse et pour chaque essai de combustion sont représentés sur la Figure 58.

Pour la balle de riz, l'écorce de pin et la paille de blé, la quantité de K restant dans les cendres après combustion varie peu entre les expériences à basse (550 °C) et haute (950 °C) température. Pour le grignon d'olive, le marc de raisin et la paille de colza, des écarts de concentration plus importants sont observés entre les deux conditions opératoires.



Deux ou trois essais de combustion ont été réalisés à 550 °C (en bleu), et à 950 °C (en rouge).

Figure 58. Concentration en potassium restant dans les cendres (en mg.kg⁻¹) pour chaque type de biomasse.

Des travaux ont déjà permis de mettre en évidence l'influence de la température sur la quantité de potassium volatilisée [142–147], comme observé ici plus ou moins fortement selon le type de biomasse. L'objet de cette étude n'est cependant pas d'étudier l'effet de la température sur la volatilisation du K, c'est pourquoi seules deux températures ont été utilisées. Dans le cadre de la démarche suivie dans cette thèse, l'objectif est ici de caractériser s'il existe un lien entre la quantité de potassium volatilisée et la composition de la biomasse, pour déterminer ensuite si, et sur quels paramètres, des mélanges de biomasse peuvent être testés.

Le critère d'analyse retenu est l'écart de concentration en potassium entre une expérience à 950 °C et la moyenne obtenue pour au moins deux expériences à 550 °C : $\Delta[K]_{550-950} = [\bar{K}]_{550} - [K]_{950}$. La température de 550 °C est prise comme référence, considérant que peu de potassium s'est volatilisé à cette température. Ce critère représente ainsi la quantité de potassium volatilisée lors de la combustion à 950 °C pour chaque biomasse et pour chaque essai.

Les valeurs obtenues pour les différents échantillons sont regroupées dans le Tableau 36. L'incertitude sur le résultat de $\Delta[K]_{550-950}$ provient de la somme de l'incertitude sur la détermination de $[K]_{950}$ (équation (4.2)) et de l'écart-type obtenu sur $[\bar{K}]_{550}$.

On notera dans le Tableau 36 la valeur assez élevée de l'incertitude pour $\Delta[K]_{550-950}$ par rapport à la valeur calculée, et la répétabilité limitée de l'expérimentation pour un même échantillon de biomasse, à 950 °C. L'écart entre deux valeurs de $[K]_{950}$ peut en effet aller jusqu'à 1 500 mg.kg⁻¹ (paille de colza).

L'incertitude sur $[\bar{K}]_{550}$ est l'écart-type sur deux ou trois expérimentations à 550 °C et donc deux ou trois valeurs de $[K]_{550}$. Cette incertitude inclut donc la répétabilité de l'expérimentation de combustion, ce qui explique qu'elle soit bien supérieure à l'incertitude sur la détermination de $[K]_{950}$ qui ne prend en compte que l'incertitude liée au dosage. Il est probable que le manque de contrôle de l'atmosphère gazeuse lors de la combustion, ainsi que les variations de température liées à l'ouverture de la porte lors de l'insertion du granulé dans le four à moufle, contribuent à la répétabilité relativement limitée des essais de combustion.

Tableau 36

Différence de volatilisation du potassium entre 950 et 550 °C pour chaque biomasse.

	$[K]_{950}$ (mg.kg ⁻¹ biomasse, bs)	$[\bar{K}]_{550}$ (mg.kg ⁻¹ biomasse, bs)	$\Delta[K]_{550-950}$ (mg.kg ⁻¹ biomasse, bs)
Écorce de pin	642 ± 5	714 ± 52	72 ± 58
	662 ± 12		52 ± 64
Paille de blé	4329 ± 121	5732 ± 172	1403 ± 293
	5062 ± 188		670 ± 360
	4989 ± 199		743 ± 371
Balle de riz	5741 ± 181	7779 ± 407	2038 ± 588
	6562 ± 174		1217 ± 582
Paille de colza	5510 ± 267	14076 ± 619	8566 ± 887
	7033 ± 185		7043 ± 804
Grignon d'olive	7624 ± 289	18918 ± 1405	11294 ± 1693
	8679 ± 278		10239 ± 1682
Marc de raisin	15978 ± 604	24126 ± 968	8148 ± 1573
	15866 ± 467		8260 ± 1435

IV.4.2.c. Volatilisation du potassium et composition de la biomasse

Des tests de corrélation ont été menés entre la quantité de potassium volatilisée $\Delta[K]_{550-950}$ et les 17 variables explicatives étudiées (composition de la biomasse en C/H/N/S/O, inorganiques majeurs et Mn, et le PCI). Les résultats des tests de corrélation ressortis comme significatifs sont regroupés dans le Tableau 37, classés par coefficient de Pearson décroissant (en valeur absolue).

Parmi les variables reliées significativement (d'après les tests de corrélation) à la quantité de K volatilisé (Tableau 37), certaines sont corrélées entre elles (voir section IV.2.2) et seront donc analysées ensemble : c'est le cas des teneurs en N-P-K et en Ca-S-Mn.

Les éléments identifiés dans le Tableau 37, comme pouvant influencer la volatilisation du potassium sont retrouvés dans la littérature (à l'exception de Mn). La silice, qui est connue dans la littérature comme pouvant s'associer au potassium et donc avoir une influence sur sa volatilisation, n'apparaît pas dans le Tableau 37 mais son influence sera tout de même également analysée ici pour nos expérimentations.

Tableau 37

Coefficients de corrélation significatifs entre la quantité de K volatilisé et la composition de la biomasse ainsi que son PCI (13 observations, provenant de 6 échantillons de biomasse)

		Test de Pearson	Test de Spearman
		Coefficient R	Coefficient ρ
Variables		$\Delta[\text{K}]_{550-950}$	$\Delta[\text{K}]_{550-950}$
K	(mg/kg, bs)	0,900	0,885
P	(mg/kg, bs)	0,855	0,885
Ca	(mg/kg, bs)	0,758	0,567
N	(%m, bs)	0,752	0,807
S	(mg/kg, bs)	0,743	0,762
Mg	(mg/kg, bs)	0,705	0,645
Mn	(mg/kg, bs)	-0,668	-0,729
Cl	(mg/kg, bs)	0,632	Non significatif

Volatilisation du potassium et teneur en N-P-K

D'après les tests de corrélation (Tableau 37), la quantité de potassium volatilisée pour chaque biomasse est la mieux corrélée à la teneur en potassium. On remarquera également les bons coefficients de corrélation trouvés avec les teneurs en N et P (Tableau 37). Les nuages de points correspondants sont représentés sur la Figure 59.

La répartition des points sur la Figure 59.a) confirme que la quantité de potassium volatilisée est reliée à la teneur en potassium. Le caractère linéaire ou non linéaire de la relation entre ces deux grandeurs n'apparaît cependant pas clairement.

La teneur en K étant chimiquement une meilleure variable explicative pour la quantité de potassium volatilisée que les teneurs en N et P, nous considérerons ici que les corrélations observées entre la quantité de potassium volatilisée et les teneurs en N et P (Tableau 37 et Figure 59 b) et c)) constituent un biais de confusion.

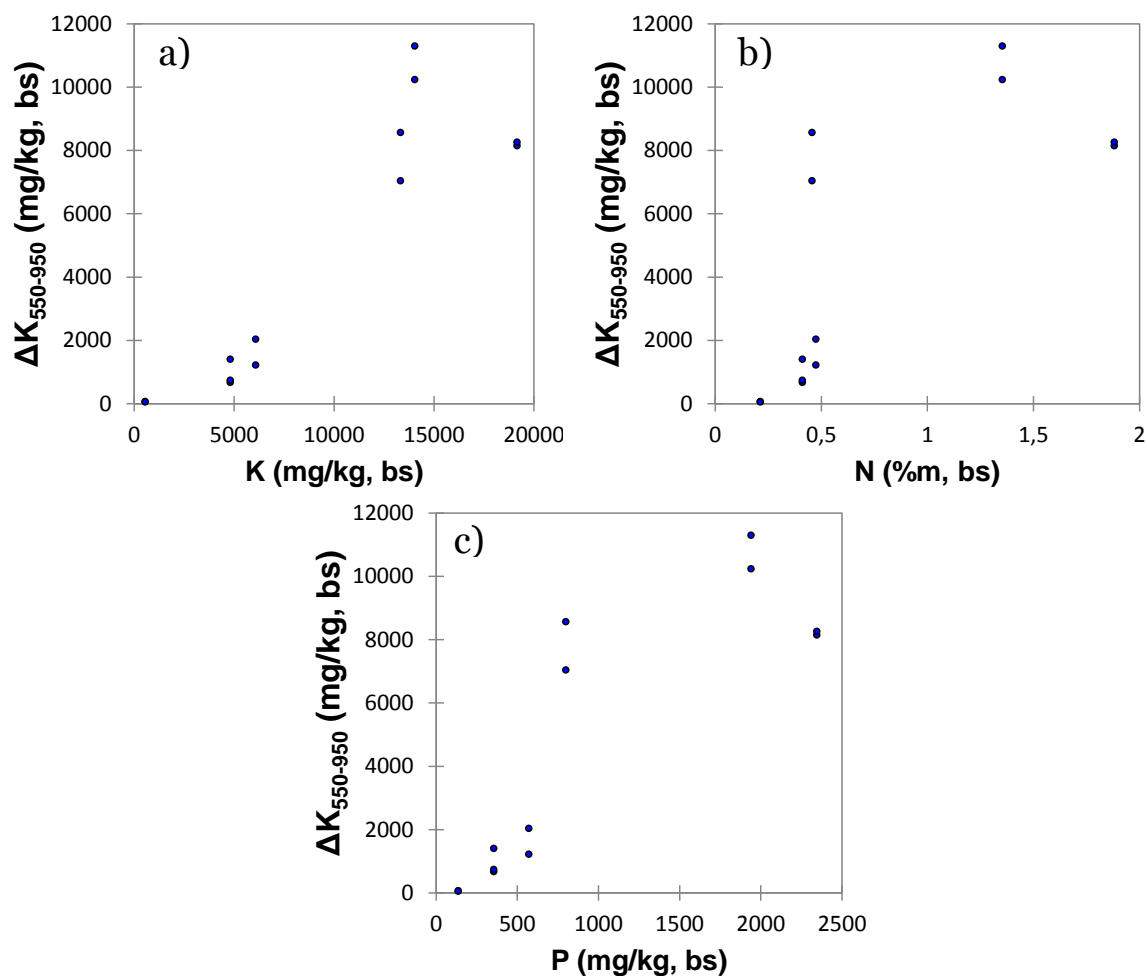


Figure 59. Nuages de points (13 points) correspondant à la quantité de potassium volatilisée en fonction de la teneur en : a) potassium ; b) azote ; et c) phosphore.

Volatilisation du potassium et teneur en Ca-S-Mn

La répartition des points expérimentaux (13 observations) représentant les liaisons entre la quantité de potassium volatilisée et les teneurs en Ca, S et Mn est fournie à la Figure 60.

Pour des teneurs en Ca inférieures à 5 000 mg/kg (bs), une relation linéaire négative pourrait exister entre la quantité de potassium volatilisée et la teneur en Ca (Figure 60 a)). Une relation linéaire négative différente pourrait exister entre ces variables pour des teneurs en Ca supérieures à 5 000 mg/kg (bs).

Pour des teneurs en S inférieures à 1 000 mg/kg (bs) (Figure 60 b)), une relation linéaire positive pourrait exister entre la quantité de potassium volatilisé et la teneur en S. À l'inverse, une relation linéaire négative pourrait exister entre ces variables pour des teneurs en S supérieures à 1 000 mg/kg (bs).

Pour des teneurs en Mn inférieures à 50 mg/kg (bs) (Figure 60 c)) une relation linéaire négative pourrait exister entre la quantité de potassium volatilisé et la teneur en Mn. Cette relation n'est pas retrouvée pour des teneurs en Mn supérieures à 50 mg/kg (bs).

La nature exacte de la relation entre la quantité de potassium volatilisé et les teneurs en Ca-S-Mn n'est cependant pas claire, comme le montre les coefficients de Pearson et de Spearman (Tableau 37).

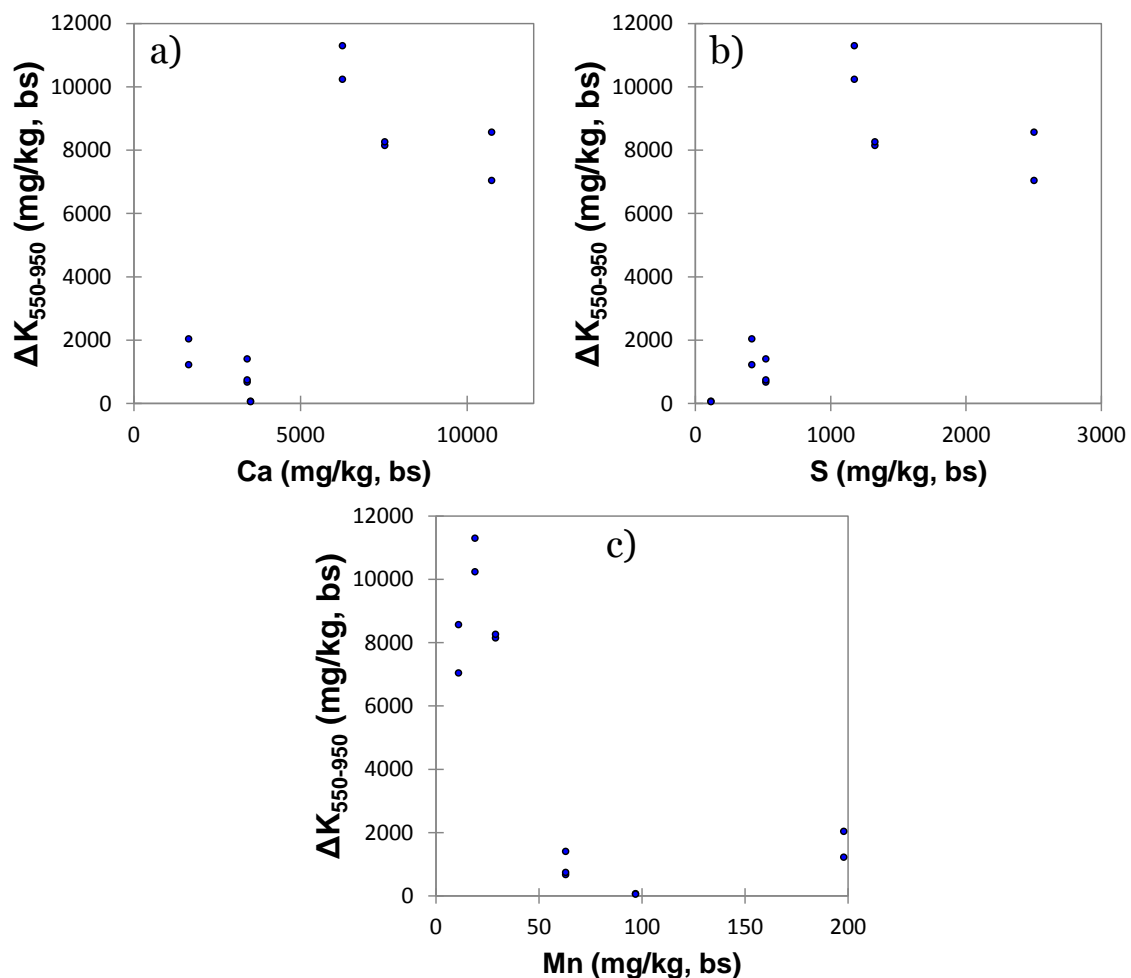


Figure 60. Nuages de points (13 points) correspondant à la quantité de potassium volatilisé en fonction de la teneur en : a) calcium ; b) soufre ; et c) manganèse.

Volatilisation du potassium et teneur en Mg

La répartition des points expérimentaux (13 observations) représentant les liaisons entre la quantité de potassium volatilisé et la teneur en Mg est fournie à la Figure 61.

La relation entre ces variables repérée par les tests de corrélation (Tableau 37) est peu fiable compte tenu de la répartition des teneurs en Mg de nos échantillons de biomasse, une biomasse ayant une teneur en Mg quatre fois supérieure aux autres (grignon d'olive).

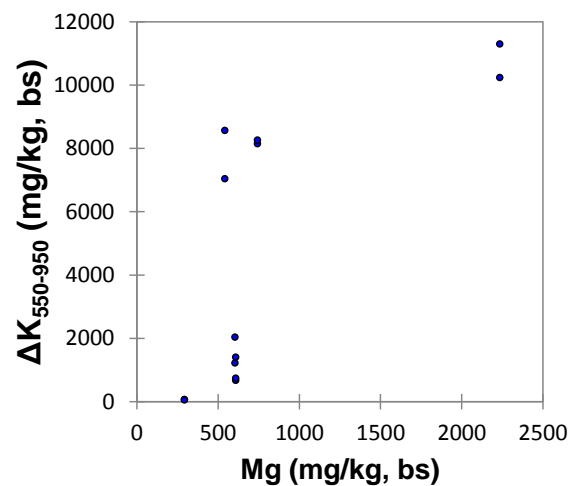


Figure 61. Nuage de points (13 points) correspondant à la quantité de potassium volatilisé en fonction de la teneur en magnésium.

Volatilisation du potassium et teneur en Cl

La répartition des points expérimentaux (13 observations) représentant les liaisons entre la quantité de potassium volatilisé et la teneur en Cl est fournie à la Figure 62.

Une relation pourrait apparaître entre la quantité de potassium volatilisée et la teneur en Cl. Un échantillon parmi les 6 testés s'écarte cependant nettement de cette relation (marc de raisin). La teneur en chlore est connue pour influencer la quantité de potassium volatilisée et la relation qui pourrait apparaître ici rejoint donc un résultat connu de la littérature [144–147].

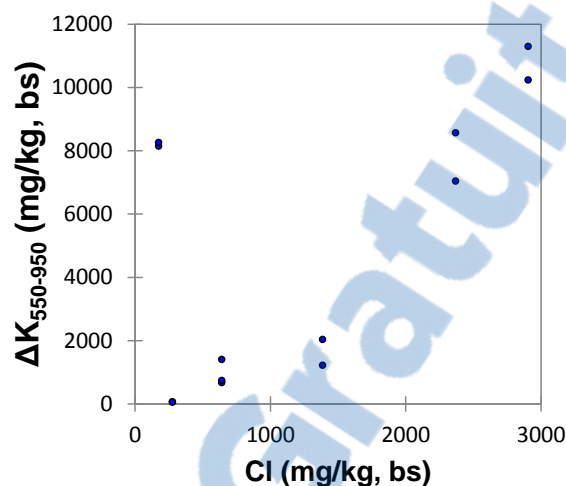


Figure 62. Nuage de points (13 points) correspondant à la quantité de potassium volatilisée en fonction de la teneur en chlore.

Volatilisation du potassium et teneur en Si

La teneur en silice n'est pas ressortie comme significativement corrélée à la quantité de potassium volatilisée, suite aux tests de corrélation menés sur XLSTAT.

Pourtant, les silicates et aluminosilicates contenus dans la biomasse ont d'après la littérature une grande affinité avec K, l'intégrant dans des structures inorganiques qui sont maintenues dans les cendres [142–146,148]. Une biomasse présentant une teneur élevée en silice devrait donc, lors de sa combustion, conserver davantage de potassium dans ses cendres, et par voie de conséquence présenter de faibles quantités de potassium volatilisé.

La Figure 63 présente la quantité de K volatilisé en fonction de la teneur en silice du combustible pour nos essais de combustion.

Parmi nos échantillons, deux types de biomasse présentent une teneur élevée en silice : la paille de blé (21 433 mg/kg, bs) et la balle de riz (63 306 mg/kg, bs). Or, comme présenté sur la Figure 63, la combustion de ces deux échantillons de teneur élevée en silice conduit à une quantité de potassium volatilisé environ quatre fois plus faible que pour les autres échantillons de biomasse (excepté pour l'écorce de pin : points proches de (0 ; 0) étant donné la très faible teneur en K de cette biomasse et donc une valeur très faible de $\Delta K_{550-950}$, ainsi que sa très faible teneur en Si).

Une liaison entre la teneur en Si et la quantité de potassium volatilisé, connue de la littérature, semble donc observée pour nos résultats.

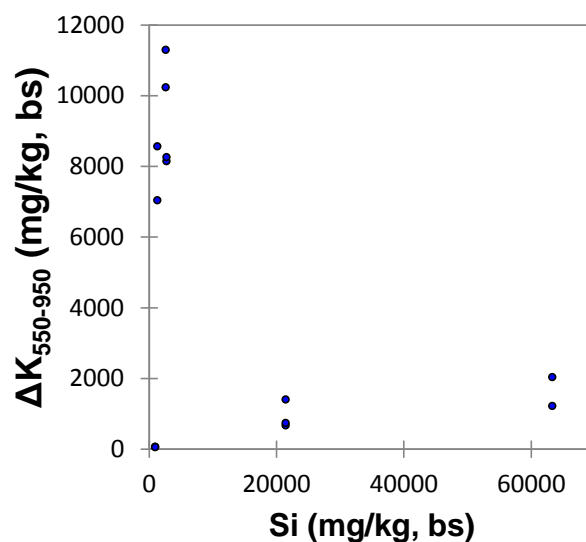


Figure 63. Nuage de points (13 points) correspondant à la quantité de potassium volatilisé en fonction de la teneur en silice.

IV.4.2.d. Conclusion

Pour l'étude de la volatilisation du potassium, la répétabilité des expérimentations est moins bonne que celle obtenue pour l'étude sur les quantités de NO émises. La quantité de potassium volatilisée lors de la combustion apparaît comme étant potentiellement reliée à plusieurs variables (teneur en K, Cl, Si et Ca-S-Mn). La teneur en K semble ressortir comme la principale variable explicative, mais le coefficient de détermination obtenu $R^2 = 0,81$ et l'intervalle de confiance à 95 % sur sa valeur (voir Annexe G), $R^2 \in [0,42 ; 0,92]$, indiquent qu'entre 42 et 92 % de la variance sur la quantité de potassium volatilisée est liée à la variance sur la teneur en potassium de la biomasse pour les tests de combustion menés sur nos six échantillons.

La liaison entre la quantité de potassium volatilisée et les teneurs en K, Cl, Si et Ca-S-Mn n'est donc pas caractérisable, compte-tenu du nombre de facteurs impliqués, de potentielles relations non linéaires, du faible nombre d'échantillons de biomasse (6) utilisé et de la répétabilité limitée des expérimentations.

Aucun modèle n'a alors pu être défini reliant la quantité de K volatilisé lors de la combustion à la composition de la biomasse ou à son PCI.

IV.5. Synthèse et orientations

Le comportement en combustion de granulés de biomasse pure a été étudié sur deux expérimentations différentes, l'une permettant la quantification des émissions de NO tandis que l'autre visait à déterminer la quantité de potassium volatilisée.

Des tests de corrélations ont ensuite été réalisés afin de rechercher un lien entre ces grandeurs et les propriétés des combustibles.

Pour l'étude des émissions de NO, le protocole mis en place a permis une bonne répétabilité des mesures, et le traitement des résultats a conduit à l'établissement d'une relation linéaire forte entre la teneur en azote d'une biomasse et la quantité de NO émis lors de la combustion. Cette corrélation, nouvelle par rapport aux connaissances antérieures, n'est pas améliorée par la prise en compte d'autres constituants de la biomasse.



Pour l'étude de la quantité de potassium volatilisée, la répétabilité des expérimentations est moins bonne et compte-tenu des multiples variables potentiellement impliquée, aucun modèle n'a alors pu être défini reliant la quantité de K volatilisé lors de la combustion à la composition de la biomasse ou à son PCI.

Pour améliorer la répétabilité de cette expérimentation, il serait nécessaire de maîtriser davantage l'étape de combustion, effectuée ici en four à moufle. L'utilisation d'un autre type de réacteur, dont l'atmosphère gazeuse puisse être contrôlée par imposition d'un débit connu d'air de combustion et où l'introduction du granulé ne provoque pas de variation de température, est à préconiser. Le four tubulaire horizontal utilisé pour l'étude des émissions de NO, qui satisfait à ces conditions, ne pouvait pas être utilisé ici car limité en température à 800 °C, température que nous avons jugée trop faible pour pouvoir observer une volatilisation de potassium significativement différente de la quantité volatilisée à 550 °C, et éloignée des températures réelles atteintes en chaudière.

En considérant les résultats obtenus sur des granulés de biomasse pure pour ces deux études le protocole de quantification des émissions de NO, plus robuste et pour lequel un modèle fiable a été établi, a été retenu pour la suite des expérimentations.

Nous avons alors cherché à vérifier si le modèle établi pour des granulés de biomasse pure, reliant les émissions de NO à la teneur en N de la biomasse, était retrouvé lors de la combustion de granulés de mélange de biomasses. Plus largement, la bonne répétabilité de ce protocole permet d'étudier si un mélange de combustibles se comporte de façon additive en ce qui concerne les émissions de NO, ou si des mécanismes de formation ou de réduction de NO liés au mélange de combustibles peuvent avoir lieu.

5

Combustion de granulés de mélanges de biomasse et suivi des émissions de NO

*Le Manchot (en train d'additionner les primes que valent les hommes qu'il a abattu) : Dix mille, douze mille, quinze mille, seize mille, dix-sept mille, vingt-deux mille.... vingt-deux ? [Il se retourne et abat le dernier gangster qui se tenait derrière lui] ..et vingt-sept.
Mortimer (qui a entendu le coup de feu) : Alors garçon, qu'est-ce qui se passe ?
Le Manchot : Non, c'est rien le vieux. C'est le compte qui n'y était pas, il en manquait un.*

*Monco: [counting reward sums of outlaws he just killed] Ten thousand... twelve thousand... fifteen... sixteen... seventeen... twenty-two. Twenty-two?
[a wounded Groggy comes from behind and raises his gun; Monco whirls and shoots him dead]*

Monco: ...Twenty-seven.

Col. Douglas Mortimer: Any trouble, boy?

Monco: No, old man. Thought I was having trouble with my adding. It's all right now.

Clint Eastwood, Lee Van Cleef, *Et pour quelques dollars de plus* (1965), écrit par Sergio Leone, Luciano Vincenzoni

Chapitre V. Combustion de granulés de mélanges de biomasse et suivi des émissions de NO

V.1. Présentation de la démarche

V.1.1. Introduction et objectifs

Comme présenté au chapitre I, le mélange de combustibles (charbon/biomasse ou différents types de biomasse) est une méthode qui a déjà été utilisée par certains auteurs dans le but d'abaisser les émissions de NO_x. Dans le cas de mélange de différents types de biomasse, un effet de dilution est en général recherché, en mélangeant une biomasse dont la teneur en azote est élevée avec une autre de teneur en azote plus faible.

Cet effet de dilution de la teneur en azote pour réduire les émissions de NO_x n'est pas toujours obtenu. En effet, les émissions de NO_x des mélanges produits dans ces études sont parfois comprises entre les deux quantités de NO_x émises par les biomasses brutes, mais peuvent également être proches de la valeur la plus élevée, voire parfois supérieures à cette valeur. La relation entre les proportions du mélange et les variations dans les émissions de NO_x du mélange a rarement été étudiée en tant que telle dans la littérature.

La fonction affine obtenue au chapitre IV entre émissions de NO et teneur en azote du combustible n'a auparavant pas toujours été observée [40,59], ce qui peut expliquer le manque d'études sur cet axe de recherche. La plupart des études relatives à la réduction des émissions de NO_x portent en effet également sur d'autres paramètres permettant d'influencer les émissions de NO_x tels que les conditions opératoires (température, excès d'air/combustion étagée), dont l'effet est mieux connu.

Diaz-Ramirez et al. [78] ont cependant pu mettre en évidence un comportement additif des émissions de NO_x pour un mélange entre du chou éthiopien (*Brassica carinata*) et du peuplier, c'est-à-dire que les émissions de NO_x d'un mélange entre ces deux types de biomasse correspondait à la somme des émissions de NO_x des biomasses brutes, proportionnellement à leur fraction massique dans le mélange. Une réduction de la teneur en azote du mélange chou éthiopien/peuplier de 38 % par rapport à celle du chou a en effet conduit à une réduction des émissions de NO_x de 40 %. Ces auteurs constatent alors un effet de réduction des émissions de NO_x qui correspond à une dilution des émissions de NO_x par mélange.

Au-delà de cet effet de dilution, le but de cette partie est d'étudier aussi précisément que possible si des *synergies* peuvent exister lors de la combustion de mélanges de différents types de biomasse, concernant les émissions de NO. Au chapitre IV, les émissions de NO des échantillons de biomasse sélectionnés sont reliées de façon affine à leur teneur en azote. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence des mélanges sur ces conclusions.

Les mêmes conditions opératoires que celles retenues au chapitre IV ont été utilisées pour toutes les expériences de granulation et de combustion, afin de s'affranchir au maximum de l'influence de paramètres autres que les propriétés physicochimiques du combustible sur les émissions de NO. Trois types de mélanges entre deux biomasses ont été réalisés, dont le choix est détaillé ci-dessous : écorce de pin/marc de raisin, paille de colza/balle de riz, balle de riz/grignon d'olive. Lors de ces expériences, au moins trois essais de combustion ont été menés pour chaque granulé de mélange.

V.1.2. Choix des mélanges

V.1.2.a. Écorce de pin/Marc de raisin (EP/MR).

L'écorce de pin est l'échantillon dont la teneur en azote est la plus faible (0,21 %m, bs), et le marc de raisin celui présentant la plus forte teneur en azote (1,88 %m, bs) parmi les biomasses sélectionnées dans nos travaux. Les granulés élaborés par mélange de ces deux échantillons permettent alors de couvrir l'intégralité de la gamme d'azote étudiée au chapitre IV pour les biomasses « pures ».

Ce mélange permettra ainsi de vérifier si la même loi reliant la teneur en azote et les émissions de NO que pour les biomasses étudiées séparément est retrouvée, ou si des synergies existent entre les biomasses par mélange.

V.1.2.b. Paille de colza/Balle de riz (PC/BR) et balle de riz/grignon d'olive (BR/GO).

L'influence de certains éléments inorganiques (K, Ca, Mg, Fe) sur les émissions de NO_x a été étudiée dans la littérature [19,64,69,149–151]. L'influence du calcium notamment est discutée, comme synthétisé dans le chapitre I. Certains auteurs indiquent que le calcium permet une réduction des émissions de NO_x [64,69], quand d'autres signalent que le calcium pourrait les favoriser [67,68]. Ces interprétations se basent toutefois sur des protocoles très variables d'une étude à l'autre (équipements variables ; utilisation de charbon minéral, de biomasse, ou de char de biomasse ; injection d'une solution d'acétate de calcium, ajout de chaux après déminéralisation, ou tests de corrélation sur la teneur en calcium des échantillons).

Dans le cadre de cette thèse, deux mélanges ont été effectués pour étudier l'influence potentielle de la teneur en calcium de la biomasse sur les émissions de NO. Le rapport molaire Ca/N a été utilisé comme variable d'étude. Ce rapport donne une indication sur la proportion de sites catalytiques potentiels contenant du calcium par rapport à la quantité d'azote dans le combustible.

Le mélange paille de colza/balle de riz a été retenu car ces deux échantillons ont :

- des teneurs similaires en azote (0,5 %m, bs) permettant de considérer ce paramètre comme constant dans les mélanges ;
- un écart de teneur en calcium parmi les plus importants pour nos échantillons. Le rapport Ca/N varie ainsi d'un facteur 7 entre la paille de colza (Ca/N = 0,82) et la balle de riz (Ca/N = 0,12).

Le mélange balle de riz/grignon d'olive a été choisi car, à l'inverse, ces deux échantillons ont :

- un rapport Ca/N assez similaire (0,12 et 0,16 respectivement pour la balle de riz et le grignon d'olive) ;
- des teneurs en azote significativement différentes (0,47 et 1,35 % m bs, pour la balle de riz et le grignon d'olive respectivement).

On obtiendra ainsi dans le premier cas des granulés de mélange à teneur en azote sensiblement constante et à rapport Ca/N variable (PC/BR), et dans le second cas des granulés de mélange à rapport Ca/N proches mais avec des teneurs en azote variables (BR/GO).

V.2. Méthodes d'analyse des résultats

V.2.1. Comparaison des émissions de NO des mélanges à des émissions de NO théoriques

V.2.1.a. Calcul des émissions théoriques

Des émissions théoriques ont été calculées pour chaque expérience de combustion d'un granulé de mélange. Ces émissions théoriques ont été définies comme la somme des émissions des biomasses brutes constituant le mélange proportionnellement à leur fraction massique dans le mélange (voir équations (5.1) et (5.2), plus bas). Il s'agit donc du cas où aucune synergie n'existerait, et où ainsi les émissions de NO attendues pour les mélanges correspondraient à l'additivité des émissions de ses constituants.

Les émissions théoriques ont été calculées à la fois sur les quantités de NO intégrées (en gNO/100 g biomasse, bs) (équation (5.1)), et sur les concentrations en NO dans les fumées (en ppm) attendues au cours du temps (équation (5.2)). La comparaison entre ces émissions de NO théoriques et la quantité de NO émise lors des expériences de combustion des granulés de mélange permet :

- Dans le cas des quantités de NO intégrées (en gNO/100 g de biomasse) : de mettre en évidence l'existence de synergies lors de la combustion du mélange, conduisant à des émissions de NO différentes de la simple additivité des émissions de ses constituants ;
- Dans le cas des courbes d'évolution de la concentration en NO (en ppm) au cours du temps : de pouvoir analyser plus précisément les différences de comportement qui peuvent être observées pour les mélanges selon la phase de la combustion (phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles ; et phase de combustion du char) en vue de proposer des interprétations.

Mathématiquement, les émissions de NO théoriques (en gNO/100 g de biomasse, bs) pour un mélange entre une biomasse A et une biomasse B, notées $gNO_{théorique}(A/B)_{\omega_A}$, ont été définies comme suit :

$$gNO_{théorique}(A/B)_{\omega_A} = \omega_A \cdot \overline{gNO_{exp}(A)} + (1 - \omega_A) \cdot \overline{gNO_{exp}(B)} \quad (5.1)$$

avec ω_A la fraction massique en base sèche de la biomasse A dans le mélange, et $\overline{gNO_{exp}(A)}$ et $\overline{gNO_{exp}(B)}$ les émissions de NO expérimentales (en gNO/100 g biomasse, bs) mesurées au chapitre IV pour les biomasses A et B respectivement (moyennes sur au moins trois essais).

Pour ce qui est de la courbe d'évolution de la concentration en NO (en ppm) au cours du temps, la construction d'une courbe d'évolution théorique a été effectuée de façon similaire. La concentration théorique en NO (en ppm) à un instant t pour un mélange entre deux biomasses A et B, notée $[NO(A/B)_{\omega_A}]_{théorique}(t)$ est calculée par somme des concentrations en NO obtenues pour les biomasses brutes au même instant t , proportionnellement à leur fraction massique dans le mélange :

$$[NO(A/B)_{\omega_A}]_{théorique}(t) = \omega_A \cdot \overline{[NO(A)](t)} + (1 - \omega_A) \cdot \overline{[NO(B)](t)} \quad (5.2)$$

avec $\overline{[NO(A)](t)}$ et $\overline{[NO(B)](t)}$ les concentrations moyennes en NO à l'instant t mesurées au chapitre IV pour les biomasses A et B respectivement, après au moins trois essais.

V.2.1.b. Critère pour la mise en évidence d'une synergie

Lors de l'analyse des résultats, les quantités de NO émises expérimentalement (en gNO/100 g biomasse, bs) pour un granulé de mélange ont été comparées aux quantités de NO théoriques (calculées selon l'équation (5.1)). L'écart entre ces deux valeurs a été considéré comme significatif s'il était supérieur à deux fois l'écart-type expérimental obtenu sur la détermination des quantités de NO émises par le granulé (après trois essais). Si l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales était significatif, il a été considéré qu'une synergie, conduisant à l'augmentation ou la réduction des émissions de NO, était observée.

Le critère de mise en évidence d'une synergie s'écrit donc comme suit :

$$|gNO_{théorique}(A/B)_{\omega_A} - \overline{gNO_{exp}(A/B)_{\omega_A}}| \geq 2 \sigma(gNO_{exp}(A/B)_{\omega_A}) \quad (5.3)$$

Avec $\overline{gNO_{exp}(A/B)_{\omega_A}}$ la moyenne des émissions expérimentales mesurées pour le granulé de mélange $(A/B)_{\omega_A}$ et $\sigma(gNO_{exp}(A/B)_{\omega_A})$ l'écart-type correspondant, déterminés après au moins trois essais.

V.2.2. Représentation des résultats

Différents modes de représentation des résultats, introduits dans cette sous-partie, sont utilisés dans la suite de ce chapitre.

V.2.2.a. Émissions de NO totales

Pour vérifier si la corrélation démontrée au chapitre IV sur des granulés de biomasses brute, reliant les émissions totales de NO (en gNO/100g biomasse, bs) d'un granulé à sa teneur en azote, est toujours valable pour des granulés de mélange, les émissions totales de NO des granulés de mélange sont représentées en fonction de leur teneur en azote, pour les deux types de mélange conduisant à des granulés de mélange de teneur en azote variable (EP/MR et GO/BR) (voir sections V.3.1. et V.4.2.a).

La paille de colza (PC) et la balle riz (BR) ayant des teneurs en azote similaires, cette représentation ne peut pas être adoptée pour les granulés de mélange entre ces deux biomasses, et les émissions de NO totales sont dans ce cas présentées en fonction de la proportion massique (base sèche) en chacun des constituants (voir section V.4.1.a).

Dans tous les cas, le comportement additif théorique des émissions de NO, calculé grâce à l'équation (5.1), est représenté sur ces trois graphiques par une droite liant les deux points correspondant aux biomasses brutes dont le mélange est constitué.

V.2.2.b. Contribution des phases vol. et char

Afin de cibler plus précisément les mécanismes pouvant expliquer d'éventuels écarts entre émissions de NO expérimentales et théoriques, les quantités de NO émises (en gNO/100 g biomasse, bs) lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles d'une part, et lors de la phase de combustion du char d'autre part, ont été analysées séparément. Des mécanismes de réduction des NO_x différents peuvent en effet se produire selon chacune de ces phases (voir chapitre I).

La relation entre les quantités de NO émises lors de chacune de ces phases et la teneur en azote pourrait ne pas être tout à fait linéaire, contrairement aux émissions totales, comme vu au chapitre IV pour les granulés de biomasse brute. Les émissions de NO pour ces deux phases ont alors été représentées en fonction de la proportion massique (base sèche) en chacun des constituants. Le comportement additif théorique des émissions de NO, calculé grâce à l'équation (5.1) est représenté sur ces graphiques par une droite liant les deux points correspondant aux biomasses brutes dont le mélange est constitué.

V.2.2.c. Concentration en NO dans les fumées au cours du temps

Pour approfondir l'analyse des mécanismes synergétiques, lorsqu'ils existent, les courbes d'évolution de la concentration en NO dans les fumées au cours du temps ont été étudiées. Les courbes obtenues expérimentalement pour les mélanges ont été comparées à la courbe théorique calculée grâce à l'équation (5.2). L'analyse de ces courbes porte notamment sur le pic de concentration de NO observé pendant la phase vol., et sur le palier de NO observé pendant la phase char (décrits en section IV.3.1.c).

V.2.3. Utilisation de granulés séparés

Pour enrichir la discussion des résultats et vérifier si le contact privilégié entre les biomasses au sein du granulé de mélange peut avoir une influence sur les interactions observées, des expériences de combustion ont été menées sur deux granulés séparés constitués chacun de biomasse pure, pour une masse totale similaire à celle des granulés où les biomasses sont mélangées (~ 500 mg). Les granulés ont été disposés l'un à la suite de l'autre pour obtenir une configuration similaire à l'utilisation d'un granulé de mélange (voir Figure 64).

Afin de vérifier si l'utilisation de granulés séparés n'entraînait pas en elle-même de modification importante des émissions de NO, des expériences de combustion (répétées trois fois) avec des granulés séparés de 300 et 200 mg de EP d'une part, et 300 et 200 mg de MR d'autre part ont été menées. Pour l'écorce de pin (EP) comme pour le marc de raisin (MR), les émissions obtenues pour la combustion de ces granulés séparés de biomasse pure étaient les mêmes que celles obtenues par combustion d'un granulé de 500 mg (voir Figure 65), ce qui a permis de valider le principe d'utilisation de granulés séparés.

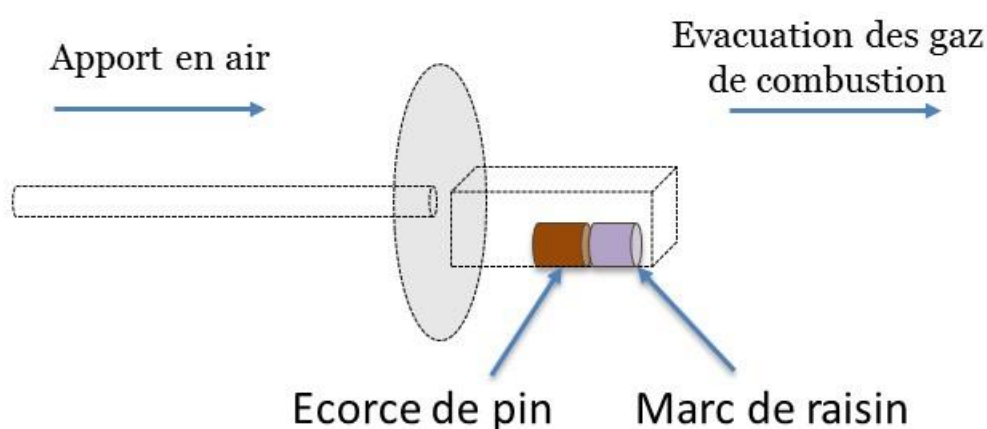


Figure 64. Représentation schématique de la disposition des granulés séparés de biomasse pure dans le creuset en maille de tamis ; exemple du cas EP-MR.

Suite à ces résultats, des granulés séparés ont alors été utilisés pour deux compositions de mélange, choisies pour l'écart que présentent leurs émissions de NO par rapport à l'additivité théorique des émissions de NO des constituants :

- 41 % MR/59 % EP : des granulés de 205 mg de marc de raisin et 295 mg d'écorce de pin ont alors été élaborés ;
- 50 % GO/50 % BR : des granulés de 250 mg de grignon d'olive et de 250 mg de balle de riz ont alors été élaborés.

Les granulés ont été placés l'un à la suite de l'autre. Trois expériences ont été réalisées pour chaque configuration et pour chacune des deux compositions étudiées (biomasse A devant la biomasse B, c'est-à-dire du côté de l'arrivée d'air, noté A-B ; et biomasse B devant la biomasse A, noté B-A).

V.2.4. Éléments identifiés dans la littérature comme pouvant jouer un rôle sur les émissions de NO

Dans la littérature, l'azote, le calcium, le potassium, le magnésium et le fer apparaissent comme pouvant jouer un rôle dans la quantité de NO émise lors de la combustion de biomasse (voir Chapitre I). Les teneurs en ces éléments pour nos échantillons de biomasse sont rappelées dans le Tableau 38.

Tableau 38

Concentration en N, Ca, K, Mg et Fe dans les échantillons de biomasse pure

Biomasse	N (%m, bs)	Ca (mg/kg, bs)	K (mg/kg, bs)	Mg (mg/kg, bs)	Fe (mg/kg, bs)
Écorce de pin (EP)	0,2	3509	657	293	238
Paille de blé (PB)	0,4	3402	4422	609	242
Paille de colza (PC)	0,5	10741	10947	541	66
Balle de riz (BR)	0,5	1647	6280	604	105
Grignon d'olive (GO)	1,4	6265	20137	2235	484
Marc de raisin (MR)	1,9	7534	16814	742	465

Les teneurs en ces éléments pour les granulés de mélange élaborés et testés en combustion dans ce chapitre ont été calculées à partir des concentrations connues des échantillons purs (Tableau 38) et sont présentées en début de section V.3, V.4.1 et V.4.2. pour chaque type de mélange.

V.3. Étude de l'influence de la teneur en azote sur les émissions de NO pour les granulés de mélange : mélange EP/MR

Des granulés ont été produits par mélange d'écorce de pin (EP) et de marc de raisin (MR) à intervalles réguliers de teneur en azote. Pour une teneur en azote donnée et donc une proportion de mélange, au moins trois granulés ont été préparés et testés en combustion.

Le Tableau 39 présente les teneurs en N, Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange élaborés en fonction de la proportion massique de marc de raisin dans le mélange. Ces teneurs ont été calculées à partir des concentrations connues des échantillons purs. La masse volumique des granulés élaborés est indiquée en Annexe I.

Tableau 39

Teneur en N, Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange écorce de pin/marc de raisin

Fraction massique en marc de raisin dans le mélange (%m, bs)	N (%m, bs)	Ca (mg/kg, bs)	K (mg/kg, bs)	Mg (mg/kg, bs)	Fe (mg/kg, bs)
14 % MR	0,5	4080	2948	356	270
28 % MR	0,7	4630	5156	418	301
41 % MR	0,9	5166	7309	478	331
55 % MR	1,1	5715	9513	539	362
68 % MR	1,4	6240	11619	597	392
81 % MR	1,6	6782	13794	658	422
95 % MR	1,8	7334	16012	720	453

V.3.1. Émissions de NO totales

Les émissions de NO totales obtenues après combustion des granulés de mélange entre l'écorce de pin (EP) et le marc de raisin (MR) sont représentées sur la Figure 65 en fonction de leur teneur en azote. Le comportement additif théorique (voir section V.2.1.a) des émissions est représenté par la droite en pointillés. La régression linéaire trouvée au chapitre IV entre ces deux variables est représentée en trait plein.

Les résultats obtenus pour les expériences menées sur des granulés séparés (voir section V.2.3.) sont également présentés sur cette figure, ainsi que les résultats obtenus au chapitre IV pour les granulés de biomasse pure (EP et MR).

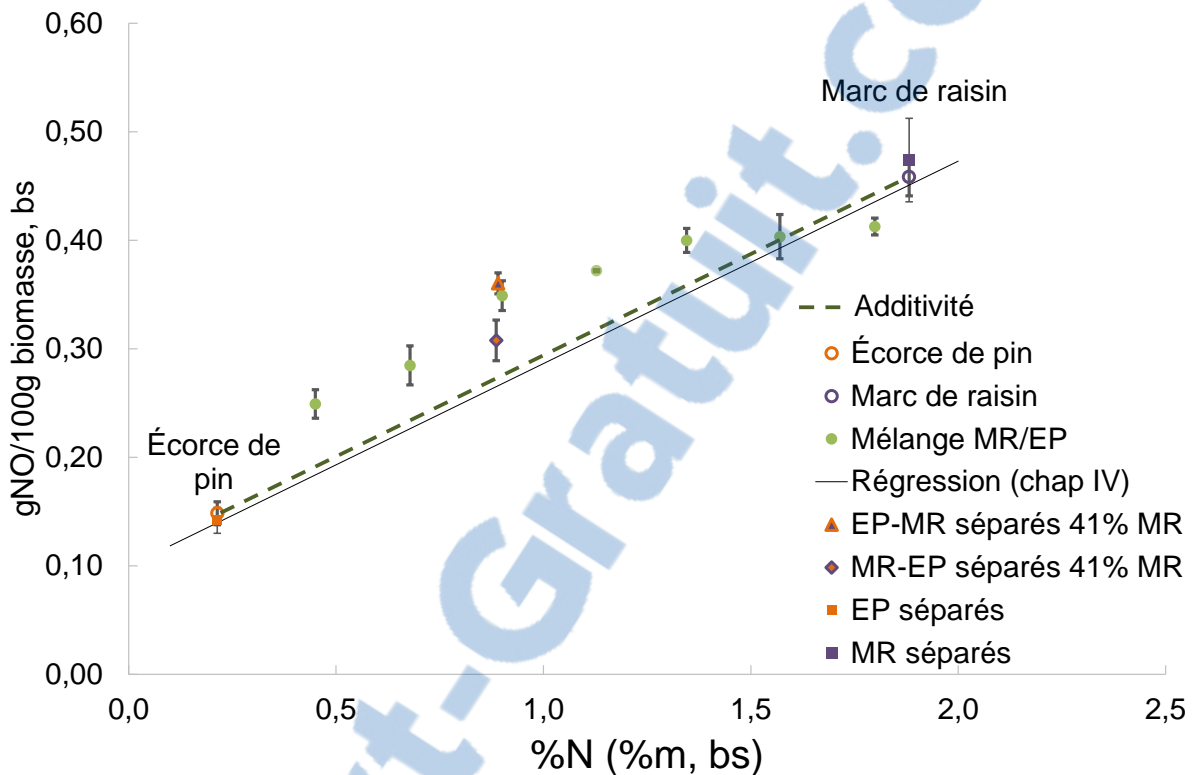


Figure 65. Émissions de NO totales pour les granulés EP et MR, les granulés de mélange EP/MR, et les granulés séparés, en fonction de la teneur en azote.

Aucun écart n'est constaté entre les valeurs mesurées pour les biomasses pures qu'elles soient sous forme d'un granulé entier de 500 mg ou sous forme de deux granulés séparés (« EP séparés » et « MR séparés » dans la légende).

De 0,45%N à 1,35 %N les émissions des granulés de mélange sont supérieures à celles prévues par l'additivité (représentée ici par la droite en pointillés entre EP et MR, voir section V.2.1.a). Pour ces 5 mélanges (de 14% MR à 68 % MR), l'écart entre la valeur attendue et la valeur mesurée expérimentalement est significatif. Cet écart est en effet au minimum trois fois supérieur à l'écart-type expérimental sur les émissions de NO obtenues après trois répétitions, respectant le critère présenté en section V.2.1.b.

Pour le mélange à 1,57 %N (81% MR), cette augmentation n'est plus constatée, et pour ce mélange seulement les émissions de NO sont similaires à celles prévues par l'additivité.

Pour le mélange à 1,80 %N (95 % MR), des émissions de NO plus faibles que prévues sont obtenues ($0,41 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse pour les essais de combustion, contre $0,44$ gNO/100 g biomasse calculés par additivité).

Le comportement de la majorité des granulés de mélange s'écarte donc significativement d'un comportement additif en ce qui concerne les émissions de NO. De plus, la relation linéaire entre les émissions de NO et la teneur en azote obtenue au chapitre IV pour les différents granulés de biomasse pure s'applique particulièrement bien aux granulés de biomasse pure EP et MR et n'est ainsi pas retrouvée pour les granulés de mélange entre EP et MR (Figure 65).

Les émissions mesurées pour les granulés séparés EP-MR et MR-EP sont également significativement différentes de l'additivité (EP-MR : $0,36 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse ; MR-EP : $0,31 \pm 0,02$ gNO/100 g biomasse : additivité : $0,27$ gNO/100 g biomasse).

Ces résultats permettent de mettre en évidence l'existence d'interactions lors de la combustion des granulés de mélange d'écorce de pin et de marc de raisin. L'existence de telles interactions selon la phase de combustion (oxydation des matières volatiles ou combustion du char) est étudiée dans la suite de cette partie.

V.3.2. Contribution de la phase d'oxydation des espèces volatiles

La Figure 66 présente les quantités de NO émises lors de la première partie de la combustion, par oxydation des espèces azotées dégagées pendant la phase de dévolatilisation, en fonction des proportions du mélange EP/MR, pour les granulés de biomasse pure EP et MR, les granulés de mélange, et les granulés séparés. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

Aucun écart n'est constaté entre les valeurs mesurées pour les biomasses pures qu'elles soient sous forme d'un granulé entier de 500 mg ou sous forme de deux granulés séparés (« EP séparés » et « MR séparés » dans la légende).

On observe sur la Figure 66 une non additivité des émissions de NO pour les granulés de mélanges pendant cette phase qui suit la même tendance que celle décrite précédemment pour les émissions totales de NO. Une augmentation significative des émissions de NO par rapport à l'additivité est constatée pour les mélanges contenant de 14 à 68% de MR, une réduction significative pour le mélange à 95 % MR, et un comportement additif uniquement pour le mélange à 81% MR.

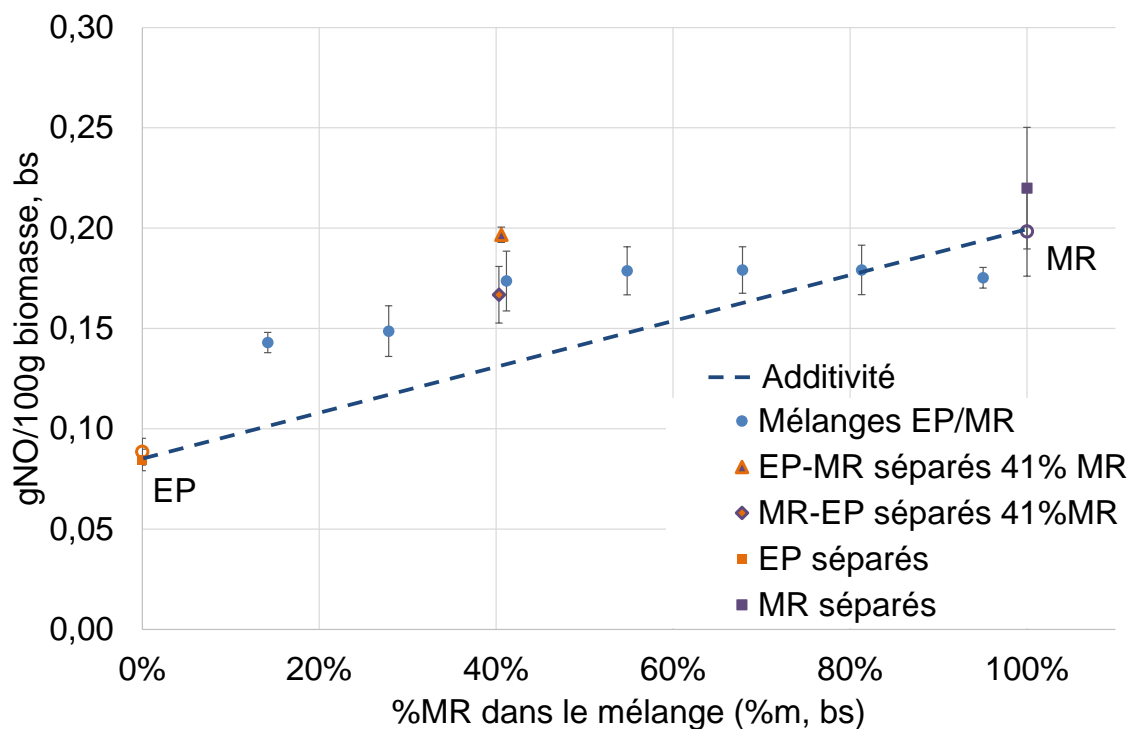


Figure 66. Émissions de NO pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles pour les granulés EP et MR, les granulés de mélange EP/MR, et les granulés séparés, en fonction de la proportion en marc de raisin.

Pour les expériences menées sur des granulés séparés avec 41 % de MR, l'augmentation des émissions de NO par rapport à un comportement additif est également observée. Lorsque MR est placé devant EP, les émissions de NO ($0,17 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse) sont similaires à celles des granulés de mélange EP/MR ayant la même composition ($0,17 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse) ; quand EP est placé devant MR, elles sont même plus importantes ($0,20$ gNO/100 g biomasse, écart-type $< 0,01$).

Cela semble indiquer que les interactions responsables de la non additivité des émissions de NO pour ces mélanges entre EP et MR lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles sont liées à des mécanismes homogènes en phase gaz, puisqu'elles se déroulent également dans le cas où les deux biomasses ne sont pas mélangées au sein du même granulé.

Parmi les réactions en phases gaz, la proportion en précurseurs de NO (NH_3 , HCN, HCNO principalement) dans les matières volatiles peut alors être à l'origine des synergies observées, les proportions en ces éléments pouvant influencer leur oxydation en NO, ainsi que la réduction du NO formé en N_2 par NH_3 . Il est alors possible que la composition de l'écorce de pin d'une part, et du marc de raisin d'autre part, conduisent lors de la phase de dévolatilisation à des quantités et des proportions différentes en NH_3 , HCN et HCNO. L'atmosphère gazeuse en précurseurs azotés résultant de la combustion simultanée de ces deux biomasses pourrait alors entraîner l'augmentation des émissions de NO constatées à la Figure 66. Les différences observées sur cette figure entre les émissions des granulés séparés EP-MR et MR-EP sont peut-être attribuables alors à des différences locales de l'atmosphère gazeuse, liées à l'ordre dans lequel sont placés les granulés.

La Figure 67 présente la comparaison entre les émissions moyennes de NO au cours du temps pour les granulés de mélange avec 41 % de MR, et la courbe d'émissions théoriques obtenue par addition des contributions de EP et MR aux émissions de NO (proportionnellement à leur fraction massique dans le mélange, voir section V.2.2.c). Les émissions de NO des granulés séparés de même composition (41% MR) sont également représentées sur cette figure.

Comme présenté sur la Figure 67, l'augmentation des émissions de NO pour ce mélange est due à un pic d'émissions plus important que prévu par l'additivité, lors de la phase de combustion des espèces volatiles. Ce comportement pour le mélange avec 41 % de MR est représentatif de ce que l'on observe pour les mélanges engendrant des émissions de NO significativement supérieures à l'additivité (voir Annexe J).

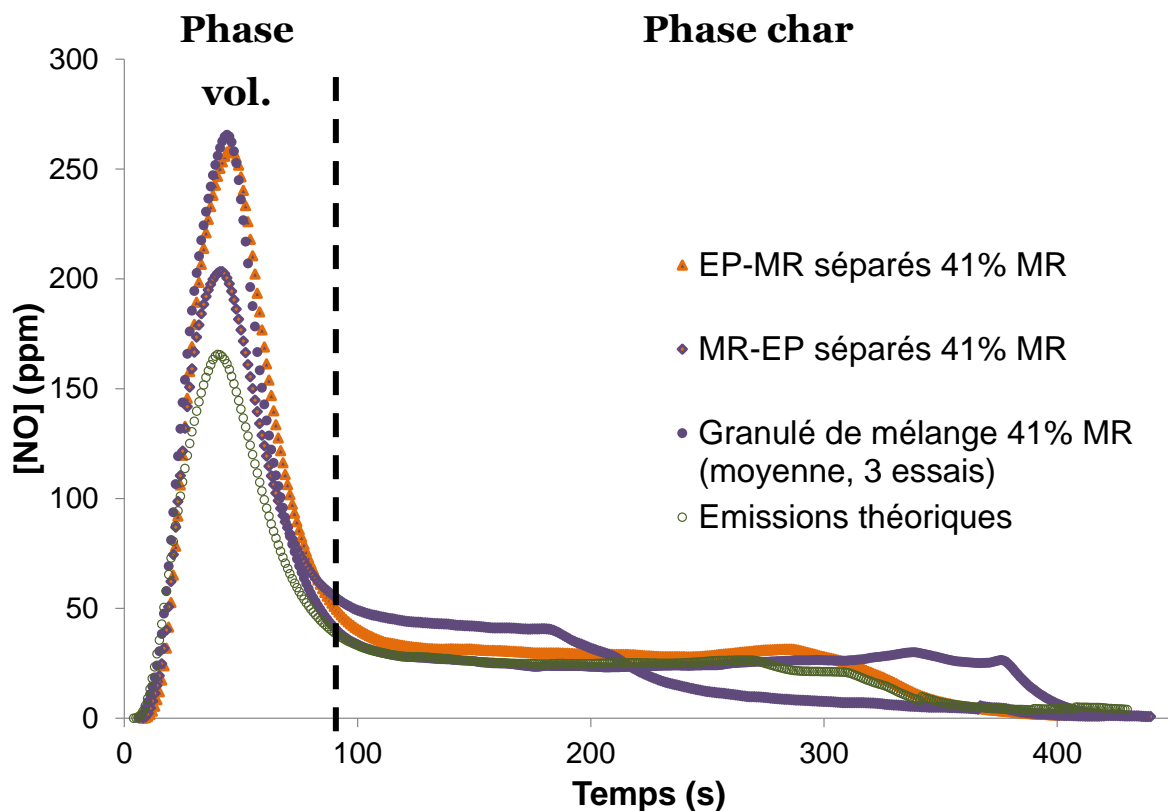


Figure 67. Comparaison des émissions de NO expérimentales et théoriques au cours du temps pour le mélange et les granulés séparés, avec 41 % de MR.

Dans le cas des granulés séparés avec 41 % de MR, on constate de la même façon que pour le granulé de mélange cette augmentation du pic de NO lors de la phase de combustion des espèces volatiles (Figure 67). C'est une fois les précurseurs azotés (NH_3 , HCN, HCNO) relâchés lors de la phase de dévolatilisation que des interactions conduisant à une formation plus importante de NO ont lieu, par opposition à des interactions qui se produiraient au sein du granulé de mélange et affecteraient les proportions en ces différents éléments dans l'atmosphère gazeuse.

Le pic observé dans le cas où MR est placé devant EP est cependant moins important que dans le cas contraire, et l'ordre de placement des granulés séparés de biomasses pures semble donc avoir une influence sur les émissions de NO.

L'interprétation du comportement différent en fonction de la position des granulés est relativement complexe, et nécessiterait des moyens analytiques supplémentaires et une modélisation détaillée pour valider des conclusions. On peut toutefois formuler l'hypothèse que la concentration en NH_3 par rapport aux autres précurseurs azotés est plus importante pour MR que pour EP. Ainsi lorsque MR est placé devant EP, l'augmentation de la teneur en NH_3 dans l'atmosphère de combustion de EP pourrait permettre une réduction des NO formés à partir de l'azote de cette biomasse, via le mécanisme de Dé- NO_x thermique.

Pour le mélange à 81 % de MR, où aucun écart à l'additivité n'est observé pour la quantité de NO émise lors de la phase d'oxydation des matières volatiles (Figure 66), le pic de NO mesuré est identique au pic théorique (voir Annexe J).

Pour le mélange à 95 % de MR, où une réduction par rapport à l'additivité est observée pour la quantité de NO émise lors de la phase d'oxydation des matières volatiles (Figure 66), le pic de NO mesuré est légèrement inférieur au pic théorique (voir Annexe J).

V.3.3. Contribution de la phase d'oxydation du char

La Figure 68 présente les quantités de NO émises lors de la seconde partie de la combustion par oxydation de l'azote contenu dans le char, en fonction des proportions du mélange EP/MR, pour les granulés de biomasse pure EP et MR, les granulés de mélange, et les granulés séparés. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

Aucun écart n'est constaté entre les valeurs mesurées pour les biomasses pures qu'elles soient sous forme d'un granulé entier de 500 mg ou sous forme de deux granulés séparés (« EP séparés » et « MR séparés » dans la légende).

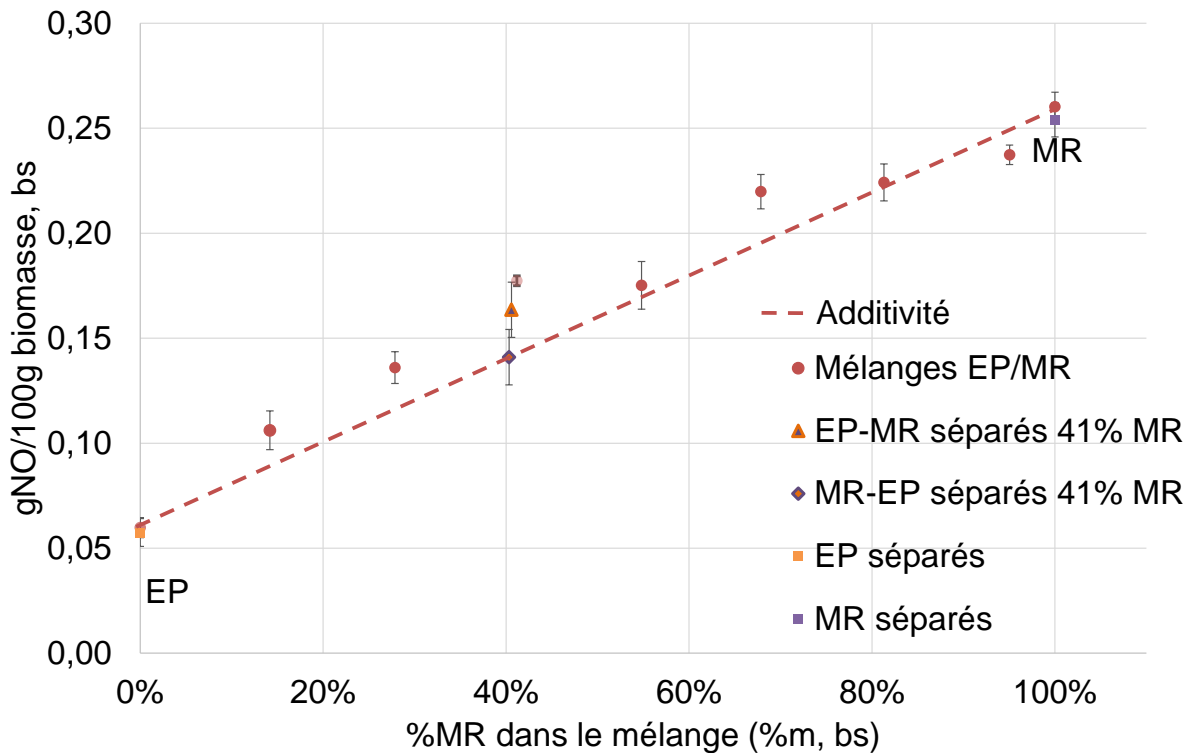


Figure 68. Émissions de NO pendant la phase de combustion du char pour les granulés EP et MR, les granulés de mélange EP/MR, et les granulés séparés, en fonction de la proportion en marc de raisin.

On observe pour cette phase également une non additivité significative des émissions de NO pour les granulés de mélanges, sauf pour les mélanges à 55 % de MR et 81 % de MR.

Dans le cas du mélange avec 41 % de MR, la synergie significative observée pour le granulé de mélange (0,18 gNO/100 g biomasse, écart-type inférieur à 0,01 gNO/100 g biomasse ; additivité : 0,14 gNO/100 g biomasse) est retrouvée en partie pour les granulés séparés MR-EP (EP-MR : 0,16 ± 0,01 gNO/100 g biomasse) mais pas pour les granulés séparés EP-MR, qui présentent des émissions de NO pour cette phase correspondant à l'additivité des contributions de EP et MR (0,14 ± 0,01 gNO/100 g biomasse).

Le fait qu'il y ait peu (MR-EP) ou pas (EP-MR) d'interactions pour les granulés séparés menant à une augmentation des émissions de NO pendant la phase de combustion du char, contrairement au cas du granulé de mélange, indique l'existence d'interactions entre les éléments constitutifs des biomasses pendant la combustion du char. Ces interactions n'existant pas ou peu dans le cas des granulés séparés, le contact étroit des particules au sein cas du granulé de mélange semble requis pour qu'elles se produisent.

L'azote contenu dans le char de biomasse est supposé être majoritairement oxydé en NO, des quantités plus faibles de HCN et de HCNO (jusqu'à 20 % de l'azote du char) pouvant être formées. Cette hypothèse, généralement acceptée, se base sur une transposition à la biomasse de résultats obtenus pour l'azote contenu dans le coke de charbon [62].

Il serait alors possible que des phénomènes catalytiques lors de la combustion des granulés de mélange favorisent ici la conversion de HCN et HCNO en NO (cas des mélanges à 14, 28, 41 et 68 % de MR) ou à l'inverse la réduction de NO (cas du mélange à 95 % de MR) lors de la diffusion de ces espèces à l'intérieur du char.

L'ensemble des courbes d'évolution de la concentration en NO au cours du temps sont disponibles en Annexe J. Pour les mélanges conduisant à une émission plus importante de NO que ce que l'on pourrait attendre par simple additivité (14, 28, 41 et 68 % de MR), la quantité supplémentaire de NO provient non pas d'un palier de NO plus élevé pendant la combustion du char (paliers théorique et expérimental similaires), mais d'une combustion plus longue que prévu de ce dernier. Un exemple est donné à la Figure 67 pour le mélange avec 41 % de MR.

Plus que d'un phénomène catalytique, qui modifierait le niveau auquel se trouve le palier de concentration de NO observé pendant la phase char, la quantité supplémentaire de NO émise proviendrait alors pour ces mélanges d'une oxydation de l'azote du char maintenue pendant un temps de combustion plus long.

Dans le cas particulier du mélange à 95 % de MR où est observée une réduction des émissions de NO par rapport à l'additivité (Figure 68), le palier d'émissions de NO pendant la combustion du char, même s'il dure plus longtemps que prévu, ne correspond cette fois pas à la valeur attendue en sommant les contributions de EP et MR, comme présenté à la Figure 69. Un palier plus faible que ce qui serait attendu par additivité des émissions est observé (entre 38 et 45 ppm pour le granulé de mélange, entre 51 et 53 ppm par additivité).

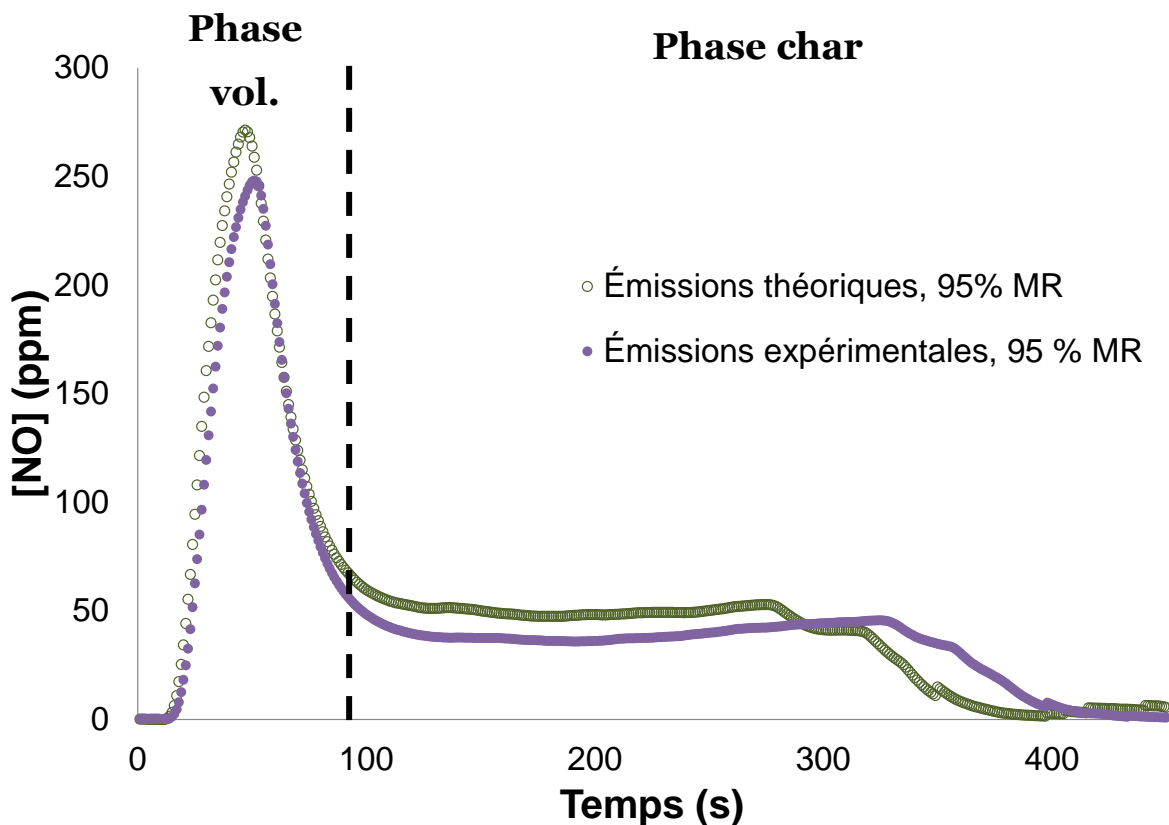


Figure 69. Comparaison des émissions de NO expérimentales et théoriques au cours du temps pour le mélange à 95 % de MR.

Des mécanismes de réduction de NO par le char du granulé de mélange semblent donc avoir lieu dans ce cas. Les émissions de CO pendant la combustion du char n'ont pas été plus élevées que pour les autres mélanges, et sont restées inférieures à 350 ppm, il est donc peu probable que la réduction du NO par CO à la surface du char soit à l'origine de cette différence.

Une hypothèse plus probable serait que le char du marc de raisin puisse réduire une partie des NO formés à partir d'azote contenu dans EP. MR a en effet des teneurs plus élevées en K, Ca, Fe et Mg que EP (27 fois pour K, 2 fois environ pour Ca, Fe et Mg), et ces espèces inorganiques ont été identifiées comme pouvant participer à la réduction de NO [19,64], même si cet effet dans le cas du calcium est discuté [64,67–69]. Le potassium pourrait donc réduire les émissions de NO lors de la combustion de ce granulé de mélange à 95 % de MR ; le calcium, le fer et le magnésium pourrait également, dans une moindre mesure, participer à cette réduction.

Ce palier d'émission de NO plus bas que ce qui pourrait être attendu s'observe d'ailleurs également, mais dans une moindre mesure, pour le mélange à 81 %MR, comme présenté à la Figure 70. Un palier de concentration en NO entre 36 et 45 ppm est mesuré pour le granulé de mélange, alors qu'il est attendu entre 45 et 48 ppm pour l'additivité. Cet écart entre palier expérimental et théorique n'est retrouvé pour aucun des autres mélanges où la proportion en MR, et donc les teneurs en K et Ca, Fe et Mg, sont plus faibles (Annexe J).

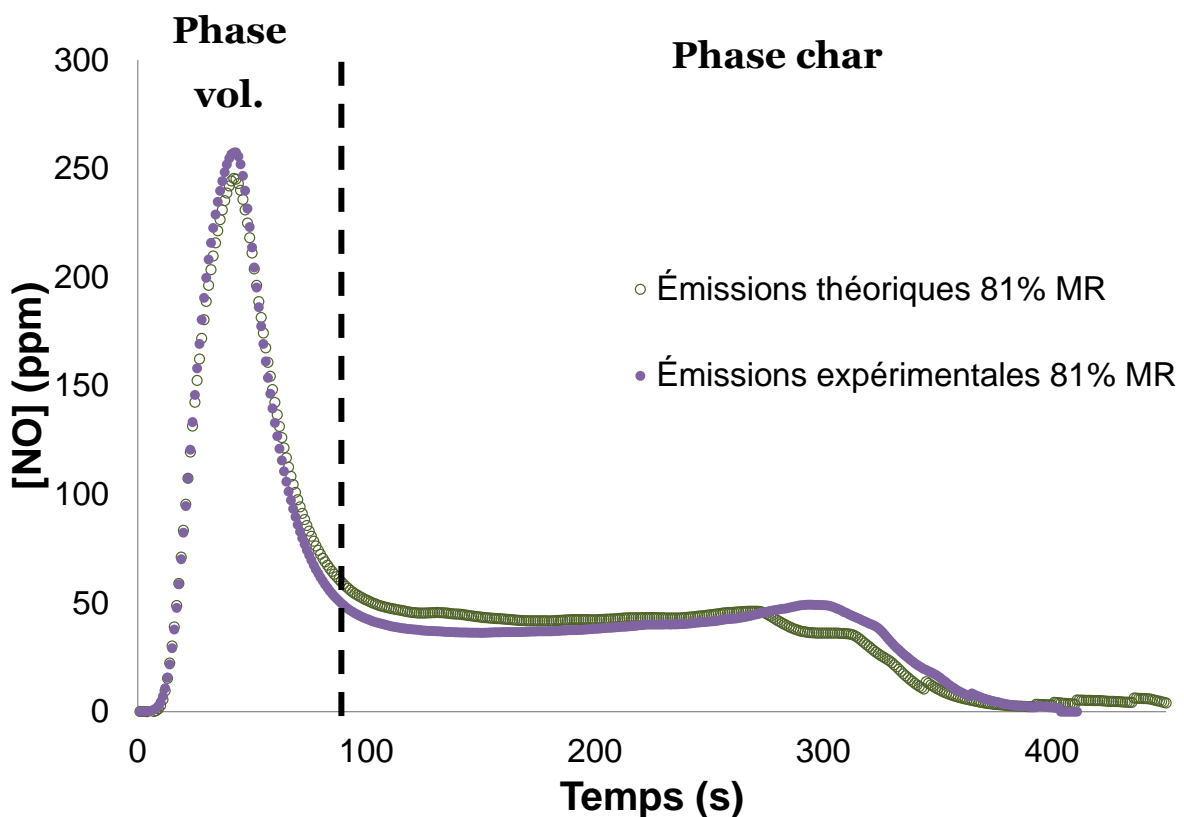


Figure 70. Comparaison des émissions de NO expérimentales et théoriques au cours du temps pour le mélange à 81 % de MR.

V.4. Etude de l'influence du calcium de la biomasse sur les émissions de NO

V.4.1. Mélange paille de colza/balle de riz

Le mélange entre ces deux biomasses permet d'obtenir des granulés dont la teneur en azote est constante (0,5%_m, bs), mais dont le rapport molaire Ca/N varie entre 0,1 et 0,8 (voir section V.1.2.b).

Des granulés ont été produits par mélange de paille de colza (PC) et de balle de riz (BR) à intervalles réguliers de rapport molaire Ca/N. Pour chaque proportion de mélange, au moins trois granulés ont été préparés et testés en combustion.

Le Tableau 40 présente le rapport molaire Ca/N et les teneurs en Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange élaborés en fonction de la proportion massique de balle de riz dans le mélange. Ces teneurs ont été calculées à partir des concentrations connues des échantillons purs. La masse volumique des granulés élaborés est indiquée en Annexe I.

Tableau 40

Teneur en N, Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange Paille de colza/Balle de riz

Fraction massique en balle de riz dans le mélange (% _m , bs)	Rapport molaire Ca/N	Ca (mg/kg, bs)	K (mg/kg, bs)	Mg (mg/kg, bs)	Fe (mg/kg, bs)
19 % BR	0,7	9035	10071	582	92
32 % BR	0,6	7800	9437	585	93
46 % BR	0,5	6481	8761	588	95
60 % BR	0,4	5256	8132	591	97
74 % BR	0,3	3949	7461	594	99
89 % BR	0,2	2645	6792	597	101

V.4.1.a. Émissions de NO totales

Les émissions de NO totales obtenues après combustion des granulés de mélange entre la paille de colza (PC) et la balle de riz (BR) sont représentées sur la

Figure 71 en fonction des proportions massiques du mélange, étant donné que ces deux biomasses présentent des teneurs en azote similaires (voir section V.2.2.a). Les résultats obtenus pour les expériences menées sur les granulés de biomasse pure (PC et BR) au chapitre IV sont également représentés sur cette figure. Le comportement additif théorique (voir section V.2.1.a) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

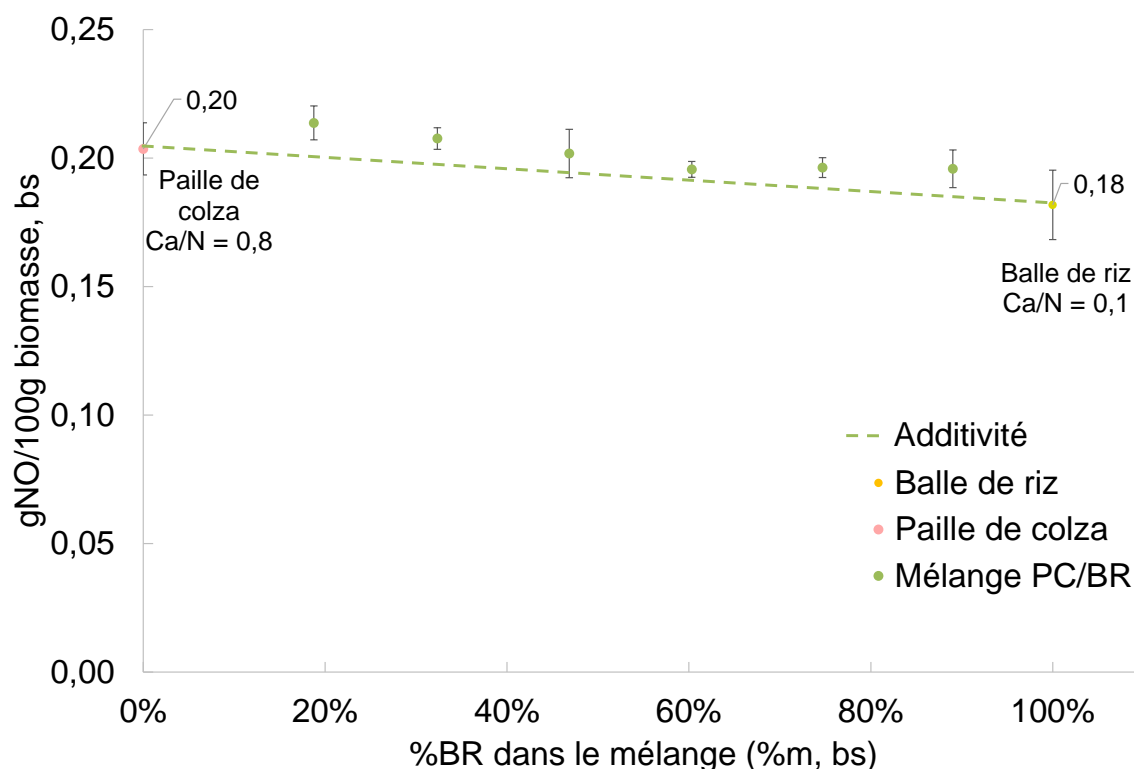


Figure 71. Emissions de NO totales pour les granulés PC et BR et les granulés de mélange PC/BR, en fonction de la proportion de balle de riz dans le mélange.

PC et BR ayant des teneurs similaires en azote similaires (0,5 %m, bs), les quantités de NO obtenues lors de leur combustion sont très proches (PC : $20 \pm 0,01$ gNO/100g biomasse ; BR : $0,18 \pm 0,01$ gNO/100g biomasse).

Aucun des granulés de mélange ne présente d'écart significatif d'émissions totales de NO par rapport à l'additivité (Figure 71). L'écart-type expérimental sur la quantité de NO émise lors de la combustion des granulés de mélange ($\sim 0,01$ gNO/100 g biomasse) est en effet du même ordre de grandeur que l'écart entre la valeur mesurée et la valeur attendue par somme des contributions de PC et BR ($\leq 0,01$ gNO/100g biomasse).

V.4.1.b. Contribution de la phase d'oxydation des espèces volatiles

La Figure 72 présente les quantités de NO émises lors de l'oxydation des espèces azotées dégagées pendant la phase de dévolatilisation, en fonction des proportions en balle de riz, pour les granulés de biomasse pure PC et BR et les granulés de mélange. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

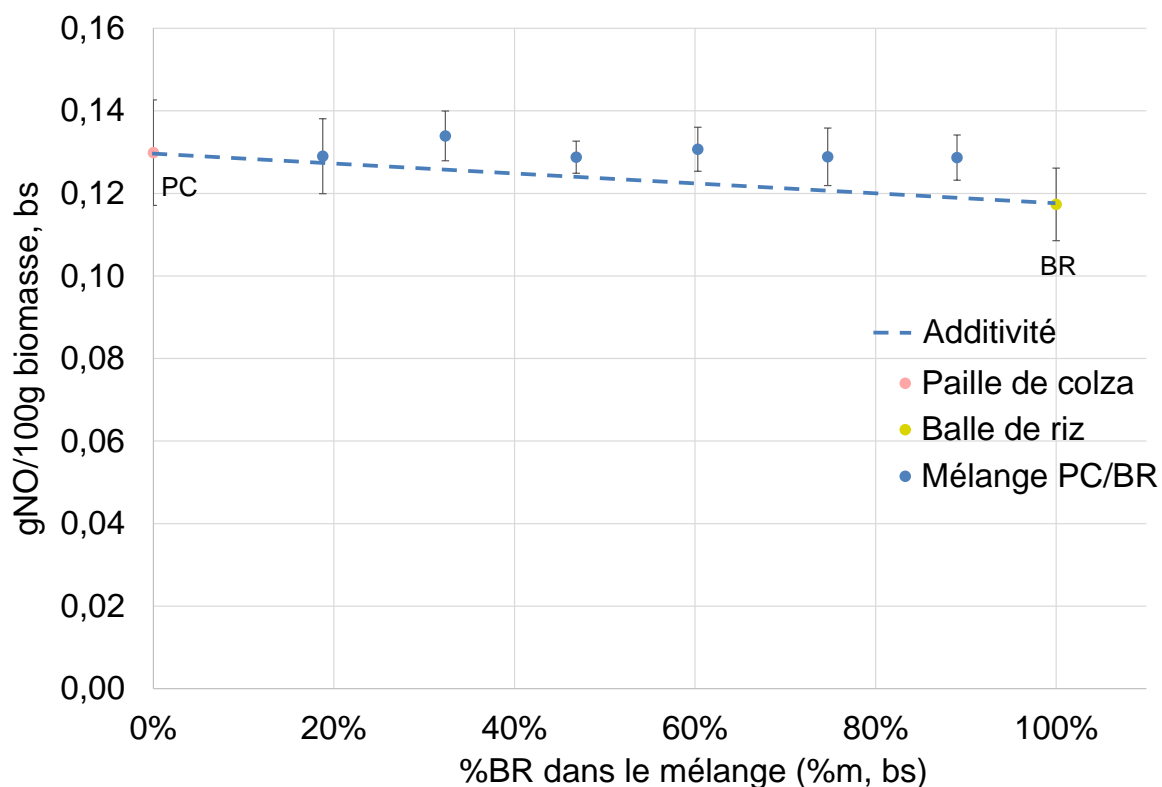


Figure 72. Émissions de NO pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles pour les granulés PC et BR et les granulés de mélange PC/BR, en fonction de la proportion en balle de riz.

Pour tous les granulés de mélange, les émissions de NO suivent la loi d'additivité. Les valeurs expérimentales obtenues lors des expériences de combustion ne diffèrent en effet pas significativement des valeurs attendues en sommant les contributions de PC et BR.

La variation du rapport Ca/N dans la composition des granulés pour le mélange PC/BR semble alors ne pas avoir d'influence sur les émissions de NO durant la phase de dévolatilisation et d'oxydation des matières volatiles pour ces mélanges.

V.4.1.c. Contribution de la phase d'oxydation du char

La Figure 73 présente les quantités de NO émises lors de la seconde partie de la combustion, par oxydation de l'azote contenu dans le char. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

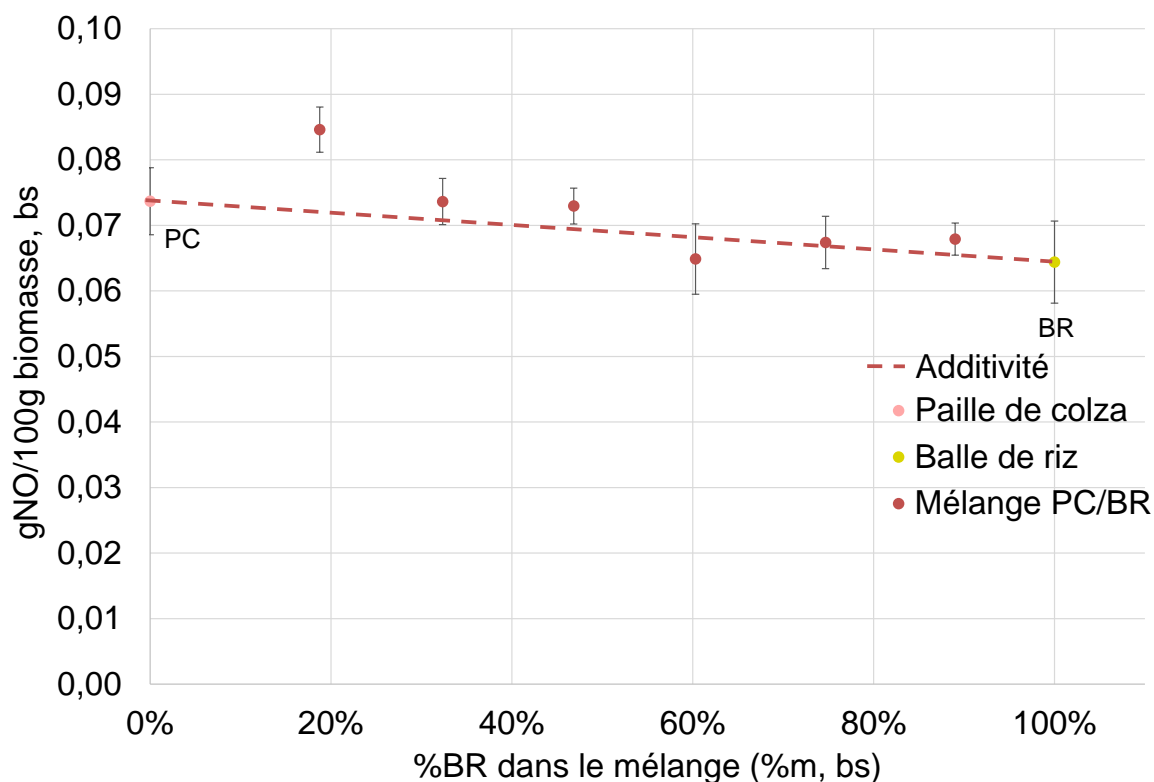


Figure 73. Émissions de NO pendant la phase de combustion du char pour les granulés PC et BR, et les granulés de mélange PC/BR, en fonction de la proportion en balle de riz.

L'augmentation des émissions de NO n'est significative que pour le granulé de mélange contenant le plus de paille de colza (19 % BR, Ca/N = 0,7). Pour ce type de granulé, les émissions obtenues (0,08 gNO/100 g biomasse, écart-type < 0,01 gNO/100 g biomasse) sont supérieures à l'additivité (0,07 gNO/100 g biomasse), et même légèrement supérieures aux valeurs obtenues pour la paille de colza brûlée seule ($0,07 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse).

La comparaison entre les courbes d'émissions de NO au cours du temps pour ce mélange, obtenues expérimentalement d'une part et par somme des contributions de PC et BR d'autre part, est présentée à la Figure 74. Les courbes d'émissions de NO au cours du temps pour tous les mélanges sont présentées en Annexe K.

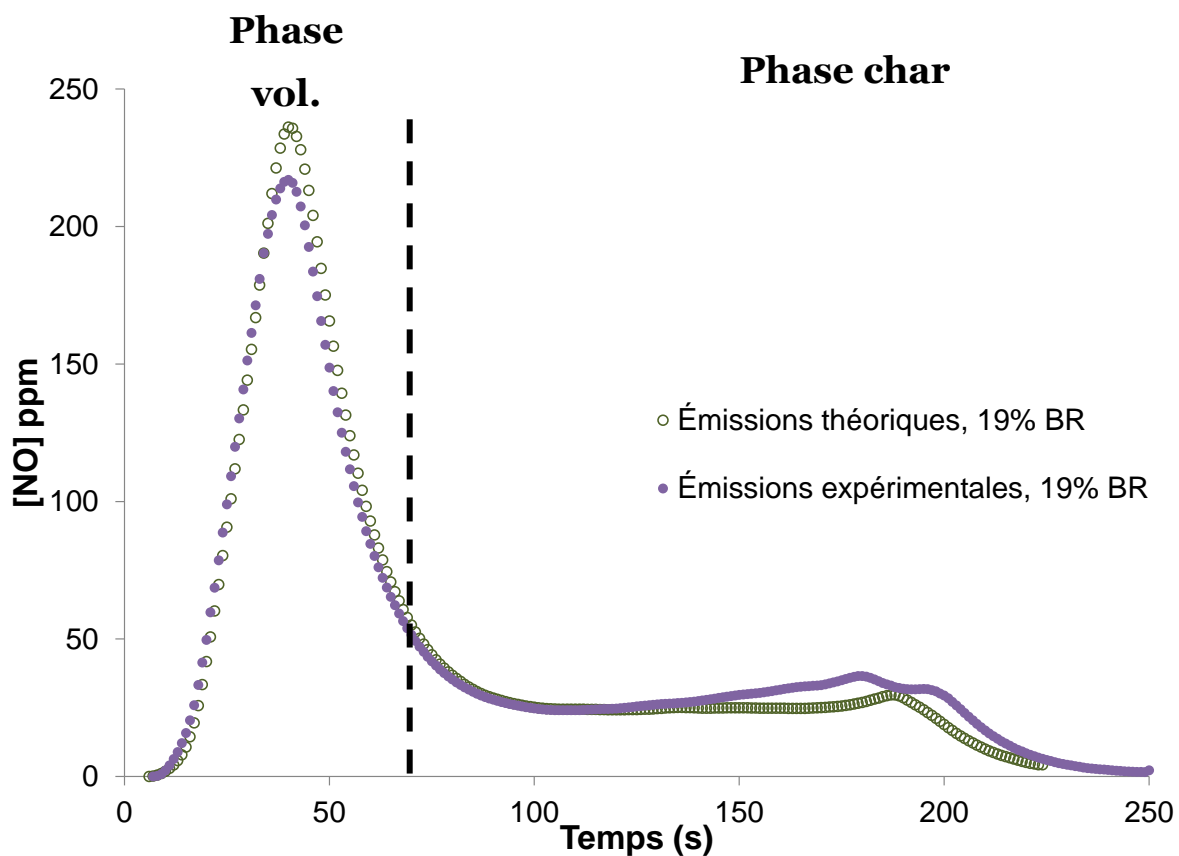


Figure 74. Comparaison des émissions de NO expérimentales et théoriques au cours du temps pour le mélange à 19 % BR (Ca/N = 0,7).

On constate que lors de la phase de combustion du char les émissions de NO de ce granulé de mélange (19% BR) sont dans un premier temps identiques à celles prévues par additivité des émissions de PC et de BR. Cependant, les émissions obtenues expérimentalement deviennent supérieures à celles attendues, cet écart étant de plus en plus important à mesure que la combustion se poursuit. Le mélange entre la paille de colza et la balle de riz pour ce mélange augmente donc la quantité de NO formée pendant la phase de combustion du char.

La paille de colza et la balle de riz présentent des teneurs très proches en Mg et Fe, légèrement différentes en K, et très éloignées en Ca (voir section V.2.4, Tableau 38). Deux hypothèses principales peuvent alors être formulées : soit le Ca contenu dans la paille de colza tend à augmenter la conversion de l'azote de la balle de riz en NO (dans ce cas, Ca favoriserait la formation de NO), soit le Ca contenu dans la paille de colza réduit moins efficacement les NO, de par des interactions de ce Ca avec des éléments chimiques contenus dans la balle de riz (dans ce cas, Ca participe à la réduction des NO, mais est inhibé par des éléments contenus dans BR).

Le calcium est présent en quantité importante dans la paille de colza et en quantité moindre pour la balle de riz (10 741 mg/kg biomasse pour PC ; 1 647 mg/kg biomasse pour BR), tandis que la silice est elle présente en quantité importante dans la balle de riz et moindre dans la paille de colza (63 306 mg.kg⁻¹, contre 1 296 mg.kg⁻¹ pour la paille de colza). Le mélange contenant 19% de balle de riz contient alors moins de calcium (9 035 mg/kg biomasse) et presque dix fois plus de silice (12 932 mg/kg biomasse) que la paille de colza.

Si le calcium peut avoir un effet catalytique pour la réduction de NO pendant la phase de combustion du char, comme évoqué dans la littérature [64,69], sa disponibilité pour de tels mécanismes pourrait être affectée par la présence de silice, présente en grande quantité dans la balle de riz, et avec laquelle le calcium peut réagir pour former des silicates de calcium [152]. Il est alors possible que l'effet catalytique du calcium pour la réduction de NO soit atténué par la formation de silicates de calcium dans le cas du mélange à 19% de BR.

Pour les mélanges contenant des proportions de BR supérieures à 19 %, la saturation de l'effet inhibiteur de Si sur Ca, combiné à des temps de combustion du char plus courts (voir annexe K), pourraient alors faire tendre le comportement des mélanges PC/BR en ce qui concerne les émissions de NO vers le comportement de BR.

V.4.2. Mélange balle de riz/grignon d'olive

Le mélange entre ces deux biomasses permet d'obtenir des granulés dont le rapport molaire Ca/N est constant (entre 0,12 et 0,16), mais dont la teneur en azote varie entre 0,5 et 1,4 %m (bs) (voir section V.1.2.a).

Des granulés ont été produits par mélange de balle de riz (BR) et de grignon d'olive (GO), à intervalle régulier de teneur en azote. Pour chaque proportion de mélange, au moins trois granulés ont été préparés et testés en combustion.

Le Tableau 41 présente les teneurs en N, Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange élaborés en fonction de la proportion massique de grignon d'olive dans le mélange. Ces teneurs ont été calculées à partir des concentrations connues des échantillons purs. La masse volumique des granulés élaborés est indiquée en Annexe I.

Tableau 41

Teneur en N, Ca, K, Mg et Fe des granulés de mélange Balle de riz/Grignon d'olive

Fraction massique en grignon d'olive dans le mélange (%m, bs)	N (%m, bs)	Ca (mg/kg, bs)	K (mg/kg, bs)	Mg (mg/kg, bs)	Fe (mg/kg, bs)
25 % GO	0,7	2825	6280	1020	202
50 % GO	0,9	3970	9815	1424	296
75 % GO	1,1	5103	13250	1825	388

V.4.2.a. Émissions de NO totales

Les émissions de NO totales obtenues après combustion des granulés de mélange entre la balle de riz (BR) et le grignon d'olive (GO) sont représentées sur la Figure 75 en fonction de leur teneur en azote. Le comportement additif théorique (voir section V.2.1.a) des émissions est représenté par la droite en pointillés. La régression linéaire trouvée au chapitre IV entre ces deux variables est représentée en trait plein.

Les résultats obtenus pour les expériences menées sur des granulés séparés (voir section V.2.3) sont également présentés sur cette figure, ainsi que les résultats obtenus au chapitre IV pour les granulés de biomasse pure (BR et GO).

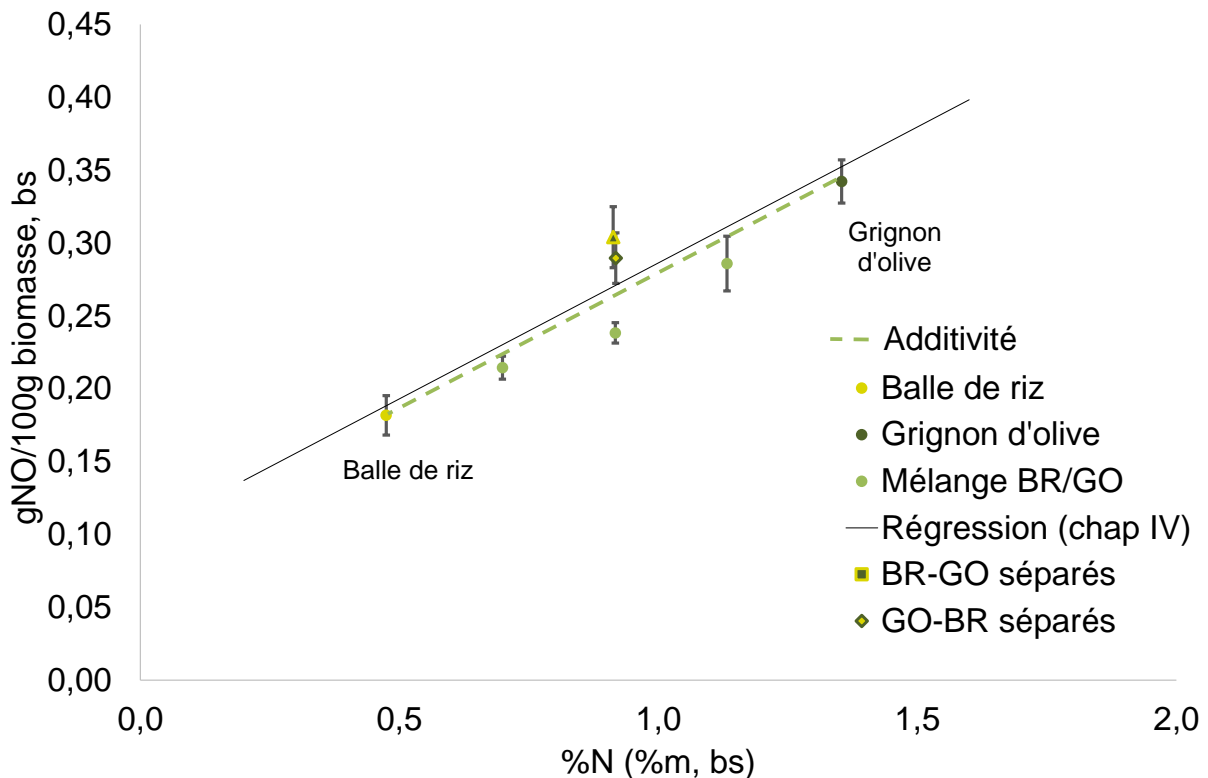


Figure 75. Émissions de NO totales pour les granulés BR et GO, les granulés de mélange BR/GO, et les granulés séparés, en fonction de la teneur en azote.

Pour les mélanges constitués à 25 et 75 % de GO, l'écart aux émissions de NO théoriques n'est pas significatif.

Une réduction significative des émissions de NO par rapport aux émissions théoriques est par contre observée pour le mélange constitué à 50 % de GO et de BR. Pour ce mélange, les émissions mesurées sont en effet de $0,24 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse, contre $0,26$ gNO/100 g biomasse prévus par l'additivité des émissions de BR et de GO.

Les émissions mesurées pour ce type de mélange (GO/BR) ne suivent donc pas une loi d'additivité. De plus, la relation linéaire entre les émissions de NO et la teneur en azote obtenue au chapitre IV pour les différents granulés de biomasse pure s'applique particulièrement bien aux granulés de biomasse pure BR et GO et n'est ainsi pas retrouvée pour les granulés de mélange entre BR et GO (Figure 75). Des interactions ont donc lieu lors de la combustion de granulés de mélange entre BR et GO, qui conduisent à une réduction des émissions de NO significative dans le cas du mélange avec 50 % de GO.

Comme en section V.3., des granulés séparés (250 mg GO/250 mg BR) ont été produits pour le mélange avec 50 % de GO (présentant le plus grand écart à l'additivité des émissions de NO) afin de déterminer si le même effet de réduction des émissions était observé lorsque les biomasses étaient brûlées sans contact privilégié au sein d'un même granulé.

Les émissions mesurées pour les granulés séparés GO-BR ne sont pas significativement différentes de l'additivité ($0,29 \pm 0,02$ gNO/100 g biomasse ; additivité : $0,26$ gNO/100 g biomasse), contrairement aux émissions mesurées pour les granulés séparés BR-GO, qui apparaissent comme significativement supérieures à l'additivité selon notre critère avec $0,30 \pm 0,02$ gNO/100 g de biomasse émis.

L'effet synergique conduisant à la réduction d'émissions de NO n'est dans tous les cas plus observé pour les granulés séparés. La mise en contact des biomasses semble alors nécessaire afin que des interactions puissent avoir lieu, menant à la réduction des émissions de NO par mélange entre BR et GO.

V.4.2.b. Contribution de la phase d'oxydation des espèces volatiles

La Figure 76 présente les quantités de NO émises lors de la première partie de la combustion, par oxydation des espèces azotées dégagées pendant la phase de dévolatilisation, en fonction des proportions du mélange BR/GO, pour les granulés de biomasse pure BR et GO, les granulés de mélange, et les granulés séparés. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

Lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles, les émissions de NO provenant de la combustion des granulés de mélange ne diffèrent pas significativement des émissions théoriques calculées pour l'additivité (Figure 76).

Il en est de même pour les granulés séparés GO-BR. Les granulés séparés BR-GO (BR placé du côté de l'arrivée d'air) présentent à l'inverse un écart significatif non expliqué à l'additivité (BR-GO : $0,17 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse ; additivité : $0,15$ gNO/100 g biomasse).

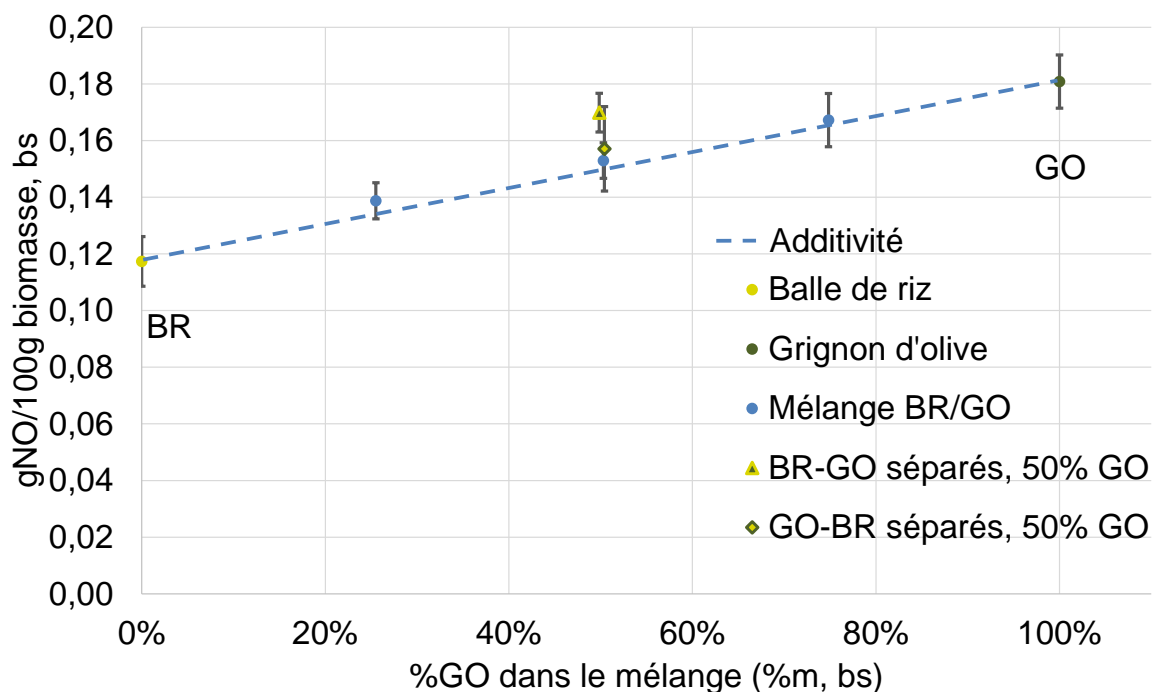


Figure 76. Émissions de NO pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles pour les granulés Br et GO, les granulés de mélange BR/GO, et les granulés séparés, en fonction de la proportion en grignon d'olive.

Aucune interaction affectant les émissions de NO ne semble donc avoir lieu entre BR et GO pendant cette phase, quelles que soient les proportions du mélange. La comparaison des courbes d'émissions de NO théoriques et expérimentales au cours du temps confirme cette assertion. Un exemple en est donné à la Figure 77 pour le mélange à 50 % GO (l'ensemble des courbes est disponible en Annexe L).

Le pic d'émissions de NO lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles obtenu expérimentalement correspond en effet en intensité et en durée au pic attendu lorsque l'on somme les contributions respectives de BR et GO. Il en est de même pour les granulés séparés (Figure 77), quel que soit l'ordre dans lequel ils sont placés.

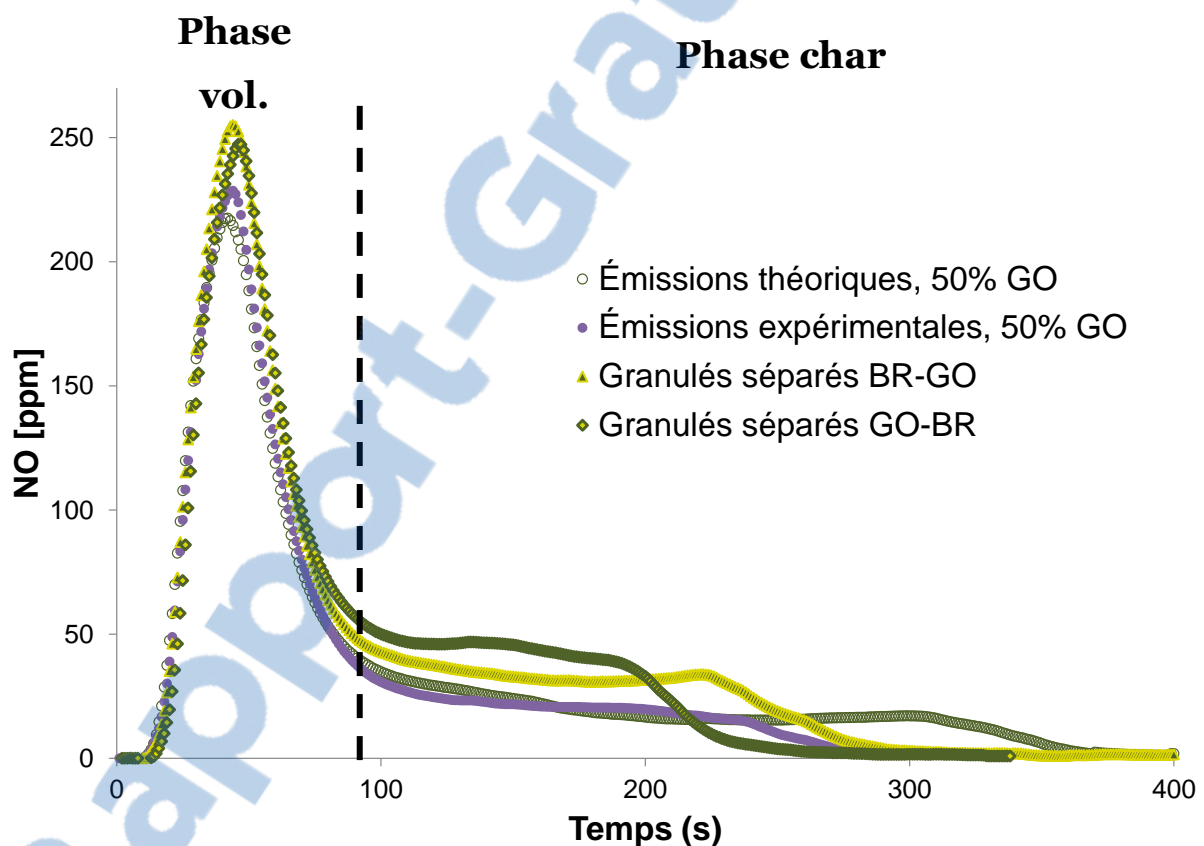


Figure 77. Comparaison des émissions de NO expérimentales et théoriques au cours du temps pour le mélange et les granulés séparés, avec 50 % de GO.

La réduction des émissions de NO constatée pour les émissions totales des granulés de mélange ne peut donc pas s'expliquer par des interactions ayant lieu pendant la phase d'oxydation des espèces volatiles.

V.4.2.c. Contribution de la phase de combustion du char

La Figure 78 présente les quantités de NO émises lors de la seconde partie de la combustion par oxydation de l'azote contenu dans le char, en fonction des proportions du mélange BR/GO, pour les granulés de biomasse pure BR et GO, les granulés de mélange, et les granulés séparés. Le comportement additif (théorique) des émissions est représenté par la droite en pointillés.

Pour le granulé de mélange avec 50 % de GO, la réduction des émissions de NO pendant la phase de combustion du char est significative (0,09 gNO/100 g biomasse, écart-type < 0,01 gNO/100 g biomasse ; additivité : 0,11 gNO/100 g biomasse). Pour les deux autres granulés de mélange (25 et 75 % de GO), l'écart à l'additivité n'est au contraire pas significatif.

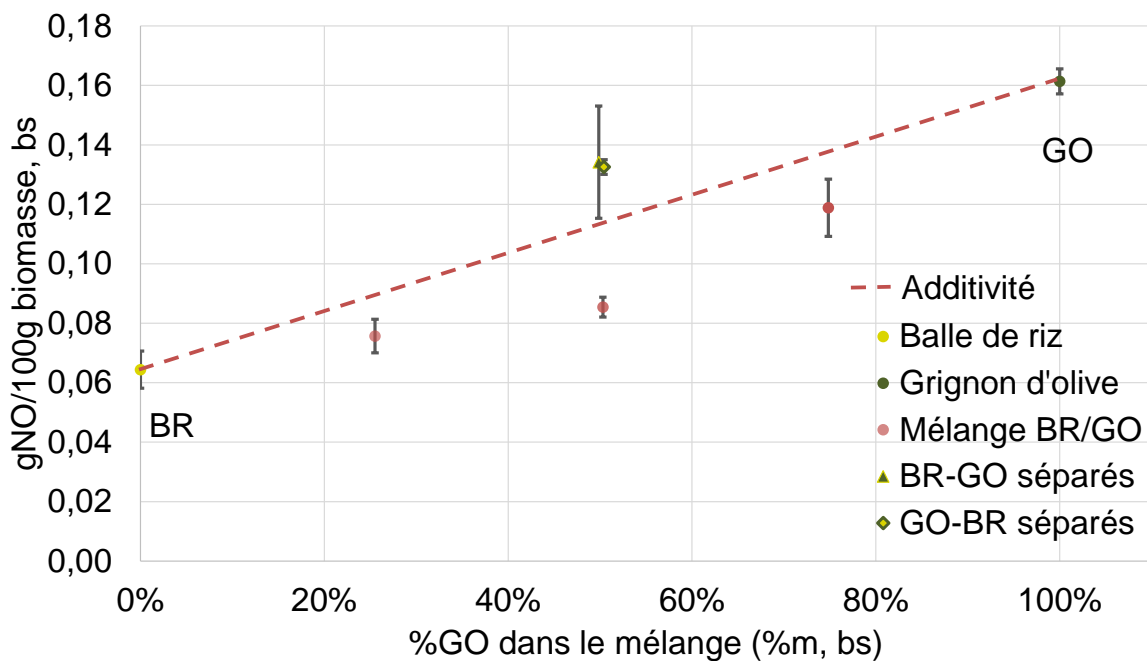


Figure 78. Émissions de NO pendant la phase de combustion du char pour les granulés BR et GO, les granulés de mélange BR/GO, et les granulés séparés, en fonction de la proportion en grignon d'olive.

Les expériences de combustion menées sur les granulés séparés avec 50 % de GO n'ont pas conduit à la réduction des émissions de NO observée pour le granulé de mélange de même composition (Figure 78). Les émissions des granulés séparés sont même significativement supérieures à l'additivité dans le cas des granulés BR-GO (0,13 gNO/100 g biomasse, écart-type < 0,01 gNO/100 g biomasse ; additivité : 0,11 gNO/100 g biomasse)

Toujours est-il que lorsque BR et GO sont brûlés en tant que granulés séparés, la synergie menant à une réduction des émissions de NO pendant la phase de combustion du char n'a pas lieu, contrairement au granulé de mélange de même composition en biomasse. Il existe donc bien un mécanisme de réduction des NO dans le char par combustion de BR et GO, qui n'existe que par mélange étroit des particules de biomasse.

La présence d'éléments inorganiques tels que le potassium et le calcium a été identifiée comme pouvant catalyser de telles réactions de réduction de NO par des espèces carbonées (CO ou C du char) [64–66]. Le rapport Ca/N est presque constant dans les mélanges, mais le grignon d'olive possède tout de même des teneurs en K et Ca bien supérieures à celles de la balle de riz (Tableau 42). La balle de riz quant à elle possède une teneur en silice plus de vingt fois supérieure à celle du grignon d'olive.

Tableau 42

Composition en Ca, K et Si de la balle de riz et du grignon d'olive

	Balle de riz	Grignon d'olive
Teneur en Ca (mg/kg biomasse, bs)	1 647	6 265
Teneur en K (mg/kg biomasse, bs)	6 280	20 137
Teneur en Si (mg/kg biomasse, bs)	63 306	2 591

Il est alors possible que le calcium et le potassium dans le char du granulé de mélange catalysent la réduction de NO, et que cet effet soit affecté par la teneur en silice du mélange.

Comme présenté précédemment, la silice pourrait en effet affecter négativement la disponibilité des sites catalytiques contenant du calcium par la formation de silicates de calcium moins réactifs [64,65]. Elle pourrait à l'inverse avoir un effet bénéfique en ce qui concerne l'action catalytique du potassium sur les émissions de NO : comme présenté en section IV.4.1.c, une teneur élevée en silice permet en effet de conserver plus de potassium dans les cendres, et davantage de potassium serait alors disponible lors de la phase de combustion du char pour catalyser la réduction des NO.

Pour le mélange avec 25 % de GO, et donc 75 % de BR, l'apport important de Si dans le mélange par la balle de riz pourrait affecter la disponibilité des sites catalytiques contenant du calcium par la formation de silicates de calcium moins réactifs [64,65]. Le calcium apporté par GO ne pourrait donc pas participer aux mécanismes de catalyse permettant la réduction des NO. Du potassium est également apporté par GO, qui à l'inverse serait disponible pour être impliqué dans de tels mécanismes. La teneur élevée en silice de ce mélange (47 817 mg/kg) permettrait de conserver ce potassium davantage dans les cendres du granulé de mélange que dans les cendres de GO pure.

Pour le mélange avec 75 % de GO, et donc seulement 25 % de BR, l'apport de Si par la balle de riz est moindre. La silice devrait donc moins affecter la capacité du calcium contenu dans le mélange à catalyser la réduction de NO. Cependant, une teneur en silice plus basse pour ce mélange (17 873 mg/kg) implique également qu'une quantité de potassium plus importante soit volatilisée lors de la combustion, réduisant la quantité de K restant dans les cendres et donc l'effet de réduction de cet élément sur les émissions de NO.

Dans le cas du mélange avec 50 % GO et 50 % de BR, un compromis dans les teneurs en ces trois éléments pourrait alors conduire à la réduction des émissions de NO par rapport à la linéarité observée pour ce mélange lors de la phase de combustion du char (Figure 78).

V.5. Synthèse

V.5.1. Mise en évidence de synergies par mélange

Après avoir établi au chapitre précédent une corrélation entre teneur en azote et émissions de NO pour des expériences de combustion menées sur des granulés de 6 biomasses, des expériences de combustion par mélange de biomasse ont mis en évidence l'existence de synergies positives et négatives entre biomasses affectant les émissions de NO. Pour ces mélanges, la teneur en azote n'explique plus à elle seule la quantité de NO émise pendant la combustion, comme présenté à la Figure 79, qui regroupe les résultats obtenus sur les granulés de biomasse brute et de mélange.

Ainsi par exemple, le mélange BR/GO à 0,9 %N émet $0,24 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse quand le mélange EP/MR à 0,9 %N en émet $0,35 \pm 0,01$ gNO/100 g biomasse. La teneur en azote reste déterminante pour la quantité de NO émise, mais l'influence d'autres composés que N apparaît suite à la mise en évidence, par utilisation de granulés de mélange, d'écarts à la relation linéaire trouvée au chapitre IV (Figure 79). L'utilisation de granulés de mélange a donc permis d'étudier plus précisément les émissions de NO de la biomasse en fonction de sa composition, par rapport à l'étude menées sur des granulés de biomasse pure.

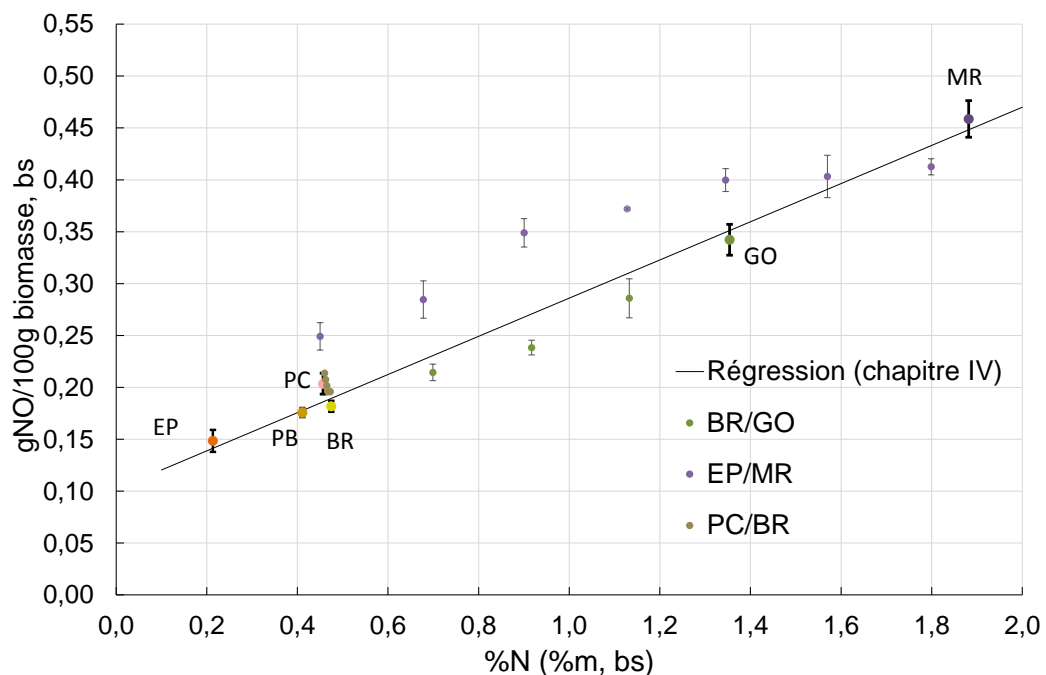


Figure 79. Synthèse des résultats obtenus lors des expériences de combustion de granulés de biomasse « purs » et en mélange.

V.5.2. Bilan des interprétations et perspectives

De nombreux mécanismes sont impliqués dans la formation ou la réduction de NO lors de la combustion de biomasse. Si la combustion batch effectuée ici ne représente pas exactement les conditions de fonctionnement d'une chaudière à biomasse, où l'apport de combustible et d'air se fait en continu afin de maintenir un excès d'air constant, l'utilisation d'un tel équipement permet cependant de pouvoir distinguer les deux phases d'oxydation des matières volatiles et de combustion du char et de les traiter séparément. Le protocole mis en place a alors permis d'identifier, lorsqu'elles ont lieu, si des synergies se produisent lors de la phase de combustion des matières volatiles ou lors de la phase de combustion du char. Cette distinction permet de réduire le nombre d'hypothèses quant à l'interprétation des synergies observées.

Les teneurs en N, Ca, K, Mg, et Fe ont été identifiées dans la littérature comme pouvant jouer un rôle sur les émissions de NO. Pour les expériences menées ici, aucune influence de Mg et Fe n'a pu être clairement détectée lors du traitement des résultats. Toutefois certaines observations, concernant notamment le pic de NO lors de la phase vol. et le temps de combustion ainsi que le palier d'émissions de NO lors de la phase char, n'ont pu être expliquées et pourraient être liées à la composition de la biomasse également. À l'inverse, l'influence de la teneur en N, et l'influence potentielle des teneurs en Ca et K, ont été observées et présentées dans ce chapitre. Le rôle possible de la silice sur l'action du calcium et du potassium a par ailleurs été mis en relief.

Les résultats obtenus dans ce chapitre et les interprétations qui ont été proposées sont regroupées dans le Tableau 43 pour la phase de dévolatilisation et d'oxydation des matières volatiles et le Tableau 44 pour la phase de combustion du char. Les gammes de variations de concentration en N, Ca, K, et Si sont indiquées dans ces tableaux, ainsi que les valeurs des rapports molaires Ca/N, K/N, Ca/Si et Si/K. Ces rapports ont été choisis sur la base des connaissances disponibles dans la littérature et acquises lors de nos expériences, pour étudier si des observations communes et des effets de seuil apparaissent :

- **Ca/N** : déjà présenté en section V.1.2.b, ce rapport donne une indication sur la proportion de sites catalytiques potentiels contenant du calcium par rapport à la quantité d'azote dans le combustible.

- **K/N** : le potassium pourrait réduire les émissions de NO_x [19,62,64], et de la même façon que pour le calcium, ce rapport donne une indication sur la proportion de sites catalytiques potentiels contenant du potassium par rapport à la quantité d'azote dans le combustible.
- **Ca/Si** : si le calcium peut avoir un effet catalytique sur la formation ou la réduction de NO pendant la phase de combustion du char, sa disponibilité pour de tels mécanismes pourrait être affectée par la présence de silice, avec laquelle le calcium peut réagir [152]. Il est possible alors que son effet catalytique pour la formation ou la réduction de NO soit réduit par la formation de silicates de calcium. Ainsi plus le rapport molaire Ca/Si est élevé, plus le calcium sera considéré comme disponible pour agir sur les émissions de NO.
- **Si/K** : les silicates et aluminosilicates contenus dans la biomasse ont d'après la littérature une grande affinité avec K, l'intégrant dans des structures inorganiques qui sont maintenues dans les cendres [142–146,148]. Ce résultat a été retrouvé dans le chapitre IV, où les biomasses ayant les plus fortes teneurs en Si présentaient une quantité plus faible de potassium volatilisé lors de la combustion. Ainsi un rapport Si/K élevé pourrait permettre de maintenir davantage de potassium dans les cendres, où il pourrait participer à la réduction des émissions de NO.

Phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles

Le Tableau 43 présente l'ensemble des résultats obtenus et des interprétations proposées pour les différents types de mélange, lors de l'étude des émissions de NO pendant la phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles.

Des effets synergiques ont pu être observés lors de cette phase pour le mélange EP/MR. Ces effets pourraient être liés à des réactions homogènes en phase gaz, en relation avec la proportion en précurseurs de NO produits lors de cette phase de la combustion. Le mélange intime entre les particules ne semble pas nécessaire pour que ces mécanismes aient lieu (voir section V.3). Dans le cas de l'utilisation de granulés séparés, l'ordre de placement des granulés influe cependant sur ces mécanismes.

Tableau 43

Phase de dévolatilisation et d'oxydations des espèces volatiles : bilan

Mélange étudié : Biomasses A/B	EP/MR	EP/MR	PC/BR	BR/GO
Gammes de variation des teneurs et indices :				
N (%m, bs)	0,2 – 1,4	1,6 – 1,9	0,5	0,5 – 1,4
Ca (%m, bs)	0,35 – 0,62	0,68 – 0,75	0,16 – 1,07	0,16 – 0,63
K (%m, bs)	0,07 – 1,16	1,38 – 1,68	0,63 – 1,09	0,63 – 2,01
Si (%m, bs)	0,09 – 0,22	0,24 – 0,27	0,13 – 6,33	0,26 – 6,33
Ca/N	0,2 – 0,6	0,1 – 0,2	0,8 – 0,1	0,1 – 0,2
K/N	0,1 – 0,3	0,3	0,5 – 0,9	0,5
Ca/Si	2,0 – 2,7	1,9 – 2,0	0,02 – 5,8	0 – 1,7
Si/K	0,3 – 2,0	0,2	0,2 – 14,0	0,2 – 14
Résultat	NOxp ¹ > NOadd ²	NOxp < NOadd	NOxp ~ NOadd	NOxp ~ NOadd
Hypothèse	Réactions homogènes phase gaz. Modification des proportions en précurseurs de NO	Réactions homogènes phase gaz. Modification des proportions en précurseurs de NO	Pas d'effet	Pas d'effet

¹ **NOxp** : quantité intégrée de NO mesurées expérimentalement² **NOadd** : quantité intégrée de NO calculée dans le cas théorique d'une additivité des émissions de NO

A priori, via l'étude des gammes de variations des variables présentées dans le Tableau 43 et des émissions de NO expérimentales par rapport aux émissions théoriques, l'influence des teneurs en K, Ca ou Si ne peuvent pas être clairement incriminées dans l'existence de synergies lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles, ou du moins les expérimentations réalisées ne permettent pas de l'avancer. L'influence du Ca a été étudiée plus finement ici au travers des mélanges PC/BR et BR/GO, où nous avons fait varier le rapport Ca/N dans le premier cas et où nous l'avons fixé dans le second. Les résultats obtenus pour ces mélanges n'ont cependant pas mis en relief l'influence de Ca sur les émissions de NO.

Il serait entre autres nécessaire de pouvoir mesurer les émissions en précurseurs de NO majoritaires (NH_3 , HCN, HCNO) pour pouvoir progresser dans la compréhension des mécanismes synergétiques pouvant se produire par mélange de biomasses.

Phase de combustion du char

Le Tableau 44 présente l'ensemble des résultats obtenus et des interprétations proposées pour les différents types de mélange, lors de l'étude des émissions de NO pendant la phase de combustion du char.

Des synergies ont pu être observées lors de cette phase, liées a priori à des réactions hétérogènes gaz/solide associées au calcium et au potassium, et à l'influence potentielle de la silice sur la disponibilité de ces deux éléments dans les cendres. Dans les expériences que nous avons menées, Ca et K pourraient réduire les émissions de NO comme évoqué dans la littérature. La silice pourrait à la fois participer à la réduction des émissions de NO, en maintenant le K dans les cendres, ou inhiber le potentiel réducteur de Ca en formant des silicates de calcium moins réactifs. Aucun effet de seuil commun aux trois types de mélange pour observer ces effets n'a cependant pu être déterminé (Tableau 44).

Une réduction des émissions de NO par rapport aux émissions additives théoriques a été constatée pour deux types de mélange : EP/MR et BR/GO. Une augmentation des émissions de NO par rapport aux émissions additives théoriques a été constatée pour EP/MR et PC/BR.

Un mélange intime entre les particules de biomasse, ou a minima des « effets de lit » (contacts entre les fumées d'une biomasse et le char d'une autre), semblent nécessaires pour que ces mécanismes aient lieu.

Tableau 44

Phase de combustion du char : bilan

Mélange étudié : Biomasses A/B	EP/MR	EP/MR	PC/BR	PC/BR	BR/GO
Gammes de variation des teneurs et indices :					
N (%m, bs)	0,2 – 0,9 et 1,4	1,6 – 1,9	0,5	0,5	0,5 – 1,4
Ca (%m, bs)	0,35 – 0,52 et 0,62	0,68 – 0,75	0,90 – 1,07	0,16 – 0,78	0,16 – 0,63
K (%m, bs)	0,07 – 0,73 et 1,16	1,38 – 1,68	1,01 – 1,10	0,63 – 0,94	0,63 – 2,01
Si (%m, bs)	0,09 – 0,17 et 0,22	0,24 – 0,27	0,13 – 1,29	2,14 – 6,33	0,26 – 6,33
Ca/N	0,2 – 0,6	0,1 – 0,2	0,7 – 0,8	0,1 – 0,6	0,1 – 0,2
K/N	0,1 – 0,3	0,3	0,8 – 0,9	0,5 – 0,7	0,5
Ca/Si	2,0 et 2,2 – 2,7	1,9 – 2,0	0,5 – 5,8	0 – 0,3	0 – 1,7
Si/K	0,3 – 2,0	0,2	0,2 – 1,8	3,1 – 14,0	0,2 – 14
Résultat	NO _{xp} > NO _{add}	NO _{xp} < NO _{add}	NO _{xp} > NO _{add}	NO _{xp} ~ NO _{add}	NO _{xp} < NO _{add}
Hypothèse	Temps de combustion plus long du char	Temps de combustion plus long du char. Réactions hétérogènes gaz/solide. Influence de K, voire Ca, Mg ou Fe	Neutralisation de l'effet réducteur du Ca par Si	Pas d'effet	Réactions hétérogènes gaz/solide. Effets combinés du K et du Ca, influencés par Si

¹ **NO_{xp}** : quantité intégrée de NO mesurées expérimentalement

² **NO_{add}** : quantité intégrée de NO calculée dans le cas théorique d'une additivité des émissions de NO

Propositions

Il a été observé lors de nos expériences que pour des teneurs en azote faibles ($< 0,6$ %m, bs), 60 à 70 % des émissions de NO lors de la combustion de biomasse provenaient de la phase d'oxydation des espèces volatiles. Pour ce type de biomasse dont la teneur en azote est faible, la mise en place de mécanismes de réduction des émissions de NO lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles est donc à privilégier. L'étagement de la combustion est alors une solution technique envisageable. Par mélange de biomasses, de tels mécanismes de réduction sont également possibles, et le contact étroit entre les particules ne semble pas forcément nécessaire. La proportion de NH_3 parmi les espèces volatiles, différente selon le type de biomasse [153], pourrait être mise à contribution pour cela. Des travaux supplémentaires sont cependant requis pour mieux comprendre ce phénomène et la façon dont il pourrait être mis en œuvre par mélange. Dans ce but, une mesure par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des quantités de NH_3 , HCN, HCNO dégagés lors de la combustion est à préconiser.

Pour les biomasses ayant des teneurs en azote plus élevées ($> 0,6$ %m, bs), les contributions de phases vol. et char aux émissions totales de NO sont équivalentes, et des mécanismes de réduction lors de chacune de ces deux phases peuvent donc être mis en place pour réduire les émissions totales de NO. En ce qui concerne les mécanismes de réduction par mélange de biomasses des émissions de NO lors de la phase char, un mélange intime semble nécessaire, et le rôle des teneurs en K, Ca et Si dans la biomasse pourrait être mis à contribution. Des travaux supplémentaires sont cependant nécessaires pour mieux comprendre le rôle de ces éléments sur les émissions de NO lors de la combustion de biomasse. Des mélanges de deux, trois, ou de plus nombreuses biomasses sont à préconiser, afin de pouvoir mener des études sur des mélanges de combustibles dont une des variables d'étude proposées ici serait fixée à chaque fois (teneurs en K, Ca et Si, indices Ca/N, K/N, Ca/Si et Si/K). Si, lorsque l'une de ces variables est fixé dans les mélanges, des synergies sont observées, l'influence de la variable en question sur la réduction ou l'augmentation des émissions de NO pourra être écartée.

Conclusion et perspectives

Mattie Ross: Avez-vous besoin d'un bon avocat ?

Lucky Ned Pepper: J'ai besoin d'un bon juge...

Mattie Ross: Do you need a good lawyer?

Lucky Ned Pepper: I need a good judge...

Hailee Steinfeld, Barry Pepper, *True Grit* (2010), réalisé par Joel et Ethan Cohen

Conclusion et perspectives

Conclusion

Afin de pouvoir mettre en évidence des synergies lors de la combustion de mélange de différents types de résidus de biomasse, qui permettent de faciliter leur valorisation en chaudière, une méthodologie originale a été mise en place :

- Une étude bibliographique a tout d'abord été effectuée afin d'identifier les problèmes techniques et environnementaux liés à la combustion de biomasse. Les liens entre ces problèmes, qui constituent des obstacles à la valorisation de résidus de biomasse en chaudière, et les propriétés chimiques du combustibles ont alors été mis en relief. Nous avons choisi d'étudier spécifiquement deux de ces problèmes : la quantité de NO_x émise et la quantité de potassium volatilisé (liée aux problèmes de formation de particules fines et d'encrassement et de corrosion des chaudières). Sur la base de cette étude bibliographique, des espèces chimiques ont pu être identifiées comme ayant une influence possible sur les deux problèmes que nous avons choisis d'étudier. Des échantillons de résidus de biomasse de composition chimique particulière (forte teneur en au moins l'un des éléments identifié dans la littérature comme lié aux problèmes posés par la combustion de biomasse) ont alors été sélectionnés.
- Le procédé de granulation permet l'obtention d'un combustible de densité énergétique plus élevé, sous forme de cylindres de dimensions homogènes. La forme de granulé a alors été retenue, pour pouvoir comparer le comportement en combustion de différents combustibles ou mélanges de combustibles de forme physique similaire, afin qu'ils ne diffèrent majoritairement que par leur composition chimique. La forme de granulé permet par ailleurs de mettre en contact étroit les particules de biomasse, ce qui, dans le cas d'un mélange de biomasse, permet de

favoriser de potentielles synergies. Une étude a alors été menée démontrant l'absence de modification de la réactivité de biomasse suite au procédé de granulation, et un protocole d'élaboration de granulés au laboratoire a ensuite été mis en place. Dans le cas de mélange, nous avons ainsi pu produire des granulés de composition maîtrisée.

- Deux protocoles différents ont été mis en place pour effectuer la combustion des granulés, afin de quantifier d'une part la quantité de NO_x émise et d'autre part la quantité de potassium volatilisé. Le protocole permettant la quantification des émissions de NO_x s'est avéré plus robuste que celui visant à quantifier la volatilisation du potassium. Dans les conditions opératoires retenues, la quantité de NO_2 était négligeable par rapport à la quantité de NO . La quantité de NO_x émise est alors assimilable à la quantité de NO . Sur la base d'expérimentations menées sur des granulés de biomasse pure, une relation linéaire a pu être établie reliant la quantité de NO émise à la teneur en azote du combustible. Ainsi, pour ces expérimentations, 98 % de la variation des émissions de NO sont expliquées par les variations sur la teneur en N de la biomasse. Cette relation constitue un résultat nouveau. En ce qui concerne la volatilisation du potassium, des corrélations entre ce phénomène et les teneurs en K, Cl et Si ont notamment été observées. Les teneurs en Ca-S-Mn pourraient également être impliquées, mais étant corrélées entre elles pour les échantillons de biomasse que nous avons sélectionnés, le lien entre ces teneurs et la volatilisation du potassium ne peut être clairement établi pour nos expérimentations.
- Des expériences de combustion et de quantification des émissions de NO ont alors été réalisées sur des granulés de mélange de biomasse. Des écarts par rapport à la relation linéaire établie pour les granulés de biomasse pure ont alors été constatés, mettant en relief que l'azote n'est pas le seul paramètre impliqué, ainsi que l'existence de synergies par mélange de combustibles. Une analyse des deux phases principales de la combustion (dévolatilisation et oxydation des espèces volatiles ; combustion du char) a alors été effectuée, montrant que des mécanismes

différents de formation et de réduction de NO peuvent avoir lieu. Cette analyse a permis de proposer des hypothèses expliquant les écarts, positifs ou négatifs, observés pour les granulés de mélange de biomasse, par rapport à une additivité simple des émissions de NO des combustibles qui les composent. Lors de la phase d'oxydation des espèces volatiles, la quantité de NH₃ et sa proportion par rapport aux autres espèces azotées dégagées pourrait influencer les émissions de NO_x. Par mélange de biomasse, un contact étroit ne semble pas requis pour que ce phénomène puisse être mis à contribution pour réduire les émissions de NO_x. Lors de la phase de combustion du char, le calcium et le potassium, semblent pouvoir réduire la quantité de NO_x émise lors de la combustion, et la silice pourrait également être impliquée, via les associations qu'elle peut avoir avec le Ca (inhibant son potentiel de réduction de NO), et le K (le maintenant dans le char et permettant ainsi des mécanismes de réduction de NO). Par mélange de biomasse, un contact étroit semble requis pour que ces phénomènes, qu'il est nécessaire d'étudier davantage, puisse être mis à contribution pour réduire les émissions de NO_x.

Perspectives

Des synergies concernant la quantité de NO émise lors de la combustion ont été mises en évidence par mélange de biomasse, et des hypothèses ont pu être formulées quant à leur origine. Afin de mieux comprendre les mécanismes synergétiques pouvant conduire à des émissions plus faibles de NO_x par mélange de combustibles, et ainsi être en mesure d'établir des formulations de mélange qui permettent de faciliter la valorisation de résidus de biomasse en chaudière, des mesures supplémentaires sont nécessaires :

- En ce qui concerne les mécanismes de réduction de NO_x pouvant avoir lieu lors de la phase de dévolatilisation et d'oxydation des espèces volatiles, il serait intéressant de pouvoir étudier lors d'un essai de

combustion la quantité de précurseurs de NO_x (NH_3 , HCN , HCNO) dégagés à proximité du combustible. Pour cela, l'utilisation d'une canne de prélèvement de gaz placée à proximité du granulé, et d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) s'avère nécessaire.

- En ce qui concerne la phase de combustion du char, le calcium, le potassium et la silice ont été identifiés comme pouvant jouer un rôle dans les mécanismes de réduction de NO_x . Un dosage systématique de ces éléments dans les cendres de combustion permettrait de mieux comprendre le rôle de ces éléments dans de tels mécanismes. La forme chimique sous laquelle ils se trouvent pourrait par ailleurs avoir une influence ; pour pouvoir l'identifier, des analyses par diffractométrie de rayons X (DRX) sont alors préconisées.
- Pour ce qui est de la volatilisation du potassium, l'utilisation d'un four tubulaire horizontal, à hautes températures, dans une faible teneur en O_2 , et avec plusieurs points de mesure de température permettrait de contrôler plus précisément l'historique thermique du combustible. De plus une analyse par diffraction rayons X (DRX) in situ de l'échantillon permettrait de déterminer les changements de phase des éléments inorganiques et les éventuelles interactions entre eux (Si et K, Si et Ca notamment).

Au niveau des démarches à suivre, de nombreux mécanismes de formation et de réduction de NO_x ayant lieu lors de la combustion de biomasse, la multiplication d'expériences de combustion avec différents mélanges de biomasses (2 types de biomasse ou plus) en fixant un paramètre (Ca/N, K/N par exemple) est préconisée. L'utilisation de mélanges de biomasses présente l'avantage de pouvoir faire varier plus finement la composition du combustible qu'en comparant entre elles des biomasses différentes. En plus d'être une solution d'atténuation potentielle des problèmes posés par la combustion de résidus de biomasse, c'est donc également un outil efficace pour mieux comprendre le rôle de la composition de la biomasse sur ces problèmes. Le rôle de Ca, K et Si, non observé au chapitre IV lors des expérimentations menées sur des granulés de biomasse pure, en est un parfait exemple.

Une fois les mécanismes impliqués mieux compris, des formulations de mélanges de combustibles pouvant réduire les problèmes liés à la combustion de résidus de biomasse, de façon plus importante que par un effet de dilution, pourront alors être déduites.

Enfin, des expériences en chaudière permettront de vérifier que les comportements synergiques observées au laboratoire sont valables en conditions de fonctionnement réelles d'une chaudière. Lors de ce changement d'échelle, il faudra veiller à ce que les granulés de mélange produits, cette fois de manière industrielle, aient au maximum la composition désirée en chacun des combustibles.

Rapport-Gratuit.com

Bibliographie

Chasseur de primes mexicain : [à Tuco] Dis donc toi ! Tu sais que tu as la tête de quelqu'un qui vaut 2000\$?

Blondin : Oui, mais toi tu n'as pas la tête de celui qui les encaissera.

Mexican Bounty Hunter : Hey, amigo! You know you got a face beautiful enough to be worth \$2000?

Blondie : Yeah, but you don't look like the one who'll collect it.

Clint Eastwood, Nazzareno Natale, *Le Bon, la Brute et le Truand* (1966), écrit par Luciano Vincenzoni, Sergio Leone

Bibliographie

- [1] International Energy Agency. CO₂ Emissions from fuel combustion - Highlights. 2015.
- [2] Key World Energy Statistics 2015. vol. 6. OECD Publishing; 2015.
- [3] IPCC. Summary for Policymakers. 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.
- [4] Nations Unies. Protocole de Kyoto à la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques 1998;61647:1–23.
- [5] 2020 CE. COMMUNICATION DE LA COMMISSION Une stratégie pour une croissance intelligente, durable et inclusive. 2010.
- [6] IEA. Energy and Climate Change. World Energy Outlook Spec Rep 2015:1–200. doi:10.1038/479267b.
- [7] AEBIOM, EPC. AEBIOM Statistical Report 2015 - Key Findings. 2015.
- [8] European Environment Agency. Trends and projections in Europe 2015 – Tracking progress towards Europe’s climate and energy targets. 2015.
- [9] Parlement européen et Conseil de l’Union Européenne. DIR2009/28/CE-Directive relative à la promotion de l’utilisation de l’énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiant puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE. vol. 2008. 2009.
- [10] Houshfar E. Experimental and Numerical Studies on Two-Stage Combustion of Biomass. 2012.
- [11] Van Loo S, Koppejan J. Handbook of biomass combustion and co-firing. Enschede, Netherlands: Twente University Press; 2010.
- [12] Chen WH, Kuo PC. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. Energy 2011;36:803–11. doi:10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [13] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. Energy & Fuesl 2006;20:848–89. doi:10.1021/ef0502397.
- [14] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 2010;89:913–33. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [15] Winter F, Wartha C, Hofbauer H. NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. Bioresour Technol 1999;70:39–49. doi:10.1016/S0960-8524(99)00019-X.
- [16] Giuntoli J. Characterization of 2nd generation biomass under thermal conversion and the fate of nitrogen. Delft University of Technology, 2010.
- [17] Jenkins B., Baxter L., Miles T., Miles T. Combustion properties of biomass. Fuel Process Technol 1998. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.

- [18] Tortosa Masiá a. a., Buhre BJP, Gupta RP, Wall TF. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Process Technol* 2007;88:1071–81. doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.011.
- [19] Werther J, Saenger M, Hartge E-U, Ogada T, Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Prog Energy Combust Sci* 2000;26:1–27. doi:10.1016/S0360-1285(99)00005-2.
- [20] Kaliyan N, Vance Morey R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:337–59. doi:10.1016/j.biombioe.2008.08.005.
- [21] Larsson SH, Thyrel M, Geladi P, Lestander T a. High quality biofuel pellet production from pre-compacted low density raw materials. *Bioresour Technol* 2008;99:7176–82. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.065.
- [22] European Biomass Association. *European Bioenergy Outlook* 2013:127.
- [23] Matthews F (McDermott). Global wood pellet market outlook. In: Wright H, editor. *WPAC Annu. Conf.*, Halifax: 2015.
- [24] Matthews R, Mortimer N, Lesschen JP, Lindroos TJ, Sokka L, Morris A, et al. Carbon impacts of biomass consumed in the EU: quantitative assessment Final report, project: DG ENER/C1/427 Part A: Main Report 2015:362.
- [25] Matthews R, Sokka L, Soimakallio S, Mortimer N, Rix J, Schelhaas M, et al. Review of literature on biogenic carbon and life cycle assessment of forest bioenergy 2014.
- [26] Khan A a., de Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process Technol* 2009;90:21–50. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.012.
- [27] Scarlat N, Dallemand JF. Recent developments of biofuels/bioenergy sustainability certification: A global overview. *Energy Policy* 2011;39:1630–46. doi:10.1016/j.enpol.2010.12.039.
- [28] Monforti F, Lugato E, Motola V, Bodis K, Scarlat N, Dallemand JF. Optimal energy use of agricultural crop residues preserving soil organic carbon stocks in Europe. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:519–29. doi:10.1016/j.rser.2014.12.033.
- [29] Lokare SS, Dunaway JD, Moulton D, Rogers D, Tree DR, Baxter LL. Investigation of Ash Deposition Rates for a Suite of Biomass Fuels and Fuel Blends 2006:1008–14.
- [30] Stam AF, Livingston WR, Cremers MFG, Brem G. Review of models and tools for slagging and fouling prediction for biomass co-combustion. *Rev Artic IEA* 2010:1–18.
- [31] Demirbas a. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2004;30:219–30. doi:10.1016/j.pecs.2003.10.004.
- [32] Baxter LL, Miles TR, Jenkins BM, Milne T, Dayton D, Bryers RW, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Process Technol* 1998;54:47–78. doi:10.1016/S0378-3820(97)00060-X.

- [33] Miles TR, Baxter LL, Bryers RW, Jenkins BM, Oden LL. Alkali deposits found in biomass power plants, Vol 2. vol. II. Golden, Colorado: 1995.
- [34] Vassilev S V., Baxter D, Vassileva CG. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel* 2014;117:152–83. doi:10.1016/j.fuel.2013.09.024.
- [35] Vassilev S V., Baxter D, Vassileva CG. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel* 2013;112:391–449. doi:10.1016/j.fuel.2013.05.043.
- [36] Obernberger I, Brunner T, Barnthaler G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy* 2006;30:973–82. doi:10.1016/j.biombioe.2006.06.011.
- [37] Vamvuka D, Zografos D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel* 2004;83:2051–7. doi:10.1016/j.fuel.2004.04.012.
- [38] Vamvuka D, Kakaras E. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Process Technol* 2011;92:570–81. doi:10.1016/j.fuproc.2010.11.013.
- [39] Pronobis M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass and Bioenergy* 2005;28:375–83. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.003.
- [40] Sommersacher P, Brunner T, Obernberger I. Fuel Indexes: A Novel Method for the Evaluation of Relevant Combustion Properties of New Biomass Fuels. *Energy & Fuels* 2012;26:380–90. doi:10.1021/ef201282y.
- [41] Lindstrom E, Ohman M, Backman R, Bostrom D. Influence of Sand Contamination on Slag Formation during Combustion of Wood Derived Fuels 2008;27:2216–20.
- [42] Yin C, Rosendahl L a., Kær SK. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:725–54. doi:10.1016/j.pecs.2008.05.002.
- [43] Theis M, Skrifvars B-J, Hupa M, Tran H. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates. *Fuel* 2006;85:1125–30. doi:10.1016/j.fuel.2005.10.010.
- [44] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 2012;94:1–33. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [45] Wang L, Hustad JE, Skreiberg Ø, Skjevraak G, Grønli M. A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. *Energy Procedia* 2012;20:20–9. doi:10.1016/j.egypro.2012.03.004.
- [46] Skrifvars BJ, Yrjas P, Laurén T, Kinni J, Tran H, Hupa M. The fouling behavior of rice husk ash in fluidized-bed combustion. 2. Pilot-scale and full-scale measurements. *Energy and Fuels* 2005;19:1512–9. doi:10.1021/ef049713j.

- [47] Antunes RA, de Oliveira MCL. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies. *Corros Sci* 2013;76:6–26. doi:10.1016/j.corsci.2013.07.013.
- [48] Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam-Johansen K, Baxter LL. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energy Combust Sci* 2000;26:283–98. doi:10.1016/S0360-1285(00)00003-4.
- [49] Kofstad P. High temperature corrosion. vol. 39. Elsevier Applied Science; 1988. doi:10.1002/maco.19880390713.
- [50] Grabke HJ, Reese E, Spiegel M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corros Sci* 1995;37:1023–43. doi:10.1016/0010-938X(95)00011-8.
- [51] Aho M, Silvennoinen J. Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium–silicon rich biomass residue and additive. *Fuel* 2004;83:1299–305. doi:10.1016/j.fuel.2004.01.011.
- [52] Benoist A, Cornillier C, Piednoir B. Etude préliminaire à la réalisation de bilans environnementaux sur le chauffage au bois – Partie 1 : Etat de l’art. 2015.
- [53] WHO Regional Office for Europe. Residential heating with wood and coal: health impacts and policy options in Europe and North America. 2015.
- [54] Wiinikka H, Gebart R. Experimental investigations of the influence from different operating conditions on the particle emissions from a small-scale pellets combustor. *Biomass and Bioenergy* 2004;27:645–52. doi:10.1016/j.biombioe.2003.08.020.
- [55] Johansson LS, Tullin C, Leckner B, Sjövall P. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy* 2003;25:435–46. doi:10.1016/S0961-9534(03)00036-9.
- [56] Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog Energy Combust Sci* 2005;31:171–92. doi:10.1016/j.pecs.2005.02.002.
- [57] Kasuya F, Glarborg P, Johnsson JE, Dam-johansen K. THE THERMAL DeNOx PROCESS: INFLUENCE OF PARTIAL PRESSURES AND TEMPERATURE 1995;50:1455–66.
- [58] Garcia-Maraver a., Zamorano M, Fernandes U, Rabaçal M, Costa M. Relationship between fuel quality and gaseous and particulate matter emissions in a domestic pellet-fired boiler. *Fuel* 2014;119:141–52. doi:10.1016/j.fuel.2013.11.037.
- [59] Preau S, Martin G, Tournebize T, Chieze B, Rogaume T, Rogaume Y, et al. Bonnes pratiques bas-NOx pour chaudières à biomasse . 2013.
- [60] Houshfar E, Skreiberg Ø, Todorović D, Skreiberg A, Løvås T, Jovović A, et al. NO x emission reduction by staged combustion in grate combustion of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel* 2012;98:29–40. doi:10.1016/j.fuel.2012.03.044.

- [61] Becidan M. Experimental Studies on Municipal Solid Waste and Biomass Pyrolysis. 2007.
- [62] Glarborg P, Jensen a. D, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Prog Energy Combust Sci* 2003;29:89–113. doi:10.1016/S0360-1285(02)00031-X.
- [63] Aarna I, Suuberg EM. Role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction. *Energy and Fuels* 1999;13:1145–53. doi:10.1021/ef9900278.
- [64] Zevenhoven R, Hupa M. The reactivity of chars from coal, peat and wood towards NO, with and without CO. *Fuel* 1998;77:1169–76. doi:10.1016/S0016-2361(98)00023-4.
- [65] Sørensen CO, Johnsson JE, Jensen a. Reduction of NO over wheat straw char. *Energy and Fuels* 2001;15:1359–68. doi:10.1021/ef000223a.
- [66] Garijo EG, Jensen AD, Glarborg P, Garcı E. Kinetic Study of NO Reduction over Biomass Char under Dynamic Conditions Kinetic Study of NO Reduction over Biomass Char under Dynamic Conditions. *Energy & Fuels* 2003;17:1429–36. doi:10.1021/ef020276n.
- [67] Zhao Z, Li W, Qiu J, Wang X, Li B. Influence of Na and Ca on the emission of NO_x during coal combustion. *Fuel* 2006;85:601–6. doi:10.1016/j.fuel.2005.09.001.
- [68] Ren Q, Zhao C, Duan L, Chen X. NO formation during agricultural straw combustion. *Bioresour Technol* 2011;102:7211–7. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.090.
- [69] Lissianski V V., Zamansky VM, Maly PM. Effect of metal-containing additives on nox reduction in combustion and reburning. *Combust Flame* 2001;125:1118–27. doi:10.1016/S0010-2180(01)00231-0.
- [70] Heschel W, Rweyemamu L, Scheibner T, Meyer B. Abatement of emissions in small-scale combustors through utilisation of blended pellet fuels. *Fuel Process Technol* 1999;61:223–42. doi:10.1016/S0378-3820(99)00053-3.
- [71] Munir S, Nimmo W, Gibbs BM. Co-combustion of agricultural residues with coal: Turning waste into energy. *Energy and Fuels* 2010;24:2146–53. doi:10.1021/ef901503e.
- [72] Munir S, Nimmo W, Gibbs BM. The effect of air staged, co-combustion of pulverised coal and biomass blends on NO_x emissions and combustion efficiency. *Fuel* 2011;90:126–35. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.052.
- [73] Moroń W, Rybak W. NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. *Atmos Environ* 2015. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.013.
- [74] Duan L, Duan Y, Zhao C, Anthony EJ. NO emission during co-firing coal and biomass in an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor. *Fuel* 2015;150:8–13. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.110.

- [75] Sung Y, Lee S, Kim C, Jun D, Moon C, Choi G, et al. Synergistic effect of co-firing woody biomass with coal on NO_x reduction and burnout during air-staged combustion. *Exp Therm Fluid Sci* 2015;71:114–25. doi:10.1016/j.expthermflusci.2015.10.018.
- [76] Bai J, Yu C, Li L, Wu P, Luo Z, Ni M. Experimental Study on the NO and N₂O Formation Characteristics during Biomass Combustion. *Energy & Fuels* 2013;27:515–22. doi:10.1021/ef301383g.
- [77] Miranda T, Román S, Montero I, Nogales-Delgado S, Arranz JI, Rojas CV, et al. Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution. *Fuel Process Technol* 2012;103:160–5. doi:10.1016/j.fuproc.2011.10.002.
- [78] Díaz-Ramírez M, Sebastián F, Royo J, Rezeau A. Influencing factors on NO_x emission level during grate conversion of three pelletized energy crops. *Appl Energy* 2014;115:360–73. doi:10.1016/j.apenergy.2013.11.011.
- [79] Zeng T, Weller N, Pollex A, Lenz V. Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Influence on gaseous and total particulate matter emissions and applicability of fuel indices. *Fuel* 2016;184:689–700. doi:10.1016/j.fuel.2016.07.047.
- [80] Carvalho L, Wopienka E, Pointner C, Lundgren J, Verma VK, Haslinger W, et al. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels. *Appl Energy* 2013;104:286–96. doi:10.1016/j.apenergy.2012.10.058.
- [81] ADEME. BRAN BLENDING Développement de biocombustibles standardisés à base de matières premières agricoles et à faible taux d' émissions. 2013.
- [82] BISSON M, BUREAU J, GRATTA F DEL, LEFEVRE JP, LEVILAIN A. Dioxyde De Soufre (So₂). 2011.
- [83] Chagger H., Kendall A, McDonald A, Pourkashanian M, Williams A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Appl Energy* 1998;60:101–14. doi:10.1016/S0306-2619(98)00020-8.
- [84] Lavric ED, Konnov AA, Ruyck J De. Dioxin levels in wood combustion—a review. *Biomass and Bioenergy* 2004;26:115–45. doi:10.1016/S0961-9534(03)00104-1.
- [85] Holm JK, Henriksen UB, Wand K, Hustad JE, Posselt D. Experimental verification of novel pellet model using a single pelleter unit. *Energy and Fuels* 2007;21:2446–9. doi:10.1021/ef070156l.
- [86] Stelte W, Holm JK, Sanadi AR, Barsberg S, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel* 2011;90:3285–90. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011.
- [87] Stelte W, Sanadi AR, Shang L, Holm JK, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. Recent developments in biomass pelletization - a review. *BioResources* 2012;7:4451–90.

- [88] Nielsen NPK, Gardner D, Poulsen T, Felby C. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. *Wood Fiber Sci* 2009;41:414–25. doi:Volume 41, Number 4 / October 2009 Journal Wood and Fiber Science Publisher Society of Wood Science & Technology ISSN 0735-6161 (Print) Subject Materials Science, Engineering, Agriculture, Ecology and Forestry Online Date Friday, October 16, 2009 Add to s.
- [89] Rhén C, Gref R, Sjöström M, Wästerlund I. Effects of raw material moisture content, densification pressure and temperature on some properties of Norway spruce pellets. *Fuel Process Technol* 2005;87:11–6. doi:10.1016/j.fuproc.2005.03.003.
- [90] Nalladurai Kaliyan, R. Vance Morey. Densification Characteristics of Corn Stover and Switchgrass. 2006 Portland, Oregon, July 9-12, 2006, vol. 0300, St. Joseph, MI: American Society of Agricultural and Biological Engineers; 2006, p. 907–20. doi:10.13031/2013.21202.
- [91] Stelte W, Clemons C, Holm JK, Ahrenfeldt J, Henriksen UB, Sanadi AR. Fuel Pellets from Wheat Straw: The Effect of Lignin Glass Transition and Surface Waxes on Pelletizing Properties. *BioEnergy Res* 2012;5:450–8. doi:10.1007/s12155-011-9169-8.
- [92] Gilbert P, Ryu C, Sharifi V, Swithenbank J. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops. *Fuel* 2009;88:1491–7. doi:10.1016/j.fuel.2009.03.015.
- [93] Kaliyan N, Morey RV. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresour Technol* 2010;101:1082–90. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.064.
- [94] Stelte W, Holm JK, Sanadi AR, Barsberg S, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:910–8. doi:10.1016/j.biombioe.2010.11.003.
- [95] Grover PD, Mishra SK. Biomass Briquetting: Technology and Practices. *Reg Wood Energy Dev Program Asia* 1996:1–48. doi:Field Document No.46.
- [96] Lam PS, Sokhansanj S, Bi X, Lim CJ, Melin S. Energy input and quality of pellets made from steam-exploded douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Energy and Fuels* 2011;25:1521–8. doi:10.1021/ef101683s.
- [97] Irvine GM. Glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis. *Tappi J* 1984;67:118–21.
- [98] Müller-Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, Müller U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *J Anal Appl Pyrolysis* 2003;68-69:231–49. doi:10.1016/S0165-2370(03)00065-2.
- [99] Bergström D, Israelsson S, Öhman M, Dahlqvist S-A, Gref R, Boman C, et al. Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel Process Technol* 2008;89:1324–9. doi:10.1016/j.fuproc.2008.06.001.

- [100] Jeguirim M, Limousy L, Dutournie P. Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass. *Chem Eng Res Des* 2014;92:1876–82. doi:10.1016/j.cherd.2014.04.018.
- [101] Biswas AK, Rudolfsson M, Broström M, Umeki K. Effect of pelletizing conditions on combustion behaviour of single wood pellet. *Appl Energy* 2014;119:79–84. doi:10.1016/j.apenergy.2013.12.070.
- [102] Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4201–8. doi:10.1021/ie0201157.
- [103] Lê Thành K, Commandré J-M, Valette J, Volle G, Meyer M. Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses. *Fuel Process Technol* 2015;139:226–35. doi:10.1016/j.fuproc.2015.07.001.
- [104] Aboyade AO, Görgens JF, Carrier M, Meyer EL, Knoetze JH. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. *Fuel Process Technol* 2013;106:310–20. doi:10.1016/j.fuproc.2012.08.014.
- [105] Branca C, Di Blasi C. Global Kinetics of Wood Char Devolatilization and Combustion. *Energy and Fuels* 2003;17:1609–15. doi:10.1021/ef030033a.
- [106] Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G, Szepesváry P, Marosvölgyi B. Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;72:317–28. doi:10.1016/j.jaap.2004.07.009.
- [107] Di Blasi C, Branca C, Sarnataro FE, Gallo A. Thermal runaway in the pyrolysis of some lignocellulosic biomasses. *Energy and Fuels* 2014. doi:10.1021/ef500296g.
- [108] Fournel S, Marcos B, Godbout S, Heitz M. Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. *Bioresour Technol* 2014;179C:165–72. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.100.
- [109] ECN. Phyllis 2 - Database for biomass and waste n.d. <https://www.ecn.nl/phyllis2/> (accessed November 28, 2016).
- [110] Celma AR, Rojas S, Lopez-Rodriguez F. Waste-to-energy possibilities for industrial olive and grape by-products in Extremadura. *Biomass and Bioenergy* 2007;31:522–34. doi:10.1016/j.biombioe.2006.08.007.
- [111] Şensöz S, Kaynar I. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); Fuel properties of Bio-oil. *Ind Crops Prod* 2006;23:99–105. doi:10.1016/j.indcrop.2005.04.005.
- [112] Suarez-Garcia F, Martinez-Alonso A, Fernandez Llorente M, Tascon J. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks1. *Fuel* 2002;81:1161–9. doi:10.1016/S0016-2361(02)00026-1.

- [113] Darvell LI, Jones JM, Gudka B, Baxter XC, Saddawi a., Williams a., et al. Combustion properties of some power station biomass fuels. *Fuel* 2010;89:2881–90. doi:10.1016/j.fuel.2010.03.003.
- [114] Gazeau G. Compost de Marc de Raisin. 2012.
- [115] Lapuerta M, Hernández JJ, Pazo A, López J. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Process Technol* 2008;89:828–37. doi:10.1016/j.fuproc.2008.02.001.
- [116] Garca-Ibaez P, Cabanillas A, Garca-Ybarra PL. A Pilot Scale Circulating Fluidized Bed Plant for Orujillo Gasification. *Prog. Thermochem. Biomass Convers.*, Oxford, UK: Blackwell Science Ltd; 2008, p. 209–20. doi:10.1002/9780470694954.ch15.
- [117] Moundy P, Alcina S. Réalisation d ' une étude régionale relative à la valorisation énergétique de la biomasse dans le cadre de l ' élaboration du schéma régional des énergies Table des matières 2011.
- [118] Saddawi A, Jones JM, Williams A, Coeur C Le. Commodity Fuels from Biomass through Pretreatment and Torrefaction: Effects of Mineral Content on Torrefied Fuel Characteristics and Quality 2012.
- [119] Nutalapati D, Gupta R, Moghtaderi B, Wall TF. Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Process Technol* 2007;88:1044–52. doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.022.
- [120] FranceAgriMer. L'observatoire national des ressources en biomasse - Évaluation des ressources disponibles en France. 2015.
- [121] Jenkins BM, Bakker RR, Wei JB. On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy* 1996;10:177–200. doi:10.1016/0961-9534(95)00058-5.
- [122] Thy P, Jenkins BM, Williams RB, Leshner CE, Bakker RR. Bed agglomeration in fluidized combustor fueled by wood and rice straw blends. *Fuel Process Technol* 2010;91:1464–85. doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.024.
- [123] Wu Y, Wu S, Li Y, Gao J. Physico-Chemical Characteristics and Mineral Transformation Behavior of Ashes from Crop Straw. *Energy & Fuels* 2009;23:5144–50. doi:10.1021/ef900496b.
- [124] Razvigorova M, Goranova M, Minkova V, Cerny J. On the composition of volatiles evolved during the production of carbon adsorbents from vegetable wastes. *Fuel* 1994;73:1718–22. doi:10.1016/0016-2361(94)90158-9.
- [125] Les régions forestières nationales de la SER G 70 : Cévennes. 2013.
- [126] FCBA. Mémento 2014 - 5th Forest Engineering Conference. 2014.
- [127] Stelte W, Nielsen NPK, Hansen HO, Dahl J, Shang L, Sanadi AR. Pelletizing properties of torrefied wheat straw. *Biomass and Bioenergy* 2013;49:214–21. doi:10.1016/j.biombioe.2012.12.025.
- [128] ABB. Analyseurs de gaz en continu EasyLine Modèle EL3020 Fiche technique 2005.

- [129] Carré J, Schenkel Y. Les caractéristiques physico-chimiques des matières ligno-cellulosiques. In: Benabdallah B, Carré J, Khennas S, Vergnet L-F, Ossoukaii P, editors. *Guid. Biomasse-Energie*, Paris: IEPF; 1994, p. 78–89.
- [130] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63. doi:10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [131] Qualité des sols (2) Engrais et produits phytosanitaires n.d. https://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/IMG/pdf/1ES_1213_seance_sol2.pdf.
- [132] Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:47–90. doi:10.1016/j.pecs.2006.12.001.
- [133] Brunner T, Biedermann F, Kanzian W, Evic N, Obernberger I. Advanced biomass fuel characterization based on tests with a specially designed lab-scale reactor. *Energy and Fuels* 2013;27:5691–8. doi:10.1021/ef400559j.
- [134] Giuntoli J, de Jong W, Verkooijen AHM, Piotrowska P, Zevenhoven M, Hupa M. Combustion Characteristics of Biomass Residues and Biowastes: Fate of Fuel Nitrogen. *Energy & Fuels* 2010;24:5309–19. doi:10.1021/ef100571n.
- [135] Houshfar E, Wang L, Vähä-Savo N, Brink A, Løvås T. Characterisation of CO/NO/SO₂ emission and ash-forming elements from the combustion and pyrolysis process. *Clean Technol Environ Policy* 2014;16:1339–51. doi:10.1007/s10098-014-0762-3.
- [136] Karlström O, Brink A, Hupa M. Time dependent production of NO from combustion of large biomass char particles. *Fuel* 2013;103:524–32. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.030.
- [137] Rakotomalala R. *Analyse de corrélation*. 2015.
- [138] Miranda T, Nogales S, Román S, Montero I, Arranz JI, Sepúlveda FJ. Control of several emissions during olive pomace thermal degradation. *Int J Mol Sci* 2014;15:18349–61. doi:10.3390/ijms151018349.
- [139] Houshfar E, Løvås T, Skreiberg Ø. Experimental investigation on NO_x reduction by primary measures in biomass combustion: Straw, peat, sewage sludge, forest residues and wood pellets. *Energies* 2012;5:270–90. doi:10.3390/en5020270.
- [140] Stubenberger G, Scharler R, Zahirović S, Obernberger I. Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models. *Fuel* 2008;87:793–806. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.034.
- [141] OIV. Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse. *Recl Int Des Méthodes d'Analyses* 2000.
- [142] Díaz-Ramírez M, Frandsen FJ, Glarborg P, Sebastián F, Royo J. Partitioning of K, Cl, S and P during combustion of poplar and brassica energy crops. *Fuel* 2014;134:209–19. doi:10.1016/j.fuel.2014.05.056.

- [143] Chen C, Yu C, Zhang H, Zhai X, Luo Z. Investigation on K and Cl release and migration in micro-spatial distribution during rice straw pyrolysis. *Fuel* 2015;167:180–7. doi:10.1016/j.fuel.2015.11.030.
- [144] Johansen JM, Jakobsen JG, Frandsen FJ, Glarborg P. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass. *Energy and Fuels* 2011;25:4961–71. doi:10.1021/ef201098n.
- [145] van Lith SC, Jensen PA, Frandsen FJ, Glarborg P. Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition. *Energy & Fuels* 2008;22:1598–609. doi:10.1021/ef060613i.
- [146] Knudsen JN, Jensen PA, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass. *Energy and Fuels* 2004;18:1385–99. doi:10.1021/ef049944q.
- [147] Jensen P, Frandsen F. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis. *Energy ...* 2000;14:1280–5. doi:10.1021/ef000104v.
- [148] Becidan M, Todorovic D, Skreiberg Ø, Khalil R a., Backman R, Goile F, et al. Ash related behaviour in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures. *Biomass and Bioenergy* 2012;41:86–93. doi:10.1016/j.biombioe.2012.02.005.
- [149] Glarborg P. Hidden interactions-Trace species governing combustion and emissions. *Proc Combust Inst* 2007;31 I:77–98. doi:10.1016/j.proci.2006.08.119.
- [150] Zhou H, Jensen a. D, Glarborg P, Kavaliauskas a. Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw. *Fuel* 2006;85:705–16. doi:10.1016/j.fuel.2005.08.038.
- [151] Lasek J a. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe under fuel-rich and oxidative atmosphere. *Heat Mass Transf Und Stoffuebertragung* 2014;50:933–43. doi:10.1007/s00231-014-1306-4.
- [152] Djuric M, Zivanovic B, Petrasinovic-Stojkanovic L, Ranogajec J. Computerized thermodynamic analysis of reactions during sintering of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Cem Concr Res* 1992;22:139–48. doi:10.1016/0008-8846(92)90144-K.
- [153] Hansson KM, Åmand LE, Habermann A, Winter F. Pyrolysis of poly-L-leucine under combustion-like conditions. *Fuel* 2003;82:653–60. doi:10.1016/S0016-2361(02)00357-5.
- [154] Grasland C (Université PV. IINITIATION AUX METHODES STATISTIQUES EN SCIENCES SOCIALES, Chapitre 6: LA CORRELATION n.d. http://grasland.script.univ-paris-diderot.fr/STAT98/stat98_6/stat98_6.htm.
- [155] Benoist A. Éléments d'adaptation de la méthodologie d'analyse de cycle de vie aux carburants vegetaux: cas de la première generation. Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2009.
- [156] Alakangas. Wood pellets in Finland - technology , economy , and market 2002:88.

-
- [157] Pietsch W. Agglomeration Processes. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2001. doi:10.1002/9783527619801.
- [158] Thiery D. *Eléments d'analyse statistique: Application à l'hydrologie - Deuxième édition* 1989:75.

Sentenza : [à Tuco] T'en fais pas je ne les oublie pas les copains, surtout quand les amis viennent de si loin et qu'ils ont tant de choses à me raconter

Lee Van Cleef, Le Bon, la Brute et le Truand (1966), écrit par Luciano Vincenzoni,
Sergio Leone

Annexes

Annexes

Annexe A. Combustion du char résiduel

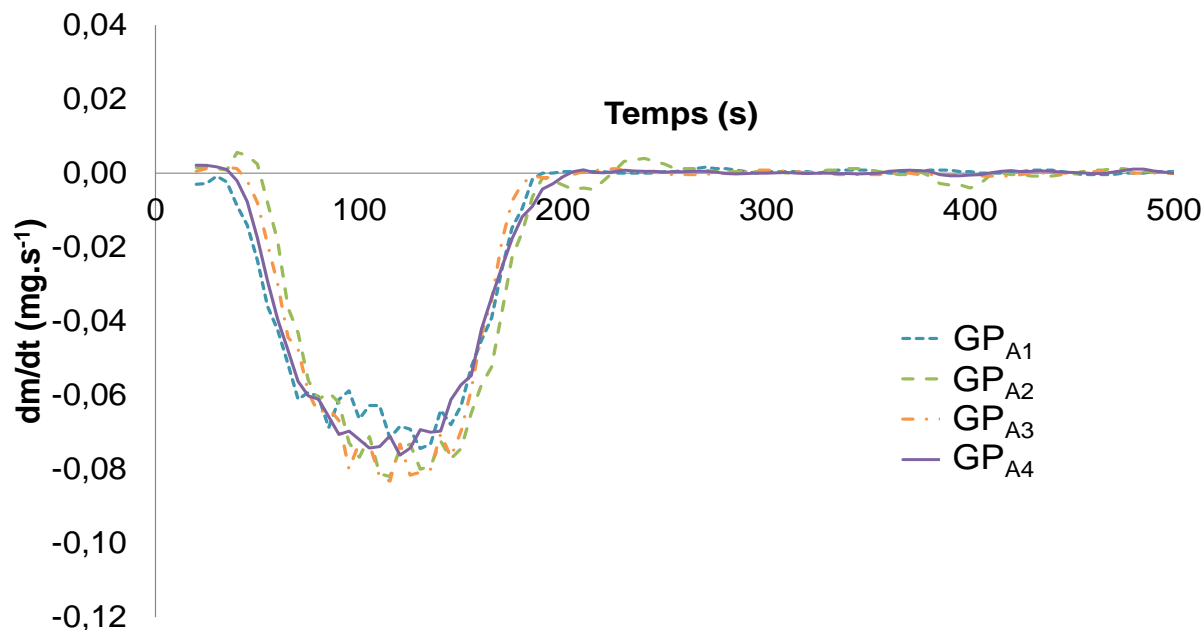


Figure A.1. Vitesse de perte de masse ($mg \cdot s^{-1}$) des différents échantillons de granulés de Pin A en fonction du temps, pour la phase de combustion du char résiduel.

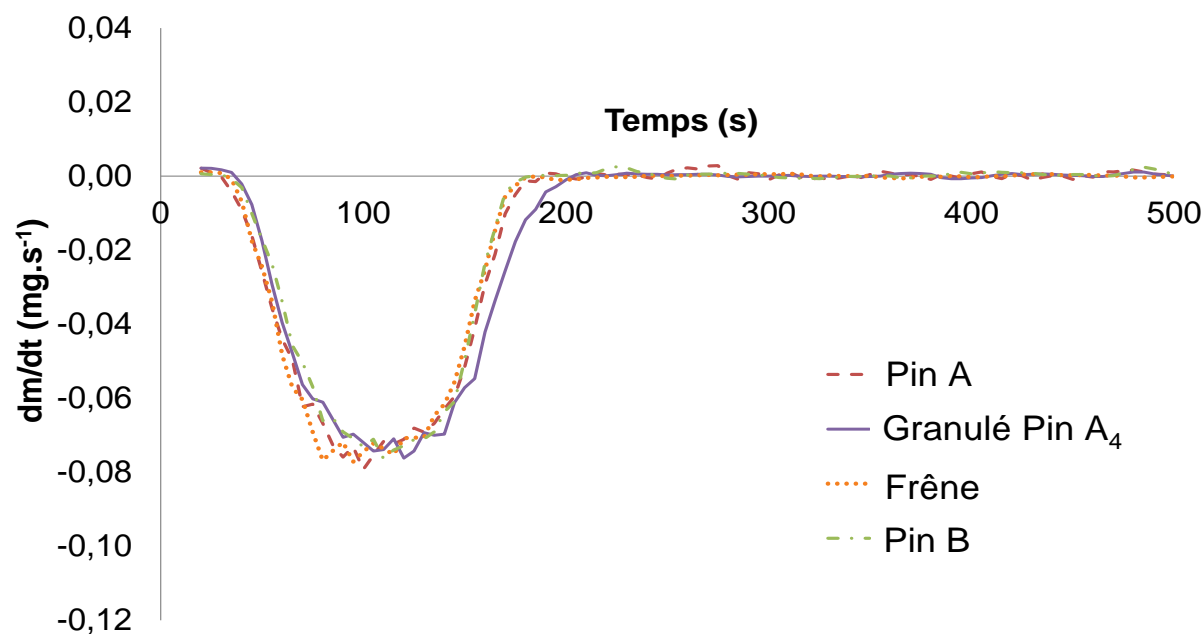


Figure A.2. Vitesse de perte de masse ($mg \cdot s^{-1}$) des échantillons de Pin A brut, de Pin A granulé (taux de compression 4), de Pin B et de Frêne, en fonction du temps, pour la phase de combustion du char résiduel.

Annexe B. Représentation ternaire de la composition des cendres

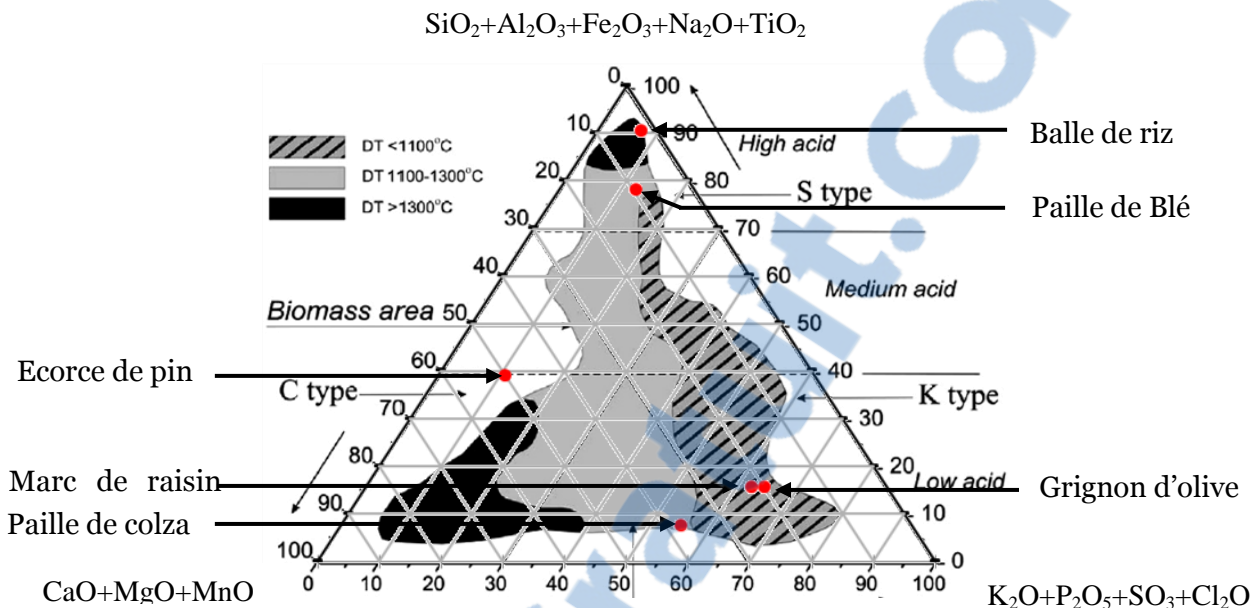


Figure B.1. Positionnement des types de biomasse sélectionnés dans la représentation ternaire proposé par Vassilev et al. [44] pour déterminer le risque de fusibilité des cendres. DT : Température de déformation initiale. Les compositions des cendres des 6 biomasses ont été normalisées à 100 %.

D'après cette classification, la balle de riz devrait présenter un faible risque de formation de mâchefers, se trouvant dans des zones de compositions de cendres conduisant habituellement à des températures initiales de déformations des cendres élevées ($> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les pailles de colza et de blé présentent un risque de formation de mâchefers relativement élevé, se trouvant dans des zones de compositions de cendres conduisant habituellement à des températures initiales de déformations de cendres intermédiaires ($1100 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le marc de raisin et le grignon d'olive présentent un risque élevé de formation de mâchefers, se trouvant dans des zones de compositions de cendres conduisant habituellement à des températures initiales de déformations de cendres basses ($< 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'écorce de pin se trouvant en dehors des zones qui ont pu être étudiées par Vassilev et al. [44], le risque de formation de mâchefers est moins évident à évaluer. La température de déformation initiale des cendres de l'écorce de pin devrait toutefois probablement être supérieure à $1110\text{ }^{\circ}\text{C}$ vu son positionnement dans ce diagramme ternaire.

Annexe C. Distribution granulométrique des échantillons

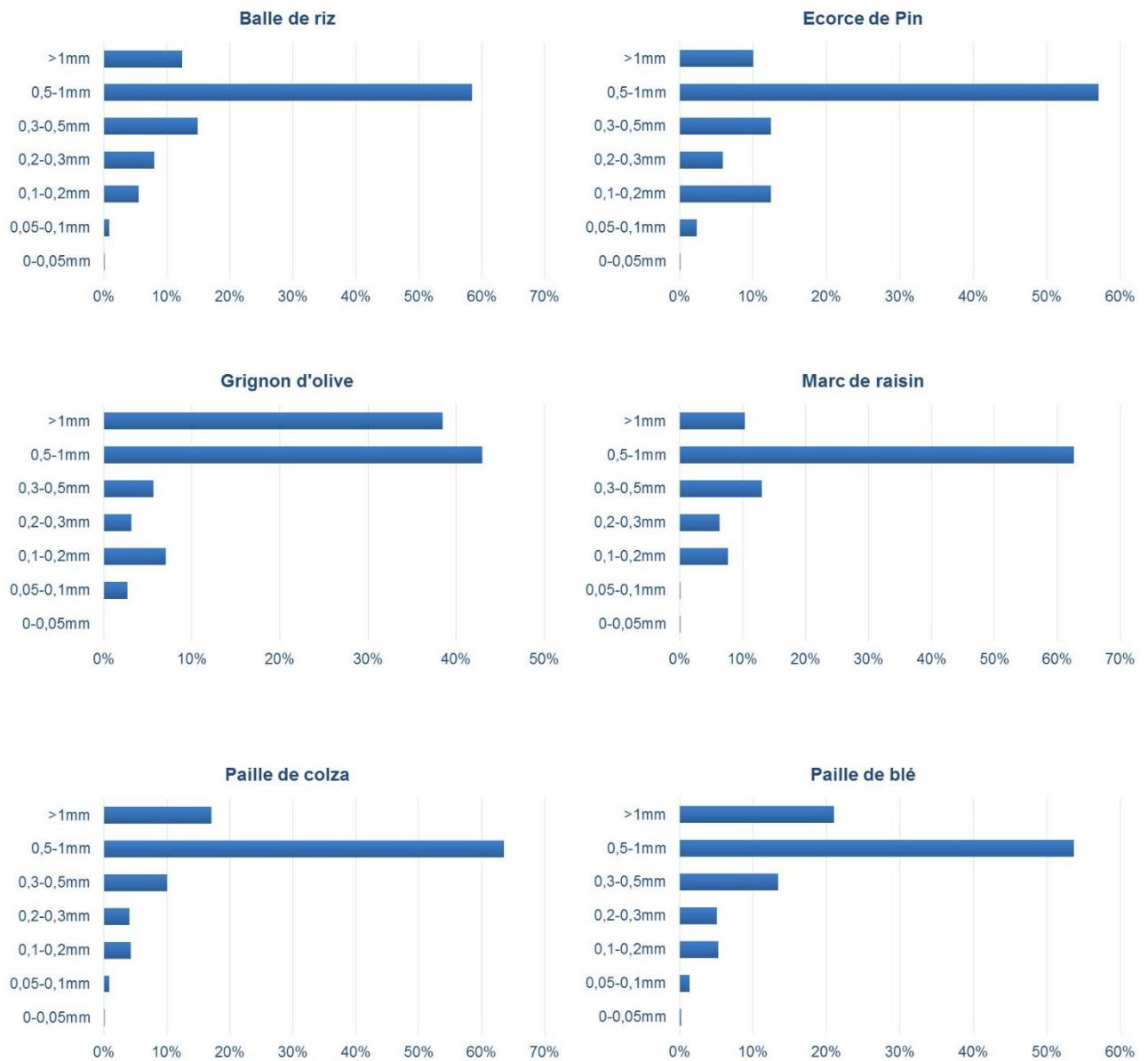


Figure C.1. Distribution granulométrique des échantillons de biomasse broyés à 2mm

Annexe D. Présentation de la méthode de quartage

Matériel :

- Broyat de biomasse
- Surface plane : feuille A4
- Spatule en acier
- Balance précise à 0,01 mg
- Creuset en porcelaine

Principe de la méthode :

- Bien agiter le flacon contenant la biomasse broyée pour homogénéiser la répartition des particules de granulométrie variable avant prélèvement
- Prélever plusieurs spatules de broyats (au moins 6 pour un prélèvement final de 500 mg) et former un tas au centre de la feuille
- À l'aide de la partie plane de la spatule, séparer le tas en quatre parties sensiblement égales
- Écarter deux quarts diagonalement opposés et rassembler les deux quarts restants en un nouveau tas central
- Répéter l'opération jusqu'à l'obtention de la masse désirée (ici, 500 mg environ)



Figure D.1. Illustration du principe de la méthode de quartage, présenté ici pour un broyat de marc de raisin

Annexe E. Matrices de corrélation pour les six échantillons de biomasse sélectionnés

Tableau E.1, première partie.

Matrice de corrélation (Pearson) sur la composition des six échantillons de biomasse sélectionnés

Variabes	C	H	N	O	Cl	Si	Al	Fe	Ti
C (%m, bs)	1	0,730	0,500	-0,911	-0,395	-0,782	0,608	0,677	0,356
H (%m, bs)	0,730	1	0,273	-0,542	-0,102	-0,963	0,294	0,386	0,488
N (%m, bs)	0,500	0,273	1	-0,796	0,035	-0,310	-0,272	0,829	0,238
O (%m, bs)	-0,911	-0,542	-0,796	1	0,300	0,605	-0,320	-0,828	-0,277
Cl (mg/kg biomasse, bs)	-0,395	-0,102	0,035	0,300	1	-0,046	-0,374	-0,058	-0,220
Si (mg/kg biomasse, bs)	-0,782	-0,963	-0,310	0,605	-0,046	1	-0,397	-0,457	-0,402
Al (mg/kg biomasse, bs)	0,608	0,294	-0,272	-0,320	-0,374	-0,397	1	0,175	0,189
Fe (mg/kg biomasse, bs)	0,677	0,386	0,829	-0,828	-0,058	-0,457	0,175	1	0,606
Ti (mg/kg biomasse, bs)	0,356	0,488	0,238	-0,277	-0,220	-0,402	0,189	0,606	1
Ca (mg/kg biomasse, bs)	0,281	0,671	0,368	-0,290	0,403	-0,674	-0,306	0,085	-0,104
Mg (mg/kg biomasse, bs)	0,077	0,037	0,541	-0,265	0,683	-0,198	-0,139	0,655	0,313
Na (mg/kg biomasse, bs)	-0,735	-0,419	-0,284	0,631	0,574	0,414	-0,659	-0,704	-0,743
K (mg/kg biomasse, bs)	0,238	0,237	0,864	-0,525	0,527	-0,329	-0,437	0,662	0,112
S (mg/kg biomasse, bs)	-0,022	0,434	0,289	-0,050	0,547	-0,425	-0,549	-0,089	-0,243
P (mg/kg biomasse, bs)	0,444	0,279	0,983	-0,742	0,205	-0,341	-0,325	0,783	0,163
Mn (mg/kg biomasse, bs)	-0,515	-0,891	-0,458	0,460	-0,276	0,881	0,057	-0,462	-0,464
PCI (MJ/kg, bs)	0,963	0,683	0,645	-0,944	-0,231	-0,764	0,515	0,838	0,448

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Tableau E.1, seconde partie.

Matrice de corrélation (Pearson) sur la composition des six échantillons de biomasse sélectionnés

Variabes	Ca	Mg	Na	K	S	P	Mn	PCI
C (%m, bs)	0,281	0,077	-0,735	0,238	-0,022	0,444	-0,515	0,963
H (%m, bs)	0,671	0,037	-0,419	0,237	0,434	0,279	-0,891	0,683
N (%m, bs)	0,368	0,541	-0,284	0,864	0,289	0,983	-0,458	0,645
O (%m, bs)	-0,290	-0,265	0,631	-0,525	-0,050	-0,742	0,460	-0,944
Cl (mg/kg biomasse, bs)	0,403	0,683	0,574	0,527	0,547	0,205	-0,276	-0,231
Si (mg/kg biomasse, bs)	-0,674	-0,198	0,414	-0,329	-0,425	-0,341	0,881	-0,764
Al (mg/kg biomasse, bs)	-0,306	-0,139	-0,659	-0,437	-0,549	-0,325	0,057	0,515
Fe (mg/kg biomasse, bs)	0,085	0,655	-0,704	0,662	-0,089	0,783	-0,462	0,838
Ti (mg/kg biomasse, bs)	-0,104	0,313	-0,743	0,112	-0,243	0,163	-0,464	0,448
Ca (mg/kg biomasse, bs)	1	0,153	0,318	0,570	0,950	0,474	-0,820	0,276
Mg (mg/kg biomasse, bs)	0,153	1	-0,113	0,778	0,163	0,621	-0,376	0,333
Na (mg/kg biomasse, bs)	0,318	-0,113	1	0,055	0,571	-0,160	0,183	-0,750
K (mg/kg biomasse, bs)	0,570	0,778	0,055	1	0,570	0,937	-0,581	0,435
S (mg/kg biomasse, bs)	0,950	0,163	0,571	0,570	1	0,416	-0,674	-0,005
P (mg/kg biomasse, bs)	0,474	0,621	-0,160	0,937	0,416	1	-0,517	0,602
Mn (mg/kg biomasse, bs)	-0,820	-0,376	0,183	-0,581	-0,674	-0,517	1	-0,569
PCI (MJ/kg, bs)	0,276	0,333	-0,750	0,435	-0,005	0,602	-0,569	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Tableau E.2, première partie.

Matrice de corrélation (Spearman) sur la composition des six échantillons de biomasse sélectionnés

Variabes	C	H	N	O	Cl	Si	Al	Fe	Ti
C (%m, bs)	1	0,714	0,257	-0,943	-0,486	-0,600	0,429	0,486	0,257
H (%m, bs)	0,714	1	0,086	-0,600	-0,543	-0,486	-0,143	-0,029	0,086
N (%m, bs)	0,257	0,086	1	-0,486	0,086	0,371	-0,314	0,486	0,029
O (%m, bs)	-0,943	-0,600	-0,486	1	0,257	0,486	-0,371	-0,657	-0,371
Cl (mg/kg biomasse, bs)	-0,486	-0,543	0,086	0,257	1	-0,029	-0,200	-0,086	-0,086
Si (mg/kg biomasse, bs)	-0,600	-0,486	0,371	0,486	-0,029	1	-0,371	0,086	0,029
Al (mg/kg biomasse, bs)	0,429	-0,143	-0,314	-0,371	-0,200	-0,371	1	0,600	0,543
Fe (mg/kg biomasse, bs)	0,486	-0,029	0,486	-0,657	-0,086	0,086	0,600	1	0,771
Ti (mg/kg biomasse, bs)	0,257	0,086	0,029	-0,371	-0,086	0,029	0,543	0,771	1
Ca (mg/kg biomasse, bs)	0,600	0,771	0,314	-0,657	0,086	-0,600	-0,257	0,029	0,029
Mg (mg/kg biomasse, bs)	0,143	-0,143	0,771	-0,429	0,200	0,429	0,086	0,829	0,600
Na (mg/kg biomasse, bs)	-0,657	-0,314	0,200	0,486	0,771	0,257	-0,771	-0,486	-0,429
K (mg/kg biomasse, bs)	0,257	0,086	0,886	-0,543	0,429	0,086	-0,257	0,486	0,143
S (mg/kg biomasse, bs)	0,200	0,543	0,543	-0,371	0,257	-0,086	-0,600	0,029	0,086
P (mg/kg biomasse, bs)	0,371	0,314	0,943	-0,600	0,143	0,143	-0,371	0,429	0,086
Mn (mg/kg biomasse, bs)	-0,314	-0,486	-0,314	0,486	-0,429	0,429	0,257	-0,143	-0,257
PCI (MJ/kg, bs)	0,886	0,486	0,429	-0,943	-0,371	-0,314	0,543	0,829	0,600

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Tableau E.2, seconde partie.

Matrice de corrélation (Spearman) sur la composition des six échantillons de biomasse sélectionnés

Variables	Ca	Mg	Na	K	S	P	Mn	PCI
C (%m, bs)	0,600	0,143	-0,657	0,257	0,200	0,371	-0,314	0,886
H (%m, bs)	0,771	-0,143	-0,314	0,086	0,543	0,314	-0,486	0,486
N (%m, bs)	0,314	0,771	0,200	0,886	0,543	0,943	-0,314	0,429
O (%m, bs)	-0,657	-0,429	0,486	-0,543	-0,371	-0,600	0,486	-0,943
Cl (mg/kg biomasse, bs)	0,086	0,200	0,771	0,429	0,257	0,143	-0,429	-0,371
Si (mg/kg biomasse, bs)	-0,600	0,429	0,257	0,086	-0,086	0,143	0,429	-0,314
Al (mg/kg biomasse, bs)	-0,257	0,086	-0,771	-0,257	-0,600	-0,371	0,257	0,543
Fe (mg/kg biomasse, bs)	0,029	0,829	-0,486	0,486	0,029	0,429	-0,143	0,829
Ti (mg/kg biomasse, bs)	0,029	0,600	-0,429	0,143	0,086	0,086	-0,257	0,600
Ca (mg/kg biomasse, bs)	1	0,086	0,143	0,543	0,829	0,600	-0,886	0,429
Mg (mg/kg biomasse, bs)	0,086	1	0,029	0,771	0,371	0,714	-0,314	0,543
Na (mg/kg biomasse, bs)	0,143	0,029	1	0,371	0,486	0,257	-0,371	-0,657
K (mg/kg biomasse, bs)	0,543	0,771	0,371	1	0,714	0,943	-0,657	0,429
S (mg/kg biomasse, bs)	0,829	0,371	0,486	0,714	1	0,771	-0,886	0,200
P (mg/kg biomasse, bs)	0,600	0,714	0,257	0,943	0,771	1	-0,600	0,486
Mn (mg/kg biomasse, bs)	-0,886	-0,314	-0,371	-0,657	-0,886	-0,600	1	-0,314
PCI (MJ/kg, bs)	0,429	0,543	-0,657	0,429	0,200	0,486	-0,314	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Annexe F. Profils de température des essais de combustion en four à moufle

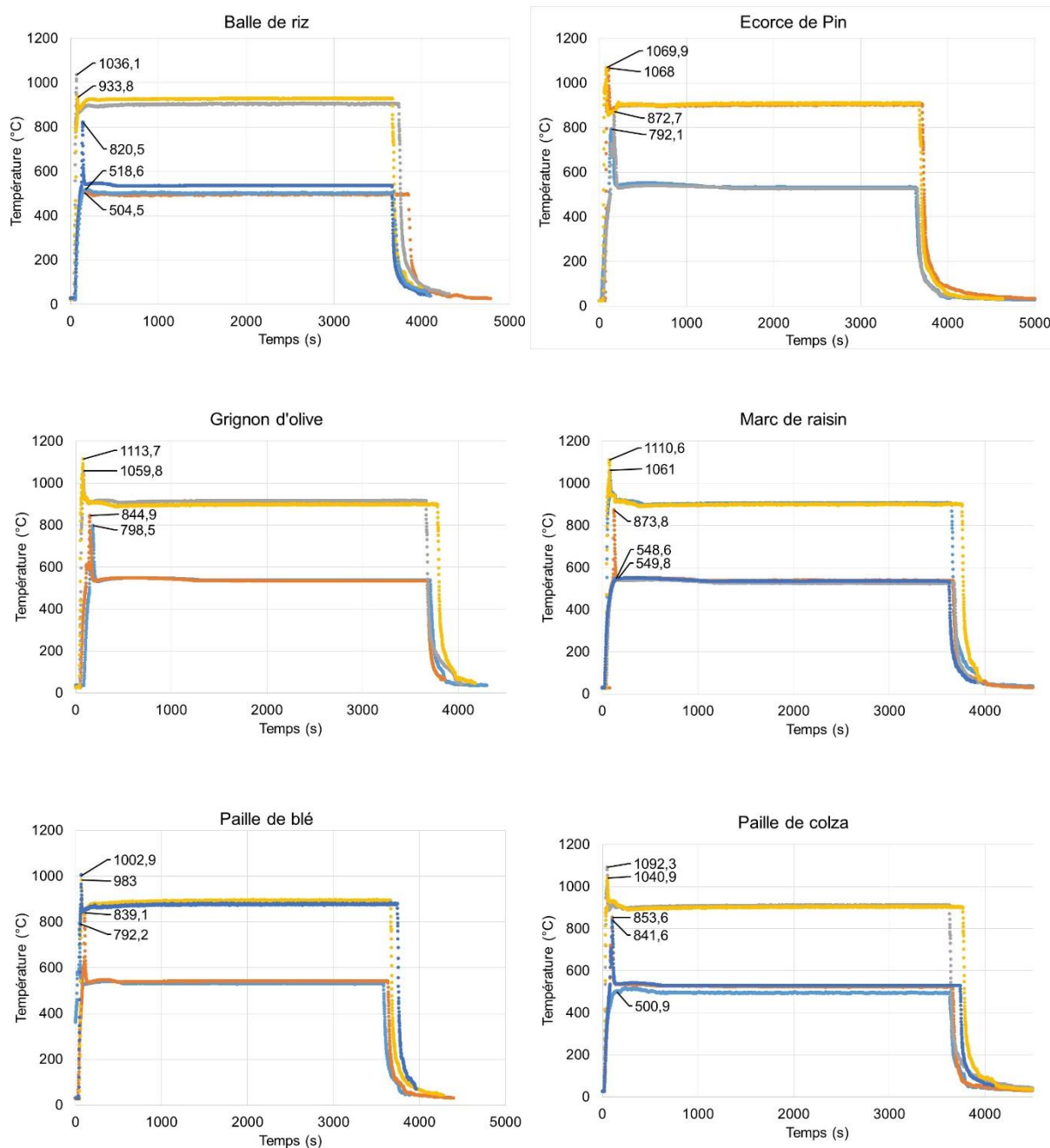
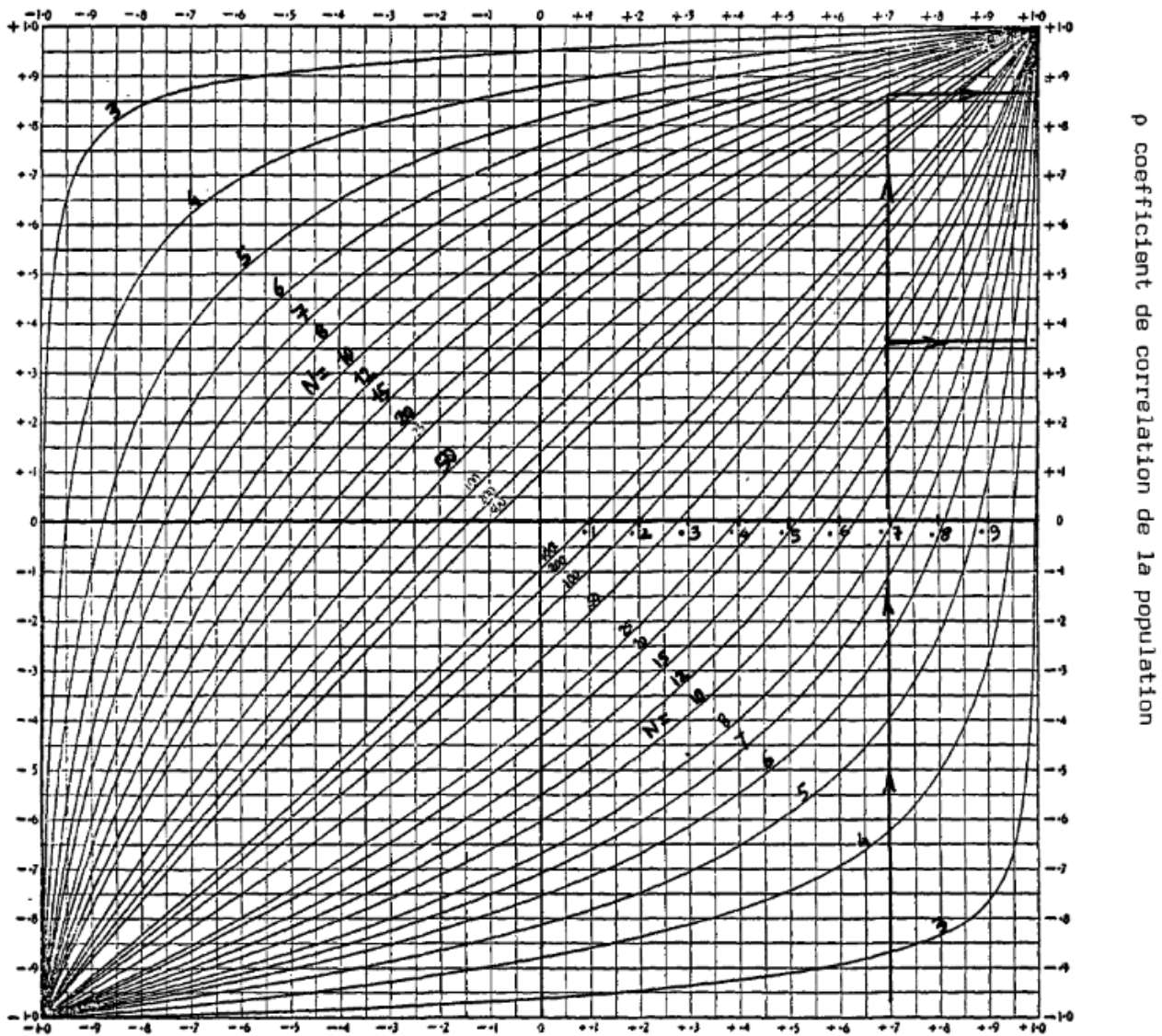


Figure F.1.

Profils de température mesurés au cours du temps pour les essais de combustion en four à moufle (suivi de la volatilisation du potassium) à 550 °C et 950 °C pour les six échantillons de biomasse.

Annexe G. Intervalles de confiance pour le coefficient de corrélation



r coefficient de corrélation de l'échantillon

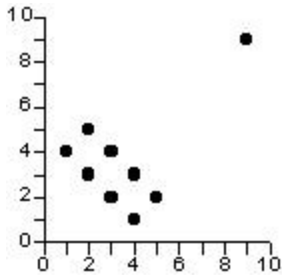
- ** L'abaque donne l'intervalle de confiance à 95% [ρ_1, ρ_2] correspondant à r mesuré
- ** L'abaque donne également la limite supérieure et inférieure de r (au risque de de 2.5 % pour chacun) correspondant à ρ donné

N = Nombre de valeurs de l'échantillon

Figure G.1. Intervalles de confiance à 95 % d'un coefficient de corrélation. Extrait de [158]

Annexe H. Influence d'une valeur exceptionnelle sur le test de corrélation de Pearson

Influence d'une valeur exceptionnelle



Dans l'exemple présenté ci-dessus, le calcul du coefficient de corrélation de Pearson aboutirait à l'idée qu'il existe une corrélation positive (+0.54) mais non significative (au seuil de 5%) entre les deux variables. Or, cette corrélation positive résulte uniquement de l'influence du point exceptionnel (9,9). Si l'on retire ce dernier, on obtient une corrélation négative (-0.67) et significative (au seuil de 5%) entre les deux variables, soit une conclusion doublement inverse de la précédente !

(extrait de [154])

Annexe I. Densités des granulés de mélange

Tableau I.1 Densité des granulés produits pour les expérimentations de combustion.

Mélange Écorce de pin/Marc de raisin	
Fraction massique en marc de raisin dans le mélange (%m, bs)	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
0 % MR (Ecorce de pin)	1181 ± 29
14 % MR	1161 ± 12
28 % MR	1135 ± 29
41 % MR	1140 ± 31
55 % MR	1135 ± 18
68 % MR	1135 ± 16
81 % MR	1120 ± 15
95 % MR	1119 ± 20
100 % MR	1151 ± 22
Mélange Paille de colza/Balle de riz	
Fraction massique en balle de riz dans le mélange (%m, bs)	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
0 % BR (Paille de colza)	1169 ± 42
19 % BR	1152 ± 7
32 % BR	1143 ± 10
46 % BR	1149 ± 44
60 % BR	1130 ± 21
74 % BR	1148 ± 5
89 % BR	1119 ± 22
100 % BR	1075 ± 35
Mélange Paille de colza/Balle de riz	
Fraction massique en grignon d'olive dans le mélange (%m, bs)	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
0 % GO (Balle de riz)	1075 ± 35
25 % GO	1152 ± 7
50 % GO	1143 ± 10
75 % GO	1149 ± 44
100 % GO	1199 ± 17

Les mesures de masse volumique apparente ont été réalisées sur au moins trois granulés. Pour chaque granulé, 10 mesures de hauteur et 10 mesures de diamètre et une pesée ont été effectuées. Une linéarité par rapport aux proportions du mélange est généralement observée pour la masse volumique des granulés de mélange.

Annexe J. Profils d'émissions de NO au cours du temps pour les mélanges EP/MR

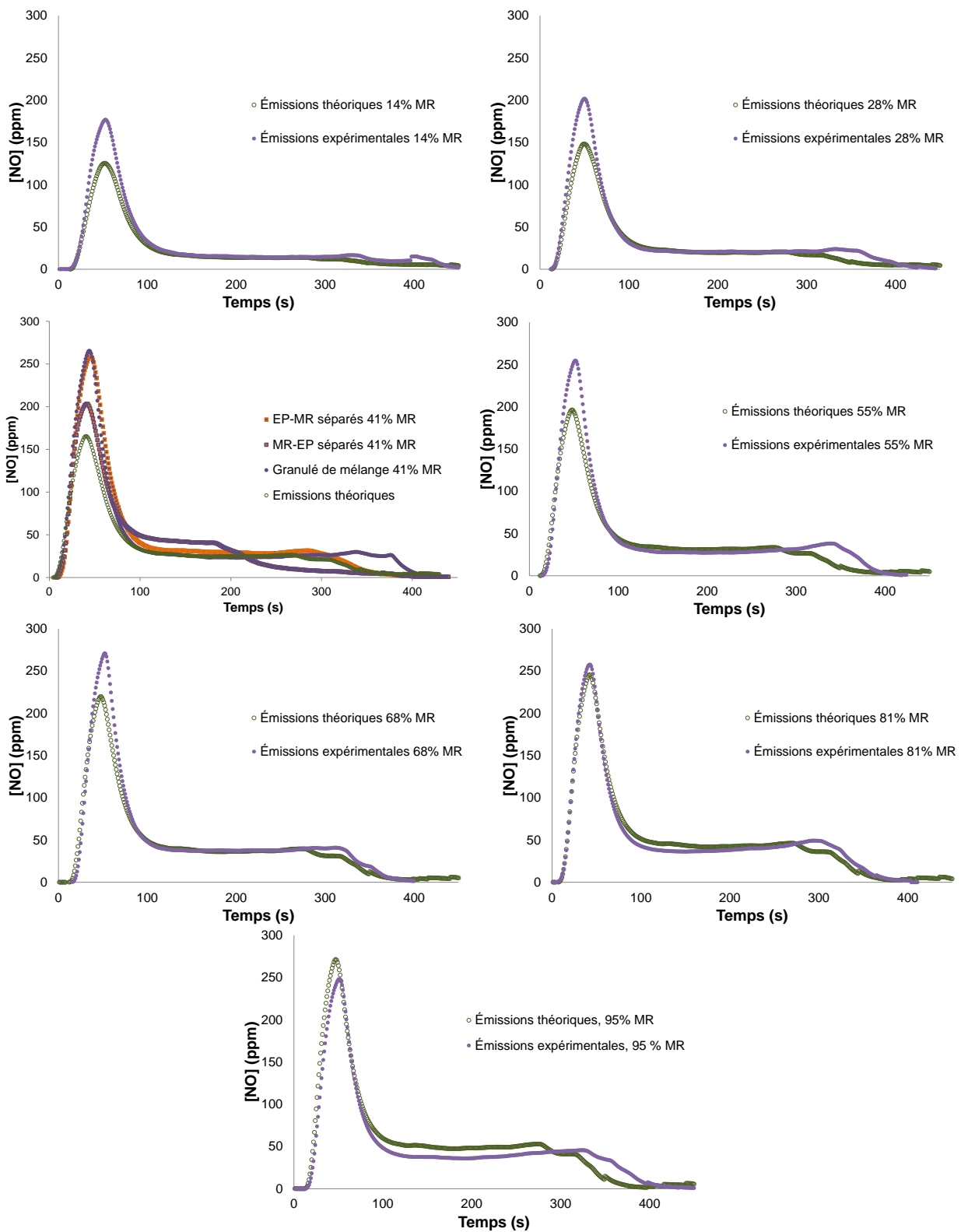


Figure J.1. Comparaison des émissions expérimentales et théoriques de NO pour les granulés du mélange EP/MR

Annexe K. Profils d'émissions de NO au cours du temps pour les mélanges PC/BR

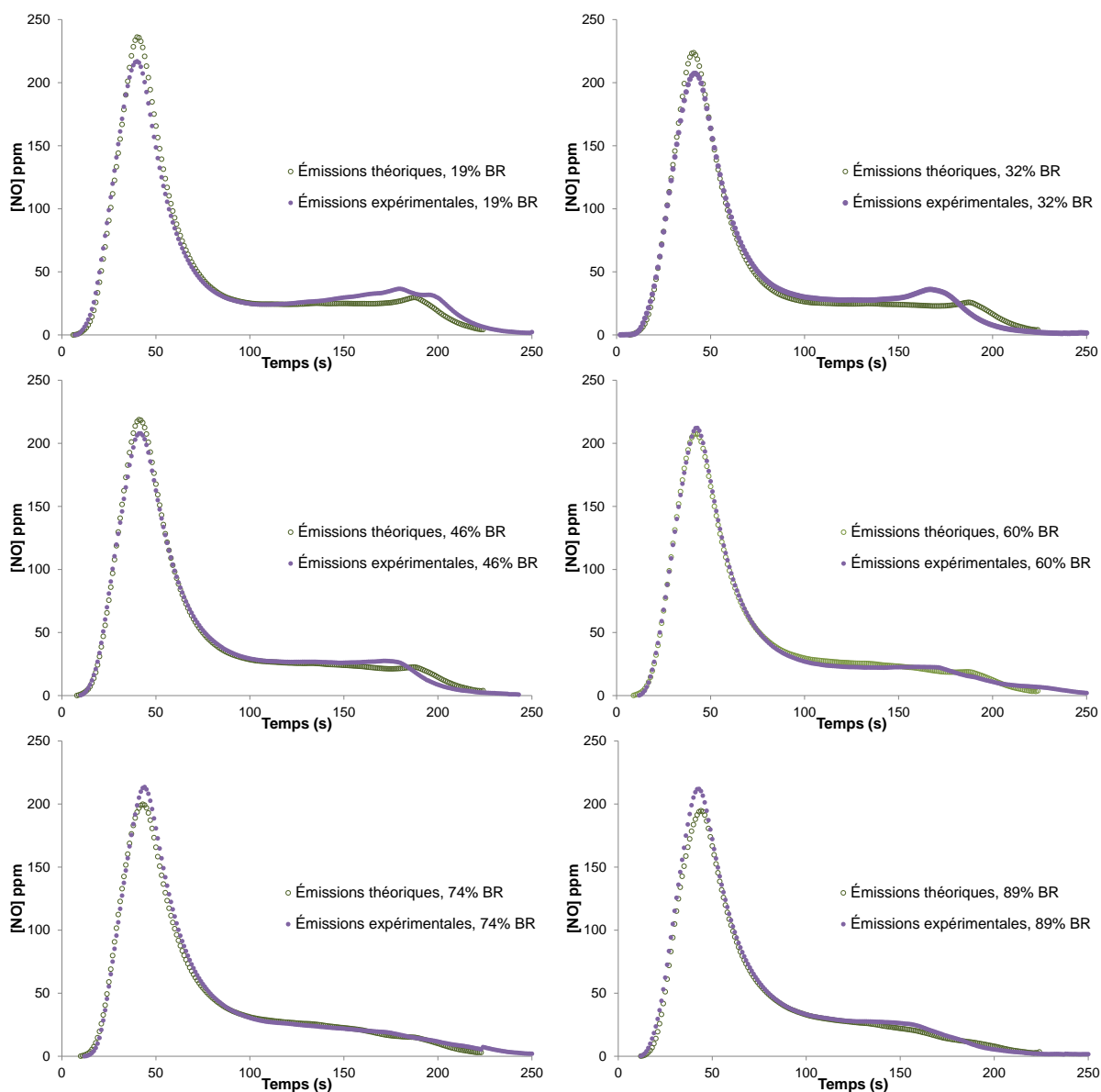


Figure K.1. Comparaison des émissions expérimentales et théoriques de NO pour les granulés du mélange PC/BR

Annexe L. Profils d'émissions de NO au cours du temps pour les mélanges BR/GO

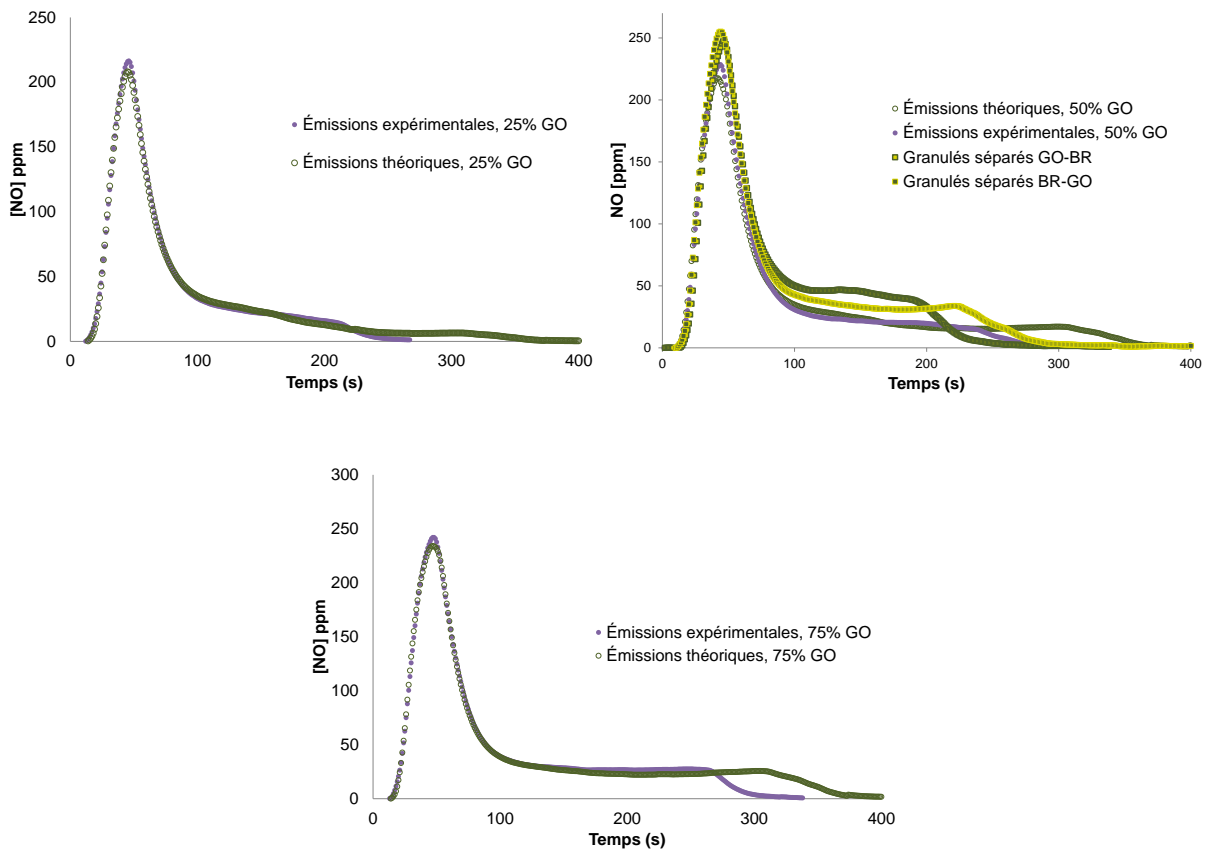


Figure L.1. Comparaison des émissions expérimentales et théoriques de NO pour les granules du mélange BR/GO

COMPORTEMENT EN COMBUSTION DE RESIDUS DE BIOMASSE : MISE EN EVIDENCE DE SYNERGIES PAR MELANGE SOUS FORME DE GRANULES

Résumé

La combustion de résidus de biomasse, généralement peu valorisés, pourrait apporter une solution d'approvisionnement intéressante pour la production d'énergie, allégeant la pression sur les ressources forestières. Toutefois, la composition chimique de ces résidus est à l'origine de problèmes techniques autant qu'environnementaux dans les procédés de combustion existants, ce qui limite leur utilisation. Deux de ces problèmes ont été traités dans cette thèse : les émissions de NO_x et la quantité de potassium volatilisé lors de la combustion de différents résidus. Des essais de combustion ont été menés dans des réacteurs à l'échelle du laboratoire, sur des granulés de biomasse pure ou en mélange. Contrairement à la volatilisation du potassium, qui est liée à la teneur en différents éléments inorganiques, une relation linéaire forte ($R^2 = 0,98$) entre les émissions de NO_x et la teneur en azote du combustible a été établie pour les granulés de biomasse pure. Des écarts par rapport à cette relation linéaire ont été observés dans le cas des essais menés sur des granulés de mélange, mettant en relief que la teneur en azote n'est pas le seul paramètre impliqué. Les travaux menés ont ainsi permis d'établir de manière originale que des synergies peuvent exister dans les granulés de mélange de résidus de biomasse, conduisant à des comportements différant de l'additivité directe des comportements des biomasses prises séparément. Ces synergies permettraient d'atténuer les problèmes causés par l'utilisation de ces résidus dans des chaudières en agissant de manière ingénieuse directement sur les propriétés des combustibles sans modification du procédé.

Mots clés : *Résidus de biomasse ; Combustion ; Granulés ; Mélange ; NO_x ; Volatilisation du potassium.*

COMBUSTION BEHAVIOUR OF BIOMASS RESIDUES: EVALUATION OF SYNERGIES BY MIXTURE IN PELLETS

Abstract

Combustion of biomass residues, which are generally poorly valued, could provide an attractive supply solution for energy production, alleviating pressure on forest resources. However, the chemical composition of these residues is causing both technical and environmental problems in existing combustion processes, which limits their use. Two of these problems have been addressed in this thesis: the amount of volatilized potassium and NO_x emissions, when burning different residues. Combustion tests have been conducted in laboratory-scale reactors on pure and mixed biomass pellets. Variations in the amount of volatilized potassium was found to be linked to the content of multiple chemical elements for pure biomass pellets. In the case of NO_x emissions, a strong correlation ($R^2 = 0.98$) with the nitrogen content of the fuel was found for pure biomass pellets. However, deviations from this linear relationship were observed for trials conducted on mixed biomass pellets, highlighting that the nitrogen content is not the only parameter involved. The work carried out thus made it possible to establish in an original way that synergies can exist in the pellets made of a mixture of biomass residues, leading to beneficial behaviors differing from the direct additivity of the biomass behaviors taken separately. These synergies could allow to mitigate the problems caused by the use of these residues in boilers by ingeniously acting directly on the properties of the fuels without modification of the process.

Key words: *Biomass residues; Combustion; Pellets; Mix; NO_x ; Volatilization of potassium.*