



HAL
open science

Étude et compréhension de la formation et de la destruction de dioxines lors de la combustion de déchets bois en chaudières automatiques

Nada Baraket

► **To cite this version:**

Nada Baraket. Étude et compréhension de la formation et de la destruction de dioxines lors de la combustion de déchets bois en chaudières automatiques. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0369 . tel-04279256

HAL Id: tel-04279256

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04279256v1>

Submitted on 10 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Sciences du Bois et des Fibres

par **Nada BARAKET**

Sous la direction de **Yann ROGAUME & Gwenaëlle TROUVE**

Étude et compréhension de la formation et de la destruction de dioxines lors de la combustion de déchets bois en chaudières automatiques.

Date de soutenance : 14/12/2022

Membres du jury :

Rapporteurs :

Mme. Angélique SIMON-MASSERON

Professeur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

M. Sylvain SALVADOR

Professeur, IMT Mines Albi, Albi

Président :

M. Hervé PRON

Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims

Examineur :

M. Benoît BRANDELET

Ingénieur de Recherche, Université de Lorraine, LERMAB, Epinal

Co-directrice de thèse :

Mme. Gwenaëlle TROUVÉ

Professeur, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

Directeur de thèse :

M. Yann ROGAUME

Professeur, Université de Lorraine, LERMAB, Epinal

Table des matières

Introduction.....	13
Chapitre 1. Bibliographie.....	17
1-1. La combustion de biomasse	17
1-1-1. La biomasse énergie	17
1-1-2. La combustion	18
1-1-3. Les combustibles type biomasse	19
1-1-3-1. Composition de la biomasse ligneuse	19
1-1-3-2. Composition de bois additivés, déchets de bois	22
1-1-3-3. Composition du MDF et panneaux de particules	24
1-1-4. Principaux polluants contenus dans le bois	24
1-2. Les dioxines	25
1-2-1. Définition	25
1-2-2. Structure	25
1-2-2-1. Les PCDD.....	25
1-2-2-2. Les PCDF	25
1-2-3. Caractéristiques.....	26
1-2-3-1. Toxicité	26
1-2-3-2. Volatilité	26
1-2-3-3. Adsorption particulaire.....	26
1-2-3-4. Solubilité en milieux aqueux et dans les solvants	27
1-2-3-5. Stabilité thermique et chimique.....	27
1-2-4. Système d'équivalence toxique [42]	28
1-2-5. Emissions	30
1-2-5-1. Sources d'émissions	30
1-2-5-2. Facteurs d'émissions	31
1-2-6. Impact sanitaire des dioxines	32
1-2-7. Réglementation	33
1-3. Formation des dioxines	34
1-3-1. Faits expérimentaux	34
1-3-2. Les mécanismes de formation.....	34
1-3-2-1. Mécanisme de formation homogène.....	35
1-3-2-2. Mécanismes de formation hétérogène.....	36
1-4. Dioxines et biomasse énergie.....	41
1-4-1. Les émissions provenant de la combustion du bois naturel	41

1-4-2.	Les émissions provenant de la combustion des déchets de bois.....	45
1-4-3.	Les émissions provenant de la co-combustion du bois avec d'autres déchets.....	55
1-4-4.	Les paramètres influençant les émissions des dioxines.....	59
1-5-2-2.	Les caractéristiques des combustibles.....	59
1-4-4-2.	Les conditions opératoires de la combustion.....	62
1-4-4-3.	Le rôle de traitement de fumées.....	64
1-4-5.	L'effet mémoire (phénomène de relargage).....	65
1-5.	Les techniques d'élimination et d'inhibition de la formation des dioxines.....	67
1-5-1.	Les techniques in situ.....	67
1-5-1-1.	Inhibition chimique.....	67
1-5-1-2.	Décomposition des dioxines par catalyse.....	69
1-5-1-3.	Le traitement de fumées.....	70
1-5-2.	Les techniques ex-situ.....	71
1-5-2-1.	Traitement thermique des cendres.....	71
1-5-2-2.	La technologie hydrothermique.....	72
1-6.	Conclusion.....	73
Chapitre 2. Matériels et méthodes.....		74
2-1.	Les combustibles utilisés.....	74
2-2.	Dispositifs expérimentaux.....	77
2-2-1.	La chaudière pilote.....	77
2-2-2.	Prélèvements des cendres et des fumées.....	79
2-2-2-1.	Prélèvements de cendres.....	79
2-2-2-2.	Prélèvements de fumées.....	84
2-3.	Techniques d'analyses.....	86
2-3-1.	Suivi de la composition des gaz dans les fumées.....	86
2-3-2.	Teneurs en dioxines (dans les fumées et les cendres).....	86
2-3-2-1.	Dioxines dans les fumées.....	86
2-3-2-2.	Dioxines dans les cendres.....	87
2-3-3.	Analyses élémentaires des cendres.....	87
2-3-4.	Mesure du carbone résiduel des cendres.....	88
2-3-5.	Granulométrie des cendres.....	88
2-4.	Les réacteurs à l'échelle du laboratoire.....	88
2-4-1.	Macro thermogravimétrie (macro-TG).....	89
2-4-2.	Four à lit traversé.....	90
2-5.	Conclusion.....	91
Chapitre 3. Résultats des essais chaudière.....		93

3-1.	Les résultats de combustion.....	93
3-1-1.	Les émissions de polluants	93
3-1-2.	Les cendres récupérées	97
3-2.	Les dioxines dans les fumées.....	102
3-2-1.	Analyse des teneurs totales dans les fumées.....	102
3-2-2.	Corrélation avec le taux de chlore du combustible.....	104
3-2-3.	Corrélation avec la teneur en cuivre du combustible	107
3-2-4.	Les congénères des PCDD dans les fumées.....	109
3-2-5.	Les congénères des PCDF dans les fumées	111
3-2-6.	Les empreintes des dioxines dans les fumées.....	113
3-3.	Les dioxines dans les cendres.....	114
3-3-1.	Analyse des teneurs dans les cendres	114
3-3-1-1.	La répartition des dioxines dans les cendres aux différents points de prélèvements 114	
3-3-1-2.	Les quantités de dioxines totales dans les cendres.....	119
3-3-1-3.	Corrélation avec le taux de chlore.....	121
3-3-1-4.	Corrélation avec la teneur en cuivre	121
3-3-2.	Répartition des congénères des PCDD dans les cendres	123
3-3-3.	Répartition des congénères des PCDF dans les cendres	124
3-4.	L'impact des conditions d'essais	126
3-4-1.	Les niveaux de températures dans l'installation.....	126
3-4-2.	L'efficacité du filtre à manches	128
3-5.	Conclusions.....	132
Chapitre 4. Analyse des résultats et recherche des solutions.....		135
4-1.	Analyses approfondies des caractéristiques des cendres	135
4-1-1.	Analyses élémentaires.....	135
4-1-1-1.	Teneurs en carbone, azote et soufre.....	135
4-1-1-2.	Teneurs en chlore, cuivre et autres matières.....	136
4-1-1-3.	Bilan des éléments C, N, S, Cl, Cu, Fe, Zn et K	139
4-1-2.	La granulométrie	141
4-1-2-1.	La distribution granulométrique en volume	142
4-1-3.	Teneurs en carbone résiduel	145
4-2.	Corrélations – hypothèses.....	147
4-2-1.	Corrélation entre les dioxines des fumées et celles des cendres.....	147
4-2-2.	Corrélation entre la composition chimique élémentaire des cendres et les émissions de dioxines	148

4-2-2-1.	Chlore dans les cendres issues des essais	148
4-2-2-2.	Teneurs en cuivre dans les cendres issues des essais	149
4-2-3.	Corrélation entre la granulométrie des cendres et les émissions des dioxines.....	151
4-2-4.	Corrélation entre le carbone résiduel et les émissions de dioxines.....	153
4-2-5.	Conclusion	155
4-3.	Compréhension des phénomènes.....	156
4-3-1.	Cendres utilisées.....	156
4-3-2.	Expériences en Macro-TG.....	158
4-3-3.	Expériences en lit traversé	158
4-3-4.	Résultats des manipulations.....	159
4-3-4-1.	Caractérisation des cendres	159
4-3-4-2.	Devenir des dioxines selon les traitements subis.....	160
4-3-4-3.	Comparaison des résultats pour les deux réacteurs	168
4-4.	Conclusions.....	170
	Conclusion générale	173
	Références.....	177
	Annexe I.....	188
	Annexe II.....	191
	Annexe III.....	192
	Annexe IV.....	200
	Annexe V.....	208
	Résumé.....	210

Liste des figures

Figure 1 : consommation d'énergie primaire par type d'énergie en 2019 en France (en pourcentages) [3]	17
Figure 2 : production primaire d'énergies renouvelables par filière en 2019 en France (en pourcentages) [3]	18
Figure 3 : Structure d'une chaîne de polymère de cellulose (Gandini et Lacerda 2015 [27])	20
Figure 4 : Trois structures typiques d'hémicelluloses (Gandini et Belgacem 2013 [28])	20
Figure 5 : Exemple de structure de la lignine (Document ValBiom [29])	21
Figure 6 : La molécule de phenylpropane, motif de base de la lignine de biomasse (Zhang et al. 2017 [16])	21
Figure 7 : (a) La molécule de 1,4-dioxane et (b) celle de PCDD.....	25
Figure 8 : (a) La molécule de tétrahydrofurane et (b) celle de PCDF	26
Figure 9: Les sources de formation des dioxines [45]	30
Figure 10 : Les émissions des dioxines par secteur en France métropolitaine (en g ITEQ) entre 1990 et 2020 [18]	31
Figure 11 : schéma simplifié de la formation des hydrocarbures aromatiques mono et polycyclique produits d'une combustion incomplète (Zhang 2017) [16]	34
Figure 12 : Schéma présentant les différentes voies de formation des dioxines [52]	35
Figure 13 : Schéma réactif de formation de la 1,3,7,9-TCDD ou la 1,3,6,8-TCDD à partir du précurseur 2,4,6-trichlorophénol (Briois 2002[53]).....	36
Figure 14 : Réaction de couplage d'Ullmann I (Pekarek et al. 2001 [58])	37
Figure 15 : Réaction de condensation d'Ullmann II (Pekarek et al. 2001 [58])	37
Figure 16 : Résumé des voies de synthèse des dioxines d'après Stanmore 2004 [51]	40
Figure 17 : Emissions de dioxines lors des combustions de bûches de hêtre mélangées avec plusieurs types de déchets (Launhardt et al [77])	60
Figure 18 : Emissions des dioxines dans les fumées et les cendres volantes lors des combustions de plaquettes de bois avec du CSR (RDF) [8]	61
Figure 19 : Emissions des dioxines en fonction du facteur d'air lors des combustions de déchets de bois dans plusieurs types de chaudières biomasse équipées de différents types de systèmes de traitement de fumées [9]	62
Figure 20 : Les émissions de dioxines à l'entrée des systèmes de traitement de fumées des deux chaudières A et B (Shih et al. 2017 [82])	63
Figure 21 : Schéma des deux chaudières (A et B) et lieux des prélèvements (Shih et al. 2017 [82]) ...	64
Figure 22 : Emissions des dioxines lors des essais de combustions de biomasses dans la chaudière pilote de LERMAB.....	66
Figure 23 : Vue en coupe et photo de la chaudière pilote du LERMAB (200 kW, 50 kg/h ; (flèches vertes : entrée de l'air primaire et flèches oranges : entrée de l'air secondaire).....	77
Figure 24 : Principe de combustion en fonction de la géométrie du brûleur. (a) : à contre-courant et (b) : à co-courant	78
Figure 25 : Grilles de la chaudière	78
Figure 26 : Schéma de la chaudière pilote du LERMAB et des points de prélèvement des cendres ou des fumées pour les analyses de dioxines. 1 : cendres de la grille et des parois intérieures de la chambre de combustion, 2 : cendrier, 3 : porte de la chambre de combustion et parois environnantes, 4 : voute et entrée de l'échangeur, 5 : échangeur, 6 : cyclone, 7 : filtre à manches, 8 : point de prélèvement de fumées.....	80
Figure 27 : Photos de chambre de combustion avec les cendres déposées après un essai de combustion (zones 1, 2 & 3).....	80
Figure 28 : La voute démontée avec les cendres déposées après un essai de combustion (zone 4) ...	81
Figure 29 : L'échangeur de chaleur avec les cendres déposées après un essai de combustion (zone 5)	

.....	81
Figure 30 : Photos de filtres à manches horizontales (zone 7)	81
Figure 31 : Echantillons de cendres prélevés pour les différents points de prélèvements après chacun des 3 premiers essais de combustion	82
Figure 32 : Moyennes des températures dans chaque point de prélèvement au cours des essais	83
Figure 33 : Dispositif de prélèvement d'échantillons utilisé pour la détermination des dioxines et des PCB dans les fumées conformément à la norme européenne NF EN 1948-1 (juin 2006) [107]. Légende : 1 : buse, 2 : porte filtre et filtre en fibres de quartz, 3 : adsorbant (résine), 4 : flacon à condensat, 5 : barboteurs, 6 : pompe.....	84
Figure 34 : Installation de prélèvement dioxines montée à la cheminée de la chaudière sous forme de schéma et de photographie	85
Figure 35 : Macro thermogravimétrie (four Nabertherm-balance Kern).....	89
Figure 36 : Four à lit traversé	90
Figure 37 : Emissions de CO en fonction du facteur d'air selon Nussbaumer 2010 [4]	94
Figure 38 : Emission des oxydes d'azote dans les fumées sèches en fonction du pourcentage d'azote dans le combustible.....	96
Figure 39 : Emission des oxydes de soufre dans les fumées sèches en fonction du pourcentage du soufre dans le combustible	97
Figure 40 : Répartitions moyenne des cendres entre les différents compartiments de la chaudière	100
Figure 41 : Dioxines dans les fumées en fonction du pourcentage de chlore dans le combustible ...	104
Figure 42 : Emissions des dioxines en fonction de la teneur en chlore du combustible	106
Figure 43 : Dioxines dans les fumées au cours des différents prélèvements en fonction du pourcentage de chlore dans le combustible	107
Figure 44 : Dioxines dans les fumées en fonction des teneurs en cuivre dans les combustibles	108
Figure 45 : Répartitions des congénères de PCDD dans les fumées des différents essais.....	110
Figure 46 : Répartitions des congénères de PCDF dans les fumées des différents essais.....	111
Figure 47 : Températures et teneurs en dioxines dans les cendres (en TEQ ng/kg de cendres sèches) collectées à partir des différents points de la chaudière après l'essai avec le combustible C-1	116
Figure 48 : Températures et teneurs en dioxines dans les cendres (en TEQ ng/kg de cendres sèches) collectées à partir des différents points de la chaudière après l'essai avec le combustible C-8	117
Figure 49 : Dioxines dans les cendres en fonction du pourcentage du chlore dans le combustible ..	121
Figure 50 : Dioxines dans les cendres des différents essais en fonction des teneurs en cuivre dans les combustibles	122
Figure 51 : Répartitions des congénères de PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) après chaque essai	123
Figure 52 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) après chaque essai	125
Figure 53 : Quantités moyennes des dioxines dans les cendres et les moyennes des températures des points de prélèvements des différents essais	126
Figure 54 : Dioxines mesurées dans les différents prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-7.....	129
Figure 55 : Dioxines mesurées dans les différents prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-8.....	130
Figure 56 : Teneurs en chlore dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais	137
Figure 57 : Teneurs en cuivre dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais.	138
Figure 58 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-1 en fonction du diamètre en μm	142
Figure 59 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-2 en fonction du diamètre en μm	143

Figure 60 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-6 en fonction du diamètre en μm	143
Figure 61 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-8 en fonction du diamètre en μm	144
Figure 62 : Teneurs en carbone résiduel dans les cendres collectées des différents points de prélèvement	146
Figure 63 : Dioxines mesurées dans les cendres en fonction des dioxines émises dans les fumées..	148
Figure 64 : Quantités totales des dioxines dans les fumées sèches en fonction de la teneur en chlore dans les cendres collectées à partir du filtre à manches	149
Figure 65 : Ratios des dioxines sur les teneurs en cuivre mesurées dans les différentes cendres issues des essais.....	150
Figure 66 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-1	151
Figure 67 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-6.....	152
Figure 68 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-8.....	153
Figure 69 : Dioxines dans les cendres en fonction du pourcentage du carbone résiduel dans les cendres des différents points de prélèvement issues de l'essai avec le combustible C-1.....	154
Figure 70 : Dioxines dans les cendres en fonction du pourcentage du carbone résiduel dans les cendres des différents points de prélèvement issues de l'essai avec le combustible C-8.....	155
Figure 71 : Diagramme des étapes suivies dans la recherche.....	156
Figure 72 : Pourcentages de perte en masse et de carbone résiduel en fonction de la période et de la température de traitement dans les cendres traitées par macro-TG.....	159
Figure 73 : Pourcentages de perte en masse en fonction de la période et de la température de traitement en macro-TG et en réacteur à lit traversé.....	168

Liste des figures en annexes

Figure A-1 : Structure chimique de l'azole (chemicalbook [141])	188
Figure A-2 : Structure du propiconazole (chemicalbook [141])	188
Figure A-3 : Structure chimique du tribuconazole (chemicalbook [141])	188
Figure A-4 : Les structures chimiques du chlorure de benzalkonium (1) et du chlorure de diméthylidécyl ammonium	189
Figure A-5 : Structure chimique du phénol	189
Figure A-6 : Structure chimique de la résorcine.....	189
Figure A-7 : Structure chimique du crésol.....	189
Figure A-8 : Structure chimique du formaldéhyde.....	190
Figure A-9 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du bac à cendres (zone de prélèvement 2) après chaque essai.....	192
Figure A-10 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) après chaque essai.....	193
Figure A-11 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir de la voute et dessous de l'échangeur (zone de prélèvement 4) après chaque essai.....	193
Figure A-12 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du milieu échangeur (zone de prélèvement 5) après chaque essai.....	194
Figure A-13 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) après chaque essai	194
Figure A-14 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du filtre à manches (zone de prélèvement 7) après chaque essai.....	195

Figure A-15 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du bac à cendres (zone de prélèvement 2) après chaque essai.....	195
Figure A-16 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) après chaque essai.....	196
Figure A-17 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir de la voute et dessous de l'échangeur (zone de prélèvement 4) après chaque essai.....	196
Figure A-18 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du milieu échangeur (zone de prélèvement 5) après chaque essai.....	197
Figure A-19 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) après chaque essai	197
Figure A-20 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir des filtres à manches (zone de prélèvement 7) après chaque essai	198
Figure A-21 : Teneurs en zinc dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais	203
Figure A-22 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-3 en fonction du diamètre en μm	205
Figure A-23 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-4 en fonction du diamètre en μm	206
Figure A-24 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-5 en fonction du diamètre en μm	206
Figure A-25 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-7 en fonction du diamètre en μm	207
Figure A-26 : Diamètre caractéristique D0.5 correspondant à 50% du volume des particules des cendres (μm)	207

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différents type d'appareils de combustion biomasses avec les combustibles adéquats et leurs caractéristiques (le taux de cendres en pourcentage sur masses sèches et l'humidité en pourcentage sur brute) [4]	19
Tableau 2 : Compositions biochimiques moyennes des bois résineux et feuillus (Tame et al. 2007 [26])	19
Tableau 3 : La composition chimique de plusieurs types de biomasse	22
Tableau 4 : La composition chimique (en pourcentage massique) de quelques types de bois contaminés	22
Tableau 5 : Les facteurs TEF pour les dioxines chlorées selon le système OTAN	28
Tableau 6 : Les facteurs TEF des dioxines chlorées selon l'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé) (1998 et 2005)	29
Tableau 7 : Les émissions des dioxines en France métropolitaine en 2019 selon CITEPA [18]	32
Tableau 8 : Concentrations des PCDD et des PCDF dans les gaz en différents points des appareils de combustion en ng/Nm ³	34
Tableau 9 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant des combustions de bois naturel et du bois type MDF dans différents appareils.....	42
Tableau 10 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la combustion de déchets de bois dans différents appareils	46
Tableau 11 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la combustion de plusieurs types de déchets de bois contaminés dans différents appareils	48
Tableau 12 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant des combustions des déchets de bois d'ameublement en comparaison avec d'autres types de déchets	54
Tableau 13 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la co-combustions de bois ou déchets de bois avec d'autres déchets	56
Tableau 14 : Destruction des dioxines dans les fumées par des SCR.....	70
Tableau 15 : Pourcentages de destruction des dioxines dans les cendres volantes en utilisant différents types de technologies (Huang and Buekens 1998 [20])	71
Tableau 16 : Caractérisation des combustibles utilisés.....	76
Tableau 17 : Températures des points de prélèvements de cendres lors de chaque essai de combustion.....	83
Tableau 18 : Les conditions des essais de combustion et les émissions des polluants	93
Tableau 19 : Les masses de cendres récupérées en kg et leurs répartitions entre les différentes zones de prélèvements après chaque essai	99
Tableau 20 : Les bilans de cendres des différents essais	101
Tableau 21 : Résultats des mesures des teneurs des dioxines dans les fumées.....	102
Tableau 22 : nature des combustibles utilisés et leurs teneurs en cuivre en mg/kg	109
Tableau 23 : Les empreintes des dioxines dans les fumées.....	113
Tableau 24 : Résultats des teneurs en dioxines dans les cendres collectées après les différents essais	115
Tableau 25 : Quantités de dioxines (en ng) et leurs pourcentages dans les cendres de chaque points de prélèvements.....	118
Tableau 26 : Résultats des mesures des teneurs dioxines dans les cendres totales pour chaque essai	120
Tableau 27 : Prélèvement sans et avec filtre à manches au cours des essais avec les combustibles C-7 et C-8	128
Tableau 28 : Rendement au piégeage des particules (TSP) et des dioxines par le filtre à manches lors des essais avec le C-7 et le C-8	131
Tableau 29 : Répartitions éléments chimiques analysés dans les cendres résiduelles (zones de	

prélèvement 1, 2 et 3) et dans les cendres volantes (zones de prélèvements 4, 5, 6 et 7) (en %).....	140
Tableau 30 : Quantité de dioxines dans le mélange de cendres préparé.....	157
Tableau 31 : Compositions élémentaires des cendres utilisées.....	158
Tableau 32 : Quantité des dioxines dans les cendres initiales non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit fixe traversé (en I-TEQ µg/kg de cendres et en µg/kg de cendres) et les ratios de PCDD/PCDF à différentes températures.....	161
Tableau 33 : Quantités de congénères de PCDD dans les cendres non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit traversé à différentes températures pendant une et deux heures (en µg/kg de cendres).....	164
Tableau 34 : Quantités de congénères de PCDF dans les cendres non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit traversé à différentes températures pendant une heure et deux heures (en µg/kg de cendres).....	165

Liste des tableaux en annexes

Tableau A-1 : Les précisions des mesures effectuées avec le TESTO 350XL et le PG350 de HORIBA .	192
Tableau A-2 : Les mesures de particules (TSP) en mg/Nm ³ corrigé à 10% d'O ₂ dans les prélèvements de fumées lors de l'essai avec le combustible C-7	199
Tableau A-3 : Les mesures de particules (TSP) en mg/Nm ³ corrigé à 10% d'O ₂ dans les prélèvements de fumées lors de l'essai avec le combustible C-8	199
Tableau A-4 : Les rapports dioxines dans les fumées / particules (TSP) dans les fumées	199
Tableau A-5 : Les rapports dioxines dans les fumées / particules (TSP) dans les fumées	199
Tableau A-6 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-1 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé).....	200
Tableau A-7 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-2 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)	200
Tableau A-8 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-3 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé).....	201
Tableau A-9 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-4 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)	201
Tableau A-10 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-5 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé).....	201
Tableau A-11 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-6 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)	202
Tableau A-12 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-7 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé).....	202
Tableau A-13 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-8 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé).....	203
Tableau A-14 : Écarts types des mesures du carbone résiduel dans les cendres traitées en macro-TG	204
Tableau A-15 : Limites de quantification des congénères de PCDD et PCDF analysés dans les cendres par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)	205
Tableau A-16 : Participations aux conférences	208
Tableau A-17 : Publications scientifiques.....	208

Introduction

La nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la production d'énergie durable a conduit à la promotion des énergies renouvelables. L'utilisation de la biomasse ligno-cellulosique en est un exemple. On parle alors de bois-énergie. En effet, dans le cadre de la loi de transition énergétique et pour une croissance verte, la valorisation énergétique de la biomasse augmente tous les ans, principalement pour les utilisations dans des chaufferies industrielles ou collectives (applications chaleur ou cogénération). Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la part de la biomasse dans l'approvisionnement énergétique total est d'environ 9% en 2018, soit la plus élevée parmi toutes les autres sources d'énergie renouvelables [1]. Selon la même source, la part de la biomasse et des déchets dans la consommation totale d'énergie primaire est relativement stable, à environ 10%. En France, l'énergie de la biomasse est la principale source d'énergie renouvelable : elle représente plus de 55% de la production d'énergie finale en 2020 et contribue donc significativement à réduire la consommation de combustibles fossiles [2]. Le bois-énergie représente la majorité de l'énergie de la biomasse, avec 35,8% (soit 114 TWh) dans la production d'énergie primaire renouvelable en 2019 en France [3]. Actuellement, la combustion du bois est utilisée pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité dans des installations dont la capacité varie de quelques kWth à plus de 500 MWth [4]. Néanmoins, l'utilisation de cette source d'énergie doit être en accord avec la politique de préservation des forêts, la forêt étant un puit carbone majeur sur le territoire et aux normes de qualité de l'air ambiant. Au niveau européen, les directives 2004/107/CE et 2008/50/CE fixent des normes sanitaires qui impliquent l'obligation de surveiller la qualité de l'air, d'informer la population sur la qualité de l'air et de mettre en œuvre des plans d'action [5,6]. En effet, les déchets de bois, le bois revêtu et traité et même le bois mélangé à d'autres déchets seront de plus en plus utilisés dans le cadre de la valorisation énergétiques [7]. En outre, dans l'optique d'une valorisation matière dominante, le développement du bois-énergie doit être envisagé principalement lorsqu'aucune autre voie à plus haute valeur ajoutée n'est possible. Cela conduit également à l'utilisation de déchets de bois et donc à l'utilisation de nouveaux combustibles provenant de différentes sources (bois collecté dans les déchèteries, sous-produits industriels, déchets de meubles, ...) et ayant des compositions très variées. Ainsi, ces nouveaux combustibles peuvent contenir des niveaux élevés de polluants favorisant de nouveaux types d'émissions nocives, notamment celles de dioxines [8–12].

Les dioxines font référence à une grande famille de 210 membres appelés « congénères ». Cette famille comprend 75 congénères de PolyChloroDibenzoDioxines (PCDD) et 135 congénères de PolyChloroDibenzoFuranes (PCDF). Ces composés, souvent désignés également par le terme « PCDD/F », sont des molécules aromatiques hétérocycliques oxygénées. Elles sont considérées comme des Polluants Organiques Persistants (POP) [13].

La combustion de biomasses a suscité des préoccupations considérables concernant ses émissions polluantes au cours des dernières décennies : imbrûlés de type CO, Composés Organiques Volatils (COV), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), oxydes d'azote ou de soufre, particules, etc. Si pour ces polluants classiques des solutions sont développées et permettent un bon contrôle pour des

facteurs d'émissions faibles et en accord avec la réglementation des grandes installations de combustion, dans le cas des dioxines, les installations de production d'énergie à partir de biomasses ne sont pas contraintes actuellement à la mesure des émissions de ces molécules et aucune solutions primaire et secondaire ne sont aujourd'hui préconisées pour les chaufferies biomasse [14,15]. Les émissions de dioxines avec une biomasse à l'état naturel tel que du bois sain issu des forêts sont extrêmement faibles [16,17]. La production d'énergie à partir des déchets municipaux reste l'activité la plus émettrices de dioxines en France depuis les années 90 même si les installations sont sous contraintes réglementaires fortes (réglementation des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE)) avec la mise en place de techniques d'épuration et de traitements des fumées (solutions dites secondaires comme les techniques de dépoussiérage et l'oxydation catalytique) [18]. Les émissions de la production d'énergie à partir de la biomasse représentaient 2% du total des émissions de dioxines en 1990 avec une valeur de 34,5 g ITEQ. Si les techniques de dépoussiérage dans les chaufferies biomasse contribuent à réduire les émissions de particules à l'air ambiant, elles participent également à la réduction des émissions de dioxines avec une valeur d'émission en 2020 de 13,4 g ITEQ [19]. Si la valeur absolue de cette émission a diminué, l'utilisation du bois-énergie en remplacement des énergies fossiles fait que la contribution relative a augmenté au fil des années et représentait 14% des émissions globales en France en 2020 [19]. Pour l'instant, ces techniques ne sont pas imposées aux chaufferies biomasses et auraient des conséquences de viabilité économique en raison des coûts d'investissement et de fonctionnement très élevés.

Il a été observé que dès lors que les biomasses utilisées contenaient du chlore en quantités même faibles, les émissions des dioxines peuvent alors être plus importantes [16]. En chaufferies biomasse, il est courant que la qualité du combustible évolue au fil du temps et des livraisons. Cela dépend de la nature et la qualité de l'approvisionnement. Cela peut créer des niveaux d'émissions variables et mal contrôlés. En effet, lors de tests sur des unités pilotes comme celle du LERMAB et sur quelques sites industriels, des émissions de dioxines au-dessus des seuils réglementaires ont été mesurées. De plus, il est apparu clairement qu'après un premier dépassement avec un combustible particulier (dont les caractéristiques permettent la formation de dioxines), des émissions fortes pouvaient être obtenues par la suite, même avec une utilisation de biomasse propre telle que du bois de très bonne qualité. De plus, ces émissions persistent pendant une période plus ou moins longue pouvant dépasser quelques mois. Ce phénomène nommé « relargage » a pu être observé lors d'essais sur la chaudière expérimentale du LERMAB sans pour autant avoir pu être quantifié précisément. Il y aurait donc un effet mémoire dans l'installation qu'il faut chercher à comprendre. Ce phénomène a déjà été observé dans les installations d'incinération de déchets. Cela consiste en un enrichissement en dioxines dans les cendres volantes lors du refroidissement des gaz et du dépoussiérage [16,20], puis un envol partiel. L'état de l'art repose principalement sur ces données (issues de l'incinération des déchets) et doit ainsi servir de base au présent travail, mais doit être appliqué au cas particulier des combustibles type biomasse notamment des déchets du bois. En effet, les solutions mises en œuvre sont très souvent de types secondaires avec des dispositifs de traitements, ce qui n'est pas viable économiquement pour la biomasse. L'enjeu principal de ce projet de thèse consiste donc à comprendre de façon très pratique les mécanismes et zones de formation/réduction, dépôt, relargage des dioxines, etc. dans une installation de production

de chaleur utilisant la biomasse pour proposer des solutions primaires de réduction des émissions à la sortie.

Dans le cadre de ce travail, de nombreux essais ont été réalisés afin d'apporter des réponses à toutes les problématiques soulevées.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres. Le chapitre 1 présentera une étude bibliographique sur les principales notions liées au sujet. Le chapitre 2 présentera les différents matériels utilisés pour la réalisation des campagnes d'essais, les manipulations à l'échelle du laboratoire ainsi que les différents protocoles adoptés et les analyses effectuées. Ensuite, le chapitre 3 se concentrera sur les différents essais de combustion de biomasses effectués, les résultats de combustion obtenus, les résultats d'analyses des dioxines dans les cendres et dans les fumées ainsi que les comparaisons entre ces différents résultats. Enfin, le chapitre 4 porte sur des expériences de laboratoire à petite échelle pour essayer de mieux comprendre ces phénomènes de formation/destruction et relargage des dioxines à la surface des cendres, l'objectif étant d'acter des recommandations aux exploitants.

Chapitre 1. Bibliographie

Ce chapitre vise à définir le contexte de la présente étude en se basant sur les données bibliographiques existantes. Pour ce faire, nous présentons tout d'abord les technologies de combustion de la biomasse et les polluants qui peuvent en résulter, puis les dioxines en particulier afin de mieux comprendre les avantages et les limites actuelles. Ensuite, les mécanismes de formation des dioxines sont également décrits ainsi que leurs formations spécifiques dans les processus de combustion de biomasses. Ce chapitre est conclu par les objectifs de la thèse.

1-1. La combustion de biomasse

1-1-1. La biomasse énergie

Afin de réduire l'impact des émissions de gaz à effet de serre, le développement des énergies renouvelables vise à réduire la part des énergies fossiles en les substituant.

L'engagement de la France en ce qui concerne les énergies renouvelables (EnR) est intégré dans le cadre d'objectifs européens formalisés depuis 2001 par des directives successives. En France, les énergies renouvelables représentent 11,7% de la consommation d'énergie primaire (Figure 1) et 17,2 % de la consommation finale brute d'énergie en 2019. Ces parts n'ont cessé d'augmenter au cours des dix dernières années. La croissance significative de la production primaire d'énergie renouvelable depuis 2005 (+72%) est principalement due au développement des biocarburants, des pompes à chaleur et de l'énergie éolienne [3].

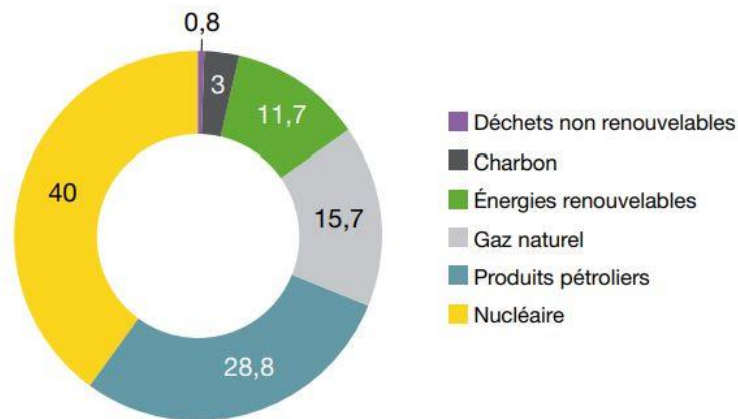


Figure 1 : consommation d'énergie primaire par type d'énergie en 2019 en France (en pourcentages) [3]

La biomasse provenant de la forêt, de l'agriculture (résidus de culture, cultures intermédiaires, déchets verts...), des ménages (biodéchets), de la restauration, de la filière bois, etc., peut être une source d'énergie pour différents usages comme de la chaleur, l'électricité, le biogaz ou les biocarburants. La biomasse énergie est la première énergie renouvelable au monde : elle représente environ 9 % de la production totale d'énergie primaire, en 2018 [1].

En France, la biomasse énergie est la principale source d'énergie renouvelable : elle représente plus

de 55% de la production d'énergie finale en 2020 et contribue donc significativement à réduire la consommation d'énergies fossiles [21].

La Figure 2 montre la production primaire d'énergies renouvelables en France en 2019. Cette production est principalement dominée par la production de bois-énergie (35,8%), majoritairement utilisée pour le chauffage et la production d'électricité hydraulique (18,0%). D'autres pourcentages importants s'ajoutent à cette production, notamment celles d'énergie éolienne (10,8%), d'énergie issue des pompes à chaleur (9,9%) et de biocarburants (9,6%) [3].

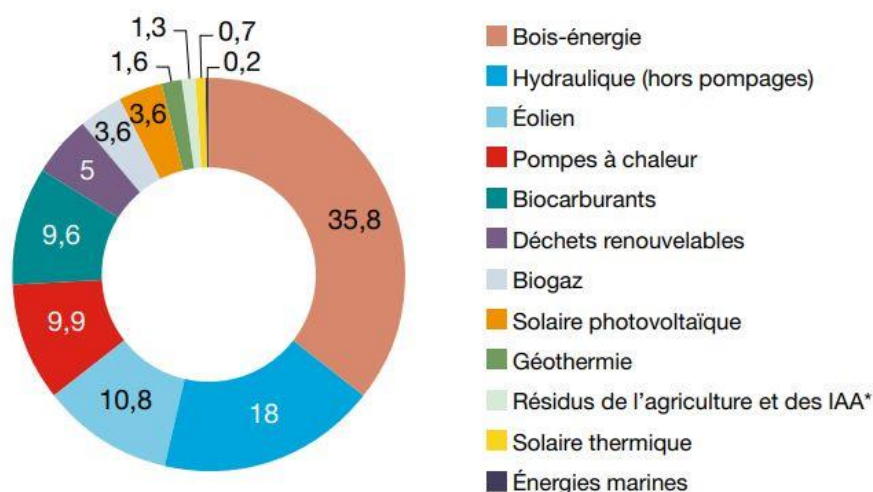


Figure 2 : production primaire d'énergies renouvelables par filière en 2019 en France (en pourcentages) [3]

1-1-2. La combustion

En France, la filière forêt-bois permet de compenser environ 20% des émissions de CO₂. Elle joue ainsi un rôle primordial dans la lutte contre le changement climatique [22]. Toutefois, ce rôle repose sur la résilience des forêts, et en particulier sur leur capacité à s'adapter au changement climatique. La forêt française représente désormais près de 31% du territoire métropolitain (en 2019) et continue de s'accroître par expansion naturelle à un rythme moyen de 85000 hectares par an depuis 1985 [23]. Afin de lui permettre de jouer son rôle dans la transition écologique et contribuer à l'atteinte des engagements de neutralité carbone à horizon 2050, la forêt, puits de carbone, est au cœur de la stratégie nationale « FranceRelance » lancée en septembre 2020. Le plan de relance repose sur le reboisement des forêts française. L'objectif est de planter des hectares de forêts qui permettront de capter 150000 tonnes de CO₂ supplémentaires chaque année [22].

La biomasse est une source d'énergie renouvelable neutre sur le plan climatique et à fort potentiel. En effet, elle émet la même quantité de CO₂ qu'elle en stocke pendant sa croissance. Cette neutralité en CO₂ et l'utilisation des résidus et déchets naturels incitent de plus en plus à l'utilisation de la biomasse pour la production d'énergie.

La combustion est la technologie la plus importante et la plus avancée actuellement disponible pour l'utilisation de la biomasse [24]. La combustion peut être appliquée aux biomasses dont le pourcentage d'humidité va jusqu'à 60%. Plusieurs types d'appareils sont utilisés, allant des poêles à faible et

moyenne puissance aux chaudières à l'échelle industrielle et aux centrales thermiques. Le Tableau 1 présente plusieurs types d'appareils de combustion et les combustibles adéquats à utiliser.

Tableau 1 : Différents type d'appareils de combustion biomasses avec les combustibles adéquats et leurs caractéristiques (le taux de cendres en pourcentage sur masses sèches et l'humidité en pourcentage sur brute) [4]

Appareils	Puissance (kW)	Combustibles	Taux de cendres (%)	Humidité (%)
Poêle à bois	2-10	Bûches de bois sec, bûches densifiées	< 2	5-20
Chaudière	5-50	Bûches de bois, plaquettes	< 2	5-30
Poêles et chaudières à granulés	2-25	Granulés de bois	< 2	8-10
Chaudière automatique à grille mobiles	150-15000	Tous les combustibles à base de bois et la majorité de la biomasse	< 50	5-60
Chaudière automatique à grille	20-1500	Résidus de bois sec	< 5	5-35
Lit fluidisé fixe	5000-15000	Diverses biomasses	< 50	5-60
Lit fluidisé rotatif	15000-100000	Diverses biomasses	< 50	5-60

Des tableaux récapitulatifs de plusieurs types d'appareils de combustion avec différents types de biomasse ainsi que leurs émissions de polluants sont présentés dans le paragraphe 1-4.

1-1-3. Les combustibles type biomasse

1-1-3-1. Composition de la biomasse ligneuse

La biomasse ligneuse est majoritairement composée de glucides (cellulose et hémicellulose) et de lignine. De faibles quantités de substances extractibles et de fractions inorganiques complètent la composition [25]. Les fractions de ces composés sont présentées dans le

Tableau 2 pour les deux grandes familles de bois ; bois résineux et bois feuillu. Ces fractions varient selon les espèces et l'âge des arbres ainsi que l'emplacement géographique [26].

Tableau 2 : Compositions biochimiques moyennes des bois résineux et feuillus (Tame et al. 2007 [26])

Essence	Cendres (%)	Extractibles (%)		Lignine (%)	Hémicelluloses (%)	Cellulose (%)
		Dans un solvant	Dans l'eau			
Bois résineux	0,4	2	-	28	24	41
Bois feuillu	0,3	3,1	-	20	35	39

La cellulose, le composé organique le plus abondant sur terre, est le principal composant structurel de la paroi cellulaire des plantes supérieures. C'est un composant majeur du coton (95%), du lin (80%), du jute (60-70%) et du bois (40-50%). La cellulose est un polysaccharide linéaire constitué de motifs β -d-glucopyranose liés par des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$ comme indiqué sur Figure 3 [27].

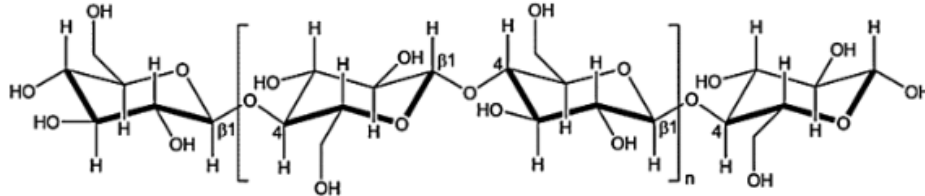


Figure 3 : Structure d'une chaîne de polymère de cellulose (Gandini et Lacerda 2015 [27])

Les hémicelluloses, deuxième constituant après la cellulose en abondance, sont également des polymères de sucre. Contrairement à la cellulose, qui n'est fabriquée qu'à partir du glucose, les hémicelluloses sont constituées de glucose et de plusieurs autres sucres hydrosolubles produits pendant la photosynthèse. Les hémicelluloses du bois sont des polysaccharides caractérisés par une irrégularité macromoléculaire relative par rapport à la structure de la cellulose, tant par la présence de plus d'une unité de monomère que par la possibilité de ramification en chaîne. La Figure 4 donne des exemples typiques de telles structures [28].

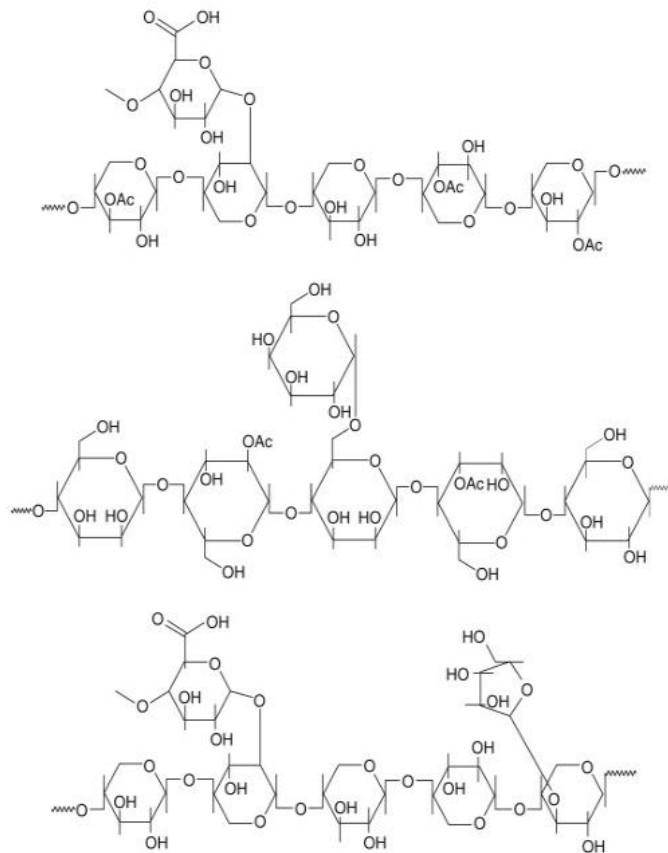


Figure 4 : Trois structures typiques d'hémicelluloses (Gandini et Belgacem 2013 [28])

La lignine, le composé le moins abondant parmi les composés principaux du bois, est un ensemble des polymères phénoliques à minima réticulés de quatre unités (Figure 5), de phénylpropane substituées (Figure 6), servant à maintenir la structure des cellules végétales et fournissant un soutien et une résistance mécaniques. Etant composées de phénols, les lignines peuvent être une source potentielle de précurseurs pour la formation des PCDD et des PCDF dans une moindre mesure [16].

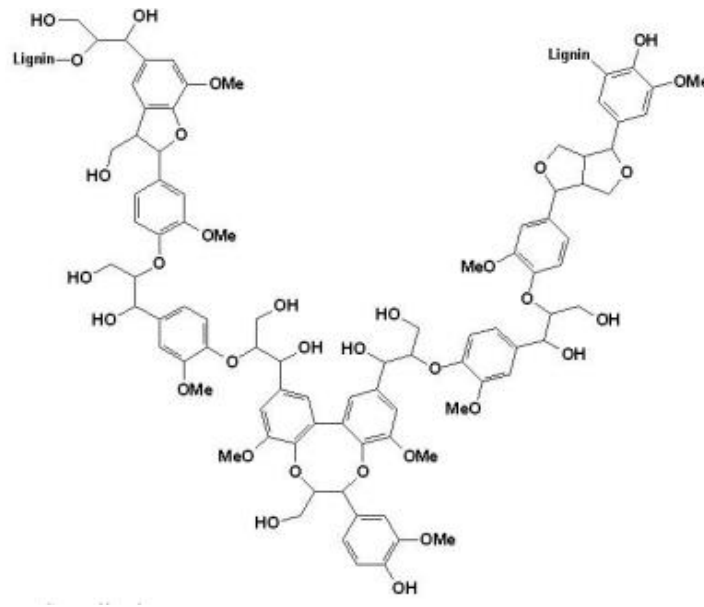


Figure 5 : Exemple de structure de la lignine (Document ValBiom [29])

Figure 5 : Exemple de structure de la lignine (Document ValBiom [29])

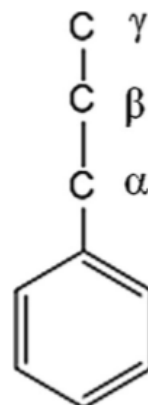


Figure 6 : La molécule de phenylpropane, motif de base de la lignine de biomasse (Zhang et al. 2017 [16])

Pour la caractérisation et l'analyse de la biomasse, une autre approche se basant sur les analyses élémentaire et immédiate, est aussi utilisée. L'analyse élémentaire permet de connaître la proportion massique des principaux éléments chimiques qui caractérisent la biomasse. L'analyse immédiate permet d'extraire les caractéristiques du combustible par son humidité, sa teneur en cendres, la fraction volatile et le carbone fixe. La biomasse a une teneur élevée en substances volatiles, généralement

autour de 80%, qui brûlent rapidement après l'allumage et contribuent à 70% de la chaleur dégagée [16]. Dans le

Tableau 3 ci-dessous, on présente les analyses élémentaires et immédiates de quelques types de biomasse, ainsi que de la lignine et de la cellulose, à titre indicatif.

Tableau 3 : La composition chimique de plusieurs types de biomasse

Biomasse	Analyse immédiate ¹				Analyse élémentaire ²				S	Cl	Cu	Réf
	Humidité (%)	MV	CF	Cendres	C	H	O	N				
Granulés de bois de pin	4,9	80,4	14,5	0,2	45,5	6,6	47,7	N.D	N.D	N.D	N.M	[30]
Bois massif	N.M	N.M	N.M	0,3 ⁴ ± 0,1	52,7 ³ ± 0,1	6,2 ³ ± 0,1	40,8 ³ ± 0,1	<0,01 ³	70 ⁵ ± 50	160 ⁵ ± 80	1,4 ⁵ ± 1,4	[31]
Copeaux de bois de pin	4,0	81,3	14,6	0,1	52,0	6,2	41,6	0,12	0,08	0,01	N.M	[16,32]
Lignine	9,0	73,5	1,5	16	72,0	6,6	21,3	0	0	0	N.M	
Cellulose	4,1	94,0	0,2	1,7	44,4	6,17	49,3	0	0	0	N.M	

MV : Matières Volatiles ;

CF : Carbone Fixe ;

N.D : Non Détecté, au-dessous de la limite inférieure de détection ;

N.M : valeur Non Mentionnée ;

¹ analyse immédiate effectuée sur la biomasse telles que reçues ;

² analyse élémentaire sur biomasse sèches et sans cendres ;

³ Valeurs mesurées sur biomasse sèche ;

⁴ analyses approximatives effectuées sur la biomasse sèche ;

⁵ Valeurs données en mg/kg de biomasse sèche ;

* µg/g de biomasse sèche.

1-1-3-2. Composition de bois additivés, déchets de bois

Le Tableau 4 présente les analyses immédiates et élémentaires de quelques types de bois contaminés : le bois imprégné ACQ (Cuivre ammoniacal quaternaire), CCA (arséniate de cuivre chromé) et les déchets de bois d'ameublement.

Tableau 4 : La composition chimique (en pourcentage massique) de quelques types de bois contaminés

Biomasse	Analyse immédiate ¹				Analyse élémentaire ²				S	Cl	Cu	Fe	Réf
	Humidité (%)	MV	CF	Cendres	C	H	O	N					
bois imprégné avec ACQ	N.M	83,2	15,8	1,05	46	6,59	N.M	0,29	N.M	0,249 ⁵	0,58 ³	N.M	[33]
Bois imprégné CCA	10,48	83,53	15,85	0,62	44,10 ¹	7,05 ¹	48,36 ¹	0,34	0,16	N.M	N.M	N.M	[33]
Granulés de bois de démolition	9,1	69,6	19,7	1,7	45,7	6,3	36,2	0,9	N.D	0,1	N.M	N.M	[30]
Déchet de bois d'ameublement	N.M	N.M	N.M	1,8 ± 0,1	47,9 ¹ ± 0,03	6,0 ¹ ± 0,1	41,4 ¹ ± 0,6	2,86 ¹ ± 0,58	540 ⁴ ± 130	630 ⁴ ± 70	6,4 ⁴ ± 0,7	280 ± 30	[31]

N.D : Non Détecté, au-dessous de la limite inférieure de détection ;

N.M : valeur Non Mentionnée ;

¹ Analyse immédiate effectuée sur la biomasse sèche ;

² Analyse élémentaire sur biomasse sans cendres sèches (daf : dry ash free) ;

³ Valeurs mesurées sur biomasse sèche ;

⁴ Valeurs données en mg/kg de biomasse sèche.

Les additifs contenus dans les déchets de bois empêchent souvent leur recyclage et leur réutilisation, le recours à une valorisation en énergie est alors envisageable. Cependant, la combustion des déchets de bois présente certains inconvénients par rapport à la combustion du bois naturel, tels que [34] :

- Augmentation des émissions de NO_x et de SO₂,
- Augmentation des émissions de métaux lourds,
- Augmentation des émissions des dioxines, des PCB et d'autres composés organiques.

Des contaminants, tels que des pesticides, des produits de préservation du bois, de la peinture ou des déchets en général, sont souvent présents dans les combustibles à base de déchets de bois. Comme la biomasse native ne contient généralement que très peu de chlore et encore moins de cuivre [35], la formation des dioxines est peu favorisée et leurs émissions sont donc faibles. Si le combustible biomasse contient du chlore, alors la chloration du carbone qui constitue l'étape essentielle de la formation des dioxines par la synthèse De Novo lors de la combustion de la biomasse sera favorisée par la présence de contaminants riches en éléments promoteurs tel que le chlore [17].

En effet, les contaminants présents dans des déchets de bois sont susceptibles d'apporter du chlore, des catalyseurs métalliques et même des additifs organiques. Ces derniers se décomposent, lors de la combustion, et fournissent une source de précurseurs pour la synthèse des dioxines, stimulant ainsi leurs émissions [16].

Depuis l'interdiction de la créosote et du pentachlorophénol utilisés comme agents de préservation du bois, l'arséniate de cuivre chromaté (CCA) est devenu la forme la plus utilisée de traitement du bois dans l'histoire récente pour des applications de longue durée en extérieur. Bien que le CCA soit très efficace et résistant à la lixiviation, une approche internationale a été adoptée (début des années 2000) pour réduire son utilisation en raison de la dispersion de composés toxiques comme l'arsenic et le chrome (+VI) dans l'environnement. Des agents de conservation ne contenant pas d'arsenic sont apparus comme des alternatives au CCA, à base de cuivre et de pesticides organiques. Deux d'entre eux, CBA (Cuivre Bore Azole) et ACQ (Cuivre ammoniacal quaternaire), sont actuellement très utilisés dans le monde entier. Les formulations de ces adjuvants sont données dans les Figure A-1, Figure A-2, Figure A-3 et Figure A-4 en annexe I. Le cuivre étant connu comme un catalyseur de la production de dioxines-furannes, il est probable que la combustion de ces bois puisse conduire à des émissions plus élevées en fin de vie.

La famille des PCP (polychlorophénols) sont des agents de conservation du bois pouvant former des dioxines lors des processus thermiques ou en augmentant les émissions lorsqu'il est imprégné dans le bois. Ces molécules sont par leur constitution les premiers précurseurs de formation des dioxines puisqu'elles sont aromatiques, qu'elles contiennent du chlore (à différent nombres et différentes positions) et de l'oxygène. Elles participent à la formation des dioxines par les deux voies à partir des précurseurs (homogène et hétérogène). Il faut noter que les PCP contiennent des PCDD en tant qu'impuretés de synthèse.

1-1-3-3. Composition du MDF et panneaux de particules

Le MDF (panneau de fibres de densité moyenne) est un matériau composite mélangeant des fibres de bois et de la colle avec une densité moyenne (750 kg/m^3) sous forme de panneau. Les fibres sont élaborées à partir de bois (feuillus ou résineux) par défibrage mécanique. Ces fibres sont ensuite transformées en panneaux par traitement sous pression et à haute température via un mélange collant. Ce mélange est constitué de plusieurs composants dont :

- Un liant (tels que les liants phénoliques ; phénol, résorcine ou crésol et formaldéhyde) dont les formulations sont données dans les Figure A-5, Figure A-6, Figure A-7 et Figure A-8 en annexe I ;
- Et/ou une colle (urée formol ou mélamine formol) ;
- Un catalyseur ;
- Et d'autres adjuvants qui sont ajoutés aux fibres à chaud.

Les panneaux d'agglomérés (ou panneaux de particules) sont fabriqués de la même façon, mais au lieu de préparer le bois sous forme de fibres, ce sont des particules fines (quelques millimètres) de bois qui sont directement utilisées. Les liants couramment utilisés pour les panneaux de particules sont les résines phénoliques et les résines urée-formol.

1-1-4. Principaux polluants contenus dans le bois

Le bois sain, à l'état naturel, est généralement le meilleur biocombustible à la combustion en raison de sa faible teneur en éléments chimiques liés aux émissions de polluants ainsi que sa faible teneur en cendres. Quant à la biomasse végétale telle que la paille, le miscanthus, etc., elle a des teneurs plus élevées en azote, soufre, potassium, chlore, etc. qui entraînent des émissions plus importantes des oxydes d'azote et de particules, une augmentation des cendres et des dépôts.

Tandis que le bois sous forme de bûches ou de granulés convient aussi bien au chauffage domestique qu'aux grandes installations, la biomasse végétale tels que la paille, le miscanthus, etc., est dédiée aux grandes installations. En effet, ce type de biomasse contient des teneurs plus élevées en N, S, K, Cl, etc., qui entraînent des émissions plus importantes de NO_x et de particules, une augmentation des cendres, de la corrosion et des dépôts [24]. Compte tenu sa composition différente à celle du bois, la combustion de la biomasse est une source importante d'émissions atmosphérique, en particulier de Composés Organiques Volatils (COV), des particules inhalables de moins de 10 micromètres (PM10), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des émissions d'oxyde d'azote (NO_x) et des PolyChloroDibenzoDioxines et PolyChloroDibenzoFuranes (PCDD/F) (en cas de biomasses contaminées) [4]. De même, pour les déchets de bois urbains et le bois de démolition, la combustion de ce type de biomasse contaminée devrait être strictement limitée aux installations de combustion équipées d'un système efficace de traitement de fumées pour la réduction des émissions des polluants toxiques [24].

Les inventaires des émissions provenant des processus de combustion prennent en compte plusieurs types de polluants tels que : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes de soufre (SO_x), les oxydes

d'azote (NO_x), les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), les particules en suspension (PM), les polluants organiques persistants (dioxines, polychlorobiphényles (PCB) hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)) et les métaux lourds.

1-2. Les dioxines

1-2-1. Définition

Selon la société chimique de France, le terme « dioxines » désigne une grande famille de 210 membres, appelés « congénères ». Les dioxines (PCDD-F) regroupent 75 congénères de PolyChloroDibenzoDioxines (PCDD) et 135 congénères de PolyChloroDibenzoFuranes (PCDF). Ces composés sont des molécules aromatiques hétérocycliques oxygénées [36]. Elles sont considérées comme des Polluants Organiques Persistants (POP) [13].

Remarque :

Un congénère est un composé dont les carbones possédant un atome d'hydrogène peuvent être remplacés par un atome d'halogène (chlore ou brome essentiellement) et vont former des composés possédant le même squelette mais un nombre variable d'hydrogène et de chlore. Dans une famille de congénère, les molécules possèdent le même nombre d'atomes de chlore.

1-2-2. Structure

1-2-2-1. Les PCDD

Les PCDD appartiennent au groupe de la dibenzo-[1,4]-dioxine ou dibenzo-para-dioxine (dibenzo-p-dioxine) dont la structure renferme deux atomes d'oxygène formant un hétérocycle de type 1,4-dioxane (Figure 7).

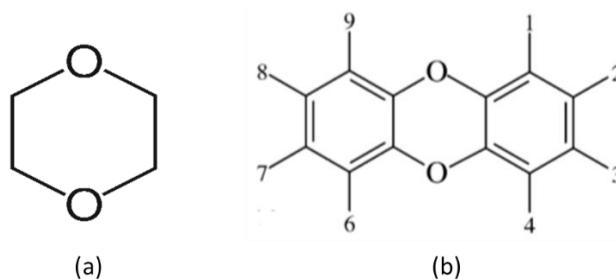


Figure 7 : (a) La molécule de 1,4-dioxane et (b) celle de PCDD

1-2-2-2. Les PCDF

Les PCDF sont eux rattachés au dibenzo-[b-d]-furane, dont la structure présente un enchaînement hétérocyclique ne comportant qu'un seul atome d'oxygène de type tétrahydrofurane (Figure 8).

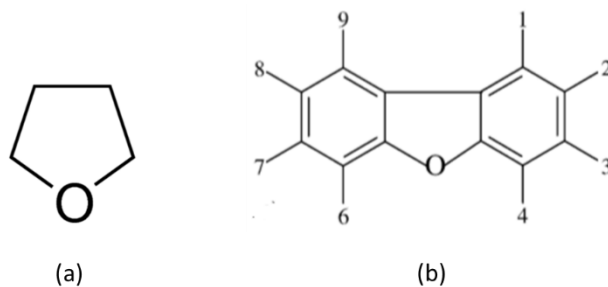


Figure 8 : (a) La molécule de tétrahydrofurane et (b) celle de PCDF

1-2-3. Caractéristiques

Très stables chimiquement, peu biodégradables, les dioxines persistent dans l'environnement et les êtres vivants dans lesquels elles s'accumulent. La demi-vie de ces polluants est d'environ sept ans dans l'organisme humain [13].

Les caractéristiques physicochimiques des PCDF et des PCDF sont étroitement liées au degré de chloration des structures aromatiques. Les congénères chlorés en position latérale (2,3,7,8) sont les molécules les plus toxiques de cette famille de polluants.

1-2-3-1. Toxicité

Dans l'ensemble de dioxines, 17 congénères sont considérés toxiques. La plus connue, dite « dioxine de Seveso » est la 2,3,7,8-TétraChloroDibenzo-p-Dioxine (TCDD), seule dioxine classée par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme substance « cancérogène pour l'homme », elle est considérée comme la plus toxique [37]. Une brève exposition à des concentrations élevées des dioxines peut provoquer des lésions dermiques et un dysfonctionnement de la fonction hépatique. De plus, cela conduit à une dégradation du système immunitaire, des troubles nerveux et des troubles de la reproduction peuvent être engendrés suite à une exposition longue à concentration moyenne [37].

1-2-3-2. Volatilité

La capacité d'un produit chimique à se volatiliser est liée à sa pression de vapeur saturante. Les PCDD et les PCDF sont des composés peu volatils. Leurs pressions de vapeur saturantes sont très faibles : entre 10^{-10} et 10^{-7} Pa à 25°C, contrairement à celles des polychlorobenzènes par exemple qui sont considérées comme des composés organiques semi volatils.

Les dioxines ont des valeurs de pression de vapeur saturante d'autant plus faibles que le degré de chloration est élevé. Ceci rend négligeable leur dispersion sous forme gazeuse, mais n'exclut pas leur dispersion par voie aérienne en cas d'adsorption sur des particules [37].

1-2-3-3. Adsorption particulaire

L'adsorption de molécules de dioxines sur des particules est corrélée à la teneur en matières organiques ou à la teneur en carbone de ces particules. La capacité d'adsorption dépend du coefficient de partage

carbone organique/eau (K_{oc}) qui correspond au rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de masse de carbone organique d'un adsorbant (sol, sédiment) et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre. Le coefficient de partage détermine la distribution des molécules organiques entre les composants eau/air/sol et dont dépend la répartition dans l'environnement [37]. La mesure d'adsorption de la 2,3,7,8 TCDD ($\log(K_{oc})$) est de 6,6 et celle de la 2,3,7,8 TCDF est de 5,9 [38]. A titre de comparaison, pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), la mesure d'adsorption est de 0,9 pour le Fluorène et 2,2 pour le Fluoranthène. Cela confirme que ces molécules sont bien persistantes dans l'environnement et qu'elles ont une grande affinité pour la matière organique du sol.

Les PCDD et les PCDF s'adsorbent fortement sur les particules dans l'air, le sol et l'eau. L'adsorption est d'autant plus forte que les congénères sont chlorés et limite ainsi le processus de biodégradation. Comme la désorption est difficile, ces polluants sont persistants dans l'environnement. La distribution sol/air montre cependant des variations saisonnières et journalières car elle dépend de la température. Ces variations concernent essentiellement les dérivés ayant moins de 6 atomes de chlore [39].

1-2-3-4. Solubilité en milieux aqueux et dans les solvants

Les dioxines présentent une très faible solubilité dans l'eau. L'hydrophobie de ces molécules est proportionnelle au nombre d'atomes de chlore. Ces molécules sont donc lipophiles. Le coefficient de partage K_{ow} permet d'exprimer ce comportement. Il s'agit du rapport des concentrations d'équilibre d'une substance dissoute dans un système à deux phases constitué de deux solvants qui ne se mélangent pratiquement pas ($C_{octanol}/C_{eau}$). Une molécule est considérée comme lipophile et potentiellement bioaccumulable dans les tissus organiques riches en lipides lorsque son $\log K_{ow}$ est supérieur à 3. La lipophilie de ces composés organochlorés leur permet de traverser les biomembranes cellulaires et de s'accumuler dans l'organisme (tissus adipeux, foie...). Ce comportement explique aussi la forte tendance de ces molécules à se concentrer dans les matières grasses tout au long de la chaîne alimentaire [37]. Les valeurs du $\log K_{ow}$ (logarithme des coefficients de partage octanol/eau (K_{ow})) sont comprises entre 4,3 et 8,2 et traduisent bien leur caractère lipophile. [37]. A titre de comparaison, pour les HAP, les valeurs des $\log K_{ow}$ sont comprises entre 3,7 et 6,8 [40].

1-2-3-5. Stabilité thermique et chimique

Les PCDD et les PCDF sont stables jusqu'à 800 °C. De ce fait, leur destruction par incinération devra s'effectuer à des températures supérieures et avec un temps de contact d'au minimum 2 secondes. La destruction des dioxines n'est totale qu'à 1300 °C, température obtenue dans les torchères à plasma utilisées pour la vitrification de différents types de déchets [37].

La stabilité chimique des PCDD et des PCDF est tout à fait remarquable. Quel que soit le type de réactif utilisé (acide, base, réducteur ou oxydant), leur dégradation ne peut être obtenue que dans des conditions sévères. Ces dérivés chlorés peuvent être chimiquement dégradés en présence d'hydroxyde de potassium (aussi nommé potasse) en solution dans le polyéthylène glycol ou bien dans la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone [41].

1-2-4. Système d'équivalence toxique [42]

Ce concept a été développé et introduit pour faciliter l'évaluation des risques et le contrôle réglementaire de l'exposition à ces mélanges de composés chimiques.

La potentialité toxique de ces congénères est exprimée par rapport au composé le plus toxique (2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine), en assignant à chaque composé un coefficient de pondération appelé TEF (Toxic Equivalent Factor). La TCDD, la molécule de référence, se voit attribuée un TEF égale à « 1 ».

Dans un mélange, la quantité toxique équivalente (TEQ, en anglais Toxic Equivalent Quantity) est obtenue en additionnant les masses de chaque isomère toxique pondérés par le facteur TEF correspondant, soit :

$$\text{Concentration TEQ} = \sum (C_i * \text{TEF}_i) \text{ Équation 1}$$

Avec C_i représente la concentration de l'échantillon (souvent en pg/m^3) et TEF_i est le facteur d'équivalent toxique du congénère i contenu dans l'échantillon.

Les deux systèmes d'équivalent toxiques les plus utilisés sont :

- I-TEF et I-TEQ : en anglais International Toxic Equivalent Factor et International Toxic Equivalent Quantity, c'est le plus vieux système d'Équivalence Toxique International (I-TEQ) mis au point par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN), initialement établi en 1989 puis étendu et actualisé (Tableau 5).
- WHO-TEF et WHO-TEQ : en anglais World Health Organization TEF et TEQ. Ce système a été établi plus récemment par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Il a été réévalué en 1997 et 2005 (
- Tableau 6).

Tableau 5 : Les facteurs TEF pour les dioxines chlorées selon le système OTAN

Congénères	I-TEF
PCDD	
2,3,7,8-tétraCDD	1
1,2,3,7,8-pentaCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,01
OCDD	0,001
PCDF	

2,3,7,8-tétraCDF	0,1
1,2,3,7,8-pentaCDF	0,05
2,3,4,7,8-pentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0,01
OCDF	0,001

Tableau 6 : Les facteurs TEF des dioxines chlorées selon l'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé) (1998 et 2005)

Congénères	TEF (OMS 1998)	TEF (OMS 2005)
PCDD		
2,3,7,8-tétraCDD	1	1
1,2,3,7,8-pentaCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003
PCDF		
2,3,7,8-tétraCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-pentaCDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8-pentaCDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0003

Le système le plus utilisé de nos jours est celui établi par l'OTAN dont le Tableau 5 présente les coefficients. Le système développé par l'OMS est plutôt utilisé dans le secteur d'agroalimentaire (Tableau 6) [43].

Les résultats des calculs d'équivalence toxique utilisant « OTAN I-TEQ » sont environ 10% plus élevés que ceux obtenus via le système TEF-OMS. Certains articles ne précisent pas s'il s'agit d'I-TEQ ou de WHO-TEQ, ce qui rend impossible de savoir quels TEF ont été utilisés [43]. Le système TEF-OMS (2005) est le système le plus récent utilisé pour présenter les mesures des dioxines dans la suite de mémoire.

1-2-5. Emissions

1-2-5-1. Sources d'émissions

Les émissions de dioxines sont principalement d'origine industrielle. Les émissions dites naturelles résultent d'événements tels que les feux de forêt et dans une moindre mesure, les éruptions volcaniques. Selon l'INERIS (l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), les dioxines sont formées lors des processus de combustion mal maîtrisés ou dont l'efficacité n'est pas maximale, à des températures de combustion comprises entre 250°C et 800°C [44]. Leur formation nécessite à minima la présence de matière organique, de composés halogénés (halogénure métallique, notamment le chlore en tant qu'halogène), de catalyseur (notamment du cuivre ou du fer, etc.) ou de précurseurs (dont la structure chimique est très proche de celle de dioxine). La concentration de dioxines et de furannes dans l'environnement a fortement augmenté après le développement des industries en général et plus particulièrement les industries chimiques et sidérurgiques, atteignant son point culminant dans l'environnement à la fin des années 70 et au début des années 80. Il apparaît ainsi clairement que la formation des dioxines est principalement influencée par des sources anthropiques plutôt que par des sources dites naturelles. Les principales sources anthropiques de dioxines et de furannes sont classées en quatre sources : l'incinération, les processus de combustion, les procédés industriels et les réservoirs [45].

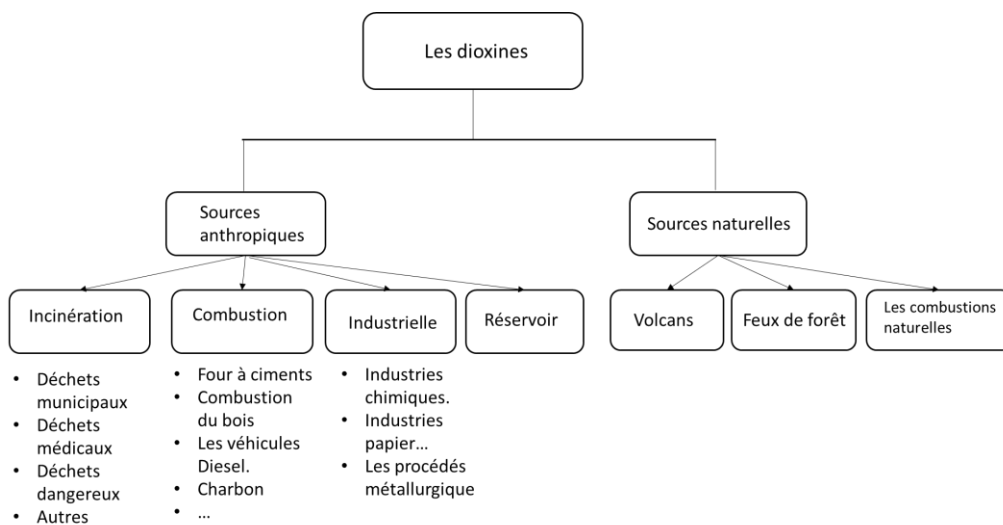


Figure 9: Les sources de formation des dioxines [45]

Les phénomènes complexes conduisant à la formation des dioxines se produisent dans des conditions particulières de combustion potentiellement rencontrées dans tous les secteurs mais plus particulièrement dans le secteur résidentiel et tertiaire, le secteur d'incinération des déchets et des chaînes d'agglomération de minerais en sidérurgie ainsi que dans d'autres procédés particuliers.

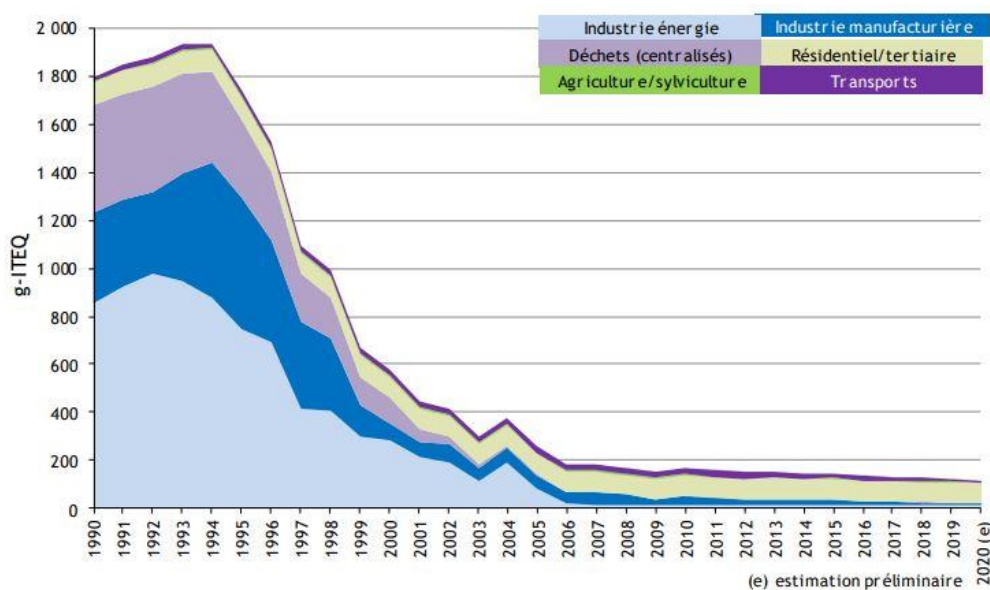


Figure 10 : Les émissions des dioxines par secteur en France métropolitaine (en g ITEQ) entre 1990 et 2020 [18]

Du fait de l'application des normes européennes relatives à l'incinération des déchets, les émissions de dioxines ont fortement diminué depuis les années 1990. Effectivement, les émissions ont été réduites de 93% entre 1990 et 2020, passant respectivement de 1797 à 118 g I-TEQ selon le CITEPA 2021 [18].

Le secteur de la transformation d'énergie, était la plus forte source en 1990 du fait de l'incinération des déchets avec récupération d'énergie. La forte baisse observée entre 1990 et 2020 de la totalité des émissions des dioxines est d'ailleurs le résultat de la très forte baisse des émissions de ces incinérateurs du fait de la mise en place des techniques de réduction pour répondre à la réglementation. Prenant l'exemple des centres d'incinération d'ordures ménagères d'ancienne génération dont les émissions ont été nettement diminuées depuis la loi de Décembre 2002 [46].

De plus, l'industrie manufacturière a réduit ses émissions de 98% grâce au progrès réalisé dans le secteur. La métallurgie des métaux ferreux imprime sa tendance à l'ensemble de ce secteur car il s'agit du sous-secteur le plus contributeur. Une baisse importante observée entre 2015 et 2016 est liée à une forte réduction des émissions dans plusieurs sites d'agglomération de minerais. Aujourd'hui, le secteur du résidentiel/tertiaire est la principale source des émissions de PCDD-F depuis 2006 (68% en 2019) dont une très forte part de ses émissions (55,8 g ITEQ) est induite par le brûlage des câbles. Or, il s'agit d'une activité illicite, donc difficile à quantifier (et donc associée à une forte incertitude) et pour laquelle l'activité est considérée constante sur l'ensemble de la période [18].

1-2-5-2. Facteurs d'émissions

a. Facteurs d'émissions des sources anthropiques

Les émissions des dioxines résultent principalement du secteur résidentiel/tertiaire et d'activités industrielles (Tableau 7), notamment de procédés faisant intervenir de fortes températures tels que l'incinération de déchets (ménagers, industriels ou médicaux), la production de chaleur, les procédés métallurgiques, notamment ceux concernant les métaux ferreux, la réactivation du charbon actif, etc.

Tableau 7 : Les émissions des dioxines en France métropolitaine en 2019 selon CITEPA [18]

Secteurs	Emissions dans l'air en France métropolitaine (g ITEQ sur l'année 2019)
Résidentiel/ tertiaire	84,1
Industrie manufacturière	10,7
Transport routier	12,7
Transformation d'énergie	11,9
Agriculture/ sylviculture	4,1
Traitement centralisé des déchets	0,5
Total	124

Le secteur résidentiel/tertiaire regroupe l'ensemble des émissions liées aux activités domestiques, notamment dans les bâtiments d'habitation (combustion d'appareils de chauffage, feux ouverts, réfrigération et air conditionné, etc.) et dans les bâtiments des entreprises, commerces, institutions et services publics. Ce secteur est la principale source des émissions de dioxines en France métropolitaine ; 84,1 g ITEQ de dioxines émises en 2019. Il convient cependant de nuancer ce résultat car la plupart des émissions sont liées au brûlage « sauvage » des câbles : cela représente 55,8 g ITEQ, soit 66% des émissions du secteur résidentiel et 45% des émissions totales de dioxines.

L'industrie manufacturière est la deuxième source d'émission des dioxines avec une contribution d'environ 9% des émissions totales. Ces émissions sont dues principalement des industries du chlore et de ses dérivés (chlorophénols, chlorobenzène, pesticides chlorés, etc.) aux industries de la pâte à papier associées au blanchiment utilisant du chlore et aux industries du textile lié à l'utilisation de coton traité au pentachlorophénol. Enfin, ces chiffres montrent que le travail réalisé dans les années 1990 et 2000 a permis de diminuer très fortement les émissions des usines d'incinération qui représentent aujourd'hui moins de 1% des émissions.

b. Facteurs d'émissions des sources naturelles (feux de forêt/volcans)

Selon l'inventaire des émissions des polluants CITEPA, les combustions naturelles (tel que les feux de forêts ou l'activité volcanique) constituent aussi des faibles sources d'émissions de polluants et notamment de dioxines. Les éléments disponibles jusqu'à présent n'ont pas été jugés assez probants pour retenir des valeurs permettant de quantifier les émissions en dioxines dans les inventaires [13]. En effet, les valeurs divergent selon les études, mais les taux d'émissions ne sont pas négligeables.

1-2-6. Impact sanitaire des dioxines

La toxicité des dioxines a fait l'objet de plusieurs études. Cette toxicité a été largement démontrée sur de nombreuses espèces animales. Néanmoins chez l'être humain, des études ont été conduites seulement en milieu industriel, notamment suite aux accidents de contamination (telle que la catastrophe de Seveso).

Parmi les effets révélés, une brève exposition à de fortes doses peut provoquer des lésions dermiques, notamment la chloracnée issue de la maladie la chloralose, ainsi qu'un dysfonctionnement de la fonction hépatique. Une longue exposition à concentration moyenne peut provoquer une dégradation du système immunitaire, du système nerveux ainsi que des troubles de la reproduction (perturbation hormonal). Le risque de diabète est majoré chez les sujets les plus exposés, tout comme les maladies

cardio-vasculaires [42].

D'après le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), la TCDD est considérée cancérigène pour tous cancers confondus. Selon la même source, les essais sur l'exposition d'animaux au 2,3,7,8-pentachlorodibenzofurane apportent suffisamment de preuves relatives à la cancérogénicité de cette molécule.

Une forte divergence existe entre l'OMS et l'EPA (Agence américaine de Protection de l'Environnement) sur le niveau de risque à faible dose. L'OMS considère les dioxines comme des cancérogènes non mutagènes présentant une dose seuil en dessous de laquelle l'exposition ne présente pas de danger. L'EPA favorise au contraire une approche sans seuil, c'est-à-dire que toute dose aussi minime soit-elle est porteuse de risque. Pour information, les experts de l'OMS ont établi une Dose Mensuelle Tolérable Provisoire (DMTP) pour laquelle il n'y a pas de risque tout au long de la vie. Cette valeur pour l'Homme est de 70 pg par kg et par mois.

1-2-7. Réglementation

Etant donné l'impact des dioxines comme des Polluants Organiques Persistants, la limitation de leurs rejets a suscité beaucoup d'attention depuis les années 90.

A l'échelle mondiale deux textes internationaux visant à maîtriser, réduire et/ou éliminer ces substances ont été publiés. Le premier est le protocole d'Aarhus signé en juin 1998 dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière à longue distance. Ce protocole a été ratifié par la France en juillet 2003 et est entré en vigueur en octobre 2003. Le deuxième est la convention de Stockholm signée en mai 2001 dans le cadre du programme des Nations Unies pour l'Environnement. Cette convention visant à interdire certains produits polluants, est entrée en vigueur en mai 2004 [42].

Au niveau communautaire, des mesures ont été prises par l'Union Européenne en définissant une stratégie visant à réduire la présence de ces composés dans l'environnement ainsi que dans les denrées alimentaires et les aliments pour les animaux. En outre, la directive européenne 2000/76/CE de décembre 2000 relative à l'incinération des déchets a fixé une valeur limite à l'émission des dioxines de 0,1 ng TE/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ pour les installations où l'on incinère plus de trois tonnes de déchets municipaux solides par heure, à 0,5 ng TE/Nm³ corrigé à 11% pour les installations où l'on incinère plus d'une tonne de déchets d'origine médicale par heure, et à 0,2 ng TE/Nm³ corrigé à 11% pour celles où l'on incinère plus d'une tonne de déchets dangereux par heure [47].

Au niveau national, les textes réglementaires existants au niveau français concernent essentiellement les émissions de dioxines par les installations d'incinération de déchets. Les deux arrêtés de septembre 2000 sont les plus récents ; l'un relatif à l'incinération des déchets dangereux et l'autre à l'incinération des déchets non dangereux. Ces arrêtés ont imposé aux usines et aux installations de mettre en place, à partir de décembre 2005, des mesures à l'émission deux fois par an. La mise en place d'un programme de contrôle et de suivi de l'impact de l'installations dans l'environnement, au minimum pour les dioxines et les métaux lourds, est aussi devenu obligatoire. Cet arrêté a été récemment modifié en 2010 et impose à partir du juillet 2014 des mesures en semi-continu ; un prélèvement en semi-continu sur une

cartouche sur une période d'un mois, suivi d'une analyse en laboratoire) [42].

1-3. Formation des dioxines

1-3-1. Faits expérimentaux

Ces molécules sont retrouvées essentiellement dans les fumées et les cendres piégées par les systèmes de traitement de fumées tels que les cyclones, les filtres à manches, etc. Il a été observé un enrichissement en dioxines dans les fumées lors de leur passage de la sortie de la chambre de combustion à travers les zones de refroidissement de la fin de chambre de combustion et de l'échangeur, en amont des systèmes de traitement de fumées [16,20]. Ce fait est illustré par l'exemple donné dans le Tableau 8 qui présente des résultats sur l'incinérateur de Milan très étudié pendant la période 1990-2000 [48]. Notons également que si des dioxines sont présentes dans le combustible au départ, elles seront détruites au cours du processus de combustion puisqu'elles ne résistent pas à des températures supérieures à 800°C [37].

Tableau 8 : Concentrations des PCDD et des PCDF dans les gaz en différents points des appareils de combustion en ng/Nm³

	Sortie de foyer – Entrée du condenseur	Sortie condenseur	Electrofiltre	Sortie cheminée
Total PCDD	2,85	64,12	227,83	1,75
Total PCDF	9,39	293,93	149,82	5,01

1-3-2. Les mécanismes de formation

Lors de la décomposition (pyrolytique et oxydative) de la biomasse solide, notamment des déchets, un très grand nombre de composés aromatiques volatils est généré. Ces composés fournissent des intermédiaires hautement réactifs qui peuvent polymériser en composés cycliques, notamment en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et en suie. Une combustion incomplète signifie que les réactions d'oxydation n'ont pas été totales. Ainsi, en plus des produits classiques de combustion (CO₂ et H₂O), on trouve de la matière volatile non ou partiellement oxydée. Ce phénomène peut se dérouler à partir du moment où un ou plusieurs des paramètres de la règle 4 T (teneur en O₂, Température, Temps de séjour et Turbulence) n'est pas optimisé. Un combustible non approprié à une installation engendre le même phénomène [16].

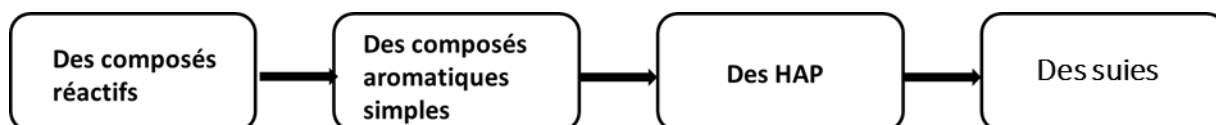


Figure 11 : schéma simplifié de la formation des hydrocarbures aromatiques mono et polycyclique produits d'une combustion incomplète (Zhang 2017) [16]

Remarque : la suie, par définition, est du noir de carbone mêlé d'impuretés que produisent les combustibles carbonés qui ne brûlent pas complètement.

Dans un milieu pauvre en oxygène, les composés réactifs (aliphatiques comme éthène, éthyne...) sont transformés en premier lieu en aromatiques simples : BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzene, Xylène), puis en HAP, pour finalement produire de la suie (Figure 11). En présence de chlore (organique ou inorganique), les HAP et la suie générées peuvent ensuite être convertis, par les voies de précurseur et De Novo, en dioxines avec un rendement relativement faible : une fraction d'environ 1% [16,49,50].

Selon Stanmore, la formation des dioxines peut s'expliquer par 3 voies [51] :

- ❖ Voie homogène à partir de précurseurs gazeux,
- ❖ Voie hétérogène à partir de précurseurs gazeux réagissant à la surface de cendres volantes,
- ❖ Voie hétérogène à partir du carbone imbrûlé contenu dans les cendres volantes et différents gaz inorganiques (O_2 , HCl, ou Cl_2).

La Figure 12 présente un schéma qui synthétise ces différentes voies de formation des dioxines selon Hua X. [52].

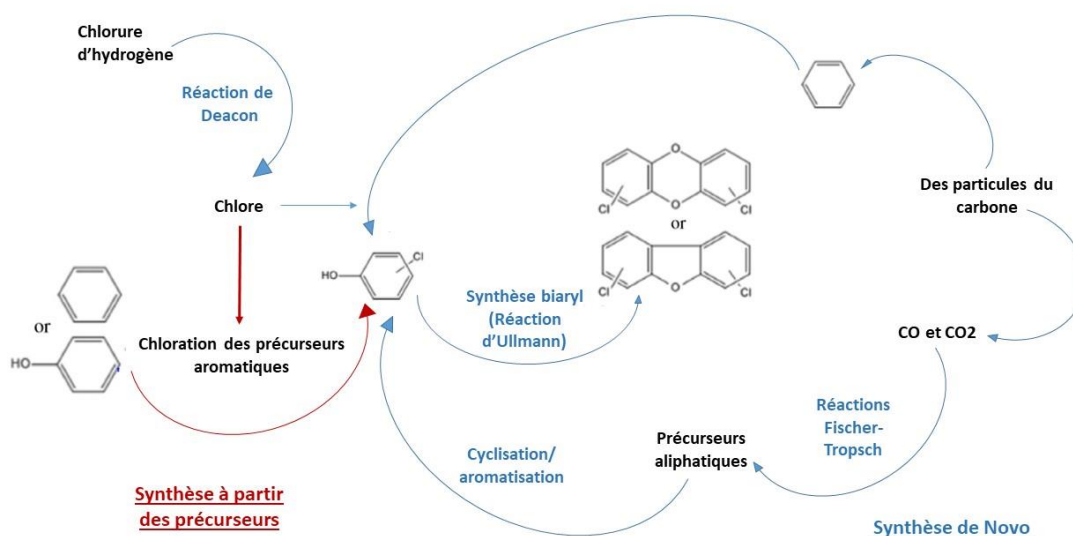


Figure 12 : Schéma présentant les différentes voies de formation des dioxines [52]

1-3-2-1. Mécanisme de formation homogène

Les réactions homogènes se déroulent en phase gazeuse et à haute températures ($400-800^\circ C$) grâce aux composés réactifs appelés « précurseurs ». Les principaux précurseurs pour la formation des dioxines sont les hydrocarbures aromatiques chlorés (chlorobenzènes, chlorophénols et les précurseurs aliphatiques). Ceux-ci vont être convertis en dioxines par oxydation et réduction à haute température. Le schéma réactif est composée de 3 étapes : une condensation du précurseur et d'un composé radical (hautement réactif), une cyclisation, puis une chloration/déchloration [45].

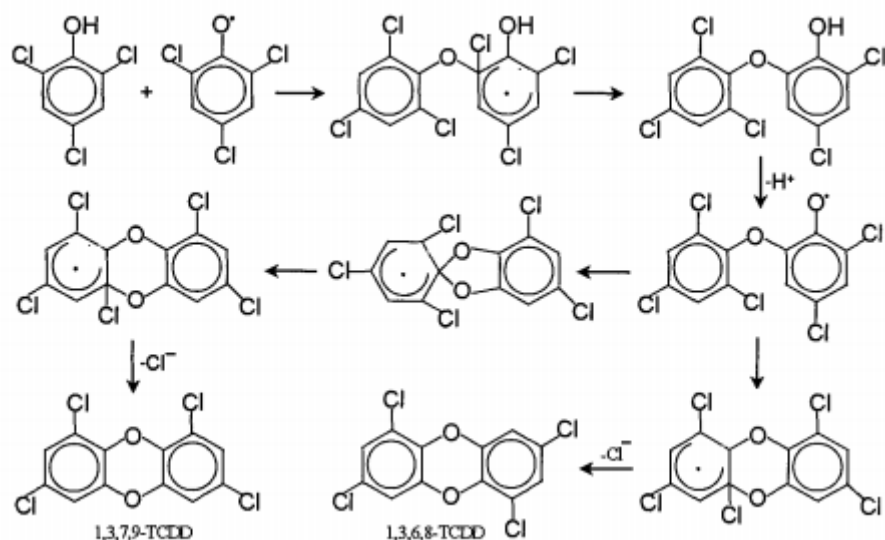
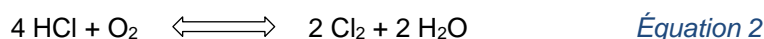


Figure 13 : Schéma réactif de formation de la 1,3,7,9-TCDD ou la 1,3,6,8-TCDD à partir du précurseur 2,4,6-trichlorophénol (Briois 2002[53])

Si le précurseur est le chlorobenzène, l'oxydation et la pyrolyse produira plus de congénères de PCDF que de congénères de PCDD. Si c'est un chlorophénol, il produira préférentiellement des PCDD. La notion de précurseur telle que présentée est très restrictive. Certains auteurs ont montré qu'il est possible d'obtenir des émissions de dioxines à partir de molécules non aromatiques, non chlorées et ne contenant pas d'oxygène comme des alcènes [54,55]. Pour arriver aux produits finaux totalement fonctionnalisés, l'oxygène présent dans le comburant agit comme agent d'oxydation et permet l'introduction d'atome d'oxygène dans les molécules. Les atomes de chlore sont introduits par l'intermédiaire du dichlore (agent de chloration) via l'équilibre de Deacon (équation 2) qui peut être déplacé dans le sens de la formation de Cl₂ à partir du chlorure d'hydrogène présent dans les fumées.



1-3-2-2. Mécanismes de formation hétérogène

Les réactions hétérogènes se déroulent dans la partie avale de la chambre de combustion, à partir du refroidissement des gaz et jusqu'à l'épuration des fumées pour un domaine de température compris entre 200 et 400°C. Ce mécanisme hétérogène implique principalement deux voies : la synthèse De Novo et le couplage précurseur. A la surface des cendres, les deux mécanismes hétérogènes nécessitent un catalyseur pour permettre d'une part que les réactions d'Ullmann puissent avoir lieu à partir des précurseurs et d'autre part, l'oxydation de la macromolécule de carbone dans la synthèse « de novo ». Il a été montré que le cuivre est l'un des éléments métalliques le plus efficace comme catalyseur [26,45,56,57].

a. Précurseur hétérogène

La formation des dioxines à partir des précurseurs peut se faire à la surface de support solide que sont les cendres volantes par les réactions d'Ullmann. Les réactions d'Ullmann I correspondent à la formation

d'intermédiaires bicycliques à partir de radicaux mono-aromatiques par condensation. Lors de la formation des dioxines à partir des précurseurs, les métaux de transition comme le cuivre jouent un rôle important dans la condensation et la chloration des noyaux aromatiques comme l'explique les réactions d'Ullmann I (Figure 14) :

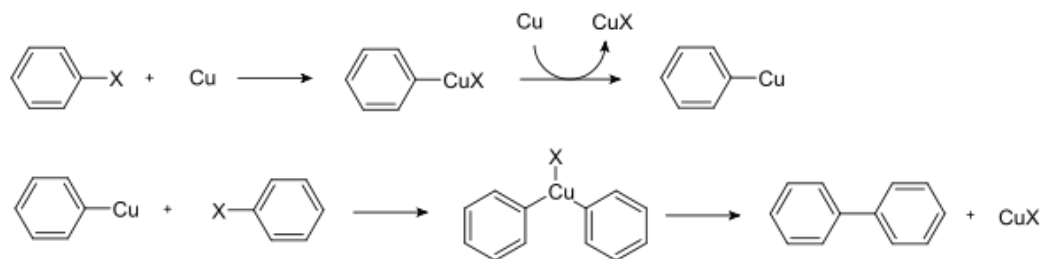


Figure 14 : Réaction de couplage d'Ullmann I (Pekarek et al. 2001 [58])

La seconde phase des réactions d'Ullmann II est une cyclisation intramoléculaire des intermédiaires cycliques par la perte de petites molécules (H_2 , H_2O , HCl , Cl_2) pour donner les molécules de dioxines (Figure 15).

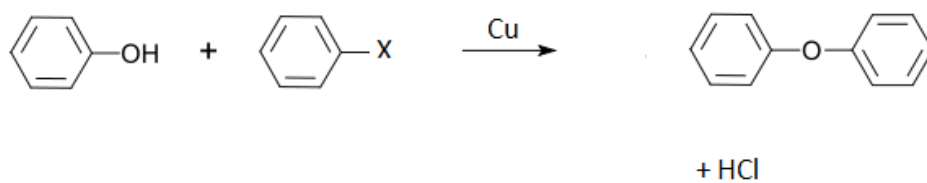


Figure 15 : Réaction de condensation d'Ullmann II (Pekarek et al. 2001 [58])

b. Synthèse De Novo

Le terme latin « *de novo* » signifie la formation d'une molécule complexe à partir de molécules ou de matières simples. Il s'agit ici de la synthèse de molécules hautement fonctionnalisées comme les dioxines à partir d'une source native (présentes initialement) de carbone minérale non extractible par les solvants organiques. On parle alors de source de carbone comme le charbon actif, le carbone résiduel des cendres, le carbone suie. Le carbone résiduel est l'ensemble de toutes les formes de carbone (minérale et organique) restant dans un échantillon. Cette source de carbone est appelée la matrice de carbone. Pour arriver à la fonctionnalisation terminale, il faut bien sur une source de chlore et une source d'oxygène, ce mécanisme nécessitant aussi l'action d'un catalyseur.

Dans le cas de « la synthèse De Novo », la matrice de carbone subit des réactions d'oxydation et de chloration simultanées à 200-400°C en présence d'oxygène pour décomposer et transformer la matrice en émettant des dioxines. Les POP comme les PCB, PCP et dioxines sont les produits minoritaires à moins de 1% de rendement résultant du processus de combustion incomplète, les produits majoritaires étant les oxydes de carbone CO et CO_2 .

Les trois étapes suivantes peuvent décrire ce mécanisme [59] :

1/ Formation d'un complexe de cuivre de type $CuCl_2$, $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_3]^-$;

2/ Transfert de l'ion Chlorure Cl⁻ sur la matrice carbonée ;

3/ Coupure oxydante pour former les dioxines.

Nature du carbone

La formation des dioxines via la synthèse De Novo utilise comme précurseur le carbone résiduel non organique des cendres [59]. Plusieurs études ont étudié l'influence de la nature du carbone sur la formation des dioxines via le mécanisme « synthèse De Novo ». Il a été conclu que la nature du carbone est un paramètre fondamental pouvant influencer le rendement total en dioxines, le rapport PCDD/PCDF et sur la distribution des congénères. La formation a lieu sur une matrice carbonée prégraphitique. Elle s'apparente en organisation à du graphite mais possède des impuretés de surface qui sont le siège de la formation de ces molécules. Plus le degré de graphitisation (rapport aromatique/ aliphatique) du carbone est élevé, plus la réactivité de celui-ci diminue [60]. Les études portées sur la « synthèse De Novo » ont démontré que les cendres volantes sont les plus réactives, suivi par le carbone activé et le carbone amorphe (le moins réactif) [61]. Le graphite est quant à lui totalement inactif par son absence totale de défauts de structure.

La source d'oxygène

L'oxygène gazeux est indispensable à la formation des dioxines via la synthèse de Novo en oxydant le carbone imbrulé présent dans les cendres volantes [61]. Plusieurs études ont porté sur l'effet de la concentration en oxygène sur la formation des dioxines par la synthèse de Novo [62–64].

Addink et al. ont montré que lorsque la concentration en oxygène augmente la formation des dioxines via la synthèse de Novo augmente [64]. L'oxygène, sous sa forme moléculaire, participe alors à la formation des dioxines avec le processus d'oxydation. En outre, la participation peut s'effectuer avec de l'oxygène adsorbé à la surface des cendres et l'oxygène contenu dans des fonctions OH et COOH présentes dans la macromolécule de carbone [59].

La présence d'un catalyseur

Lors de la formation des dioxines selon les mécanismes hétérogènes, soit via la synthèse De Novo ou à partir des précurseurs, le cuivre joue un rôle important en tant que catalyseur [16]. Plusieurs études ont montré que le cuivre est le catalyseur le plus puissant : en le comparant au fer par exemple, il apparaît comme étant 20 fois plus efficace [16,65]. D'autres travaux ont étudié l'effet catalytique des oxydes métalliques autres que ceux de cuivre. Ils ont montré que la formation des dioxines peut être favorisée avec d'autres oxydes, par exemple, le TiO₂ présent dans le bois des meubles provenant des peintures ou des revêtements, même si l'effet catalytique le plus puissant observé concerne le CuO [66,67].

La chloration de la matrice carbonée est assurée particulièrement par les chlorures de cuivre (I) CuCl et (II) CuCl₂ selon les deux combinaisons suivantes :



Ou



La source de chlore

La source de chlore dans ce mécanisme est minérale. Elle provient des sels inorganiques comme le KCl, CuCl et ou encore CuCl₂ [59].

Le transfert d'un ion du chlore a été mis en évidence par Stieglitz [68] via le mécanisme suivant :

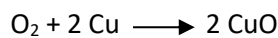


MC : macromolécule de carbone.

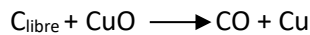
La libération du chlore, décrit par les réactions 3 et 6 ci-dessus contribue aussi à la chloration de diverses espèces. La décomposition directe des chlorures métalliques alcalins ou non, constitue aussi une source reconnue de chlore, tout comme les produits organochlorés en général.

Huang et Buekens (2000) ont présenté un mécanisme de la synthèse De Novo en proposant les étapes suivantes [61,62] :

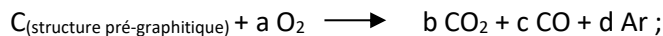
Chimisorption de l'oxygène gazeux sur les sites métalliques :



Transfert de l'oxygène vers un site libre et gazéification du carbone :



Décomposition de la structure du carbone par gazéification et libération des composés aromatiques :



Ar : chlorobenzènes, chlorophénols, chlorobiphényles.

Ces composés aromatiques peuvent alors réagir et former des dioxines (PCDD/F). Parallèlement, la formation directe de dioxines peut également se produire :



Par conséquent, une intervention concurrentielle aura lieu entre les réactions d'halogénéation et de déhalogénéation sur la structure du carbone, celle des composés aromatiques et des dioxines.

Ce mécanisme de formation est prédominant dans la section de refroidissement des gaz de combustion des incinérateurs industriels. En effet, il a été observé un effet d'enrichissement sur les cendres volantes au cours du refroidissement des fumées en aval de la combustion. Ce sont sur les cendres dites « collectées » par les systèmes d'épuration présents dans les installations qu'il est retrouvé les quantités maximales de dioxines [20,61]. Les cendres volantes non collectées et qui traversent l'installation restent chargées en dioxines mais en quantité moindre par rapport à celles qui sont piégées. Ce phénomène est lié au facteur temps. En effet, les cendres volantes non piégées ne restent que peu de temps dans l'installation (quelques secondes) car elles sont entraînées par les gaz à fort débit. Les

réactions hétérogènes ont peu de temps pour avoir lieu. Contrairement aux cendres collectées qui restent dans les filtres à manches ou filtres électrostatiques pendant plusieurs minutes voire une demi-heure à une heure, le temps qu'elles soient évacuées dans des sacs big-bag lors de la vidange des filtres.

La Figure 16 suivante tente de résumer l'ensemble des voies de synthèse de ces molécules.

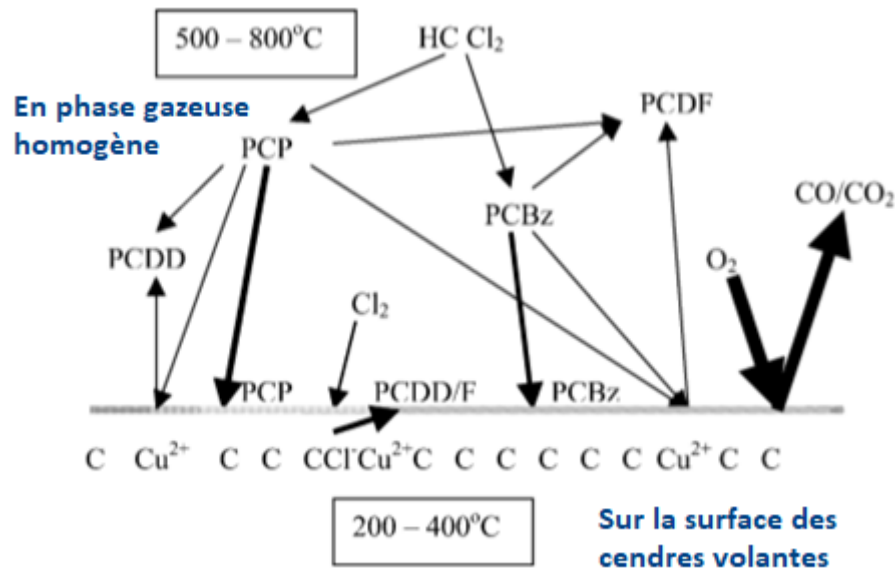


Figure 16 : Résumé des voies de synthèse des dioxines d'après Stanmore 2004 [51]

En résumé, à l'heure actuelle il est évident que les dioxines peuvent être formées dans des conditions appropriées de combustion quand du carbone, de l'hydrogène, du chlore, de l'oxygène et un catalyseur ou un précurseur sont présents. La formation peut se dérouler de 2 manières soit en phase vapeur c'est-à-dire via une réaction homogène (la partie supérieure de la Figure 16 dont les flèches ne passent pas par la surface solide) à des températures comprises entre 500 et 800°C, soit sur des surfaces solides telles que la suie ou les particules de cendres c'est-à-dire via une réaction hétérogène (présentée par les flèches en interaction avec la surface solide de la Figure 16) à des températures comprises entre 200 et 400°C. Pour les deux types, le temps de séjour habituel est de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes [51].

Les quantités de dioxines formées par les voies homogènes à haute température sont beaucoup plus faibles que celles provenant des réactions hétérogènes à basse température [51,69], qui sont ensuite subdivisées en deux mécanismes ; « synthèse De Novo » et « voies de précurseurs ».

Dans un processus de combustion, la formation des dioxines va donc dépendre de différentes conditions opératoires tels que la nature du réactif (le précurseur ou les particules de carbone), le type de surface (cendres volantes), la présence d'un catalyseur (CuCl₂, CuO...), le temps de séjour des gaz et le type d'atmosphère (air, N₂...).

1-4. Dioxines et biomasse énergie

Dans les trois paragraphes suivants, on va présenter des données bibliographiques sur les émissions issues des combustions de plusieurs types de biomasses. Ces combustions ont été effectuées dans divers appareils. Les émissions dans les tableaux donnés dans ces paragraphes sont classées par type d'appareil : domestiques d'une puissance inférieure à 50 kW, chaudière automatique avec une puissance supérieure à 50 kW et les centrales thermiques avec une puissance supérieure à 2MW.

1-4-1. Les émissions provenant de la combustion du bois naturel

Plusieurs études ont porté sur les émissions des dioxines liées à la combustion de « biomasse vierge », plus particulièrement par le bois naturel. Le Tableau 9 ci-dessous présente les émissions de monoxyde de carbone et de dioxines dans les fumées provenant de la combustion de plusieurs types de combustibles (hêtre, chêne, bouleau...) et du MDF (panneau de fibres de densité moyenne) dans différents appareils. Considéré comme le meilleur polluant pour tracer la qualité de la combustion, les émissions de CO sont présentées avec celles de dioxines afin de rechercher un éventuel lien entre la qualité de combustion et les émissions des dioxines. La combustion de bois naturel et de panneaux agglomérés non revêtus n'entraîne que de faibles émissions de dioxines. Cela est sans doute lié au fait que ces combustibles sont tous très pauvres en chlore et en cuivre [16]. Il apparaît clairement que le bois sain ne pose ainsi pas de problèmes particuliers [16,17].

Tableau 9 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant des combustions de bois naturel et du bois type MDF dans différents appareils

Catégorie de l'appareil	L'appareil	Puissance	Conditions de combustion et système de traitement de fumées	Combustible	Humidité sur brut	Emissions		Réf
						Taux CO (mg/Nm ³) à 11% d'O ₂	Dioxines (ng I-TEQ/Nm ³) à 11% d'O ₂	
Domestique (P < 50 kW)	Foyer ouvert	6 kW	Aucun	Bûches de hêtre naturel	12-16%	7400	0,08	[17]
	Foyer fermé	6 kW	Aucun	Bûches de hêtre naturel		4700	0,13	
	Chaudière à bûches	35 kW	Cyclone/ conditions favorables	Bûches de hêtre naturel		1000	0,024	
			Cyclone/ conditions défavorable	Bûches de hêtre naturel	12800	0,043		
	Poêle	5 kW	Aucun. Conditions de combustion normales	Bûches de bouleau, sec à l'air	N.M	N.M	0,7273	[34]
			Aucun. Air de combustion réduit			N.M	0,091	
	Chaudière	19 kW	Aucun. 100% de charge	Granulés de bois	N.M	N.M	0,0636	
			Aucun. 26% de charge			N.M	0,0273	
	Chaudière à bûches	35 kW	Facteur d'air = 1,7	Bûches de hêtre	N.M	1000	0,024	[4]
	Chaudière à bûches	35 kW	Facteur d'air = 1,4	Bûches de hêtre	N.M	12800	0,043	[17]
			Facteur d'air = 8,2		N.M	N.M	0,08	
	Chaudière automatique	35 kW	Facteur d'air = 2	Plaquettes de pin	N.M	150	0,015	[70]
			Facteur d'air = 2,2		N.M	190	0,016	
Poêle à bois	40,2 ¹ kWh		Bûches de chêne	16,2%	N.M	0,0021 ^a	[71]	
Insert	17,3 ¹ kWh		Bûches de chêne	16,2%	N.M	0,0009 ^a		
Insert	20,55 ¹ kWh		Bûches de pin	8,7%		0,0025 ^a		
Chaudière automatique (P entre 50-300 kW)	Chaudière	110 kW	N.M Facteur d'air = 2,3	Plaquettes forestières	40-60%	1700	0,267	[17]
	Chaudière à grilles	150 kW	Cyclone Facteur d'air = 3,6			420	0,082 ^b	
			Cyclone Facteur d'air = 1,2			4100	0,217 ^b	
	Chaudière à	150 kW	Filtre céramique	Plaquettes	N.M	60	0,095	

	grilles				de panneaux de particules		3000	0,024	
	Chaudière	150 kW	Filtre en céramique et SCR		Plaquettes forestières	N.M		0,052	[9]
					Bois non contaminé ^c	N.M		0,189	
	Chaudière	150 kW	Filtre céramique	3,6	Plaquettes forestières	N.M	420	0,083 ^b	[34]
				1,2		N.M	4100	0,217 ^b	
				2,9	Panneaux de particules (sans chlore) en plaquettes	N.M	80	0,095	
				1,2		N.M	3800	0,03	
Chaudière à grilles mobiles	450 kW	Facteur d'air : 2		Plaquettes	N.M	70	0,88 ^{**}	[9]	
Centrales thermiques (P > 2MW)	Chaudière à grilles mobiles	2000			Plaquettes d'écorce	N.M	N.M	0,019	[34]
	Brûleur à poudre de bois	9600	Facteur d'air : 1,8		Plaquettes de pin	N.M	49	0,004	[34]
						N.M	37	0,006	
	Chaudière	13800	Multi-cyclone. Un bon contrôle du débit d'air a été maintenu pour avoir une combustion stable et complète : faible teneur en CO.		Plaquettes de pin	N.M	N.M	78,3 ²	[72]
					MDF	N.M	N.M	54,7 ²	
MDF					N.M	N.M	71,9 ²		
Chaudière à grilles mobiles	16000			Plaquettes d'écorce	N.M	N.M	0,006	[34]	

N.M : Non mentionné ;

^(a) ng I-TEQ/m³ ;

^(b) prélèvement avant le filtre céramique ;

^(c) Plaquettes forestières, bois en bûches ou les panneaux de particules sans chlore et sans métaux lourds ;

^(*) Taux CO en mg/m³ ;

^(**) La chaudière a été auparavant exploitée pour brûler des déchets de bois urbains ;

⁽¹⁾ La moyenne des puissances des 3 essais ;

⁽²⁾ Les valeurs des facteurs d'émissions sont données en pg/Nm³.

- Les installations domestiques (combustions de bois naturel et du bois type MDF) (< 50 kW)

Schatowitz et al. ont mesuré les émissions de dioxines dans les fumées de divers poêles à bois résidentiels en Suisse. L'étude comprenait deux types d'appareils : les poêles domestiques (foyer ouvert et foyer fermé) de 6 kW et une chaudière à bois bûches de 35 kW. Les émissions provenant de diverses combustions des bûches d'hêtre ont été mesurées. Les émissions des dioxines dans les fumées ont

été assez faibles ; la valeur maximale est de l'ordre de 0,13 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ mesurée dans le cas du foyer fermé non équipé d'un système de traitement de fumées. Les quantités des dioxines issues de la combustion du même combustible dans une chaudière équipée d'un cyclone ont été beaucoup plus faibles et n'ont pas dépassés une valeur de 0,043 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ [17].

Lavric et al. ont reporté les valeurs d'émissions de dioxines issues d'un poêle de 5 kW lors de la combustion du bois de chauffage séché à l'air. Ces émissions ont été plus faibles en opérant sous air en conditions réduites de combustion (0,091 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂) qu'en conditions normales de combustion (0,7273 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂). Dans la même étude, une chaudière à granulés de 19 kW a émis moins de dioxines que le poêle de 5 kW. Lors de l'essai dans une chaudière à 100% de charge, le facteur d'émission des dioxines est 3 fois plus élevé que lors de l'essai à 26% de charge dans la même chaudière [34].

Plusieurs expériences sur du bois de hêtre ont été réalisées dans une chaudière d'une même puissance (35 kW) en faisant varier le facteur d'air [17,34]. Des valeurs de l'ordre de 0,024 et de 0,043 ng I-TE/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ ont été mesurées en combustion avec des facteurs d'air de 1,7 et 1,4, respectivement. La valeur la plus élevée d'émissions de dioxines (0,08 ng I-TE/Nm³ corrigé à 11% d'O₂) a été obtenue avec le plus grand facteur d'air choisi (8,2). Ceci peut être dû à l'augmentation de la teneur d'oxygène dans la chaudière au cours de la combustion qui peut favoriser la formation de dioxines et/ou provoquer un refroidissement global.

La même tendance a été observée suite aux expériences similaires menées par Strecker et Marutzky dans une chaudière de même puissance mais avec des plaquettes de pin et des facteurs d'air de l'ordre de 2. Cependant, elles ont donné des émissions plus faibles [70].

D'autres essais de combustion ont été menés dans un poêle de 40 kW de puissance et un insert (à 17 et 20 kW de puissance). Les valeurs des émissions ont été faibles ; entre 0,0009 et 0,0025 ng I-TEQ/m³ [71].

- Les installations industrielles (combustions de bois naturel et du bois type MDF)

Plusieurs études ont reporté les résultats des combustions de bois dans des chaudières automatiques industrielles.

Schatowitz et al. ont étudié les émissions issues des combustions de plaquettes forestières. Les émissions des dioxines lors de la combustion dans une chaudière de 150 kW (équipée d'un cyclone et un filtre céramique en by-pass) ont été plus faibles que celles mesurées dans une chaudière de 110 kW (sans système de traitement de fumées). La combustion des plaquettes de panneaux de particules a été également menée dans une chaudière de 150 kW équipée d'un cyclone et un filtre céramique. Dans ce cas, les émissions ont été beaucoup plus faibles [17].

Nussbaumer et al. ont effectués plusieurs expériences de combustions en chaudière automatique de 150 kW. Lors des combustions du bois propre (plaquettes forestières, panneaux de particules non contaminé ...), les niveaux des émissions sont faibles. Dans la plupart de ces cas, les émissions sont inférieures à 0,1 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ [9,34]. On trouve des valeurs plus élevées lorsque la

combustion des plaquettes du bois sain dans une chaudière de 450 kW a été précédée auparavant par une combustion des déchets de bois urbains ; une valeur de 0,88 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ est mesurée [9].

- Les centrales thermiques (combustions de bois naturel et du bois type MDF)

Toutes les valeurs d'émissions des dioxines obtenues lors des combustions d'écorces en plaquettes et des plaquettes de pin dans des chaudières de haute puissance (>2MW) ont été assez faibles [34] puisqu'à grande échelle, la réglementation impose l'installation des technologies de dépoussiérage, ce qui entraîne une baisse significative des émissions de dioxines.

En brûlant du bois sain, les niveaux des émissions de dioxines sont faibles et ils n'en résultent pas de tendances claires car les émissions sont très dépendantes des conditions propres dans laquelle a lieu la combustion mais aussi de la technologie de la chambre de combustion et de la nature et la forme du combustible. Il faut également noter que les émissions seront plus faibles dans les installations industrielles et réseaux de chaleur de forte puissance du fait de la présence réglementaire de traitements de fumées (cyclones, filtres à manches, etc.) qui assurent le dépoussiérage et donc limitent les émissions de ces molécules dans l'air ambiant. Les émissions des dioxines n'ont pas montré une corrélation claire avec les émissions de CO.

1-4-2. Les émissions provenant de la combustion des déchets de bois

L'utilisation de déchets de bois pour des fins énergétiques a fortement augmenté au cours de la dernière décennie. Cependant, les niveaux plus ou moins élevés de métaux alcalins et de chlore, provenant des additifs, dans ces déchets par rapport au bois naturel peuvent entraîner une formation accrue et des concentrations plus élevées de polluants organiques, notamment de dioxines [73]. Deux tableaux sont présentés dans cette partie récapitulant les émissions de la combustion des déchets de bois. Le Tableau 10 illustre les émissions dans les fumées des combustions de déchets de bois (d'ameublement, démolition...) de plusieurs études. Les émissions issues de la combustion d'autres types de déchets de bois mélangés avec des contaminants sont données dans le Tableau 11.

Tableau 10 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la combustion de déchets de bois dans différents appareils

Catégorie de l'appareil	Type d'appareil	Puissance (kW) (ou capacité en kg/h)	Conditions de combustion et système de traitement de fumées		Combustible	Humidité sur brut	Taux de CO (mg/m ³) à 11% d'O ₂	Dioxines (ng I-TE/Nm ³) à 11% d'O ₂	Réf
Domestique (P < 50 kW)	Poêle	5 kW	Aucun. Conditions de combustion normales		Bouleau, bois d'ameublement séché au four	N.M	N.M	0,2728	[34]
			Aucun. Air de combustion réduit				N.M	0,091	
Chaudière automatique (P > 50 kW)	Four rotatif	45 kg/h	Filtre à manches et charbon actif	à 700°C	Déchet de bois de démolition	N.M	N.M	10	[74]
				à 900°C			N.M	0,133	
	Chaudière	150		Déchets de bois de démolition (en plaquettes)	10-25%	250	14,2	[17]	
	Chaudière	410	Cyclone	Déchet de bois de démolition (en plaquettes)	10-25%	345	14,42	[17]	
	Chaudière	850	Cyclone et filtre à manches			70	3,375		
	Chaudière	1800	Cyclone et ESP			510	11,9625		
Centrales thermiques (P > 2MW)	Chaudière	6300	N.M		Résidus de panneaux	N.M	N.M	0,00273	[34]

N.M : Non mentionné.

- Les installations domestiques (combustions de déchets de bois) (< 50 kW)

Les valeurs d'émissions provenant de la combustion du bois (bouleau) d'ameublement séché au four sont faibles (0,091 ng TE/Nm³) lorsque l'expérience est menée avec un facteur d'air réduit dans un poêle de 5 kW [34]. En revanche, dans des conditions « normales » de combustion (avec des facteurs d'air), la même expérience a donné un facteur d'émission 3 fois plus important (0,2728 ng TE/Nm³). Ceci peut être expliqué par les facteurs d'air qui engendrent une baisse de la température de combustion, ce qui entraîne une combustion incomplète.

- Les chaudières automatiques (combustions de déchets de bois) (P > 50 kW)

Schatowitz et al. ont reporté les résultats des émissions de la combustion des déchets de bois de démolition dans une chaudière automatique de 150 kW. Un facteur d'émission assez élevé a été mesuré : 14.2 ng TE/Nm³ [17].

Yoneda et al. (2002) ont testé la combustion de déchets de bois de démolition dans un four rotatif avec deux températures différentes (700 et 900°C). Les émissions de dioxines provenant de la combustion à 900°C ont été beaucoup plus faibles (0,133 ng TE/Nm³) que celles de l'expérience à 700°C (10 ng TE/Nm³). Les auteurs ont expliqué ces écarts par les différentes températures adoptées lors des combustions [74]. Au-delà de 800°C, ces molécules sont détruites [37].

La combustion des plaquettes de déchets de bois a été testée dans des chaudières à différentes puissances (410, 850 et 1800 kW). Le traitement des fumées a été assuré avec un cyclone dans la chaudière de 450 kW, un cyclone et un filtre à manches dans la chaudière de 850 kW et un cyclone et un filtre électrostatique (ESP) dans celle de 1800 kW. Le facteur d'émissions le plus faible (3,375 ng TE/Nm³) est obtenu lorsque la combustion est menée dans une chaudière de 850 kW équipée d'un cyclone et d'un filtre à manches [17]. Cependant, les facteurs mesurés dans les cas de combustion dans la chaudière de 450 kW et 1800 kW ont été beaucoup plus élevés ; 14,42 et 11,96 ng TE/Nm³ respectivement. Ceci peut être expliqué par l'efficacité de filtres à manches à réduire les émissions des dioxines dans les fumées en réduisant la proportion de particules fines émises ce qui entraîne l'élimination d'une grande partie des polluants.

- Les centrales thermiques (combustions de déchets de bois) (P > 2 MW)

Dans une autre étude, la combustion des résidus de panneaux a été testée dans une chaudière de 6300 kW. Le facteur d'émission mesuré a été assez faible (0,00273 ng TE/Nm³) [34].

Tableau 11 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la combustion de plusieurs types de déchets de bois contaminés dans différents appareils

Catégorie de l'appareil	Type d'appareil	Puissance (kW) (ou capacité en kg/h)	Conditions de combustion et système de traitement de fumées	Combustible	Humidité sur brut	Taux de CO (mg/Nm ³) à 11% d'O ₂	Dioxines (ng I-TE/Nm ³) à 11% d'O ₂	Réf
Domestique (P < 50 kW)	Poêle	<i>N.M</i>	Aucun	Bois peint	<i>N.M</i>	<i>N.M</i>	0,6225-1,19	[34]
	Lit fluidisé	35 kW	Pas de systèmes de filtration pour le dépoussiérage	Résidus de bois (épiciéa et pin) + CFB ^a (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	69	0,075	[35]
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + Bore (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	35	0,04	
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + LOS ^b (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	155	0,020	
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + Cu-HDO ^c (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	99	0,022	
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + créosote ^d (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	62	0,028	
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + CCB ^f (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	24	0,033	
				Résidus de bois (épiciéa et pin) + KFH ^g (ratio 1:4)	<i>N.M</i>	301	0,033	

Chaudière automatique (P > 50 kW)	Incinérateur à 3 cellules	50 kg/h	Laveur humide, adsorbeur à charbon actif et filtre à particules (HEPA)	Ecorce de tremble (à 0,007% de chlore)	48%	14	0,02	[75]	
				Ecorce de tremble contaminé avec du Chlore (à 0,76% de chlore)	54%	28	3,2		
	Gazéifieur (avec pré-séchage)	50 kW			Résidus de bois (épiciéa et pin) + Bore (ratio 1:4)	N.M	43	0,485	[35]
					Résidus de bois (épiciéa et pin) + LOS ^b (ratio 1:4)	N.M	126	0,698	
					Résidus de bois (épiciéa et pin) + Cu-HDO ^c (ratio 1:4)	N.M	37	0,592	
					Résidus de bois (épiciéa et pin) + créosote ^d (ratio 1:4)	N.M	55	0,088	
					Résidus de bois (épiciéa et pin) + CCB ^f (ratio 1:4)	N.M	55	1,451	
	Chaudière	150		Filtre en céramique, catalyseur (SCR) Facteur d'air= 2,6 Même système. Facteur d'air =	Déchets de bois urbains	+/- 22%	455	2,83	[9]
							729	0,74	

			4,1 Même système. Facteur d'air= 3,5			105	8,18	
			Même système. Facteur d'air= 1,9			58	2,51	
			Filtre céramique/SNCR Facteur d'air= 1,5			52	0,03	
	Chaudière à grilles mobiles	450	Cyclone Facteur d'air = 2,1			345	18,0	[9]
	Chaudière à grilles mobiles	450	SNCR /cyclone Facteur d'air = 2,4 (Sans DENOX)			30	1,87	
			SNCR/cyclone Facteur d'air = 2,6 (Avec DENOX)			50	1,57	
	Chaudière à grilles mobiles	850	Cyclone/ filtre à manches (Ca) Facteur d'air = 2			70	2,70	[9]
			Cyclone/ filtre à manches (Ca/C) Facteur d'air = 2,3			73	2,04	
	Chaudière à grilles mobiles	1800	Cyclone/ESP Facteur d'air = 2			510	9,57	[9]
	Centrales thermiques (P> 2MW)	Lit fluidisé	ESP	Plaquettes de bois/RDF [®] (85% : 15%) (0,12 % de chlore)	41,8	1379	< 0,1	[8]
Plaquettes de bois/RDF [®] (70% : 30%)				42,0	1192			

				(0,19 % de chlore)				
				Plaquettes de bois/RDF ^g (55% : 45%) (0,33 % de chlore)	41,6	1615		
	Lit fluidisé	12000	N.M	Déchets de bois urbains	+/- 22%	N.M	0,10	[9]
	Lit fluidisé circulant	17500	Cyclone/ESP Facteur d'air = 1,8	Déchets de bois urbains	+/- 22%	2	0,71	[9]
						2	0,73	[9]

^(a) CFB : en anglais ; chromium-fluorine-boron, chrome-fluor-bore ;

^(b) LOS : en anglais ; insecticides in light organic solvents, des insecticides dissous dans des solvants organiques légers ;

^(c) Cu-HDO : en anglais ; bis-(n-cyclohexyldiazoniumdioxy)-copper ;

^(d) creosote : en anglais ; (mélange d'anthracène, phénanthrène, fluoranthène et pyrène) ;

^(f) CCB : en anglais ; chromium-copper-boron ; chrome-cuivre-bore ;

^(e) KHF : en anglais ; potassium-hydrogen-fluoride ; potassium-hydrogène-fluor ;

^(g) RDF : en anglais ; RDF (Refuse Derived Fuels) ; sont des déchets solides non dangereux préparés pour la récupération d'énergie, soit de déchets municipaux, déchets commerciaux et industriels ou déchets de construction et de démolition. Le code de l'environnement français définit le « combustible solide de récupération » (CSR) comme un RDF qui doit répondre à certaines exigences ;

Ca : en anglais calciumhydroxide ; hydroxyde de calcium ;

Ca/C : en anglais calciumhydroxide/activated linite carbon ; hydroxyde de calcium et charbon actif.

- Les installations domestiques (combustions de déchets de bois contaminés) ($P < 50 \text{ kW}$)

Les émissions provenant des combustions du bois peint dans un poêle ont été comprises entre 0,6225 et 1,19 ng I-TE/Nm³ [34]. La combustion des résidus de bois contaminés (d'épicéa et du pin) a été testée par T. Salthammer et H. Klipp dans un four de 35 kW. Le four n'était pas équipé de système de traitement de fumées. Les résidus du bois ont été mélangés avec plusieurs types d'additifs : créosote, CCB (chrome-cuivre-bore), CFB (chrome-fluor-bore), KHF (potassium-hydrogène-fluor), LOS (insecticides dissous dans des solvants organiques légers), Cu-HDO (bis-n-cyclohexyldiazoniumdioxycopper). Ces additifs sont généralement utilisés comme agents de préservation du bois. Dans les expériences réalisées en combustion, le facteur d'émission le plus élevé (0,075 ng I-TE/Nm³) a été obtenu avec le mélange résidu/CFB [35]. Les autres mélanges de combustibles ont donné aussi des faibles facteurs d'émission.

- Les chaudières automatiques (combustions de déchets de bois contaminés) ($> 50 \text{ kW}$)

Dans la même étude citée dans le paragraphe précédent, T. Salthammer et H. Klipp ont étudié le comportement des résidus de bois contaminé dans un gazéifieur de 50 kW. Contrairement aux résultats des combustions, en gazéification les émissions des dioxines inférieures à 0,1 ng I-TE/Nm³ n'ont pu être mesurées qu'avec le mélange résidus du bois avec de la créosote (0,088 ng I-TE/Nm³). Tous les autres mélanges ont donné des émissions assez importantes, notamment le mélange résidu/CCB (1,451 ng I-TE/Nm³). La combustion du même mélange a donné un facteur d'émissions de 0,033 ng I-TE/Nm³ dans un lit fluidisé [35]. Ces résultats peuvent être expliqués par le système d'alimentation en combustible qui a été non optimisé. Après l'alimentation en combustible, la concentration en oxygène a chuté et la température dans la chambre de combustion a également diminué de manière significative. Dans de telles conditions, des zones à basse température sont produites, qui semblent favoriser fortement la formation de dioxines et de furanes, probablement sous l'influence catalytique du Cr et du Cu [35].

Pandompitam et al. ont testé la combustion d'écorces de tremble avec différents teneurs en chlore (0,007% et 0,76%) dans un même four. Le combustible ayant la plus forte teneur a donné un facteur d'émissions beaucoup plus important : 3,2 ng I-TE/Nm³ par rapport à 0,02 ng I-TE/Nm³ obtenu avec le combustible à 0,007% de Cl [75] .

Selon les normes européennes, les déchets de bois tels que le bois imprégné sous pression, le bois traité avec des produits de préservation ou le bois avec des revêtements organo-halogénés ne sont pas autorisés à être brûlés avec les combustibles ligneux urbains et doivent être brûlés dans des incinérateurs de déchets solides. Nussbaumer et al. ont étudié les émissions à partir de combustions de déchets de bois issus de la démolition et de la reconstruction de bâtiments, de matériaux de construction et de matériaux d'emballage en bois. Plusieurs expériences ont été réalisées dans une chaudière de 150 kW mais en faisant varier le facteur d'air de combustion [9]. Lors de ces expériences, le combustible utilisé (déchet de bois urbains) avait les mêmes caractéristiques : une teneur en chlore moyenne de 849 mg/kg, une teneur moyenne d'azote de 7922 mg/kg et 1385 mg/kg de soufre (les teneurs sont mesurées sur masse sèche). Les facteurs d'air utilisés étaient compris entre 1,5 et 4,1. Le facteur d'émissions des dioxines a été le plus faible (0,03 ng I-TE/Nm³) avec un facteur d'air de 1,5 alors

que le plus élevé (8,18 ng I-TE/Nm³) a été obtenu avec un facteur d'air de 3,5. Les facteurs d'émissions de dioxines étaient respectivement de 2,51 ng I-TE/Nm³ et de 0,74 ng TE/Nm³ avec un facteur d'air de 1,9 et de 4,1. La chaudière utilisée était équipée d'un filtre céramique et d'un catalyseur (SCR) lors des 4 premières expériences [9] et utilisée avec seulement la technique SNCR lors de la 5^{ème} expérience (Tableau 11). L'essai avec cette technique de réduction non catalytique a donné les émissions les plus faibles en dioxines (0,03 ng I-TE/Nm³). Il est possible que le faible facteur d'air de 1,5 (environ 8% du pourcentage d'O₂) ait une influence majeure. Les émissions résultantes des essais avec un filtre céramique utilisé à une température de 300°C ont été plutôt élevées bien qu'un catalyseur (SCR) soit utilisé après le filtre qui détruit 90% des dioxines.

D'autres expériences ont été réalisées avec le même type de déchet comme combustible dans une chaudière à grilles mobiles de 450 kW. Lors de l'une de ces expériences, le système de traitement de fumées était seulement constitué d'un cyclone et dans l'autre était couplé avec le procédé SNCR (réduction sélective non catalytique). Les émissions provenant de cette deuxième expérience ont été beaucoup plus faibles que celles provenant de la combustion avec seulement un cyclone [9].

Des essais dans une chaudière de 850 kW ont été réalisés avec des déchets de bois urbains ayant les mêmes caractéristiques que les premières expériences de Nussbaumer [9]. Cette chaudière était équipée d'un cyclone et d'un filtre à manches. De l'hydroxyde de calcium et du charbon actif ont été injectés sur les tissus des filtres à manches [9]. Les émissions obtenues à partir de ces expériences étaient du même ordre de grandeur que celles réalisées avec la chaudière de 450 kW (avec cyclone et SNCR) et sont nettement plus faibles que celles obtenues à partir de la combustion dans une chaudière à grilles mobiles de 1800 kW (9,57 ng I-TE/Nm³) [9]. Ceci peut être dû à l'absence de filtre à manches dans la chaudière de 1800 kW [9]. Cette chaudière était pourtant équipée d'un cyclone et d'un filtre électrostatique (ESP). Ceci peut prouver l'efficacité des filtres à manches par rapport aux autres systèmes de traitement de fumées.

- Les centrales thermiques (combustions de déchets de bois contaminés) (> 2 MW)

Les expériences réalisées (avec le même déchet de bois urbain) dans des lits fluidisés, avec ou sans systèmes de traitement de fumées, ont donné les facteurs des émissions les plus faibles. Les faibles émissions en CO et le bon contrôle favorisant une combustion complète entraînent une faible teneur en carbone dans les cendres volantes, ce qui réduit la formation des dioxines via la synthèse De Novo [9].

Vesterinen et Fliktman ont étudié la combustion de plaquettes de bois mélangées dans différentes proportions avec des déchets solides (principalement déchets municipaux, déchets commerciaux et industriels...) dans un lit fluidisé. Trois essais ont été effectués avec 3 mélanges de plaquettes de bois et CSR. Les mélanges copeaux de bois/CSR ont été préparés comme suit : 85% de plaquettes de bois/15% CSR, 70% de plaquettes de bois/30% CSR et 55% de plaquettes de bois/45% CSR. Ces mélanges contenaient respectivement 0,12%, 0,19% et 0,33% de chlore. Toutes ces expériences ont donné moins de 0,1 ng I-TE/Nm³ d'émissions en dioxines. Ce résultat est sans doute influencé par une proportion majoritaire en plaquettes, qui, comme vu précédemment, n'émettent que très peu de dioxines. Le CSR utilisé contenait beaucoup de métal et de plastique [8]. Sa co-combustion avec des plaquettes de bois naturels (non contaminés) a été réussie, ceci en obtenant beaucoup moins

d'émissions en dioxines que celles qu'on aurait obtenu en brûlant le CSR seul (entre 1,4 et 44 ng/Nm³ dans les gaz à 10 % de CO₂ (environ 11% d'O₂) ; [8]).

Tableau 12 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant des combustions des déchets de bois d'ameublement en comparaison avec d'autres types de déchets

Type d'appareil	Puissance	Conditions de combustion (Ratio CO/CO+CO ₂)	de (Ratio	Combustible	Dioxines *		Références
					ng TEQ/kg	ng OMS-TEQ/kg	
Un réacteur tubulaire horizontal à échelle de laboratoire (à 850 °C)	N.M	0,07		Déchets de bois d'ameublement	19	21,1	[12]
		0,09		PVC	4500	N.M	[10]
		0,11		Boues de station d'épuration (riche en métaux)	1700	N.M	
		0,08		Boues de station d'épuration (avec une faible teneur en métaux)	55	N.M	
Poêle résidentiel	N.M	0,03-0,04		Déchet de bois d'ameublement	30-70	51,5**	[10]
		0,12		Aiguilles et cônes de pin	175	N.M	[76]

Les pourcentages d'humidité n'ont pas été présentés dans cette étude.

Les valeurs des émissions ont été données en ng TEQ/kg pour faire la comparaison avec les émissions des autres types de déchets présentés dans d'autres articles en même unité.

* Les valeurs d'émission n'ont pas été corrigé en O₂.

** La valeur donnée est une moyenne des émissions des deux essais effectués.

D'après l'étude de Moreno et al. (2016), la présence de métaux dans le combustible augmente les émissions des dioxines. Le Tableau 12 ci-dessus compare les émissions des dioxines provenant de la combustion de boues de station d'épuration à forte teneur en métaux, notamment en fer, et de boues de station d'épuration à faible teneur en métaux. Lors de cette étude, le déchet de bois utilisé contenait sur masse sèche : 280 mg/kg de fer (métal de transition), 6,4 mg/kg de cuivre, 540 mg/kg de soufre, 1600 mg/kg de titane (métal de transition), 320 mg/kg de magnésium (métal alcalino-terreux), 1590 mg/kg de calcium...

Les émissions obtenues lors des expériences dans un réacteur de laboratoire exprimées en équivalent toxique est égale à 21,1 ng OMS-TEQ/kg d'échantillon pour la combustion de déchets de bois d'ameublement, et à 2,0 ng OMS-TEQ/kg d'échantillon pour la combustion de bois massif. Ces émissions de dioxines à partir de la combustion de déchets de bois sont dues aux additifs présents dans ce bois traité, bien que cette valeur ne soit pas trop élevée par rapport à celles obtenues pour des combustions de boues de station d'épuration (à haute et basse teneur en métaux) et de quelques types de biomasse (comme les aiguilles et les cônes de pin, Tableau 12). Les auteurs ont conclu que les déchets de meubles ne seraient pas adéquats pour la combustion dans les poêles résidentiels, mais que leur utilisation peut être effectuée dans des chaudières industrielles équipées de systèmes de traitement de fumées développés sans poser de problèmes particuliers. Néanmoins, les émissions de NO_x doivent être soigneusement contrôlées car ces produits sont souvent riches en azote.

1-4-3. Les émissions provenant de la co-combustion du bois avec d'autres déchets

La co-combustion du bois naturel ou des déchets de bois, avec d'autres combustibles (à savoir le plastique, le charbon...) a été très étudiée. Le Tableau 13 présente des émissions résultantes de ces expériences ainsi que la technologie utilisée et le mélange des combustibles brûlés.

La co-combustion de déchets de bois et du charbon est parmi les méthodes les plus utilisées de production d'énergie, mais elle pourrait produire des émissions de métaux lourds et de composés toxiques organiques. Par conséquent, la combustion doit être bien contrôlée et menée dans des appareils équipés de système de traitement de fumées adaptés [34].

Tableau 13 : Les émissions des dioxines dans les fumées provenant de la co-combustions de bois ou déchets de bois avec d'autres déchets

Catégorie de l'appareil	Type d'appareil	Puissance (kW)	Conditions de combustion et système de traitement de fumées	Combustible	Humidité sur brut	Taux de CO (mg/m ³) à 3% d'O ₂	Dioxines (ng I-TE/Nm ³) à 11% d'O ₂	Réf	
Chaudière automatique (P > 50 kW)	Poêle	N.M	Pas de système de traitement de fumées	Bûches de hêtre + 2.5% de plastique		N.M	0,005-0,00625	[77]	
				Bûches de hêtre + 30% de matériaux d'emballage		N.M	0,0475-0,09375		
				Bûches d'hêtres + 2% PVC		N.M	0,7175		
				Bûches de hêtre + 5% PVC		N.M	1,125		
	Chaudière (installation pilote de recherche sur l'environnement) et la combustion)	110	N.M		Charbon bitumineux + 10% de bois traité à la créosote	Bois traité =5,62% Charbon= 1,25%	94	0,004617	[78]
					Charbon bitumineux + 10% de bois traité avec du PCP (pentachlorophénol)	Bois traité =5,01% Charbon= 1,25%	86	0,01194	
		Poêle résidentiel	N.M	Ratio CO/CO ₂ +CO = 0,03 Température de combustion: 450-750 °C	Briquettes de bois d'ameublement avec 10% en poids de mousse polyuréthane	N.M	55 ¹	28 ²	[12]
Centrale thermique (P> 2MW)	Chaudière	13800	Multi-cyclone. Un bon control d'alimentation et de débit d'air a été maintenu pour avoir	Plaquettes de pin/lignite (80/20)	N.M	N.M	0,0973 ³	[72]	
				Plaquettes de pin/lignite (60/40)	N.M	N.M	0,0471 ³		

			une combustion stable et complète, et des faibles émissions en CO.	MDF/lignite (80/20)	N.M	N.M	0,003 ³
				Déchets de bois* / copeaux de pin (50/50)	N.M	N.M	4,171 ³
				MDF/lignite/déchets de bois* (60/20/20)	N.M	N.M	0,0828 ³
				Plaquettes de pin/ lignite/Déchets de bois* (60/20/20)	N.M	N.M	0,0712 ³
				Plaquettes de pin/ MDF/lignite (60/20/20)	N.M	N.M	0,0062 ³

¹ La valeur est donnée en g/kg de matière brûlée et en tenant compte de l'erreur (40 +/- 15) ;

² La valeur est donnée en OMS-TEQ ng/kg d'échantillon ;

³ Les valeurs sont données en ng I-TEQ/m³ ;

Pour l'article de Samaras et al. (1999) [72] :

(*) Déchets de bois provenant des poteaux électriques. Le MDF : est en poudre. Les échantillons ont été récupérés dans le conduit de fumées après le multi-cyclone.

- Les chaudières automatiques (co-combustions de bois ou déchets de bois avec d'autres déchets) (> 50 kW)

Lavric et al. ont présenté en détail les données disponibles sur les concentrations de dioxines dans les gaz produits lors de la co-combustion de biomasse avec d'autres combustibles. La concentration de dioxines dans les gaz de cheminée provenant de l'incinération de diverses biomasses non contaminées (bûche de hêtre, PVC (polychlorure de vinyle) et plastique) sont assez faibles. Cependant, la co-combustion de bûches de hêtre avec du PVC ont donné des émissions plus fortes en dioxines que la combustion avec d'autres plastiques. Ceci peut être expliqué par la composition du PVC qui est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère et possédant donc une teneur en chlore de 56,7 % dans sa composition [79]. Les émissions provenant de la co-combustion de charbon avec 10% du bois traité (créosote et PCP) sont encore plus faibles [34]. C'est le cas de l'étude de Samaras et al. dans cette étude, les émissions des dioxines résultant de la co-combustion de déchets de bois avec de la lignite en différentes proportions dans une chaudière industrielle de haute puissance, sont relativement faibles. Les valeurs d'émissions les plus faibles ont été obtenues lors de la co-combustion de MDF/lignite (3 TEQ pg/Nm³) et de bois de pin/MDF/lignite (6,2 TEQ pg/Nm³). Ceci peut être expliqué par la présence des composés azotés dans le bois de type MDF et par la présence de soufre dans le charbon agissant comme inhibiteur de la formation des dioxines. En effet, Le processus de production du MDF comportait une étape où le bois naturel est imprégné de divers additifs tels que l'urée et le formaldéhyde, comme montré dans le paragraphe 1-1-3-3. Il est possible que ces composés, en particulier l'urée, puissent supprimer la formation des dioxines dans les fumées en raison de leurs propriétés d'inhibition. Il a été prouvé l'ajout de certains composés azotés peut réduire efficacement la concentration de dioxines dans les fumées [80]. Vraisemblablement, le groupe amino-fonctionnel présent dans un inhibiteur peut former des complexes de surface avec les espèces métalliques dans les cendres volantes (groupes imine, cyanure), réduisant ainsi les sites métalliques catalytiques disponibles pour la formation des dioxines [20].

Il a été également révélé que la co-combustion avec des charbons est une bonne mesure pour réduire les émissions des dioxines puisque la présence de dioxyde de soufre agissant sur l'équilibre de Deacon et assurant l'empoisonnement des sites catalytiques permet l'inhibition de la formation des dioxines [59].

- Les centrales thermiques (combustions de déchets de bois contaminés) (> 2 MW)

Les mélanges de MDF ou de plaquettes de bois de pin avec de la lignite et des déchets de bois de poteaux électriques ont donné des facteurs d'émissions plus élevés : 82,8 TEQ ng/Nm³ et 71,2 TEQ ng/Nm³ respectivement. Ce n'est que lors de la co-combustion d'un mélange constituée seulement de déchets de bois de poteaux électriques avec du bois naturel (50/50) qu'une valeur supérieure à la limite a été obtenue (4,171 TEQ ng/Nm³) [72]. Cela a été attribué à la présence de déchets de bois provenant des poteaux électriques, qui étaient imprégnés de produits de préservation et des retardants flamme. En effet, le bois doit subir plusieurs traitements avant qu'il soit utilisé en extérieur, notamment comme poteaux. Pour les protéger des attaques fongiques et des insectes, un traitement chimique approprié est effectué dans le bois avec différents traitements pouvant contenir du chlore, du cuivre, de l'arsenic,

etc. Des composés chlorés et bromés font aussi partis de leur formulation en tant que retardants flamme.

Dans une étude de Li et al les concentrations de congénères toxiques de dioxines et PBDD/F (PolyBromoDibenzoDioxines/Furannes) ont été mesurées dans l'air ambiant de quatre régions de Shanghai. L'une de ces régions est une nouvelle zone de développement dominée par les industries de fabrication de machines électriques et d'automobiles. En se basant sur les analyses des corrélations effectuées, il a été conclu que les concentrations des dioxines dans l'air ambiant de cette zone sont principalement dues à ses industries manufacturières malgré la présence de deux grandes centrales d'incinération de déchets [81]. Selon cette étude, les concentrations plus élevées des PBDD/F en comparaison avec celles des dioxines pourrait être une preuve de cette extrapolation car de nombreux retardateurs de flamme bromés (RFB) sont utilisés dans la production de machines et d'équipements électriques [81].

1-4-4. Les paramètres influençant les émissions des dioxines

1-5-2-2. Les caractéristiques des combustibles

Les émissions provenant de la combustion de plusieurs types de biomasse solide notamment du bois ont été étudiées. Les résultats des émissions issues des combustions dans différents types d'appareils sont présentés et discutés dans les paragraphes 1-4-1, 1-4-2 et 1-4-3. Plusieurs études ont porté sur la combustion du bois sain (non contaminé) par rapport à celle de déchets de bois, mélange de bois avec d'autres déchets, etc. Les facteurs d'émission sont très variables. Plusieurs auteurs ont conclu que ceux-ci sont influencés par la nature du combustible et donc sa composition [34].

Les différents types de combustibles à base de biomasse présentent des compositions chimiques variables notamment pour les teneurs en cellulose, lignine et hémicellulose, ainsi que les composés organiques et inorganiques comme démontré dans le paragraphe 1-1-3, induisant des caractéristiques différentes de la formation des dioxines [16].

En ce qui concerne les déchets bois, les bois additivés, les panneaux de particules et le MDF d'autres éléments traces se rajoutent et contribuent à des émissions de dioxines plus élevées. Ces éléments sont contenus dans les additifs et les produits chimiques utilisés lors du traitement du bois et la fabrication du MDF et des panneaux de particules. Les compositions de ces types de combustibles sont données dans les paragraphes 1-1-3-2 et 1-1-3-3. Les émissions des combustions de ces types de biocombustibles présentées dans les paragraphes 1-4-2 et 1-4-3 met en évidence l'effet des additifs sur la formation des dioxines. En effet, ces émissions sont généralement plus importantes que celles provenant de la combustion du bois sain. Prenons l'exemple de l'étude de Nussbaumer et Hasler portée sur la combustion de différents combustibles ligneux. Les émissions provenant des combustions du bois naturel étaient inférieures à 0,1 ng TEQ/Nm³. Néanmoins, l'utilisation de déchets de bois urbains et de bois de démolition dans une chaudière à grilles induisaient des émissions plus importante, comprises entre 0,03 et 18 ng TEQ/Nm³ [9]. Pandompatam et al. ont testé la combustion d'écorces de tremble avec différentes teneurs en chlore (0,007% et 0,76%) dans un même incinérateur. Le combustible ayant la plus forte teneur a donné un facteur d'émission beaucoup plus important ; 3,2 ng

I-TE/Nm³ par rapport à 0,02 ng I-TE/Nm³ obtenu avec le combustible à 0,007% de Cl [75]. Il a été révélé dans une autre étude aussi que les poêles qui brûlent du bois chargé de sel provenant des zones côtières, riche en chlore, ont entraîné une concentration en TEQ de 20 à 90 fois plus élevée dans la suie que dans les poêles qui brûlent du bois provenant de sources plus continentales [16].

L'étude de Tame et al. (2003) démontre que la présence de Cu augmente la formation de dioxines puisque le mécanisme de la synthèse « De Novo » qui consiste en une combinaison de carbone, d'oxygène et de chlore à basse température nécessite d'être catalysé par un métal, principalement du cuivre [56]. Les concentrations des dioxines dans les cendres volantes mesurées après la combustion du pin traité avec du CCA ont été très élevées par rapport à celles mesurées dans les cendres volantes suite à la combustion du pin non traité (sain). Le bois qui a été traité sous pression avec du CCA contient du cuivre (II), qui est connu pour catalyser la formation via « synthèse de Novo » de dioxines.

Selon Tame et al. (2007), les métaux de préservation favorisent la combustion lente du charbon du bois et fournissent ainsi la température requise pour la formation des dioxines. La combinaison entre le chlore et le cuivre dans les produits de préservation du bois provoque une formation plus prononcée en dioxines, par exemple le pesticide « tebuconazole », un composé chloré présent dans le conservateur « cuivre-bore-azole », jouera le rôle de catalyseur à la formation de dioxines en fournissant du cuivre d'une part et des précurseurs chlorés d'autre part [26].

De plus, la co-combustion de biocombustibles avec d'autres déchets impactent aussi les émissions. Launhardt et al. ont étudié les combustions des bûches de hêtre mélangées avec plusieurs types de déchets (plastique hors PVC, matériaux d'emballage, PVC (polychlorure du vinyle qui contient des quantités assez importantes de chlore)). La Figure 17 suivante montre la corrélation entre la teneur en chlore dans le combustible et les émissions de dioxines et furanes dans un poêle de puissance nominale 30 kW.

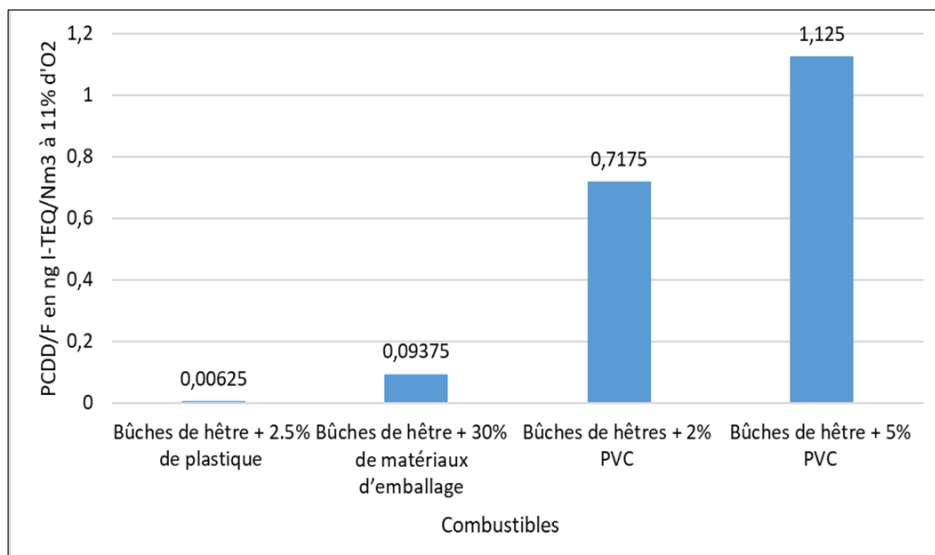


Figure 17 : Emissions de dioxines lors des combustions de bûches de hêtre mélangées avec plusieurs types de déchets (Launhardt et al [77])

Les émissions des dioxines résultantes de ces combustions sont fortement affectées par le type de

déchet et aussi sa teneur. Les émissions les plus fortes (1,125 I-TEQ ng/Nm³) ont été mesurées dans le cas de combustion de mélange bûches de hêtre avec la proportion du PVC la plus élevée utilisé (5%). En revanche, les émissions ont été assez faibles avec le mélange « bûches +2,5% du plastique » (0,00625 I-TEQ ng/Nm³). Ceci pourrait être lié aux différences entre les compositions des mélanges, notamment les différences entre la composition du plastique et celle du PVC (ayant des fortes teneurs en chlore).

Vesterninen et al. ont étudié la co-combustion de plaquettes de bois avec des CSR (Combustible Solide de Récupération) dans un lit fluidisé de 4 MW et équipé d'un filtre électrostatique. Trois expériences ont été effectuées avec des CSR contenant différents teneurs massiques en chlore (0,12%, 0,19% et 0,33%). Un premier essai a été effectué avec seulement des plaquettes de bois sain (0% du CSR), ensuite 3 autres essais ont été effectués avec des mélanges plaquettes/CSR avec différents pourcentages de CSR ajoutés (15%, 30% et 45%) comme l'indique la Figure 18 [8]. Sur cette figure, Vesterninen et al. ont présenté les émissions des dioxines dans les fumées (ng I-TE/Nm³ à 11% d'O₂) lors de ces essais ainsi que leurs concentrations dans les cendres volantes (ITEQ ng/g de cendres volantes).

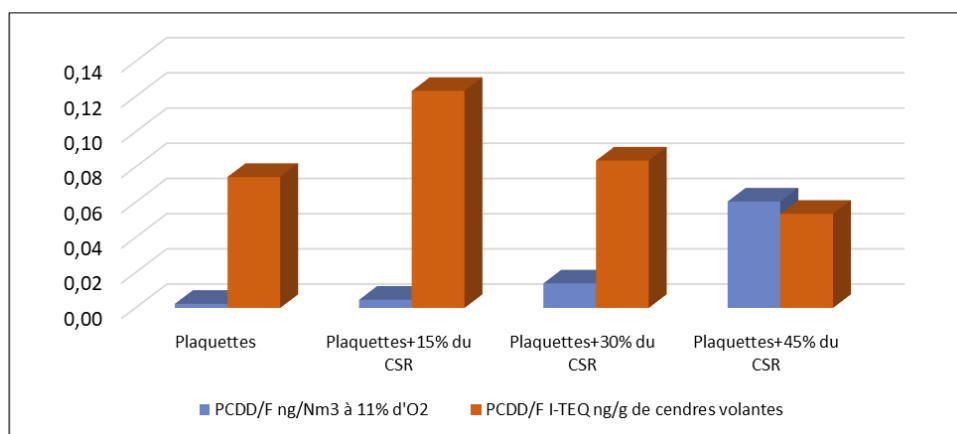


Figure 18 : Emissions des dioxines dans les fumées et les cendres volantes lors des combustions de plaquettes de bois avec du CSR (RDF) [8]

Tous ces essais ont donné des facteurs d'émissions en dioxines inférieurs à 0,1 ng I-TE/Nm³ à 11% d'O₂ [8]. Le 4^{ème} essai avec le pourcentage du CSR le plus élevé a donné des émissions dans les fumées plus importantes que les 2 autres essais. Les concentrations de dioxines dans les fumées de combustion diminuaient avec l'augmentation de l'efficacité de la combustion ((1-CO/CO₂) *100). La concentration des PCDF dans les fumées est supérieure à celles des PCDD. Les congénères principaux dans les fumés étaient les hexa-, hepta- et octa-dibenzofuranes. En augmentant la concentration de CSR dans le mélange, la concentration des congénères de PCDD (hepta et octa) est devenue supérieure à celle des congénères de PCDF (hepta et octa) dans les particules de cendres volantes piégées par le filtre électrostatique. Ceci peut être une preuve que la nature et la composition du combustible ou du mélange des combustibles, lorsqu'il s'agit d'une co-combustion, affecte les émissions en dioxines et la distribution des congénères.

La partie précédente démontre clairement que les émissions de dioxines varient de manière considérable selon le combustible utilisé (bois sain, déchets de bois, MDF et panneaux de particules,

etc.). A partir de ces résultats, on peut conclure que la combustion du bois sain ne pose pas de problème particulier en ce qui concerne les émissions des dioxines et que les émissions qui en résultent sont habituellement faibles.

1-4-4-2. Les conditions opératoires de la combustion

Les émissions de dioxines sont sensiblement influencées par les installations utilisées, leurs conditions de fonctionnement et leurs processus de combustion, ainsi que par la composition du combustible, les substances de préservation utilisées, l'addition accidentelle de contaminants, etc. [16].

Plusieurs études ont montré que les conditions opératoires de combustion affectent de manière remarquable la formation des dioxines [34]. Selon une étude de Ting Bai et al., les concentrations des dioxines dans les gaz de combustion pendant la période de démarrage sont beaucoup plus élevées par rapport à celles mesurées pendant le fonctionnement normal et les périodes d'arrêt en raison de conditions de combustion instables impliquant des températures assez basses [82].

a. Facteur d'air

Plusieurs études ont démontré l'effet du facteur d'air au cours du processus de combustion sur les dioxines émises dans les fumées. La Figure 19 regroupe les résultats des émissions de plusieurs combustions de déchets de bois réalisées au sein de différents types de technologies en fonction du facteur d'air.

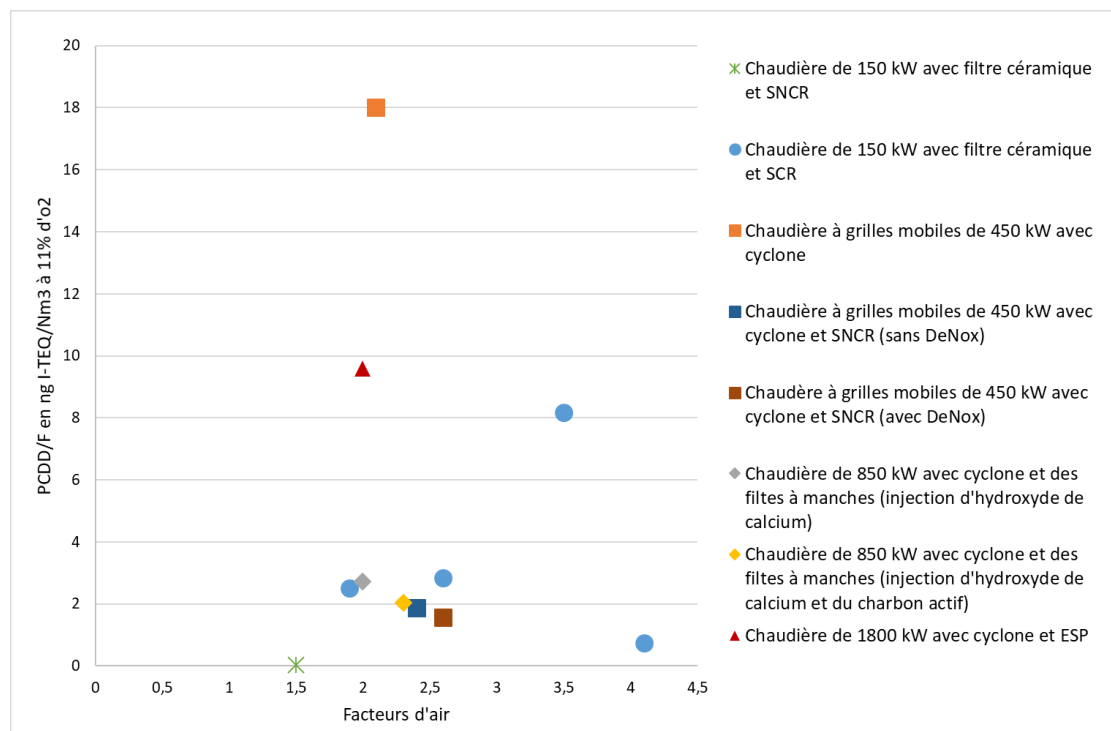


Figure 19 : Emissions des dioxines en fonction du facteur d'air lors des combustions de déchets de bois dans plusieurs types de chaudières biomasse équipées de différents types de systèmes de traitement de fumées [9]

Les émissions des dioxines les plus basses ont été obtenues dans le cas de combustion de déchets de bois dans une chaudière de 150 kW équipée d'un filtre céramique et SCR et en opérant avec un facteur

d'air supérieur à 4. D'autres émissions faibles sont également mesurées dans les cas de combustions dans une chaudière à grilles mobiles de 450 kW équipée d'un cyclone et SNCR à deux différents facteurs d'air d'environ 2,5. Cependant, des émissions beaucoup plus élevées sont mesurées dans les fumées issues d'une chaudière de haute puissance (1800 kW) équipée seulement d'un cyclone et un filtre électrostatique. Les émissions des dioxines les plus élevées (environ 18 ng/Nm³) sont mesurées dans les fumées d'une chaudière à grilles mobiles de 450 kW équipée seulement d'un cyclone.

Ces résultats montrent d'une part l'importance de l'installation des systèmes efficace de traitement de fumées et d'autres part l'influence du facteur d'air sur les émissions des dioxines.

b. Température

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température sur la formation des dioxines. La température est considérée comme le paramètre le plus important, voire décisif [83]. Il a été montré que les concentrations de dioxines augmentent avec la température jusqu'à 280°C [83]. L'augmentation de la température favorise les réactions catalysées par les métaux et dans lesquelles le chlore participe. Par conséquent, la synthèse de novo et les réactions de chloration sont améliorées [84].

Dans une enquête sur la formation et la destruction des dioxines dans 2 chaudières à copeaux de bois (A et B), Shih Ting et al. ont montré que la température a une influence sur les émissions en dioxines dans les gaz. La chaudière A est équipée d'un cyclone et un filtre à manches et la chaudière B est équipée seulement d'un filtre à manches. Des prélèvements de dioxines ont été effectués à l'entrée des systèmes de traitement de fumées de chaque chaudière afin de mettre en évidence l'effet de la température de la chambre de combustion [82]. Les résultats retrouvés sont présentés sur la Figure 20.

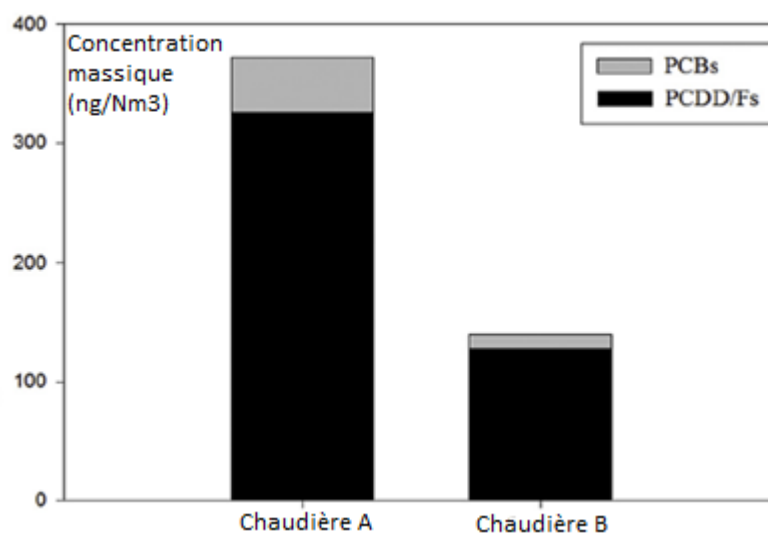


Figure 20 : Les émissions de dioxines à l'entrée des systèmes de traitement de fumées des deux chaudières A et B (Shih et al. 2017 [82])

Les concentrations des dioxines dans les gaz de combustion à l'entrée des systèmes de traitement de fumées de la chaudière A (avec une température de combustion entre 500-850°C) sont 3 fois plus élevées à celles de la chaudière B (avec une température de combustion entre 850-925°C). Ceci est dû à la température de combustion plus basse dans la chaudière A. La concentration massique des

dioxines mesurées à l'entrée des systèmes de traitement de fumées de la chaudière A sont de 371,8 ng /Nm³ alors que celle mesurée dans la chaudière B sont 139,4 ng/Nm³ [82].

Yoneda et al. (2002) ont testé la combustion des déchets de bois dans four rotatif pour une plage de température allant de 700 et 900° C. Des prélèvements de dioxines ont été faits dans la chambre de post-combustion avant le refroidissement des fumées. Les émissions des dioxines provenant de la combustion à 900°C ont été beaucoup plus faibles (0,133 ng TE/Nm³) que celles de l'expérience à 700°C (10 ng TE/Nm³). Ceci peut être expliqué par le fait que les dioxines, se trouvant dans les gaz, sont détruites au-delà d'une température 900°C [74].

1-4-4-3. Le rôle de traitement de fumées

En comparant les valeurs des émissions des dioxines dans les tableaux Tableau 9 à Tableau 13 des paragraphes 1-4-1 à 1-4-3, on peut conclure que le type de technologie de combustion utilisé et le système de traitement de fumées mis en place ont un impact sur les émissions des polluants, notamment des dioxines qui en résultent. La mise en place d'un système de traitement de fumées convenable et efficace est nécessaire. Toutefois, il ne sera pas suffisant pour la réduction des émissions en dioxines sans un bon contrôle des conditions opératoires (débits des gaz, facteur d'air, débit de combustible, homogénéité du combustible...). Cela doit être maintenu pour avoir une combustion stable et complète.

Shih Ting et al. ont étudié l'élimination des dioxines dans 2 chaudières à copeaux de bois (A et B), la chaudière A est équipée d'un cyclone et un filtre à manches et la chaudière B est équipé seulement d'un filtre à manches. Différents points de prélèvements de dioxines ont été choisis comme le montre la Figure 21 [82]. La destruction des dioxines a été étudiée par injection de charbon actif et de chaux dans la chaudière A et seulement par injection de charbon actif dans la chaudière B (Figure 21).

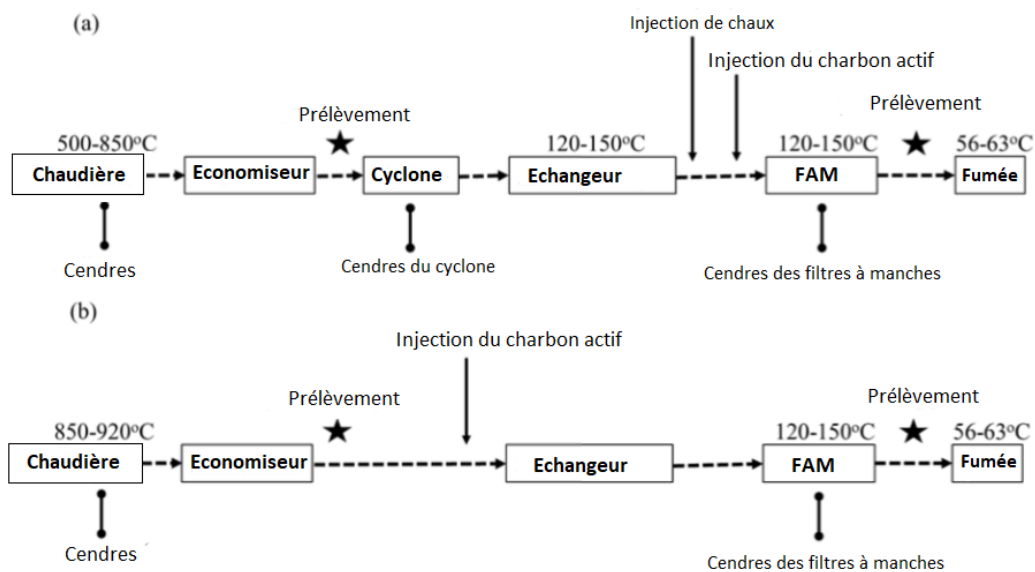


Figure 21 : Schéma des deux chaudières (A et B) et lieux des prélèvements (Shih et al. 2017 [82])

Les rendements d'élimination des dioxines dans la chaudière A (95,6%) sont inférieurs à ceux dans la chaudière B (99,3%). Ceci peut être expliqué par le fait que les injections de chaux et du charbon actif n'ont pas été effectuées au même endroit dans les deux chaudières. La différence entre les rendements d'élimination peut aussi être liée à la température de fonctionnement affectant l'efficacité d'élimination des congénères des dioxines des chaudières [82].

Schatowitz et al. ont mesuré les facteurs d'émission des dioxines et des furanes au cours de la combustion de bûches de bois de hêtre dans différents appareils domestiques de puissance inférieure à 50 kW. Il s'agit d'un foyer ouvert et un foyer fermé de 6 kW, respectivement et une chaudière à bûches de 35 kW équipée d'un cyclone (Voir Tableau 9 en partie 1-4-1). Les émissions les plus faibles ont été mesurées dans les essais de combustion des bûches de hêtre naturel dans une chaudière de 35 kW équipée d'un cyclone avec des valeurs comprises entre 0,02 et 0,04 ng I-TEQ. Nm⁻³ à 11% O₂. (Tableau 9). Les émissions provenant des foyers (ouvert et fermé) ont été 4 à 6 fois plus élevées car il s'agit d'appareils domestiques ne faisant pas l'objet d'une réglementation et n'étant donc pas équipés de traitement de fumées. Il faut également noter que la combustion est bien plus maîtrisée dans des grandes installations que dans des petites pour lesquelles les conditions peuvent être aléatoires. Dans la même étude, Schatowitz et al. ont aussi étudié la combustion des plaquettes forestières et des plaquettes de panneaux de bois non revêtus dans une chaudière à grilles de 150 kW équipée d'un cyclone et un filtre à céramique. Les facteurs d'émissions sont plus faibles dans les fumées prélevées après passage par le cyclone et le filtre céramique que dans les fumées prélevées sans passage par le filtre céramique. Ceci peut prouver la nécessité de la présence des systèmes de traitement de fumées dans les chaudières et l'importance de la qualité de combustion maintenue lors des expériences [17]. On ne peut pas comparer les résultats des expériences réalisées dans les foyers avec celles réalisées dans les chaudières car il ne s'agit pas de la même échelle avec un contexte d'utilisation différent et également puisqu'il s'agit pas du même combustible utilisé (bûches de hêtre dans le premier cas et des plaquettes forestières et de panneaux non revêtu dans le deuxième).

1-4-5. L'effet mémoire (phénomène de relargage)

La combustion des déchets à haute température décompose suffisamment le combustible et ses contaminants organiques, y compris les dioxines. Néanmoins, de nouvelles dioxines sont formées dans les zones plus froides de l'installation de combustion. Ce phénomène est le « phénomène de régénération » [16]. Cette régénération va entraîner un effet mémoire et la conséquence est d'observer un relargage de ces molécules plus tard lors du fonctionnement de l'installation. Le phénomène de relargage est un transfert physique de matière qui consiste au passage des dioxines d'une surface solide vers une phase gazeuse. En effet, on observe des émissions croissantes de dioxines lors d'essais de séquence type : combustion bois contaminés- bois sains –bois contaminés- bois sains- bois contaminés, etc. Les cendres déposées sur les parois du foyer lors du refroidissement des différents essais sont alors le siège de réactions de formation et d'équilibre adsorption/désorption de composés organiques. Les dioxines présentes dans les cendres piégées sur les parois du four du foyer lors de l'essai n-1, vont se désorber lors du prochain essai n et se retrouver dans les gaz et être mélangées aux cendres volantes de cet essai n.

Dans le cas d'une étude de Takasuka, citée par Buekens et al., la destruction des dioxines présentes dans des cendres issues d'installations de traitement de déchets a été testée dans un four rotatif. Maintenus à 300°C pendant 2h, ces cendres contenaient plus de dioxines qu'au départ, démontrant qu'un phénomène de formation hétérogène peut perdurer et que l'on appelle « régénération » [20,85].

D'autres auteurs ont testé le traitement thermique des cendres volantes avec d'autres types d'équipements. Abe et al. ont montré qu'en aval d'un four de fusion de cendres, la concentration des dioxines dans les gaz passe de 0,13 ng TE/Nm³ à l'entrée du refroidisseur (à une température 656°C) à 0,54 ng TE/Nm³ à sa sortie (à une température 287°C). La concentration des dioxines dans les gaz est donc multipliée par 4 après le passage dans le refroidisseur [86].

Ce phénomène de relargage a pu être observé lors d'essais au Lermab. La Figure 22 montre les résultats préliminaires d'émissions des dioxines lors des combustions de biomasses au sein de la chaudière pilote du laboratoire (cette chaudière représentative des installations industrielles sera présentée ultérieurement).

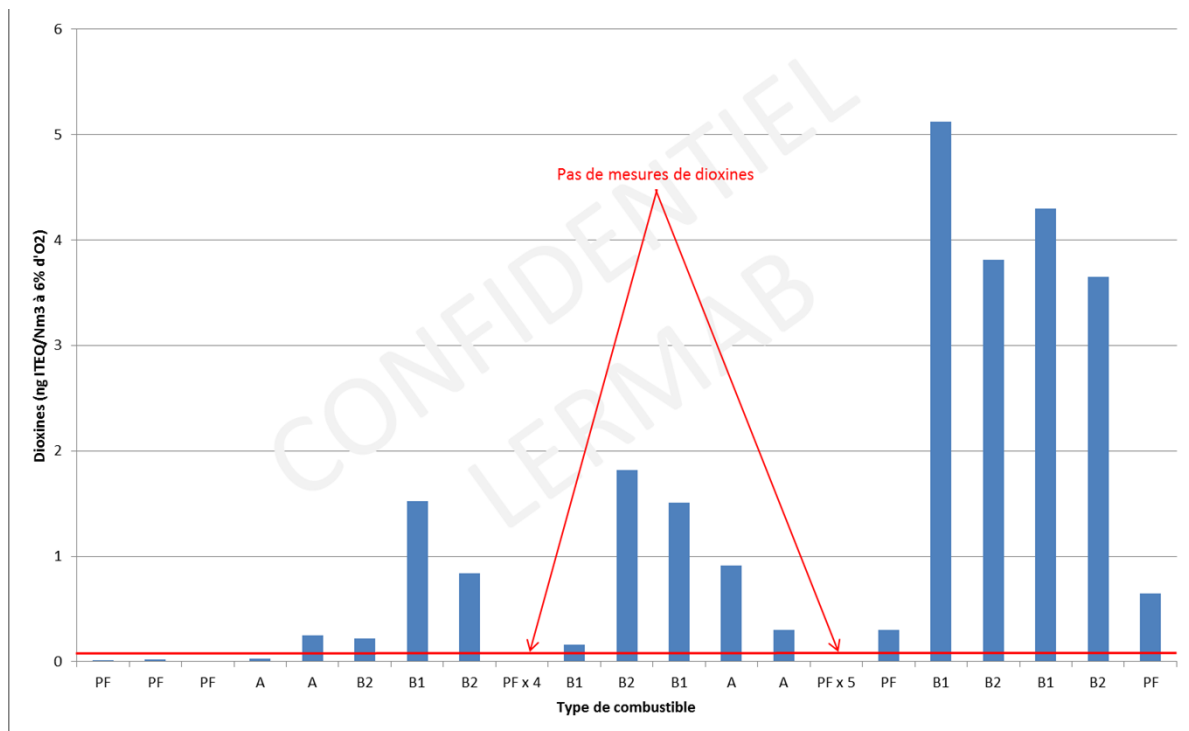


Figure 22 : Emissions des dioxines lors des essais de combustions de biomasses dans la chaudière pilote de LERMAB

En effet, après avoir brûlé des combustibles biomasse de type déchets (A, B1 et B2 (Figure 22)) dont les caractéristiques permettent la formation des dioxines, la combustion des plaquettes forestières (PF) ont provoqué des émissions des dioxines plus importantes que lorsqu'elles sont brûlées dans une installation propre (non précédé par d'autres combustions). Cependant, les premiers essais de combustion avec les mêmes plaquettes forestières n'ont pas posé de problème d'émission puisque les facteurs étaient inférieurs à la norme (ligne horizontale en rouge sur la Figure 22). Suite aux essais de combustions avec les combustibles type déchets, l'utilisation de biomasse naturelle par la suite dans la

chaudière permet d'observer pendant une période de plusieurs semaines des relargages de ces molécules dans les fumées. Il y aurait donc un effet mémoire dans l'installation qu'il faut chercher à comprendre.

1-5. Les techniques d'élimination et d'inhibition de la formation des dioxines

La réduction des émissions des dioxines passe d'abord par des techniques in situ présentes dans les grandes installations de combustion et ceci de façon à répondre aux contraintes réglementaires et/ou de traitement préalable de combustible tels que l'ajout des inhibiteurs. Il existe néanmoins des procédés permettant la réduction des teneurs en dioxines et furanes ex-situ, en traitant les cendres après leur élimination de l'installation.

1-5-1. Les techniques in situ

1-5-1-1. Inhibition chimique

Dans une étude de Pandelova et al., une série d'expériences portant sur l'inhibition de la formation des dioxines par l'utilisation de divers inhibiteurs ajoutés au combustible avant la combustion a été menée. La combustion de plusieurs combustibles a été effectuée dans un réacteur de laboratoire à 400°C avec 20 inhibiteurs [66].

Dans cette étude, Pandelova et al. (2005) distinguent 4 classes d'inhibiteurs chimiques :

- Composés comportant de l'azote ;
- Composés comportant du soufre,
- Composés comportant de l'azote et du soufre et des oxydes métalliques.

D'après les résultats de cette étude, une inhibition efficace a été obtenue avec des composés azotés et des composés soufrés [66].

5-1-1-1. Avec des composés azotés

Plusieurs études ont étudié l'inhibition chimique avec la présence ou l'ajout de composés azotés. Samaras et al. ont étudié la combustion et la co-combustion du bois sain, MDF (avec des adhésifs azotés), des poteaux électriques (à forte teneur en métal) et de la lignite. Ils ont observé que les émissions de dioxines les plus faibles étaient obtenues lors de la combustion de combustible contenant principalement du MDF (contenant des fortes teneurs en azote). Ceci peut être dû à un effet d'inhibition par les composés azotés du MDF. Les auteurs ont considéré que l'ajout des composés azotés dans la zone de postcombustion pourrait réduire de manière efficace la concentration des dioxines dans les gaz de combustion [87].

Selon Ruokojärvi et al. (1998) et Hajizadeh et al. (2012), l'ammoniac gazeux a également été trouvé comme un inhibiteur efficace de la formation des dioxines [80,88]. Notons que la première étape du procédé thermique est une pyrolyse dans laquelle la formation d'ammoniac est élevée si la teneur en

azote dans le combustible est importante [31].

Pour tester l'inhibition possible de la formation des dioxines par la présence d'ammoniac ou sa formation au cours de l'étape de pyrolyse, Moreno et al. ont réalisé des expériences de combustion de déchets de meubles avec différentes teneurs d'azote. Le combustible brûlé dans deux des expériences était des déchets du bois de meubles et dans l'une des expériences était constitué de briquettes composées d'un mélange de bois d'ameublement avec 10% en masse de mousse de polyuréthane (matériau avec une teneur d'azote élevée). Ces expériences étaient effectuées dans un poêle résidentiel classique (sans contrôle automatique de l'air) et dans un réacteur de laboratoire (fonctionnant dans des conditions sous-stœchiométriques et à 850 °C). Cette étude permet de conclure qu'une légère inhibition de la formation des dioxines a été constatée lors de la combustion des briquettes mélangées avec la mousse de polyuréthane. Cependant, la teneur la plus faible en composés volatils, semi-volatils et de HAP est obtenu lors de la combustion de briquettes de bois d'ameublement avec 10 % en masse de mousse de polyuréthane. Cela pourrait être dû à l'effet de la mousse de polyuréthane [12]. Le polyuréthane étant riche en azote, dans le cas de son utilisation en mélange avec des déchets lignocellulosique, il conviendrait alors de contrôler les niveaux des émissions des NO_x afin de ne pas substituer un polluant par un autre.

La plupart des mécanismes d'inhibition impliquent la réduction de la capacité des métaux à catalyser la formation des dioxines [88]. Les mécanismes proposés pour l'inhibition de la formation des dioxines par les composés azotés comprennent l'altération de l'acidité des cendres volantes, par exemple par l'ammoniac ; la formation de liaisons stables de nitrure métallique ; et la formation de composés de coordination stables métal-ammoniac [89]. Cependant, certains mécanismes impliquent également la réaction des additifs à base d'azote et de leurs produits de dégradation avec les précurseurs des dioxines. Par exemple, pendant la combustion, des radicaux de NH et CN peuvent se former et s'attacher à des cycles aromatiques potentiels ou même s'insérer dans les cycles en formant des amines aromatiques, des nitriles et des structures de type pyridine. Récemment, il a été montré que les dioxines puissent être éliminés des gaz de combustion par oxydation par le NO₂, produit par l'oxydation préalable de l'additif ammoniacal [90].

5-1-1-2. Avec des composés soufrés

Lors d'étude sur des incinérateurs de combustion de déchets municipaux, Huang et Buekens (1998) ont observé que l'ajout de composés soufrés peut diminuer les émissions en dioxines. L'ajout de composés soufrés (dont du charbon actif avec une forte teneur en soufre) directement sur le combustible semble plus efficace que l'injection de soufre sous forme gazeuse [20].

Padallas et coll. ont étudié l'effet de l'ajout du soufre pur lors de la co-combustion de déchets solides avec du charbon. L'ajout de soufre de 1, 5 et 10 % a provoqué respectivement une inhibition de 65, 85 et 100% ainsi qu'une augmentation du degré de chloration des congénères [91].

Il a été également révélé que la co-combustion avec des charbons est une bonne mesure pour réduire les émissions des dioxines. Ceci peut être expliqué par la présence de dioxyde de soufre agissant sur l'équilibre de Deacon et assurant l'empoisonnement des sites catalytiques ce qui permet l'inhibition de

la formation des dioxines [59]. Les additifs contenant du soufre peuvent également réagir avec les chlorures alcalins et former des sulfates. Ceci permet d'une part de diminuer les aspects de corrosion dans une chaudière biomasse et d'autre part de diminuer quantités du chlore dans dépôts [92].

5-1-1-3. Avec les composés soufrés et azotés

Samaras et al. (2000) ont étudié la réduction de la formation des dioxines par l'ajout de composés contenant du soufre et de l'azote au combustible (des déchets de type RDF (déchet solide non dangereux de récupération)) avant la combustion, afin d'examiner leur capacité à prévenir les émissions de dioxines. Ils ont testé l'acide amidosulfonique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, l'acide hydroxylamine-O-sulfonique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ et le sulfamide $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$. Ces acides ont montré des capacités inhibitrices largement supérieures que celles obtenues avec de l'urée (réduction de plus 90 %) [93]. L'inhibition de la formation des dioxines a été expliquée par la formation de complexes soufre-cuivre.

1-5-1-2. Décomposition des dioxines par catalyse

Les techniques de réduction catalytique sélective (SCR) sont couramment utilisées dans les centrales thermiques alimentées au charbon pour contrôler les émissions de NO_x . Dans certaines usines d'incinération de déchets solides municipaux, des unités de SCR ont également été installées. A la fin des années 1980, il a été découvert que la SCR décomposait également les dioxines [20] par une réaction d'oxydation dont les produits de réaction sont les oxydes de carbone.

Dans la technologie SCR, un agent réducteur est injecté ; l'urée ou l'ammoniac. L'ammoniac est plus couramment utilisé pour les grandes installations industrielles, comme les centrales électriques ou les incinérateurs, tandis que l'urée est plus couramment utilisée dans les petites installations. Le NH_3 est injecté dans la zone de postcombustion à basse température, et certaines réactions catalytiques hétérogènes (par exemple ; $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) réduisent le NO en N_2 à des températures entre 320 et 430°C en présence d'un catalyseur de réduction [20].

Le catalyseur SCR commercial est principalement composé d'oxydes de Ti (titane), V (vanadium) et W (tungstène) et est souvent utilisé à des températures comprises entre 300 et 400°C. Dans les centrales électriques, trois positions d'installation sont possibles et dépendent de la teneur en poussières dans les gaz :

- Forte teneur en poussières : entre la chambre de combustion et le ESP ou les FAM ;
- Faible teneur en poussières : entre le ESP ou les FAM et le réchauffeur d'air ;
- Avant la sortie à l'atmosphère : après tous les équipements de traitement de fumées.

Dans les incinérateurs de déchets municipaux, les SCR ne peuvent être installées qu'après les autres équipements de traitement de fumées ; après le laveur et les filtres à manches car les métaux lourds diminuent l'activité catalytique des SCR. Dans l'intervalle de température de 200 à 250°C, des dioxines supplémentaires sont formées dans certains types de SCR, notamment celles composées à base d'oxydes de Ti, V et W (Tableau 14).

Tableau 14 : Destruction des dioxines dans les fumées par des SCR

Type de catalyseurs	Température du réacteur (°C)	Dioxines (ng TE/Nm ³)			Références
		Entrée du catalyseur	Sortie du catalyseur	Pourcentage de destruction	
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	250	0,35	1,6	-	[20]
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	280	1,64	0,05	97%	[94]
Pt sur un support de V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	250	0,15	0,63	-	[20]
Pt ou Au sur un support composite de silice-bore-alumine	220	0,25	0,01	96%	[20]
SCR DeNO _x (avec NH ₃ gazeux)	300	2,2	0,84	61,8%	[20]
SCR DeNO _x (avec NH ₃ gazeux)	200	0,34	0,05	85,3%	[95]
SCR DeNO _x (avec NH ₃ gazeux)	325	0,05	0,01	80%	[96]

(-) Augmentation de la concentration des dioxines à la sortie du catalyseur.

D'autres types de catalyseurs ont été testés (Tableau 14). Il a été montré que le Pt et l'au supportés par l'oxyde composite silice-bore-alumine sont efficaces pour la décomposition des dioxines à basse température ; un pourcentage de décomposition des dioxines de 96% a été obtenu en utilisant ce type de catalyseur à une température de 220°C [20]. Quant à l'efficacité des SCR à base de NH₃, il a été démontré qu'elle dépend de la température des fumées sortant de la chambre de combustion.

Le SCR à base de NH₃ utilisé à 300°C a donné un pourcentage de destruction de 61,8%, tandis qu'un pourcentage beaucoup plus élevé (85,3%) a été obtenu en opérant à une température de 200°C avec la même technique de réduction (SCR) [20].

1-5-1-3. Le traitement de fumées

Il s'agit ici d'injection de divers adsorbants solides pour l'élimination de polluants gazeux suivie de système de dépeussierage pour éliminer les cendres volantes et les particules d'adsorbants après leur action.

Les émissions de dioxines dans les fumées issues des processus de combustions peuvent être traitées par la technologie d'adsorption sur carbone. Dans ce traitement, les molécules s'accumulent sur la surface libre des adsorbants carbonés [45]. Différentes méthodes sont développées pour améliorer les performances de ce système de traitement notamment dans les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs à lit fixe. Si cette technique repose principalement sur l'adsorption sur du charbon actif injecté, d'autres procédés sont plus orientés vers l'adsorption en lit fixe ou mobile [97].

Shih Ting et al. ont étudié l'élimination des dioxines dans la même étude citée dans le paragraphe 1-4-4-3 par injection de charbon actif et de chaux dans la chaudière A et seulement par injection de charbon actif dans la chaudière B (Figure 21). Les deux chaudières possèdent en aval le même traitement de fumées constitué d'un échangeur et d'un filtre à manches. Cependant dans le cas des essais réalisés dans la chaudière A, de la chaux et du charbon actif ont été introduits avant l'entrée des fumées dans

le filtre à manches (et après l'échangeur), alors que seul du charbon actif a été introduit juste avant l'entrée des fumées dans l'échangeur. Les rendements d'abattement des dioxines et des furanes dans l'installation A sont inférieurs à ceux obtenus dans l'installation B [82]. Cette différence d'abattement est de l'ordre de quelques %. Ces résultats révèlent que d'une part le charbon actif est plus efficace pour des températures de fumées plus élevées et d'autre part que l'emplacement de l'injection est important pour une élimination maximale des dioxines.

1-5-2. Les techniques ex-situ

1-5-2-1. Traitement thermique des cendres

Les techniques utilisées ici utilisent des cendres récupérées dans des installations industrielles de type incinérateur. Afin d'éliminer les dioxines présentes dans les cendres, plusieurs méthodes de traitement thermique à l'échelle du laboratoire sont utilisées. Vogg et al. ont montré que lors de l'incinération des déchets municipaux, les dioxines présentes dans les cendres volantes peuvent être détruites en subissant un traitement thermique dans des conditions appropriées : une destruction de dioxines d'environ 95% a été obtenue dans une atmosphère oxydante à 600°C pendant 2 heures.

Huang et Buekens ont rassemblé dans une étude les résultats de plusieurs expériences de traitements thermique de cendres à l'échelle du laboratoire [20]. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Pourcentages de destruction des dioxines dans les cendres volantes en utilisant différents types de technologies (Huang and Buekens 1998 [20])

Equipements	Température de fonctionnement (°C)	Durée	Gaz	Les concentrations des dioxines (TE ng/g)		Pourcentage de destruction (%)
				Dans les cendres avant traitement	Dans les cendres après le traitement	
Four du laboratoire	600	2h	Air	753	27	96,4
Four du laboratoire	300	2h	N ₂	296	25	91,6
Réacteur électrique (500 kg de cendres/h)	350	1h	N ₂	0,6	0,002	99,7
Réacteur électrique (30-80 kg de cendres/h)	415	1,2 h	N ₂	3,5	0,019	99,5

Des pourcentages de destruction de dioxines assez élevées (entre 91,6% et 99,7%) ont été mesurés après traitement de cendres à différents niveaux de températures. En comparaison avec les résultats reportés par Vogg et al., le traitement thermique de cendres sous gaz inerte à 300°C a permis de les décomposer avec un rendement de 90% et ceci pour après une durée de 2h [98]. Cependant, lors d'un traitement thermique des cendres à 300°C sous air, Vogg et al. ont constaté une augmentation des quantités des dioxines dans les cendres traitées. Il faut alors 600°C pour être sûr d'éliminer la plupart des dioxines.

Afin de s'assurer d'une bonne destruction de ces molécules dans l'industrie, les gaz dans les zones de post-combustion sont portées à minima 850°C pendant une durée de 2 secondes.

1-5-2-2. La technologie hydrothermique

Cette technologie consiste à assainir les déchets en utilisant une chaleur extrême. L'objectif principal de ce processus est de convertir tous les déchets en un produit stable. La technologie hydrothermique utilise un milieu contenant à la fois de la chaleur et de l'eau pour convertir les déchets inutilisés en produit utile [45]. Cette technique peut être appliquée sur les cendres issues de combustion pour éliminer les dioxines qui y sont stockées. Le traitement commence par l'injection de vapeur saturée à environ 200°C dans le réacteur où la matière à traiter est placée. Par la suite, le brassage est effectué à l'aide d'un agitateur dans le réacteur pendant environ une heure en maintenant la température et la pression. Après la période de traitement, le produit final obtenu peut être extrait et séché. Toutes les macromolécules sont décomposées en matériaux de faible poids moléculaire en raison de la température élevée de traitement. Par conséquent, les matières organiques présentes dans sont rapidement décomposées [45].

Conclusion :

La technologie d'élimination des dioxines dans les fumées la plus utilisée actuellement repose sur le couplage d'injection de charbon actif et la filtration via les filtres à manches. Les avantages de cette solution sont les suivants :

- Elle peut être réalisée de manière pratique sur les nouvelles installations et celles déjà existantes ;
- La limite d'émission de 0,1 ng TE/Nm³ peut être respectée avec une grande marge de sécurité lorsque les paramètres de procédés tels que la température des filtres à manches et l'injection de charbon actif sont optimisées.

Cependant, cette solution présente aussi quelques contraintes :

- Les polluants sont transférés de l'air aux résidus solides ;
- La consommation de charbon actif augmente considérablement le coût de l'incinération des déchets ;
- Il faut également plus d'espace et d'investissement pour installer l'épurateur et le dépoussiéreur à manches.

Ces techniques utilisées actuellement reposent principalement sur l'élimination des dioxines, ce qui augmente les coûts de construction et de fonctionnement des installations. De plus, les résidus solides provenant de l'épuration des fumées sont difficiles à manipuler. Par conséquent, empêcher la formation des dioxines dans l'installation, au cours du processus de combustion en premier lieu, est plus que souhaitable. De plus, le surcoût des dispositifs de traitement ne serait pas supportable dans les chaufferies bois et rendrait ces installations non viables.

1-6. Conclusion

La combustion de biomasse, en général, provenant à la fois des activités et du comportement humains a suscité des préoccupations considérables en raison des nombreux polluants émis dans l'atmosphère, notamment les dioxines. Ces composés sont, sans aucun doute, parmi les composés aromatiques qui actuellement suscitent le plus de débats en tant que polluants.

L'état de l'art reposant sur les données bibliographiques présenté dans ce chapitre met en évidence que la formation des dioxines lors des processus de combustion est lié aux nombreux facteurs tels que la composition du combustible, le type de technologie utilisée dans la chambre de combustion ainsi que celles employées en aval lors du traitement des fumées, etc. Ceci constitue une base pour les essais menés dans le cadre de ce travail de thèse puisque la compréhension des mécanismes de formation et l'identification des différents paramètres influants sont primordiales pour pouvoir atteindre l'objectif principal de ce projet.

L'objectif principal est de proposer des méthodes primaires assurant le bon contrôle des émissions en dioxines dans des chaudières industrielles brûlant des combustibles biomasses non conventionnelles.

Dans la suite de ce manuscrit de thèse, nous travaillons sur différents dispositifs, dont une chaudière pilote de type industriel afin d'étudier l'impact de la combustion de différents types de biomasses sur les émissions polluantes totales, mais aussi de dioxines. Ces essais permettront également de mettre en place un protocole pour identifier les zones de dépôts des dioxines pour étudier et comprendre les phénomènes de relargage. Cette partie a été consolidée par un ensemble de manipulations à l'échelle du laboratoire. Ces travaux vont être présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2. Matériels et méthodes

Le but de ce chapitre est de présenter les matériels et les méthodes utilisés pour accomplir l'ensemble des objectifs fixés précédemment. Ainsi, une description des combustibles utilisés et des descriptions du dispositif expérimental principal (la chaudière pilote) seront réalisées dans un premier temps. Dans ces deux premières parties les méthodes expérimentales adoptées lors des essais et au cours des prélèvements (de fumées et de cendres) seront définies. Ensuite, l'ensemble des analyses effectuées ainsi que les réacteurs à l'échelle du laboratoire utilisés seront présentés.

2-1. Les combustibles utilisés

Des essais ont été réalisés au sein de la chaudière pilote LERMAB de 200 kW. Ces tests ont été réalisés avec des combustibles de type biomasse dont les compositions chimiques sont différentes, notamment en ce qui concerne leurs teneurs en chlore. Notons également qu'un combustible de référence composé de plaquettes forestières sans traitement a été réalisé pour servir de base. De plus, 4 essais sur les 8 (réalisés en total) ont été réalisés à partir des mélanges connus de deux biomasses : de la plaquette forestière de référence et une biomasse très chargée en chlore. Les 4 autres combustibles sont soit des biomasses diverses issues de procédés industriels, soit des déchets de bois non dangereux de type bois B.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des polluants notamment des dioxines, les caractéristiques des combustibles utilisés doivent être connues. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser ces combustibles sont :

- l'humidité ;
- la teneur en cendres ;
- le pouvoir Calorifique ;
- la composition chimique élémentaire.

La mesure de l'humidité est réalisée par séchage en étuve selon le protocole de la norme NF EN 14774-2 [99] et est répétée trois fois par échantillon. Les étapes suivies sont :

1. L'échantillon brut est pesé ;
2. Il est placé dans une étuve régulée à 103°C pendant 24h ;
3. L'échantillon anhydre est placé au dessiccateur avec du gel de silice pendant environ ½ h et ensuite pesé ;
4. Les deux étapes 2 et 3 doivent être répétées jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit stable.

La teneur moyenne en cendres varie également en fonction du combustible utilisé. Une teneur élevée en cendres ne favorise pas une bonne combustion et peut entraîner des problèmes techniques tels que

la formation de mâchefer, le colmatage et la corrosion des surfaces de l'échangeur, ... [100]. La mesure du taux de cendres est effectuée selon les normes NF EN ISO 18122 [101] & ISO 1171 [102] à l'aide d'un four à moufles de marque Nabertherm. Une quantité précise (généralement entre 50 et 100 g) de combustible broyé et anhydre est placée dans des récipients en porcelaine de masse connue. Ces récipients sont ensuite introduits dans les fours à moufles régulés à deux températures de 550 et 815°C, où ils restent durant 24 heures. Les échantillons sont ensuite placés en dessiccateur avant d'être pesés à nouveau. Trois mesures sont effectuées pour chaque combustible utilisé. Nous avons fait le choix d'étudier la teneur en cendres à ces deux niveaux de températures même si la norme sur les biocombustibles (NF EN ISO 18122) demande la mesure à 550°C car les niveaux de températures classiquement atteints dans une chaudière automatique à bois sont de l'ordre de 800°C, soit très proches de ceux de la norme pour la détermination de la teneur en cendres des combustibles solides minéraux de 815°C (ISO 1171). Cela nous permettra également pour qualifier notre nettoyage de la chaudière entre chaque essai de combustion en estimant la quantité de cendres à récolter en fonction de cette température moyenne de fonctionnement.

Les mesures des PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) sont réalisées à partir d'échantillons anhydres. Cette analyse est effectuée en respectant la norme NF EN 14918 [103] et en utilisant le calorimètre 6100 de chez Parr. Pour la caractérisation de chaque combustible, trois mesures sont effectuées. Le principe est celui d'une enceinte contenant une quantité d'eau connue dont la température est mesurée très précisément et en continu. Dans cette eau est placée la bombe calorimétrique. Cette bombe contient l'échantillon ainsi que de l'Oxygène sous une pression de 25 Bars. Un filament conducteur permet d'initier la combustion. L'oxydation étant une réaction exothermique, l'ensemble eau + bombe va voir sa température augmenter. Une fois la température stabilisée, le PCS est calculé par un bilan d'énergie en supposant que l'ensemble est adiabatique.

L'analyse élémentaire des combustibles n'est pas réalisée en interne mais sous-traitée à l'entreprise SOCOR (accrédité COFRAC) en suivant les normes : NF EN ISO 16948 [104] et NF EN ISO 16968 [105]. Les éléments analysés sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le chlore et le cuivre. Environ cinq grammes de chaque échantillons broyés et anhydres sont envoyés à l'analyse. Le carbone, l'hydrogène et l'azote ont été mesurés par un microanalyseur conformément à la norme NF EN ISO 16948. Le chlore et le soufre ont été mesurés par chromatographie ionique selon la méthode interne PA 334.

Les dioxines étant des molécules chlorées, il est évident que la présence de chlore est indispensable pour que ces polluantes se forment. De plus, la littérature montre que le chlore a un rôle crucial dans la formation des dioxines, en tant que l'un des principaux promoteur [16,51]. Nous nous sommes donc attachés pour le choix des combustibles à faire varier ces teneurs en chlore et à bien suivre les résultats afin d'obtenir des données importantes pour la suite de notre travail. L'azote a également été inclus dans cette analyse puisqu'il peut conduire à des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) dont les émissions font l'objet d'une réglementation. En plus, afin de rechercher un éventuel effet de la présence du soufre sur la formation des dioxines, l'analyse élémentaire inclut également cet élément.

Selon la bibliographie, le cuivre a également un rôle important en agissant comme catalyseur lors de la

formation des dioxines, aussi bien dans la voie homogène (en phase gazeuse), que dans la voie hétérogène (via la voie des précurseurs en catalysant la condensation et la chloration des composés aromatiques, sur des surfaces solides) ou lors de la synthèse " De novo " [51,106]. Ce métal a donc été ajouté à la liste des éléments à analyser. Il a été analysé selon la norme NF EN ISO 16968 [105].

Le Tableau 16 présente les résultats d'analyses des différents combustibles notés C-1 à C-8 en fonction de leur teneur en chlore croissante. Les incertitudes de mesures sont présentées entre parenthèses.

Tableau 16 : Caractérisation des combustibles utilisés

Combustibles	Taux de cendres (sur sec)		Humidité (% sur brut)	PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) (kJ/kg) (sur sec)	PClh (Pouvoir calorifique Inférieur humide) (kJ/kg)	Analyse élémentaire (% sec)						
	550°C	815°C				C	H	O	N	S	Cl	Cu (mg/kg sec)
C-1	0,9 (± 0,1)	1,5 (± 0,1)	26,7 (± 0,6)	19 650 (± 200)	12 740 (± 200)	50,5	6,38	42,92	0,18	0,012	0,005	2
C-2	7,4 (± 0,2)	6,0 (± 0,1)	35,2 (± 0,9)	17 690 (± 200)	10 600 (± 200)	46,6	6,11	46,83	0,41	0,057	0,031	22
C-3	2,99 (± 0,06)	3,65 (± 0,05)	20,2 (± 0,1)	20 731 (± 200)	15 061 (± 200)	50,6	6,36	42,19	0,72	0,06	0,081	104
C-4	1,8 (± 0,1)	1,62 (± 0,04)	12,8 (± 0,5)	19 270 (± 200)	15 300 (± 200)	49,7	6,05	43,20	0,93	0,031	0,085	65
C-5	3,90 (± 0,04)	4,65 (± 0,06)	20,4 (± 0,1)	21 540 (± 200)	17 360 (± 200)	50,6	6,35	41,85	0,96	0,085	0,115	150
C-6	1,95 (± 0,09)	1,97 (± 0,04)	12,0 (± 0,2)	19 500 (± 200)	15 700 (± 200)	49,6	6,05	42,65	1,53	0,034	0,132	805
C-7	5,4 (± 0,2)	6,3 (± 0,1)	13,2 (± 0,5)	22 280 (± 200)	16 300 (± 200)	50,7	6,34	41,27	1,38	0,12	0,172	228
C-8	6,5 (± 0,1)	7,6 (± 0,1)	6,3 (± 0,1)	23 240 (± 200)	19 180 (± 200)	50,8	6,33	40,87	1,67	0,15	0,213	284

Les données du Tableau 16 ont été comparées aux données de la littérature : l'analyse élémentaire des plaquettes forestières (C-1) ressemble en grande partie à celles données pour des biomasses type bois sain (granulés de bois de pin, copeaux de bois de pin, bois massif...) dans plusieurs études [16,30,31]. Dans le cas du bois sain, les teneurs en chlore sont très faibles, voire parfois non détectables [16,30]. De même pour les teneurs en cuivre, 2 mg/kg sur masse sèche de plaquettes ont été mesurées, ce qui correspond aux valeurs données en bibliographie (1,4 mg/kg pour le bois massif) [31]. En ce qui concerne les autres combustibles, les teneurs en chlore et cuivre sont beaucoup plus importantes. Les teneurs en azote et en soufre sont aussi plus élevées que celles du bois sain.

La teneur en humidité des combustibles ligneux couramment utilisés dans les chaudières à biomasse varie généralement entre 25 et 40% (sur une base brute) [100]. Des analyses élémentaires ont également été réalisées sur les cendres collectées aux différents endroits.

2-2. Dispositifs expérimentaux

L'objectif de cette partie est de présenter les différents équipements expérimentaux utilisés, l'ensemble des dispositifs d'analyses et de prélèvements, ainsi que les protocoles expérimentaux qui sont mis en place pour obtenir les mesures souhaitées.

2-2-1. La chaudière pilote

Dans le cadre de ce travail de thèse, de nombreux essais ont été réalisés dans une chaudière automatique à grilles mobiles de 200 kW (50 kg/h). Cette chaudière est un dispositif expérimental de taille réelle totalement représentatif du parc français de chaudières utilisées pour brûler de la biomasse. Cette installation a été fabriquée par la société COMPTE.R (leader français depuis plus de 30 ans) sur une base de machine expérimentale, puis a été équipée de nombreux dispositifs de réglages et de régulation permettant de tester des conditions opératoires totalement maîtrisées et très diverses en fonction des besoins.

La chaudière est alimentée avec un système d'alimentation par vis sans fin à commande marche/arrêt. Le réglage du taux de charge est géré par le temps de pause imposé par l'automate à la vis sans fin. La chambre de combustion est reliée à deux alimentations en air primaire (flèches vertes) et trois alimentations en air secondaire (flèches orangées) (Figure 23). Ces alimentations en air primaire et secondaire sont optimisées de manière à maintenir les niveaux adéquats d'O₂ et minimiser les émissions de CO (polluant considéré comme le meilleur traceur de la qualité de la combustion). Lors des essais, l'installation a fonctionné avec une puissance d'environ 200 kW.

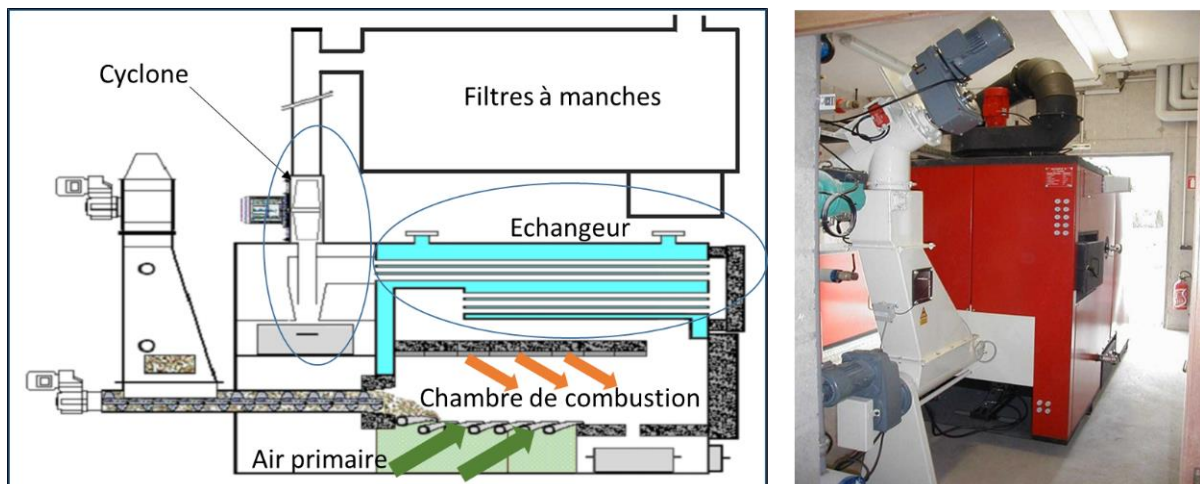


Figure 23 : Vue en coupe et photo de la chaudière pilote du LERMAB (200 kW, 50 kg/h ; (flèches vertes : entrée de l'air primaire et flèches oranges : entrée de l'air secondaire)

Le volume de la chambre de combustion est de 620 L. La voûte de la chambre est modulaire, ce qui permet de modifier/retirer certains éléments lors de la mise en place des instruments (des thermocouples par exemple) ou de transformer la géométrie du foyer de "co-courant" à "contre-courant". Dans le cas d'une géométrie à co-courant, la flamme et éventuellement les fumées suivent la même direction que l'alimentation de la grille par le combustible. Inversement, les fumées émises dans une

géométrie à contre-courant se déplacent en contre sens par rapport à l'alimentation.

Les deux géométries sont présentées dans la Figure 24.

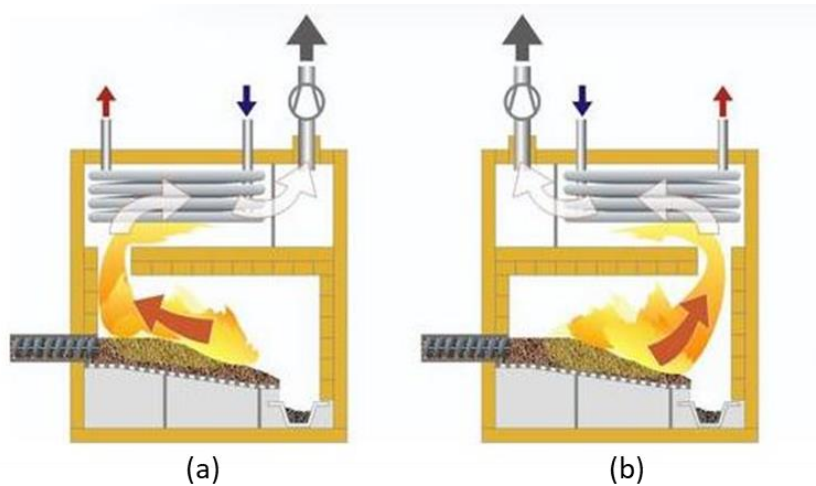


Figure 24 : Principe de combustion en fonction de la géométrie du brûleur. (a) : à contre-courant et (b) : à co-courant

La chaudière a été utilisée lors des essais avec la géométrie à co-courant.

La chaudière comporte 7 rangées de grilles présentées sur la Figure 25 ; quatre sont fixes et trois sont mobiles (vérins hydrauliques). L'arrivée d'air primaire est assurée via deux entrées distinctes alimentées chacune par un ventilateur, ce qui permet de contrôler l'injection d'air dans deux zones distinctes sous les grilles mobiles : la zone 1 sous les 4 premières rangées de grilles et la zone 2 sous les 3 dernières (en partant de la zone d'injection du combustible).



Figure 25 : Grilles de la chaudière

De même, l'arrivée d'air secondaire est assurée grâce à 3 entrées distinctes pour distribuer l'air dans la flamme, au-dessus du lit de combustible : sur la photo, nous distinguons de nombreux points d'injection car chacune des 3 zones d'injection possède 9 possibilités de trous d'injection. Le choix des points et des débits dans chaque zone est réalisé en fonction de l'humidité et de la granulométrie du combustible. Chaque ventilateur d'air peut fournir un maximum de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et est réglé de façon indépendante

pour apporter de manière précise le débit souhaité.

Le traitement des fumées est assuré grâce à un filtre multi-cyclone et un filtre à manches. Afin de définir les niveaux de température et les contrôler, des thermocouples sont aussi installés dans les différentes parties de la chaudière afin de connaître les niveaux de température moyens dans les différentes zones de dépôts des cendres collectées.

Les essais sont réalisés à une charge comprise entre 85 et 110% de la puissance nominale de l'installation, soit 200 kW. La dissipation de la chaleur de l'eau est assurée, en aval, grâce à un aérotherme situé à l'extérieur de la chaufferie.

Un logiciel spécifique est mis en place pour programmer le système de contrôle permettant de faire varier le débit d'air et de combustible en fonction de la qualité la combustion (les émissions en monoxyde de carbone, d'azote...) et de la charge de la chaudière pendant les essais de combustion. Grâce à ce logiciel plusieurs variables sont contrôlées :

- Les consignes d'arrivée d'air primaire et secondaire (Figure 23) ;
- Le débit d'arrivée de combustible via le nombre de tour de la vis d'introduction ;
- La température de retour d'eau est réglée à 60°C, pour éviter la condensation au sein de l'échangeur et maintenir une température de l'ordre de 85°C lorsque la charge est maximale ;
- Une mesure de la pression différentielle permet d'ajuster le débit d'extraction des gaz de combustion pour maintenir une dépression constante de 75 Pa au sein du foyer.

2-2-2. Prélèvements des cendres et des fumées

Les résultats de la bibliographie montrant que la formation de dioxines peut être réalisée au niveaux des dépôts de cendres, nous avons choisi de suivre de façon précise la qualité de celles-ci en différents points de l'installation. Cette partie décrit ainsi le protocole qui a été mis en place pour réaliser les prélèvements de cendres après chaque essai de combustion. Dans une seconde partie, nous présenterons le dispositif et le protocole suivi pour prélever les dioxines dans les fumées.

2-2-2-1. Prélèvements de cendres

La Figure 26 présente les différentes zones de prélèvements dans l'installation : 7 prélèvements de cendres dans l'ensemble de l'installation (depuis le foyer jusqu'au filtre à manches) et 1 prélèvement dans les fumées au niveau de la cheminée d'évacuation. Le choix des 7 points de prélèvement a été réalisé en fonction notamment des différents niveaux de température des fumées, mais aussi en fonction des possibilités de collecte en quantités suffisantes. Au niveau d'une installation industrielle en fonctionnement habituel, les cendres des points 1 & 2 sont collectées ensemble et les cendres des points 6 et 7 sont collectées séparément.

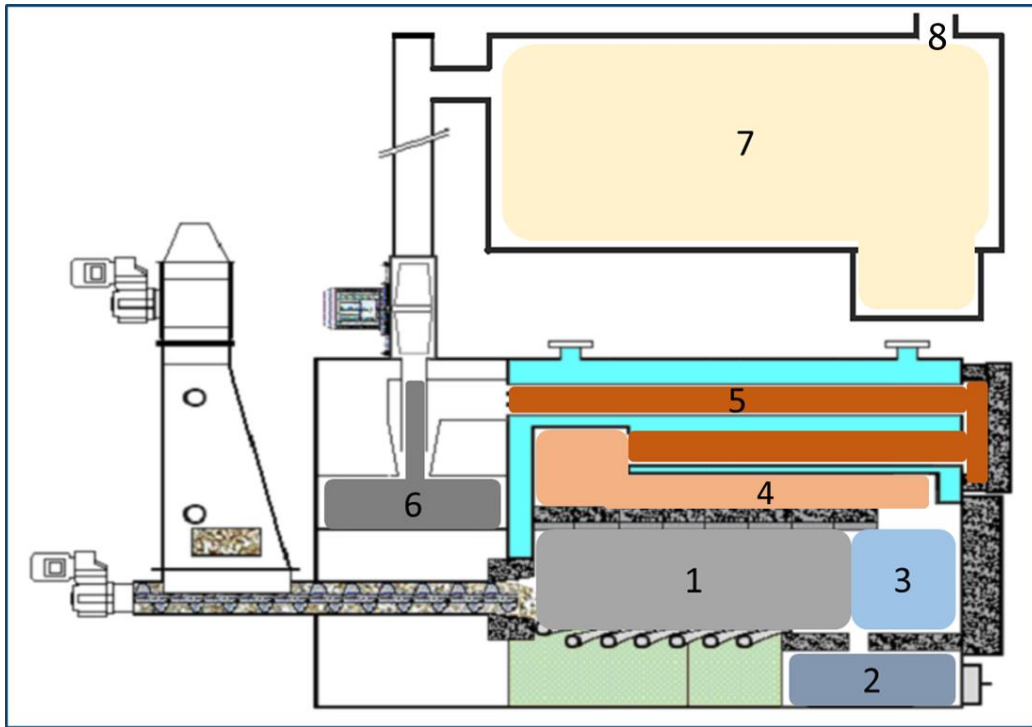


Figure 26 : Schéma de la chaudière pilote du LERMAB et des points de prélèvement des cendres ou des fumées pour les analyses de dioxines. 1 : cendres de la grille et des parois intérieures de la chambre de combustion, 2 : cendrier, 3 : porte de la chambre de combustion et parois environnantes, 4 : voûte et entrée de l'échangeur, 5 : échangeur, 6 : cyclone, 7 : filtre à manches, 8 : point de prélèvement de fumées.

Les cendres sont collectées à plusieurs niveaux au sein de la chaudière : (1) dans la chambre de combustion (foyer et grilles), (2) dans le bac à cendres, (3) au niveau de la porte de la chambre de combustion et des parois aux alentours, (4) sur la voûte avant l'échangeur, (5) dans l'échangeur, (6) dans le cyclone, (7) dans le filtre à manches (Figure 26). L'objectif est ainsi d'analyser les caractéristiques de ces cendres séparément afin d'identifier leurs natures, les différences et les similitudes entre leurs compositions et ainsi pouvoir comprendre les mécanismes de dépôt, de formation, voire de ré-envol des dioxines.

Les Figure 27, Figure 28, Figure 29 et Figure 30 montrent plusieurs compartiments de la chaudière.



Figure 27 : Photos de chambre de combustion avec les cendres déposées après un essai de combustion (zones 1, 2 & 3)



Figure 28 : La grille démontée avec les cendres déposées après un essai de combustion (zone 4)

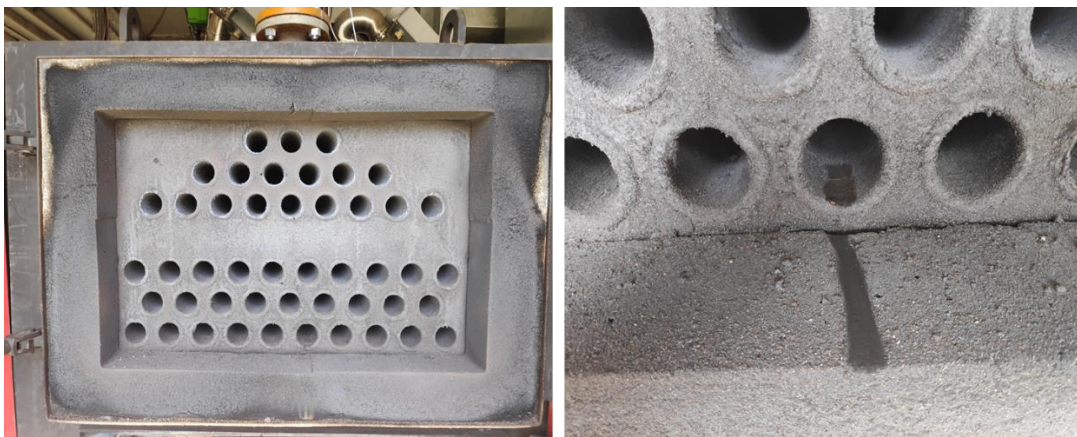


Figure 29 : L'échangeur de chaleur avec les cendres déposées après un essai de combustion (zone 5)



Figure 30 : Photos de filtres à manches horizontales (zone 7)

Pour les 7 points de prélèvement, le travail est réalisé par l'intermédiaire d'une brosse et d'un aspirateur : les cendres sont collectées aux différents endroits par aspiration, puis placées dans des récipients fermés, séparément. Chaque prélèvement est pesé pour faire un bilan massique global, puis un échantillon représentatif est envoyé au laboratoire pour l'analyse.



Figure 31 : Echantillons de cendres prélevés pour les différents points de prélèvements après chacun des 3 premiers essais de combustion

L'aspect et la coloration des cendres diffèrent d'un point de prélèvement à un autre et d'un essai à un autre. Certains échantillons sont gris, voire noir, permettant de supposer une teneur en carbone importante. Il apparaît clairement qu'au fur et à mesure que nous avançons vers la sortie de cheminée, la coloration des cendres devient de plus en plus foncée. Les cendres 1 à 3 sont claires et contiennent très peu de carbone alors que les cendres 5 à 7 sont le plus souvent noires et plus fines.

Les mécanismes de formation et de destruction des dioxines étant présents pour des niveaux de températures assez spécifique, des thermocouples sont installés dans différents endroits de la chaudière pour surveiller en permanence les niveaux de température.

La Figure 32 présente les moyennes des températures mesurées lors des différents essais dans chaque zone de prélèvement de cendres.

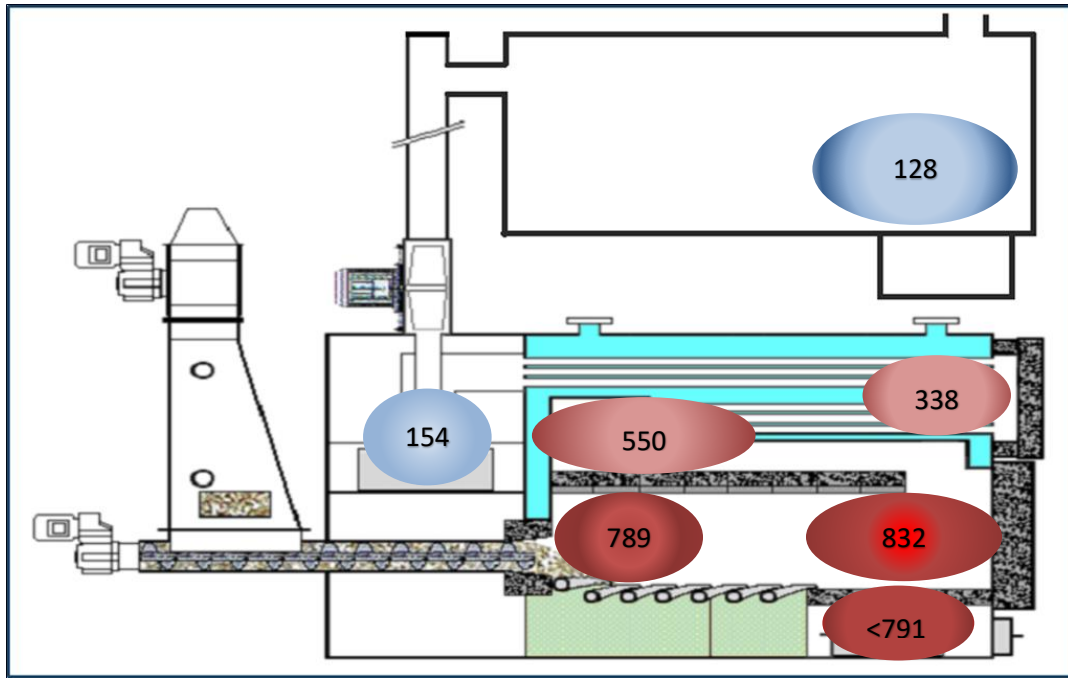


Figure 32 : Moyennes des températures dans chaque point de prélèvement au cours des essais

Le

Tableau 17 montre les différentes températures des fumées mesurées lors de chaque essai de combustion. Un thermocouple est placé au niveau du foyer permettant de mesurer la température dans la chambre de combustion (zones de prélèvement 1, 2 et 3). Un deuxième thermocouple est installé à l'entrée de l'échangeur (zones de prélèvement 4), un troisième est placé au niveau du cyclone et d'autres thermocouples sont placés dans le compartiment filtre à manches.

Tableau 17 : Températures des points de prélèvements de cendres lors de chaque essai de combustion

Numéro de points de prélèvement de cendres	Points de prélèvement de cendres	Températures (°C)							
		Combustible utilisé							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
1	Foyer	740	790	830	768	800	786	770	830
2	Sous chambre	< 740	< 790	< 830	< 768	< 800	< 786	< 770	< 830
3	Chambre de combustion	740	790	912	905	800	912	770	830
4	Avant échangeur	570	550	550	595	570	478	550	550
5	Milieu échangeur	370	350	330	284	360	307	360	360
6	Cyclone	160	150	170	126	150	135	170	160
7	Filtre à Manches	140	130	130	110	130	118	130	140

Pour les 5 premiers essais, la température du point nommé « milieu échangeur » est calculée en faisant la moyenne des deux températures mesurées à l'entrée de l'échangeur (zone de prélèvement 4) et au niveau du cyclone (zone de prélèvement 6). Avant les trois derniers essais de combustion, de nouveaux thermocouples ont été installés afin de connaître plus précisément les niveaux de températures dans ces compartiments :

- Milieu échangeur (point de prélèvement 5).
- A l'entrée (point de prélèvement 4) et au milieu de la chambre de combustion (point de prélèvement 3), ce qui a permis une meilleure précision.

2-2-2-2. Prélèvements de fumées

Le point 8 sur le schéma de la chaudière (Figure 26) représente le point de prélèvement au niveau du conduit de cheminée qui est utilisé pour évacuer les fumées émises lors des essais de combustion. Il s'agit ainsi du point de mesure normalisé pour l'analyse des émissions selon la réglementation en vigueur. Le prélèvement est effectué à cet endroit suivant la méthode dite du filtre/condenseur de la norme européenne NF EN 1948-1 [107]. Lors de chaque essai, 3 prélèvements minimum sont réalisés par essai (chacun d'une durée d'une heure) afin d'obtenir un point moyen représentatif qui est la moyenne de ces 3 mesures. La Figure 33 présente le schéma du montage pour le prélèvement.

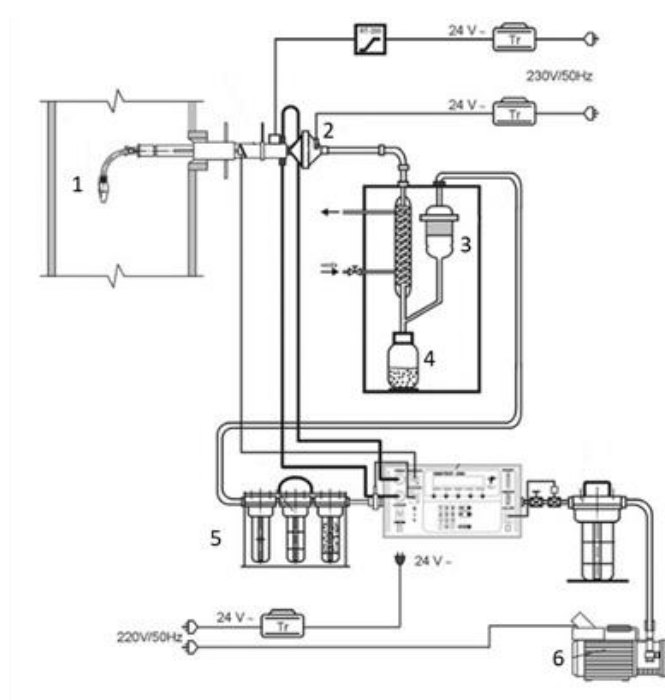


Figure 33 : Dispositif de prélèvement d'échantillons utilisé pour la détermination des dioxines et des PCB dans les fumées conformément à la norme européenne NF EN 1948-1 (juin 2006) [107]. Légende : 1 : buse, 2 : porte filtre et filtre en fibres de quartz, 3 : adsorbant (résine), 4 : flacon à condensat, 5 : barboteurs, 6 : pompe.

Cette figure présente la méthode d'échantillonnage (fumées et particules) utilisée pour la collecte et la préparation de l'analyse des échantillons du point 8. Un échantillonnage iso-cinétique doit être effectué afin de recueillir un échantillon représentatif des fumées de combustion. Cet isocinétisme est réalisé en contrôlant le débit de la pompe pour obtenir la bonne vitesse de prélèvement. L'échantillon collecté comporte une phase gazeuse qui a été captée sur l'adsorbant solide (résine XAD2), une phase liquide

recupérée au fond du condenseur et une phase solide qui a été collectée sur le filtre en fibres de quartz placé en tête de ligne.

La préparation de la verrerie de prélèvement suit le protocole suivant :

- Environ 30g de résine sont pesés précisément et placés dans un flacon de stockage ;
- Deux fioles de traceurs (EN pour les dioxines) sont ajoutées sur la résine pour servir d'étalons internes et valider la qualité de la mesure ;
- L'ensemble (résine et traceurs) est bien mélangé puis placé dans le porte-résine ;
- L'installation est assemblée pour le montage final sur la conduite de cheminée comme le montre la Figure 34.

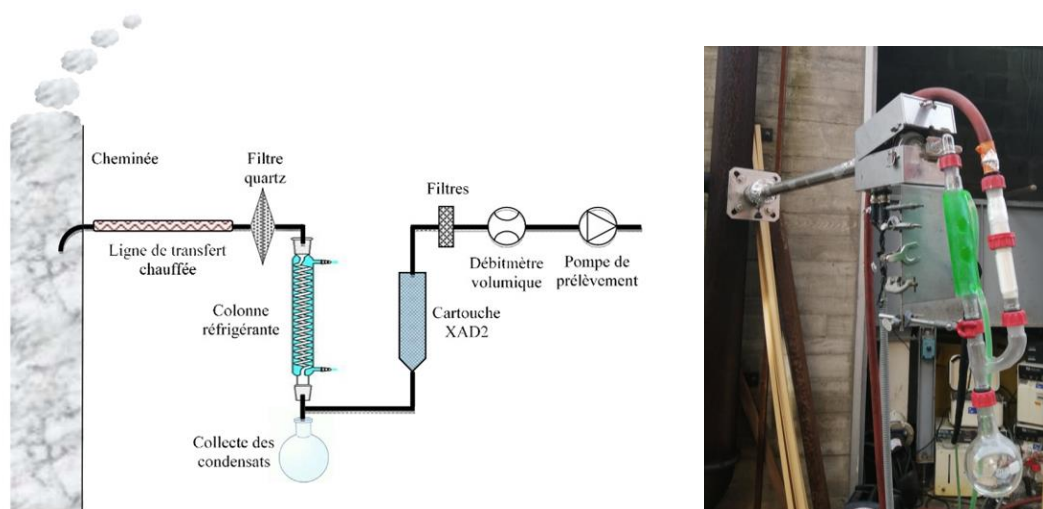


Figure 34 : Installation de prélèvement dioxines montée à la cheminée de la chaudière sous forme de schéma et de photographie

La récupération des échantillons est réalisée comme suit

- L'installation est démontée ;
- Le maximum de résine est récupéré dans un flacon de transport ;
- Le condensat collecté dans le ballon est placé dans un flacon de transport ;
- L'ensemble de la verrerie est rincé avec de l'acétone puis du toluène et l'ensemble du rinçat est placé dans un flacon de transport.

Quand tous les échantillons sont récupérés, les 3 flacons de transport sont mis au froid, puis envoyés au laboratoire certifié pour l'analyse. La verrerie est quant à elle nettoyée au méthanol, puis au dichlorométhane avant d'être placée à l'étuve pour séchage. Après le séchage, toutes les cavités sont fermées à l'aide du papier aluminium afin que la verrerie soit conservée et prête à être utilisée de nouveau pour un autre prélèvement. Lors de la récupération des échantillons et le nettoyage de la verrerie, les solvants utilisés sont de polarité très différente afin d'éliminer toutes traces de composés chimiques qui peuvent être déposés sur les parois.

Lors de la préparation des filtres, des protocoles de conditionnement spécifiques ont été suivis. Ces protocoles sont décrits en annexe II.

2-3. Techniques d'analyses

2-3-1. Suivi de la composition des gaz dans les fumées

Les gaz de combustion ont été analysés en continu grâce à deux appareils de mesures installés et utilisant des technologies différentes. Le TESTO 350XL analyse la composition des fumées (O₂, CO, NO_x, SO_x et CO₂) par le biais de cellules photochimiques et d'une cellule infrarouge pour le CO₂. Le deuxième appareil de mesure (PG350 de HORIBA) applique plusieurs méthodes de quantification en fonction des gaz à analyser :

- O₂ : détecteur paramagnétique,
- NO : détecteur basé sur le principe de la chimiluminescence ;
- CO, CO₂ et SO_x : infrarouge non dispersif.

2-3-2. Teneurs en dioxines (dans les fumées et les cendres)

Dans tout le manuscrit, le terme « dioxines » désignera l'ensemble de PCDD et de PCDF pour ne pas alourdir le texte. Lorsqu'on analysera une famille particulière, on écrira le terme « PCDD » ou « PCDF ».

2-3-2-1. Dioxines dans les fumées

A la fin de chaque cycle de prélèvement des fumées, les échantillons (condensats, rinçats, résines et filtres) sont stockés au frais et à l'abri de la lumière avant d'être envoyés pour les analyses en laboratoire accrédité (CARSO ou EUROFINS en fonction des cas).

Dans ces laboratoires, l'analyse comporte les étapes suivantes :

- Une étape d'extraction des dioxines à partir des échantillons est réalisée en premier lieu par un procédé Soxhlet.
- L'identification et la quantification des différents congénères des dioxines sont effectuées en utilisant la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée avec la spectrométrie de masse.
- Les traceurs permettent de valider la mesure et la quantification par étalon interne.
- Les résultats sont obtenus environ 1 mois après la date d'envoi.

Les rapports reçus présentent les mesures des dioxines en ng par extrait pour chaque prélèvement effectué. Cette valeur regroupe la quantité des dioxines mesurée dans le condensat, la résine, le rinçat et le filtre spécifique à chaque prélèvement. Les mesures sont données selon les systèmes d'équivalence toxique ; TEF OMS (1998 et 2005) et TEF NATO (1988). Connaissant les volumes de fumées qui ont été prélevés pour chaque mesure, nous pouvons alors exprimer les teneurs en ng/Nm³. Il a été choisi de présenter les mesures de dioxines dans les chapitres suivants en TEF OMS (1998).

2-3-2-2. Dioxines dans les cendres

Après collecte des cendres dans les différents points de prélèvements, des échantillons sont prélevés dans des flacons et gardés à l'abri de la chaleur et de la lumière avant d'être envoyés à un laboratoire accrédité (CARSO ou EUROFINS) pour l'analyse des dioxines. L'identification et la quantification des congénères des dioxines sont effectuées en utilisant la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution couplée avec la spectrométrie de masse. Cette technique est combinée à la technique par dilution isotopique pour permettre la séparation et la détection des différents congénères des dioxines. Pour la mise en œuvre de la méthode par dilution isotopique, 17 étalons internes de dioxines marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ sont utilisés. Le mode opératoire d'extraction est réalisé par extraction Soxhlet à l'aide de toluène. Pour concentrer les dioxines dans les extraits et éliminer les composants interférents présents dans l'extrait, des modes opératoires de purification doit être mis en place tels que la chromatographie par filtration sur gel, la chromatographie liquide sur colonne multicouche, etc. Les méthodes de purification doivent permettre de préparer l'extrait d'échantillon de manière appropriée pour le dosage ultérieur en chromatographie en phase gazeuse [108].

Les résultats des analyses sont présentés pour chaque échantillon en unité de masse (ng ou μg) par kg de cendres sèches. Les mesures sont données selon les systèmes d'équivalence toxique : TEF OMS (1998 et 2005) et TEF NATO (1988). Il a été choisi de présenter les mesures de dioxines dans les chapitres suivants en TEF OMS (1998).

2-3-3. Analyses élémentaires des cendres

L'analyse élémentaire des cendres a été réalisée par un laboratoire externe accrédité (SOCOR). L'analyse du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a été effectuée selon la norme NF EN ISO 21663 [109]. Le chlore et le soufre ont été analysés selon la norme NF EN 14582 [110].

Dans les processus de combustion, les métaux de transition jouent un rôle majeur dans la formation des dioxines en catalysant les réactions [12,51,106]. Par conséquent, l'analyse élémentaire des cendres a inclus d'autres éléments chimiques (métaux) avec les éléments classiques (carbone, azote et les halogènes). Pour ce faire, une technique spectrométrique (la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif) a été mise en œuvre selon la norme ICP/MS - NF EN ISO 17294-2 [111].

D'autres analyses des éléments alcalins (sodium et potassium) ont été effectuées au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE). Avant l'identification et la quantification des éléments recherchés, la préparation des échantillons est réalisée selon les étapes suivantes :

1. La minéralisation des échantillons de cendres :
 - Trois acides (l'acide nitrique HNO_3 (3 ml), l'acide fluorhydrique HF (0,5 ml) et l'acide sulfurique H_2SO_4 (3 ml)) sont ajoutés successivement ;
 - Ensuite, les préparations (cendres + acides) sont laissées reposer dans des matras ouverts sous sorbonne pendant 1 journée (formation de gaz) ;

- La minéralisation est effectuée le lendemain dans un appareil digesteur microonde de la marque MILESTON ETHOS EASY, le programme de minéralisation est lancé à 220°C pendant 1h50 ;
2. A la fin de la minéralisation, 5 ml d'acide borique sont ajoutés dans chaque matras pour neutraliser le HF, puis le programme de neutralisation est lancé à 150°C pendant 1h20.
 3. Une fois la neutralisation terminée, le contenu de chaque matras est mis dans un tube en plastique de 50 ml et mélangé avec de l'eau distillée ajouté jusqu'au trait de jauge.
 4. Le dosage des éléments chimiques est réalisé avec le procédé d'absorption atomique en spectrophotomètre d'absorption atomique flamme (Perkin Elmer Analyst 400).

2-3-4. Mesure du carbone résiduel des cendres

L'analyse bibliographique ayant montré que les dioxines peuvent être produites par réaction hétérogène de gaz de combustion sur des petites particules de cendres contenant du carbone via le mécanisme De Novo [112], nous avons choisi de mesurer la teneur en carbone de chaque type de cendre collecté.

Ces taux de carbone résiduel ont été mesurés dans tous les échantillons de cendres récupérées après les essais ainsi que dans les échantillons de cendres traitées selon la norme ISO 1171 (2010) [102] dans un four à moufle à 815°C pendant 3 heures. Chaque mesure correspondant à un type de cendre est répétée 3 fois. Même si cette technique ne fait pas obligatoirement ressortir que du carbone, c'est très majoritairement la molécule principale qui est oxydée et volatilisée, permettant une bonne estimation.

2-3-5. Granulométrie des cendres

La granulométrie a pour objet l'étude de la forme, de la dimension et de la distribution statistique des tailles des particules. Le plus souvent la taille caractéristique choisie est un diamètre. Les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique les plus utilisés sont « d10, d50, d90 » qui signifient les diamètres correspondants respectivement à 10, 50 et 90% de la fréquence cumulée en nombre, masse ou volume d'une taille de particules [113]. Le granulomètre utilisé est un granulomètre laser type Mastersizer de MALVERN. Les cendres prélevées aux différents endroits dans la chambre de combustion (foyer (CF), sous chambre (CSC) et chambre (CC)) sont très hétérogènes avec des particules fines mais aussi de gros morceaux. C'est pour ces types de cendres (collectées à partir de la chambre de combustion) que les écarts sont maximaux. Les cendres volantes piégées au cours du refroidissement des fumées (à partir du point de prélèvement 4 (l'échangeur)) sont beaucoup plus fines et homogènes. Les mesures au granulomètre ont été réalisées sans traitement préalable des cendres (broyage) pour éviter toute modification de la granulométrie.

2-4. Les réacteurs à l'échelle du laboratoire

Pour étudier et quantifier les phénomènes de formation de dioxines en phase homogène et le relargage potentiel, deux dispositifs expérimentaux de laboratoire ont été utilisés. Pour chacun et pour évaluer l'impact des conditions opératoires, nous avons choisi de faire varier les niveaux de températures et les

durées de réaction. Les dispositifs utilisés sont d'une part de type macro TG et d'autre part réacteur à lit traversé.

2-4-1. Macro thermogravimétrie (macro-TG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, la macro-TG dispose d'une balance de grande précision (Kern) (Figure 35).

Afin d'étudier l'effet de la température sur la composition et la masse des échantillons de cendres (collectées après un essai de combustion), plusieurs expériences ont été effectuées en macro-TG, en gardant le même niveau de température et en variant la durée d'exposition. L'appareil est constitué d'un four (Nabertherm), dans lequel un creuset contenant l'échantillon sera déposé. La masse est mesurée avant et après l'essai, mais également en continu au cours de l'expérience à l'aide d'une balance (Kern). Les cendres utilisées ont d'abord été séchées dans une étuve pendant 48 heures à 105°C, puis refroidies dans un dessiccateur pendant 1 heure. Une masse d'environ 15 g de cendres a été pesée pour chaque expérience. Les cendres ont ensuite été placées dans un creuset en porcelaine et placées en macro-TG, où elles subiront une température choisie de 200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500°C pendant une période variable (entre 15 minutes et 120 min). Pour chaque niveau de température, la durée de traitement thermique varie aux niveaux suivants : 15 min, 30 min, 60 min et 120 min. Le débit d'air était de l'ordre de 1,2 à 1,5 m³/h à 500°C.



Figure 35 : Macro thermogravimétrie (four Nabertherm-balance Kern)

A la fin de l'expérience, les cendres ont été placées dans le dessiccateur pendant 1 heure avant d'être pesées, ce qui a été réalisé à l'aide d'une balance de précision type XS205 Mettler Toledo (avec une erreur de mesure de 0,01 mg). L'opération de pesée a été réalisée à chaque fois avec cette même balance par la même personne.

L'acquisition des données (température, débit d'air et pesée) et le contrôle des paramètres (température et débit d'air) sont assurés à l'aide d'un logiciel « Nabertherm VCD ».

2-4-2. Four à lit traversé

Afin de vérifier si le flux d'air à travers un lit de cendres modifie le comportement de celles-ci (leurs teneurs en dioxines après traitement notamment), une autre expérience à l'échelle du laboratoire a été testée en réacteur à un lit traversé, avec le même type de cendres utilisé lors des expériences en macro-TG. Les cendres sont déposées sur un fritté en quartz ; le tout placé dans un tube de diamètre légèrement inférieur au diamètre du réacteur et ceci de façon à récupérer plus facilement les cendres après réaction. Les cendres sont traversées par un flux d'air à très faible débit de $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$ à une température de 400°C . Le détail est présenté dans la Figure 36.

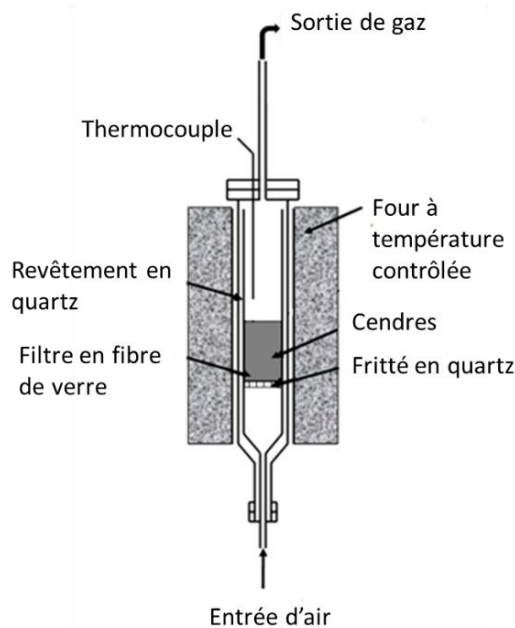


Figure 36 : Four à lit traversé

Protocole :

Deux expériences à un même niveau de température de 400°C (ce niveau de température a été choisi suite aux résultats de perte de masse des essais réalisés sur le dispositif de macro-TG) et pour deux durées différentes d'une heure et de deux heures ont été effectués. Ces expériences sont préparées et réalisées en plusieurs étapes :

1. Les cendres et les filtres sont placés dans une étuve à 103°C (pendant 48h) ;
2. Ils sont ensuite placés dans un dessiccateur pendant 1h ;
3. Les cendres sont pesées seules, puis déposées sur le fritté du tube ;
4. L'ensemble (cendres, fritté et tube) est placé au sein du réacteur ;
5. La température du réacteur est réglée et contrôlée à 400°C ;
6. Les cendres sont récupérées après l'expérience :

L'ensemble (cendres, fritté et tube) est introduit à l'étuve à 103°C pendant 48h, puis ensuite placé dans un dessiccateur pendant 1h ;

7. L'ensemble est pesé ;
8. Les cendres sont récupérées et pesées séparément, ainsi que le filtre et le tube.

2-5. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble des matériels et des méthodes déployés dans ce travail afin de réaliser les expériences souhaitées pour obtenir des mesures utilisables pour mieux comprendre les phénomènes. Grâce aux méthodes expérimentales présentées dans ce chapitre, des essais en chaudière pilote ont été réalisés au cours desquels des prélèvements de fumées ont été effectués. Les protocoles de collecte des cendres après les essais ont également été présentés.

Ensuite, l'analyse et la caractérisation de ces différents échantillons collectés au cours de ces essais a permis de développer des hypothèses concernant la formation des dioxines au cours des processus de combustion de biomasses et pouvoir par la suite élaborer des expériences à l'échelle du laboratoire (Macro-TG et réacteur à lit traversé) pour mieux comprendre les phénomènes survenant au cours d'un essai et lors du refroidissement dans la chaudière.

Chapitre 3. Résultats des essais chaudière

3-1. Les résultats de combustion

3-1-1. Les émissions de polluants

Les essais sont réalisés au sein de la chaudière pilote de LERMAB avec des alimentations en air primaire et secondaire optimisées de manière à maintenir les niveaux adéquats d'O₂ et de minimiser les émissions de CO (polluant considéré comme le meilleur traceur de la qualité de la combustion) dans les fumées.

Lors des essais, l'installation a fonctionné en régime nominal, c'est-à-dire avec une puissance d'environ 200 kW.

Le Tableau 18 présente les conditions des essais de combustion avec les différents combustibles utilisés. Les précisions des mesures sont présentées dans le Tableau A-1. Les mesures de températures présentées sont des moyennes des températures instantanées mesurées lors de la phase stable de combustion après 3 à 4 heures de fonctionnement de l'installation (en fonction du combustible).

Tableau 18 : Les conditions des essais de combustion et les émissions des polluants

Combustible	Facteur d'air	Débit de fumées sèches (Nm ³ /tonne de combustible sec brûlé)	Température moyenne de la chambre de combustion (°C)	% O ₂ (± 0.2 Vol.%)	CO (mg/Nm ³ corrigé à 10% d'O ₂)	NO _x (mg _{éqNO2} /Nm ³ corrigé à 10% d'O ₂)	SO ₂ (mg/Nm ³ corrigé à 10% d'O ₂)
C-1	1,81	9 000	694	9,4	190 (± 10)	210 (± 10)	0,86 (± 0,04)
C-2	1,66	8 000	823	8,0	120 (± 10)	300 (± 20)	80 (± 10)
C-3	1,89	9 100	802	7,4	130 (± 10)	330 (± 20)	30 (± 10)
C-4	1,90	8 700	785	9,4	150 (± 10)	410 (± 20)	42 (± 2)
C-5	1,68	9 100	800	8,2	84 (± 5)	450 (± 20)	70 (± 10)
C-6	1,90	8 700	702	11,0	120 (± 10)	530 (± 30)	27,3 (± 0,6)
C-7	2,21	9 100	741	11,5	310 (± 20)	400 (± 20)	100 (± 20)
C-8	1,89	9 200	822	8,3	270 (± 10)	400 (± 20)	< L.Q

< L.Q : Inférieur à la limite de quantification = 2 ppm soit 5 mg/Nm³ à 10% d'O₂.

Remarque : Les facteurs d'air sont calculés en fonction de la teneur en oxygène, de la composition du combustible, de son humidité et de sa masse.

Les conditions sont semblables pour tous les essais, même si pour l'essai avec le combustible C-7, il a été nécessaire d'apporter un peu plus d'air. Cela est dû au fait que ce combustible était un peu plus fin ce qui nécessite un débit d'air primaire un peu plus élevé. Les débits de fumées sèches émis durant les essais sont donnés en Nm³ par tonne de combustible sec brûlé, étant donné que les masses des

combustibles utilisés diffèrent d'un essai à un autre. Ces débits ont le même ordre de grandeur, ce qui confirme que les combustibles secs avaient des compositions chimiques proches en termes de teneurs en carbone, hydrogène et oxygène.

Au cours des essais, les quantités de CO émises dans les fumées varient entre 84 et 310 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Ces valeurs sont en dessous de la norme, la valeur limite d'émissions étant fixée à 500 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Les valeurs d'émissions en monoxyde de carbone issues des combustions de plusieurs types de biomasses en chaudières automatiques de puissances comprises entre 110 et 450 kW reportées en bibliographie varient entre 33 et 4510 mg/Nm³ à 10% d'O₂, comme le montrent les tableaux Tableau 9, Tableau 10, Tableau 11, Tableau 12 et Tableau 13 présentés dans le premier chapitre. Ces émissions ont tendance à augmenter quand le facteur d'air augmente. Ceci peut engendrer un refroidissement des fumées qui altère la qualité de la combustion. Selon Nussbaumer, pour assurer un bon contrôle du CO, un facteur d'air « optimal » est nécessaire [4] : le point B sur la Figure 37. En effet, pour un facteur d'air d'environ 1,5, une combustion presque complète est obtenue grâce à une température de flamme élevée et une disponibilité suffisante d'oxygène. Néanmoins, avec un plus faible facteur d'air (point C sur la Figure 37), la température élevée de la flamme, permet ainsi des réactions de synthèse dans la flamme dans les zones avec un manque d'oxygène résultant en de fortes concentrations de suie [4]. Quant au point A, en augmentant le facteur d'air au-delà de 3,5, des concentrations élevées de CO sont atteintes, en raison de la basse température de la flamme.

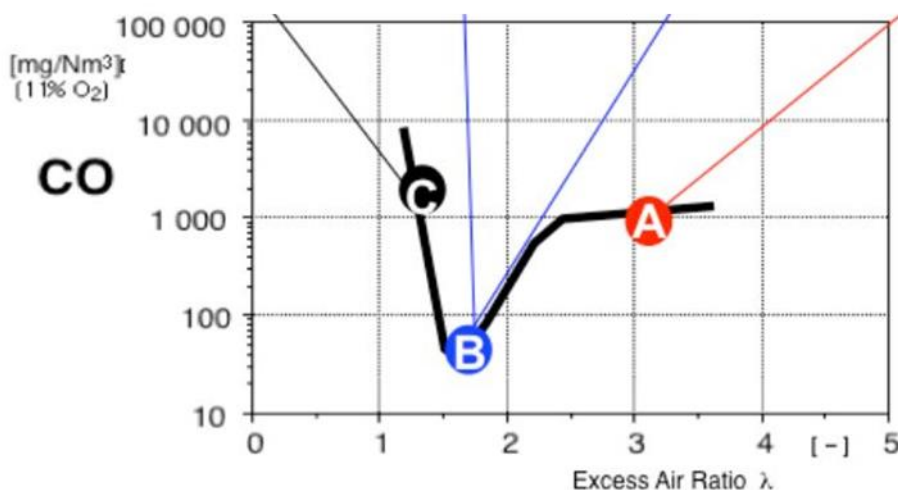


Figure 37 : Emissions de CO en fonction du facteur d'air selon Nussbaumer 2010 [4]

Dans le cas de combustion des plaquettes forestières (C-1), le taux de CO mesuré dans les fumées est de 190 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Cette valeur est supérieure à celles données en bibliographie ; des valeurs d'émissions entre 41 et 50 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ lors de la combustion des copeaux de bois à plusieurs combinaisons de paramètres dans un prototype de 200 kW [114]. L'écart entre les valeurs d'émission peut être dû à la nature des combustibles utilisés et leurs caractéristiques. Dans la

même installation, les émissions de monoxyde de carbone sont comprises entre 17 et 94 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ lors de la combustion de granulés de bois [114]. Les valeurs d'émissions les plus élevées sont mesurées dans le cas des combustibles C-7 et C-8 pour lesquels les valeurs ont dépassé 270 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Ceci est due aux facteurs d'air qui ont été un peu plus élevé comparé aux autres essais ainsi qu'aux types de combustibles utilisés. En outre, ces émissions peuvent aussi être expliquées par la présence du chlore, étant donné que ces deux combustibles présentent les teneurs en chlore les plus élevées. En effet, le chlore peut jouer un rôle d'inhibiteur de la combustion ce qui peut affecter sa qualité. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur de celles données en bibliographie. En effet, les émissions de CO provenant des combustions de déchets de bois urbains dans une chaudière automatique de puissance de 150 kW varient entre 57 et 501 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ [9]. Dans cette étude, ces émissions ont été fortement liées au facteur d'air choisi lors de la combustion, étant donné que l'augmentation du facteur d'air peut entraîner un refroidissement des fumées qui affecte la qualité de la combustion. Globalement, les niveaux d'émissions de CO relevés lors de nos essais demeurent très bons et tous en deçà des limites réglementaires.

Les quantités d'oxydes d'azote mesurées lors des deux premiers essais (combustible C-1 et le combustible C-2) sont proches et faibles. Des valeurs plus importantes ont été mesurées dans les fumées des autres essais : environ 400 mg/Nm³ dans la plupart des combustions avec un maximum de 530 mg/Nm³ dans le cas du Combustible C-6. Ces quantités de NO_x mesurées varient en fonction des teneurs en azote des combustibles comme le montre la Figure 38. Il apparaît clairement que les émissions des NO_x dépendent fortement de la teneur en azote du combustible utilisé. Si dans le cas du monoxyde de carbone les émissions sont d'abord liées à la qualité de combustion, les oxydes d'azote, quant eux, se forment à partir des constituants du combustible. La combustion de biomasse (autres que le bois sain) présente donc des émissions relativement élevées de NO_x [24]. Le bois naturel est le combustible le plus adapté pour une combustion dont les émissions d'oxydes d'azote seront les plus faibles. En revanche, d'autres types de biomasses, herbacée par exemple comme la paille, le miscanthus, etc., ont des teneurs plus élevées en N, S, K, Cl, etc., qui entraînent une augmentation des émissions de NO_x et de particules [24].

En comparant nos résultats avec les données reportées en bibliographie, on remarque que ces mesures sont beaucoup plus élevées que celles mesurées lors des combustions de bois (sous forme de copeaux et granulés) dans une installation de 200 kW [114]. Ceci peut être due aux teneurs en azote qui sont plus faibles que ceux de nos combustibles (0,11% dans les copeaux et de 0,06% dans les granulés). Dans cette étude bibliographique, les émissions en oxydes d'azote sont comprises entre 116 et 169 mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ [114].

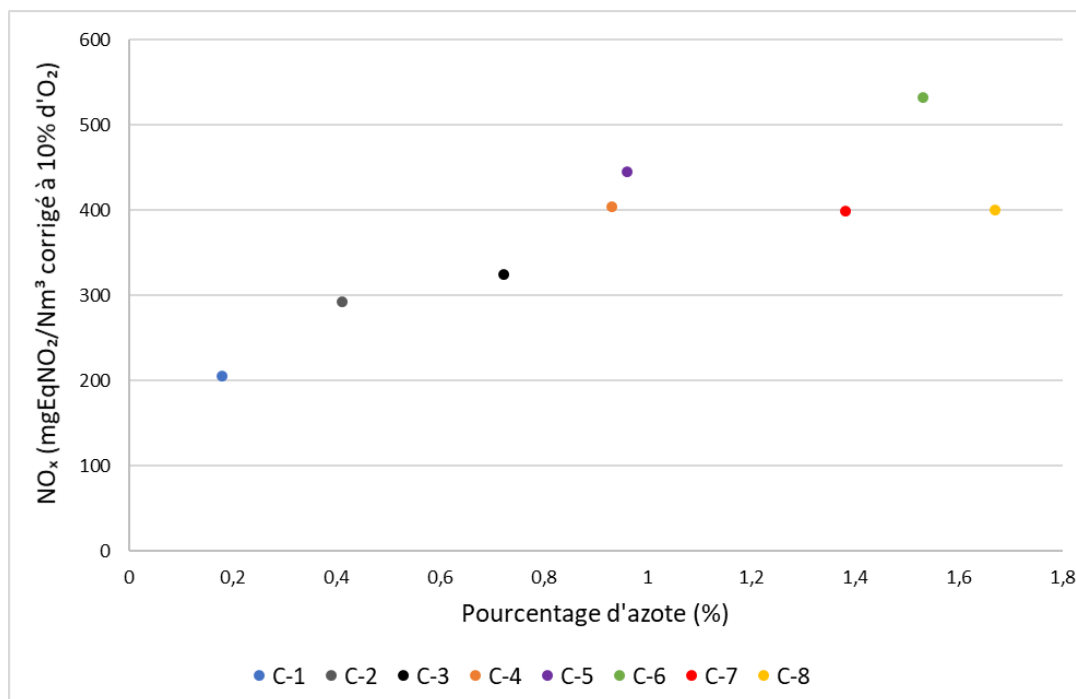


Figure 38 : Emission des oxydes d'azote dans les fumées sèches en fonction du pourcentage d'azote dans le combustible

La valeur limite d'émission des oxydes d'azote est fixée à 500 mg/Nm³ à 6% d'O₂ soit 367 mg/Nm³ à 10% d'O₂ [15]. On peut constater que pour les 3 premiers essais, les émissions n'ont pas dépassé la valeur limite : 205, 293 et 325 mg/Nm³ à 10% d'O₂ pour les combustibles C-1, C-2 et C-3, respectivement. Néanmoins, pour les 4 autres combustibles, les émissions des oxydes d'azote ont été en-dessus de la valeur limite : 405, 445, 533, 399 et 401 mg/Nm³ à 10% d'O₂ dans le cas des combustibles C-4, C-5, C-6, C-7 et C-8.

Concernant les oxydes de soufre, les quantités mesurées ont été assez différentes d'un essai à l'autre, mais demeurent plutôt faibles, excepté pour le combustible C-7. Comme pour l'azote, les émissions d'oxydes de soufre sont plus élevées lorsque le combustible utilisé contient plus de soufre. Les émissions les plus faibles ont été mesurées dans le cas de la combustion des plaquettes forestières (C-1) contenant le moins de soufre ; seulement 1/10 de la teneur en soufre mesuré dans le combustible C-7 (soit 0,012 % sur masse sèche). La Figure 39 montre la variation des émissions d'oxydes de soufre en fonction du pourcentage de soufre dans les combustibles. Les mesures n'ont pas pu être faites pour le combustible C-8.

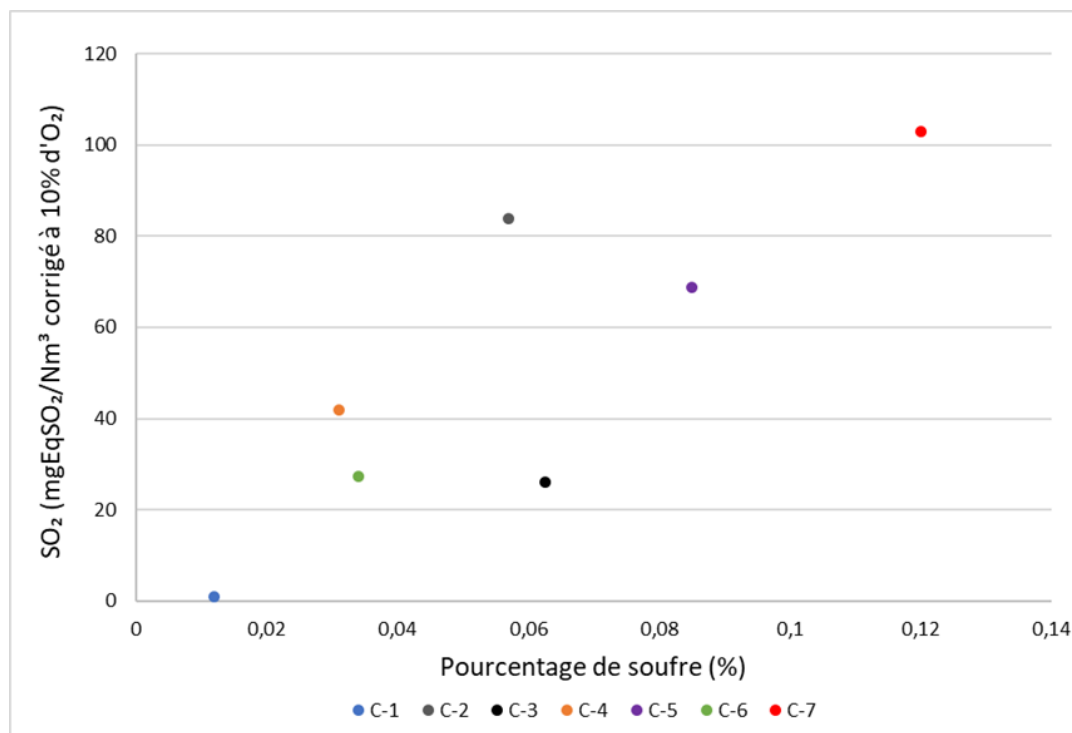


Figure 39 : Emission des oxydes de soufre dans les fumées sèches en fonction du pourcentage du soufre dans le combustible

D'une façon générale, les émissions en oxydes de soufre sont plus élevées lorsque le combustible utilisé contient plus de soufre. Dans la bibliographie, les quantités d'oxydes de soufre mesurées lors de combustions de biomasses sont généralement faibles par rapport à celle émises par la combustion de charbon et de déchets. Dans une étude présentant des résultats de combustions de biomasses (mélanges de déchet de bois de démolition, boues d'industrie de papier recyclé, bois et écorce), les émissions d'oxydes de soufre n'ont pas dépassé 14 mg/Nm³ [73]. Les teneurs en soufre mesurées dans les combustibles utilisés dans cette étude (entre 0,025 et 0,06%) sont plus faibles que celles mesurées dans nos combustibles (entre 0,012 et 0,15%). Ceci peut expliquer les émissions des oxydes de soufre plus importantes mesurées dans nos essais. Dans la même étude, lors de deux essais de combustion de mélange de biomasses, l'injection du sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) a été effectuée, afin d'étudier l'effet inhibiteur de ce composé sur les émissions des polluants organiques persistants (POP), notamment les dioxines dans les fumées. Lorsque le (NH₄)₂SO₄ a été injecté, les émissions de SO₂ ont augmenté : 453 mg/Nm³ et 1089 mg/Nm³ à 10% d'O₂ (dans l'essai avec la plus forte concentration de (NH₄)₂SO₄ injecté) [73].

3-1-2. Les cendres récupérées

Après chaque essai, les cendres sont collectées séparément et pesées. Après récupération de toutes les cendres à chaque point de prélèvement, un nettoyage final est effectué et les cendres restantes (la 8^{ème} ligne du Tableau 9) sont aussi collectées séparément et pesées. Ces cendres restantes sont en fait des petits dépôts dans des zones non identifiées dans notre procédé de mesures, mais qui concourent cependant au bilan global. La récupération des cendres séparément après l'essai et leurs

analyses chacune à part n'est pas fréquente dans la littérature. Les résultats souvent donnés représentent les analyses de l'ensemble des cendres déposées dans la chaudière (bottom ash) et les analyses de l'ensemble des cendres collectées à partir de l'échangeur et les systèmes de traitement de fumées (filtre électrostatique (ESP) par exemple) appelées cendres volantes (fly ash).

Le Tableau 19 présente l'ensemble des masses de cendres récupérées après chacun des essais.

Tableau 19 : Les masses de cendres récupérées en kg et leurs répartitions entre les différentes zones de prélèvements après chaque essai

Combustible		C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6		C-7		C-8	
Masse sèche de combustible brûlé (en kg)		706		619		302		392		464		484		421		564	
Cendres	Points de prélèvements	Cendres récupérées															
		En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %	En kg	En %
Cendres foyer	1	1,04	11	16,74	42	2,87	37	14,21	88	10,75	64	1,47	27	0,2	1	21,19	69
Cendres du bac à cendres	2	1,74	18	3,48	9	1,81	24	0,70	4	1,72	10	1,80	33	2,38	10	5,79	19
Cendres chambre	3	3,1	32	17,97	45	1,11	14	0,12	1	0,51	3	0,16	3	13,74	60	0,34	1
Cendres avant échangeur	4	0,17	2	1,09	3	0,27	3	0,21	1	0,36	2	0,13	2	0,37	2	0,19	1
Cendres moitié échangeur	5	0,22	2	0,31	1	0,17	2	0,29	2	0,48	3	0,10	2	0,17	1	0,35	1
Cendres cyclone	6	1,35	14	0,22	1	0,13	2	0,07	0	0,03	0	0,04	1	1,53	7	0,1	0
Cendres FAM	7	0,44	5	0,14	0	0,12	2	0,09	1	1,38	8	0,51	9	4,16	18	1,79	6
Reste cendres (collectées lors du nettoyage final)		1,58	16	0	0	1,20	16	0,52	3	1,45	9	1,20	22	0,53	2	1,13	4
Total		9,64	100	39,95	100	7,67	100	16,21	100	16,7	100	5,40	100	23,08	100	30,88	100

Les résultats montrent que la majorité des cendres restent dans la chambre de combustion (points de prélèvements 1, 2 et 3). Des masses beaucoup plus faibles sont collectées à partir de l'échangeur, du cyclone et du filtre à manches. Les moyennes des masses collectées après chaque essai sont calculées et présentées sur la Figure 40. L'aspect et la coloration des cendres diffèrent d'un point de prélèvement à un autre et d'un essai à un autre comme le montre la Figure 31 du chapitre 2.

Les quantités de cendres déposées dans la chambre de combustion (points de prélèvement 1, 2 et 3) dépendent d'une part des teneurs en cendres des combustibles, et d'autre part de la technologie de combustion utilisée.

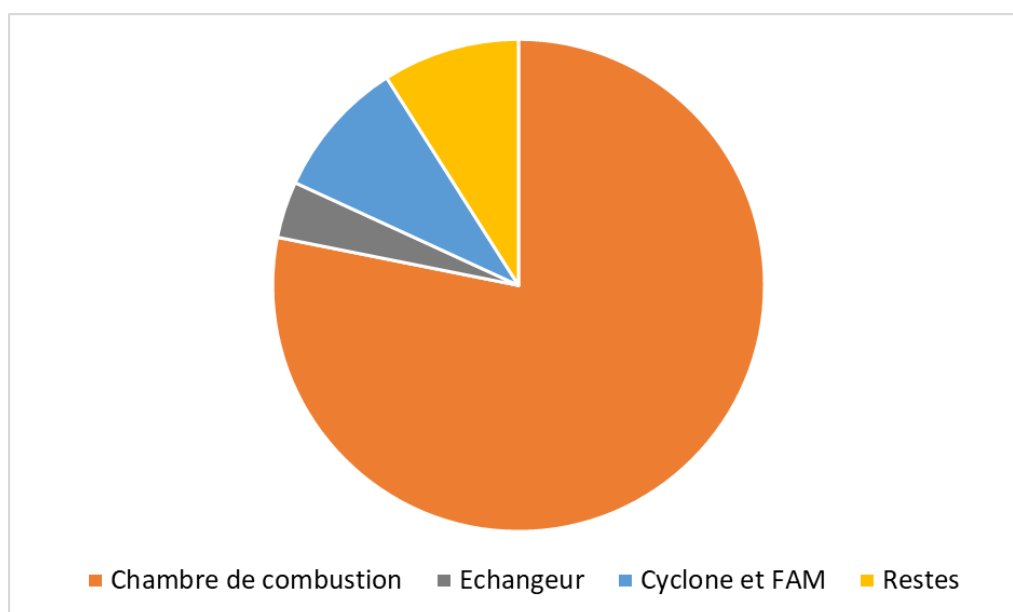


Figure 40 : Répartitions moyenne des cendres entre les différents compartiments de la chaudière

En moyenne, environ 78% des cendres sont collectées dans la chambre de combustion (points de prélèvement 1, 2 et 3), 4% dans l'échangeur (points de prélèvement 4 et 5) et 9% dans les systèmes de piégeage des cendres volantes (cyclone et filtre à manches (points de prélèvement 6 et 7)). Des répartitions semblables sont reportées en bibliographie : globalement pour les installations à grilles, 70 à 95% des cendres restent déposées dans la chambre de combustion, 10 à 25% des cendres se trouvent dans le cyclone et 1 à 8% des cendres se trouvent dans le filtre à manches ou encore dans les électrofiltres [115].

Les répartitions des cendres entre les différents compartiments de la chaudière diffèrent d'un combustible à un autre : les écarts les plus importants sont constatés notamment entre le combustible C-1 et C-7. Ceci est peut-être aux caractéristiques des combustibles (granulométrie, forme, etc.)

Des échantillons représentatifs de ces différentes cendres sont ensuite prélevés pour être envoyées en analyse. Des analyses élémentaires et dosages des métaux et des dioxines sont effectuées sur toutes les cendres ainsi que des mesures de granulométrie.

Bilan massique de cendres

Connaissant le taux de cendres d'un combustible mesuré préalablement en four à moufle, la masse des

cenres susceptibles de se former dans l'installation au cours de la combustion peut être calculée puisque la masse de combustible brûlé est connue. En comparant cette masse calculée avec celle réellement collectée, des bilans de cenres des différents essais peuvent être effectués pour valider le protocole de collecte et de nettoyage de la chaudière.

Le Tableau 20 présente les pourcentages de récupérations de cenres pour les différents essais. Ces bilans ont été effectués à partir des taux de cenres calculés en fonction de la température moyenne de la chambre de combustion lors de l'essai : en effet, nous avons mesuré la teneur en cenres par test en fours à moufles à 550 et 815°C, puis nous avons choisi ici de prendre la température moyenne de chambre mesurée lors des essais pour estimer la teneur en cenres dans les conditions d'essais.

Tableau 20 : Les bilans de cenres des différents essais

Combustibles	Masses de cenres récupérées (kg)	Masses théoriquement calculées (kg)	Pourcentages de récupération
C-1	9,638	8,554	113
C-2	39,943	37,132	108
C-3	7,672	10,956	70
C-4	16,210	18,871	86
C-5	16,671	21,561	77
C-6	5,392	9,483	57
C-7	23,090	25,718	90
C-8	30,878	42,938	72

Remarque : la précision de la balance utilisée est de l'ordre de 0,001 kg.

Les bilans calculés à partir des masses des combustibles brûlés et des taux de cenres sont compris entre 57 et 113% dans l'ensemble et entre 70 et 113% si on exclut le point à 57%. Ces bilans montrent que la récupération de la majorité des cenres formées lors d'une combustion est possible dans une certaine mesure. La récupération mécanique des cenres dans une telle installation n'est pas facile et dépend aussi des propriétés physiques des cenres (granulométrie, humidité, friabilité, etc.).

Étant donné que la méthode de collecte des cenres reste inchangée après chaque essai, le taux de récupération faible calculé dans le cas du combustible C-6 est vraisemblablement due d'une part à la faible quantité du combustible brûlé (392 kg de masse sèche comparée à 706 kg dans le cas de l'essai avec les plaquettes forestières C-1) et d'autre part à son taux de cenres qui est également plus faible que ceux des autres combustibles. Les erreurs de mesure inhérentes à toute expérience ont donc un impact plus important ici. Notons également que les taux de récupération de cenres les plus faibles sont calculés dans les cas des combustibles C-3 et C-6, dont les quantités brûlées sont les plus faibles : 302 et 392 kg, respectivement. Cependant, la teneur en cenres du combustible C-3 est plus élevée que celle du combustible C-6 (3,65 comparé à 1,97% à 815°C), ce qui peut expliquer l'écart entre les deux taux de récupérations.

3-2. Les dioxines dans les fumées

3-2-1. Analyse des teneurs totales dans les fumées

Les résultats des analyses menées sur les prélèvements de fumées présentent les quantités des 17 congénères toxiques de dioxines. Les prélèvements sont effectués au point 8 montré sur la Figure 26 du chapitre 2, c'est-à-dire dans la cheminée, après le filtre à manches.

Les résultats reçus sont en ng par extrait et représentent la somme des congénères retrouvés dans l'ensemble des échantillons du prélèvement envoyé (filtre, condensat, résine et rinçât). Lors de chaque essai, trois prélèvements sont effectués sauf pour les deux combustibles C-3 et C-5, avec seulement deux prélèvements. En tenant compte du débit de fumées sèches de chacun des essais, ces mesures sont ensuite converties en ng/Nm³. Afin de pouvoir comparer les résultats des différents essais, étant donné que la quantité de combustible brûlé varie, les résultats des émissions sont aussi calculés en ng par tonne de combustible sec brûlé. Pour chaque essai, les moyennes des prélèvements de ces résultats sont présentées dans le Tableau 21. Toutes les mesures sont calculées selon le système d'équivalence toxique TEF OMS 1998.

Tableau 21 : Résultats des mesures des teneurs des dioxines dans les fumées

Combustible	Dioxines dans les fumées					
	En TEQ ng/Nm ³ de fumées (10% O ₂)			en TEQ ng/tonne de combustible sec brûlé		
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne
C-1	0,037	0,047	0,04	333	422	385
C-2	0,043	0,077	0,06	345	618	505
C-3	1,22	1,24	1,23	11 046	11 227	11 145
C-4	0,36	1,66	0,98	3 142	14 487	8 574
C-5	0,41	0,67	0,54	3 724	6 086	4 918
C-6	0,69	2,26	1,40	6 033	19 759	12 283
C-7	0,44	1,18	0,80	4 019	10 778	7 279
C-8	0,44	2,24	1,21	4 035	20 541	11 051

En vue de mettre en évidence le lien entre la composition chimique, notamment la teneur en chlore du combustible, et les émissions de dioxines, l'ordre des essais correspond à une augmentation de la teneur en chlore dans le combustible.

Les facteurs d'émissions les plus faibles des dioxines ont été mesurés dans les prélèvements de fumées du premier essai avec le combustible C-1 qui n'est autre que la plaquette forestière ; 0,04 TEQ ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ (TEF OMS 1998) et dans les fumées lors de l'essai avec le combustible C-2 (mélange de 2 biomasses à faible teneur en chlore) avec un facteur d'émission légèrement plus élevé de l'ordre de 0,06 TEQ ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ (TEF OMS 1998). La valeur limite d'émissions pour les installations ICPE de type 2910-B est de 0,1 ng TEQ/Nm³ de dioxines dans les fumées. Les résultats

présentés dans ce tableau mettent en évidence que seules les émissions issues des deux combustions C-1 et C-2 sont en dessous de ce seuil. Les valeurs des émissions provenant de ces deux essais sont dans le même ordre de grandeur que celles reportées en bibliographie comme montré dans le Tableau 9 dans le chapitre 1. En effet, les émissions de dioxines provenant des combustions de plaquettes forestières dans une chaudière automatique de puissance de 150 kW varient entre 0,052 et 0,082 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ [9]. Dans des chaudières de même puissance, les combustions des plaquettes de panneaux de particules ne contenant pas de chlore) ont donné également de faibles émissions de dioxines ; entre 0,024 et 0,095 ng I-TEQ/Nm³ corrigé à 11% d'O₂ [17,34].

Lors des essais de combustion des mélanges de biomasses (plaquettes forestières et CSR à 60% de matière biogénique) ayant des teneurs en chlore plus élevées (C-3, C-5, C-7 et C-8), les facteurs d'émissions de dioxines mesurés ont été beaucoup plus élevés et ont dépassé le seuil autorisé par la réglementation (Tableau 21) [46].

Dans l'ordre chronologique, les essais avec les combustibles C-1, C-2 et C-5 ont été réalisés avant celui du combustible C-3. La teneur en chlore du C-3 a été choisie dans une fourchette comprise entre 0,005 et 0,115%. Sur la base des résultats d'émissions des essais précédents, nous nous attendions à ce que l'utilisation du combustible C-3 ayant une teneur en chlore dans cet intervalle (0,081%) donne des émissions de dioxines comprises entre celles émises lors des essais avec les combustibles C-2 et C-5 ayant des teneurs en chlore de 0,031% et 0,115%, respectivement. Cependant, les deux premiers prélèvements montrent des émissions beaucoup plus élevées que prévu : 1,22 et 1,24 TEQ ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ (TEF OMS 1998) lors du 1^{er} et du 2^{ème} prélèvement, respectivement. En revanche, on constate que le 3^{ème} prélèvement (dans les fumées avant passage par le filtre à manches) présente la quantité la plus faible en dioxines mesurées : seulement 0,31 TEQ ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ (TEF OMS 1998). Cela peut être expliqué par le fait que dans cet essai, les manches du filtre n'ont pas été lavées au préalable contrairement aux autres essais. En effet, à la fin de chaque essai le filtre à manches est démonté et les manches textiles sont brossées et aspirées pour récupérer les cendres qui y sont piégées. Ensuite, les manches sont lavées et séchées pour être reconditionnées et montées pour l'essai suivant. L'essai qui a précédé la combustion de C-3 a été réalisé avec un combustible pollué (à forte teneur en chlore) faisant partie d'une autre campagne d'essai et le filtre à manches n'a pas été reconditionné comme indiqué précédemment.

Dans le cas de cet essai, le passage de fumées à travers les manches a très probablement entraîné un enrichissement des quantités de dioxines dans les fumées. En effet, en comparant les émissions mesurées lors du 1^{er} et du 2^{ème} prélèvement effectué après le filtre à manches par rapport à celles issues du 3^{ème} prélèvement sans FAM, on constate des enrichissements de 394 et 399%, respectivement pour les 2 premiers vis-à-vis du troisième. La répétabilité étant très forte, nous considérerons pour la réflexion et la comparaison avec les autres résultats d'essais que la mesure effectuée lors du prélèvement sans FAM (le 3^{ème} prélèvement) est la plus juste.

Dans le cas des deux essais de combustions de bois type B (C-4 et C-6), les facteurs d'émissions ont été également élevés et au-dessus de la limite, notamment lors de la combustion du C-6 contenant plus de chlore.

Les écarts entre les émissions de dioxines issues des différents essais sont certainement dus à la fois de la nature de combustible brûlé et à leurs caractéristiques (humidité, teneur en chlore, présence de contaminants contenant des éléments favorisant la formation des dioxines comme des métaux) et aux conditions de combustion (les apports d'air primaire et secondaire, la température...).

3-2-2. Corrélation avec le taux de chlore du combustible

Selon la littérature, le chlore a un rôle crucial dans la formation des dioxines puisque la chloration de la macromolécule de carbone dans la synthèse de novo est une étape clé [16,51]. Les combustibles ayant de fortes teneurs en chlore dans leurs compositions montrent généralement des émissions plus élevées en dioxines [8,16,75,116]. Afin de démontrer le lien entre la teneur en chlore des combustibles et les émissions de dioxines, la Figure 41 donne les moyennes et les dispersions des quantités de dioxines mesurées pour chaque combustible en ng par tonne de combustible sec brûlé en fonction des pourcentages de chlore dans les combustibles sauf pour l'essai avec le combustible C-3 dont le point présenté est donné à titre indicatif et correspond à une seule mesure effectuée au niveau des fumées avant passage par le filtre à manches. Rappelons qu'au cours de cet essai les deux mesures effectuées à la sortie des fumées ont été beaucoup plus importantes que prévu puisque le passage des fumées par le filtre à manches a causé l'augmentation des quantités des dioxines.

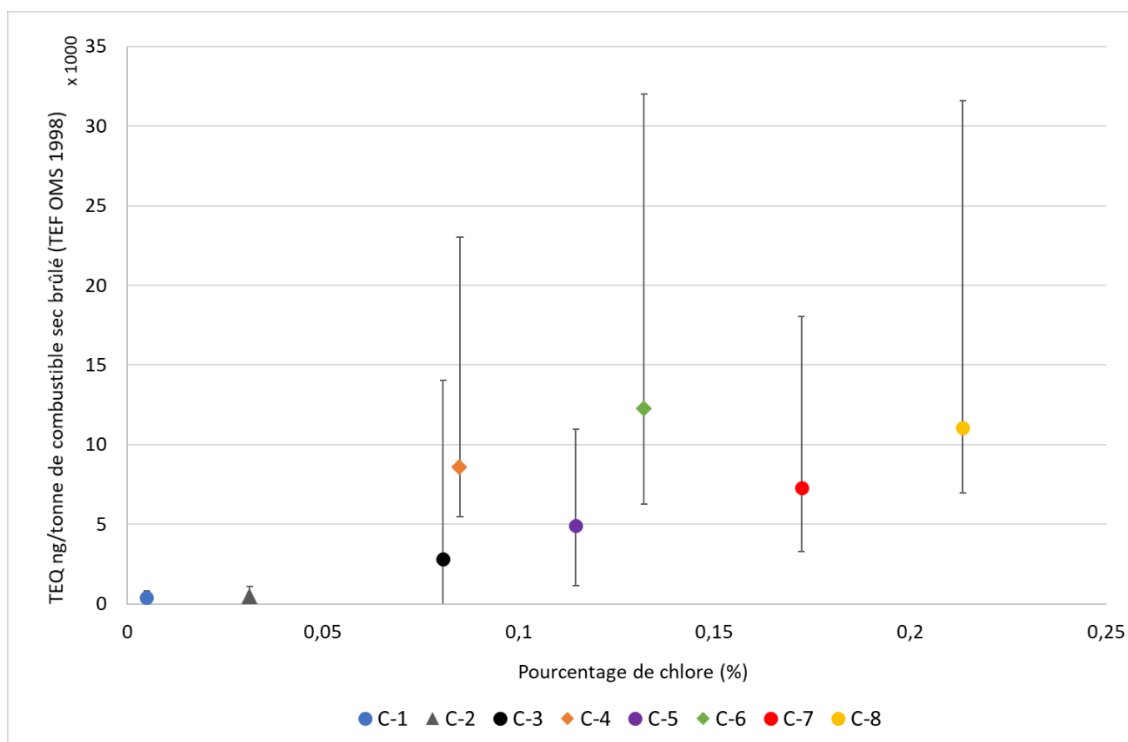


Figure 41 : Dioxines dans les fumées en fonction du pourcentage de chlore dans le combustible

On remarque une dispersion importante des résultats dans le cas des essais pour lesquels la teneur en chlore commence à être relativement importante (C4 à C8). Les quantités de dioxines mesurées dans les fumées sont d'autant plus importantes que le combustible contient plus de chlore. De ce fait, on

constate et on confirme ce que l'on trouve dans la littérature, à savoir qu'il y a un lien direct entre le taux de chlore dans le combustible et le facteur d'émissions de dioxines [20,75]. Si ce fait avait initialement été démontré dans le cadre de l'incinération des déchets, cela reste donc vrai pour des biomasses et des déchets de biomasses. Les émissions de dioxines mesurées dans les fumées de nos essais (Tableau 21) sont beaucoup plus faibles que celles mesurées lors de combustion de déchets de bois de démolition dans une chaudière de 150 kW environ 14,2 ng/Nm³ [17] et de combustions de déchets de bois urbains entre 0,74 et 8,18 ng/Nm³ à 11% d'O₂ [9]. Ceci peut être dû à la différence entre la nature de combustibles utilisés et leur teneur en chlore. Dans une autre étude, la combustion d'écorce de tremble contenant 0,76% de chlore (dans un incinérateur de 50 kg/h) a engendré de forte émission de dioxines : 3,2 ng/Nm³ à 11% d'O₂. Cette valeur est plus importante que celle mesurée lors de la combustion d'écorce de tremble non contaminé au chlore (0,007%) [75] ainsi qu'également comparée aux émissions mesurées lors de nos essais.

Les émissions de dioxines provenant des co-combustions dans un lit fluidisé de 4 MW de plaquettes de bois avec des déchets solides non dangereux (déchets municipaux, déchets commerciaux et industriels ou déchets de construction et de démolition, appelé RDF (Refuse Derived Fuels)) n'ont pas dépassé 0,1 ng/Nm³ à 11% d'O₂ [8]. Dans cette étude, les combustibles utilisés présentent des teneurs en chlore entre 0,12 et 0,33 %, des teneurs semblables à celles de nos combustibles, toutefois les combustions n'ont pas été réalisées dans des appareils similaires. Ces valeurs d'émission de dioxines sont présentées sur la Figure 42 en TEQ ng/Nm³ à 11 % d'O₂ (sur l'axe des ordonnées secondaire) en fonction du pourcentage de chlore dans le combustible. Nos résultats sont également présentés sur la même figure en même unité (sur l'axe des ordonnées principal). Dans cette étude, la valeur d'émission la plus importante (0,06 ng/Nm³ à 11% d'O₂) a été obtenue dans le cas du combustible le plus riche en chlore (0,33%) [8]. Toutefois, les émissions reportées dans cette étude restent beaucoup plus faibles que celles mesurées lors de nos essais. Ceci peut être due aux différences entre les installations de combustion utilisées : un lit fluidisé de 400 kW dans le cas de cette étude et une chaudière automatique à grille de 200 kW lors de nos essais.

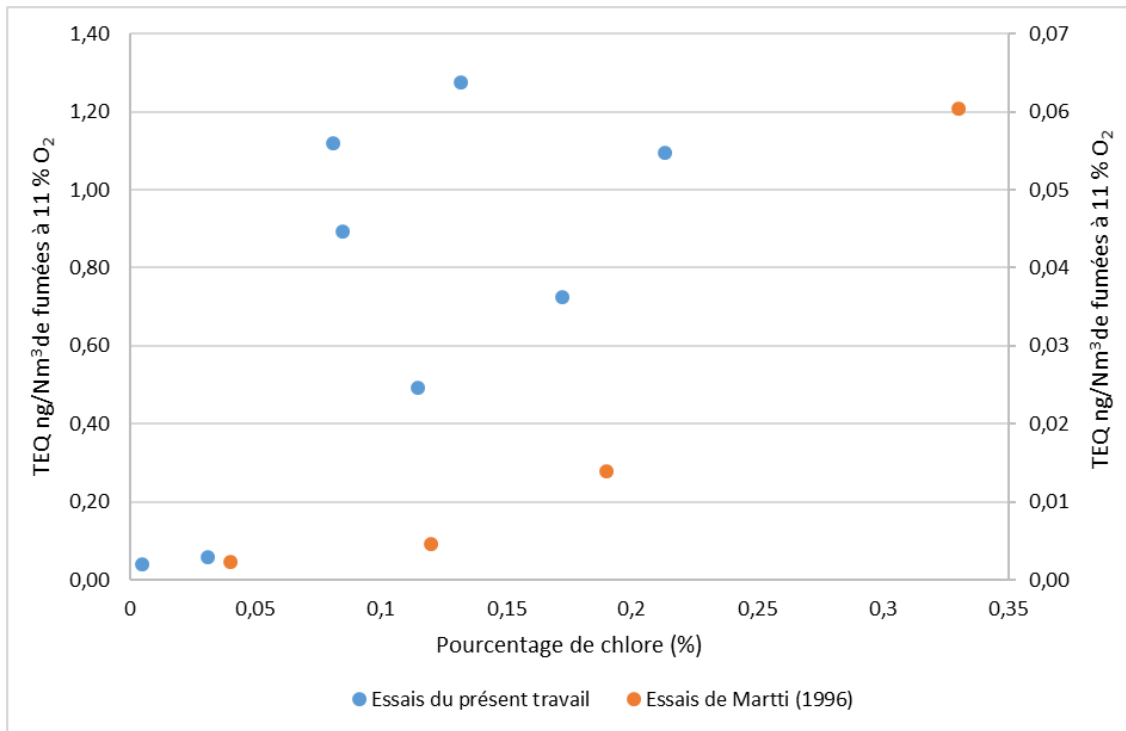


Figure 42 : Emissions des dioxines en fonction de la teneur en chlore du combustible

Dans le cas de combustibles préparés à partir d'un mélange de même type de biomasses (Figure 41) : plaquettes forestières mélangées avec du CSR à plus de 60% de matière biogénique (C-3, C-5, C-7 et C-8), la variation des dioxines mesurées dans les fumées se révèle quasi linéaire en fonction des pourcentages de chlore dans les combustibles utilisés. Cette variation peut être expliquée par la nature des combustibles utilisés ; étant préparés à partir de deux mêmes types de biomasses mais avec des proportions différentes (pour obtenir des teneurs en chlore distinctes et par conséquent des niveaux des autres éléments chimiques distincts). Cela peut prouver davantage l'influence du chlore dans le combustible sur les émissions de dioxines lors de la combustion ainsi que l'influence d'autres éléments tel que le cuivre.

La Figure 43 donne les quantités des dioxines émises tout en différenciant les différents prélèvements effectués dans la durée lors de chacun des essais. La durée moyenne d'un essai est d'environ 10 heures. Au cours de la phase stable de combustion, trois prélèvements dans les fumées sont réalisés lors de chaque essai. Chaque prélèvement dure une heure. L'écart entre les prélèvements varie entre 1 heure et 1 heure et 30 minutes en fonction de la stabilité de la combustion et le temps de préparation de la verrerie de prélèvement.

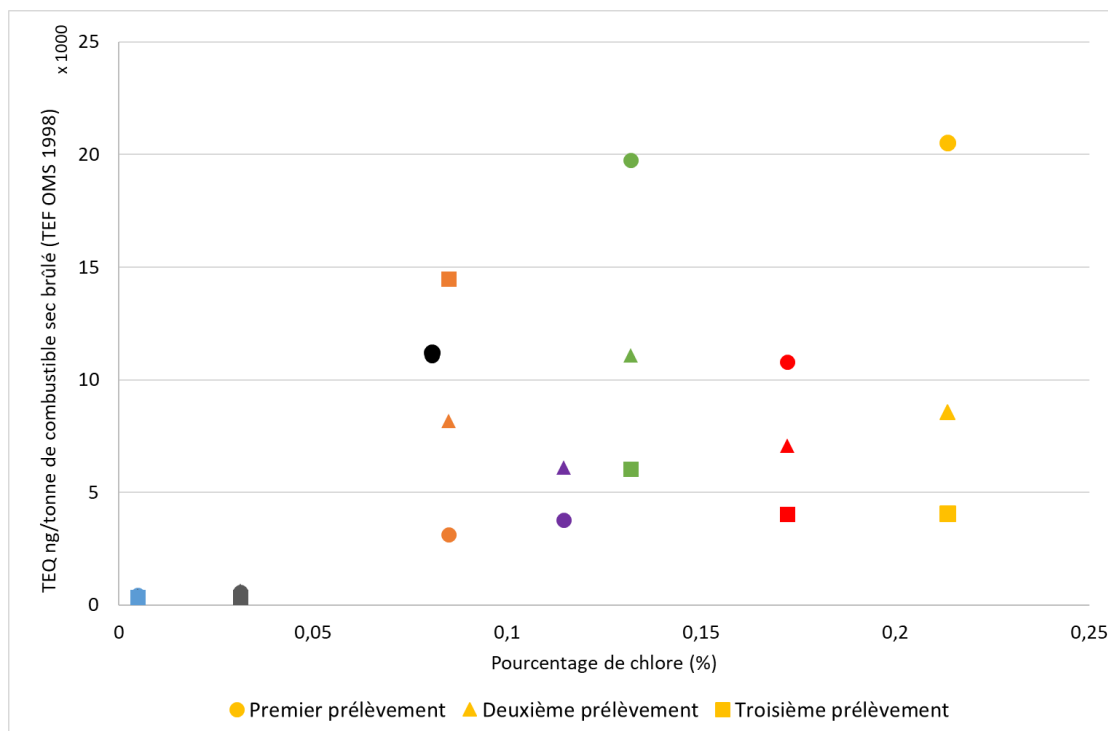


Figure 43 : Dioxines dans les fumées au cours des différents prélèvements en fonction du pourcentage de chlore dans le combustible

Pour la majorité des essais, les quantités de dioxines émises diminuent au cours du temps ; la quantité la plus élevée est généralement mesurée dans les fumées du premier prélèvement et la quantité la plus faible dans les fumées du troisième. Ceci pourrait être expliqué par le fonctionnement du filtre à manches qui devient plus efficace au fil du temps. En effet, la couche des particules piégées sur la surface du filtre appelée « gâteau » qui s'est formé sur les manches contribue à améliorer la qualité de la filtration puisque cette couche est nécessaire pour une rétention maximale des particules fines [117]. Les conditions de la combustion peuvent également influencer les émissions. Dans une étude portée sur la combustion de copeaux de déchets de bois, Bai et al. ont démontré que les concentrations de dioxines émises dans les fumées pendant la phase de démarrage sont beaucoup plus élevées que celles mesurées pendant le fonctionnement normal et la phase d'arrêt en raison des conditions de combustion instables [118]. Au fur et à mesure du temps, les températures au sein de la chaudière ont également tendance à se stabiliser à un niveau plus élevé, du fait même de la présence de béton réfractaire dans le foyer.

3-2-3. Corrélation avec la teneur en cuivre du combustible

Lors de la formation des dioxines selon les mécanismes hétérogènes, soit via la synthèse De Novo ou à partir des précurseurs, le cuivre joue un rôle important en tant que catalyseur [16]. Plusieurs études ont montré que le cuivre est le catalyseur le plus puissant. En le comparant au fer par exemple, il apparaît comme étant 20 fois plus efficace [16,65]. Le cuivre est présent dans un grand nombre de déchet sous diverses formes. Mais il est également présent dans des biomasses naturelles à des teneurs très faibles (quelques mg/kg) car le bois pendant sa vie sur pied va aller puiser dans le sol les minéraux qu'il contient. Ce cuivre est ensuite oxydé pendant la combustion et on le retrouve sous forme

d'oxydes, CuO essentiellement mais aussi Cu₂O [66,67]. Les combustibles plus riches en cuivre conduisent ainsi souvent lors de la combustion à des émissions plus élevées de dioxines [16,56]. La Figure 44 présente la corrélation entre les émissions de dioxines dans les fumées et la teneur en cuivre du combustible.

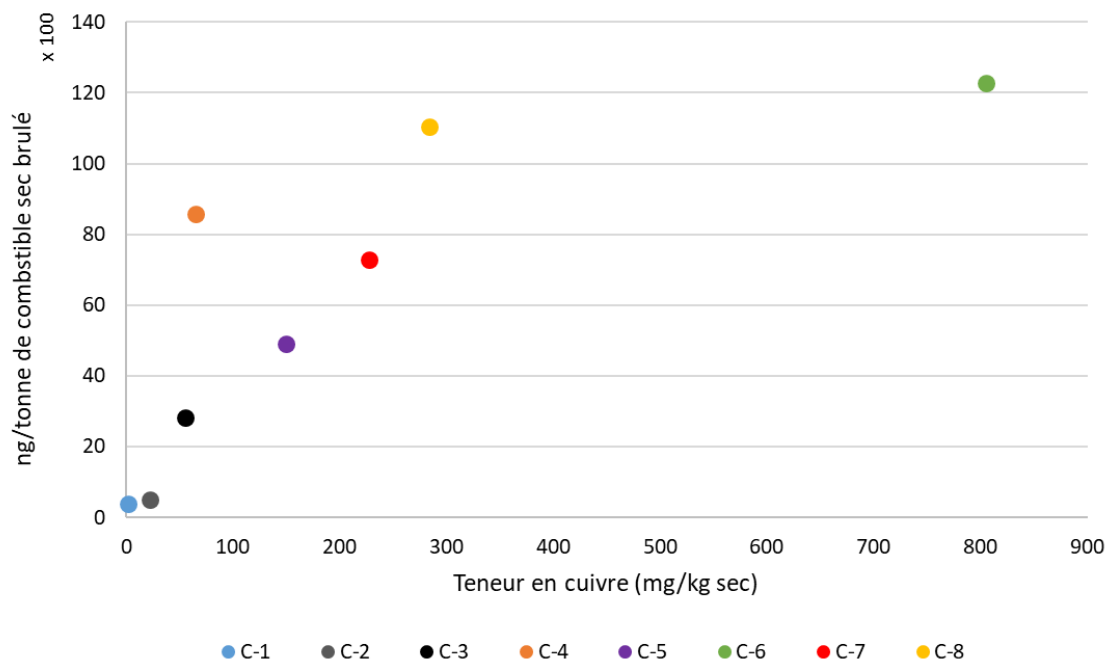


Figure 44 : Dioxines dans les fumées en fonction des teneurs en cuivre dans les combustibles

A l'exception des combustibles C-4 et C-6, les émissions des dioxines dans les fumées sont bien corrélées avec la teneur en cuivre dans le combustible. Ceci est lié à la nature de ces deux combustibles (bois type B) qui est différente des autres combustibles : C-3, C-5, C-7, C-8 (des mélanges de plaquettes forestières et du CSR à plus de 60% de matière biogénique) et qui pourrait donc expliquer un comportement différent lors de la combustion. Rappelons la nature des combustibles utilisés et leurs teneurs en cuivre dans le Tableau 22 suivant.

Tableau 22 : nature des combustibles utilisés et leurs teneurs en cuivre en mg/kg

Combustible	Nature	Teneurs en cuivre (mg/kg)
C-1	Plaquettes forestières	2
C-2	Plaquettes forestières + biomasse	22
C-3	Plaquettes forestières + CSR	55
C-4	Bois type B	65
C-5	Plaquettes forestières + CSR	150
C-6	Bois type B	805
C-7	Plaquettes forestières + CSR	228
C-8	Plaquettes forestières + CSR	284

Étant donné que l'ordre des combustibles (de C-1 jusqu'à C-7) est basé sur un ordre croissant de la teneur en chlore, les combustibles C-7 et C-8 sont ainsi plus riches en chlore que le C-6. Néanmoins, les émissions de dioxines provenant de la combustion du C-6 sont plus importantes. Cela peut s'expliquer par le fait que sa teneur en cuivre est beaucoup plus élevée que celle de tous les autres combustibles, y compris le C-4, qui est un combustible du même type (bois type B).

3-2-4. Les congénères des PCDD dans les fumées

La Figure 45 montre les répartitions des congénères des PCDD dans les fumées émises lors des différents essais. Les congénères mono-, di- et tri-chlorés n'ont pas été inclus dans l'analyse conformément à la réglementation sur les ICPE, seules sept molécules parmi les plus toxiques ont été recherchées ; 2,3,7,8-Tétra-ChloroDibenzoDioxine (2,3,7,8-TeCDD), 1,2,3,7,8-Penta-ChloroDibenzoDioxine (1,2,3,7,8-PeCDD), 1,2,3,4,7,8-Hexa-ChloroDibenzoDioxine (1,2,3,4,7,8-HxCDD), 1,2,3,6,7,8-Hexa-ChloroDibenzoDioxine (1,2,3,6,7,8-HxCDD), 1,2,3,7,8,9-Hexa-ChloroDibenzoDioxine (1,2,3,7,8,9-HxCDD), 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-ChloroDibenzoDioxine (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD), Octa-ChloroDibenzoDioxine (OCDD). Les facteurs TEF (Toxic Equivalent Factor) de ces composés selon l'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé 1998 et 2005) sont donnés dans le Tableau A-1 en annexe III.

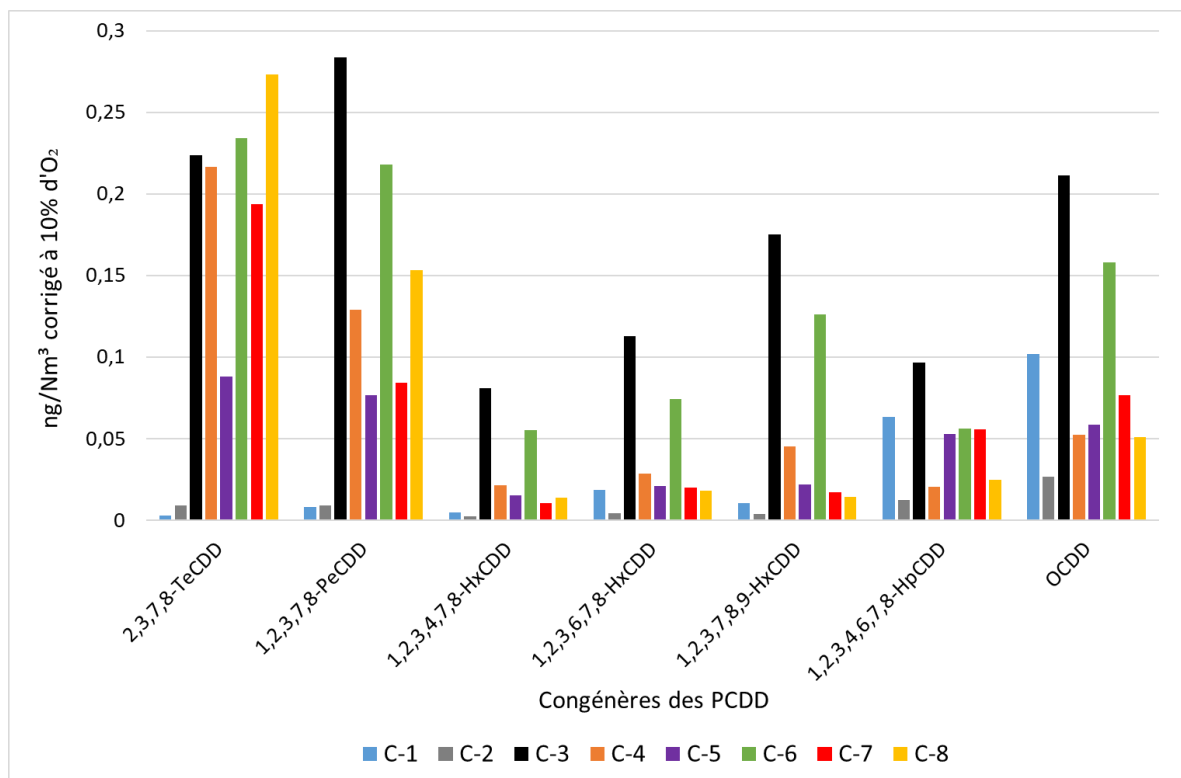


Figure 45 : Répartitions des congénères de PCDD dans les fumées des différents essais

D'après cette figure, on constate globalement que les combustibles C-3 et C-6 présentent les émissions les plus élevées des congénères de PCDD. De plus, les répartitions constatées de ces deux combustibles sont assez proches. Ceci peut être lié à leurs compositions chimiques semblables sauf au niveau des teneurs en chlore et en cuivre. En effet, l'essai du combustible C-3 a été effectué sans reconditionnement préalable de filtre à manches (comme vu dans le paragraphe 3-2-1). Par conséquent, les émissions importantes mesurées lors de cet essai ont été liées à ce fait de l'état du filtre à manches. Néanmoins, dans le cas de l'essai du combustible C-6, qui n'est pas le combustible le plus chloré, le filtre à manches a été préalablement reconditionné. Les concentrations élevées des congénères mesurées dans cet essai ne sont pas donc liées à l'état du filtre à manches mais à la composition chimique du combustible C-6 présentant la teneur la plus élevée en cuivre.

Pour les essais avec les combustibles C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 et C-8, les congénères les plus présents sont les moins chlorés parmi les 7 PCDD recherchés ; le 2,3,7,8-TeCDD et le 1,2,3,7,8-PeCDD. En deuxième position, on trouve l'OCDD. Dans une étude de Moreno et al., une répartition similaire a été retrouvée dans les fumées lors de la combustion des déchets de bois d'ameublement dans un réacteur tubulaire horizontal à 850°C [12]. Il a été également révélé dans une autre étude de Samaras et al. que les congénères de PCDD les plus présents dans les fumées émises de plusieurs combustions de mélanges déchets de bois sont les moins chlorés [87]. Cependant lors de l'essai avec les plaquettes forestière (C-1) et le mélange de biomasse C-2 (composé majoritairement de plaquettes forestières), les congénères de PCDD les plus présents sont les plus chlorés : OCDD et HpCDD. Ceci peut être due à la nature de ces deux combustibles, en particulier le C-1 qui est composé de 100% de plaquettes forestières. Dans une étude de Moreno et al., la même répartition a été retrouvée dans les fumées lors

de la combustion du bois massif dans un réacteur tubulaire horizontal à 850°C [12]. Dans les incinérateurs de déchets, on retrouve préférentiellement les isomères hautement chlorés pour les dioxines (HpCDD et OCDD) [59]. La répartition des différents congénères dépend d'une part du type de combustible et d'autre part de la technologie de combustion utilisée [12].

3-2-5. Les congénères des PCDF dans les fumées

La Figure 46 montre les répartitions des congénères des PCDF dans les fumées émises lors des différents essais. Les dix congénères les plus toxiques ont été recherchés conformément à la réglementation des ICPE; 2,3,7,8-Tétra-ChloroDibenzoFurane (2,3,7,8-TeCDF), 1,2,3,7,8-Penta-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,7,8-PeCDF), 2,3,4,7,8-Penta-ChloroDibenzoFurane (2,3,4,7,8-PeCDF), 1,2,3,4,7,8-Hexa-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,4,7,8-HxCDF), 1,2,3,6,7,8-Hexa-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,6,7,8-HxCDF), 2,3,4,6,7,8- Hexa-ChloroDibenzoFurane (2,3,4,6,7,8-HxCDF), 1,2,3,7,8,9-Hexa-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,7,8,9-HxCDF), 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF), 1,2,3,4,7,8,9-Hepta-ChloroDibenzoFurane (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) et Octa-ChloroDibenzoFurane (OCDF). Les facteurs TEF (Toxic Equivalent Factor) de ces composés selon l'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé 1998 et 2005) sont donnés dans le Tableau A-1 en annexe III.

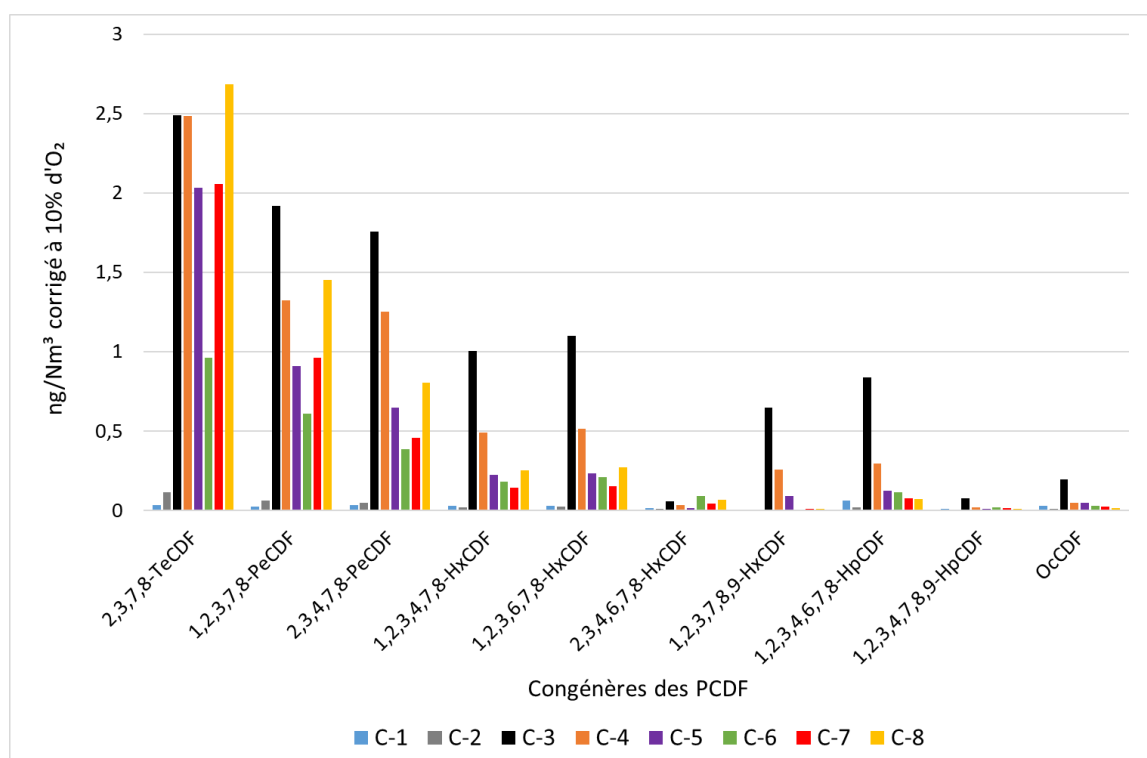


Figure 46 : Répartitions des congénères de PCDF dans les fumées des différents essais

D'après la Figure 46, on constate que les concentrations des congénères les plus élevées sont mesurées dans les fumées des essais avec les combustibles C-8, C-3 et C-4. Pour les résultats de l'essai du C-3, comme vu précédemment (dans le paragraphe 3-2-1), les émissions importantes mesurées lors de cet essai sont liées à l'état du filtre à manches (non nettoyé et reconditionné avant

l'essai). Le C-8 est le combustible le plus chloré. Ce qui explique les concentrations élevées des PCDF mesurées. Quant aux concentrations élevées des PCDF mesurées dans les fumées de l'essai du combustible C-4, elles peuvent être liées à la nature de ce combustible : du bois type B.

Pour les essais avec les combustibles C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 et C-8, les congénères les plus présents sont les moins chlorés parmi les 10 PCDF recherchés ; 2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF et 1,2,3,6,7,8-HxCDF. Ce fait a été aussi constaté lors de la combustion de déchet de bois d'ameublement dans un réacteur tubulaire horizontal à 850°C [12]. Dans une autre étude portée sur plusieurs essais de combustion de déchet de bois (des mélanges de bois, lignite, bois de poteaux, MDF), il a été montré que les congénères de PCDF les moins chlorés prédominent sur les plus chlorés [87]. Cependant, lors de l'essai avec les plaquettes forestière (C-1), les congénères de PCDF les plus présents sont les plus chlorés : OCDF et HpCDF. Dans une étude de Moreno et al., une répartition similaire a été retrouvée dans les fumées lors de la combustion du bois massif dans un réacteur tubulaire horizontal à 850°C ; les congénères de PCDF les plus présents sont le OCDF et le 2,3,4,6,7,8-HxCDF [12].

En comparant les deux Figure 45 et Figure 46, on peut remarquer que les quantités des PCDF émises dans les fumées sont beaucoup plus élevées que celle des PCDD, sauf lors de l'essai avec les plaquettes forestières (combustible C-1) où les quantités des sommes des congénères des deux familles ont été assez proches. Plusieurs études ont relevé que les concentrations de PCDF étaient plus élevées que celles de PCDD dans le cas de la combustion de plusieurs types de bois traité [33,35,87,119,120]. En revanche, pour la combustion de bois à l'état naturel, les dioxines étaient plus abondantes que les furanes [87,119]. Ces résultats reportés en bibliographie concordent avec les nôtres et prouvent que la nature du combustible utilisé a un impact majeur sur les niveaux d'émissions. Prenons l'exemple du combustible C-4 présentant des concentrations de PCDF très élevées (Figure 46) et des concentrations de PCDD beaucoup moins importantes (Figure 45). Cependant, le combustible C-6 de la même nature (bois type B) présentent des résultats opposés. Cela peut être lié à la composition chimique différente de ce combustible : bien qu'il soit de même nature que le C-4, le C-6 a une teneur en cuivre beaucoup plus importante.

Dans une étude, Moreno et al. (2016) ont comparé les émissions de dioxines provenant de la combustion des déchets de bois d'ameublement en réacteur de laboratoire et dans un poêle résidentiel. Contrairement aux expériences menées en réacteur, la formation des dioxines a été plus élevée que celle de furanes lors de la combustion en poêle. Les auteurs ont expliqué ces différences par le fait que la combustion au sein de l'installation du réacteur à l'échelle du laboratoire a été réalisée dans des conditions sous-stœchiométriques mais avec un bon mélange des gaz, ce qui a entraîné une prédominance des PCDF. Néanmoins, dans le poêle résidentiel avec un facteur d'air, mais avec un mauvais mélange, les PCDD étaient les composés dominants [12]. Ce résultat est cohérent car les PCDD contiennent un atome de plus d'oxygène. Il faut donc des conditions avec des quantités d'oxygène suffisantes pour les former.

3-2-6. Les empreintes des dioxines dans les fumées

Le rapport des concentrations de PCDD/PCDF est appelé « l'empreinte » des dioxines émises lors des processus de combustion. Ce rapport a été calculé pour les prélèvements des fumées réalisés à la sortie de l'installation. Lors de l'incinération des déchets, plusieurs études ont montré que les valeurs du ratio PCDD/PCDF sont identiques d'où l'appellation « empreinte » [106]. Dans le cas de l'incinération des déchets, ces études ont montré que ce rapport est toujours inférieur à 1 et généralement proche de 0,3 dans les conditions industrielles [59]. Par conséquent à l'échelle industrielle, la proportion des congénères des PCDF est toujours supérieure à celle des PCDD dans le cas des incinérateurs à l'émission. Les valeurs des empreintes obtenues dans des essais réalisés à petite échelle dans des réacteurs de laboratoire sont très différentes [59]. Ces rapports peuvent être supérieurs à 0,3, voire supérieurs à 1. La constance de cette empreinte dans les installations industrielles s'explique par des conditions de fonctionnement des installations très stables (constance de la composition des déchets, la température de combustion, la turbulence, la vitesse de refroidissement, le temps de séjour des particules dans les zones de post-combustion, etc.).

Le Tableau 23 présente les empreintes des dioxines dans les prélèvements de fumées effectués lors de nos différents essais.

Tableau 23 : Les empreintes des dioxines dans les fumées

Combustible	Empreintes PCDD/PCDF dans les fumées			
	1 ^{er} prélèvement	2 ^{ème} prélèvement	3 ^{ème} prélèvement	Moyenne
C-1	0,92	0,79	0,64	0,78
C-2	0,22	0,20	0,25	0,22
C-3	0,11	0,12		0,11
C-4	0,12	0,11	0,12	0,12
C-5	0,13	0,13		0,13
C-6	0,12	0,18	0,17	0,15
C-7	0,10	0,12	0,15	0,12
C-8	0,09	0,10	0,11	0,10

Excepté pour le combustible C-1 (plaquettes forestières) qui montre une empreinte un peu différente (0,78, soit une valeur proche de 1), les empreintes des dioxines calculées à partir des résultats des différents essais sont très proches. Toutes les autres empreintes sont aux alentours de 0,1. La valeur du premier essai n'est pas forcément significative, car les niveaux d'émissions sont très bas.

Les empreintes calculées pour les essais avec les combustibles constitués de mélange de biomasses (C-3, C-5, C-7 et C-8) sont très proches les unes des autres, comprises entre 0,10 et 0,13. Dans le cas

du combustible avec un mélange différent de biomasses (C-2), l'empreinte calculée est légèrement supérieure (0,22), mais là encore, les émissions restaient assez faibles. Quant aux deux essais avec des combustibles bois type B (C-4 et C-6), les empreintes sont d'une valeur de 0,12 et 0,15, semblables à celles des autres combustibles.

Ceci peut prouver les similitudes entre les mécanismes de formation des dioxines quand il s'agit des essais avec des combustibles ayant des caractéristiques similaires.

Ces empreintes calculées lors de nos essais sont proches de celles rencontrées sur les usines d'incinération inférieures à 0,3 [59]. Cela permet de conclure sur deux points : d'abord, notre installation pilote se comporte bien comme une installation industrielle, puis, les mélanges de biomasses utilisées semblent se comporter comme des déchets lors de la combustion ; la formation de ces molécules suit les mêmes voies que lors de l'incinération de déchets.

3-3. Les dioxines dans les cendres

3-3-1. Analyse des teneurs dans les cendres

3-3-1-1. La répartition des dioxines dans les cendres aux différents points de prélèvements

Le Tableau 24 récapitule les résultats des analyses des dioxines dans toutes les cendres collectées dans les 7 parties de l'installation lors des différents essais effectués.

A partir du point « avant échangeur » (point de prélèvement 4), les cendres récupérées sont de plus en plus riches en dioxines. Il s'agit d'un phénomène d'enrichissement des dioxines dans les cendres volantes lors du refroidissement des gaz. Ce phénomène a été déjà observé dans les installations de traitement de déchets [16,20]. Il s'avère que nous observons le même phénomène lors de combustions de biomasses. Au sein des chaudières industrielles, les conditions de combustion mais surtout les techniques de traitement des fumées (refroidissement et dépoussiérage) sont semblables à celles rencontrées dans les incinérateurs. En effet, notre installation pilote est une réplique d'une installation industrielle, avec un débit de combustible de 50 kg/h environ et possédant un échangeur de chaleur pour le refroidissement des gaz ainsi qu'un cyclone et un filtre à manches. Ces conditions « industrielles » peuvent expliquer les similitudes entre les mécanismes de formation des dioxines et par conséquent les phénomènes observés.

Tableau 24 : Résultats des teneurs en dioxines dans les cendres collectées après les différents essais

Point de prélèvement	Dioxines dans les cendres															
	C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6		C-7		C-8	
	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé	en TEQ ng/kg de cendres sèches	en ng/tonne de combustible sec brûlé
1	88	130	107	2 905	501	4 756	41	1 484	186	4 301	263	702	6 755	3 279	234	8 787
2	16	40	43	244	756	4 525	226	406	95	351	498	1 623	19	108	120	1 232
3	145	637	5,1	148	2 045	7 518	713	219	6 940	7 561	3 970	1 169	4,6	150	12 680	7 618
4	73	18	2 237	3 974	14 452	12 828	19 394	10 352	9 563	7 380	16 991	3 923	31 674	28 039	48 474	16 237
5	454	146	7 047	3 642	14 294	8 143	13 346	10 022	7 624	7 922	4 391	806	26 167	11 290	28 174	17 626
6	978	1 915	1 421	505	13 905	5 757	9 618	1 695	3 597	236	9 160	616	1 290	4 864	40 616	7 198
7	649	416	3 194	722	8 248	3 387	2 920	634	6 724	19 975	1 265	1 178	2 622	26 106	16 843	53 403
<i>Total</i>	<i>2403</i>	<i>3 302</i>	<i>14 054</i>	<i>12 140</i>	<i>54 201</i>	<i>46 913</i>	<i>46 258</i>	<i>24 812</i>	<i>34 729</i>	<i>47 727</i>	<i>36 539</i>	<i>10 018</i>	<i>68 532</i>	<i>73 836</i>	<i>147 141</i>	<i>112 100</i>

Sauf dans le cas du combustible C-1 (les plaquettes) et le combustible C-2, il y a un enrichissement en dioxines avant l'entrée dans l'échangeur, pour tous les autres combustibles. Les profils de températures pour chaque essai sont présentés dans le

Tableau 17 du chapitre 2 (matériels et méthodes). Deux exemples de profils de températures et teneurs en dioxines dans les différents compartiments de la chaudière sont donnés sur la Figure 47 (essai avec le combustible C-1) et la Figure 48 (essai avec le combustible C-8). Les teneurs des dioxines sont données en TEQ ng/kg de cendres sèches dans les encadrés des deux figures. Ces profils montrent que pour tous les combustibles, l'écart de température entre les points de prélèvement 3 et 4 sont plus grands (entre 220 et 434°C) que dans le cas du combustible C-1 (170°C). Cela met en évidence lors des essais une trempe plus importante avant l'entrée dans l'échangeur facilitant ainsi la formation de dioxines.

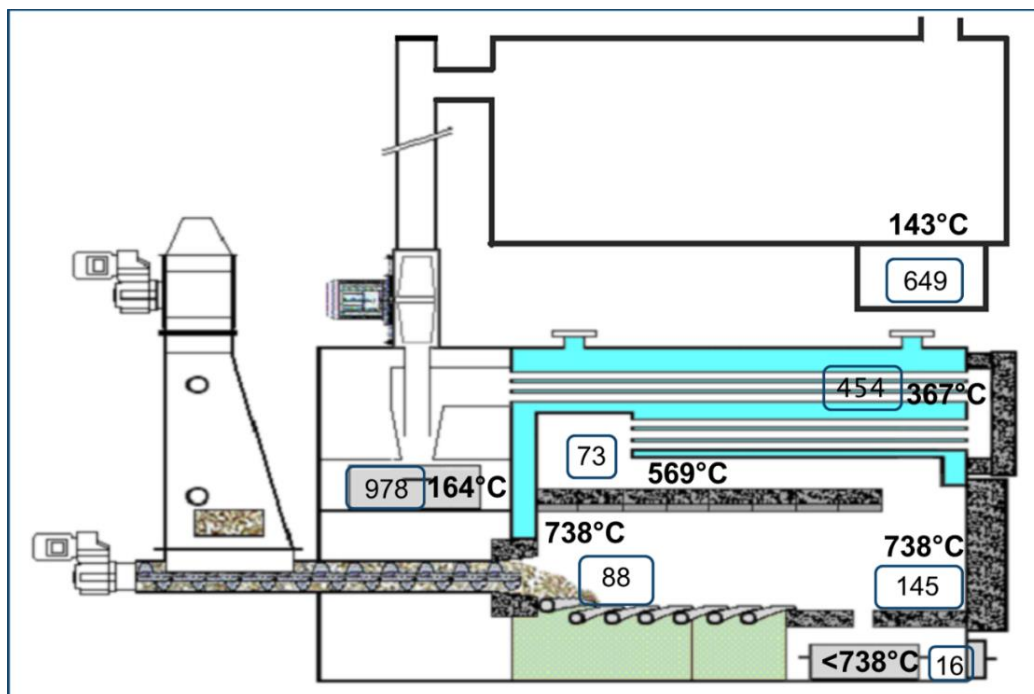


Figure 47 : Températures et teneurs en dioxines dans les cendres (en TEQ ng/kg de cendres sèches) collectées à partir des différents points de la chaudière après l'essai avec le combustible C-1

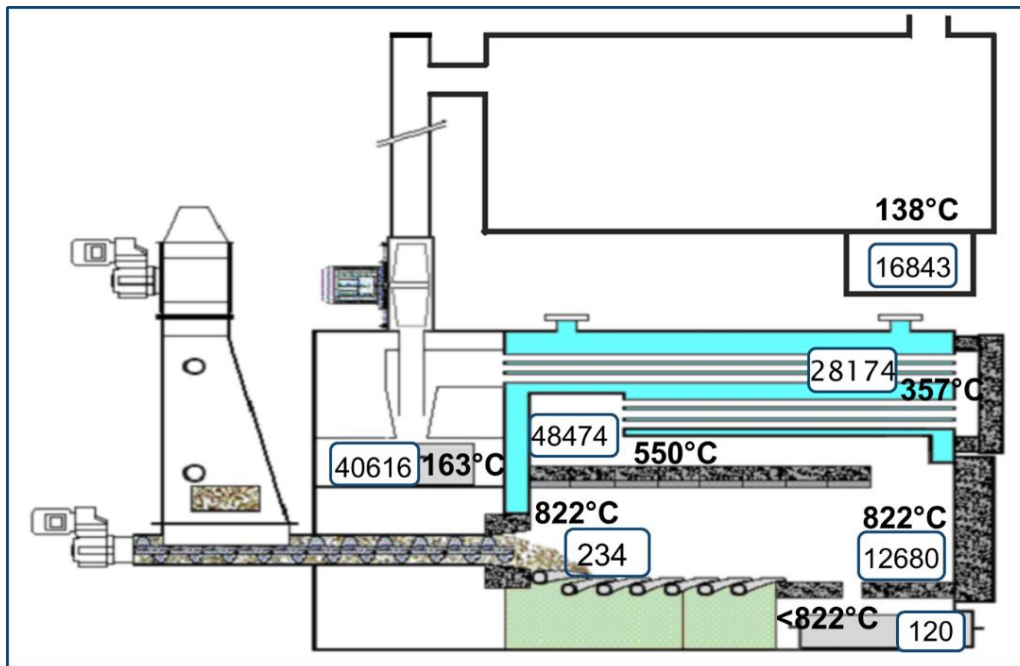


Figure 48 : Températures et teneurs en dioxines dans les cendres (en TEQ ng/kg de cendres sèches) collectées à partir des différents points de la chaudière après l'essai avec le combustible C-8

Pour mieux illustrer la répartition des dioxines entre les différentes cendres collectées, on a calculé les pourcentages des quantités de dioxines dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Quantités de dioxines (en ng) et leurs pourcentages dans les cendres de chaque point de prélèvements

Combustible	Points de prélèvements													
	Foyer		Bac à cendres		Chambre de combustion		Entrée échangeur		Milieu échangeur		Cyclone		Filtres à manches	
	1		2		3		4		5		6		7	
	En ng	%	En ng	%	En ng	%	En ng	%	En ng	%	En ng	%	En ng	%
C-1	92	4	28	1	450	19	12	1	103	4	1353	58	294	13
C-2	1 799	24	151	2	92	1	2 461	33	2 255	30	313	4	447	6
C-3	1 436	10	1 366	10	2 270	16	3 873	27	2 459	17	1 738	12	1 023	7
C-4	581	6	159	2	86	1	4 053	42	3 924	40	664	7	248	3
C-5	1 996	9	163	0,5	3 508	16	3 424	15	36 76	17	109	0,5	9 268	42
C-6	340	7	767	16	578	12	1 918	39	378	8	290	6	543	12
C-7	1 381	4,4	45	0,1	63	0,2	11 805	38	4 753	15,3	2 048	6,6	10 991	35,4
C-8	4 958	8	695	1	4 299	7	9 162	14	9 945	16	4 062	6	30 132	48
<i>Moyennes des pourcentages</i>		9		4		9		26		18		13		21

En moyenne, 9% des dioxines sont mesurées dans les cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1), 4% dans les cendres du bac à cendres (zone de prélèvement 2) et 9% dans les cendres de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) : cela fait donc un total moyen d'environ 22% dans cette zone basse de l'installation. Pour tous les essais, la plupart des dioxines sont stockées dans les cendres de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5), les cendres du cyclone (zone de prélèvement 6) et les cendres du filtre à manches (zone de prélèvement 7), notamment dans le cas du combustible C-7 et C-8. En effet, 26% des dioxines sont mesurées dans les cendres collectées à l'entrée de l'échangeur (zone de prélèvement 4), 18% dans les cendres de l'échangeur (zone de prélèvement 5), 13% dans les cendres du cyclone (zone de prélèvement 6) et 21% dans les cendres du filtre à manches (zone de prélèvement 7). En moyenne, une totalité de 44% des dioxines sont retrouvées dans les cendres collectées à partir de l'échangeur. Les dioxines sont ainsi principalement stockées sur les particules fines qui restent accrochés sur les parois de l'échangeur et celles qui sont piégées dans les compartiments de traitement de fumées (cyclone et filtre à manches).

Ceci provient du phénomène d'enrichissement des dioxines dans les cendres volantes lors du refroidissement des gaz et du dépoussiérage qui a été déjà observé dans les installations de traitement de déchets [16,20].

La majorité des dioxines (environ 78%) sont déposées ou piégées sur les particules les plus fines des cendres entre l'échangeur, le cyclone et le filtre à manches. Ceci est lié à la nature des réactions de formation et leurs caractéristiques tels que les niveaux de températures qui sont plus adéquats dans ces compartiments et la nature du support solide (les cendres volantes). Dans une étude [106], il a été montré que dans un incinérateur, 99% des dioxines ont été mesurées dans les cendres collectées à partir du filtre électrostatique et seulement 1% dans les cendres déposées dans la chambre de combustion (appelé bottom ash et boiler ash). Dans les cendres issues de combustion de déchets de bois (bois peint, collé et déchets de bois provenant de la construction et de la démolition de bâtiments et de meubles, etc.) dans une chaudière de puissance supérieure à 350 kW, 99,8% des dioxines ont été mesurées dans les cendres volantes et seulement 0,2% dans les cendres du foyer [121].

La quantité de dioxines stockée dans les cendres déposées tout le long de la chaudière est beaucoup plus importante que celles mesurées dans les fumées à la sortie de la chaudière : en moyenne, dans nos essais 82% des dioxines totales formées (soit dans les cendres, soit dans les fumées) sont mesurées dans les cendres et seulement 18% émises dans les fumées après le filtre à manches. Il est important de noter aussi que le filtre à manches collecte en moyenne plus de 20% des dioxines.

Ces résultats montrent que les phénomènes observés dans notre installation sont identiques à ceux des incinérateurs de déchets. La formation des dioxines par la production de chaleur à partir de combustion de déchets de biomasses et de déchets ménagers suit les mêmes mécanismes.

3-3-1-2. Les quantités de dioxines totales dans les cendres

La quantité totale de dioxines mesurée pour chaque essai est la somme des quantités mesurées dans chaque type de cendres (7 cendres par essai) multipliée par la masse de chaque cendre. Les mesures sont reportées en ng/kg de cendres sèches.

Elles sont exprimées également en ng par tonne de combustible sec brûlé, afin de comparer entre les différents essais. Le Tableau 26 présente les résultats.

Tableau 26 : Résultats des mesures des teneurs dioxines dans les cendres totales pour chaque essai

Combustible	Dioxines dans les cendres	
	En TEQ ng/kg de cendres sèche	en TEQ ng/tonne de combustible sec brûlé
C-1	2 400 (± 400)	3 300 (± 500)
C-2	14 000 (± 2 000)	12 000 (± 2 000)
C-3	54 000 (± 8 000)	47 000 (± 7 000)
C-4	46 000 (± 7 000)	25 000 (± 4 000)
C-5	35 000 (± 5 000)	48 000 (± 7 000)
C-6	37 000 (± 5 000)	10 000 (± 2 000)
C-7	69 000 (± 10 000)	74 000 (± 11 000)
C-8	147 000 (± 22 000)	112 000 (± 17 000)

La teneur totale la plus basse en dioxines dans les cendres a été mesurée lors de l'essai réalisé avec les plaquettes forestières (C-1), une somme totale de 3300 TEQ ng de dioxines par tonne de combustible sec brûlé. Étant donné que la biomasse à l'état naturel ne contient généralement que des traces de chlore et encore moins de cuivre, la chloration de la macromolécule de carbone dans le mécanisme de novo peut être l'étape limitante de la formation des dioxines pendant la combustion [16]. Ainsi, seulement de faibles quantités de dioxines sont formées et retrouvées dans les cendres issues de la combustion de biomasse à l'état naturel telles que les plaquettes forestières.

Cependant, des teneurs beaucoup plus élevées ont été mesurées dans les cendres collectées après chacun des autres essais. Dans les cendres collectées après l'essai avec le combustible C-2, ayant une teneur en chlore de 0,031%, la teneur en dioxines mesurée a été nettement plus élevée que celle mesurée dans le cas des plaquettes forestières (C-1). Ceci est dû à la composition du combustible ; étant un mélange de plaquettes forestières et un autre type de biomasse contenant plus de chlore, le mélange préparé contient ainsi une teneur plus élevée en chlore que les plaquettes seules.

Les quantités les plus importantes ont été mesurées dans les cendres de l'essai avec les combustibles C-5, C-7 et C-8, des sommes de 48 000, 74 000 et 112 000 TEQ ng de dioxines par tonne de combustible sec brûlé ont été respectivement mesurées. Cela représente plus de 14, 22 et 33 fois la quantité relevée dans le cas de l'essai avec le bois sain, respectivement. Ceci est expliqué par les compositions chimiques différentes de ces combustibles, notamment leurs teneurs en chlore plus élevées. Par comparaison avec la littérature, des combustions de plusieurs types de biomasses naturelles telles que de la biomasse forestière résiduelle (un mélange de branches, de feuilles et d'écorces), dans un lit fluidisé et dans une chaudière à grilles, ont donné des sommes de dioxines dans les cendres comprises entre 76 TEQ ng/kg et 202 ng/kg de cendres dans le lit fluidisé et de 1118 ng/kg de cendres dans la chaudière à grilles [122]. Ces quantités des dioxines sont inférieures à celles mesurées dans les cendres de nos essais, mais les teneurs en chlore des combustibles utilisés ne sont

pas fournies.

3-3-1-3. Corrélation avec le taux de chlore

Afin de mettre en évidence le lien entre la teneur en chlore du combustible et les quantités de dioxines retrouvées dans les cendres, la Figure 49 présente la variation des dioxines dans les cendres en fonction du pourcentage du chlore dans les différents combustibles.

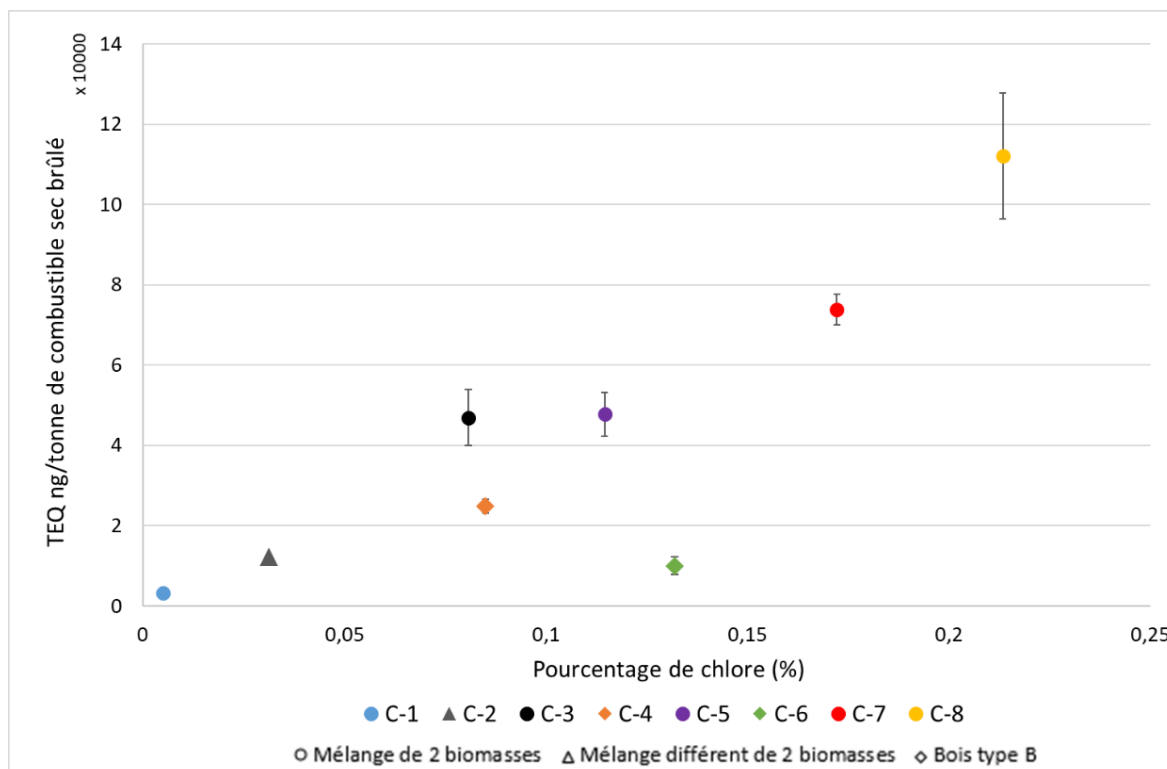


Figure 49 : Dioxines dans les cendres en fonction du pourcentage du chlore dans le combustible

Pour la majorité des essais, il a été observé que les teneurs en dioxines dans les cendres augmentent linéairement avec le pourcentage de chlore dans le combustible. Seul le combustible C-6 se comporte différemment avec une teneur basse en dioxines dans les cendres alors que la teneur en chlore du combustible est plutôt élevée. Les combustibles C-3 et C-4 qui ont des teneurs en chlore similaires montrent cependant des teneurs en dioxines des cendres différentes. On retrouve d'ailleurs ici une différence déjà vue pour les émissions au niveau de la cheminée, le combustible C-3 étant là encore plus émissif que le C-4. Ceci est expliqué par les natures différentes de ces deux combustibles : le C-3 est un mélange de plaquettes forestières et du CSR (à plus de 60% de matière biogénique) quant à le C-4 est un bois type B. Ceci est sans doute lié à l'influence d'autres éléments chimiques qui sont plus présents dans la composition du C-3 que dans celle du C-4. De plus, lors de l'essai avec le combustible C-3, les manches du filtre n'ont pas été lavées au préalable contrairement aux autres essais. Ce qui a causé des émissions plus importantes.

3-3-1-4. Corrélation avec la teneur en cuivre

Comme décrit dans le paragraphe 3-2-3, le cuivre joue un rôle important en tant que catalyseur lors de

la formation des dioxines lors d'un processus de combustion [16]. La Figure 50 présente les quantités de dioxines mesurées dans les cendres (en ng/tonne de combustible sec brûlé) des différents essais en fonction des teneurs en cuivre dans les combustibles (en mg/kg de combustible sec).

La variation des quantités de dioxines mesurées dans les cendres est linéaire en fonction des teneurs en cuivre des combustibles sauf dans le cas de l'essai avec le combustible C-6. Ceci peut être dû à sa plus faible teneur en chlore (par rapport aux combustibles C-7 et C-8). A la surface des cendres, les deux mécanismes hétérogènes nécessitent un catalyseur pour permettre d'une part que les réactions d'Ullmann (formation d'intermédiaires bicycliques et cyclisation intramoléculaire) puissent avoir lieu à partir des précurseurs et d'autre part, l'oxydation de la macromolécule de carbone dans la synthèse « de novo ». Il a été montré que le cuivre est l'un des éléments métalliques les plus efficaces comme catalyseur [26,45,56,57]. Que ce soit dans le gaz ou à la surface des cendres, la combustion de déchets de biomasses s'oriente donc vers des mécanismes similaires de formation de ces molécules comparativement à ceux identifiés lors de l'incinération de déchets municipaux [74,123].

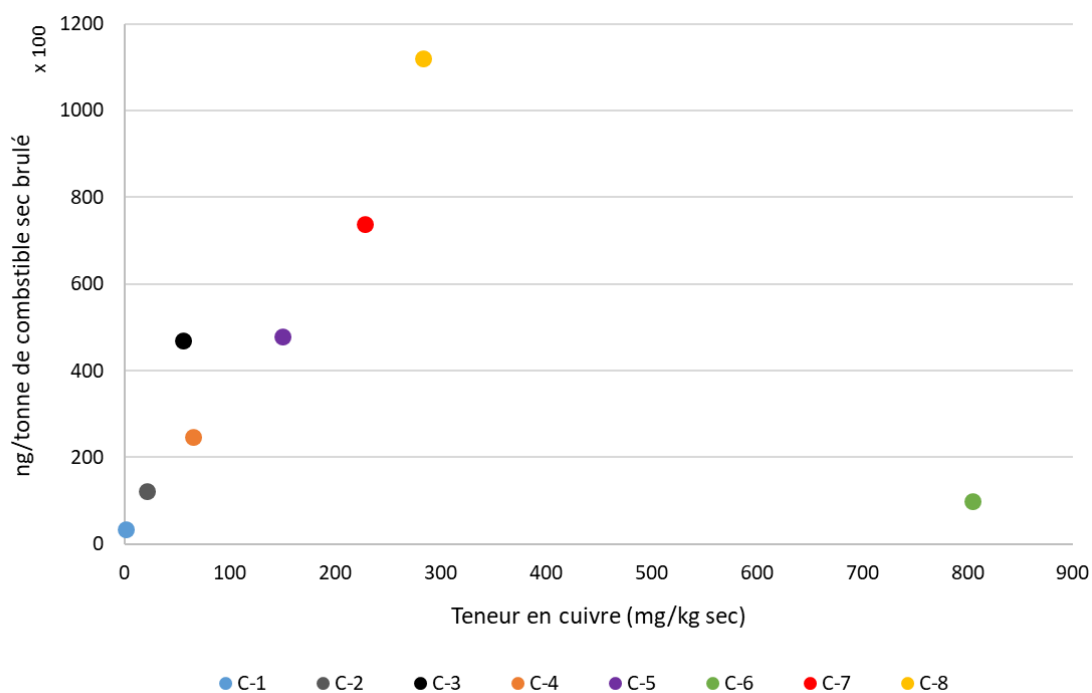


Figure 50 : Dioxines dans les cendres des différents essais en fonction des teneurs en cuivre dans les combustibles

Bien que les deux combustibles C-3 et C-4 ont des teneurs en cuivre (ainsi que des teneurs en chlore) assez proches, les quantités de dioxines mesurées dans les cendres sont plus importantes dans le cas du combustible C-3. Ceci peut être expliqué par la teneur d'azote plus importante dans la composition du combustible C-4 (1,53%) : 2 fois plus élevée que celle du combustible C-3 (0,72%). En effet, la présence d'azote peut inhiber la formation des dioxines. Plusieurs études ont porté sur l'inhibition de la formation de dioxines par l'utilisation de divers composés tels que les composés azotés [12,66,80].

3-3-2. Répartition des congénères des PCDD dans les cendres

La Figure 51 présente les répartitions des congénères de PCDD dans les cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) pour chaque combustible. Les figures en annexe III (à partir de la Figure A-9 jusqu'à la Figure A-14) montrent les répartitions des congénères des PCDD dans les cendres collectées à partir des autres zones de prélèvements (de 2 à 7) pour chaque combustible.

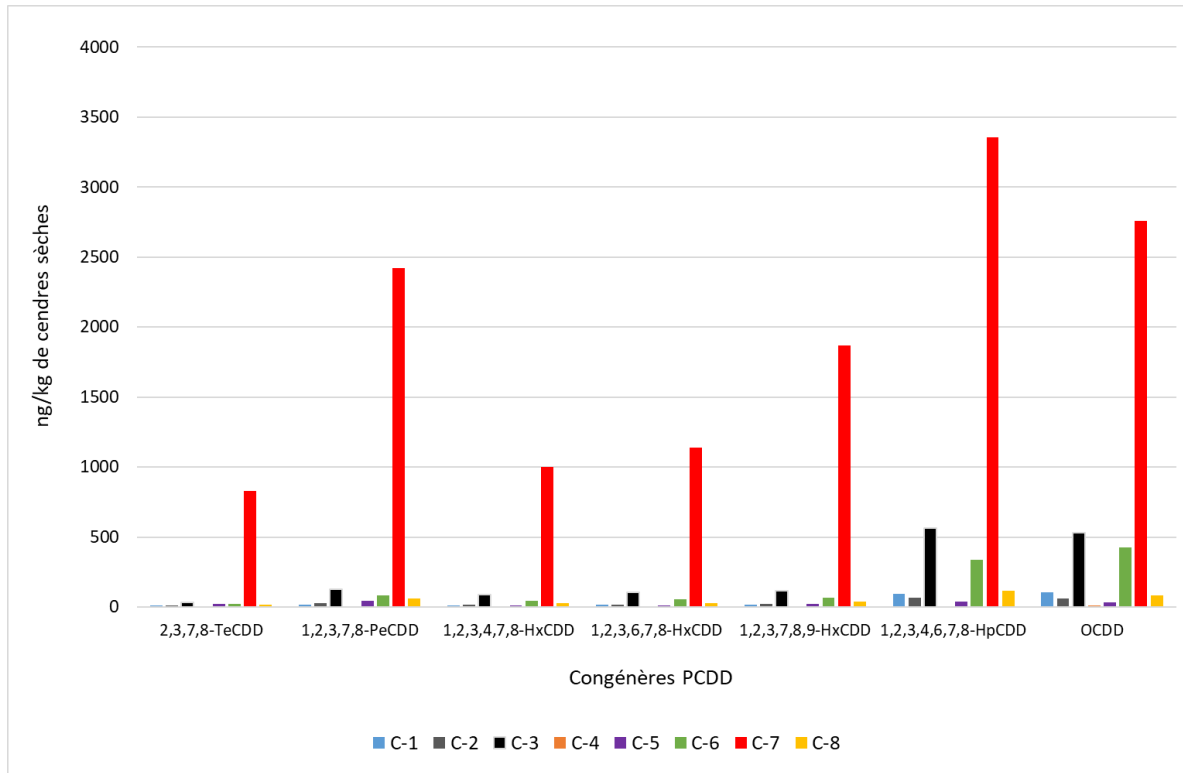


Figure 51 : Répartitions des congénères de PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) après chaque essai

D'après cette figure, les congénères les plus présents dans les cendres prélevées du foyer (zone de prélèvement 1) sont les plus chlorés : OCDD, HpCDD et HxCDD. Les cendres issues des essais avec les combustibles C-7 et C-8 ont été beaucoup plus riches en dioxines que les autres cendres de la même zone de prélèvement : tous les congénères de PCDD présentaient des quantités plus importantes dans les cendres de ces combustibles (C-7 et C-8) que dans tous les autres combustibles. Ceci peut être lié à la teneur en chlore plus importante présente dans ces combustibles et aux conditions opératoires adoptées lors de ces deux essais.

Les commentaires qui suivent concernent la répartition des molécules de PCDD dans les cendres des autres points de prélèvements dont les figures sont reportées en annexe III.

De même, pour les cendres prélevées dans la chambre de combustion et dans le bac à cendres (zone de prélèvement 2 et 3), les congénères les plus présents sont également les plus chlorés : OCDD, HpCDD et HxCDD (Figure A-9 et Figure A-10). Conformément à nos résultats, dans une étude portant sur la caractérisation de cendres issues de la combustion de biomasse, les congénères les plus présents ont été également le OCDD et le HpCDD [121].

A partir de la zone prélèvement 3, les teneurs des congénères sont beaucoup plus importantes mettant en évidence progressivement le rôle de la trempe par le refroidissement et le piégeage des particules qui montrent que nous concentrons bien dans le traitement de fumées. Les cendres de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5) contiennent principalement des congénères de PCDD les plus chlorés (Figure A-11 et Figure A-12) : OCDD, HpCDD et PeCDD. De même pour les cendres du cyclone et du filtre à manches, les congénères de dioxines les plus présents sont les plus chlorés (Figure A-13 et Figure A-14) : OCDD et HpCDD. Dans les cendres du cyclone issues de l'essai avec le combustible C-8, en plus de ces congénères, la quantité du PeCDD a été également importante. Des répartitions similaires ont été retrouvées dans les cendres issues des combustions de déchets de bois d'ameublement dans un poêle résidentiel [12].

Les mêmes répartitions ont été aussi rapportées par Cunliffe et al. dans les cendres volantes obtenues à partir d'un incinérateur municipal de déchets solides de type foyer à grilles mobiles [124]. Ceci montre que les combustibles de déchets de biomasses utilisés se comportent comme des déchets d'ordures ménagères lors de la combustion. Cela peut également indiquer que les mécanismes de formations des dioxines lors d'un processus de combustion sont semblables et ceci quel que soit le type de combustible de biomasse.

Dans une étude de Lundin et al., la répartition des congénères de PCDD dans les cendres collectées à partir du filtre à manches (d'une installation de 18 MW de puissance) est de même type : les congénères les plus présents sont le HxCDD, le HpCDD et le OCDD [125]. Dans cette installation, du charbon actif et de la chaux ont été utilisés pour faire partie du système de traitement de fumées. Dans la même étude, d'autres cendres du filtre à manches collectées à partir d'une autre installation (incinérateur de 65 MW) ont montré une répartition un peu différente. Les congénères de PCDD les plus présents dans ces cendres sont le TeCDD, PeCDD et HpCDD [125]. Dans cet incinérateur, de l'ammoniac a été injecté pour réduire les niveaux de NO_x. Du charbon actif et de la chaux éteinte Ca(OH)₂ ont été ajoutés avant le filtre à manches pour améliorer l'élimination des dioxines dans le filtre. Ces différences de répartitions des congénères peuvent être liées à la nature des éléments ajoutés dans cette partie de traitement des fumées qui peuvent affecter les réactions de formation des différents congénères de PCDD. Il se peut aussi que le piégeage des dioxines et furannes sur le charbon actif n'ait pas les mêmes rendements sur tous les congénères. Lundin et al. ont aussi étudié les cendres collectées à partir d'un filtre électrostatique d'un incinérateur de déchets de puissance de 13 MW. Dans ces cendres, les congénères de PCDD les plus présents sont les plus chlorés : OCDD, HpCDD et HxCDD [125]. Dans cette installation, aucun additif n'a été utilisé. Cette étude montre que les teneurs et la répartition des molécules est dépendante du type de système de dépollution des fumées.

3-3-3. Répartition des congénères des PCDF dans les cendres

La Figure 52 présente les répartitions des congénères de PCDF dans les cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) après chaque essai. Les figures en annexe III (à partir de la Figure A-15 et jusqu'à la Figure A-20) montrent les répartitions des congénères des PCDF dans les cendres collectées à partir des autres zones de prélèvements (de 2 à 7) après chaque essai. Les teneurs

globales des congénères varient en fonction du point de prélèvement.

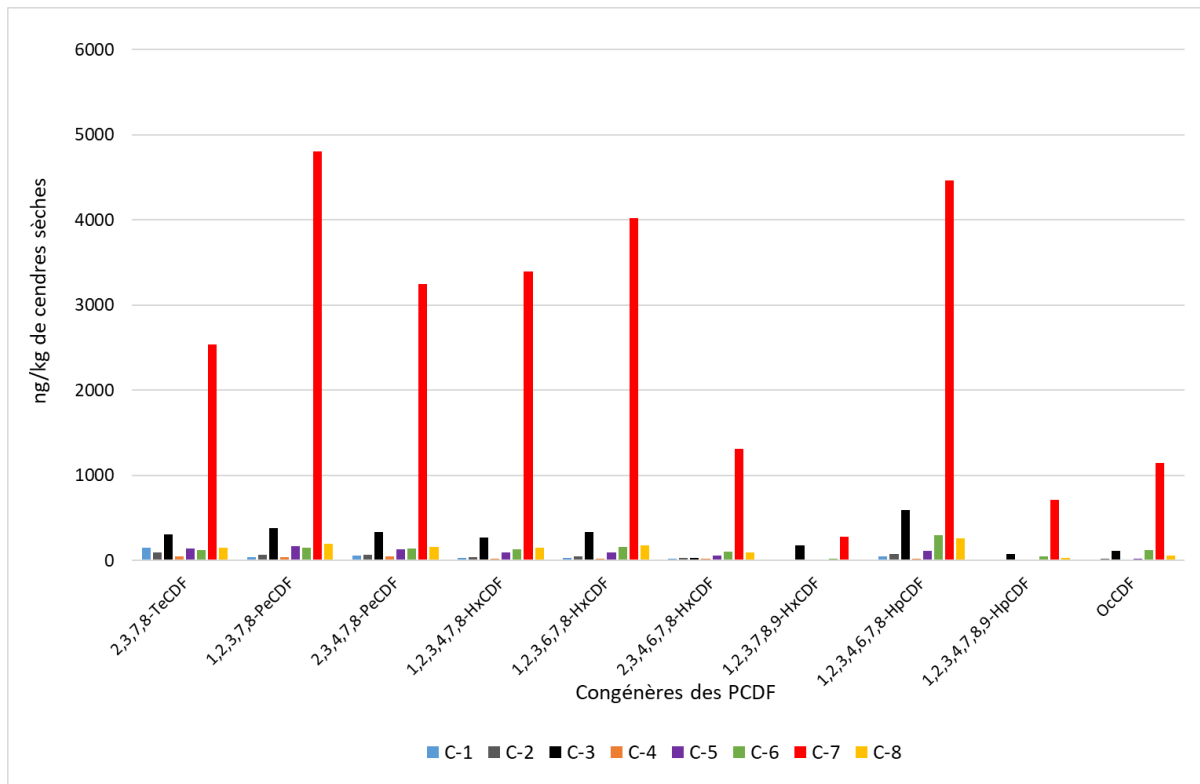


Figure 52 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du foyer (zone de prélèvement 1) après chaque essai

Comme le montre la Figure 52, pour la majorité des essais, les congénères de PCDF les plus présents dans les cendres du foyer (zone de prélèvement 1) sont le PeCDF, les HxCDF et le 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Les cendres issues de l'essai avec le combustible C-7 ont été beaucoup plus riches en PCDF que les autres cendres de la même zone de prélèvement : tous les congénères de PCDF présentaient des quantités plus importantes dans les cendres de ce combustible (C-7) que dans tous les autres combustibles. Ceci peut être dû à la teneur en chlore plus importante présente dans ce combustible.

Les commentaires qui suivent concernent la répartition des molécules de PCDF dans les cendres des autres points de prélèvements dont les figures sont reportées en annexe III.

Contrairement aux cas des PCDD, les répartitions des congénères des PCDF dans les cendres issues de la majorité des essais montrent des congénères moins chlorés ; PeCDF, TeCDF, et HxCDF.

Pour la majorité des essais, les congénères de furannes les plus présents dans les cendres de la chambre de combustion et du bac à cendres (zone de prélèvement 2 et 3) sont le PeCDF, les HxCDF et le 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF. Comme le montrent la Figure 52 et les Figure A-15 et Figure A-16 en annexe III. Des répartitions similaires ont été reportées dans le cas de la combustion de déchets de bois dans un poêle résidentiel [12].

Dans les cendres prélevées aux niveaux de l'échangeur (Figure A-17 et Figure A-18 en annexe III), du cyclone (Figure A-19 en annexe III) et du filtre à manches (Figure A-20 en annexe III), en plus de ces congénères, le TeCDD a également révélé des quantités assez importantes.

Dans une étude de Lundin et al., les répartitions des congénères de furannes dans les cendres collectées à partir des filtres à manches des deux installations (de 18 MW et de 65 MW de puissance) sont similaires : les congénères les plus présents sont le TeCDF, le PeCDF et le HxCDF [125]. En revanche, dans les cendres collectées au niveau du filtre électrostatique d'une autre installation, les congénères les plus présents sont les plus chlorés : OCDF, HpCDF et HxCDF. Les congénères de PCDF mesurés dans les cendres sont moins chlorés que ceux de PCDD, notamment à partir de la zone de prélèvement 3. Ceci peut être expliqué par les mécanismes de déchloration qui sont favorisés sur ces molécules lors du refroidissement des fumées. En effet, Il a été montré que la déchloration est plus importante pour les PCDF que pour les PCDD [125].

De même que dans le cas des dioxines dans les fumées, les quantités des congénères de PCDF sont beaucoup plus importantes que celles des congénères des PCDD. Ce même type de résultats a été montré dans l'analyse de plusieurs types de cendres provenant d'une usine d'incinération de déchets [126].

3-4. L'impact des conditions d'essais

3-4-1. Les niveaux de températures dans l'installation

Il a été montré dans le paragraphe 3-3 que la majorité des dioxines sont mesurées dans les cendres collectées à partir de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5), à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7). La Figure 53 présente les quantités minimales et maximales de dioxines mesurées dans les cendres pour les différents essais ainsi que les plages de températures mesurées pour chaque point de prélèvement lors de ces essais.

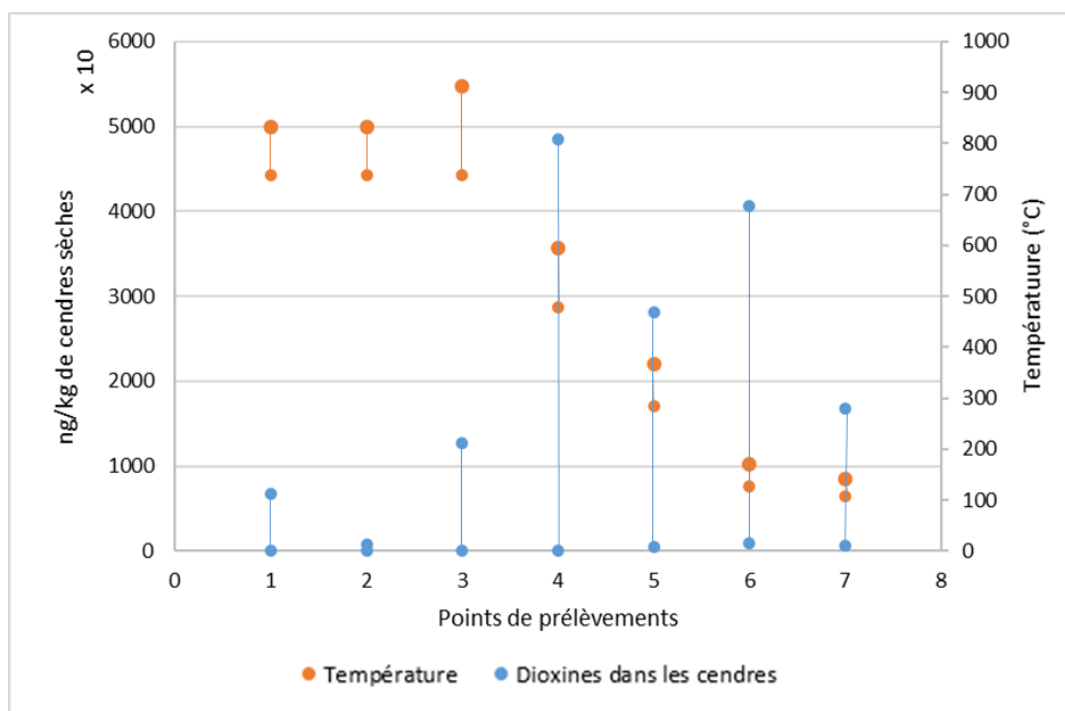


Figure 53 : Quantités moyennes des dioxines dans les cendres et les moyennes des températures des points de prélèvements des différents essais

Les quantités de dioxines les plus faibles sont mesurées dans les cendres de la zone de prélèvement 2 (le bac à cendres). Ces cendres sont en fait des cendres de la zone de prélèvement 1 (cendres foyer) qui ont eu le temps de parvenir jusqu'au bac à cendres : il s'agit donc de cendres qui ont eu un grand temps de séjour sur les grilles et qui ont donc subi sur un temps long une haute température d'environ 800°C en moyenne. Ceci peut expliquer les faibles teneurs en dioxines mesurées dans ces cendres. En effet, à fortes températures, les molécules de dioxines peuvent être détruites.

Des quantités de dioxines faibles sont également mesurées dans les cendres collectées aux points de prélèvement 1 et 3 (porte et les parois de la chambre de combustion). Ce sont globalement les mêmes types de cendres que celles prélevées au point 2, mais avec deux différences principales :

- Pour les cendres collectées au point 1, leur temps de séjour à haute température est beaucoup moins important que celles du point 2. Elles ont ainsi subi une haute température qui a tendance à détruire les éventuelles dioxines et furannes formées, mais le temps de séjour faible n'a pas permis de tout réduire ;
- Pour les cendres collectées au point 3, la principale différence avec celles du point 2 est le fait que dans cette zone, les vitesses de gaz s'accroissent et les contacts entre les fumées et les particules stockées deviennent plus fréquents. De plus, cette zone est une zone de retournement du flux qui est donc ainsi assez turbulente et favorise un meilleur mélange et s'accompagne aussi d'un début de refroidissement.

La première chute importante de température se déroule entre la chambre de combustion (zones de prélèvements 1, 2 & 3) et l'échangeur (zone de prélèvement 4), où les fumées passent d'environ 800°C à environ 550°C. Après cette baisse de température, des quantités importantes de dioxines sont mesurées dans les cendres de l'échangeur : environ 18 000 et 13 000 ng/kg respectivement dans les cendres à l'entrée et à l'intérieur de l'échangeur. Ceci peut être expliqué par la plage de température mesurée dans l'échangeur : les valeurs mesurées sont comprises entre 480 et 590°C à l'entrée et entre 130 et 170°C à la sortie avec une température comprise entre 300 et 370°C au milieu de l'échangeur. Ces températures sont exactement dans l'intervalle pour lequel la formation des dioxines se déroule via des réactions hétérogènes [51].

A la sortie de l'échangeur, les températures sont inférieures à 200°C quels que soient les combustibles : il n'y a donc plus de formation de dioxines ou de furannes a priori. La zone du cyclone comme celle du filtre à manches permettent néanmoins de collecter des quantités assez importantes de dioxines, avec respectivement des valeurs comprises entre 980 et 41 000 ng/kg et entre 650 et 17 000 ng/kg. Ces deux dispositifs sont des systèmes de traitement des fumées permettant de collecter les particules fines (entre 100 et 10 µm pour le cyclone et de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm pour le filtre à manches). Les résultats obtenus en termes de quantités de dioxines/furannes montrent qu'une part importante des dioxines est présente sous forme particulaire et transportées par des particules fines, voire très fines dans les gaz.

Nos résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la bibliographie [51,74]. Ainsi, notre installation fonctionne comme les installations industrielles de traitement de déchets.

3-4-2. L'efficacité du filtre à manches

Afin de caractériser l'impact du filtre à manches sur les émissions à la cheminée, nous avons choisi d'effectuer des prélèvements de dioxines dans les fumées en amont et en aval du filtre à manches.

Le Tableau 27 présente les résultats obtenus lors des deux essais au cours desquels des prélèvements avant et après passage par le filtre à manches ont pu être effectués.

Tableau 27 : Prélèvement sans et avec filtre à manches au cours des essais avec les combustibles C-7 et C-8

Essais	Nombre de prélèvements effectués avant passage par le filtre à manches	Nombre de prélèvements effectués après passage par le filtre à manches	Prélèvements (avant et après FAM) Simultanés
C-7	2	3	Non
C-8	1	3	Oui

Lors de l'essai avec le combustible C-8, les deux prélèvements ont été effectués simultanément ; l'un avant l'entrée des fumées dans le filtre à manches et l'autre à la sortie, dans le conduit de cheminée, au point 8 utilisé habituellement. Quant à l'essai avec le combustible C-7, tous les prélèvements ont été réalisés au point 8, dans des conditions différentes : trois prélèvements ont d'abord été réalisés avec les fumées qui transitent à travers le filtre à manches, ensuite, deux prélèvements ont été réalisés avec le filtre à manches en mode Bypass.

La Figure 54 montre les émissions de dioxines pour les cinq prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-7 en ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Toutes les mesures ont été réalisées exactement au même point de prélèvement, les résultats étant présentes ci-dessous dans l'ordre chronologique.

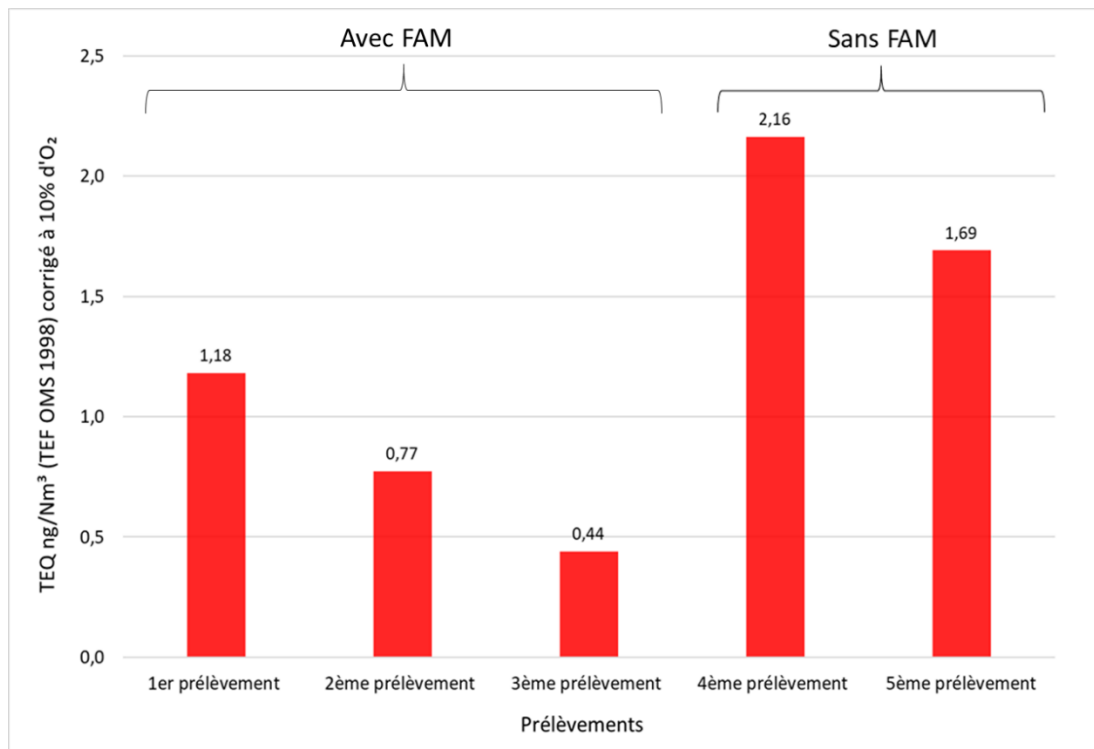


Figure 54 : Dioxines mesurées dans les différents prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-7

Les quantités de dioxines mesurées lors des prélèvements avant le filtre à manches sont nettement plus élevées que lors des trois premiers prélèvements : le 4^{ème} présentait en moyenne environ 300% plus de dioxines que la moyenne des trois premiers prélèvements. Quant au 5^{ème} prélèvement, il présentait environ 200% plus de dioxines que la moyenne des trois premiers prélèvements.

La présence du filtre à manches permet donc de réduire les émissions de dioxines d'un facteur de 1,4 (écart minimal entre les prélèvements 1 et 5) à 4,9 (écart maximal entre les prélèvements 3 et 4). Ce résultat était largement attendu car on sait que les cendres collectées par les systèmes de dépoussiérage contiennent de grandes quantités de particules fines qui sont le siège principal de la formation des dioxines et des furanes par les voies de synthèse hétérogène [16,20]. Ces particules fines sont partout dans la chaudière, dont une partie s'envole jusqu'au filtre à manches où elle sera collectée. Connaissant la quantité du combustible brûlé et le volume total des fumées émises, un débit de dioxines piégées dans les cendres par le filtre à manches tout au long de la durée de cet essai peut être estimé : la valeur obtenue est de 2,24 ng/h corrigé à 10% d'O₂. Pour établir le bilan matière, il faut additionner le débit de dioxines mesuré dans les fumées d'un prélèvement avec FAM (le 1^{er}, 2^{ème} ou 3^{ème} prélèvement) et ce débit estimé de dioxines piégées dans les cendres du filtre à manches pendant la période du prélèvement. Les sommes obtenues sont en moyenne d'une valeur de 2,87 ng/h corrigé à 10% d'O₂. Cette valeur est plus élevée que les débits de dioxines mesurés dans les fumées des deux prélèvements sans filtre à manches : 1,39 et 1,32 ng/h corrigé à 10% d'O₂. Ces écarts peuvent être expliqués par le débit de piégeage des dioxines dans les cendres qui est calculé en fonction de la quantité totale de cendres du filtre à manches collectées en fin d'essai. Ce qui signifie que la quantité totale des dioxines mesurée dans les cendres est prise en compte.

La Figure 55 montre les émissions des dioxines pour les quatre prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-8 en ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂. Au cours de cet essai, seul le 3^{ème} prélèvement a été effectué au niveau des fumées avant leur passage par le filtre à manches. Ce prélèvement est celui qui contenait la quantité la plus élevée de dioxines : 5,76 ng/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ soit 600% plus que la quantité mesurée dans le 2^{ème} prélèvement effectué simultanément.

Par rapport à l'émission des dioxines pour le 3^{ème} prélèvement sans filtre à manches, les quantités ont été réduites de 61, 84 et 92% respectivement entre le 1^{er}, 2^{ème} et le 4^{ème} prélèvement de fumées.

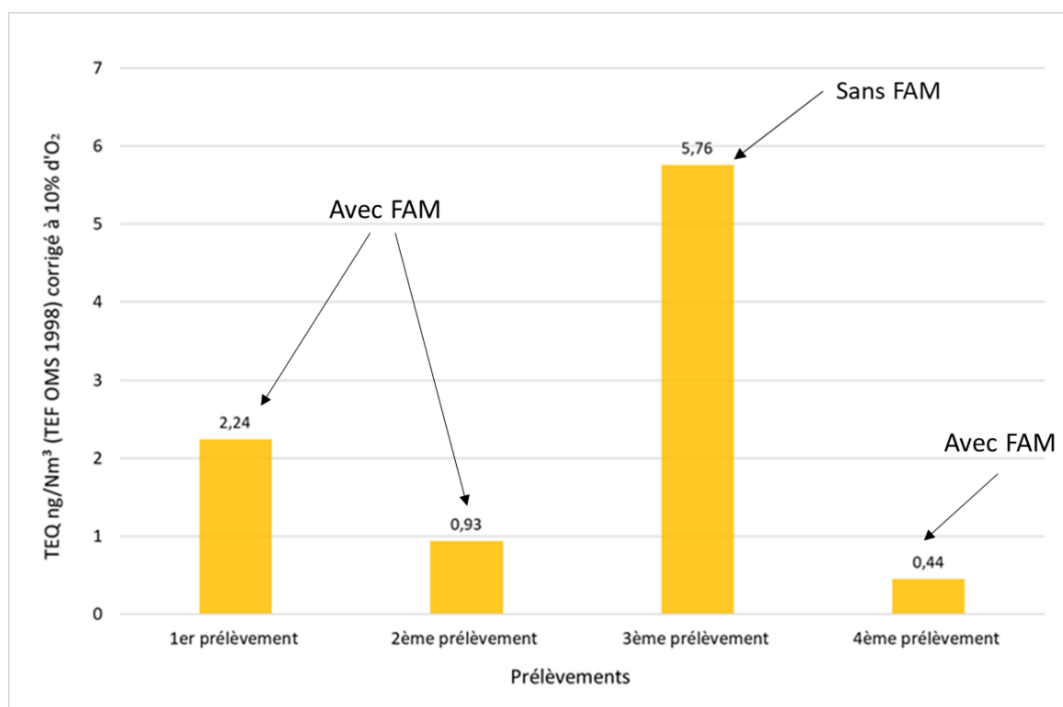


Figure 55 : Dioxines mesurées dans les différents prélèvements effectués lors de l'essai avec le combustible C-8

Connaissant la quantité du combustible brûlé et le volume total des fumées émises, on a estimé un débit de dioxines piégées dans les cendres par le filtre à manches tout au long de la durée de cet essai d'une valeur d'environ 3,6 ng/h corrigé à 10% d'O₂. Pour établir le bilan matière, on a calculé la somme du débit de dioxines mesuré dans les fumées d'un prélèvement avec FAM (le 1^{er}, 2^{ème} ou 4^{ème} prélèvement) et ce débit estimé de dioxines piégées dans les cendres du filtre à manches pendant la période du prélèvement. Les sommes obtenues sont en moyenne d'une valeur de 4,34 ng/h corrigé à 10% d'O₂. Cette valeur est légèrement plus élevée que le débit de dioxines mesuré dans les fumées du prélèvement sans filtre à manches (3^{ème} prélèvement) : 3,46 ng/h corrigé à 10% d'O₂.

En moyenne, la présence du filtre à manches a permis de réduire les émissions de dioxines d'environ 60 et 80% dans les fumées des essais avec les combustibles C-7 et C-8. Ce résultat prouve une forte présence des dioxines sur les particules les plus fines qui sont piégées par le filtre à manches.

À partir des concentrations des particules dans les fumées mesurées à la sortie de la cheminée (point de prélèvement 8) (TSP (Total Suspended particles) données dans les Tableau A-2 et Tableau A-3 en annexe III), il est possible de déterminer le rendement de piégeage des particules ainsi que le

rendement de piégeage des dioxines par le filtre à manches lors des différents prélèvements effectués lors des deux essais avec le combustible C-7 et C-8 selon ci-dessous.

$$\text{rendement} = 100 \times \frac{[X]_{\text{sans FAM}} - [X]_{\text{avec FAM}}}{[X]_{\text{sans FAM}}} \quad \text{Équation 9}$$

Avec [X] la concentration des particules ou des dioxines en mg/Nm³ à 10 % d'O₂.

Le Tableau 28 présente les rendements de piégeage des particules et des dioxines par le filtre à manches lors des différents prélèvements effectués lors des essais avec le combustibles C-7 et C-8.

Tableau 28 : Rendement au piégeage des particules (TSP) et des dioxines par le filtre à manches lors des essais avec le C-7 et le C-8

Combustible	Rendement de piégeage de particules			Rendement de piégeage de dioxines		
	C-7		C-8	C-7		C-8
	Par rapport au 4 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	Par rapport au 5 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	Par rapport au 3 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	Par rapport au 4 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	Par rapport au 5 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	Par rapport au 3 ^{ème} prélèvement (sans FAM)
1 ^{er} prélèvement	98,1	96,8	99,6	45	30	61
2 ^{ème} prélèvement	95,9	93,2	99,2	64	54	84
3 ^{ème} prélèvement / 4 ^{ème} prélèvement	98,8	97,9	99,7	80	74	92

En comparant les mesures dans les prélèvements des fumées après passage par le filtre à manches par rapport à ceux effectués lors des deux prélèvements sans FAM (4^{ème} et 5^{ème} prélèvement), on constate qu'entre 93,2 et 98,8% des particules restantes dans les fumées sont piégées lors de l'essai avec le combustible C-7. Quant à l'essai du combustible C-8, entre 99,2 et 99,7% des particules dans les fumées des prélèvements après passage par le filtre à manches sont piégées grâce au filtre à manches. Les rendements de piégeage des dioxines sont entre 45 et 80% dans les fumées des prélèvements avec FAM par rapport au 4^{ème} prélèvement effectué en Bypass lors de l'essai avec le combustible C-7 et entre 30 et 74% par rapport au 5^{ème} prélèvement. Des rendements un peu plus élevés sont mesurés lors de l'essai avec le combustible C-8 : entre 61 et 92% des dioxines sont piégées par le filtre à manches.

Grace aux bilans de matière calculés précédemment (la somme du débit de dioxines mesuré dans les fumées d'un prélèvement avec ou sans FAM et le débit estimé de dioxines piégées dans les cendres du filtre à manches pendant la période du prélèvement), il a été montré que cette somme est plus

importante dans le cas des fumées passant par le filtre à manches. En traversant le filtre, les fumées se chargent en dioxines. Par ailleurs, il y a moins de particules à la sortie, ce qui signifie qu'il y aura beaucoup moins d'émissions. En divisant les quantités de dioxines mesurées dans les fumées à chaque fois par la quantité de particules mesurées dans les fumées du même prélèvement, les rapports obtenus sont beaucoup plus importants dans le cas des prélèvements effectués au niveau des fumées après passage par le filtre à manches que dans celui sans filtre à manches. Ces rapports sont donnés dans les Tableau A-4 et Tableau A-5 en annexe III. Ceci peut prouver que les particules dans les prélèvements avec FAM sont plus concentrées en dioxines que celles sans FAM.

Les prélèvements effectués au niveau des fumées après passage par le filtre à manches ont tendance à décroître au cours du temps (Figure 54 et Figure 55). Des baisses d'émissions de 35 et 58% sont calculées dans les deux 2^{èmes} prélèvements, lors des essais avec les combustibles C-7 et C-8, respectivement, par rapport aux deux premiers prélèvements de chacun des essais. Dans le 3^{ème} prélèvement, une baisse de 63% est calculée lors de l'essai avec le combustible C-7 et une baisse de 80% dans le 4^{ème} prélèvement lors de l'essai avec le combustible C-8. Ceci peut prouver que l'accumulation des cendres volantes sur les tissus des manches augmente l'efficacité du filtre, ainsi les émissions des dioxines diminuent d'un prélèvement à un autre au cours du temps de l'essai. En effet, les dépôts créés sur les surfaces des manches appelés « gâteau » contribue à la qualité de la filtration [127].

Lors de l'essai de combustion avec le combustible C-3, le filtre à manches n'a pas été reconditionné comme pour les autres essais (les toiles n'ont pas été lavées au préalable). En effet, les mesures des dioxines dans les fumées émises ont montré des résultats totalement différents des autres essais. Les deux premiers prélèvements (au niveau des fumées après passage par le filtre à manches) montrent des émissions beaucoup plus élevées que prévu. De plus, ces émissions ont été également plus élevées que celles mesurées lors du 3^{ème} prélèvement (au niveau des fumées avant passage par le filtre à manche). Ceci peut être expliqué par l'état de filtre à manches : les toiles étant très polluées par l'essai qui a précédé la combustion de C-3 (un essai réalisé avec un combustible pollué (à forte teneur en chlore)), elles n'ont pas permis le bon fonctionnement du filtre.

3-5. Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats des essais en chaudière pilote ont été présentés ainsi que les prélèvements de fumées et des cendres. Nos résultats d'analyses des dioxines dans ces prélèvements sont cohérents par rapport à ce qui a été décrit dans la littérature lors de l'incinération de déchets. Ceci peut prouver que les dioxines formées lors la combustion des déchets de biomasse sont produits par les mêmes mécanismes de formation qui ont lieu lors de l'incinération des déchets.

Grace à la comparaison des différents essais de combustion de biomasses effectués, il a été démontré que :

- Les quantités des dioxines émises dans les fumées et les quantités mesurées dans les cendres sont liées principalement à la nature du combustible utilisé (sa composition chimique et ses

caractéristiques) : ces quantités sont en effet directement liées à la teneur en chlore et en cuivre du combustible. Il a été montré qu'en utilisant un combustible peu chloré mais ayant une forte teneur en cuivre (le C-6), des quantités des dioxines très élevées sont mesurées. ;

- Deux types de cendres sont collectées à partir la chaudière : les cendres à partir de la chambre de combustion (points de prélèvement 1, 2 et 3) et les cendres volantes collectées à partir de l'échangeur et piégées par le cyclone et le filtre à manches ;
- Les quantités les plus importantes de cendres sont celles collectées à partir de la chambre de combustion : plusieurs kilogrammes comparés à quelques centaines de grammes collectées à partir de l'échangeur, du cyclone et du filtre à manches ;
- Les quantités des dioxines mesurées dans les cendres volantes sont beaucoup plus importantes que celles mesurées dans les cendres de la chambre de combustion ;
- Une forte présence des dioxines est constatée dans les cendres collectées à partir de l'échangeur, du cyclone et piégées par le filtre à manches ;
- Les quantités des dioxines stockées dans l'ensemble de ces cendres déposées tout au long de la chaudière sont beaucoup plus élevées que celle mesurées dans les fumées : plus que 80% des dioxines totales sont stockées dans les cendres lors de nos tests ;
- La présence d'un système de traitement de fumées est importante pour assurer des émissions des dioxines faibles et en dessous de la norme. En effet, la présence du filtre à manches est essentielle : elle permet de réduire les émissions des dioxines dans les fumées de 30% à 92%.

Grace à ces résultats, il a été déduit que la formation des dioxines se déroule principalement par voie hétérogène sur les particules fines des cendres volantes. Ces cendres sont celles qui vont être déposées sur les parois de l'échangeur et/ou collectées par les systèmes de dépoussiérage par la suite. Ce qui explique les fortes concentrations mesurées dans les cendres de ces compartiments (échangeur, cyclone et filtre à manches). Même si les quantités des cendres collectées à partir de la partie an aval de la chambre de combustion sont très faibles, elles sont néanmoins très riches en dioxines.

Par le biais des deux essais avec les combustibles C-7 et C-8, l'importance et l'efficacité de la présence du filtre à manches ont été examinées. En effet, les émissions des dioxines dans les fumées vont être plus élevés quand le filtre à manches est en mode Bypass. Quant aux résultats de l'essai avec le combustible C-3, ils ont servi à montrer l'effet de la présence d'un filtre à manches précédemment utilisé lors d'un essai de combustible très pollué sur les émissions des dioxines.

Maintenant que les phénomènes de formation des dioxines lors du processus de combustion de biomasse sont décrits et analysés, nous pouvons envisager deux hypothèses. La première estime que les dioxines sont formées et/ou stockées dans les particules des cendres au niveau de l'échangeur et ces molécules sont libérées en partie par la suite vers la phase gazeuse (entraînés jusqu'au filtre à manches et à la sortie de la cheminé). La seconde hypothèse estime que les dioxines sont piégées dans les cendres au niveau du filtre à manches puis relargués dans les fumées.

Il est important d'étudier maintenant les phénomènes de relargage à une plus petite échelle pour essayer de mieux comprendre ces phénomènes à la surface des cendres. Ceci fera l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4. Analyse des résultats et recherche des solutions

4-1. Analyses approfondies des caractéristiques des cendres

Nos premiers résultats semblent montrer que les cendres jouent un rôle très important dans les émissions de dioxines. Nous avons donc choisi de regarder plus en détail ces cendres et leurs caractéristiques physiques et chimiques. A l'issue de ce chapitre, nous proposerons quelques pistes de solutions pour limiter les émissions dans les fumées.

4-1-1. Analyses élémentaires

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des dioxines lors de nos essais, notamment à partir des cendres, des analyses élémentaires ont été effectuées sur toutes les cendres collectées.

La formation de dioxines à partir de réactions hétérogènes à la surface des cendres est majoritaire. Il est donc important de caractériser les cendres pour comprendre la formation des dioxines.

Plusieurs études portées sur les émissions des dioxines liées à la combustion de différents types de biomasse, ont démontré clairement que ces émissions varient de manière considérable selon le combustible utilisé (bois sain, panneaux de particules, déchets de bois d'ameublement, etc.) comme indiqué dans les tableaux Tableau 9, Tableau 10 et Tableau 11 du chapitre 1. D'après ces études, la combustion de bois naturel et de panneaux agglomérés non revêtus (non traités) ne pose pas de problème particulier des émissions des dioxines qui sont habituellement faibles [16,17]. Cela est sans doute lié à la nature du combustible et sa composition très pauvre en chlore et en cuivre [16,34]. L'utilisation d'un combustible contenant des fortes teneurs de ces éléments influencera sans doute les émissions [16]. Il convient donc de choisir en accord avec ces informations les éléments importants dont il faut connaître les teneurs dans les cendres.

Les Tableaux A-6 à Tableau A-13 en annexe IV récapitulent les teneurs en carbone, azote, soufre, chlore, cuivre, zinc, manganèse, sodium, potassium et fer dans les cendres des huit essais. Les analyses de Na et K ont été rajoutées car ces deux éléments alcalins sont des traceurs de la combustion de biomasse, particulièrement le potassium qui est très volatil et se retrouve dans les fumées sous forme de sels et d'oxydes.

4-1-1-1. Teneurs en carbone, azote et soufre

A l'exception des essais avec les combustibles C-1, C-5 et C-7, les analyses élémentaires des cendres collectées après les différents essais montrent que les teneurs en carbone les plus élevées sont mesurées dans les cendres collectées à partir du compartiment de la chambre de combustion (zones de prélèvement 1, 2 et 3). Prenons l'exemple du cas du combustible C-3. Les teneurs en carbone sont comprises entre 0,07 et 0,22 g/kg (de combustible sec brûlé) dans les cendres de la chambre de combustion et ne dépassent pas 0,13 g/kg (de combustible sec brûlé) dans les 4 cendres collectées de la partie en aval de la chambre de combustion (zones de prélèvement 4, 5, 6 et 7). Cependant dans le

cas des combustibles C-1, C-5 et C-7, les teneurs en carbone les plus élevées ont été mesurées dans les cendres du cyclone (zone de prélèvement 6) (0,16 g/kg de combustible sec brûlé) et dans les cendres du filtre à manches (zone de prélèvement 7) ; 0,51 g/kg de combustible sec brûlé et 1,04 g/kg de combustible sec brûlé, respectivement. Contrairement à nos résultats, dans une autre étude de Freire et al., la composition chimique des cendres résultantes de combustion d'un mélange de biomasses (plaquettes forestières en mélange avec des écorces d'eucalyptus et de boues papetières provenant du traitement des eaux usées industrielles et des résidus agricoles) dans plusieurs installations révèle des teneurs en carbone plus élevées dans les cendres volantes (collectées à partir de l'échangeur, l'économiseur et le filtre électrostatique) [122]. Ceci est très certainement lié à la technologie du lit fluidisé utilisé ainsi qu'aux quantités des cendres collectées de chaque zone de prélèvement après chacun de nos essais. En effet, dans un lit fluidisé, les cendres sont soit collectées en bas du lit sous forme plutôt de mâchefers, soit collectés par les filtres dans les fumées, les cendres les plus fines étant entraînées par les fumées. Cela prouve en outre que nos essais ont été réalisés dans des bonnes conditions de combustion qui ont ainsi permis de brûler quasiment tout le carbone présent dans le combustible.

D'après les analyses élémentaires, les teneurs en azote les plus élevées ont été mesurées dans les cendres collectées dans la chambre de combustion et ceci pour tous les essais. Ces teneurs varient entre 0,0003 et 0,04 g/kg de combustible sec brûlé. Néanmoins, une exception est constatée dans les cendres de l'essai avec le combustible C-7 ; des teneurs en azote non nulles ont été mesurées dans les cendres du filtre à manches et du cyclone (environ 0,02 g/kg de combustible sec brûlé dans ces deux cendres). Notons cependant que les teneurs en azote des cendres restent pour la plupart extrêmement faibles.

A l'exception des essais avec les combustibles C-1 et C-7, les teneurs en soufre les plus élevées ont été mesurées dans les cendres collectées dans la chambre de combustion (zones de prélèvement 1, 2 et 3). Prenons l'exemple du combustible C-5, la teneur en soufre totale mesurée dans les cendres de la chambre de combustion est d'environ de 0,2 g/kg de combustible sec brûlé comparé un total de 0,04 g/kg de combustible sec brûlé dans les quatre cendres collectées de la partie en aval de la chambre de combustion (zones de prélèvements 4, 5, 6 et 7). Contrairement à nos résultats, dans l'étude de Freire et al. précédemment citée, les teneurs en soufre les plus élevées ont été mesurées dans les cendres volantes : environ 0,5% comparé à des valeurs inférieure à 0,06% dans les cendres résiduelles [122].

4-1-1-2. Teneurs en chlore, cuivre et autres matières

La répartition des éléments minéraux (métaux de transition, métaux lourds et non métaux) dans un procédé de combustion est décrit depuis quelques années dans la littérature [106,116,122,128]. Leur répartition entre les cendres de grilles, les mâchefers et les cendres volantes dépend de la pression de vapeur de ces éléments, aux températures régnant dans le système qui détermine leur caractère de volatilité ainsi qu'à la présence d'autres éléments non métalliques comme Cl, O, et S [59,128]. Les tableaux de Tableau A-6 à Tableau A-13 en annexe IV présentent les teneurs en chlore, cuivre, zinc,

manganèse, sodium, potassium et fer dans les cendres des différents essais.

La Figure 56 montre les teneurs du chlore mesurées dans les cendres de chaque zone de prélèvements des différents essais.

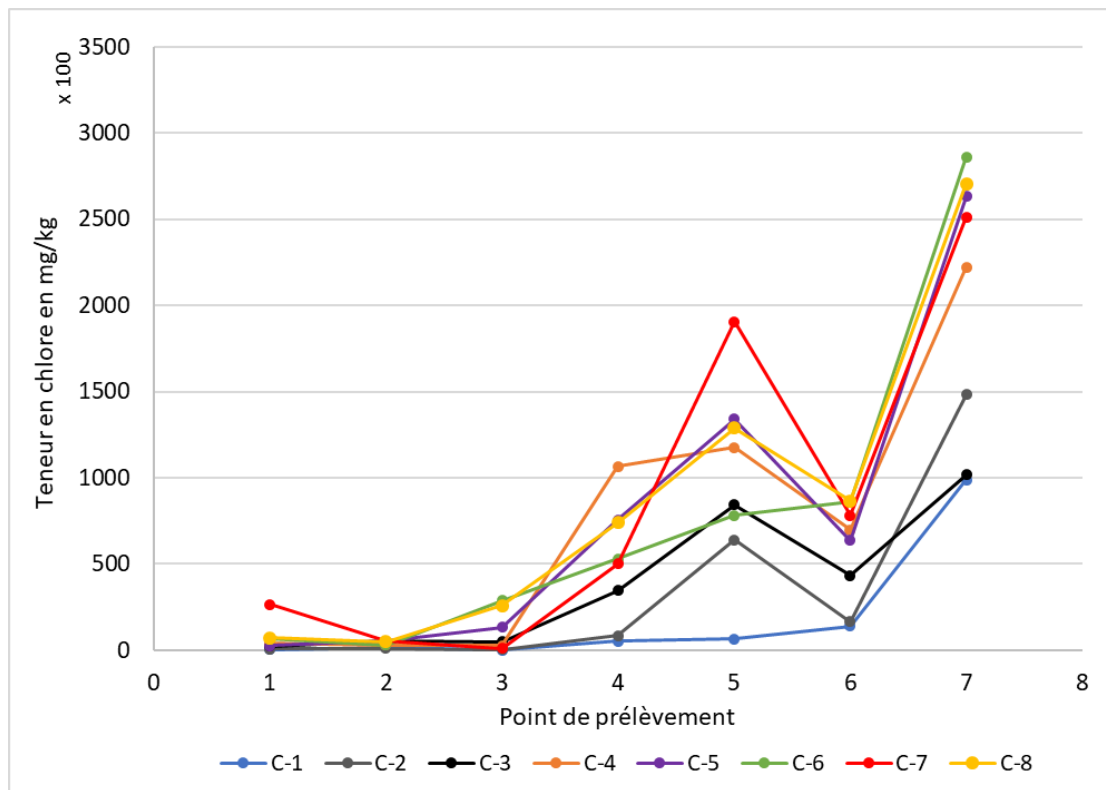


Figure 56 : Teneurs en chlore dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais

Excepté pour le point 6 (cyclone), cette figure montre que les teneurs en chlore dans les cendres augmentent progressivement au cours du trajet des fumées lors du refroidissement. Les cendres s'enrichissent en chlore au cours de leur piégeage dans les différentes étapes du dépolluage et les teneurs maximales sont mesurées dans les cendres de l'échangeur (zone de prélèvement 5) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7). Le chlore est un élément connu pour favoriser la volatilisation d'un grand nombre d'espèces métalliques et organiques par l'augmentation de la pression de vapeur saturante [59,129]. Dans une étude de Freire et al., les analyses élémentaires des cendres volantes (résultantes de combustion de biomasse) étudiées ont montré également des teneurs en chlore plus élevées que dans les cendres déposées dans les installations de combustion (lits fluidisés et chaudière à grilles) [122]. Ce résultat est donc à mettre en parallèle avec le fait que ce sont aussi au cours du refroidissement des fumées que l'on trouve plus de dioxines dans les cendres, donc dans ces zones bien précises.

Une variation similaire des teneurs en zinc est également constatée. La Figure A-21 en annexe IV montre ces teneurs mesurées dans les différentes cendres collectées. Dans tous les essais, les teneurs en zinc les plus importantes sont mesurées dans les cendres collectées à partir du compartiment en aval de la chambre de combustion (zones de prélèvement 4, 5, 6 et 7). La volatilisation du zinc sous

forme de chlorure de zinc lors de l'incinération à haute température est un phénomène connu [59,129]. Ce résultat est conforme avec la bibliographie, en effet, le zinc ainsi que d'autres métaux tels que le cadmium, le plomb ou le mercure sont souvent concentrés dans les particules les plus fines (de l'ordre du micromètre) [128]. Dans une étude de Freire et al, les concentrations de métaux lourds (tels que le Zn, Cd, Pb, Cr, Cu, Hg) augmentent progressivement des cendres résiduelles (collectées au niveau des chambres de combustion) vers les cendres volantes en raison du fait que les métaux lourds volatils passent en phase vapeur pendant la combustion et se condensent ou réagissent, formant de nouveaux aérosols très fins, ou s'accablent à la surface des particules de cendres volantes existantes [122,130]. Ce résultat est également cohérent avec les nôtres, notamment en ce qui concerne la variation du Zn comme le montre les tableaux présentant les analyses élémentaires en annexe IV.

Sachant que le cuivre qui est un promoteur majeur de la formation des dioxines puisqu'il joue le rôle de catalyseur dans plusieurs mécanismes, sa présence influence ainsi cette formation. La répartition du cuivre entre les cendres de chaque zone de prélèvements des différents essais est présentée sur la Figure 57.

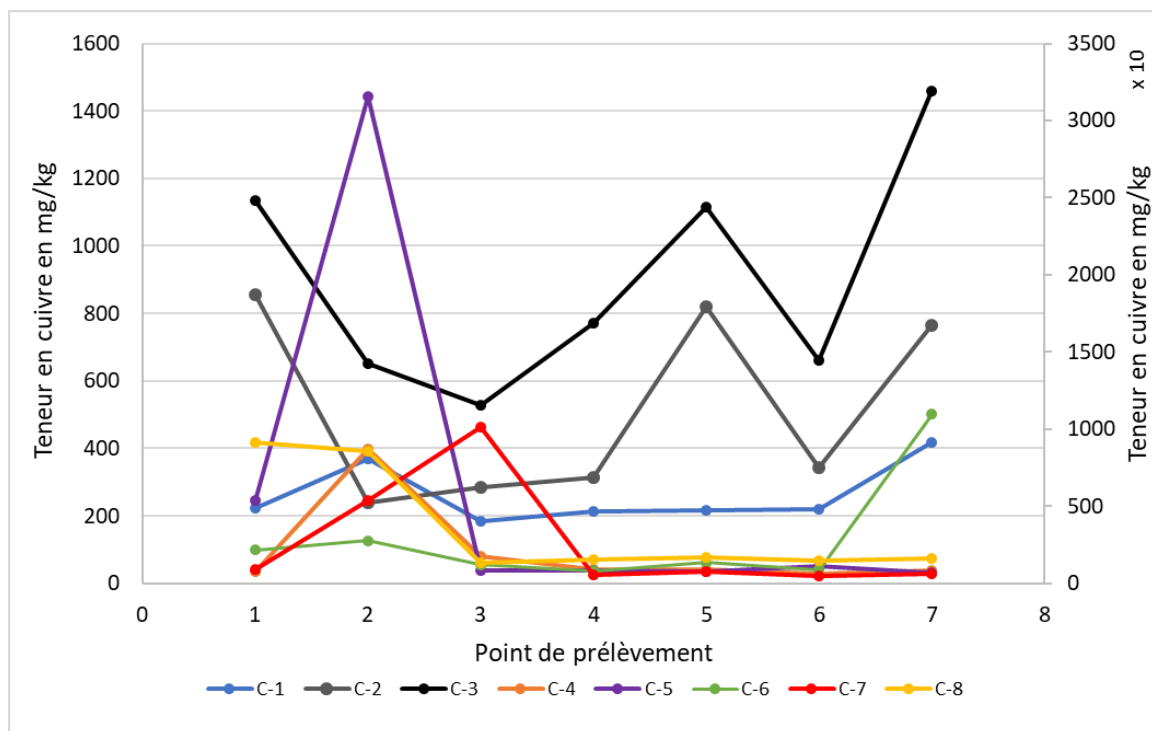


Figure 57 : Teneurs en cuivre dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais.

Remarque : Compte tenu des gros écarts de teneurs, les cendres issues des essais avec les combustibles C-1, C-2 et C-3 sont présentés sur l'axe principal des ordonnées et les cendres issues des autres essais avec les combustibles C-4, C-5, C-6, C-7 et C-8 sont présentés sur l'axe secondaire.

Les répartitions du cuivre entre les différentes cendres diffèrent d'un essai à autre. Dans les cendres issues de la majorité des essais, les teneurs les plus élevées en cuivre sont mesurées dans les cendres récupérées dans la chambre de combustion (les trois premiers points de prélèvement). Les teneurs varient entre 0,3 (mesurées dans les cendres issues de l'essai avec le combustible C-1) et 342 mg/kg

(mesurées dans les cendres issues de l'essai avec le combustible C-8) de combustible sec brûlé. Ces répartitions sont comparables avec celles reportées dans l'étude de Freire et al. [122] qui a montré que les métaux comme le cuivre se répartissent entre les deux types de cendres (cendres résiduelles et cendres volantes) en fonction de la présence des éléments non métalliques comme Cl, O, et S [59]. Ceci peut expliquer les différences entre les répartitions du cuivre dans les cendres de nos essais.

D'après les tableaux (de Tableau A-6 à Tableau A-13) en annexe IV, on remarque que les teneurs les plus élevés en manganèse, sodium, potassium et fer sont retrouvées dans les cendres de la partie de la chambre de combustion (zones de prélèvement 1, 2 et 3), à l'exception des cendres issues de l'essai avec le combustible C-7. Ces résultats ne concordent pas aux résultats rapportés dans l'étude de Freire et al, où les cendres volantes étaient plus riches en métaux alcalins que les cendres résiduelles, en particulier le potassium et le sodium [122].

4-1-1-3. Bilan des éléments C, N, S, Cl, Cu, Fe, Zn et K

La récupération des cendres séparément après un essai de combustion et leurs analyses chacune à part n'est pas assez fréquente dans la littérature. Les résultats souvent donnés représentent les analyses de l'ensemble des cendres résiduelles déposées dans la chaudière (bottom ash) et les analyses de l'ensemble des cendres collectées à partir de l'échangeur et les systèmes de traitement de fumées (filtre électrostatique (ESP) par exemple) appelées cendres volantes (fly ash). Les bilans des éléments analysés (C, N, S, Cl, Cu, Fe, Zn et K) ont donc été établis afin de pouvoir mieux comparer nos résultats avec les données disponibles dans la bibliographie.

Nous avons donc rassemblé nos données sous deux types de cendres :

- Les cendres collectées entre le point 1 et le point 3 sont considérées comme étant des cendres résiduelles, collectées habituellement au niveau du foyer ;
- Les cendres collectées entre le point 4 et le point 7 sont considérées comme des cendres volantes collectées habituellement par les systèmes de filtration.

Dans ces conditions, le Tableau 29 présente ces résultats.

Tableau 29 : Répartitions éléments chimiques analysés dans les cendres résiduelles (zones de prélèvement 1, 2 et 3) et dans les cendres volantes (zones de prélèvements 4, 5, 6 et 7) (en %)

Eléments chimiques	C		N		S		Cl		Cu		Fe		Zn		K	
	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes	Cendres résiduelles	Cendres volantes
C-1	48	52	74	26	19	81	5	95	72	28	51	49	5	95	65	35
C-2	87	13	92	8	72	28	25	75	96	4	84	16	2	98	87	13
C-3	56	44	77	23	80	20	34	66	88	12	N.M	N.M	8	92	N.M	N.M
C-4	72	28	76	24	95	5	43	57	97	3	N.M	N.M	23	77	N.M	N.M
C-5	34	66	84	16	85	15	9	91	99	1	78	22	11	89	45	55
C-6	58	42	57	43	65	35	11	89	59	41	N.M	N.M	2	98	N.M	N.M
C-7	13	87	47	53	34	66	2	98	98	2	56	44	11	89	14	86
C-8	52	48	90	10	90	10	25	75	98	2	94	6	16	84	66	34
Moyennes	53	48	75	25	68	33	19	81	88	12	73	27	10	90	55	45

N.M : non mesuré.

D'après le Tableau 29, on peut remarquer les différences de répartitions des différents éléments analysés entre les cendres résiduelles (zones de prélèvement 1, 2 et 3) et les cendres volantes (zones de prélèvement 4, 5, 6 et 7). Ceci est similaire à ce qui est reporté en bibliographie. En effet, dans des études portées sur la caractérisation des cendres provenant de la combustion de biomasse, les cendres résiduelles présentent une composition chimique distincte de celle des cendres volantes (collectées à partir de l'échangeur, l'économiseur et le filtre électrostatique), indépendamment du type de la technologie de combustion utilisé [122,131].

Le bilan carbone entre les cendres résiduelles et les cendres volantes diffèrent d'un essai à autre. Le pourcentage du carbone mesuré dans les cendres résiduelles varie entre 13% (dans les cendres du combustible C-7) et 87% (dans les cendres du combustible C-2). Quant à la répartition de l'azote, les cendres résiduelles montrent des pourcentages plus élevés (entre 57 et 92%) à l'exception des cendres du combustible C-7 où le pourcentage d'azote est plus élevé dans les cendres volantes. Les pourcentages les plus élevés de soufre sont mesurés dans les cendres résiduelles (72 et 95%) à l'exception des cendres des combustibles C-1 et C-7. Ces résultats sont différents de ceux reportés dans une étude de Poykio et al., où le soufre a été essentiellement retrouvé dans les cendres volantes, mais il s'agissait d'essais réalisés en lit fluidisé pour la production d'énergie à partir de boues papetières [131]. De même, dans une étude de Freire et al., les pourcentages de soufre les plus élevés ont été mesurés dans les cendres volantes [122].

Dans nos essais, les pourcentages de chlore les plus élevés ont été retrouvés dans les cendres volantes (entre 66 et 98%). Ce résultat est conforme avec les répartitions en chlore reportées en bibliographie [122]. Contrairement au chlore, les pourcentages les plus élevés de cuivre, de fer et de potassium (à l'exception des résultats relatifs aux combustibles C-7 et C-5) sont mesurés dans les cendres résiduelles (collectées à partir du compartiment de la chambre de combustion). Ces résultats sont différents de ceux reportés dans l'étude de Freire et al. pour lequel les teneurs en cuivre, fer et potassium sont plus élevées dans les cendres volantes (collectées au niveau de l'ESP) que dans les cendres déposées dans la chaudière [131]. Néanmoins, dans une étude sur le comportement des métaux dans des incinérateurs de déchets urbains, il a été montré que le cuivre et le fer se retrouvent presque entièrement (> 99%) dans les cendres résiduelles déposées dans les incinérateurs [128,132]. Ceci est similaire à ce qui a été trouvé dans nos résultats, notamment en ce qui concerne la répartition du cuivre. En effet dans les cendres récupérées des différents essais, entre 72 et 99% du cuivre et entre 51 et 94% du fer sont mesurées dans les cendres résiduelles collectées à partir de la chambre de combustion (zones de prélèvement 1, 2 et 3).

4-1-2. La granulométrie

Comme dans la littérature, des niveaux élevés de dioxines sont généralement mesurés dans les cendres volantes et ces dernières sont composées principalement de particules fines, la granulométrie de nos cendres a été étudiée afin d'établir une corrélation avec les teneurs des dioxines mesurées dans les cendres.

Les analyses granulométriques ont été effectuées sur toutes les cendres collectées des différents

essais. Les mesures ont été réalisées trois fois par type de cendres. A partir de ces mesures, les distributions granulométriques des différentes cendres sont calculées et tracées.

4-1-2-1. La distribution granulométrique en volume

Les Figure 58, Figure 59, Figure 60 et Figure 61 montrent les distributions en volume des cendres des différents zones de prélèvements issues des essais avec les combustibles C-1, C-2, C-6 et C-8, respectivement. Les distributions volumiques des cendres des autres essais (avec les combustibles C-3, C-4, C-5 et C-7) sont données dans les figures Figure A-22, Figure A-23, Figure A-24 et Figure A-25, respectivement en annexe IV.

Les cendres prélevées aux différents endroits dans la chambre de combustion (les points de prélèvements 1, 2 et 3) sont très hétérogènes avec des particules fines mais aussi des gros morceaux. Dans le cas de ces échantillons, des gros morceaux type mâchefers sont enlevés. Les cendres volantes piégées au cours du refroidissement des fumées sont beaucoup plus homogènes. Néanmoins, les particules de ces types de cendres notamment du filtre à manches collent entre elles et se sont agglomérées dans le porte-échantillon du granulomètre et donc elles ne passent pas au sein de l'appareil. Ce qui explique l'absence de résultat de mesures pour certains échantillons.

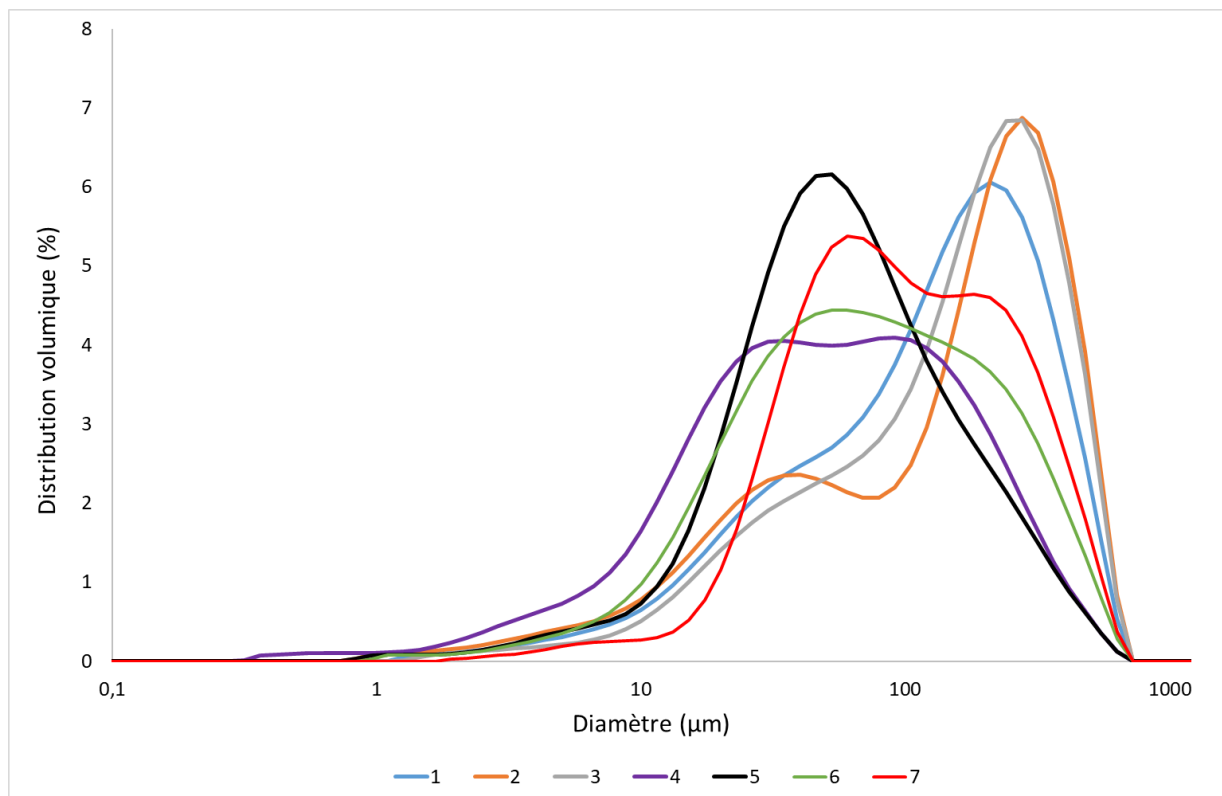


Figure 58 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-1 en fonction du diamètre en µm

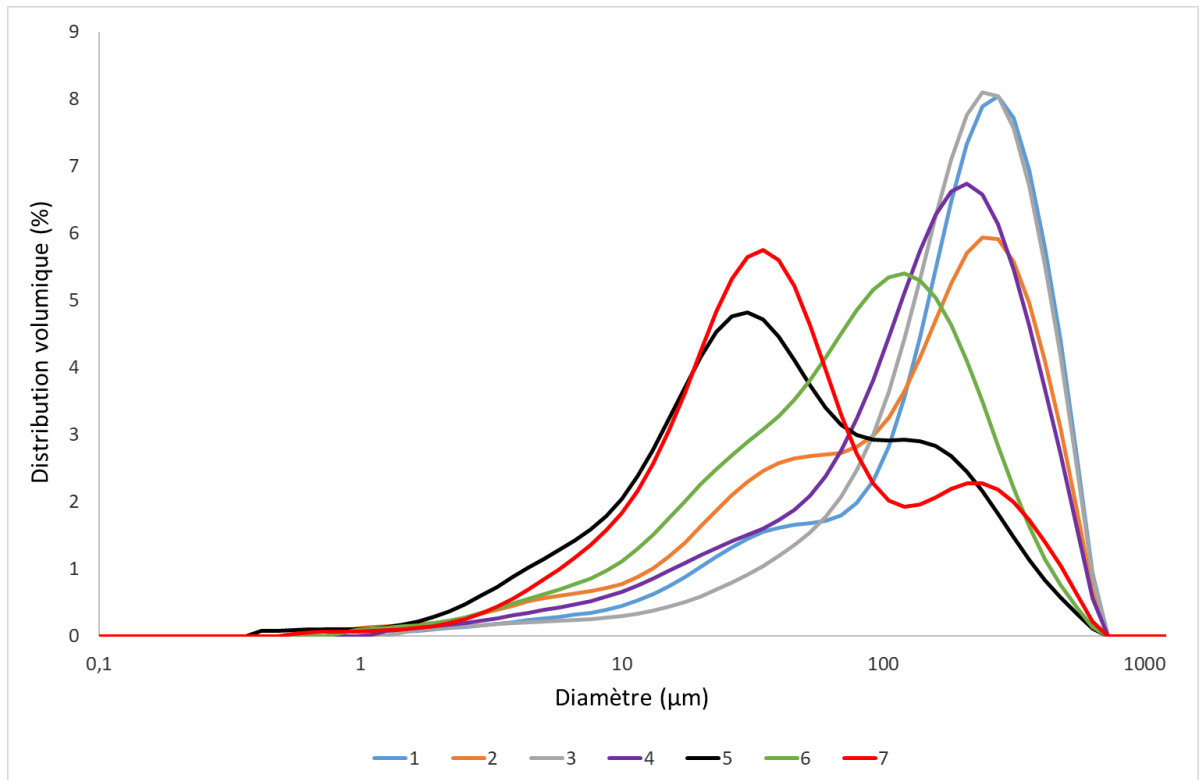


Figure 59 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-2 en fonction du diamètre en μm

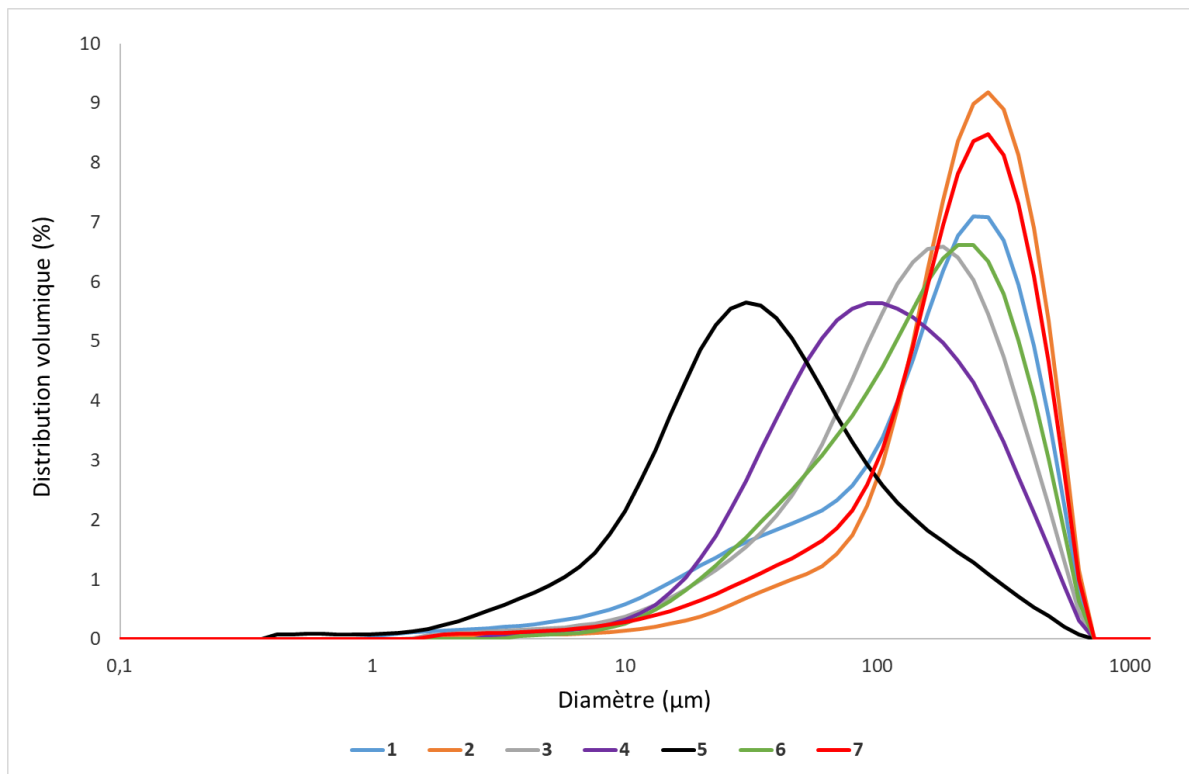


Figure 60 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-6 en fonction du diamètre en μm

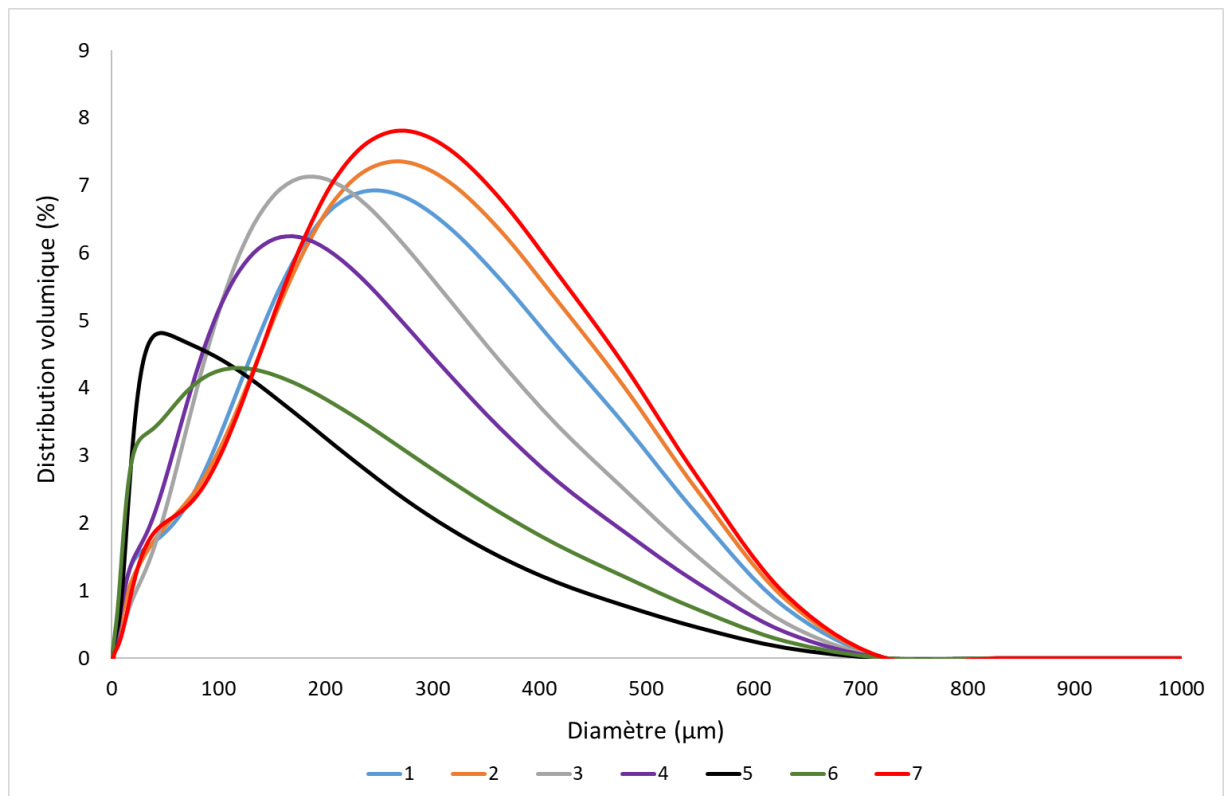


Figure 61 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-8 en fonction du diamètre en μm

Remarque : Les légendes des différentes figures ci-dessus présentent les différents points de prélèvements des cendres.

Les distributions granulométriques des cendres varient selon le point de prélèvement. On remarque que sur nos essais deux grands types de granulométries sont notés : une granulométrie entre 200 et 500 μm dans les cendres collectées dans les trois premières zones de prélèvements (1,2 et 3) (à l'exception des cendres issues de l'essai C-3 et C-4), puis une granulométrie entre 50 et 200 μm dans les cendres collectées dans les 4 dernières zones de prélèvements (4, 5,6 et 7), pour la majorité des essais. Ces résultats sont comparables avec ceux cités dans l'étude de Phongphiphat et al. qui concerne la caractérisation de cendres provenant d'un incinérateur (cendres résiduelles, cendres de l'échangeur, cendres de filtres à manches etc.) [133]. En effet, d'après les distributions granulométriques de toutes les cendres analysées dans cette étude, les cendres présentant le diamètre moyen le plus important sont les cendres résiduelles tandis que les cendres de l'échangeur et les cendres du filtre à manches ont des diamètres moyens en volume plus faibles [133]. Même s'il semble tout à fait logique, ce résultat est une preuve supplémentaire du fait que ce sont les particules les plus fines et les plus légères qui sont emportées par le flux de fumées et vont le plus loin dans l'installation avant d'être piégées par les dispositifs de filtration.

Les particules les plus fines (ayant les diamètres les plus petits) constituent les cendres collectées à partir de l'échangeur (zone de prélèvement 4). En effet dans ces cendres des différents essais, les diamètres moyens mesurés se situent entre 50 et 150 μm (à l'exception de celles collectées dans le cas du combustibles C-3 où le diamètre moyen mesuré est d'environ 0,4 μm (Figure A-22)).

Globalement, les cendres récupérées sont d'autant plus fines en avançant de la chambre de combustion vers l'échangeur et en traversant les systèmes de traitement de fumées (cyclone et filtre à manches). En effet, dans une étude comportant des analyses des cendres résiduelles et des cendres volantes provenant du processus de gazéification des déchets agricoles, il a montré que les cendres volantes possèdent une plus grande proportion de particules fines. Ceci est principalement dû au fait que les cendres volantes sont principalement composées de particules fines entraînées par le gaz de synthèse chaud pendant le processus de gazéification [134]. Les diamètres caractéristiques correspondants à 50% des particules des cendres résiduelles et volantes ($D(0.5)$ en μm) issues de nos essais (Figure A-26 en annexe IV) ont le même ordre de grandeur de ceux cités dans cette étude : entre 9,69 et 16,23 μm dans les cendres résiduelles et 6,35 et 7,28 μm dans les cendres volantes [134]. Dans une autre étude portée sur la caractérisation de plusieurs types de cendres déposées dans les chambres de combustion et de cendres volantes collectées à partir de l'échangeur, l'économiseur et le filtre électrostatique de plusieurs installations, les cendres volantes étaient de taille beaucoup plus fines que les cendres déposées dans les chambres de combustion [122]. Néanmoins, dans cette étude les mesures de granulométrie de ces cendres n'ont pas été présentées.

Il apparaît aussi que les cendres collectées au niveau de l'échangeur (zone de prélèvement 5) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7) (issues des essais avec les combustibles C-1, C-2, C-5 e C-7) sont de granulométrie semblable : ce point est surprenant et certainement lié à des phénomènes d'agglomération dans le filtre à manches.

Rappelons que d'après les analyses des dioxines, ces deux types de cendres (collectées à partir de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5) et collectées à partir du filtre à manches (zone de prélèvement 7)) ont été les plus riches en dioxines. 44% de la totalité des dioxines mesurées dans les cendres ont été mesurées dans les cendres entre l'échangeur et le filtre à manches (zones de prélèvement 4,5,6 et 7).

4-1-3. Teneurs en carbone résiduel

Les analyses en carbone résiduel n'ont pas été effectuées sur toutes les cendres des différents essais. Seules les cendres collectées après les essais avec les combustibles C-1, C-2, C-7 et C-8 ont été analysées. La Figure 62 présente les teneurs en carbone résiduel dans les cendres des 4 essais à chaque point de prélèvement.

Dans les cendres issues de l'essai avec les plaquettes forestières (combustible C-1), la teneur en carbone résiduel la plus élevée a été mesurée dans les cendres du bac à cendres (zone de prélèvement 2). D'autres types de cendres contenaient des teneurs élevées en carbone résiduel ; les cendres du cyclone (zone de prélèvement 6), du filtre à manches (zone de prélèvement 7) et à l'entrée de l'échangeur (zone de prélèvement 4). De même dans les cendres issues de l'essai avec le combustible C-2 (le mélange de plaquettes forestières et d'une biomasse riche en chlore), la teneur en carbone résiduel la plus élevée a été également mesurée dans les cendres du bac à cendres (zone de prélèvement 2). Des teneurs élevées ont été également mesurées dans les cendres collectées au niveau de l'échangeur (zone de prélèvement 5), du filtre à manches (zone de prélèvement 7) et du

cyclone (zone de prélèvement 6). En revanche, dans les cendres issues des deux essais avec les combustibles C-7 et C-8 (combustibles qui contiennent beaucoup d'une biomasse ayant une faible granulométrie qui peut créer des envols et donc des quantités de cendres fines importantes), les cendres contenant les teneurs en carbone résiduel les plus importantes sont seulement celles collectées dans les compartiments en aval de la chambre de combustion ; à partir de l'échangeur (zone de prélèvement 4 et 5) vers le filtre à manches.

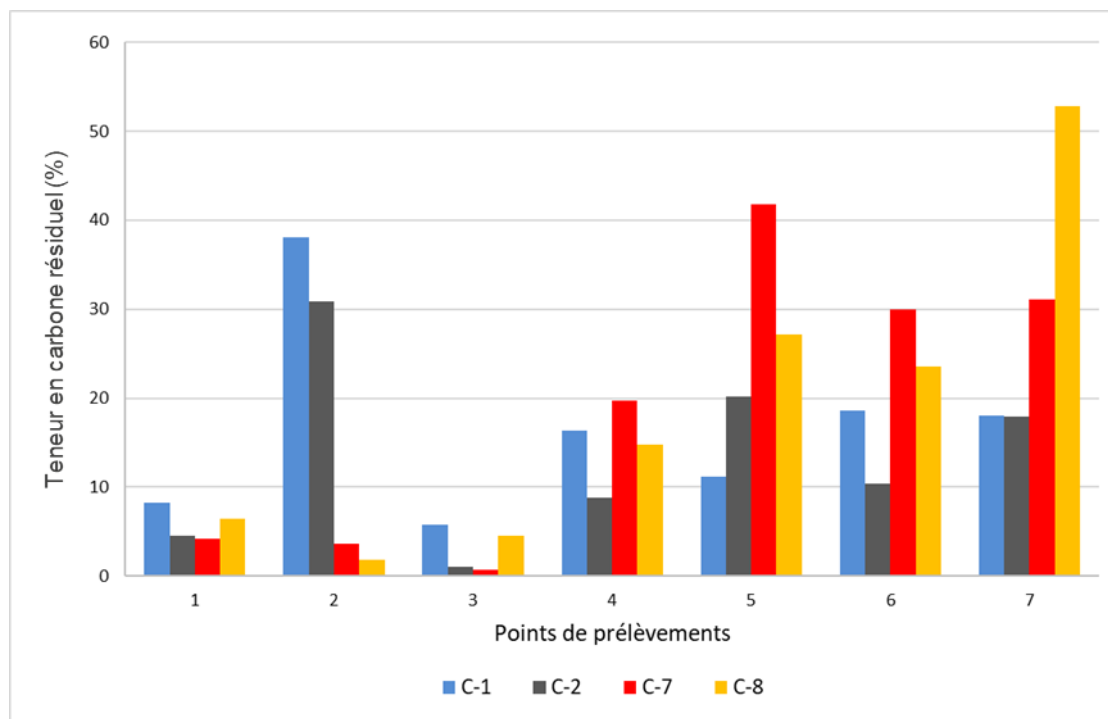


Figure 62 : Teneurs en carbone résiduel dans les cendres collectées aux différents points de prélèvement

Les différences entre les mesures en carbone résiduel dans les cendres des essais avec les combustibles C-1 et C-2 et les essais avec les combustibles C-7 et C-8 peuvent être liées à la nature de ces combustibles et particulièrement l'humidité qui est très faible pour les deux derniers combustibles. En effet, la vapeur d'eau est un bon oxydant et un combustible trop sec brûle moins bien : c'est le cas avec les combustibles 7 et 8 qui émettaient le plus de CO et dont les cendres contiennent le plus de carbone imbrûlé. On remarque également que les cendres s'enrichissent en carbone résiduel lors du refroidissement des gaz de combustion et que l'on retrouve les plus fortes teneurs entre l'échangeur et le filtre à manches. Ceci est semblable aux données reportées en bibliographie. En effet, Freire et al., ont montré des niveaux élevés de carbone résiduel dans les cendres volantes étudiées, par rapport à des niveaux beaucoup plus faibles dans les cendres résiduelles présentes dans le foyer. Les analyses ont été menées sur plusieurs types de cendres résultant de la combustion de la biomasses [122]. Freire & al. [122] ont noté que lors d'une combustion mal maîtrisée, les cendres contenaient plus de carbone, et la combustion émettait des quantités élevées de HAP et de dioxines peuvent. Malgré tout, les émissions de dioxines n'étaient pas particulièrement liées au carbone résiduel et peuvent apparaître même lors d'une combustion maîtrisée avec peu de carbone résiduel, cela signifie que d'autres facteurs

peuvent affecter la formation de dioxines [122]. Selon le travail de McKay et al., la formation de particules de carbone (sous forme de suies) doit être évitée car, une fois formées, le temps de séjour dans l'installation risque d'être insuffisant pour permettre une combustion complète, ce qui favorise la formation des dioxines [112].

Quels que soient la nature du combustible et l'endroit du prélèvement, les quantités de carbone résiduel dépassent le 1%. Les cendres collectées à partir du compartiment en aval de la chambre de combustion (zones de prélèvement 4, 5, 6 et 7) présentent des pourcentages de carbone résiduel compris entre 8,8 (mesuré dans les cendres de l'avant échangeur dans le cas du combustible C-2) et 52,8% (mesuré dans les cendres du filtre à manches dans le cas du combustible C-8). Ces valeurs sont importantes à très importantes comparativement aux teneurs trouvées dans le même type de cendres dans la littérature pour l'incinération de déchets (ne dépassant pas 4,45%) [133,135].

Selon la bibliographie, il a été montré que les dioxines peuvent être produites par réaction hétérogène entre les gaz de combustion et les particules de cendres contenant du carbone via le mécanisme De Novo [112]. Dans une étude de Huang et al, il a été suggéré que le carbone résiduel des cendres volantes est la principale source de carbone pour la synthèse de Novo des dioxines [20]. Ceci peut expliquer les quantités importantes de dioxines mesurées dans les cendres collectées à partir de l'échangeur et en avançant vers le filtre à manches étant donné que les pourcentages de carbone résiduel les plus élevées ont été mesurées dans ces cendres, notamment dans le cas des cendres issues des deux essais avec les combustibles C-7 et C-8.

4-2. Corrélations – hypothèses

Afin de pouvoir avancer des hypothèses quant à la formation des dioxines, des corrélations sont recherchées dans ce paragraphe entre les différents résultats obtenus.

4-2-1. Corrélation entre les dioxines des fumées et celles des cendres

La Figure 63 montre la variation des quantités des dioxines mesurées dans les cendres en fonction de celles émises dans les fumées issues des différents essais. Considérant la majorité des essais, cette variation est quasi linéaire si on enlève les deux essais C-4 et C-6. Avec le combustible C-6, les quantités des dioxines mesurées dans les cendres (10 000 ng/tonne de combustible sec brûlé) et celles émises dans les fumées (12 300 ng/tonne de combustible sec brûlé) issues de sa combustion ont été très proches. En revanche, dans les cas des autres essais, les quantités des dioxines dans les cendres sont entre 4 et 24 fois plus importantes que celle émises dans les fumées. Dans le cas du combustible C-4, les quantités des dioxines dans les cendres ont été 3 fois plus importantes que celles émises dans les fumées. Ces différences peuvent être liées à la nature des deux combustibles C-4 et C-6 : rappelons que les combustibles C-3, C-5, C-7 et C-8 sont des mélanges de deux mêmes types de biomasses avec des taux différents (plaquettes forestières et une biomasse riche en chlore,) le combustible C-1 est du bois sain (plaquettes forestières) et le combustible C-3 est un mélange des plaquettes forestières avec un autre type de biomasse riche en chlore. Ceci peut expliquer les deux résultats différents obtenus lors des combustions de C-4 et C-6 qui sont des combustibles de type bois B.

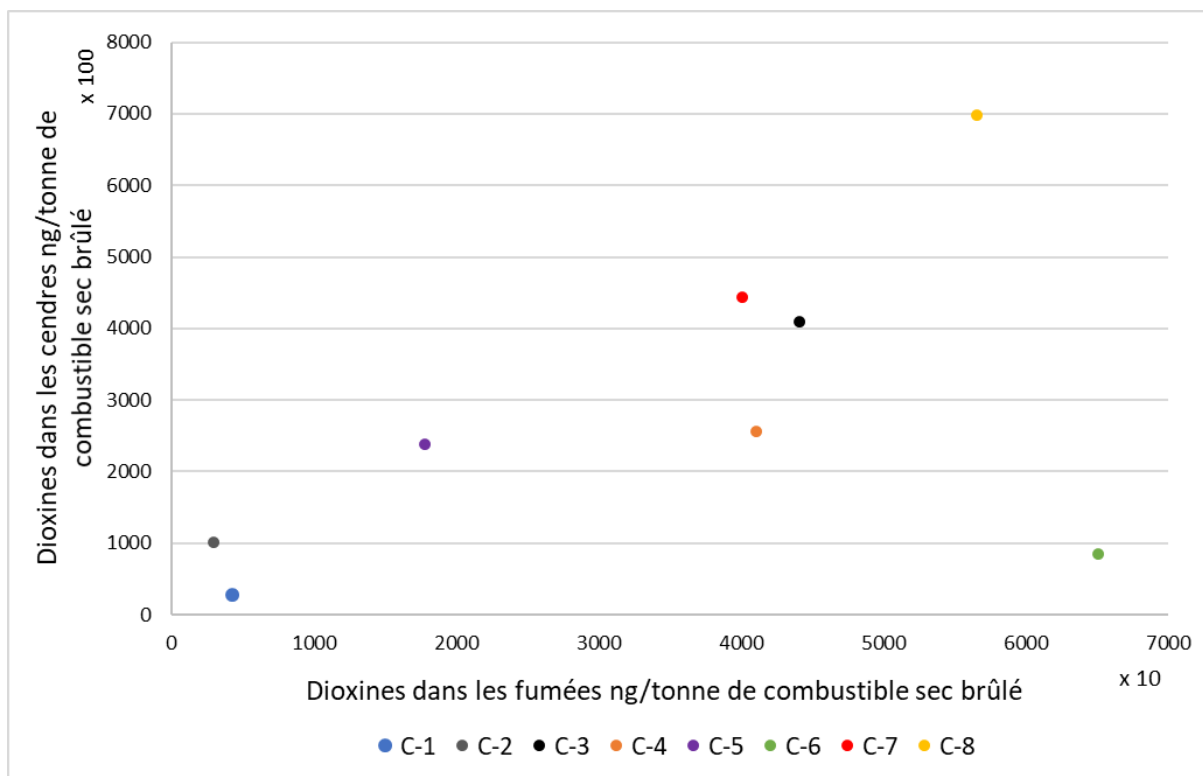


Figure 63 : Dioxines mesurées dans les cendres en fonction des dioxines émises dans les fumées

4-2-2. Corrélation entre la composition chimique élémentaire des cendres et les émissions de dioxines

Dans le chapitre 3, des corrélations ont été établies entre les dioxines mesurées dans les prélèvements de nos essais (de fumées et des cendres) et les compositions élémentaires des combustibles (teneurs en chlore et en cuivre).

Dans ce paragraphe, les corrélations entre la composition élémentaire des cendres et les dioxines formées lors des essais seront abordées.

4-2-2-1. Chlore dans les cendres issues des essais

Comme le montre la Figure 56 présentée dans le paragraphe 4-1-1-2 les teneurs en chlore augmentent progressivement au cours du trajet des fumées lors du refroidissement avec une diminution observée dans les cendres du cyclone. Les cendres s'enrichissent en chlore au cours de leur piégeage dans les différentes étapes du dépoussiérage. Les cendres les plus riches en chlore sont celles collectées à partir du filtre à manches. Le chlore est un élément connu pour favoriser la volatilisation d'un grand nombre d'espèces métalliques et organiques par l'augmentation de la pression de vapeur saturante. Cette information doit être corrélée aux teneurs des dioxines dans ces cendres. Néanmoins, même si les teneurs en chlore et en dioxines augmentent progressivement dans les cendres, on ne décèle aucune corrélation nette entre les deux. Cependant, les émissions des dioxines dans les fumées semblent être corrélées avec la teneur en chlore mesurée dans les cendres collectées à partir du filtre à manches. La Figure 64 montre cette variation. Les quantités totales des dioxines émises dans les

fumées sont présentées en ng en fonction de la teneur en chlore en mg/kg de cendres sèches. La même variation est constatée en traçant les émissions de dioxines dans les fumées en fonction de la somme des teneurs en chlore dans toutes les cendres collectées pour chaque essai.

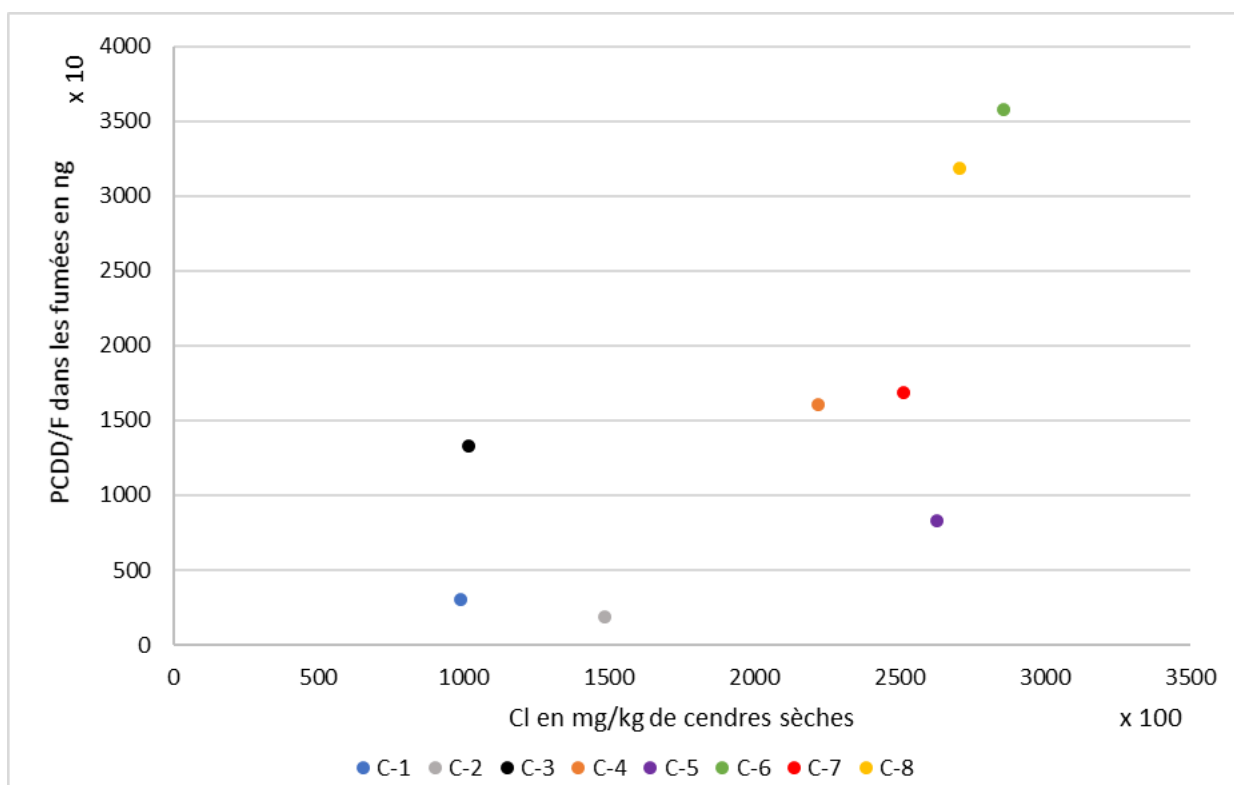


Figure 64 : Quantités totales des dioxines dans les fumées sèches en fonction de la teneur en chlore dans les cendres collectées à partir du filtre à manches

4-2-2-2. Teneurs en cuivre dans les cendres issues des essais

Les ratios calculés présentent les quantités de dioxines mesurées dans les cendres collectées lors des différents essais rapportées aux teneurs en cuivre correspondantes. Ces ratios sont présentés en fonction de leurs points de prélèvements sur la Figure 65 suivante.

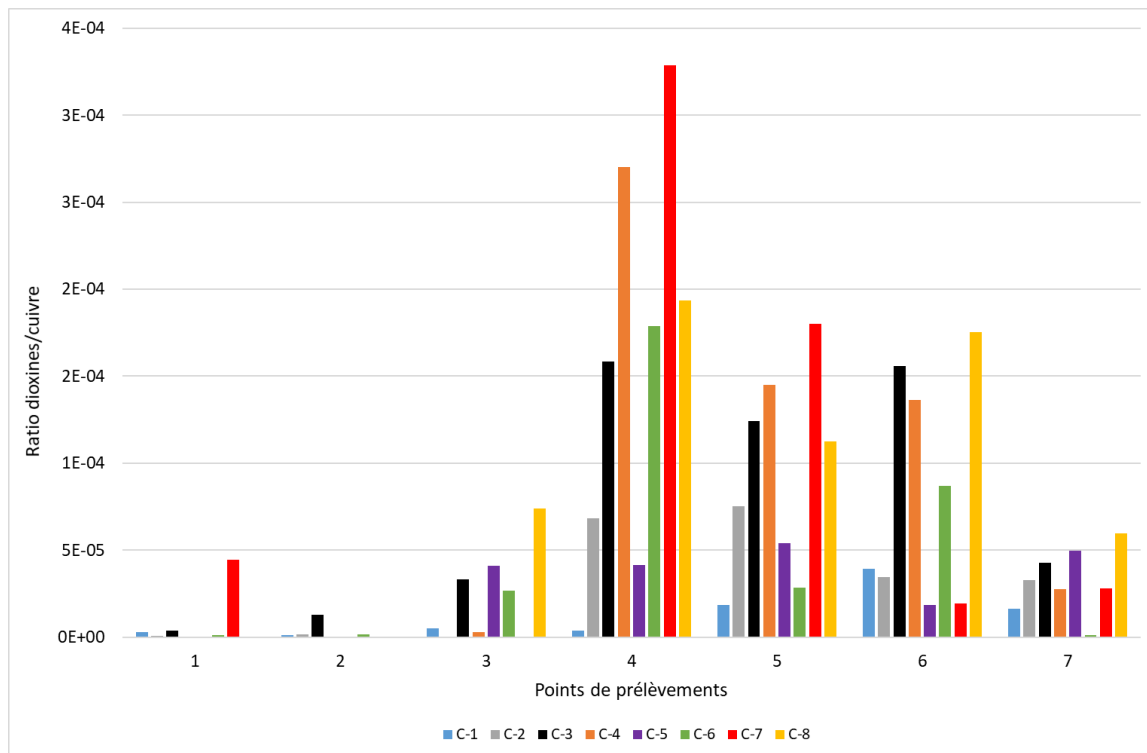


Figure 65 : Ratios des dioxines sur les teneurs en cuivre mesurées dans les différentes cendres issues des essais

Les ratios calculés dans les cendres collectées à partir du foyer et du bac à cendres (points de prélèvement 1 et 2) sont assez faibles, de telle sorte qu'ils ne sont pas visibles sur la figure. D'après les résultats de l'essai avec le combustible C-1 (plaquettes forestières), les ratios des dioxines/cuivre les plus importants ont été calculés dans les cendres du cyclone (zone de prélèvement 6), de l'échangeur (zone de prélèvement 5) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7). De même pour les tous autres essais, les ratios les plus importants sont mesurés dans les cendres collectées à partir de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5), le cyclone (zone de prélèvement 6) et le filtre à manches (zone de prélèvement 7). Ceci peut démontrer que dans l'échangeur et dans un intervalle de température compris entre environ 300 et 500°C, la formation des dioxines se déroule via le mécanisme hétérogène à partir des précurseurs à l'aide de l'effet catalytique du cuivre. Les ratios importants qui sont également calculés dans les cendres du filtre à manches et du cyclone, peuvent prouver que les dioxines se forment aussi selon un mécanisme hétérogène par la synthèse De Novo et/ou à partir des précurseurs par voie hétérogène.

Les ratios les plus faibles sont mesurées dans les cendres collectées à partir du compartiment de la chambre de combustion (zone de prélèvement 1, 2 et 3) sauf quelques exceptions constatées dans le cas des essais avec les combustibles C-5, C-6 et C-7, où des ratios relativement élevés ont été mesurés dans les cendres de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) et du foyer (zone de prélèvement 3) respectivement. La présence des dioxines dans ces endroits et donc avant l'échangeur pourrait être attribuée aux mécanismes hétérogènes qui pourraient avoir lieu au cours du refroidissement du compartiment de la chambre de combustion après l'arrêt de l'installation.

4-2-3. Corrélation entre la granulométrie des cendres et les émissions des dioxines

Les Figure 66, Figure 67 et Figure 68 montrent les quantités des dioxines mesurées (en ng/kg de cendres sèches) et les diamètres caractéristiques D0.5 et D0.9 des distributions granulométriques volumiques dans les cendres issues des essais avec les combustibles C-1, C-6 et C-8, respectivement. Les mesures granulométriques ont été effectuées pour les cendres de tous les essais mais il a été choisi de ne présenter que les cendres de ces trois essais à titre d'exemple.

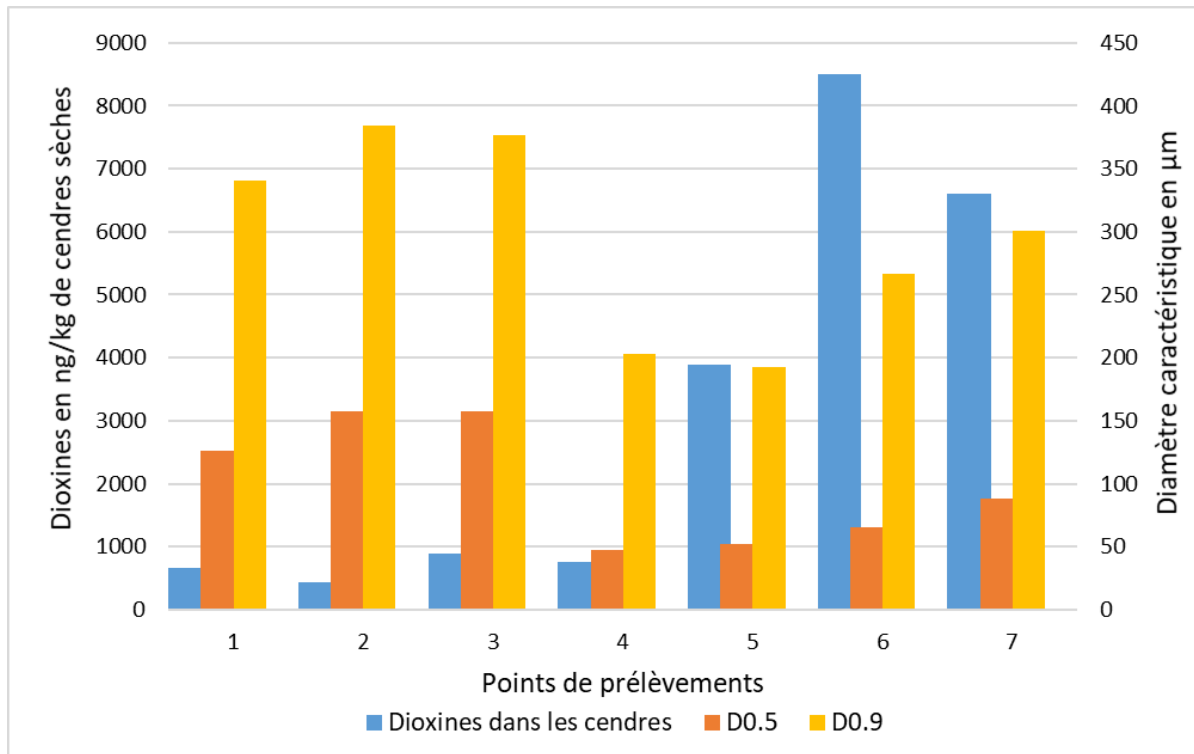


Figure 66 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-1

La taille des cendres collectées à partir de la chambre de combustion (zones de prélèvements 1 à 3) est comprise entre 120 et 160 µm et entre 340 et 380 µm, pour 50% (D0.5) et 90% du volume (D0.9), respectivement. Au cours du cheminement des fumées au sein de l'installation (à partir de la zone de prélèvement 4), la taille des particules diminue pour se situer dans une plage comprise entre 50 et 90 µm pour 50% du volume et entre 190 et 300 µm pour 90% du volume des cendres collectées après l'essai avec le combustible C-1 (Figure 66). Ce point n'est pas totalement vérifié dans le cas des autres combustibles car le filtre à manches (zone de prélèvement 7) présente une taille de particules pour 50% du volume élevée proche de 200 µm. Rappelons cependant que cette valeur est certainement faussée par l'agglomération des particules récoltées à ce point qu'il est difficile d'introduire dans le granulomètre.

Pour le combustible C-1, les cendres contenant les teneurs les plus élevées en dioxines sont celles collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) avec environ 8 500 ng/kg de cendres sèches. Viennent ensuite les cendres issues du filtre à manches (zone de prélèvement 7) avec environ

6 800 ng/kg de cendres sèches et celles de l'échangeur (zone de prélèvement 5) avec environ 4 000 ng/kg de cendres sèches. Ces cendres présentent les diamètres caractéristiques les plus faibles : respectivement 65, 88 et 52 μm pour 50% du volume (D0.5) et 270, 300 et 190 μm pour 90% du volume (D0.9) des cendres du cyclone, du filtre à manches et de l'échangeur.

Dans les cendres issues de l'essai avec le combustible C-6 (Figure 67), les cendres les plus riches en dioxines sont celles collectées à partir de l'entrée de l'échangeur (zone de prélèvement 4), environ 150 000 ng/kg de cendres sèches et ayant des diamètres caractéristiques relativement faibles (par rapport aux diamètres mesurés dans les autres cendres). Dans ces cendres, 50% du volume des particules ont des diamètres d'environ 90 μm et 90% ont des diamètres d'environ 280 μm . Des quantités des dioxines élevées sont également mesurées dans les cendres collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) ; environ 76 000 ng/kg de cendres sèches. Cependant les diamètres caractéristiques mesurés dans ces cendres sont beaucoup plus élevés que ceux mesurés dans les cendres de l'échangeur. En effet, la taille des particules des cendres collectées à partir du cyclone est d'environ 140 μm pour 50% du volume et 350 μm pour 90% du volume des cendres.

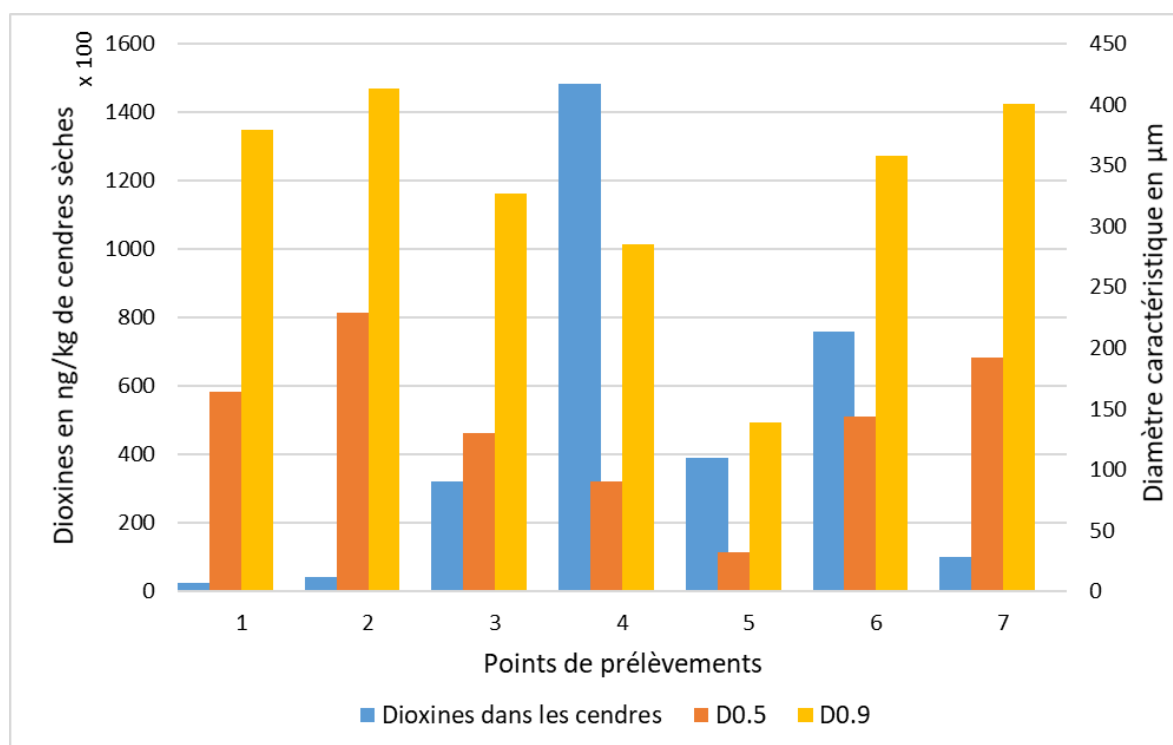


Figure 67 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-6

Quant aux cendres issues de l'essai avec le combustible C-8 (mélange de biomasses) (Figure 68), les cendres présentant les quantités des dioxines les plus élevées sont celles ayant les diamètres caractéristiques les plus faibles. Ces cendres sont collectées à partir de l'échangeur (zone de prélèvement 4 et 5) et ont des diamètres caractéristiques D0.5 d'environ 116, 56 et 65 μm , respectivement et des diamètres caractéristiques D0.9 d'environ 310, 290 et 260 μm . Néanmoins, les cendres les plus fines (celles collectées à partir de l'échangeur (zone de prélèvement 5)) ne sont pas

celles présentant la teneur la plus élevée en dioxines.

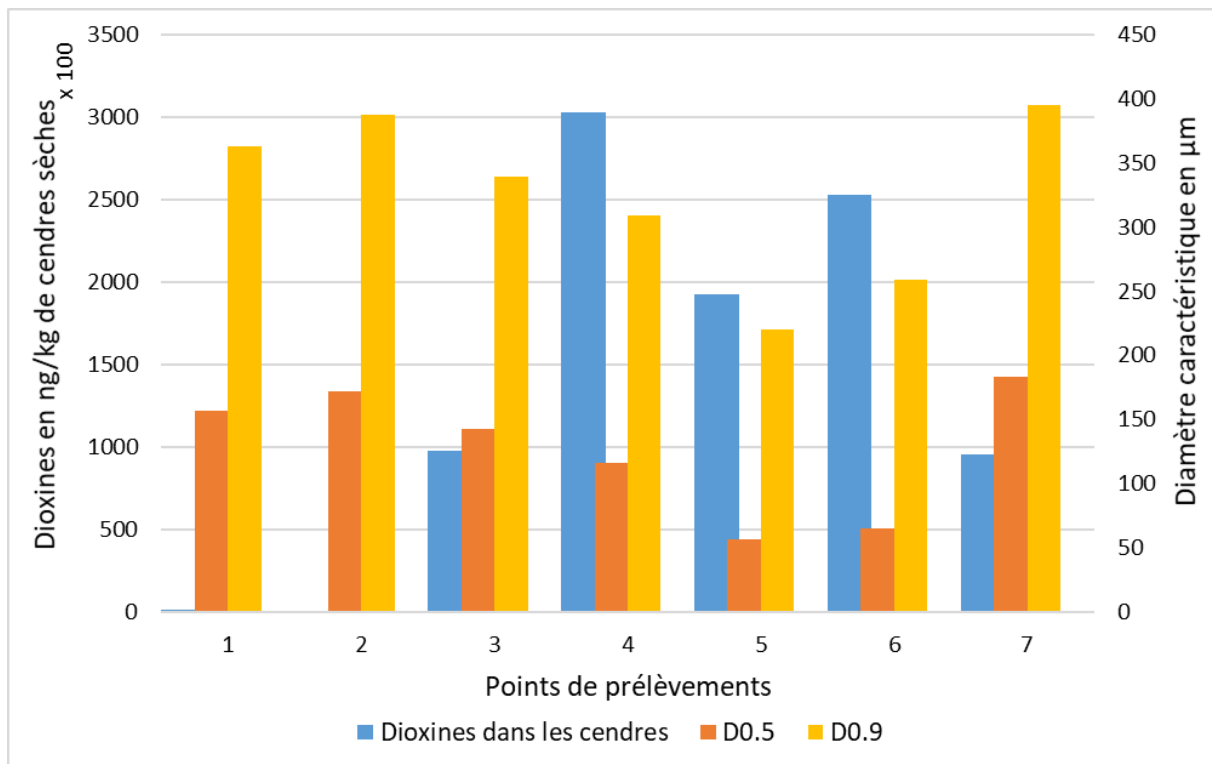


Figure 68 : Dioxines dans les cendres en ng/kg et les diamètres caractéristiques de la distribution granulométrique volumique (D0.5 et D0.9) des cendres de l'essai avec le combustible C-8

Ces résultats permettent de conclure que, bien que les cendres fines (ayant des diamètres caractéristiques les plus faibles) contiennent plus de dioxines que les cendres plus grosses, il n'y a pas de lien automatique entre la distribution granulométrique des cendres et leurs teneurs en dioxines. La capacité d'une cendre à s'envoler dans les gaz dépend à la fois de sa taille et de sa masse volumique, celle-ci étant très dépendante également de la chimie de surface avec la présence d'éléments plus ou moins lourds.

4-2-4. Corrélation entre le carbone résiduel et les émissions de dioxines

Les réactions de formation des dioxines peuvent se produire par synthèse De novo à partir du carbone résiduel en présence d'une source d'oxygène [51] qui est disponible dans les cendres volantes dans notre cas ou dans les gaz de combustion et de chlore qui peut être présent également dans les dépôts de cendres. Les mesures de carbone résiduel effectuées sur les cendres de quelques essais montrent des teneurs plus élevées dans les cendres collectées à partir de l'échangeur, du cyclone et du filtre à manches que dans les cendres résiduelles collectées à partir des compartiments de la chambre de combustion.

Les Figure 69 et Figure 70 montrent les quantités des dioxines en ng/kg de cendres sèches en fonction des teneurs en carbone résiduel dans les cendres issues des essais avec les combustibles C-1 et C-8,

respectivement.

Dans les cendres issues de l'essai avec le combustible C-1, les cendres dans le foyer (prélèvements 1 à 4) contiennent des quantités variables de carbone résiduel mais ne contiennent que peu de dioxines. Même pour les cendres collectées à l'entrée de l'échangeur sur la voute dont la teneur en carbone est importante, on a peu de dioxines. Ce résultat corrobore le fait que ces molécules ne se forment que très peu dans les zones chaudes de l'installation et qu'également, ce n'est pas la formation à partir de carbone natif qui prédomine à ces endroits.

Quand il y a plus de carbone résiduel dans les cendres, il y a plus de dioxine (à l'exception du point 2 dans le foyer), notamment dans les cendres collectées à partir de la partie en aval de la chambre de combustion : de l'échangeur (zone de prélèvement 4 et 5), du cyclone (zone de prélèvement 6) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7) (Figure 69). Il convient cependant de noter que ces zones avec le plus de carbone résiduel sont aussi les zones dans lesquelles les températures baissent en dessous de 400°C.

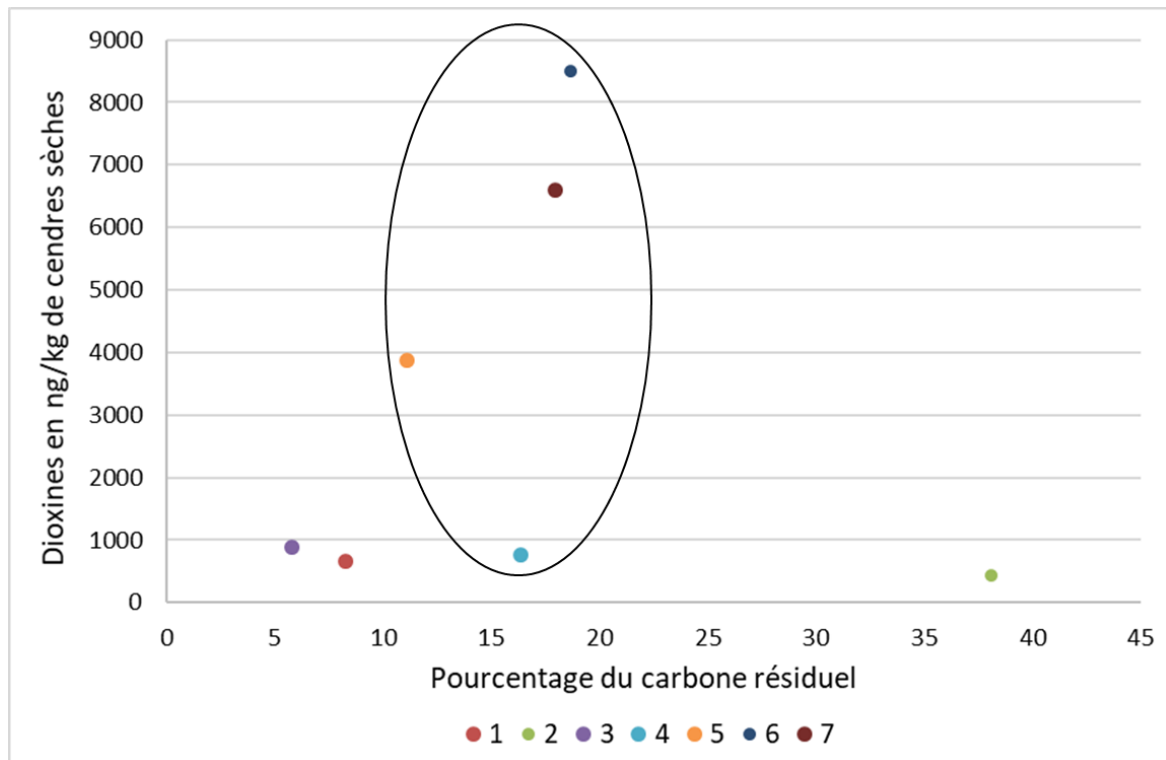


Figure 69 : Dioxines dans les cendres en fonction de la teneur en carbone résiduel dans les cendres des différents points de prélèvement issues de l'essai avec le combustible C-1

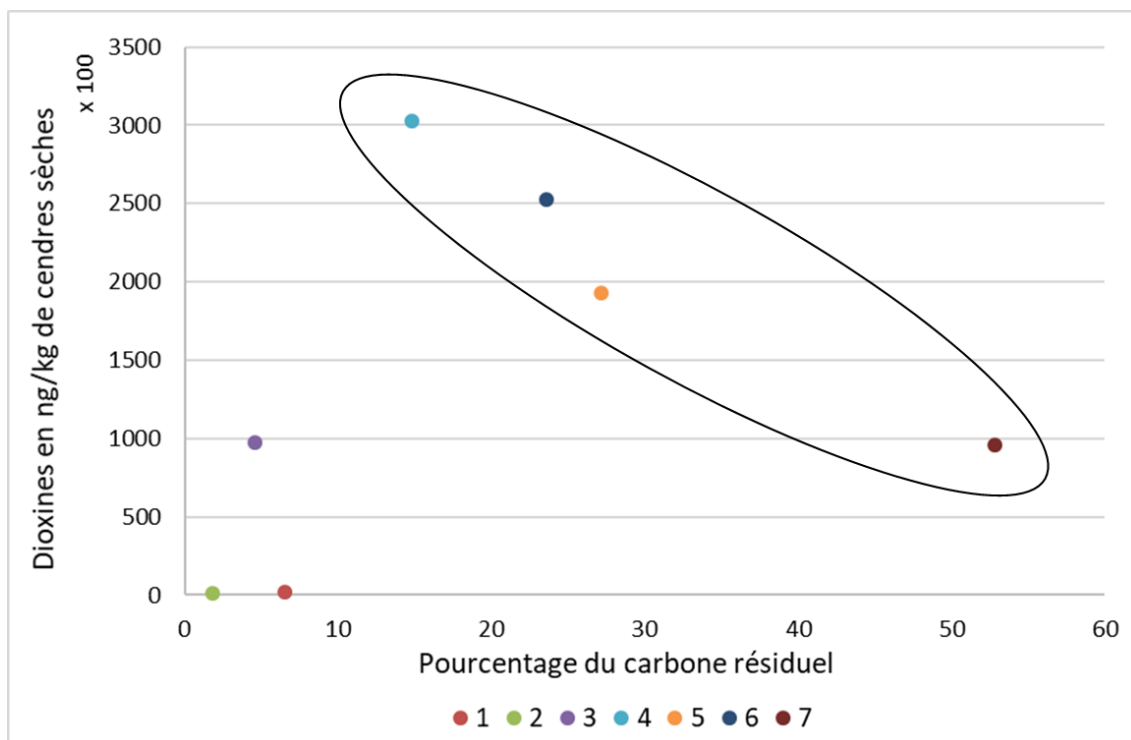


Figure 70 : Dioxines dans les cendres en fonction de la teneur en carbone résiduel dans les cendres des différents points de prélèvement issues de l'essai avec le combustible C-8

Quant aux cendres issues de l'essai avec le combustible C-8 (le plus riche en chlore), la variation de la teneur en dioxines dans les cendres en fonction du carbone résiduel est un peu différente (Figure 70). Pour les trois premières zones de prélèvement (1, 2 et 3), on retrouve peu de dioxines pour des cendres peu riches en carbone résiduel. En revanche, dans les cendres collectées à partir de l'échangeur (zones de prélèvement 4 et 5), du cyclone (zone de prélèvement 6) et du filtre à manches (zone de prélèvement 7), les quantités de dioxines sont plus importantes quand les teneurs en carbone sont plus fortes dans les cendres. Il est également intéressant de constater que les teneurs en dioxines dans ces cas diminuent lorsque la quantité de carbone résiduel augmente, c'est-à-dire aussi lorsque la température diminue ou lorsque les fumées se rapprochent de la sortie. Des réactions compétitives peuvent avoir lieu à la surface des cendres comme la synthèse des dioxines à partir de molécules précurseurs aromatiques chlorés (HAP, PCP, PCB). La synthèse de Novo permet d'aller jusqu'au bout de la fonctionnalisation en dioxines à partir de carbone natif minéral mais elle permet aussi la formation d'autres POP comme les PCP et les PCB. PCB, PCP et dioxines sont le résultat de la gazéification incomplète du carbone résiduel à la surface des cendres [136]. Ce résultat permet d'expliquer que le carbone résiduel peut entrer comme réactif dans des mécanismes concurrentiels à la surface des cendres : c'est la raison pour laquelle nous n'observons pas systématiquement une relation de linéarité entre teneurs en carbone et dioxines et furanes.

4-2-5. Conclusion

Ces différentes corrélations montrent que la formation des dioxines est multifactorielle et qu'il est difficile de connaître précisément l'effet de chacun des paramètres à partir des résultats obtenus sur nos essais

en chaudière. Notre principale hypothèse concerne le fait que les cendres sont le lieu privilégié de formation et/ou de relargage des dioxines. Pour mieux comprendre ces phénomènes, nous avons choisi de mettre en place plusieurs dispositifs de laboratoire afin d'essayer de séparer les phénomènes pour mieux les comprendre.

4-3. Compréhension des phénomènes

L'objectif des manipulations en dispositifs de laboratoire est de mieux comprendre les phénomènes en essayant de découpler les paramètres pour mieux en déterminer l'influence. Dans un premier temps, notre choix a été d'étudier l'influence de la température sur le comportement des dioxines stockées dans les cendres issues des essais de combustions menés précédemment. Pour ce faire, un mélange de cendres a été préparé à partir des cendres les plus riches en dioxines. Plusieurs traitements thermiques ont été effectués à des températures comprises entre 200 et 500°C dans deux réacteurs différents. Les premiers tests ont été effectués par analyse thermogravimétrique acceptant de fortes masses (macro-TG) tandis que d'autres tests ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe traversé. Les cendres traitées ont ensuite été analysées et leurs teneurs en dioxine ont été déterminées. Ces travaux sont présentés sur le diagramme de la Figure 71 par ordre chronologique.

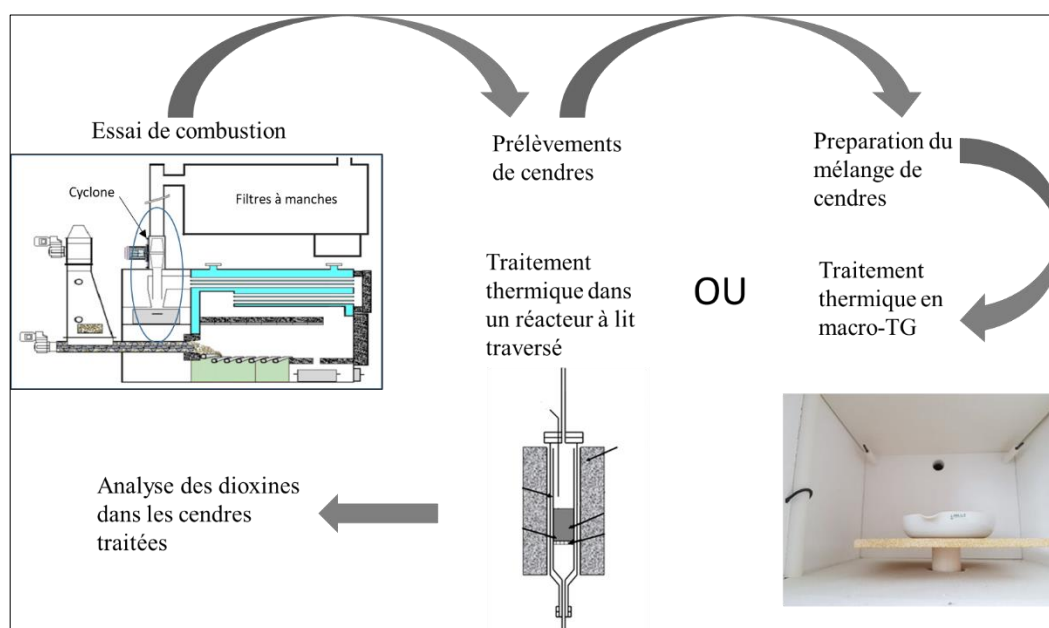


Figure 71 : Diagramme des étapes suivies dans les travaux

4-3-1. Cendres utilisées

Trois types de cendres collectées en aval de la chambre de combustion ont été sélectionnés lors du même essai de combustion. Le choix a été fait en fonction des teneurs en dioxines mesurées dans ces cendres.

Le mélange est constitué de 10% de cendres d'échangeur (points de collecte 4 et 5), 30% de cendres de cyclone (point de collecte 6) et 60% de cendres du filtre à manches (point de collecte 7). Ces

proportions sont choisies en fonction des quantités disponibles de cendres collectées dans la chaudière. Ces trois types de cendres présentent les niveaux de dioxines les plus élevés par rapport aux autres cendres collectées. Le mélange a été préparé de manière à avoir un niveau de dioxines significatif afin d'augmenter la détection des phénomènes lors de leurs futurs traitements thermiques à des niveaux de température compris entre 200 et 500°C. Ces niveaux de température ont été choisis car ils correspondent à ceux de la synthèse De Novo et de la voie par précurseurs, mais aussi parce que ce sont les niveaux relevés dans la chaudière pilote dans les zones comprises entre l'échangeur de chaleur et le filtre à manches, soit les zones dans lesquelles nous avons relevé le plus de dioxines. La teneur en dioxines dans le mélange préparé a été calculée sur la base de la teneur en dioxines mesurée dans les cendres des points de prélèvement sélectionnés et rapportée à leur proportion dans le mélange (cendres d'échangeur, de cyclone et de filtre à manches). Parmi les cendres choisies, celles de l'échangeur et du filtre à manches contenaient les niveaux les plus élevés de dioxines : 182 000 et 133 000 ng par kg dans l'échangeur et 17 000 ng par kg dans le filtre à manches. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Quantité de dioxines dans le mélange de cendres préparé

Cendres	Numéro de point de prélèvement	Pourcentages (%)	Masses de cendres (kg)	Dioxines dans les cendres (I-TEQ ng/kg de cendres sèches (OMS TEF 1998))	Dioxines dans les cendres (ng/kg de cendres)
Echangeur	4	5	0,1	32 000	182 000
	5	5	0,1	26 000	133 000
Cyclone	6	30	0,6	1 300	9 000
Filtres à manches	7	60	1,2	2 600	17 000
Mélange	Total	100	2	4 900 ¹	28 600 ¹

¹ Les quantités et teneurs de dioxines sont calculées à partir des concentrations en dioxines mesurées dans les cendres de chacun des points de prélèvement.

Le Tableau 31 montre la composition élémentaire des cendres qui a été calculée sur la base des compositions élémentaires des différentes cendres dont le mélange est composé. Une analyse a également été réalisée sur le mélange avant traitement. La teneur en dioxines relevée est alors de 40 600 ng/kg. Cette analyse montre la difficulté d'obtenir des valeurs précises pour ce type d'émissions. Cela est également lié aux très faibles niveaux : n'oublions pas que nous cherchons des quantités infimes de l'ordre de 10⁻⁷.

Ce mélange de cendres est riche en chlore, zinc, sodium et soufre. Le cuivre est également présent en plus petite quantité.

Tableau 31 : Compositions élémentaires des cendres utilisées

C ¹	0,77
N ¹	0,02
Cl ²	1 570
S ²	210
Cu ²	4
Mn ²	12
Ni ²	0,2
Pb ²	60
Zn ²	775
Na ²	279
K ²	1 250
Fe ²	159

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Les éléments chimiques les plus abondants mesurés dans les cendres destinées aux traitements thermiques sont le chlore, le potassium, le sodium et le zinc. Le soufre et le sodium sont également présents mais en quantités moins importantes. Le pourcentage de carbone dans notre mélange est plus élevé que ceux mesurés dans 3 types de cendres (1,6, 1,7 et 4,7%) collectées dans le filtre à manches et le filtre électrostatique de plusieurs installations de combustion reportés dans une étude de Lundin et al.. Les pourcentages de chlore (6,2 et 16%) de ces cendres rapportées dans la même étude sont plus élevés que le chlore mesuré dans notre mélange de cendres. Toutes les autres quantités d'éléments mesurées dans ces 3 types de cendres sont également supérieures aux quantités mesurées dans notre mélange de cendres [125]. Nous pouvons donc penser que le mélange choisi est assez représentatif de ce que l'on peut retrouver sur des sites industriels : cela semble malgré tout logique, les cendres choisies étant issue directement de tests en chaudière pilote. La méthode utilisée pour la préparation des cendres est décrite dans le chapitre II.

4-3-2. Expériences en Macro-TG

Dans la première série d'expériences, plusieurs tests ont été réalisés avec une macro-TG (Nabertherm) en utilisant des masses relativement importantes à différentes températures (200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500°C) et pour différentes durées de traitement (entre 15 min et 2h). Le choix de la thermobalance est lié au fait que ce type d'appareil permet de suivre en continu la perte de masse et laisse les cendres directement exposées au flux d'air présent dans le réacteur.

4-3-3. Expériences en lit traversé

Dans la deuxième série d'expériences, un réacteur à lit traversé a été utilisé pour réaliser deux essais à 400°C, le premier pendant une heure et le second pendant 2h. Les cendres déposées sont traversées par un flux d'air à très faible débit de 0,06 m³/h. L'intérêt de ce test est de pouvoir comparer avec les essais en thermobalance pour étudier l'impact d'un flux d'air au contact des cendres sur les résultats.

4-3-4. Résultats des manipulations

Les pertes de masse de toutes les cendres traitées ont été calculés pour les deux expériences en macro-TG et en réacteur à lit traversé par pesées avant et après le traitement. Les gaz émis n'ont pas été analysés pour mesurer les teneurs en dioxines car la durée des expériences et les débits étaient trop faibles pour collecter suffisamment de matière. Le bilan en dioxines est donc réalisé par différence : la masse et la teneur en dioxines avant l'essai permet de déterminer la quantité de dioxines présente dans les cendres en amont ; la masse et la teneur en dioxines des cendres après traitement permet de déterminer la quantité après traitement. Le bilan est alors réalisé par différence entre ces deux valeurs.

4-3-4-1. Caractérisation des cendres

La Figure 72 montre la perte de masse à différentes températures et durée de traitement pour toutes les cendres traitées dans les deux types de dispositifs. Le carbone résiduel des échantillons de cendres traitées a été mesuré dans un four à moufle à 850°C pendant trois heures. Les valeurs du carbone résiduel sont des moyennes de 3 répétitions pour chaque mesure. Les valeurs et les écarts types sont donnés dans le Tableau A-14 en annexe IV.

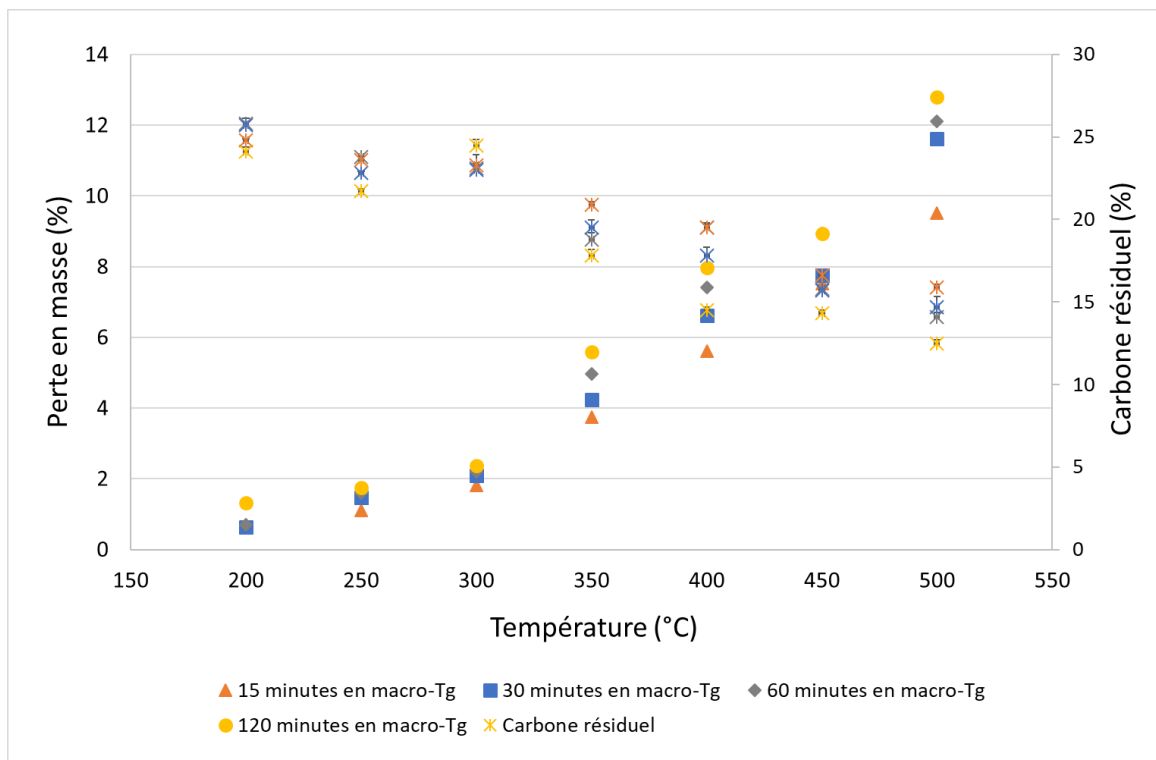


Figure 72 : Pourcentages de perte en masse et de carbone résiduel en fonction de la période et de la température de traitement dans les cendres traitées par macro-TG

Le code couleur correspondant à la période de traitement est le même pour la perte en masse et le carbone résiduel.

Les résultats montrent que l'augmentation de la température de traitement en macro-TG favorise la

perte de masse. Les pertes de masse étaient progressivement plus importantes avec l'augmentation de la température ; la valeur la plus importante était d'environ 13% et a été mesurée dans les cendres après un traitement à 500°C pendant 2h. Il apparaît que la durée de traitement a une influence à partir de 350°C. A plus basses températures, la variation de la perte de masse est dans l'ordre de grandeur des incertitudes. Entre 350°C et 500°C, la perte en masse est quasiment linéaire avec la durée de traitement à chaque niveau de température. Pour les cendres traitées à 350°C, la perte en masse a augmenté de 50% entre 15 min et 120 min. Quant aux cendres traitées à 500°C, la perte en masse a augmenté de 34% entre 15 min et 120 min.

Les quantités de carbone résiduel ont été mesurées dans les cendres traitées dans le but de déterminer un lien possible avec la formation de dioxines puisque les dioxines peuvent être produites via des réactions hétérogènes à la surface des cendres via le mécanisme De Novo utilisant du carbone minéral [112]. Selon les mesures des écarts types données dans le Tableau A-14 en annexe IV, avant 350°C, le carbone résiduel n'a pas réagi. Une diminution significative du carbone résiduel a été observée à partir de 350°C principalement pour les échantillons traités pendant une durée de 2h. Cette diminution est plus importante pour les échantillons traités à des températures plus élevées et pour une durée plus longue ; le carbone résiduel mesuré initialement dans les cendres non traitées était de 26,6% alors que celui mesuré dans les cendres traitées pendant deux heures était proche de 17,8% et de 12,5% dans les cendres pour 350°C et 500°C.

Après traitement dans le réacteur à lit fixe traversé à 400°C, les pertes de masse mesurées étaient d'environ 12% pour les deux cendres traitées pendant une et deux heures. La mesure du carbone résiduel n'a pas été effectuée pour ces cendres après leur traitement.

Comme rapporté dans la littérature par Kakuta et al, la quantité de carbone résiduel diminue avec l'augmentation de la température lors du traitement thermique des cendres volantes au-dessus de 400°C [136]. Au cours de ce traitement, deux réactions peuvent avoir lieu. En effet, plusieurs métaux comme le cuivre dans les cendres favorisent les réactions de gazéification du carbone et son oxydation en oxydes de carbone à basse température [51]. La perte de masse dans les cendres est toujours plus élevée que la perte de carbone résiduel, ce qui signifie que d'autres réactions peuvent également avoir lieu comme la transformation du carbone résiduel en dioxines selon la synthèse De novo.

4-3-4-2. Devenir des dioxines selon les traitements subis

a. Cendres traitées en macro-TG

Afin de comprendre l'effet de la température sur les dioxines stockées dans les cendres et l'effet de la durée de traitement, les cendres récupérées après ces tests ont été envoyées pour l'analyse des dioxines. Un échantillon de cendres non traitées du mélange préparé initialement a également été envoyé pour analyse afin de déterminer la quantité réelle de dioxines (Tableau 32).

Tableau 32 : Quantité de dioxines dans les cendres initiales non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit fixe traversé (en I-TEQ µg/kg de cendres et en µg/kg de cendres) et les ratios de PCDD/PCDF à différentes températures

Appareils	Durée de traitement (min)	Température (°C)	Dioxines (I-TEQ µg/kg de cendres)	Dioxines (µg/kg de cendres)	Ratios PCDD/PCDF	Facteur d'enrichissement		
						Dioxines (PCDD+PCDF)	PCDD	PCDF
Aucun	Mélange préparé	Non concernée	5,86	40,06	0,36			
Macro-TG	120	200	5,29	36,52	0,36	0,9	0,9	0,9
		250	4,99	35,25	0,39	0,9	0,9	0,9
		300	7,13	70,13	0,36	1,8	1,7	1,8
		350	44,10	590,82	0,22	14,7	10,1	16,4
		400	71,30	655,49	0,09	16,4	5,1	20,5
		450	22,10	197,81	0,11	4,9	1,8	6,1
		500	1,21	13,90	0,26	0,3	0,3	0,4
	60	400	107,00	1 065,99	0,10	26,6	9,2	32,9
		500	2,80	22,58	0,17	0,6	0,3	0,7
	Réacteur à lit traversé	120	400	1,51	13,07	0,23	0,3	0,2
60		400	0,95	10,56	0,29	0,3	0,2	0,3

Le facteur d'enrichissement est le rapport entre la concentration en dioxines (la somme des concentrations de PCDD et PCDF) mesurée dans une cendre traitée (µg/kg) et la concentration des dioxines mesurée (µg/kg) initialement dans les cendres non traitées.

$$\text{Facteur d'enrichissement} = \frac{[\text{Dioxines}]_{\text{cendre traitée}}}{[\text{Dioxines}]_{\text{cendre non traitée}}} \quad \text{Équation 100}$$

Les facteurs d'enrichissement de PCDD et PCDF se calculent en adaptant la même méthode de calcul mais en rapportant la concentration de chaque composé (PCDD ou PCDF) mesurée dans la cendre traitée à celle mesurée dans la cendre non traitée.

La quantité de dioxines dans les cendres traitées à 200 et 250°C pendant 2h en macro-TG est quasiment la même que celle dans les cendres initiales non traitées en considérant l'erreur de mesure de 0,003 µg/kg. Compte tenu de cette marge d'erreur, cela signifie qu'aucun changement ne se produit à ces températures. Cependant, ce n'est qu'avec une augmentation relativement faible de la température de 50°C que la quantité de dioxines dans les cendres devient légèrement plus élevée : à 300°C, il y a une augmentation de la masse de dioxines dans les cendres de 20%.

Ces résultats montrent que les dioxines dans les cendres traitées en macro-TG changent significativement en fonction des températures de traitement. Les quantités les plus élevées ont été mesurées dans les cendres traitées à 350, 400 et 450°C : les quantités sont alors respectivement de 44,1, 71,3 et 22,1 I-TEQ µg/kg de cendres, avec un maximum à 400°C pendant une durée de traitement de 2h.

Au-dessus de 400°C, la quantité de dioxines mesurée dans les cendres traitées commence à diminuer, passant de 71,3 I-TEQ µg/kg (655,49 µg/kg) à 400°C à 22,1 I-TEQ µg/kg (197,81 µg/kg) à 450°C pour une durée de traitement de deux heures. Les cendres traitées à 500°C (pendant une ou deux heures)

contiennent des quantités de dioxines beaucoup plus faibles, même inférieures à la quantité initiale mesurée dans les cendres non traitées. Pour un même niveau de température, les cendres traitées pendant une période plus courte contiennent plus de dioxines (à 400°C et à 500°C). De nombreux mécanismes peuvent se produire et influencer la quantité de dioxines dans les cendres pendant le traitement thermique, indépendamment de la technique expérimentale utilisée [137]. Les réactions de formation peuvent se produire via une synthèse de Novo à partir du carbone résiduel en présence d'une source d'oxygène [51] qui est disponible dans les cendres. D'autres phénomènes peuvent également se produire comme la déchloration, la destruction et la désorption, en particulier à des températures supérieures à 400°C. Tous agissent simultanément en faisant varier les quantités de dioxines [137]. Dans notre cas, le phénomène prédominant est la formation par synthèse de Novo compte tenu des quantités des dioxines élevées mesurées dans les cendres lors des expériences de macro-TG et ceci dans une plage de température de 350 à 450°C. Une étude menée par Kakuta et al. sur plusieurs types de cendres volantes a montré que la formation de dioxines par synthèse de novo dépendait de la volatilisation du carbone à 450°C, quelle que soit l'origine du carbone [138]. En effet, les dioxines sont des sous-produits de la réaction de dévolatilisation du carbone à la surface des cendres.

Les facteurs d'enrichissement en dioxines ont été calculés dans les cendres traitées par rapport aux quantités initiales de ces composés dans les cendres non traitées. Rappelons que le facteur d'enrichissement est le rapport entre la quantité des dioxines dans une cendre traitée et celle des dioxines mesurées initialement dans les cendres non traitées. Dans le cas d'un facteur d'enrichissement inférieur à 1, la quantité de PCCD/F a diminué, tel que constaté dans les cendres traitées à 200, 250°C et 500°C pendant deux heures et à 500°C pendant une heure. Nous n'avons pas souhaité modifier alors le terme « enrichissement » dans le tableau et le texte quand ce facteur est inférieur à 1. Lorsque le facteur d'enrichissement calculé est supérieur et proche de 1, on peut conclure que les niveaux de dioxines ont légèrement augmenté mais maintenus au même ordre de grandeur que les cendres initiales non traitées, comme dans le cas des cendres traitées à 300°C pendant 2h. Pour toutes les autres cendres traitées, les facteurs d'enrichissement étaient significativement supérieurs à 1, ce qui signifie que les quantités de dioxines augmentent considérablement, en particulier dans le cas des cendres traitées à 400°C pendant 2h (facteur d'enrichissement d'environ 12). Par conséquent, on peut confirmer qu'à partir de 300°C, les cendres ayant subi un chauffage en thermobalance se sont enrichies en dioxines : les quantités de dioxines sont augmentées de 22%, 653%, 1 117% et 277% dans les cendres traitées respectivement à 300, 350, 400 et 450°C pendant 2h.

Si nous observons une diminution de la teneur en carbone résiduel entre 350°C et 500°C, cette diminution est donc très certainement associée à deux phénomènes qui coexistent. Dans la plage stricte entre 350°C-450°C, on observe la formation des dioxines car les cendres s'enrichissent en ces molécules. La synthèse de Novo prend bien place dans les cendres dans ce domaine de température. Si la volatilisation du carbone est présente, elle prend l'avantage à 500°C.

Lundin et al. ont étudié le comportement des dioxines dans les cendres pendant le traitement thermique dans un réacteur. Les cendres volantes ont été placées dans un creuset au milieu du réacteur et chauffées à 300 et 500°C sous air. Après avoir atteint la température souhaitée de 300°C ou 500 °C

(après environ 10 et 15 min, respectivement), les cendres sont maintenues pendant 30 min dans le réacteur. Le type de réacteur utilisé est similaire à celui utilisé dans nos expériences (macro-TG). Cette étude a montré qu'une augmentation significative de la quantité de dioxines a été trouvée dans les cendres traitées à 300°C. Inversement, la quantité de dioxines mesurée dans les cendres traitées à 500°C était beaucoup plus faible que celles mesurées dans les cendres traitées à 300°C et les cendres non traitées [125]. Nos résultats viennent donc confirmer ceux de Lundin et al. Ces auteurs ont aussi analysé les gaz en sortie de réacteur. Des échantillons de fumées émises à la sortie du réacteur ont été prélevés et analysés. Les résultats ont montré que les dioxines ont été désorbées des cendres vers la phase gazeuse. Les concentrations dans les fumées après traitement à 500°C étaient plus élevées que celles à 300°C [125]. A 300°C, les dioxines désorbées dans les phases gazeuses analysées et les quantités de dioxines dans les cendres traitées sont proportionnelles : plus les cendres après traitement contiennent de dioxines, plus les dioxines sont désorbées dans la phase gazeuse. Ceci peut mener à la conclusion que lors de nos traitements thermiques, l'augmentation des quantités de dioxines dans les cendres après traitement à des températures entre 300 et 450°C pourrait être accompagnée d'une désorption vers la phase gazeuse. Les deux phénomènes coexistent mais l'enrichissement dans les cendres reste majoritaire puisque les cendres après traitement contiennent plus de ces molécules qu'initialement.

Sur la base des résultats des analyses des dioxines dans les cendres traitées en macro-TG, on peut conclure que c'est principalement dans la zone de l'échangeur de chaleur que des dioxines sont formées par synthèse de Novo. Pour éviter ces phénomènes et la formation par synthèse de Novo de dioxines au sein de l'échangeur, il apparaît nécessaire de conserver celui-ci le plus propre possible, en évitant le dépôt de particules carbonées. En évitant la formation des dioxines et leur désorption vers la phase gazeuse dans l'échangeur, les émissions des dioxines dans les fumées (à la sortie du filtre à manches) peuvent certainement être considérablement réduites.

Les ratios des PCDD/PCDF dans les cendres traitées à des températures entre 200 et 300°C en macro-TG sont similaires au rapport mesuré dans les cendres initiales non traitées, ce qui signifie que les quantités totales de PCDD et PCDF restent inchangées. Cependant, en ce qui concerne les cendres traitées à 350 à 450°C, les ratios sont plus faibles : les quantités de PCDF sont beaucoup plus élevées que celles de PCDD, le facteur d'enrichissement étant plus important pour les PCDF que pour les PCDD. Cela a également été observé lors du traitement thermique dans des conditions de postcombustion, où les cendres traitées contenaient principalement des PCDF à des températures supérieures à 275°C [139]. A la surface des cendres, les réactions de Ullmann dans la voie précurseurs hétérogènes peuvent aussi avoir lieu. Dans ces conditions, tandis que les PCDD résultent principalement de chlorophénols stables ortho-substitués qui ont survécu à la combustion primaire, les PCDF peuvent se former à partir de plusieurs autres réactions ; comme la décomposition de composés carbonés qui conduit à des radicaux phénoxyyles. Ceux-ci peuvent se combiner en phase gazeuse pour former des dibenzo-furanes. De plus, les radicaux chlorophénoxyyles peuvent subir une condensation hétérogène pour former des PCDF [139]. Ceci peut expliquer les écarts entre les teneurs des PCDD et des PCDF.

b. Répartition des congénères des PCDD et PCDF dans les cendres traitées en macro-TG

Le Tableau 33 montre la distribution des congénères PCDD dans les cendres traitées à différentes températures pendant une et deux heures. La distribution des congénères PCDF est présentée dans le Tableau 34. Les quantités de congénères sont données en µg par kg de cendres traitées. Les limites de quantification de chaque congénère PCDD et PCDF sont indiquées dans le Tableau A-15 en annexe IV.

Tableau 33 : Quantités de congénères de PCDD dans les cendres non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit traversé à différentes températures pendant une et deux heures (en µg/kg de cendres)

Durée de traitement	2 heures								1 heure			Cendres non traitées
	Macro-TG							Réacteur à lit traversé	Macro-TG		Réacteur à lit traversé	
	Température (°C)								Température (°C)			
PCDD	200	250	300	350	400	450	500	400	500	400	400	
2,3,7,8-TeCDD	0,69	0,61	0,61	1,41	7,57	2,56	0,14	0,22	0,46	5,41	0,13	0,82
1,2,3,7,8-PeCDD	1,75	1,76	2,14	7,08	12,60	4,53	0,30	0,52	0,79	19,00	0,29	1,93
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,61	0,61	1,27	7,66	3,34	1,23	0,097	0,16	0,19	8,23	0,12	0,67
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,72	0,72	1,26	6,15	3,66	1,39	0,15	0,15	0,21	7,30	0,11	0,76
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,00	0,99	1,88	8,60	5,40	2,08	0,37	0,22	0,37	11,10	0,18	1,11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,66	2,85	7,10	43,50	12,20	3,92	0,65	0,54	0,50	30,70	0,53	2,96
OCDD	2,21	2,43	4,32	33,40	9,22	3,42	1,19	0,63	0,76	16,30	0,97	2,41

Tableau 34 : Quantités de congénères de PCDF dans les cendres non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG et en réacteur à lit traversé à différentes températures pendant une heure et deux heures (en µg/kg de cendres)

Durée de traitement	2 heures								1 heure			Cendres non traitées
	Macro-TG							Réacteur à lit traversé	Macro-TG		Réacteur à lit traversé	
	Température (°C)								Température (°C)			
Congénères	200	250	300	350	400	450	500	400	500	400	400	
PCDF												
2,3,7,8-TeCDF	4,17	3,68	3,81	14,30	78,10	22,80	1,19	1,20	2,94	70,90	0,68	4,74
1,2,3,7,8-PeCDF	5,54	4,94	5,31	24,90	148,0	40,20	1,75	1,73	4,10	145,00	1,05	6,10
2,3,4,7,8-PeCDF	3,81	3,39	5,31	41,60	59,80	16,30	0,85	0,78	1,61	99,20	0,48	4,10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,95	2,76	4,47	45,80	68,00	21,30	1,11	1,06	1,99	130,00	0,77	3,25
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,42	3,19	4,88	53,70	83,90	26,40	1,15	1,18	2,34	146,00	0,88	3,75
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,22	0,23	0,72	4,32	2,77	0,92	0,07	0,09	0,14	6,75	0,06	0,21
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,67	1,71	5,85	59,30	28,30	8,62	0,50	0,44	0,79	69,70	0,39	1,73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,43	3,52	10,90	160,00	116,0	36,90	3,32	2,94	4,27	256,00	2,69	3,73
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,60	0,61	2,97	29,90	6,73	1,58	0,16	0,27	0,24	19,90	0,24	0,65
OcCDF	1,08	1,25	7,33	49,20	9,90	3,66	0,95	0,94	0,94	24,50	0,98	1,15

Les cendres initiales non traitées, ont montré une distribution de congénères de PCDD composée principalement des congénères les plus chlorés (octa, hepta et penta-chlorés). La même distribution a été rapportée par Cunliffe et Williams dans les cendres volantes, obtenues à partir d'un incinérateur municipal de déchets solides en fonctionnement avec une grille mobile [124].

La distribution des congénères de PCDF dans les cendres non traitées montre des congénères moins chlorés (tétra, penta et hexa-chlorés). Ceci est similaire à ce qui a été montré dans l'analyse de plusieurs types de cendres (non traitée thermiquement) provenant des installations d'incinération de déchets ; la quantité de PCDF est plus élevée que celle des PCDD et les congénères les moins chlorés sont les plus abondants (le tétra, penta, hexa) dans deux types de cendres analysées (provenant d'un incinérateur de conception du milieu des années 1970 et d'un incinérateur de construction moderne datant du milieu des années 1990. Néanmoins, dans les cendres provenant d'un incinérateur de conception plus ancienne (datant du milieu des années 1970) qui a ensuite été mis hors service, des congénères de PCDF plus chlorés sont retrouvés tel que le octa-PCDF [126].

Dans nos analyses des cendres traitées en macro-TG, les deux familles de PCDD et PCDF ont montré une augmentation de la quantité de tous les congénères dans les cendres traitées entre 350 et 450°C. Chaque congénère a été affecté par un enrichissement dans cette gamme de température et il a été

constaté que les congénères de PCDD les plus abondants sont les plus chlorés : octa-CDD et hepta-CDD et les congénères de PCDF les plus abondants sont : hepta-CDF, hexa-CDF, tetra-CDF et penta-CDF. Les congénères mono-, di- et tri-chlorés n'ont pas été inclus dans l'analyse. Une répartition similaire a été rapportée dans une étude de Lundin et al., les concentrations les plus élevées de PCDF dans les cendres traitées à 300°C étaient du tétra-CDF, penta-CDF et hexa-CDF. Néanmoins, une distribution différente des congénères PCDD a été constatée ; les PCDD les moins chlorés sont les plus abondants (tetra-CDD, penta-CDD et hexa-CDD) [125]. Ces différences peuvent être liées à la nature des cendres traitées (collectées uniquement à partir des filtres à manches et du filtre électrostatique dans l'étude de Lundin et al.) et leurs caractéristiques [125]. En effet, les différents éléments chimiques analysés dans ces cendres présentent des teneurs plus élevées que celles mesurées dans nos cendres.

Il a été reporté dans cette étude de Lundin et al. que les PCDF les moins chlorés dans les cendres (traitées thermiquement à 500°C) étaient dégradés de manière plus importante que les PCDF les plus chlorés et que les PCDF hepta et octa chlorés augmentaient en concentration. Cela a été expliqué par le fait que la déchloration des molécules contenant peu d'atomes de chlore est plus rapide que celle des PCDF hautement chlorés. Il a également été montré que la déchloration était plus importante pour les PCDF que pour les PCDD [125].

c. Dioxines dans les cendres traitées en réacteur à lit traversé

Le Tableau 32 montre la quantité totale de dioxines dans les cendres non traitées et dans les cendres traitées dans le réacteur à lit fixe traversé.

Ce tableau montre une diminution significative de la quantité de dioxines (en $\mu\text{g}/\text{kg}$) d'au moins 75% par rapport aux cendres initiales non traitées. Après traitement thermique, la quantité totale initiale de dioxines (en μg) est divisée par un facteur d'au moins 7. En effet, 91% de la quantité totale des dioxines (en μg) est éliminée après une heure de traitement à 400°C. A la même température, un traitement thermique de deux heures peut conduire à une réduction de 85% de la quantité initiale de dioxines. Les facteurs d'enrichissement calculés et nommés à l'identique que pour les expériences en macro-TG sont inférieurs à 1 dans les deux expériences à 400°C pendant une heure et deux heures. On n'enrichit donc pas ces molécules dans ces conditions. Ils sont assez constants et compris entre 0,2 et 0,4 pour les deux expériences.

Dans une étude similaire menée par Lundin et al., les cendres traitées à 500°C dans un dispositif expérimental sous air ont abouti à une diminution de la quantité totale de dioxines dans les cendres avec une réduction minimale de 75%. Néanmoins, des concentrations élevées de dioxines ont été mesurées dans la phase gazeuse [125]. Ces résultats de Lundin et al. confirment les nôtres, c'est-à-dire que dans un réacteur à lit traversé par de l'air, l'oxygène peut diffuser dans le lit de cendres déposées induisant des réactions d'oxydation et/ou de désorption de ces molécules dans la phase gazeuse, à des températures supérieures à 450°C. De plus, à des températures comprises entre 300°C et 400°C et en absence d'oxygène, les quantités de dioxines ont progressivement diminué dans les cendres permettant la désorption des dioxines dans la phase gazeuse [126,139].

Le même résultat a été montré dans une étude avec des cendres volantes récupérées d'un incinérateur

de déchets, dans lesquelles la quantité de dioxines a diminué de manière significative après avoir été traitée dans un réacteur à lit traversé (similaire à celui utilisé dans nos expériences) à 325, 350 et 400°C [139]. Cependant, ces expériences ont été réalisées sous un flux de gaz de combustion simulé (un mélange gazeux représentatif des gaz de combustion d'un incinérateur de déchets municipaux constitué de 4,8 % en volume de O₂, 9,6 % en volume de CO₂ et 20 % en volume de H₂O dans N₂) et pendant 4 jours. Il a été montré dans la même étude qu'une désorption considérable des dioxines des cendres volantes est observée à partir de 275°C avec un maximum à 350°C [139].

Selon la même étude menée par Cunliffe et al. à partir de 325°C, la quantité des dioxines désorbées augmente fortement, alors que la quantité des dioxines restantes dans les cendres diminue considérablement par rapport aux cendres initiales non traitées et par rapport également aux cendres traitées à des températures plus basses.

Les ratios PCDD/PCDF calculés dans les cendres traitées en réacteur à lit fixe traversé sont similaires au ratio calculé dans les cendres initiales non traitées, même si une diminution remarquable de la quantité totale de dioxines a été observée dans ces cendres traitées. Les congénères de PCDF étaient prédominants dans les cendres non traitées et dépassaient également les congénères de PCDD dans les cendres traitées. Une étude a montré que lors d'un traitement thermique à 500°C, les congénères de PCDD diminuent plus nettement que les congénères de PCDF. Il a été également démontré que le comportement de ces deux familles dépend principalement de la composition des cendres et que leur concentrations après traitement varie uniformément : si les PCDF sont prédominants par exemple, ils seront prédominants dans les cendres traitées [125]. Sur la base de la bibliographie, on peut conclure que la diminution des dioxines observée dans les cendres traitées est due principalement à un phénomène de désorption de ces molécules de la phase solide vers la phase gazeuse. Il serait cependant important de valider le fait que les gaz contiennent plus de dioxines et que celles-ci ne sont dégradées par l'apport d'air.

d. Répartition des congénères des PCDD et PCDF dans les cendres traitées en réacteur à lit traversé

Les tableaux Tableau 33 et Tableau 34 présentent la distribution des congénères de PCDD et PCDF dans les cendres traitées dans le réacteur à lit fixe traversé.

Comme dans le cas dans les cendres traitées en macro-TG, les congénères de PCDD les plus abondants parmi les 7 analysés sont les plus chlorés : octa-CDD et hepta-CDD tandis que les congénères de PCDF les plus abondants parmi les 10 analysés sont : hepta-CDF, tetra-CDF et penta-CDF quelle que soit la durée du traitement. Le même résultat a été trouvé dans une étude menée par Cunliffe et al. sur des cendres volantes traitées dans un réacteur [139].

La quantité totale des congénères de PCDD mesurées dans les cendres après traitement d'une heure et de deux heures était d'environ 22% et 23%, respectivement par rapport à la quantité totale de PCDD initialement mesurée dans les cendres non traitées. La durée n'agit donc pas sur la quantité des dioxines. Alors que la quantité totale des congénères de PCDF était d'environ 28% dans les cendres traitées pendant une heure et 36% dans les cendres traitées pendant deux heures par rapport à la

quantité mesurée dans les cendres non traitées. Dans une étude de Addink et al., un réacteur similaire à celui utilisé dans nos expériences a été mis en place pour traiter des cendres. Les cendres traitées sous un mélange de 8,8% O₂/92,2% N₂ contenaient 1,4% de la teneur totale initiale en PCDD dans les cendres originales non traitées et 10,7% de la teneur totale en PCDF, après 50 min de chauffage à 398°C [140]. Bien que le réacteur utilisé et la température de traitement dans nos expériences soient similaires avec ceux de l'étude de Addink et al., les conditions opératoires (débit de gaz, durée du traitement et masse de cendres) sont différentes. Si la quantité de cendres initialement utilisée (2 g) et le débit total de gaz (6,64 10⁻³ m³/h) étaient inférieurs à ceux de nos deux expériences en réacteur à lit traversé, le rapport masse/ débit est du même ordre de grandeur que celui de nos expériences, soit 300 et 250, respectivement, ce qui signifie que les expériences sont assez similaires et peuvent être comparées. Comme dans notre étude, on peut voir que la réduction des teneurs des PCDD est plus significative que celle des PCDF après un traitement à 400°C, notamment pendant deux heures.

4-3-4-3. Comparaison des résultats pour les deux réacteurs

La Figure 73 présente les pertes en masses des cendres traitées en macro-Tg et en réacteur à lit traversé.

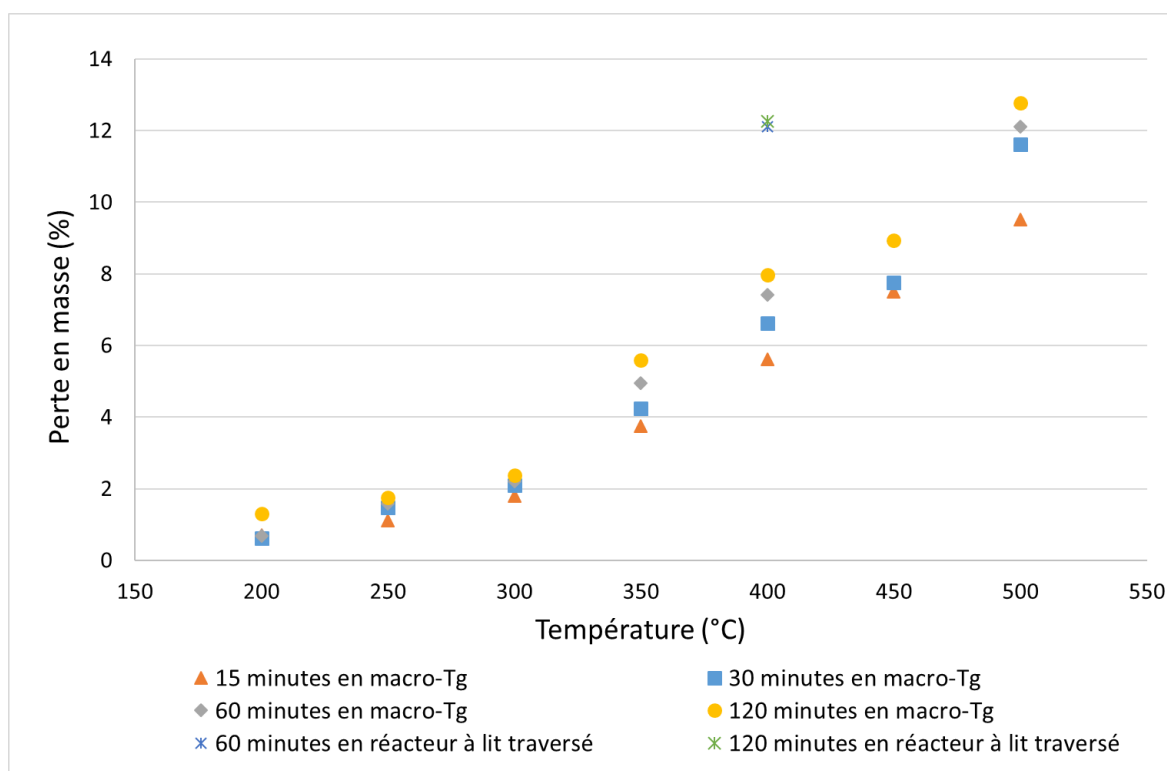


Figure 73 : Pourcentages de perte en masse en fonction de la période et de la température de traitement en macro-Tg et en réacteur à lit traversé

Les pourcentages calculés de perte en masse sont plus importants pour les cendres traitées en réacteur à lit traversé que pour celles traitées en macro-Tg. Ces différences sont liées aux caractéristiques de chaque dispositif et à leurs phénomènes spécifiques : dans le réacteur à lit traversé, l'air est en contact direct avec les cendres et peut oxyder plus facilement les composés carbonés présents (carbone

organique, carbone élémentaire, suies, composés organiques). Il y a ainsi une plus grande réactivité entre le solide et l'air. En revanche, dans la macro-TG, l'air circulant dans le four passe autour du creuset, ce qui crée une atmosphère oxydante autour des cendres, mais il n'y a pas d'aide au contact entre les deux parties. Comme expliqué précédemment, si la perte en masse en macro-TG est linéaire avec la durée du traitement entre 350°C et 500°C, ce n'est pas le cas en lit fixe traversé pour les deux durées testées. Pour la température de traitement de 400°C, la durée n'a pas d'influence sur le résultat du traitement pour les durées d'une ou deux heures. Au bout d'une heure, la diminution du taux de dioxines est déjà maximale.

Le Tableau 32 montre les quantités de dioxines mesurées dans les cendres traitées dans les deux réacteurs, au même niveau de température (400°C) et pour la même durée de traitement thermique. Les résultats montrent que les quantités de dioxines dans les cendres du réacteur à lit traversé sont beaucoup plus faibles que celles traitées en macro-TG. Si un enrichissement en dioxines est observé sur les cendres traitées en macro-TG, le contraire est observé dans les cendres traitées en réacteur à lit traversé, indiquant que les réactions qui ont lieu dans les deux cas sont différentes ou en tout cas que les équilibres entre différentes réactions ne sont pas les mêmes.

La littérature nous indique que plusieurs réactions peuvent se produire simultanément, comme l'oxydation catalytique des dioxines avec l'oxygène de l'air, leur destruction par la température ou encore leur désorption dans le flux de gaz de combustion. Ces différents phénomènes peuvent se produire simultanément et agir en modifiant les teneurs en dioxines dans les cendres [137]. Leur destruction dans nos expériences semblent peu probable car ces composés sont stables jusqu'à 800°C et leur destruction par incinération n'est totale qu'au-delà de 1300°C [37]. Ces phénomènes expliquent la diminution des dioxines dans les cendres traitées en réacteur à lit traversé. En outre, lors d'un traitement thermique, les réactions de formation des dioxines peuvent également se produire en même temps, quand le réacteur utilisé et la plage de température choisie sont adéquats pour la formation, notamment par des réactions hétérogènes. Ceci est le phénomène prédominant dans nos expériences de traitement de cendres en macro-TG. Par conséquent, la compétition entre les différents phénomènes et la prédominance différente de certaines réactions conduisent à ces résultats opposés pour les deux expériences.

D'après les résultats des mesures du carbone résiduel dans les cendres traitées, dans le cas des expériences en macro-TG, la corrélation entre la diminution du carbone résiduel et l'augmentation des teneurs en dioxines laisse donc penser que la synthèse de Novo prend place à la surface de cendres. En lit traversé, la diminution des teneurs en dioxines permet d'imaginer des réactions de dégradation et/ou la désorption de ces molécules.

D'après les résultats des traitements en macro-TG et en réacteur à lit traversé, la distribution initiale des PCDF dans les cendres non traitées a changé : les congénères de PCDF les moins chlorés étaient significativement plus abondants avant le traitement. Cependant, il n'y a pas eu de changements remarquables dans la distribution initiale des congénères de PCDD, même dans les cendres traitées à 500°C avec des quantités plus faibles de PCDD. Selon la littérature, ceci peut être lié au fait que la déchloration des molécules avec peu d'atomes de chlore est plus rapide que celle des molécules

hautement chlorées [125]. De plus, cela peut confirmer que la déchloration est plus importante pour les congénères de PCDF que pour les congénères de PCDD.

4-4. Conclusions

Ces deux expériences de traitement thermique de cendres sont fondamentalement différentes. Dans la macro-TG, les cendres sont entourées d'air, mais il n'y a pas de flux direct vers les cendres. La rencontre entre l'air et les cendres ne peut se faire que lorsque la matière organique des cendres est gazéifiée. Dans le réacteur à lit fixe, les cendres sont au contraire traversées par le flux d'air, ce qui change fondamentalement le contact entre l'air et les cendres elles-mêmes qui est ici total. Ces essais avaient pour objectifs de déterminer le comportement des dioxines contenues dans les cendres en fonction du niveau de température, de la durée de traitement et du type d'échange entre l'oxygène de l'air et les cendres. Le choix des deux réacteurs très différents avait pour objectif d'estimer l'impact du contact oxygène/cendres sur le comportement de celles-ci et notamment des dioxines contenues.

Les résultats de la macro-TG ont montré qu'il y a une augmentation des quantités de dioxines dans les cendres traitées, en particulier dans une gamme de températures comprises entre 350 et 450°C. Les quantités de dioxines étaient 18 et 12 fois plus élevées dans les cendres traitées à 400°C pendant une et deux heures, respectivement, par rapport à la quantité initiale mesurée dans les cendres non traitées. L'augmentation des quantités de dioxines dans les cendres traitées en macro-TG démontre la persistance de la formation de dioxines dans le temps, notamment pendant les phases de refroidissement de l'installation et montre ainsi l'intérêt d'éviter le stockage de cendres dans les parties de la chaudière qui sont à ces niveaux de température. L'augmentation des quantités de dioxines dans les cendres traitées peut également être associée et suivie d'une libération de dioxines en phase gazeuse qui se retrouveront dans les fumées. Ce phénomène constitue alors ce que l'on peut appeler relargage lié à un effet mémoire : les cendres sont dans le même temps une zone de stockage des dioxines, une zone de formation et une zone de relargage qui conduit à des niveaux d'émissions plus ou moins importants. Cela peut aussi expliquer le fait que même en brûlant un bois très propre, si la chaudière contient un stock de cendres chargées, les émissions de dioxines continuent pendant une longue période avant de s'arrêter.

En revanche, les essais de traitement thermique dans un réacteur à lit traversé n'ont pas donné les mêmes résultats. Les teneurs en dioxines mesurées dans les cendres traitées dans ce réacteur étaient significativement plus basses que dans les cendres initiales non traitées et dans les cendres traitées en macro-TG : 91% des dioxines sont enlevées/éliminées après une heure de traitement à 400°C. A la même température, un traitement thermique de deux heures a conduit à une réduction de 85% de la quantité initiale de dioxines. Sur la base des expériences similaires dans la littérature, les phénomènes qui doivent avoir lieu sont une désorption de ces molécules dans la phase gazeuse associée à des réactions d'oxydations de ces molécules. Pour valider ce résultat, il serait nécessaire de réaliser un bilan complet en mesurant les dioxines contenues dans les fumées issues du traitement, mais cela nécessite de grandes quantités de cendres que nous n'avons pas.

Dans une chaudière, les écoulements aux différents endroits ne sont pas réellement ce que nous

retrouvons dans les deux réacteurs testés, mais plutôt de type lit léché. Un dispositif de ce type serait ainsi pertinent pour valider les résultats dans des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées dans la réalité industrielle. Les deux réacteurs utilisés montrent cependant que différents phénomènes coexistent et eu l'on peut passer de phases de formation à des phases de stockage puis de relargage en fonction des conditions de température, de durée et d'écoulement du flux de gaz vis-à-vis des cendres.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude de la combustion de divers déchets de biomasses dans une chaudière pilote à grilles de moyenne puissance (200 kW) représentative des installations collectives ou industrielles fréquentes en France. Le but principal était l'étude des émissions de polluants organiques persistants comme les dioxines et de furanes lors de la combustion de bois pollués. L'originalité de ce travail a porté sur l'identification détaillée des points de dépôts de ces molécules dans l'ensemble de l'installation pour des combustibles biomasses de teneur variable en chlore.

Les résultats des différents essais réalisés lors de cette thèse ont permis de confirmer que la combustion des déchets de bois peut ne pas engendrer d'émissions de dioxines si les combustibles utilisés ne dépassent pas une teneur en chlore très supérieure à celle constitutive du bois sain. Dans notre étude, il apparaît que pour un taux de chlore supérieur ou égal à 0,08%, les émissions de l'installation peuvent dépasser la valeur limite d'émissions de 0,1 TEQ ng/Nm³ à 10% d'O₂ de dioxines dans les fumées si cette dernière est classée ICPE de type 2910-B. Les chaufferies biomasse de petite capacité (inférieur à 2 MW) ne sont pas concernées par cette réglementation à l'heure actuelle. Cependant avec l'élargissement de la ressource et donc l'utilisation accrue de nouveaux combustibles à teneur plus élevée en chlore, ces installations pourront certainement faire l'objet de cette restriction dans le futur.

La teneur en chlore du combustible est ainsi le premier critère pour limiter les émissions de dioxines. Ce résultat semble logique compte tenu du fait que la combustion de biomasse peut produire des HAP, ces molécules étant très similaires à celles de dioxines et furanes si ce n'est le manque de chlore. Ainsi, lorsque l'on apporte du chlore dans cette combustion, les émissions de PCDD/F deviennent élevées assez rapidement. De plus, d'autres éléments chimiques présents dans le combustible peuvent influencer les émissions lors de sa combustion, notamment le cuivre qui joue un rôle de catalyseur. Ainsi, la composition chimique du combustible, et plus spécifiquement sa teneur en chlore et en cuivre, est le principal facteur d'émissions. De ce fait, lors de la préparation du combustible à base de plusieurs types de biomasse (plusieurs types de déchets de bois, boues etc.) il sera nécessaire d'effectuer des analyses élémentaires et de contrôler leurs ratios afin d'obtenir un mélange présentant une quantité limitée de ces deux éléments.

Sept zones de dépôts ont été sélectionnées dans la chaudière pour permettre de mieux comprendre les mécanismes de dépôts et les zones de formation et/ou de stockage des dioxines. Dans la plupart des installations industrielles, deux types de cendres sont collectées : les cendres issues de la chambre de combustion qui sont collectées sous le foyer et les cendres volantes qui sont piégées par le cyclone et le filtre à manche. Tous les autres dépôts, notamment au niveau de la voute ou de l'échangeur de chaleur sont la plupart du temps pas collectées, si ce n'est au moment des arrêts techniques et du ramonage complet de l'échangeur. De manière générale, les quantités de dioxines mesurées dans les cendres volantes sont beaucoup plus importantes que celles mesurées dans les cendres de la chambre de combustion.

De plus, nos résultats indiquent que les quantités de dioxines stockées dans les cendres déposées tout le long de l'installation sont beaucoup plus importantes que les quantités de dioxines mesurées dans

les fumées en sortie : plus de 80% des dioxines totales sont stockées dans les cendres et cendres volantes lors de nos tests. La répartition en masse des dioxines entre les différentes cendres était comme suit : 22% dans la chambre de combustion, 44% dans les cendres de l'échangeur et 34% dans les cendres du cyclone et du filtre à manches. Cela signifie que dans les installations industrielles, seulement 56% des cendres sont collectées au cours des premiers jours de fonctionnement. Après quelques jours, nous pouvons estimer que les dépôts non récoltés fonctionnent en flux continu, c'est-à-dire qu'en même temps que de nouveaux dépôts apparaissent, d'autres sont éliminés, soit sous forme gazeuse après combustion ou volatilisation, soit par envol sous forme de particule fines. Comme dans le cas des incinérateurs des déchets, l'enrichissement des dioxines dans les cendres volantes lors du refroidissement des fumées a donc été observé dans nos essais. La présence d'un filtre à manches permet de réduire de façon très efficace les émissions de dioxines dans les fumées : nos essais ont montré jusqu'à 70% de dioxines piégées.

Les quantités de dioxines mesurées dans les différents types de cendres semblent varier selon le niveau de température du point de prélèvement. Les quantités les plus élevées sont généralement mesurées après une chute de température entre deux points de prélèvements, dans un intervalle de température entre 120 et 500°C. Ce résultat est cohérent avec les données bibliographiques confirmant que les quantités de dioxines formées via des réactions hétérogènes à basse température, comprise entre 200 et 400°C, sont beaucoup plus importantes que les quantités formées via des réactions homogènes à haute température, au-delà de 500°C.

Les analyses élémentaires et granulométriques portées sur ces différents types de cendres montrent des compositions chimiques et des distributions différentes. Les cendres récupérées sont d'autant plus fines en avançant vers la sortie et vers les systèmes de traitement de fumées (cyclone et filtre à manches). Bien que globalement les cendres fines (ayant des diamètres caractéristiques plus faibles) contiennent plus de dioxines que les cendres moins fines, aucune corrélation directe entre la distribution granulométrique des cendres et les teneurs en dioxines mesurées n'a pu être mise en évidence.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de formation/destruction et relargage des dioxines au niveau des dépôts, des tests à l'échelle du laboratoire ont été effectués avec une macro-TG et avec un réacteur à lit traversé. Ces tests ont été effectués dans un intervalle de température compris entre 200 et 500°C qui est caractéristique des zones dans lesquelles le plus de dioxines ont été retrouvées. Les expériences de macro-TG permettent de suivre les phénomènes chimiques sans apporter de phénomènes physiques comme la diffusion en plus. Les expériences en réacteur à lit traversé quant à elles permettent d'estimer l'impact de la présence forte d'oxygène au niveau des particules. Ces expériences ont permis de déterminer l'importance du phénomène de relargage, de le quantifier et de déterminer l'effet des conditions opératoires, notamment l'effet de la température. Le phénomène de relargage consiste à un enrichissement en dioxines dans les cendres volantes lors du refroidissement des fumées et du dépolluage dans la partie en aval de la chambre de combustion puis une volatilisation.

Les résultats de la macro-TG ont montré qu'il y a une augmentation des quantités de dioxines mesurées dans les cendres traitées, en particulier dans une gamme de températures entre 300 et 400°C. L'augmentation des quantités de dioxines dans les cendres traitées peut également être combinée et

suivie par une libération de dioxines en phase gazeuse. Cette augmentation a été le résultat de la prédominance du phénomène de la formation via la synthèse de Novo par rapport aux autres phénomènes également existants tels que la déchloration ou la désorption. En revanche, les essais de traitement thermique en réacteur à lit traversé n'ont pas donné les mêmes résultats : 91% des dioxines sont enlevées/éliminées après 1h de traitement à 400°C. A la même température, un traitement thermique de 2h peut conduire à une réduction de 85% de la quantité initiale de dioxines. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes qui ont lieu tels qu'une désorption de ces molécules en phase gazeuse et/ou des réactions d'oxydation de ces molécules. Pour confirmer ces résultats, il sera nécessaire dans le futur de réaliser des essais sur des quantités de cendres plus importantes en essayant de faire des bilans dioxines complets en mesurant dans le même temps la teneur en dioxines des gaz à la sortie des réacteurs.

Les résultats obtenus avec ces expériences a permis d'expliquer la raison pour laquelle les émissions de dioxines persistent dans le temps, notamment pendant les phases de refroidissement de l'installation. De ce fait, un effet mémoire peut être observé si l'installation n'est pas nettoyée de tous les résidus solides issus d'un combustible pollué valorisé précédemment. Cet effet mémoire est caractérisé par le fait que des dépôts contenant du carbone et du chlore (voire du cuivre) sont présents dans l'installation, puis lors de la combustion, des réactions de type synthèse De Novo se produisent conduisant à la production de dioxines qui peuvent être évacuées ultérieurement par volatilisation.

Les résultats de cette étude démontrent également que ces molécules suivent les mêmes mécanismes de formation dans les gaz et les particules que ce qui se passe dans un incinérateur d'ordures ménagères.

Ainsi, la seule solution viable à priori pour éviter les émissions de dioxines à long terme, en tout cas pour éviter les impacts de l'effet mémoire consiste à nettoyer l'installation en permanence. Cela permet d'éviter les phénomènes d'accumulation des dioxines, leurs enrichissements dans les cendres au cours du temps et leurs désorptions en phase gazeuse. Cependant, ceci n'est pas simple dans le cas des installations industrielles qui fonctionnent en continu et ne sont arrêtées qu'une fois par an. C'est pour cette raison que des innovations doivent être mises en œuvre pour permettre ce nettoyage de façon régulière. L'utilisation de systèmes de ramonage automatique peut certainement aider, même s'il est important de bien collecter les particules déposées car celles-ci sont certainement riches en dioxines. Il sera également important de veiller à ce que les dispositifs de collecte des particules (cyclone et filtre à manches ou électrofiltre) ne deviennent pas alors des zones de formation et/ou de relargage de dioxines.

Références

- [1] International Energy Agency 2020 Key World Energy Statistics 2020 81
- [2] Ministère de la transition écologique 2020 Biomasse énergie. Ministère de la transition écologique *Ministère Transit. Écologique*
- [3] Phan C and Plouhinec C 2020 *Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2020* (France)
- [4] Nussbaumer T 2010 Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter 78
- [5] Le parlement européen et le conseil de l'union européenne 2008 DIRECTIVE 2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe (AIDA)
- [6] Le parlement européen et le conseil de l'union européenne 2004 DIRECTIVE 2004/107 / EC
- [7] Cesprini E, Resente G, Causin V, Urso T, Cavalli R and Zanetti M 2020 Energy recovery of glued wood waste – A review *Fuel* **262** 116520
- [8] Martti F 1996 Organic emissions from co-combustion of RDF with wood chips and milled peat in a bubbling fluidized bed boiler **32** 681–9
- [9] Nussbaumer T and Hasler P 1997 Formation and Reduction of Polychlorinated Dioxins and Furans in Biomass Combustion *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* ed A V Bridgwater and D G B Boocock (Dordrecht: Springer Netherlands) pp 1492–506
- [10] Conesa J A, Font R, Fullana A, Martín-Gullón I, Aracil I, Gálvez A, Moltó J and Gómez-Rico M F 2009 Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **84** 95–102
- [11] Weidemann E, Andersson P L, Bidleman T, Boman C, Carlin D J, Collina E, Cormier S A, Gouveia-Figueira S C, Gullett B K, Johansson C, Lucas D, Lundin L, Lundstedt S, Marklund S, Nording M L, Ortuño N, Sallam A A, Schmidt F M and Jansson S 2016 14th congress of combustion by-products and their health effects—origin, fate, and health effects of combustion-related air pollutants in the coming era of bio-based energy sources *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** 8141–59
- [12] Moreno A I, Font R and Conesa J A 2016 Characterization of gaseous emissions and ashes from the combustion of furniture waste *Waste Manag.* **58** 299–308
- [13] CITEPA / Format SECTEN 2017 Dioxines et furanes - PCDD-F
- [14] Arrêté du 26/08/13 relatif aux installations de combustion d'une puissance supérieure ou égale à 20 MW soumises à autorisation au titre de la rubrique 2910 et de la rubrique 2931 | AIDA

- [15] Arrêté du 03/08/18 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de rubrique 2910 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement (applicable à compter du 20 décembre 2018) | AIDA
- [16] Zhang M, Buekens A and Li X 2017 Dioxins from Biomass Combustion: An Overview *Waste Biomass Valorization* **8** 1–20
- [17] Schatowitz B, Brandt G, Gafner F, Schlumpf E, Bühler R, Hasler P and Nussbaumer T 1994 Dioxin emissions from wood combustion *Chemosphere* **29** 2005–13
- [18] Citepa Rapport-Secten edition 2021
- [19] Citepa Rapport-Secten edition 2019
- [20] Buekens A and Huang H 1998 Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration *J. Hazard. Mater.* **62** 1–33
- [21] Biomasse énergie. Ministère de la transition écologique *Ministère Transit. Écologique*
- [22] FranceRelance : le renouvellement des forêts françaises *Ministère Agric. Aliment* 2020
- [23] Institut national de l'information géographique et forestière 2020 Inventaire forestier IGN 2020 4
- [24] Nussbaumer T 2003 Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction *Energy Fuels* **17** 1510–21
- [25] Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, Vassileva C G and Morgan T J 2012 An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass *Fuel* **94** 1–33
- [26] Tame N W, Dlugogorski B Z and Kennedy E M 2007 Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood *Prog. Energy Combust. Sci.* **33** 384–408
- [27] Gandini A and Lacerda T M 2015 From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances *Prog. Polym. Sci.* **48** 1–39
- [28] Gandini A and Belgacem M N 2013 4 - The State of the Art of Polymers from Renewable Resources *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* Plastics Design Library ed S Ebnesajjad (Boston: William Andrew Publishing) pp 71–85
- [29] Jean Luc WERTZ *LA LIGNINE* (Document ValBiom Gembloux Agro Bio Tech) 2010
- [30] Khan A A, de Jong W, Jansens P J and Spliethoff H 2009 Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies *Fuel Process. Technol.* **90** 21–50
- [31] Moreno A I and Font R 2015 Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **113** 464–73

- [32] Williams A, Jones J M, Ma L and Pourkashanian M 2012 Pollutants from the combustion of solid biomass fuels *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 113–37
- [33] Tame N W, Dlugogorski B Z and Kennedy E M 2005 PCDD/F formation in flaming combustion, smoldering, and oxidative pyrolysis of ‘eco-friendly’ treated wood *Proc. Combust. Inst.* **30** 1237–43
- [34] Lavric E D, Konnov A A and Ruyck J D 2004 Dioxin levels in wood combustion—a review *Biomass Bioenergy* **26** 115–45
- [35] Salthammer T, Klipp H, Peek R-D and Marutzky R 1995 Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) during the combustion of impregnated wood *Chemosphere* **30** 2051–60
- [36] Dioxines - Produits SCF *Société Chimique de France* 2021
- [37] Alexander S, Bard D, Barouki R, Bois F Y, Descotes J, Dujardin M, Guillouzo A, Hermans C, Keck G, Kogevinas M, Narbonne J-F, Perin F, Picot A, Pineau T and Savouret J-F 2017 *Dioxines dans l’environnement: quels risques pour la santé?* (Paris France: National Institute of Institute of Health and Medical Research (INSERM))
- [38] Bonnard R 2004 *Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l’évaluation des risques* (INERIS)
- [39] Cleverly D, Winters D, Schweer G, McCarthy S, Ferrario J, Buchert J, Greene C, Schaum J, Byrne C and Dupuy A 1999 A Study of the Diurnal and Nocturnal Measurement of Polychlorinated Dibenzop-Dioxins (CDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (CDFs) in Ambient Air *Organohalogen Compd.* **41** 5
- [40] Ineris 2005 *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - Données d’entrée des modèles analytiques de transferts dans les sols et les eaux souterraines : Synthèse bibliographique relative aux paramètres Kd (sorption) et T1/2 (biodégradation).*
- [41] Oku A, Tomari K, Kamada T, Yamada E, Miyata H and Aozasa O 1995 Destruction of PCDDs and PCDFs. A convenient method using alkali-metal hydroxide in 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) *Chemosphere* **31** 3873–8
- [42] Airparif 2018 Étude des dioxines chlorées et bromées dans l’air ambiant à proximité de sources diffuses 80
- [43] Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106** 18 1998
- [44] Fiddian-Green R G and Silen W 1975 EXPOSITIONS AUX DIOXINES ET FURANES BROMES Synthèse des données disponibles : sources, émissions, exposition et toxicité pour l’homme *Am. J. Physiol.* **229** 1641–8
- [45] Rathna R, Varjani S and Nakkeeran E 2018 Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation *J. Environ. Manage.* **223** 797–806

- [46] Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux - Légifrance
- [47] Directive n° 2000/76/CE du 04/12/00 sur l'incinération des déchets | AIDA
- [48] Mariani G, Benfenati E and Fanelli R 1990 Concentrations of PCDD and PCDF in different points of a modern refuse incinerator *Chemosphere* **21** 507–17
- [49] Chagger H K, Kendall A, McDonald A, Pourkashanian M and Williams A 1998 Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion *Appl. Energy* **60** 101–14
- [50] Wilhelm J, Stieglitz L, Dinjus E and Will R 2001 Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes *Chemosphere* **42** 797–802
- [51] Stanmore B R 2004 The formation of dioxins in combustion systems *Combust. Flame* **136** 398–427
- [52] Hua X and Wang W 2015 Chemical looping combustion: A new low-dioxin energy conversion technology *J. Environ. Sci.* **32** 135–45
- [53] Christelle BRIOIS 2002 *Étude expérimentale et modélisation des processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol : mécanisme de formation de "dioxines" en phase gazeuse* (Université de Lille I)
- [54] De graaf E, Van bavel B, Rappe C and Louw R 1993 Fly ash mediated oxychlorination of 2,3 dimethyl-1 butene. Formation of PCDD/PCDF *Organohalogen Compd.* **11** 363–6
- [55] Jarmohamed W and Mulder P 1994 Oxychlorination and combustion of propene on fly-ash. Formation of chlorinated benzenes, dibenzodioxines and mono- and dibenzofurans *Chemosphere* **29** 1911–7
- [56] Tame N W, Dlugogorski B Z and Kennedy E M 2003 Increased PCDD/F formation in the bottom ash from fires of CCA-treated wood *Chemosphere* **50** 1261–3
- [57] Pekárek V, Grabic R, Marklund S, Punčochář M and Ullrich J 2001 Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt *Chemosphere* **43** 777–82
- [58] Pekárek V, Grabic R, Marklund S, Punčochář M and Ullrich J 2001 Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt *Chemosphere* **43** 777–82
- [59] Trouve G and Delfosse L 1997 Etude bibliographique sur les conditions et mécanismes de formation à basses températures (200 à 400° C) des dibenzodioxines, dibenzofurannes polychlorés *ADEME Rec.* 78

- [60] P. Fermo, F. Cariati, S. Santacesaria, S. Bruni, M. Lasagni, M. Tettamanti, E. Collina and D. Pitea* 2000 MSWI Fly Ash Native Carbon Thermal Degradation: A TG-FTIR Study *ACS Publ.*
- [61] Nicolas V 2005 *ETUDE DES PROCESSUS HETEROGENES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DES « DIOXINES »* (Université de Lille I)
- [62] Huang H and Buekens A Chemical kinetic modelling of PCDD formation from chlorophenol catalysed by incinerator fly ash 9 2000
- [63] Altwicker E R 1996 Formation of PCDDF in municipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies *J. Hazard. Mater.* **47** 137–61
- [64] Addink R and Olie K 2002 Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash *ACS Publ.*
- [65] Taylor P H, Wehrmeier A, Sidhu S S, Lenoir D, Schramm K-W and Kettrup A 2000 Copper-catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylene *Chemosphere* **40** 1297–303
- [66] Pandelova M E, Lenoir D, Kettrup A and Schramm K-W 2005 Primary Measures for Reduction of PCDD/F in Co-Combustion of Lignite Coal and Waste: Effect of Various Inhibitors *Environ. Sci. Technol.* **39** 3345–50
- [67] Qian Y, Zheng M, Liu W, Ma X and Zhang B 2005 Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol *Chemosphere* **60** 951–8
- [68] Stieglitz L, Eichberger M, Bautz H, Roth W, Romer J and Schild D 1994 Investigation of chloride transfer and oxidation as processes in the de-novo-synthesis of PCDD/F on fly ash *Organohalogen Compd* **20** 391–6
- [69] Düwel U, Nottrodt A and Ballschmiter K 1990 Simultaneous sampling of PCDD/PCDF inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant *Chemosphere* **20** 1839–46
- [70] Strecker M and Marutzky R 1994 Zur Dioxinbildung bei der Verbrennung von unbehandeltem und behandeltem Holz und Spanplatten *Holz Als Roh- Werkst.* **52** 33–8
- [71] Gullett B K, Touati A and Hays M D 2003 PCDD/F, PCB, HxCBz, PAH, and PM Emission Factors for Fireplace and Woodstove Combustion in the San Francisco Bay Region *Environ. Sci. Technol.* **37** 1758–65
- [72] Samaras P, Skodras G, Sakellaropoulos G P, Blumenstock M, Schramm K W and Kettrup A 1999 PCDD/F emissions during lignite-biomass wastewood co-combustion in a moving grate industrial combustor **41** 259–64
- [73] Lundin L and Jansson S 2014 The effects of fuel composition and ammonium sulfate addition on PCDD, PCDF, PCN and PCB concentrations during the combustion of biomass and paper production residuals *Chemosphere* **94** 20–6
- [74] Yoneda K, Ikeguchi T, Yagi Y, Tamade Y and Omori K 2002 A research on dioxin generation from the industrial waste incineration *Chemosphere* **46** 1309–19

- [75] Pandompitam B, Kumar Y, Guo I and Liem A J 1997 Comparison of PCDD and PCDF emissions from hog fuel boilers and hospital waste incinerators *Chemosphere* **34** 1065–73
- [76] Moltó J, Font R, Gálvez A, Muñoz M and Pequenín A 2010 Emissions of Polychlorodibenzodioxin/Furans (PCDD/Fs), Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Volatile Compounds Produced in the Combustion of Pine Needles and Cones *Energy Fuels* **24** 1030–6
- [77] Launhardt T, Strehler A, Dumler-Gradl R, Thoma H and Vierle O 1998 PCDD/F- and PAH-Emission from house heating systems *Chemosphere* **37** 2013–20
- [78] Freeman M C, O’Dowd W J, Brown T D, Hargis R A, James R A, Plasynski S I, Walbert G F, Lowe A F and Battista J J 2000 Pilot-scale air toxics R&D assessment of creosote-treated and PCP-treated wood cofiring for pulverized coal utility boiler applications *Biomass Bioenergy* **19** 447–56
- [79] INRS *polychlorure de vinyle PVC* (Institut National de Recherche et de Sécurité)
- [80] Ruokojärvi P H, Halonen I A, Tuppurainen K A, Tarhanen J and Ruuskanen J 1998 Effect of Gaseous Inhibitors on PCDD/F Formation *Environ. Sci. Technol.* **32** 3099–103
- [81] Li H, Feng J, Sheng G, Lü S, Fu J, Peng P and Man R 2008 The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China *Chemosphere* **70** 576–83
- [82] Bai S T, Chang S H, Duh J M, Sung F H, Su J S and Chang M B 2017 Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs emitted from two woodchip boilers in Taiwan *Chemosphere* **189** 284–90
- [83] Everaert K and Baeyens J 2002 The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes *Chemosphere* **46** 439–48
- [84] Chen Z, Zhang S, Lin X and Li X 2020 Decomposition and reformation pathways of PCDD/Fs during thermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash *J. Hazard. Mater.* **394** 122526
- [85] Takasuka G 1995 Thermal decomposition of PCDDsPCDFs in MSW incineration fly ash *Fuel Energy Abstr.* **6** 468
- [86] Abe S, Kambayashi F and Okada M 1996 Ash melting treatment by rotating type surface melting furnace *Waste Manag.* **16** 431–43
- [87] Samaras P, Skodras G, Sakellaropoulos G P and Blumenstock M 2001 Toxic emissions during co-combustion of biomass-waste wood-lignite blends in an industrial boiler *Chemosphere* **43** 751–5
- [88] Hajizadeh Y, Onwudili J A and Williams P T 2012 Effects of gaseous NH₃ and SO₂ on the concentration profiles of PCDD/F in flyash under post-combustion zone conditions *Waste Manag.* **32** 1378–86

- [89] Kuzuhara S, Sato H, Tsubouchi N, Ohtsuka Y and Kasai E 2005 Effect of Nitrogen-Containing Compounds on Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran Formation through de Novo Synthesis *Environ. Sci. Technol.* **39** 795–9
- [90] Marie-Rose S C, Belin T, Mijoin J, Fiani E, Taralunga M, Chaucherie X, Nicol F and Magnoux P 2009 Destruction of PAH and dioxin precursors using selective oxidation over zeolite catalyts. Influence of the presence of ammonia in the flue gas 6
- [91] Palladas A, Samaras P and Sakellaropoulos G The effect of sulfur on the inhibition of PCDD/F formation during co-combustion of coal and solid waste *ORGANOHALOGEN Compd.* **66** 7 2004
- [92] Broström M, Kassman H, Helgesson A, Berg M, Andersson C, Backman R and Nordin A 2007 Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler *Fuel Process. Technol.* **88** 1171–7
- [93] Samaras P, Blumenstock M, Lenoir D, Schramm K-W and Kettrup A 2000 PCDD/F Prevention by Novel Inhibitors: Addition of Inorganic S- and N-Compounds in the Fuel before Combustion *Environ. Sci. Technol. - Env. SCI TECHNOL* **34**
- [94] Boos R, Budin R, Hartl H, Stock M and Wurst F 1992 PCDD- and PCDF-destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator *Chemosphere* **25** 375–82
- [95] Ishida M, Shiji R, Nie P, Nakamura N and Sakai S 1998 Full - scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash *Chemosphere* **37** 2299–308
- [96] Carlsson K B 1989 Dioxin removal in “energy from waste plants” - comparison of air pollution control methods *Chemosphere* **18** 1731–6
- [97] Everaert K and Baeyens J 2004 Removal of PCDD/F from flue gases in fixed or moving bed adsorbers *Waste Manag.* **24** 37–42
- [98] Vogg H and Stieglitz L 1986 Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators *Chemosphere* **15** 1373–8
- [99] Biocombustibles solides Détermination de la teneur en humidité — Méthode par séchage à l’étuve Partie 2 : Humidité totale — Méthode simplifiée (NF EN 14774-2) Mars 2010
- [100] Rules of the Art Grenelle Environnement 2015 *Les chaufferies au bois* (France: Programm for professional companies)
- [101] Biocombustibles solides - Méthode de détermination de la teneur en cendres (NF EN ISO 18122) Décembre 2015
- [102] Combustibles minéraux solides - Détermination des cendres ISO 1171:2010
- [103] Projection thermique — Qualification des agents en projection thermique (NF EN ISO 14918) Juin 2018

- [104] Biocombustibles solides — Détermination de la teneur totale en carbone, hydrogène et azote (NF EN ISO 16948) Aout 2015
- [105] Biocombustibles solides —Détermination des éléments mineurs (NF EN ISO 16968)
- [106] Huang H and Buekens A 1995 On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes *Chemosphere* **31** 4099–117
- [107] Émissions de sources fixes —Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine —Partie 1 : Prélèvement des PCDD/PCDF (EN 1948-1) Mars 2006
- [108] AFNOR Sols, bio-déchets traités et boues -- Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectroimétrie de masse à haute résolution (HR CG-SM)
- [109] Combustibles solides de récupération — Méthodes de détermination de la teneur en carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) par la méthode instrumentale (NF EN ISO 21663)
- [110] Caractérisation des déchets — Teneur en halogènes et en soufre — Combustion sous oxygène en systèmes fermés et méthodes de dosage (NF EN 14582)
- [111] Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) — Partie 2 : Dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium (NF EN ISO 17294-2)
- [112] McKay G 2002 Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review *Chem. Eng. J.* **86** 343–68
- [113] Smirani N 2008 Etude cinétique du procédé de granulation humide en mélangeur à haut cisaillement 176
- [114] Archan G, Anca-Couce A, Buchmayr M, Hochenauer C, Gruber J and Scharler R 2021 Experimental evaluation of primary measures for NOX and dust emission reduction in a novel 200 kW multi-fuel biomass boiler *Renew. Energy* **170** 1186–96
- [115] Boulday D and Marcovecchio F 2016 Valorisation des cendres issues de la combustion de biomasse. Revue des gisements et des procédés associés *ADEME Rec.* 92
- [116] Addink R and Altwicker R E 2004 Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorinated soot *Carbon* **42** 2661–8
- [117] Nussbaumer T 2007 TECHNO-ECONOMIC ASSESSMENT OF PARTICLE REMOVAL IN AUTOMATIC WOOD COMBUSTION PLANTS FROM 100 KW TO 2 MW *15th Eur. Biomass Conference Exhib.* 4
- [118] Bai S T, Chang S H, Duh J M, Sung F H, Su J S and Chang M B 2017 Characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs emitted from two woodchip boilers in Taiwan *Chemosphere* **189** 284–90

- [119] Skodras G, Grammelis P, Samaras P, Vourliotis P, Kakaras E and Sakellaropoulos G P 2002 Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boiler *Fuel* **81** 547–54
- [120] Wasson S J, Linak W P, Gullett B K, King C J, Touati A, Huggins F E, Chen Y, Shah N and Huffman G P 2005 Emissions of Chromium, Copper, Arsenic, and PCDDs/Fs from Open Burning of CCA-Treated Wood *Environ. Sci. Technol.* **39** 8865–76
- [121] Wunderli S, Zennegg M, Doležal I S, Gujer E, Moser U, Wolfensberger M, Hasler P, Noger D, Studer C and Karlaganis G 2000 Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in solid residues from wood combustion by HRGC/HRMS *Chemosphere* **40** 641–9
- [122] Freire M, Lopes H and Tarelho L A C 2015 Critical aspects of biomass ashes utilization in soils: Composition, leachability, PAH and PCDD/F *Waste Manag.* **46** 304–15
- [123] Zhang J, Zhang S and Liu B 2020 Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review *J. Clean. Prod.* **250** 119507
- [124] Cunliffe A M and Williams P T 2009 De-novo formation of dioxins and furans and the memory effect in waste incineration flue gases *Waste Manag.* **29** 739–48
- [125] Lundin L, Aurell J and Marklund S 2011 The behavior of PCDD and PCDF during thermal treatment of waste incineration ash *Chemosphere* **84** 305–10
- [126] Cunliffe A M and Williams P T 2006 Isomeric analysis of PCDD/PCDF in waste incinerator flyash by GC–MS/MS *Chemosphere* **62** 1846–55
- [127] Filtre à manches plates horizontales MVF AIRLIS - Industires <https://www.airlis-industries.com/filtre-a-manches-plates-horizontales-mvf>
- [128] Kauffmann A 1994 *Etude physico-chimique du devenir de certains métaux lourds lors de la valorisation énergétique de résidus de broyage de l'industrie automobile* These de doctorat (Mulhouse)
- [129] Menard Y Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds 250 2003
- [130] Manskinen K, Pöykiö R and Nurmesniemi H 2011 Comparison of the total and fractionated heavy metal and sulphur concentrations in bottom ash and fly ash from a large-sized (120 MW) power plant of a futing board mill *Chemija* **22** 46–55
- [131] Pöykiö R, Nurmesniemi H, Dahl O and Mäkelä M 2014 Chemical fractionation method for characterization of biomass-based bottom and fly ash fractions from large-sized power plant of an integrated pulp and paper mill complex *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **24** 588–96
- [132] Fernandez M A, Martinez L, Segarra M, Garcia J C and Espiell F 1992 Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators *Environ. Sci. Technol.* **26** 1040–7

- [133] Phongphiphat A, Ryu C, Finney K N, Sharifi V N and Swithenbank J 2011 Ash deposit characterisation in a large-scale municipal waste-to-energy incineration plant *J. Hazard. Mater.* **186** 218–26
- [134] Yao X, Mao J, Li L, Sun L, Xu K, Ma X, Hu Y, Zhao Z, Chen S and Xu K 2021 Characterization comparison of bottom ash and fly ash during gasification of agricultural residues at an industrial-scale gasification plant – Experiments and analysis *Fuel* **285** 119122
- [135] Belevi H and Moench H 2000 Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field Studies *Environ. Sci. Technol.* **34** 2501–6
- [136] Kakuta Y, Matsuto T, Tanaka N and Masuda T 2005 Influence of residual carbon on the decomposition process of PCDD/Fs in MSWI fly ash *Chemosphere* **58** 969–75
- [137] Cunliffe A M and Williams P T 2007 Influence of temperature on PCDD/PCDF desorption from waste incineration flyash under nitrogen *Chemosphere* **66** 1146–52
- [138] Kakuta Y, Matsuto T, Tojo Y and Tomikawa H 2007 Characterization of residual carbon influencing on de novo synthesis of PCDD/Fs in MSWI fly ash *Chemosphere* **68** 880–6
- [139] Cunliffe A M and Williams P T 2007 Desorption of PCDD/PCDF from municipal solid waste incinerator flyash under post-combustion plant conditions *Chemosphere* **68** 1723–32
- [140] Addink R, Govers H A J and Olie K 1995 Desorption behaviour of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on a packed fly ash bed *Chemosphere* **31** 3945–50
- [141] Chemical Products Search
https://m.chemicalbook.com/Search_EN.aspx?keyword=azole&start=0
- [142] Émissions de sources fixes Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine Partie 2 : Extraction et purification des PCDD/PCDF (NF EN 1948-2) juin 2006
- [143] Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine — Partie 3 : Identification et quantification des PCDD/PCDF (EN 1948-3) juillet 2006

Annexe I

Les azoles : aussi appelés pyrroles, ils sont des fongicides et appartiennent à la classe des composés organiques hétérocyclique insaturé à cinq atomes, possédant un atome d'azote et quatre atomes de carbone. Le plus simple élément de cette famille est le pyrrole (Figure A-1).

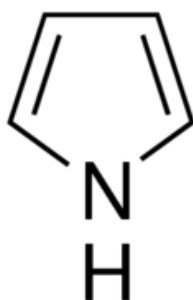


Figure A-1 : Structure chimique de l'azole (chemicalbook [141])

Ils existent plusieurs sous familles ; diazoles (dont pyrazole, imidazoles...), triazoles, tétraazoles... Cette classification dépend du nombre d'atomes d'azote présents dans le cycle à 5 du composé. Les plus utilisés sont les triazoles, dont notamment le propiconazole (Figure A-2) ou le tribuconazole (Figure A-3), présentant des propriétés fongicides. Ils sont très sélectifs des basidiomycètes, résistants au lessivage et leur toxicité envers les mammifères est relativement faible.

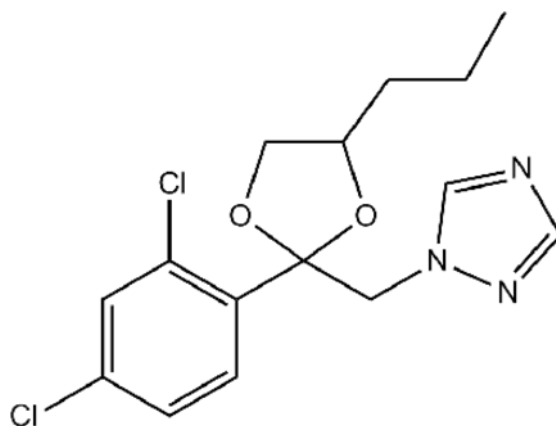


Figure A-2 : Structure du propiconazole (chemicalbook [141])

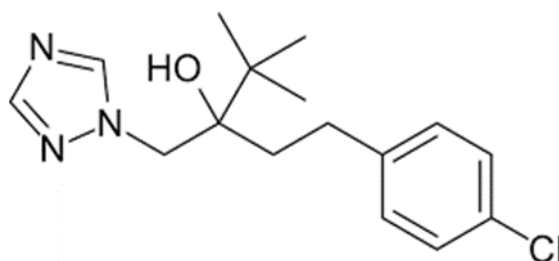


Figure A-3 : Structure chimique du tribuconazole (chemicalbook [141])

Les ammoniums quaternaires : ce sont des fongicides. Parmi cette famille, les composés les plus

utilisés sont les chlorures de benzalkonium (Figure A-4), les chlorures de dimethylcocobenzyl ammonium et les chlorures de diméthylidécyl ammonium (Figure A-4).

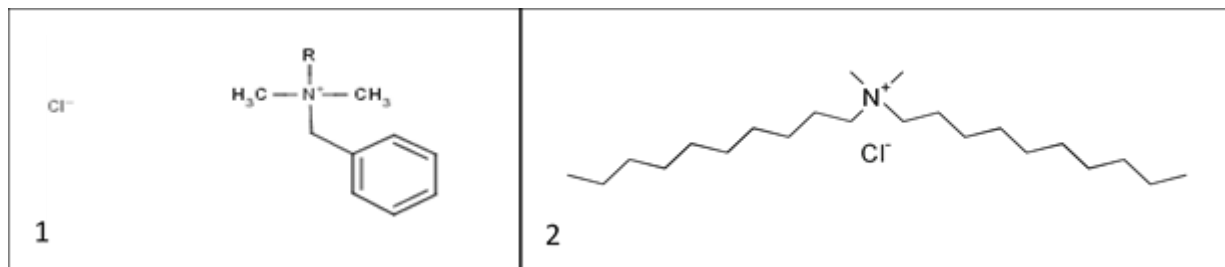


Figure A-4 : Les structures chimiques du chlorure de benzalkonium (1) et du chlorure de diméthylidécyl ammonium

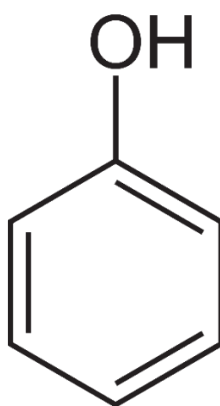


Figure A-5 : Structure chimique du phénol

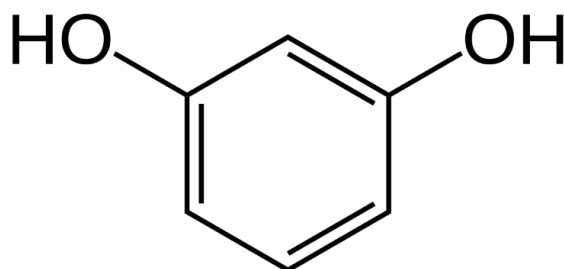


Figure A-6 : Structure chimique de la résorcine

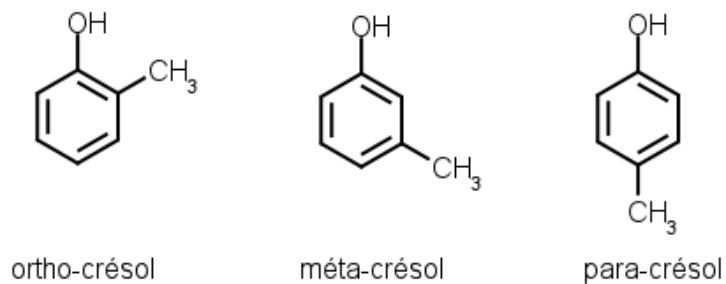


Figure A-7 : Structure chimique du crésol

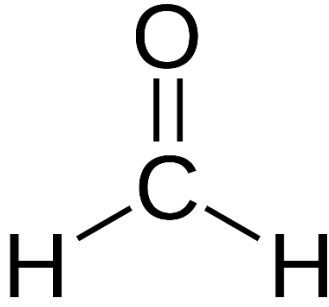


Figure A-8 : Structure chimique du formaldéhyde

Annexe II

Protocole de préparation des filtres

Avant un prélèvement au niveau des fumées, un filtre en fibre de quartz est conditionné selon la méthode ERBE_M1_P01_Ic01. Les étapes sont absolument essentielles et doivent être réalisées avec rigueur pour que la précision de mesure soit bonne. En effet, compte tenu des faibles teneurs en particules des fumées, la qualité des résultats dépend beaucoup de ces étapes de préparation de filtres. La démarche à suivre est la suivante :

1. Le filtre est nommé de la manière suivante : type de prélèvement-numéro de prélèvement-5 premières lettres du projet-Date de la pesée m0-taille de filtre ;
2. A l'aide d'une pince, on place le filtre dans une barquette aluminium ;
3. La barquette en aluminium est placée dans une étuve réglée à 180 °C pendant un minimum de 4 heures ;
4. Puis, cet ensemble « barquette-filtre » est placée dans un dessiccateur pour une durée précise de 4 heures ;
5. Le filtre est ensuite pesé sur une balance de précision, la valeur m0 est noté sur l'étiquette de la boîte de Pétri (valeur m0) ;
6. Après l'utilisation du filtre en prélèvement au cours d'un essai de combustion, le filtre est récupéré et placé à nouveau dans une barquette en aluminium dans une étuve de 180°C pour une durée précise de 4 heures, puis dans un dessiccateur pour une durée précise de 4 heures ;
7. Le filtre est ensuite pesé (valeur m1) et replacé dans la boîte de Pétri et stocké avant d'être envoyé pour analyse.

La norme EN 1948

En France, la détermination des quantités de dioxines et furanes à l'émission des incinérateurs suit la norme européenne EN 1948 établie par le Comité Européen de Normalisation (CEN). Elle définit les conditions et les règles pour réaliser : le prélèvement des émissions sur site (partie 1, EN 1948-1) [107], l'extraction et la purification des échantillons après adsorption (partie 2, EN 1948-2) [142] et l'analyse pour identifier et quantifier chaque congénère toxique (partie 3, EN 1948-3) [143]. Une autre partie a été ajoutée à la norme en 2010 concernant l'échantillonnage et l'analyses des PCB, et modifiée en 2013 sur la base d'indications suffisantes de cancérogénicité chez l'homme et chez l'animal de ces molécules.

Par ailleurs, en France, les échantillonnages et les analyses sont réalisés par des organismes accrédités par le COmité FRançais d'ACcréditation (COFRAC).

Annexe III

Tableau A-1 : Les précisions des mesures effectuées avec le TESTO 350XL et le PG350 de HORIBA

Grandeurs	TESTO		PG HORIBA	
	Mesures (ppm)	Précisions	La valeur maximale de l'étendue de mesure	Précisions
O ₂		±0,2 ¹	25 %	0,5%
CO	[0, 199]	±10 ppm	5000 ³	0,5%
	[200, 2 000]	±5% ²		
	> 2 000	±10% ²		
NO _x	[0-99]	±5 ppm	1000 ³	0,5%
	[100-1 999,9]	±5 % ²		
	> 1 999,9	±10% ²		
SO _x	[0-99]	±5 ppm	500 ³	0,5%
	[100-1 999]	±5% ²		
	>1 999	±10% ²		

¹ : Vol.% : pourcentage du volume mesuré ;

² : Valeur moyenne mesurée en ppm ;

³ : Valeur mesurée en ppm.

Les répartitions des congénères des PCDD dans les cendres

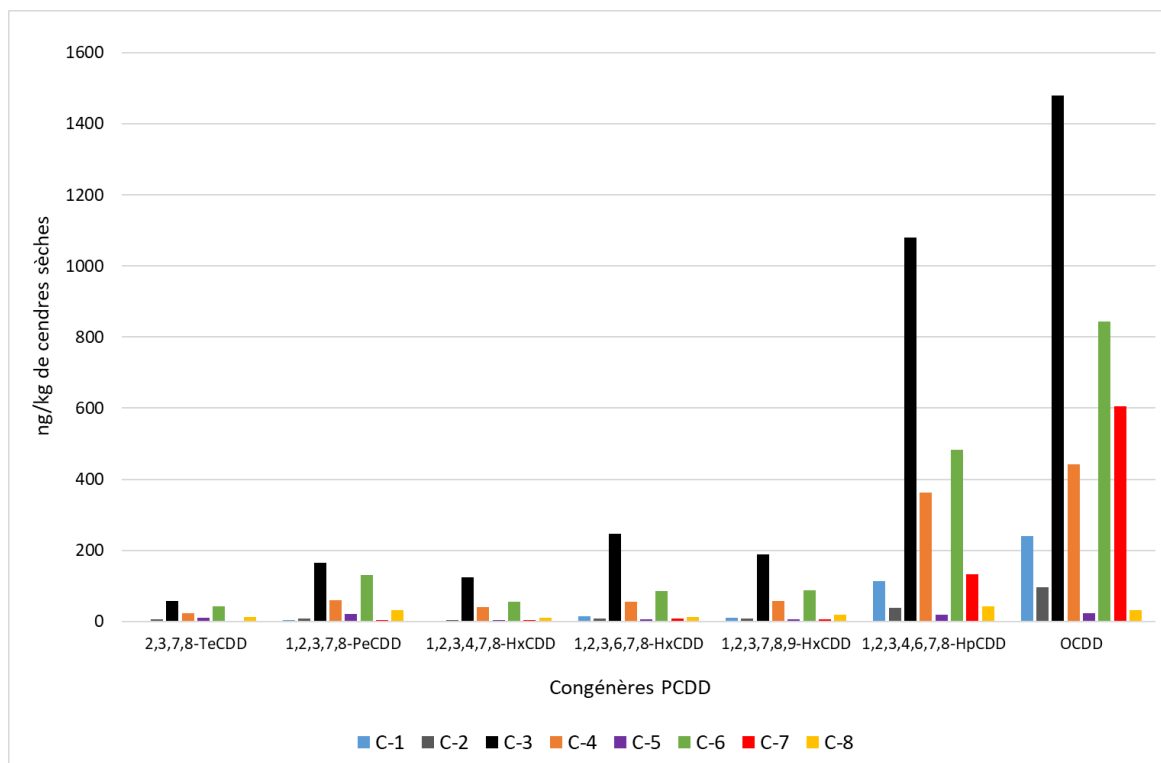


Figure A-9 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du bac à cendres (zone de prélèvement 2) après chaque essai

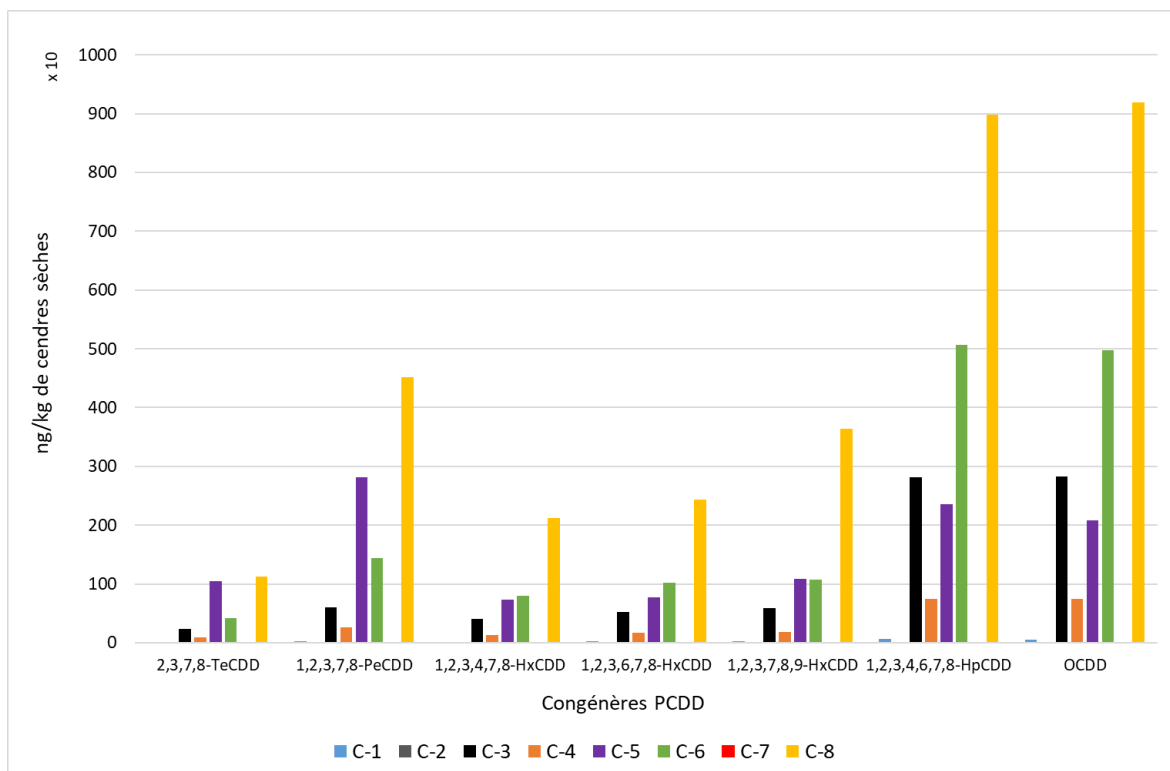


Figure A-10 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) après chaque essai

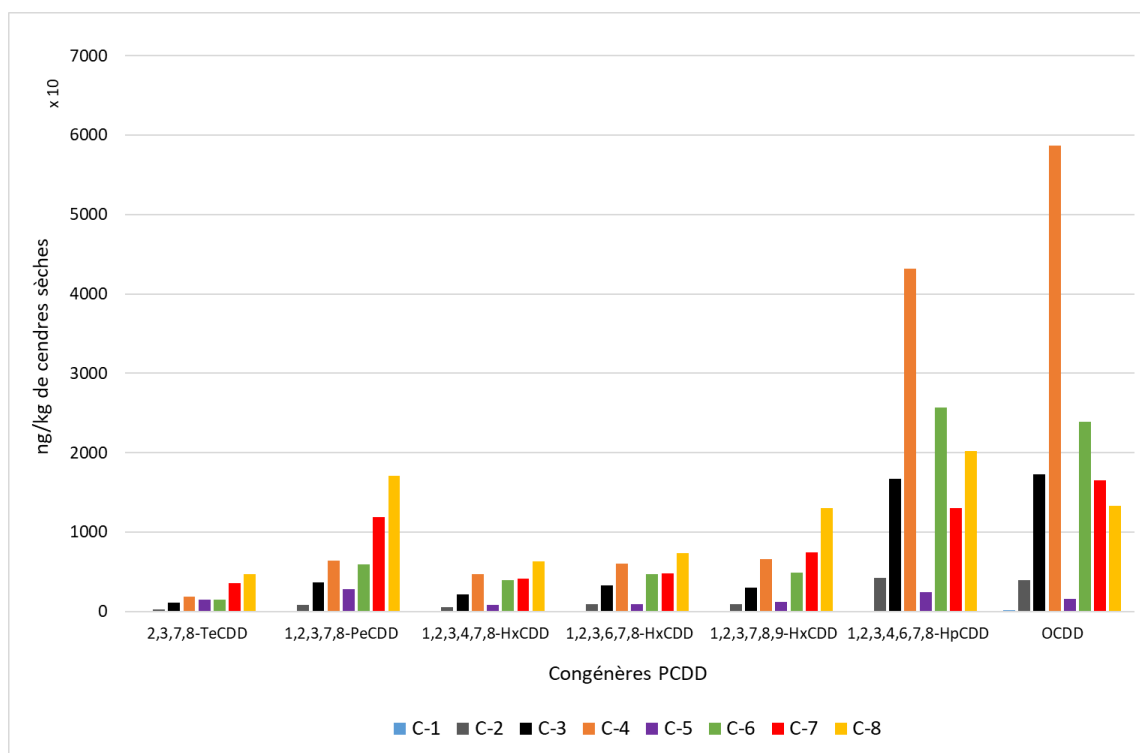


Figure A-11 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir de la voute et dessous de l'échangeur (zone de prélèvement 4) après chaque essai

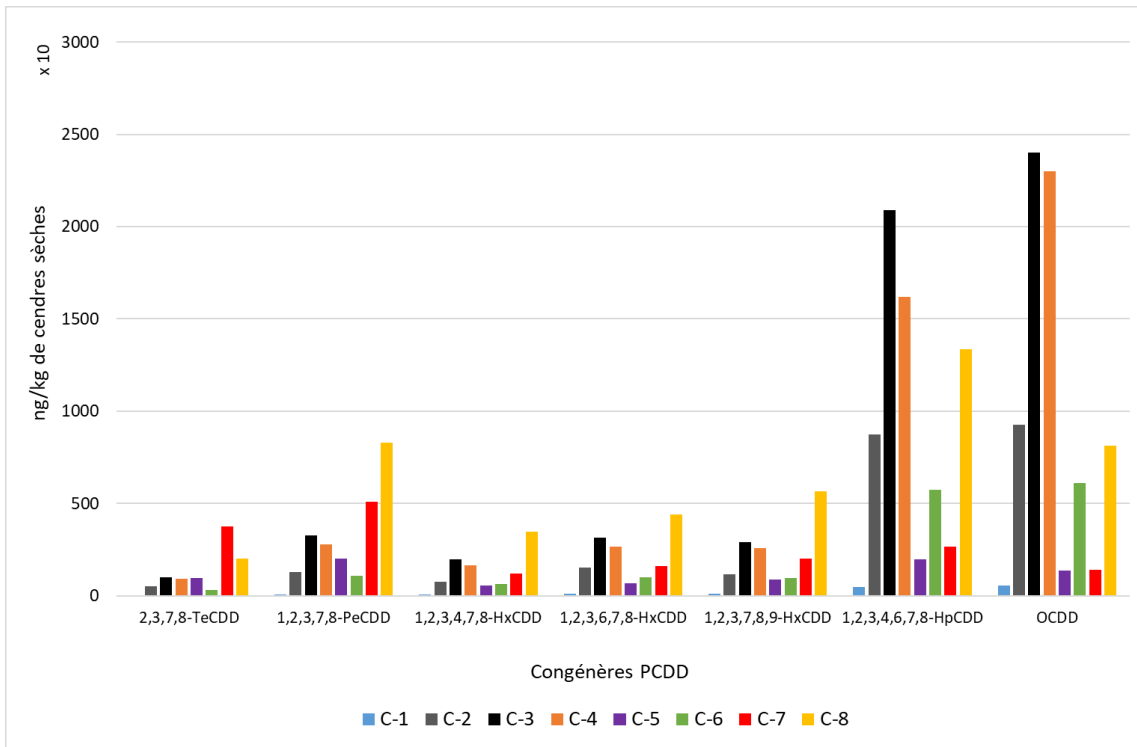


Figure A-12 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du milieu échangeur (zone de prélèvement 5) après chaque essai

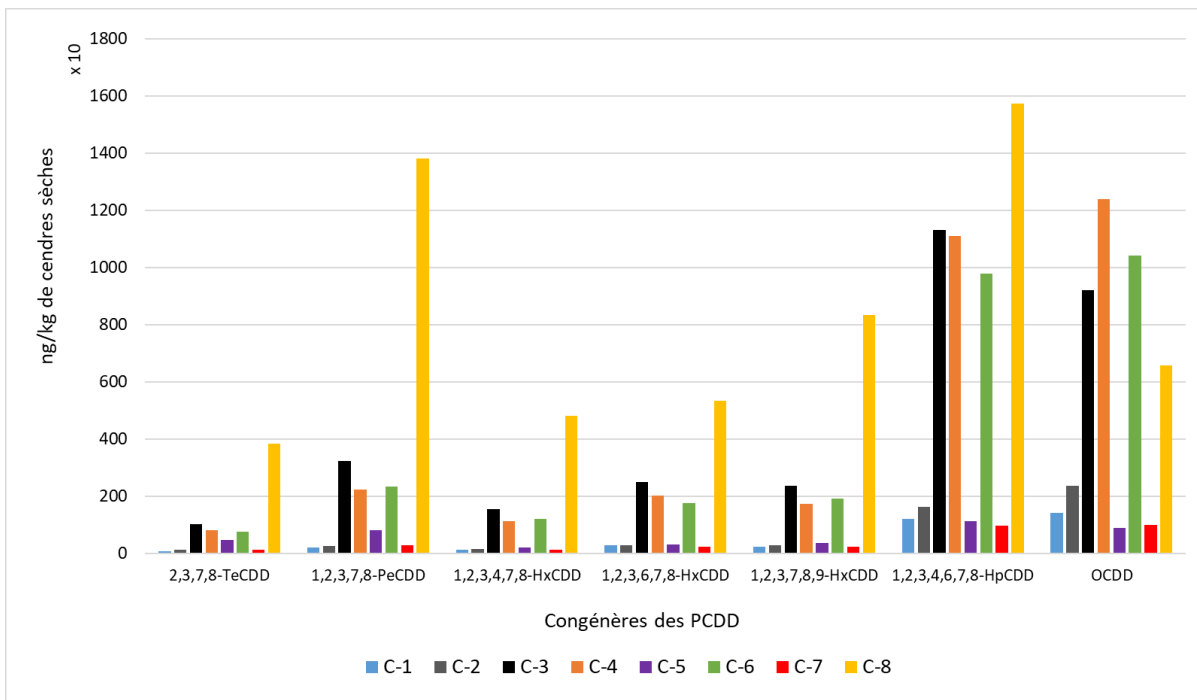


Figure A-13 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) après chaque essai

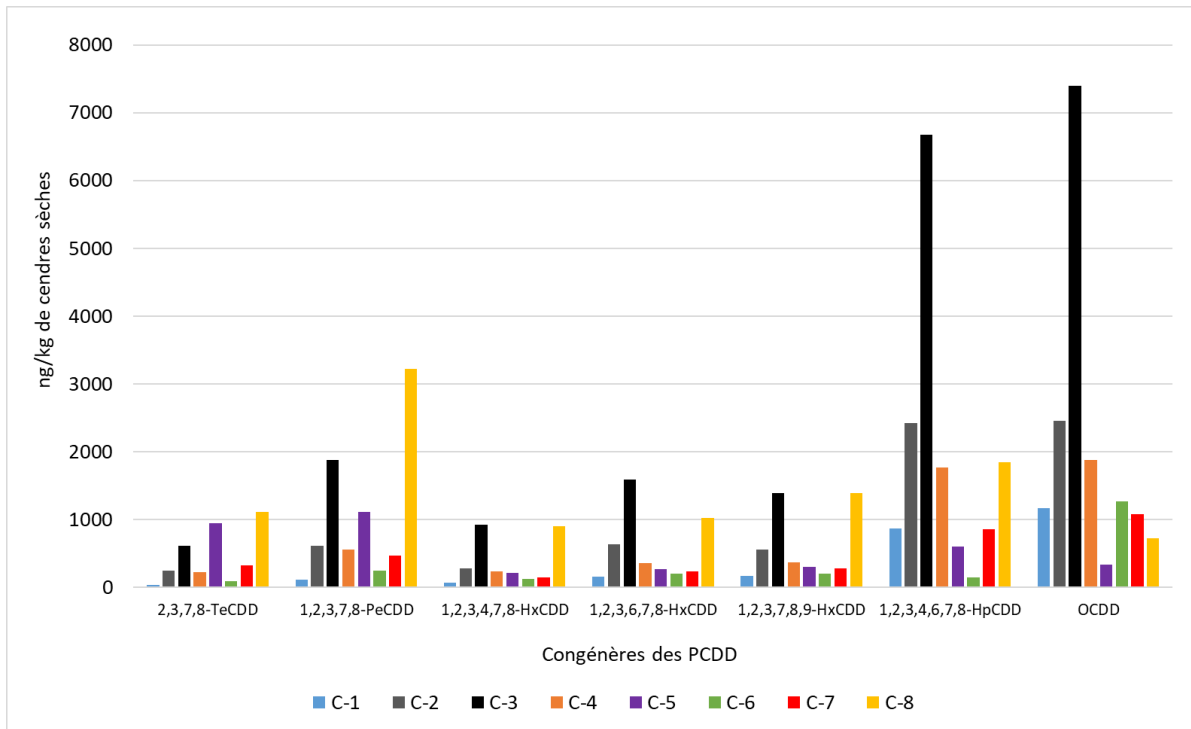


Figure A-14 : Répartitions des congénères des PCDD dans les différentes cendres collectées à partir du filtre à manches (zone de prélèvement 7) après chaque essai

Les répartitions des congénères des PCDF dans les cendres

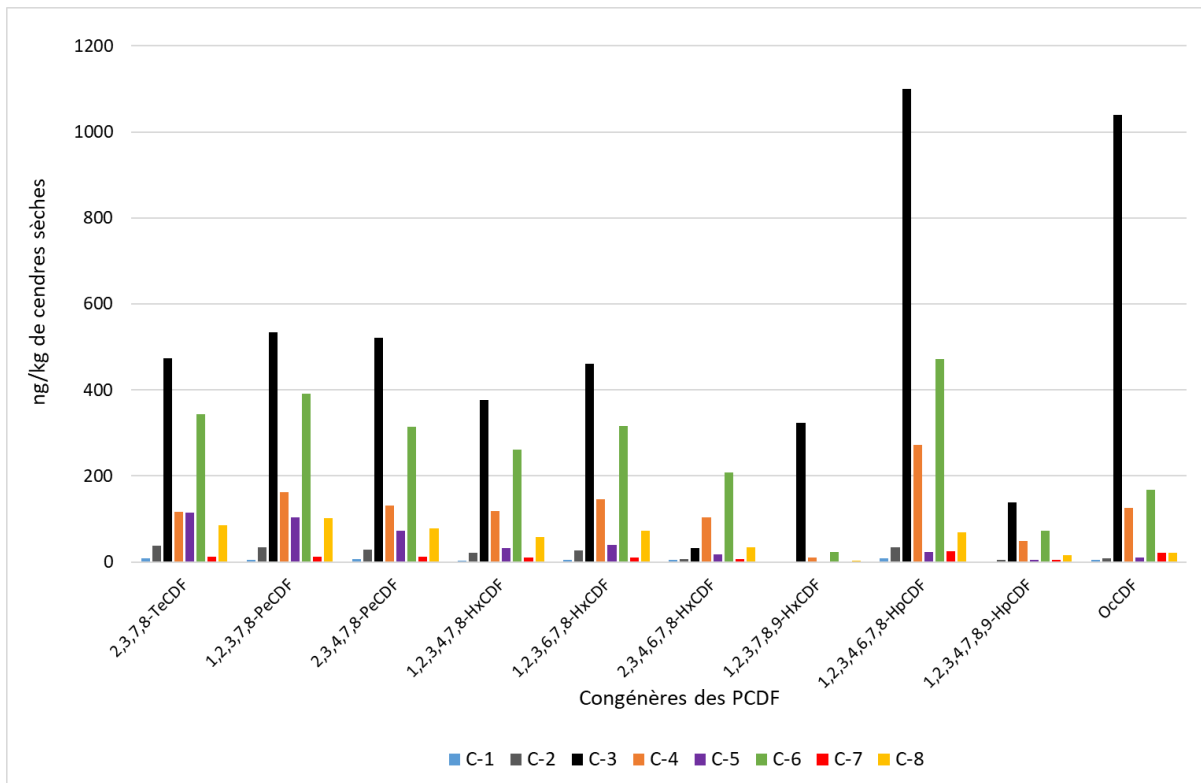


Figure A-15 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du bac à cendres (zone de prélèvement 2) après chaque essai

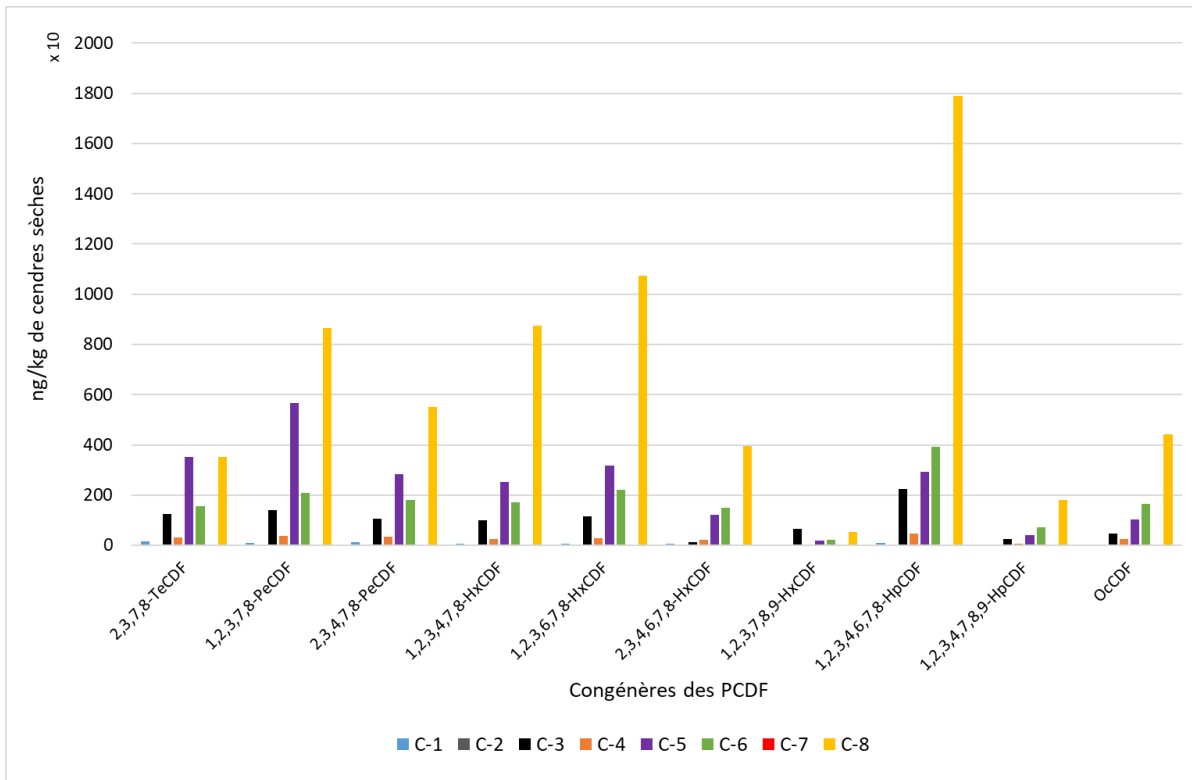


Figure A-16 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir de la chambre de combustion (zone de prélèvement 3) après chaque essai

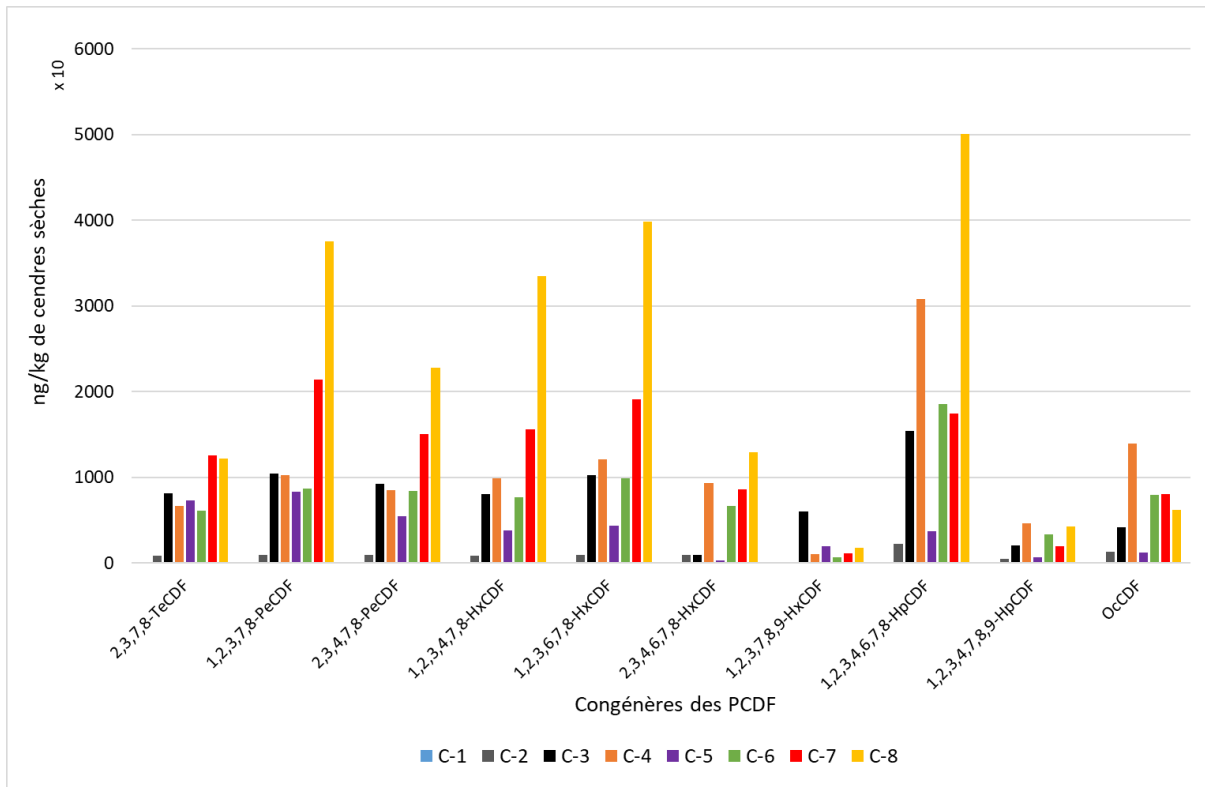


Figure A-17 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir de la voute et dessous de l'échangeur (zone de prélèvement 4) après chaque essai

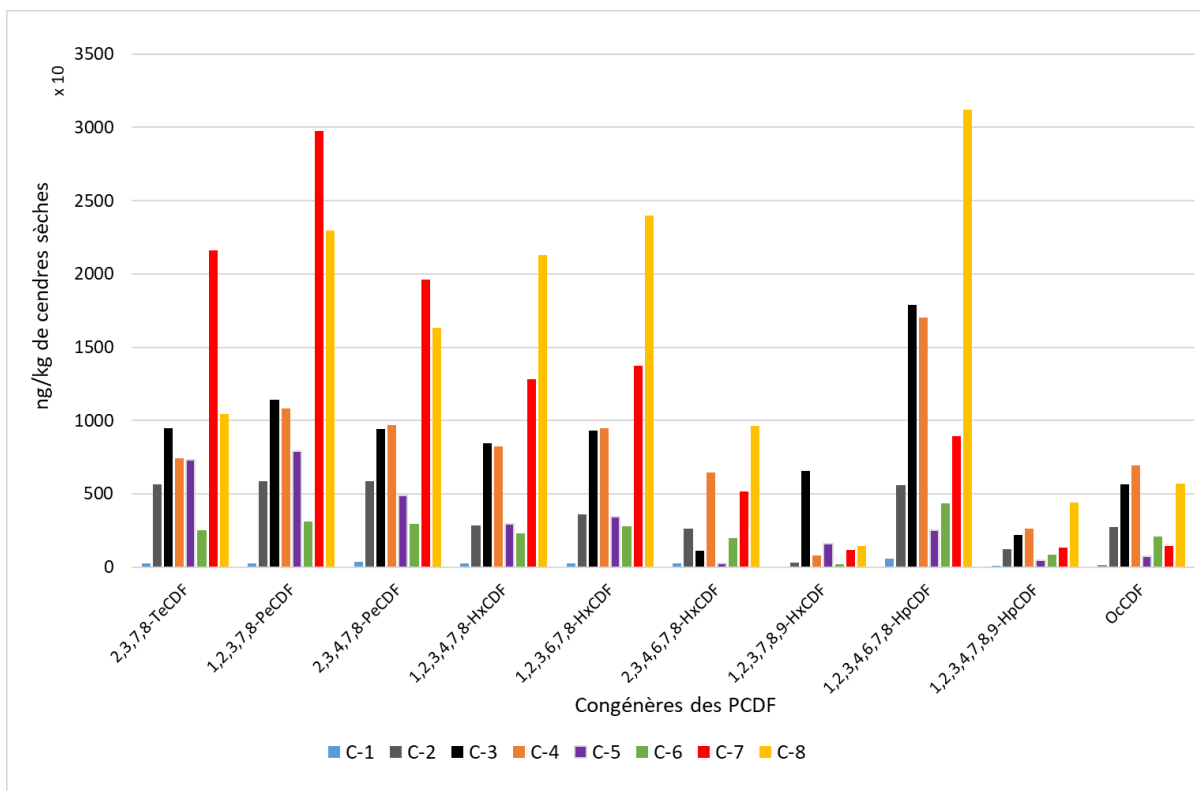


Figure A-18 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du milieu échangeur (zone de prélèvement 5) après chaque essai

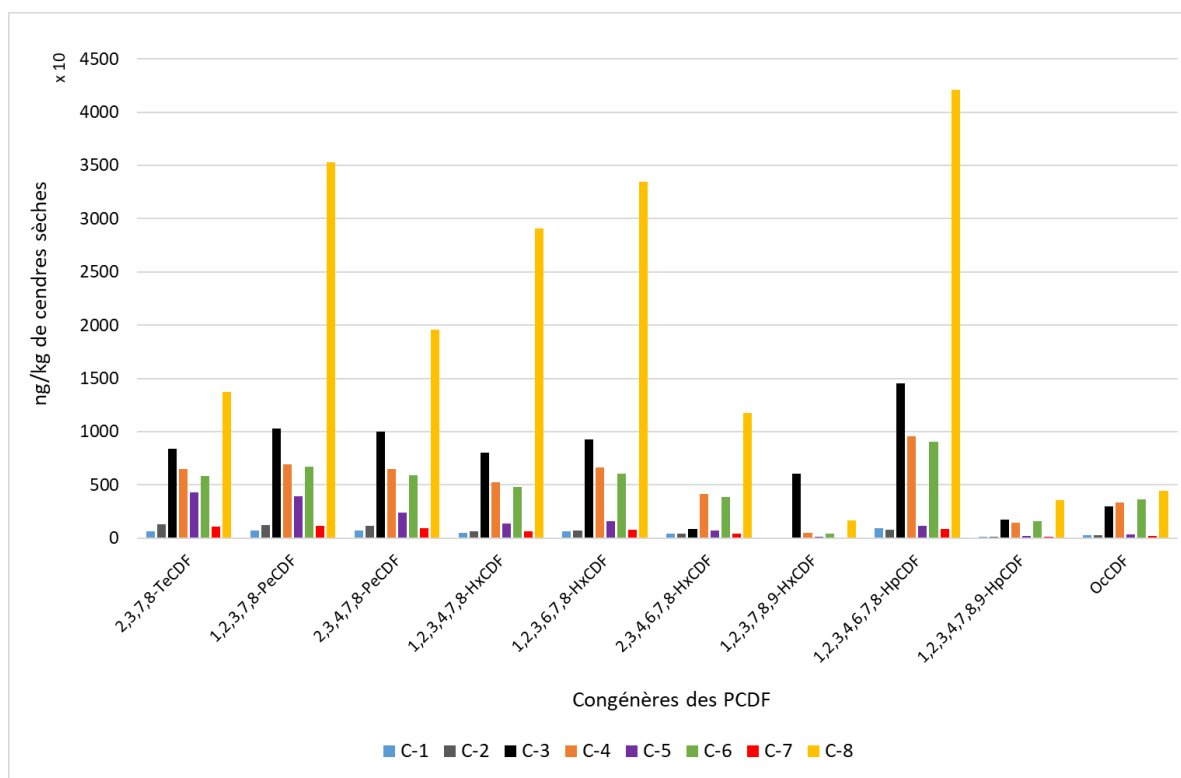


Figure A-19 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du cyclone (zone de prélèvement 6) après chaque essai

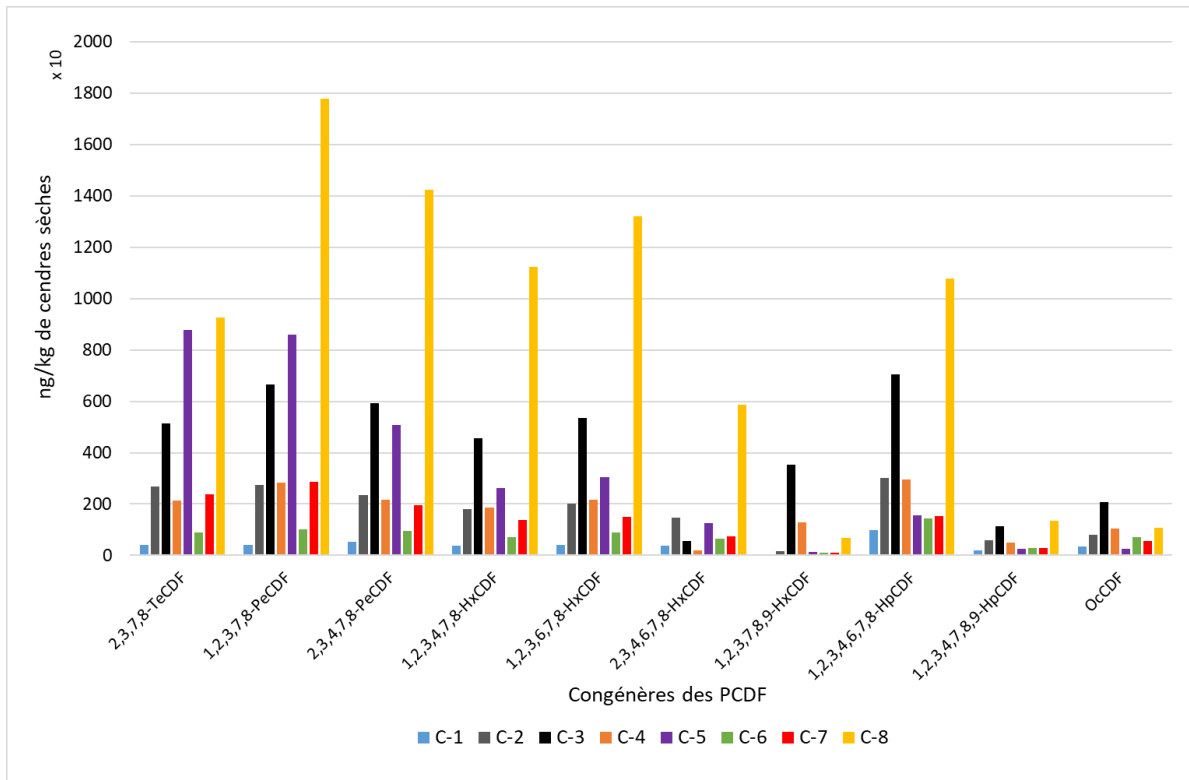


Figure A-20 : Répartitions des congénères des PCDF dans les différentes cendres collectées à partir du filtres à manches (zone de prélèvement 7) après chaque essai

Tableau A-2 : Les mesures de particules (TSP) en mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ dans les prélèvements de fumées lors de l'essai avec le combustible C-7

Combustible	C-7
Prélèvement	
1 ^{er} prélèvement	5
2 ^{ème} prélèvement	10
3 ^{ème} prélèvement	3
4 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	252
5 ^{ème} prélèvement (Sans FAM)	150

Tableau A-3 : Les mesures de particules (TSP) en mg/Nm³ corrigé à 10% d'O₂ dans les prélèvements de fumées lors de l'essai avec le combustible C-8

Combustible	C-8
Prélèvement	
1 ^{er} prélèvement	1
2 ^{ème} prélèvement	3
3 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	343
4 ^{ème} prélèvement	1

Tableau A-4 : Les rapports dioxines dans les fumées / particules (TSP) dans les fumées

Combustible	C-7
Prélèvement	
1 ^{er} prélèvement	0,24
2 ^{ème} prélèvement	0,08
3 ^{ème} prélèvement	0,14
4 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	0,01
5 ^{ème} prélèvement(sans FAM)	0,01

Tableau A-5 : Les rapports dioxines dans les fumées / particules (TSP) dans les fumées

Combustible	C-8
Prélèvement	
1 ^{er} prélèvement	1,59
2 ^{ème} prélèvement	0,32
3 ^{ème} prélèvement (sans FAM)	0,02
4 ^{ème} prélèvement	0,48

Annexe IV

Les points de prélèvements des cendres :

- 1 : cendres collectées au niveau du foyer
- 2 : cendres collectées au niveau de la sous-chambre de combustion
- 3 : cendres collectées au niveau de la chambre de combustion
- 4 : cendres collectées au niveau de l'avant échangeur
- 5 : cendres collectées au niveau du milieu de l'échangeur
- 6 : cendres collectées au niveau du cyclone
- 7 : cendres collectées au niveau du filtre à manches

Tableau A-6 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-1 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zone de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-1	C ¹	0,04	0,08	0,08	0,02	0,02	0,16	0,02
	N ¹	0,002	0,003	0,004	0,0002	0,0003	0,002	0,001
	S ²	7,05	9,32	5,95	3,28	6,79	33,37	51,53
	Cl ²	0,3	4	1	1	2	27	62
	Cu ²	0,3	1	1	0,05	0,07	0,4	0,3
	Zn ²	1	1	0,	3	4	5	39
	Mn ²	26	28	68	5	6	30	1
	Na ²	8	14	14	1	1	6	9
	K ²	114	246	396	17	33	139	213
Fe ²	18	38	83	6	5	114	9	

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-7 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-2 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-2	C ¹	0,51	0,46	0,12	0,07	0,06	0,02	0,02
	N ¹	0,03	0,01	0,03	0,002	0,003	0,001	0,001
	S ²	86,86	10,90	31,02	22,50	15,80	4,04	8,62
	Cl ²	16	6	6	15	32	6	34
	Cu ²	23	1	8	1	0,4	0,1	0,2
	Zn ²	1	1	0,2	2	13	4	42
	Mn ²	54	8	39	5	2	1	1
	Na ²	87	25	87	8	3	2	5
	K ²	422	87	400	53	30	18	40
	Fe ²	281	51	427	21	102	11	9

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-8 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-3 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-3	C ¹	0,21	0,22	0,07	0,13	0,10	0,06	0,11
	N ¹	0,010	0,006	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001
	S ²	43,09	27,21	54,71	15,02	5,31	7,32	2,81
	Cl ²	21	32	18	31	48	18	42
	Cu ²	11	4	2	1	1	0,3	1
	Zn ²	3	3	4	17	20	20	56
	Mn ²	113	89	78	13	5	5	2
	Na ²							
	K ²							
Fe ²								

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-9 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-4 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-4	C ¹	0,51	0,02	0,01	0,06	0,11	0,03	0,02
	N ¹	0,04	0,002	0,0003	0,003	0,008	0,0009	0,0006
	S ²	512,39	11,63	6,13	10,74	8,91	2,01	5,35
	Cl ²	147	5	1	57	88	12	48
	Cu ²	27	16	1	0,5	1	0,1	0,2
	Zn ²	7	4	4	38	46	32	149
	Mn ²	64	7	2	3	3	1	0,5
	Na ²							
	K ²							
Fe								

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-10 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-5 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-5	C ¹	0,28	0,05	0,03	0,05	0,13	0,01	0,51
	N ¹	0,02	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
	S ²	194	18	20	15	11	1	16
	Cl ²	61	20	15	58	139	4	782
	Cu ²	125	117	1	1	1	0,1	2
	Zn ²	8	10	13	34	57	38	133
	Mn ²	69	9	7	7	6	422	4
	Na ²	1157	343	28	59	88	4	456
	K ²	732	167	179	177	223	11	929
Fe ²	2088	346	150	95	152	9	476	

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-11 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-6 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
C-6	C ¹	0,04	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08
	N ¹	0,003	0,004	0,0004	0,001	0,001	0,0003	0,004
	S ²	43	24	6	3	3	1	30
	Cl ²	20	11	10	14	16	7	303
	Cu ²	7	10	0,4	0,2	0,3	0,1	12
	Zn ²	13	10	16	29	47	33	1 749
	Mn ²	12	10	2	1	1	0	7
	Na ²							
	K ²							
Fe								

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-12 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-7 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
combustible C-7	C ¹	0,01	0,10	0,13	0,06	0,08	0,47	1,04
	N ¹	0,0005	0,006	0,03	0,002	0,002	0,02	0,021
	S ²	13	25	171	16	2	76	313
	Cl ²	13	30	30	44	77	285	2 483
	Cu ²	0,4	30	331	0,5	0,3	2	6
	Zn ²	17	13	5	18	107	28	126
	Mn ²	2	94	54	14	1	24	8
	Na ²	8	73	565	13	21	58	437
	K ²	23	67	294	59	39	411	1 882
Fe	8	95	463	26	7	315	103	

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

Tableau A-13 : Résultats des analyses élémentaires sur les cendres de l'essai avec le combustible C-8 (teneur massiques reportées à la masse du combustible sec brûlé)

Combustible	Analyse élémentaire	Zones de collecte des cendres						
		1	2	3	4	5	6	7
combustible C-8	C ¹	0,864	0,092	0,009	0,020	0,098	0,023	0,739
	N ¹	0,0375	0,0103	0,0006	0,0003	0,0006	0,0002	0,004
	S ²	339	57	16	14	12	4	17
	Cl ²	264	51	16	25	81	15	858
	Cu ²	342	88	1	1	1	0,3	5
	Zn ²	20	20	35	63	85	61	170
	Mn ²	69	21	1	1	1	1	2
	Na ²	796	122	14	11	25	6	239
	K ²	410	67	12	15	22	8	212
Fe	1,12	0,32	0,01	0,01	0,02	0,01	0,06	

¹ en g/kg de combustible sec brûlé

² en mg/kg de combustible sec brûlé

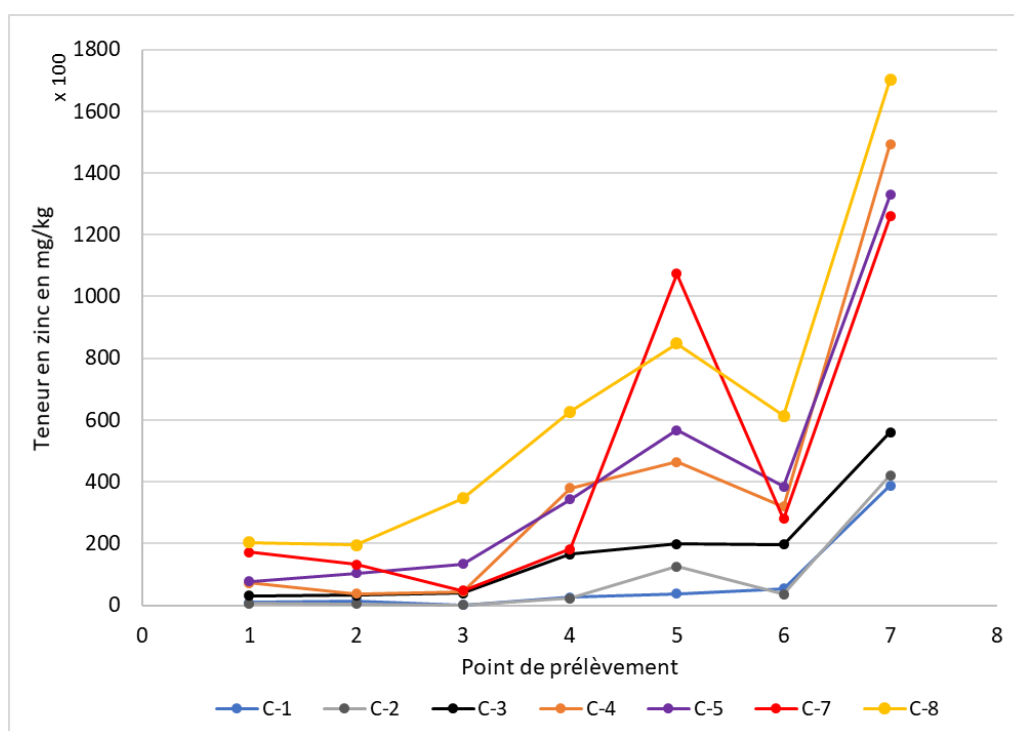


Figure A-21 : Teneurs en zinc dans les cendres de chaque point de prélèvements issues des différents essais

Tableau A-14 : Écarts types des mesures du carbone résiduel dans les cendres traitées en macro-TG

Température (°C)	Période de traitement en macro-TG			
	15	30	60	120
200	0,10	0,44	0,11	0,30
250	0,00	0,12	0,05	0,14
300	0,14	0,92	0,22	0,34
350	0,20	0,45	0,40	0,37
400	0,17	0,50	0,27	0,19
450	0,04	0,82	0,10	0,20
500	0,18	0,65	0,27	0,21

Tableau A-15 : Limites de quantification des congénères de PCDD et PCDF analysés dans les cendres par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)

	Limite de quantification ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de cendres sèches)
PCDD	
2,3,7,8-TeCDD	0,001
1,2,3,7,8-PeCDD	0,001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,005
OCDD	0,01
PCDF	
2,3,7,8-TeCDF	0,001
1,2,3,7,8-PeCDF	0,001
2,3,4,7,8-PeCDF	0,001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,001
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,003
OCDF	0,001

Distributions en volume

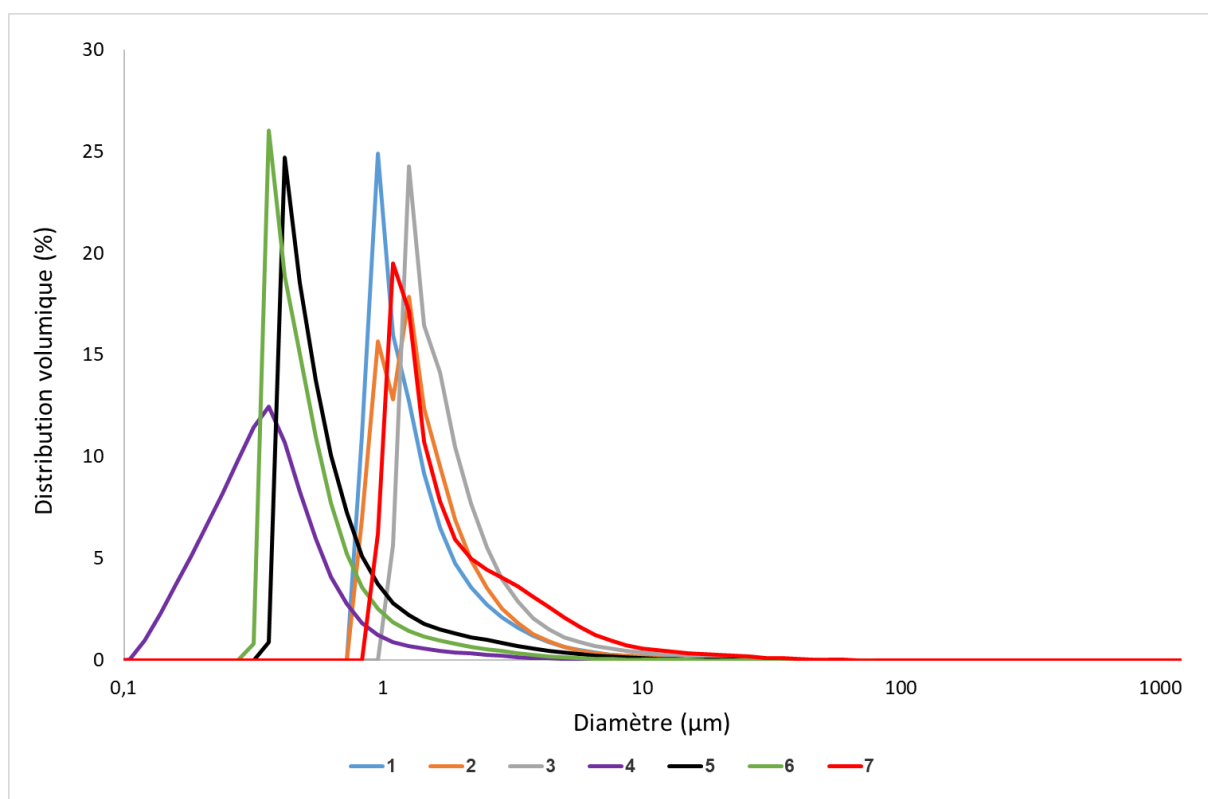


Figure A-22 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-3 en fonction du diamètre en μm

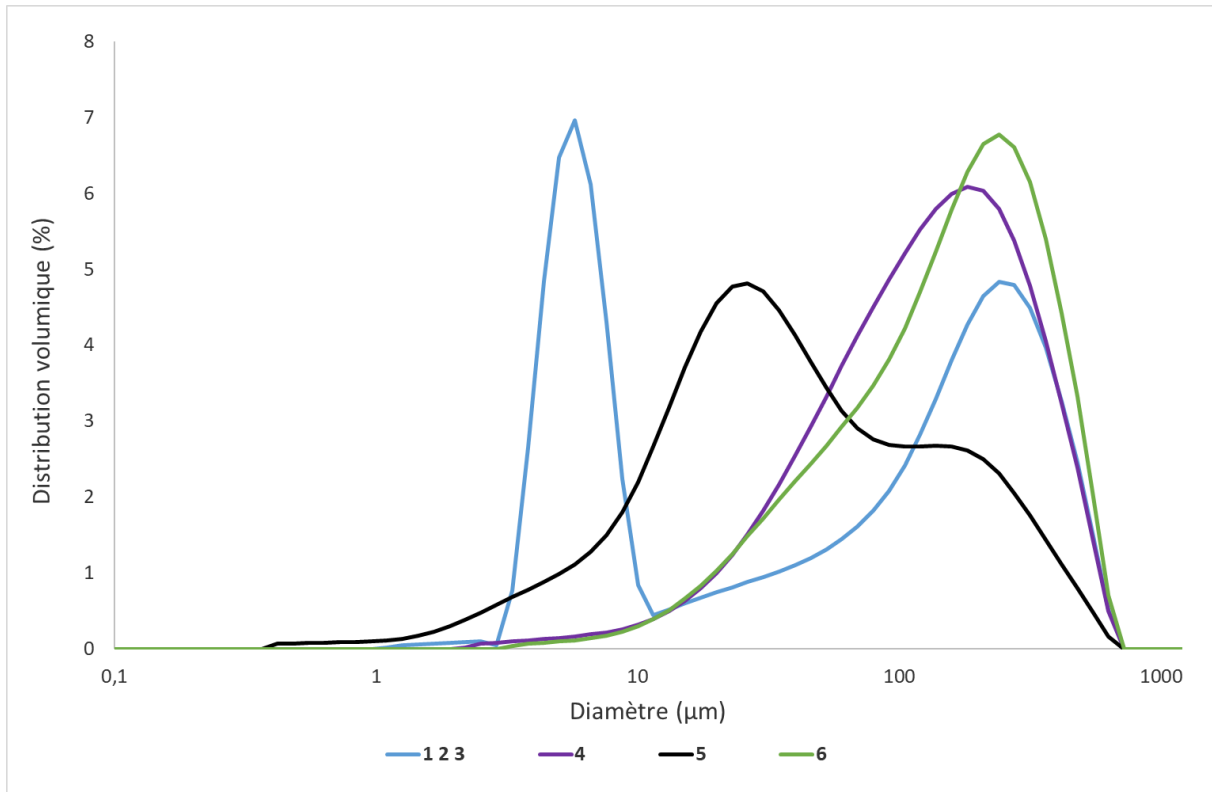


Figure A-23 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-4 en fonction du diamètre en μm

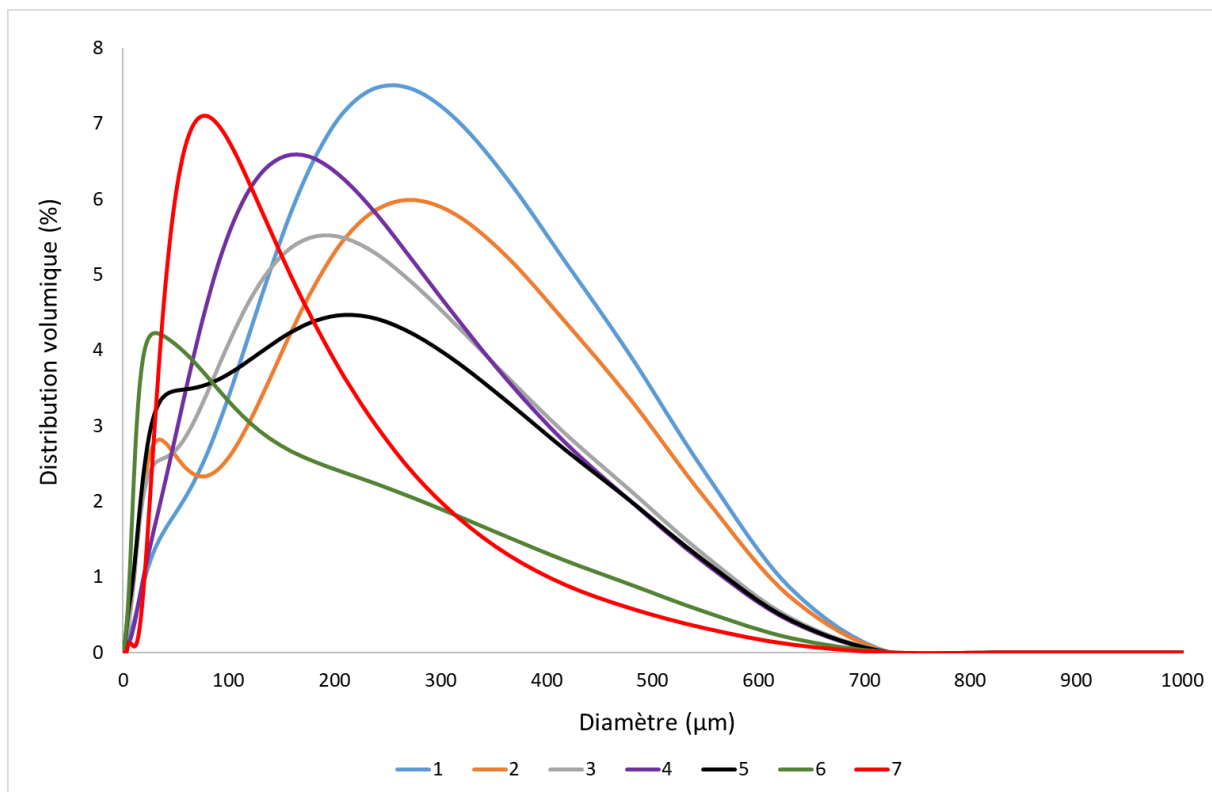


Figure A-24 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-5 en fonction du diamètre en μm

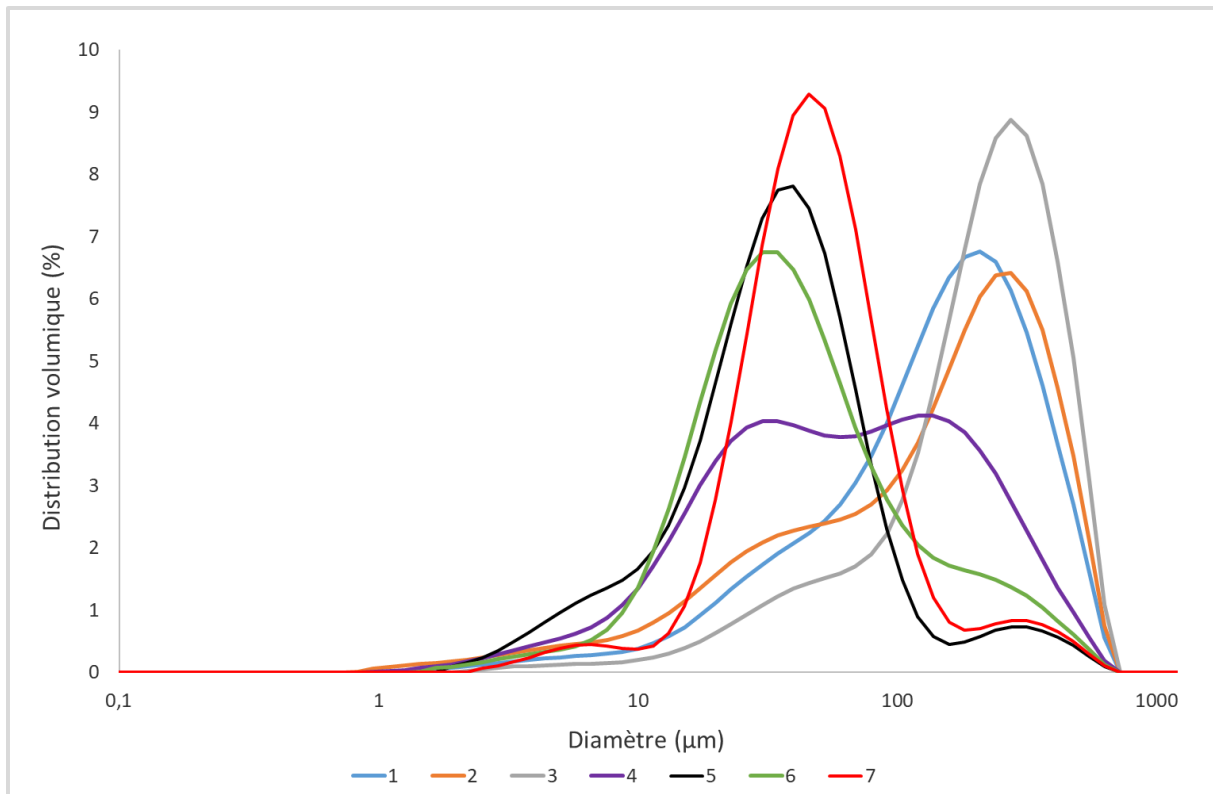


Figure A-25 : Distribution volumique des cendres issues de l'essai avec le combustible C-7 en fonction du diamètre en µm

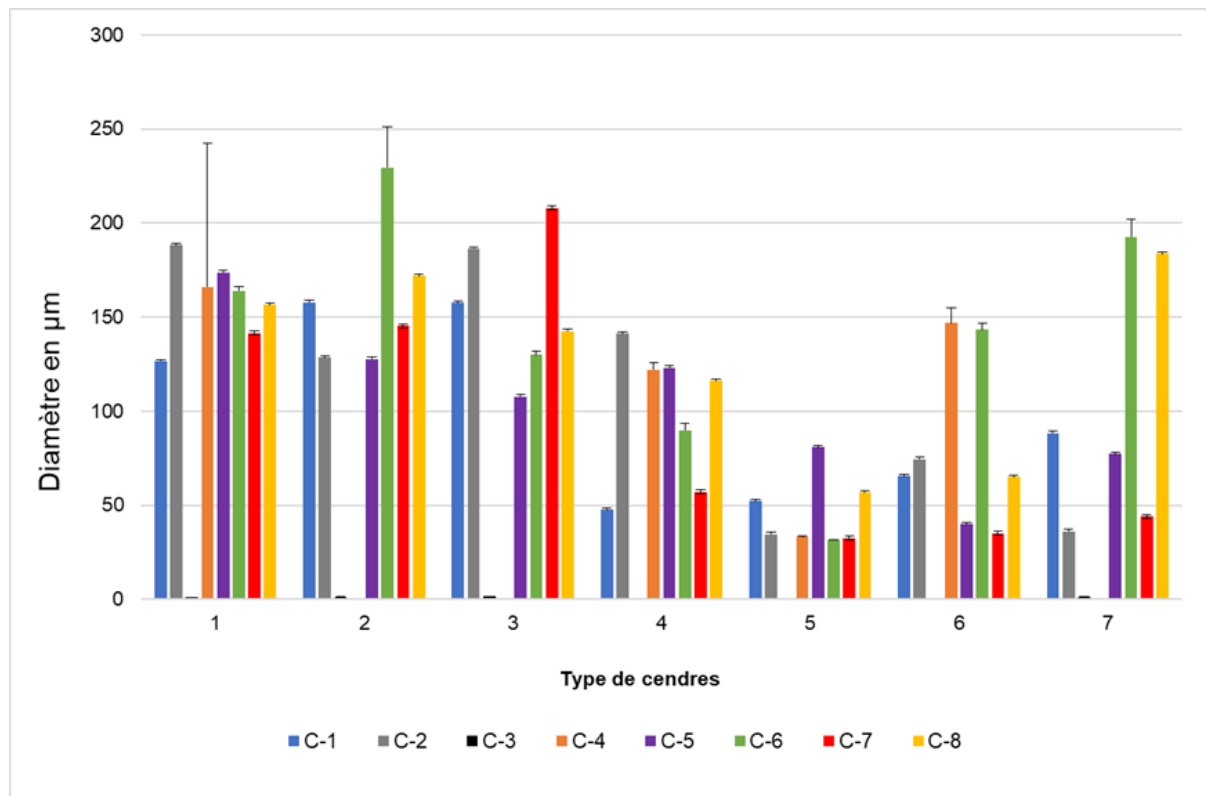


Figure A-26 : Diamètre caractéristique D0.5 correspondant à 50% du volume des particules des cendres (µm)

Annexe V

Valorisation de ce travail :

Conférences

Tableau A-16 : Participations aux conférences

Participation	Type	Nom	Ville	Date
Journée des doctorants de l'ADEME	C-AFF	<i>Etude et compréhension de la formation et de la destruction de dioxines lors de la combustion de déchets bois en chaudières automatiques</i>	Angers	Du 11/03/2019 Au 13/03/2019
Journée scientifique de l'école doctorale Simppe	C-AFF	<i>Study of the deposition of PCDD/F during the combustion of several biomasses in a moving grate boiler</i>	Nancy	27/05/2021
WasteEng	C-ACTI	<i>Study of the deposition of PCDD/F during the combustion of several biomasses in a moving grate boiler</i>	Conférence Virtuelle	Du 31/05/2021 au 04/06/2021
Icome	C-ACTI	<i>Comparison of the ashes deposition in a biomass moving grate boiler for wood chips and sewage sludge</i>	Conférence Virtuelle	Du 09/06/2021 au 11/06/2021

Publications

Tableau A-17 : Publications scientifiques

Nom de la publication	Type	Journal
Study of the memory effect of PCDD/F during the combustion of several biomasses	ACL	Environmental Science and Pollution Research
Comparison of the ashes deposition in a biomass moving grate boiler for wood	ACL	Fluid Dynamics & Materials Processing

Résumé

Dans le cadre de la transition énergétique, la production d'énergie à partir de biomasse est vouée à augmenter, principalement en ce qui concerne les installations de type chaufferies industrielles ou collectives, pour des applications chaleur ou cogénération. Pour limiter les éventuels conflits d'usages, l'utilisation de bois en fin de vie tend à se développer rapidement pour l'application énergétique. Ces types de combustibles peuvent présenter des caractéristiques radicalement différentes de celles des plaquettes forestières encore majoritairement utilisées ; il s'agira de bois collectés dans les déchetteries, de sous-produits industriels, de déchets de l'ameublement ou de démolition par exemple. Ces nouveaux types de combustibles, peuvent contenir des polluants favorisant des nouveaux types d'émissions, notamment celles des dioxines. Les dioxines sont une famille de molécules organochlorées, hétérocycliques et ayant deux atomes d'oxygène dans un cycle aromatique. Cette famille regroupe les PCDD (Poly-Chloro-Dibenzo-Dioxines) et les PCDF (Poly-Chloro-Dibenzo-Furanes). Des tests préliminaires sur chaudière pilote ont montré clairement que les émissions peuvent durer dans le temps, même lorsque du bois de première qualité est utilisé suite au passage de bois plus ou moins pollué. Dans le cas de ces émissions, les solutions mises en œuvre sont très souvent de types secondaires avec des dispositifs de traitements mis en place dans les fumées. Or, ces techniques pèsent sur la viabilité économique de la filière. Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse consiste à adapter les connaissances existantes sur les mécanismes de formation, destruction, dépôts, relargage, etc. des dioxines pour proposer des pistes de solutions primaires de réduction des émissions applicables à notre secteur.

Des essais de combustion à l'échelle de la chaudière pilote de LERMAB (installation de 200 kW à grilles mobiles représentative du parc français) ont montré que les dioxines émises dans les fumées et celles mesurées dans les cendres sont liées principalement à la nature du combustible utilisé notamment sa teneur en chlore. Les résultats de ces essais ont permis de confirmer que la combustion des déchets de bois peut ne pas engendrer de problématique d'émissions de dioxines si ces combustibles ne dépassent pas une teneur limite en chlore dès lors connue. Pour mieux comprendre le phénomène d'effet mémoire qui a été détecté, nous avons choisi de collecter les dépôts de cendres dans les différentes parties de l'installation et de les analyser. Les résultats obtenus ont montré que globalement, les dépôts contiennent des particules de plus en plus chargées en dioxines lorsque l'on avance de l'entrée de la chaudière vers la sortie et les systèmes de dépoussiérage. Ce sont les cendres collectées dans l'échangeur de chaleur au niveau du cyclone et celles du filtre à manches qui sont les plus riches en dioxines. Des dispositifs de laboratoire (macro-TG et réacteur à lit traversé) ont ensuite été utilisés pour mieux comprendre les phénomènes de formation/destruction et relargage des dioxines au contact des cendres. Ces expériences ont mis en évidence la coexistence de plusieurs phénomènes au contact des dépôts, que ce soit de la formation de dioxines via la synthèse De Novo, de la déchloration de certaines molécules et de la dévolatilisation de dioxines notamment. En fonction des conditions opératoires, certains phénomènes sont plus ou moins présents, ce qui conduit à des phases de rechargement en dioxines et de relargage. Ce sont à priori ces phénomènes qui constituent l'effet mémoire avec l'émission de dioxines même longtemps après avoir utilisé un bois pollué, les précurseurs de la formation des dioxines et certaines dioxines elles-mêmes étant stockées dans les dépôts.

