

# **PARTICULES FINES PM<sub>2.5</sub> ET ULTRAFINES PM<sub>0.1</sub> À L'ÉMISSION DES CHAUDIÈRES COLLECTIVES ET INDUSTRIELLES**

## **FINE PM<sub>2.5</sub> AND ULTRAFINE PM<sub>0.1</sub> PARTICLE EMISSIONS FROM SHARED AND INDUSTRIAL BOILERS**

### **Rapport**

10 août 2014

## REMERCIEMENTS

Patrick BLANC (Leroux et Lotz Technologies),  
Gwénaelle TROUVE (Laboratoire Gestion des Risques et Environnement-Université de Haute  
Alsace),  
Xavier CHAUCHERIE (Véolia),  
Sébastien CAILLAT (Armines)

## CITATION DE CE RAPPORT

ADEME, Leroux et Lotz Technologies, Veolia Environnement, ARMINES, École des Mines de Douai et  
Université de Haute Alsace. 2014. **Particules fines PM2.5 et ultrafines PM0.1 à l'émission des  
chaudières collectives et industrielles**. 276 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne <https://librairie.ademe.fr/>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses  
ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue  
une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions  
strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les  
analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à  
laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L  
122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie

Convention ADEME N°1101C0067

Coordination technique : Florence PROHARAM, Service Bioressources (SBIO) – Direction  
Production et Énergie Durable (DPED) – ADEME Angers

Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par : Leroux et Lotz Technologies, Veolia Environnement  
Recherche et Innovation, ARMINES - École des Mines de Douai et Université de Haute Alsace - Laboratoire  
Gestion des Risques et Environnement

## Sommaire

Contexte et objectifs .....	19
I. Développement et validation d'une ligne de prélèvement et de mesure des particules fines (PM <sub>2,5</sub> et PM <sub>1</sub> ) et nanoparticules (PM <sub>0,1</sub> ) à haute température.....	21
I.1. Formation des particules dans le foyer des chaudières à bois à grille mobile .....	21
I.2. Techniques de prélèvement, conditionnement et mesure dynamique des aérosols PM <sub>2,5</sub> et PM <sub>0,1</sub> .....	21
I.3. Mise au point et évaluation des performances des lignes de prélèvements et de mesures des particules fines et ultrafines .....	22
II. Pilote industriel : Validation, test et prélèvements.....	24
III. Pilote de laboratoire : développement, validation, tests et prélèvements .....	26
III.1. Mise en place et validation du pilote de laboratoire .....	26
III.2. Étude paramétrique sur pilote de laboratoire avec le combustible de référence .....	26
III.3. Étude sur pilote de laboratoire avec combustible réel.....	27
IV. Émissions de particules sur sites industriels .....	29
IV.1. Chaudière à grille mobile .....	29
IV.2. Chaudière « spreader-stoker » .....	30
IV.3. Bilan des essais sur sites industriels .....	30
V. Analyses physico-chimiques.....	32
V.1. Échelle laboratoire .....	32
V.1.1. Campagne de mesure avec le combustible de référence .....	32
V.1.2. Campagne de mesure avec le combustible industriel.....	34
V.2. Pilote industriel .....	37
V.3. Sites industriels.....	40
VI. Recommandations/Solutions préconisant les paramètres de réduction des PM <sub>2,5</sub> et ultrafines .....	43
Conclusions et perspectives.....	44
ANNEXES.....	48
A.1. Ligne de prélèvement et de mesure haute température .....	49
A.1.1. Étude bibliographique de la formation d'aérosols émis lors de la dégradation par combustion de la biomasse .....	49
A.1.2. Formation des particules dans les chaudières à grille mobile.....	50
A.1.3. État de l'art sur les techniques de prélèvement, conditionnement et mesure des aérosols ...	52
A.1.4. Techniques de mesures des PM <sub>2,5</sub> et PM <sub>0,1</sub> retenues .....	68
A.1.5. Évaluation des performances des lignes de prélèvements et de mesures des particules fines et ultrafines .....	71
A.2. Tests sur pilote industriel .....	86
A.2.1. Plan d'essais.....	86
A.2.2. Nature de l'écoulement et des transferts dans la chaudière .....	89
A.2.3. Résultats sur l'ensemble d'essais.....	91
A.2.4. Analyse dynamique des émissions de particules en foyer .....	95
A.3. Tests sur pilote de laboratoire .....	100
A.3.1. Caractéristiques techniques du pilote de laboratoire .....	100

A.3.2.	Préparation du combustible .....	105
A.3.3.	Étude préliminaire de combustion .....	114
A.3.4.	Résultats des mesures de particules lors des essais sur pilote de laboratoire avec le combustible de référence .....	114
A.3.5.	Résultats des mesures de particules lors des essais sur pilote de laboratoire avec le combustible réel .....	123
A.4.	Essais sur sites industriels.....	128
A.4.1.	Matériels et méthodes .....	128
A.4.2.	Campagne de mesure sur la chaudière n°1 .....	128
A.4.3.	Campagne de mesure sur la chaudière n°2 .....	136
A.5.	Analyses physico-chimiques.....	145
A.5.1.	Matériels et méthodes .....	145
A.5.2.	Analyse des échantillons prélevés sur pilote de laboratoire avec combustible de référence .....	154
A.5.3.	Analyse des échantillons prélevés sur pilote de laboratoire avec combustible industriel .....	193
A.5.4.	Analyses physico-chimiques des prélèvements sur pilote industriel.....	214
A.5.5.	Analyses physico-chimiques des prélèvements sur sites industriels .....	246
	Bibliographie .....	274

## Liste des Tableaux

Tableau 1 - Essais réalisés sur le pilote de laboratoire avec le combustible de référence.....	27
Tableau 2 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions et métaux totaux dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais réalisés et pour les deux fractions granulométriques les plus fines (PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> ) .....	33
Tableau 3 - Concentrations massiques en particules typiquement rencontrées en amont et en aval des systèmes de dépoussiérage d'une installation de combustion de biomasse (données bibliographiques) .....	33
Tableau 4 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux, carbone et HAP totaux dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et dans les deux fractions granulométriques les plus fines (PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> ) pour les deux combustibles (référence et industriel) .....	35
Tableau 5 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux totaux et HAP totaux dans les particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion .....	38
Tableau 6 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux totaux et HAP totaux dans les particules fines collectées à la sortie de l'échangeur thermique .....	38
Tableau 7 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux, carbone et HAP totaux dans les PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour les deux sites industriels .....	40
Tableau 8 - Paramètres opératoires observés lors de la combustion de biomasse .....	52
Tableau 9 - Distribution des charges positives en fonction du diamètre particulaire .....	63
Tableau 10 - Récapitulatif des méthodes de mesure dynamique de la granulométrie des aérosols.....	68
Tableau 11 - Paramètres d'entrée pour la modélisation CFD des sondes de dilution à chambre biconique .	69
Tableau 12 - Distributions granulométriques en sortie de sonde obtenues par calcul CFD .....	70
Tableau 13 - Dimensions de la chaudière de VERI .....	72
Tableau 14 - Caractéristiques techniques de la chaudière de VERI.....	72
Tableau 15 - Réglages de la chaudière.....	75
Tableau 16 - Caractérisation physique du combustible .....	75
Tableau 17 - Caractéristiques de la biomasse utilisée lors de la 1 <sup>ère</sup> campagne d'essais.....	76
Tableau 18 - Caractéristiques des cendres obtenues lors de la 1 <sup>ère</sup> campagne d'essais.....	76
Tableau 19 - Résultats des mesures de TSP en sortie d'échangeur thermique.....	76
Tableau 20 - Résultats des mesures PM <sub>2.5</sub> massiques obtenus en sortie d'échangeur thermique.....	77
Tableau 21 - Résultats des mesures PM <sub>2.5</sub> en nombre à la sortie de l'échangeur thermique .....	79
Tableau 22 - Caractéristiques biomasse utilisée lors de la 3 <sup>ème</sup> campagne d'essais .....	81
Tableau 23 - Caractéristiques des cendres obtenues lors de la 3 <sup>ème</sup> campagne d'essais .....	81
Tableau 24 - Résultats des mesures de poussières totales réalisées par CERECO au-dessus du foyer de combustion .....	81
Tableau 25 - Résultats des mesures PM <sub>2.5</sub> massiques au-dessus du foyer de combustion derrière la sonde avec FPS-4000 revampé .....	82
Tableau 26 - Résultats des mesures PM <sub>2.5</sub> en nombre au-dessus du foyer de combustion derrière derrière la sonde avec FPS-4000 revampé .....	84
Tableau 27 - Nomenclature des essais réalisés .....	86
Tableau 28 - Détail et planning des essais paramétriques .....	87
Tableau 29 - Réglage chaudière pour les différents points de fonctionnement et caractéristiques du bois... ..	87
Tableau 30 - Propriétés du combustible utilisé pour la deuxième série d'essais dans le cadre de l'étude paramétrique sur pilote industriel .....	88
Tableau 31 - Analyse des cendres lors de la deuxième série d'essais dans le cadre de l'étude paramétrique sur pilote industriel.....	88
Tableau 32 - Estimation du nombre de Biot .....	90
Tableau 33 - Estimation du nombre de Peclet thermique .....	90
Tableau 34 - Estimation du nombre de Peclet massique.....	91
Tableau 35 - Résultats des mesures moyennes et écarts types des données recueillies pour les essais ....	91
Tableau 36 - Incertitudes estimées .....	91
Tableau 37 - Répartition granulométrique correspondant à la classe de plaquettes forestières P45 .....	105
Tableau 38 - Résultats de la caractérisation des P45 initiales par SOCCOR.....	107
Tableau 39 - Résultats de la caractérisation des P45 initiales par LGRE.....	107
Tableau 40 - Répartition massique des fractions granulométriques étudiées sur les P45 initiales .....	108
Tableau 41 - Nouvelle répartition massique des plaquettes forestières après redimensionnement .....	110
Tableau 42 - Résultats de la caractérisation des P45 redimensionnées par SOCCOR .....	113
Tableau 43 - Résultats de la caractérisation des P45 redimensionnées par LGRE .....	113
Tableau 44 - PCS et PCI des plaquettes forestières initiales et redimensionnées exprimés sur sec .....	114
Tableau 45 - Variation des émissions gazeuses en fonction de l'étagement des différents débits d'air .....	114

Tableau 46 - Conditions de combustion et paramètres pour calculs des facteurs d'émissions.....	114
Tableau 47 - Profil de température dans le réacteur dans les différentes conditions (montage n°1).....	115
Tableau 48 - Valeurs sur sec des émissions gazeuses moyennées (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	115
Tableau 49 - Concentration en mg/Nm3 calculé à partir de la prise en masse du TEOM.....	116
Tableau 50 - Diamètre aérodynamique et diamètre moyen sur les 12 plateaux de l'ELPI.....	116
Tableau 51 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	117
Tableau 52 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	117
Tableau 53 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	117
Tableau 54 - Concentration massique des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	118
Tableau 55 - Comparaison des profils de température obtenus avec les deux systèmes de mesure.....	119
Tableau 56 - Profils de température obtenus en mode grille pour deux humidités différentes (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	120
Tableau 57 - Valeurs sur sec des émissions gazeuses moyennées en mode grille (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	120
Tableau 58 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	121
Tableau 59 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	121
Tableau 60 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	121
Tableau 61 - Concentration massique des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	122
Tableau 62 - Analyses des combustibles de référence et industriel.....	124
Tableau 63 - Conditions de combustion avec combustible réel et paramètres pour calculs des facteurs d'émissions.....	124
Tableau 64 - Concentration de gaz en sortie du pilote de laboratoire - comparaison entre le combustible réel et combustible de référence.....	125
Tableau 65 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible réel)...	125
Tableau 66 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais combustible réel).....	125
Tableau 67 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible réel).....	126
Tableau 68 - Récapitulatif des principales caractéristiques du bois.....	131
Tableau 69 - Paramètres de fonctionnement de la chaudière 1.....	132
Tableau 70 - Caractéristiques des rejets mesurés.....	133
Tableau 71 - Prélèvements réalisés sur la chaudière 1.....	133
Tableau 72 - Mesures de particules sur la chaudière 1.....	133
Tableau 73 - Rapports PM0,1/PM2,5 déterminés pour la chaudière 1.....	136
Tableau 74 - Récapitulatif des principales caractéristiques du bois de la chaudière n°2.....	139
Tableau 75 - Paramètres de fonctionnement de la chaudière LLT sur la période d'essais.....	139
Tableau 76 - Caractéristiques des rejets de la chaudière LLT sur la période d'essais.....	140
Tableau 77 - Prélèvements réalisés sur la chaudière n°2.....	140
Tableau 78 - Mesures de particules sur la chaudière n°2.....	140
Tableau 79 - Rapports PM0,1/PM2,5 déterminés pour la chaudière n°2.....	144
Tableau 80 - Temps de rétention, limites de détection (LD) et de quantification (LQ) analytiques obtenus lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique.....	148
Tableau 81 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) analytiques obtenues lors de l'analyse des métaux par ICP-AES (à gauche) et ICP-MS (à droite).....	150
Tableau 82 - Essais sur pilote de laboratoire correspondants aux prélèvements de particules pour analyses physico-chimiques.....	154
Tableau 83 - Caractérisation des biocombustibles utilisés pour les essais de combustion sur pilote de laboratoire correspondant aux prélèvements de particules pour analyses physico-chimiques.....	155
Tableau 84 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans les deux biocombustibles utilisés (P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm »).....	155
Tableau 85 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g de combustible sec), déterminées par chromatographie ionique dans le combustible P45 « redimensionné » par fraction granulométrique.....	156

Tableau 86 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g/g}$ sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans le combustible P45 « broyé 4 mm » par fraction granulométrique .....	157
Tableau 87 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$ sec de combustible), déterminées par ICP-AES et ICP-MS dans les deux biocombustibles utilisés P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm » .....	159
Tableau 88 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les deux combustibles utilisés .....	159
Tableau 89 - Quantité de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en $\text{mg}/\text{Nm}^3$ de particules émises), au-dessus du foyer de combustion pour les deux répliqués des 5 essais réalisés .....	160
Tableau 90 - Caractéristiques des différents prélèvements réalisés (facteur de dilution, durée, débits, température et humidité en sortie de sonde) et Volumes prélevés calculés .....	161
Tableau 91 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais et pour chaque étage de collecte .....	164
Tableau 92 - Teneurs moyennes pour chaque espèce ionique ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ), pour chaque classe définie dans la CHA .....	166
Tableau 93 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 1 .....	167
Tableau 94 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 2 .....	168
Tableau 95 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 3 .....	168
Tableau 96 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 4 .....	169
Tableau 97 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ et $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 5 .....	169
Tableau 98 - Concentrations massiques en HAP (en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), obtenues pour les deux échantillons dans les trois fractions granulométriques pour l'ensemble des essais .....	173
Tableau 99 - Teneurs élémentaires massiques (%), déterminées par fluorescence X, dans les cendres de cyclones primaire (CP) et secondaire (CS) pour chaque essai de combustion .....	176
Tableau 100 - Teneurs moyennes en C, O, Mg, Si, P, S, K et Ca (% massique), pour chaque classe définie dans la CHA .....	176
Tableau 101 - Teneurs moyennes en ions ( $\text{mg}/\text{g}$ de cendres), pour chaque classe définie dans la CHA ...	183
Tableau 102 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\text{mg}/\text{g}$ de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais réalisés .....	184
Tableau 103 - Concentrations en métaux ( $\text{mg}/\text{g}$ de cendres), déterminées par ICP-AES, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais réalisés .....	188
Tableau 104 - Teneurs en K et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les cendres de cyclones .....	189
Tableau 105 - Teneurs moyennes en métaux ( $\text{mg}/\text{g}$ de cendres), pour chaque classe définie dans la CHA .....	190
Tableau 106 - Reproductibilité des teneurs (en $\mu\text{g}/\text{g}$ ) pour une extraction d'une prise d'essai de 20 mg de cendres collectées dans le cyclone primaire .....	192
Tableau 107 - Masses ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) de HAP de cendres collectées au niveau des cyclones primaire et secondaire pour huit extractions successives d'une même prise d'environ 20 mg .....	192
Tableau 108 - Analyses élémentaire et immédiate des biocombustibles utilisés pour les essais de combustion sur réacteur de laboratoire .....	193
Tableau 109 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g}/\text{g}$ sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans les deux biocombustibles utilisés .....	194
Tableau 110 - Concentrations en espèces ioniques hydrosolubles dans le combustible de référence et le combustible industriel (valeurs sur sec) .....	194
Tableau 111 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g}/\text{g}$ sec de combustible), déterminées par ICP-AES et ICP-MS dans les deux biocombustibles utilisés (référence et industriel) .....	195

Tableau 112 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les deux combustibles utilisés.....	195
Tableau 113 - Masse de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en mg/Nm <sup>3</sup> ) au-dessus du foyer de combustion pour les deux biocombustibles (référence et industriel) ...	197
Tableau 114 - Caractéristiques des différents prélèvements réalisés (facteur de dilution, durée, débits, température et humidité en sortie de sonde) et Volumes prélevés calculés.....	197
Tableau 115 - Température moyenne au point de prélèvements selon les combustibles, lors des essais en mode grille avec combustible industriel.....	199
Tableau 116 - Température moyenne au point de prélèvements, lors des essais en mode busette avec le combustible de référence broyé à 4 mm .....	199
Tableau 117 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/Nm <sup>3</sup> ), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer pour les biocombustibles de référence et industriel .....	200
Tableau 118 - Concentrations en métaux déterminées par ICP-AES (en rouge) et ICP-MS (en bleu) des particules collectées sur le pilote de laboratoire par impaction, pour le combustible industriel (mode « grille ») .....	204
Tableau 119 - Teneurs en EC et OC des PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> prélevées au-dessus du foyer pour le combustible industriel .....	207
Tableau 120 - Concentrations massiques en HAP (en µg/Nm <sup>3</sup> ), obtenues pour le combustible industriel dans les trois fractions granulométriques.....	208
Tableau 121 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/g de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les essais réalisés sur grille avec le biocombustible industriel .....	211
Tableau 122 - Concentrations en métaux (mg/g de cendres), déterminées par ICP-AES, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les essais sur grille réalisés avec le biocombustible industriel .....	212
Tableau 123 - Teneurs en K, Ca, Na et Mg mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES pour les deux combustibles .....	213
Tableau 124 - Nomenclature des essais correspondant aux échantillons prélevés sur pilote industriel pour caractérisation physico-chimique .....	214
Tableau 125 - Caractérisation (analyses réalisées par SOCOR) des deux biocombustibles.....	215
Tableau 126 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique.....	216
Tableau 127 - Concentrations en métaux (µg/g de combustible sec), déterminées par ICP-AES et ICP-MS .....	217
Tableau 128 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées par chromatographie ionique (CI) et par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément.....	217
Tableau 129 - Quantité de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en mg/Nm <sup>3</sup> ), au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique du pilote industriel ...	219
Tableau 130 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/Nm <sup>3</sup> ), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour chaque étage de collecte .....	223
Tableau 131 - Teneurs en K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et Cl <sup>-</sup> (en mg/Nm <sup>3</sup> ) par classe définie dans la CHA.....	225
Tableau 132 - Concentrations en métaux déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur .....	226
Tableau 133 - Teneurs en métaux (en µg/Nm <sup>3</sup> ) par classe définie dans la CHA.....	231
Tableau 134 - Concentrations en HAP (en µg/Nm <sup>3</sup> ) au-dessus du foyer, déterminées par HPLC/Fluorimétrie .....	233
Tableau 135 - Concentrations en HAP (en ng/Nm <sup>3</sup> ) en sortie de l'échangeur, déterminées par HPLC/Fluorimétrie .....	233
Tableau 136 - Teneurs élémentaires massiques (%), déterminées par fluorescence X, dans les cendres sous grille et sous multicyclone .....	240
Tableau 137 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/g de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	243
Tableau 138 - Concentrations en métaux (mg/g de cendres), déterminées par ICP-AES, contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	244
Tableau 139 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les cendres.....	245

Tableau 140 - Prélèvements de particules pour analyses, réalisées sur la chaudière n°1.....	247
Tableau 141 - Caractérisation du biocombustible alimentant la chaudière n°1 .....	248
Tableau 142 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g/g}$ de combustible sec) déterminées par chromatographie ionique dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1 .....	248
Tableau 143 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$ sec de combustible) déterminées par ICP-AES dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1 .....	249
Tableau 144 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble de chaque élément dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1 .....	249
Tableau 145 - Masses de particules, collectées sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % massique et en $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ), au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°1 .....	250
Tableau 146 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, pour chaque étage de collecte, sur la chaudière n°1 .....	252
Tableau 147 - : Concentrations en métaux, déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour chaque étage de collecte sur la chaudière n°1 .....	253
Tableau 148 - Teneurs moyennes en EC, OC et TC des $\text{PM}_{2.5}$ , $\text{PM}_{0.1-1}$ et $\text{PM}_{0.1}$ prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1.....	257
Tableau 149 - Concentrations en HAP au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1, déterminées par HPLC/Fluorimétrie .....	258
Tableau 150 - Prélèvements de particules pour analyses, réalisées sur la chaudière n°2.....	259
Tableau 151 - Caractérisation du biocombustible alimentant la chaudière n°2 .....	260
Tableau 152 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g/g}$ de combustible sec) déterminées par chromatographie ionique dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2.....	260
Tableau 153 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$ de combustible sec) déterminées par ICP-AES dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2.....	261
Tableau 154 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et proportion hydrosoluble de chaque élément dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2 .....	261
Tableau 155 - Masses de particules, collectées sur chaque étage de l'impacteur en cascade, au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2 .....	262
Tableau 156 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2.....	264
Tableau 157 - Concentrations en métaux, déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2.....	265
Tableau 158 - Teneurs moyennes en EC, OC et TC des $\text{PM}_{2.5}$ , $\text{PM}_{0.1-1}$ et $\text{PM}_{0.1}$ prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2.....	269
Tableau 159 - Concentrations en HAP au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2, déterminées par HPLC/Fluorimétrie .....	270

## Liste des Figures

Figure 1 - Composition chimique des PM <sub>2.5</sub> , au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur(s), pour les deux chaudières biomasse industrielles.....	41
Figure 2 - Spéciation chimique (en pourcentage massique) des PM <sub>2.5</sub> collectées .....	42
Figure 3 - Exemple d'agrégat de suie observé à l'aide d'un microscope (TEM) Van-Hulle [19] .....	49
Figure 4 - Voies de formation d'aérosols lors de la combustion du bois [20].....	50
Figure 5 - Distribution du diamètre aérodynamique des particules à différentes hauteurs au-dessus du lit de combustible sur un lit fixe muni d'une injection étagée de l'air selon Wiinikka <i>et al.</i> [20] .....	51
Figure 6 - Schéma de principe d'un impacteur réel.....	53
Figure 7 - Schéma de principe d'un impacteur virtuel.....	54
Figure 8 - Schéma de principe d'un cyclone .....	55
Figure 9 - Cyclones PM <sub>10</sub> (à gauche) et PM <sub>2.5</sub> (à droite) de marque DEKATI .....	55
Figure 10 - Schéma de principe du FEDD.....	56
Figure 11 - Schéma de principe de la sonde de dilution développée par Strand <i>et al.</i> [27].....	57
Figure 12 - Schéma de principe d'un diluteur éjecteur.....	57
Figure 13 - Échantillonneur de particules fines PM <sub>2.5</sub> FPS-4000 avec la sonde de prélèvement associée..	58
Figure 14 - Schéma de principe du FPS-4000 .....	58
Figure 15 - Schéma de principe du diluteur avec chambre biconique .....	59
Figure 16 - Diluteur avec chambre biconique.....	59
Figure 17 - Schéma de principe du diluteur avec 2 chambres biconiques.....	59
Figure 18 - Schéma de principe du diluteur à disque rotatif.....	60
Figure 19 - Vues de la microbalance TEOM et du boîtier TEOM 1105.....	60
Figure 20 - Impacteurs basse pression à détection électrique ELPI (à gauche) et ELPI+ (à droite) .....	61
Figure 21 - Principe de la sélection inertielle de l'ELPI .....	62
Figure 22 - Principe de fonctionnement du chargeur à effet couronne .....	62
Figure 23 - Analyseur de mobilité électrique à balayage SMPS .....	62
Figure 24 - Schéma de principe du classificateur électrostatique SMPS.....	64
Figure 25 - Schéma de principe du compteur de particules.....	64
Figure 26 - Schéma de principe du PCS .....	65
Figure 27 - Principe de la mesure de temps de vol et de lumière diffusée .....	66
Figure 28 - Schéma de principe de l'APS.....	66
Figure 29 - Schéma de principe du PPS .....	67
Figure 30 - Analyseur PPS .....	67
Figure 31 - Cartographies de température obtenues par calcul CFD .....	69
Figure 32 - Cartographies et vecteurs de vitesse obtenus par calcul CFD.....	70
Figure 33 - Sondes de dilution à simple chambre biconique.....	70
Figure 34 - Unité de régulation équipant les sondes de dilution à chambre biconique.....	71
Figure 35 - Schéma de l'installation .....	71
Figure 36 - Vue de la chaudière (gauche) et du silo de stockage de combustible (droite).....	72
Figure 37 - Intérieur du foyer (gauche) et conduites d'arrivée d'air (droite : A1 air primaire ; A2 air secondaire ; A3 air tertiaire) .....	73
Figure 38 - Schéma de la chaudière avec les différentes boucles de régulation.....	74
Figure 39 - Schéma de la chaudière pilote et positionnement des piquages haute température .....	74
Figure 40 - Trappe normalisée pour l'analyse de fumées en sortie d'échangeurs thermiques .....	75
Figure 41 - Moyennes des concentrations massiques PM <sub>2.5</sub> représentées en histogramme (sortie échangeur) .....	77
Figure 42 - Concentrations massiques (essai n°3) mesurées par le PPS et l'ELPI en sortie d'échangeur....	77
Figure 43 - Concentrations massiques en sortie d'échangeur pour les essais n° 1, 2 et 4 .....	78
Figure 44 - Concentrations numériques (essai n°3) mesurées par le PPS et l'ELPI en sortie d'échangeur ..	79
Figure 45 - Concentrations numériques en sortie d'échangeur pour les essais n° 1, 2 et 4.....	80
Figure 46 - Distributions granulométriques des quatre essais réalisés en Octobre 2012 en sortie d'échangeur thermique (obtenues derrière FPS avec l'ELPI).....	81
Figure 47 - Moyennes des concentrations massiques PM <sub>2.5</sub> représentées en histogramme .....	82
Figure 48 - Concentrations massiques (essai n°5) mesurées par le PPS et l'ELPI au-dessus du foyer de combustion .....	83
Figure 49 - Concentrations massiques au-dessus du foyer pour les essais n° 1, 2, 3 et 4 .....	83
Figure 50 - Concentrations numériques (essai n°5) mesurées par le PPS et l'ELPI au-dessus du foyer .....	84
Figure 51 - Concentrations numériques au-dessus du foyer pour les essais n° 1, 2, 3 et 4.....	84
Figure 52 - Distributions granulométriques des cinq essais réalisés au-dessus du foyer de combustion .....	85
Figure 53 - Distributions granulométriques des plaquettes forestière sèche et humide .....	88

Figure 54 - Valeurs des débits d'air primaire, d'air secondaire, de fumées et de la température foyer pour les différentes conditions d'essais.....	92
Figure 55 - Valeur du rendement et des émissions de NOx et de monoxyde de carbone normalisé pour les différents essais.....	92
Figure 56 - Niveau d'émission de poussières moyen avant et après échangeur.....	93
Figure 57 - Niveaux d'émission en particules et CO exprimé pour différents taux d'oxygène résiduel.....	94
Figure 58 - Représentation des distributions granulométriques normalisées recueillies pour chaque teneur en oxygène résiduel sur brut dans les fumées (7 %, 8 %, 9 %, 10 % et 11 %) en aval de l'échangeur.....	95
Figure 59 - Représentation des signaux de la mesure de particules avec le PPS en foyer et de l'oxygène mesuré dans les produits de combustion en sortie chaudière.....	96
Figure 60 - Transformée de Fourier rapide des différents signaux.....	96
Figure 61 - Caractéristique de la grille de la chaudière en fonction des paramètres de supervision.....	97
Figure 62 - Principe de fonctionnement de la grille et mécanisme d'avancement de la combustion sur grille.....	97
Figure 63 - Émissions de particules avant et après échangeur durant une phase d'arrêt de la chaudière....	98
Figure 64 - Valeur des débits d'air primaire et secondaire pendant la phase d'arrêt de la chaudière.....	98
Figure 65 - Vitesse de chute d'une particule de combustible en fonction de sa taille.....	100
Figure 66 – Schéma et vues du pilote de laboratoire.....	101
Figure 67 - Schéma du réacteur.....	102
Figure 68 - Détails de l'élément chauffant (à gauche) et de la prise de température et pression (à droite) .	102
Figure 69 - Dispositifs utilisés pour reproduire la combustion sur grille et en lit fluidisé.....	102
Figure 70 - Vues du doseur volumétrique avant (à gauche) et après (à droite) modifications.....	103
Figure 71 - Système de dilution FPS 4000 (société DEKATI).....	104
Figure 72 - Accès pour prélèvement de particules fines et ultrafines.....	104
Figure 73 - Sonde de prélèvement iso-cinétique.....	104
Figure 74 - Représentation graphique de la répartition granulométrique des P45.....	108
Figure 75 - Apparence des 8 fractions granulométriques séparées.....	108
Figure 76 - Taux d'humidité des différentes fractions étudiées.....	109
Figure 77 - Taux de cendres à 550°C des différentes fractions étudiées.....	109
Figure 78 - Pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs des différentes fractions étudiées.....	109
Figure 79 - Représentation graphique des répartitions granulométriques des P45 initiales, réduites d'un facteur 7, et des P45 redimensionnées.....	110
Figure 80 - Apparence des 9 fractions granulométriques réalisées après broyage et tamisage des plaquettes forestières initiales pour redimensionnement.....	111
Figure 81 - Taux d'humidité des plaquettes forestières selon différents paramètres de broyage.....	112
Figure 82 - Taux de cendres à 550°C et 815°C des plaquettes forestières selon différents paramètres de broyage.....	112
Figure 83 - PCS et PCI des plaquettes forestières selon les paramètres de broyage.....	112
Figure 84 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	118
Figure 85 - Distribution en masse des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	119
Figure 86 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°1).....	122
Figure 87 - Distribution en masse des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2).....	123
Figure 88 - Combustibles de référence et industriel dans leurs états bruts et broyés.....	123
Figure 89 - Profil de température dans le réacteur pour les différentes conditions.....	124
Figure 90 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais combustible réel).....	126
Figure 91 - Schéma de l'assemblage d'une ligne métrologique.....	128
Figure 92 - Matériel installé sur la chaudière n°2.....	128
Figure 93 - Chaufferie biomasse n°1.....	129
Figure 94 - Illustration d'un foyer à contre-courant et de l'écran de contrôle de la chaudière 1.....	129
Figure 95 - Chaudière 1 : Identification des points de prélèvements.....	130
Figure 96 - Différents prélèvements de bois brûlé dans la chaudière 1.....	130
Figure 97 - Distribution granulométrique du combustible.....	131
Figure 98 - Données météorologiques locales et allure de la chaudière 1.....	131
Figure 99 - Instantané de la supervision de la chaudière 1 pour une allure de 68 %.....	132
Figure 100 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière 1.....	134
Figure 101 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1.....	134

Figure 102 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM <sub>2,5</sub> obtenues au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière 1 .....	135
Figure 103 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM <sub>2,5</sub> obtenues en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1 .....	135
Figure 104 - Répartition du nombre de PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>0,1</sub> obtenues au foyer de combustion pour la chaudière 1 .....	136
Figure 105 - Répartition du nombre de PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>0,1</sub> obtenues en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1 .....	136
Figure 106 - Schéma du parcours des fumés de la chaudière n°2 .....	137
Figure 107 - Identification des points de prélèvements sur la chaudière n°2 .....	138
Figure 108 - Distributions granulométriques du combustible utilisé durant les essais sur la chaudière n°2 .....	138
Figure 109 - Plaquettes forestières prélevés le premier et les troisièmes jours de la campagne de mesure sur la chaudière n°2 .....	138
Figure 110 - Données météorologiques locales et allure de la chaudière n°2 .....	139
Figure 111 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière n°2 .....	141
Figure 112 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI après le premier surchauffeur pour la chaudière 2 .....	141
Figure 113 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM <sub>2,5</sub> obtenues au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière n°2 .....	142
Figure 114 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM <sub>2,5</sub> obtenues après le premier surchauffeur pour la chaudière n°2 .....	142
Figure 115 - Répartition du nombre de PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>0,1</sub> obtenues au foyer de combustion pour la chaudière 2 .....	143
Figure 116 - Répartition du nombre de PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>0,1</sub> obtenues après le premier surchauffeur pour la chaudière n°2 .....	143
Figure 117 - Impacteur manuel à trois étages utilisé pour la collecte des particules sur filtres .....	145
Figure 118 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [39] .....	147
Figure 119 - Schéma explicatif de la détermination des limites de détection et de quantification des ions lors de l'analyse par chromatographie ionique .....	148
Figure 120 - Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié (Acid Rain Water AES-05), dosé par chromatographie ionique .....	149
Figure 121 - Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié (NIST1648 – Urban Particulate Matter), dosé par ICP-AES et ICP-MS .....	151
Figure 122 - Programme thermique utilisé avec le digesteur micro-ondes .....	151
Figure 123 - Structures des 16 HAP répertoriés comme polluants prioritaires par l'US-EPA .....	152
Figure 124 - Schéma de principe de la colonne d'un microscope électronique en transmission [43] .....	153
Figure 125 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules, réalisés pour chaque essai de combustion .....	154
Figure 126 - Répartitions granulométriques du combustible P45 « redimensionné » (à gauche) et « broyé 4 mm » (à droite), déterminées par tamisage à sec .....	155
Figure 127 - Concentrations en ions totaux hydrosolubles (µg/g de combustible sec) contenues dans chaque fraction granulométrique des combustibles P45 « redimensionné » (à gauche) et P45 « broyé 4 mm » (à droite) .....	158
Figure 128 - Composition en ions inorganiques hydrosolubles (% massique) pour chaque fraction granulométrique des combustibles P45 « redimensionné » (à gauche) et P45 « broyé 4 mm » (à droite) ..	158
Figure 129 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux (non ioniques) contenus dans le P45 « broyé 4 mm » (à gauche) et le P45 « redimensionné » (à droite) .....	160
Figure 130 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sur le réacteur de laboratoire pour les différents essais .....	163
Figure 131 - Concentrations massiques en PM <sub>2,5</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les deux réplicats des 5 essais réalisés .....	163
Figure 132 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenues dans les PM <sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion (rouge) ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules PM <sub>0,1</sub> (blanc) et PM <sub>0,1-1</sub> (noir) pour les deux réplicats des 5 essais .....	165
Figure 133 - Droites de corrélation et coefficients associés entre deux espèces ioniques (en mg/Nm <sup>3</sup> ), contenues dans les PM <sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais .....	165
Figure 134 - Composition en ions inorganiques hydrosolubles (% massique) contenue dans les PM <sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion du pilote de laboratoire avec combustible de référence .....	166
Figure 135 - Classement des échantillons collectés au sein du réacteur obtenu par CHA .....	166
Figure 136 - Comparaison des résultats obtenus pour l'analyse du potassium, du sodium et du calcium par les la chromatographie ionique et l'ICP-AES, dans les échantillons de particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion .....	170

Figure 137 - Concentrations massiques en métaux totaux, contenues dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les deux réplicats des 5 essais .....	170
Figure 138 - Composition chimique moyenne en métaux (%) pour les PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais réalisés .....	171
Figure 139 - Classement des échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion en fonction de leur composition en métaux, par classification hiérarchique ascendante .....	171
Figure 140 - Graphes de corrélation entre deux éléments, contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai, déterminés par l'analyse statistique à plusieurs variables .....	172
Figure 141 - Concentrations massiques (en µg/Nm <sup>3</sup> ) des HAP totaux pour les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion .....	173
Figure 142 - Concentrations en HAP sur les trois étages de collecte pour les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion .....	174
Figure 143 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres issues du cyclone primaire lors des 5 essais de combustion .....	175
Figure 144 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres issues du cyclone secondaire lors des 5 essais de combustion .....	175
Figure 145 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition élémentaire, par classification hiérarchique ascendante .....	176
Figure 146 - Droites de corrélation et coefficients de corrélation associés entre deux éléments Mg/K, P/K, P/Mg, K/S et P/S contenus dans les cendres issues des cyclones primaire et secondaire.....	177
Figure 147 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°1 .....	178
Figure 148 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°2.....	179
Figure 149 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°3.....	180
Figure 150 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°4.....	181
Figure 151 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°5.....	182
Figure 152 - Images MEB (détecteurs d'électrons secondaires) de particules de cendres volantes, typiquement observées pour les échantillons collectés dans le cyclone secondaire pour les essais réalisés en mode busette pour les trois combustibles (Essais 1, 2 et 3).....	185
Figure 153 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition en ions inorganiques hydrosolubles, par CHA .....	186
Figure 154 - Concentrations en mg/g de cendres en Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> contenues dans les cendres issues des cyclones primaire (à gauche) et secondaire (à droite) lors des 5 essais de combustion.....	186
Figure 155 - Droites de corrélation et coefficients de corrélation associés entre deux espèces ioniques, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire .....	187
Figure 156 - Composition massique (%) en métaux (non ioniques) contenus dans les échantillons de cendres de cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais de combustion .....	190
Figure 157 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition métaux, par classification hiérarchique ascendante.....	190
Figure 158 - Graphes de corrélation entre deux éléments, contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai, déterminés par l'analyse statistique à plusieurs variables .....	191
Figure 159 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules, réalisés pendant la campagne de mesures avec combustible industriel.....	193
Figure 160 - Distribution cumulée des métaux dans les combustibles en µg/g de combustible sec.....	196
Figure 161 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux (non ioniques) contenus dans le combustible de référence (à gauche) et le combustible industriel (à droite) .....	196
Figure 162 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sur le réacteur de laboratoire pour les biocombustibles de référence et industriel .....	197
Figure 163 - Concentrations massiques en PM <sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les deux combustibles.....	198
Figure 164 - : Profils de température moyens le long du réacteur tubulaire, relatifs au combustible industriel (écart-types calculés par rapport aux 3 réplicats) et au combustible de référence.....	198
Figure 165 - Distribution granulométrique massique des PM <sub>2.5</sub> collectées au sein du réacteur .....	199
Figure 166 - Concentration totale en PM <sub>2.5</sub> (à gauche) et concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (à droite) pour le combustible de référence sec (Essai 1) ou ré-humidifié (Essai 3) lors des essais en mode « busette » de la 1 <sup>ère</sup> campagne.....	199

Figure 167 - Comparaison des profils de températures le long du réacteur en modes grille et busette pour les différents combustibles broyés à 4 mm .....	200
Figure 168 - Évolution comparée de la concentration en PM <sub>2.5</sub> et de la température du lieu de prélèvement .....	200
Figure 169 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion, ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules, PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> pour les deux biocombustibles (référence et industriel) .....	201
Figure 170 - Corrélations linéaires entre espèces ioniques contenues dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion .....	202
Figure 171 - Distribution (% massique) des espèces de potassium dans les PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer lors de la combustion du combustible industriel .....	203
Figure 172 - Balance ionique des ions inorganiques hydrosolubles pour 3 fractions granulométriques des PM <sub>2.5</sub> obtenues avec le combustible industriel .....	203
Figure 173 - Comparaison des concentrations (mg/Nm <sup>3</sup> ) en potassium (a) et sodium (b) obtenues par le protocole de mesure des ions (dosage par Cl) et par le protocole de mesure des métaux (dosage par ICP-AES) dans les échantillons de particules fines collectées au sein du pilote de laboratoire .....	205
Figure 174 - Concentrations massiques en métaux totaux contenus dans les PM <sub>2.5</sub> , ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> pour les trois répliqués avec le combustible industriel .....	205
Figure 175 - Composition chimique moyenne en métaux non ioniques (% relatif) pour les PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec le combustible industriel .....	206
Figure 176 - Corrélation des métaux Cr-Pb-Rb dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec la biomasse industrielle .....	206
Figure 177 - Corrélation des métaux Sr-Ti-Ca dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec la biomasse industrielle .....	207
Figure 178 - Concentrations en HAP sur les trois étages de collecte pour les PM <sub>2.5</sub> collectées au de la colonne de combustion pour le biocombustibles industriel .....	208
Figure 179 - Concentrations massiques (en µg/Nm <sup>3</sup> ) en HAP totaux des fractions PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au sein de la colonne de combustion pour le combustible de référence et le combustible industriel .....	209
Figure 180 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au sein de la colonne de combustion pour le combustible de référence et le combustible industriel .....	209
Figure 181 - Observation au MET de particules constitutives des PM <sub>0.1</sub> prélevées au sein de la colonne de combustion avec le combustible industriel .....	210
Figure 182 - Concentrations en mg/g de cendres en Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> contenues dans les cendres issues des cyclones primaire (à gauche) et secondaire (à droite) pour les biocombustibles de référence et industriel .....	211
Figure 183 - Composition massique (%) en métaux (non ioniques) contenus dans les cendres des cyclones primaire et secondaire pour le combustible industriel .....	213
Figure 184 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules pour chaque essai de combustion sur pilote industriel .....	215
Figure 185 - Composition chimique moyenne (en %) en ions inorganiques hydrosolubles .....	216
Figure 186 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux .....	218
Figure 187 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique du pilote industriel .....	221
Figure 188 - Concentrations massiques en PM <sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion (blanc) et en sortie d'échangeur thermique (noir) pour les deux répliqués (Ech. 1 et 2) des 3 essais de combustion .....	222
Figure 189 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les particules fines et ultrafines collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour les deux répliqués (Ech. 1 et 2) .....	224
Figure 190 - Concentrations moyennes en K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et Cl <sup>-</sup> , contenues sur les étages PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> des échantillons collectés au niveau du foyer et en sortie d'échangeur .....	224
Figure 191 - Classement des échantillons collectés au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, en fonction de leur composition en ions inorganiques hydrosolubles par classification hiérarchique ascendante .....	225
Figure 192 - Droites de corrélation et coefficients associés entre deux espèces ioniques (en mg/Nm <sup>3</sup> ), contenues dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur .....	226
Figure 193 - Comparaison des résultats obtenus pour l'analyse du potassium par les deux techniques analytiques employées : la chromatographie ionique et l'ICP-AES, dans les échantillons de particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur .....	229
Figure 194 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour les deux répliqués (Ech. 1 et 2) .....	229

Figure 195 - Teneur moyenne en métaux (%) pour les PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer .....	230
Figure 196 - Composition chimique moyenne en métaux (%) pour les PM <sub>0.1</sub> et PM <sub>0.1-1</sub> collectées en sortie d'échangeur thermique.....	230
Figure 197 - Classement des échantillons collectés au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, en fonction de leur composition en métaux, par classification hiérarchique ascendante .....	231
Figure 198 - Graphe de corrélation entre deux éléments contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour chaque essai, déterminé par l'analyse statistique à plusieurs variables .....	232
Figure 199 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion (échelle de gauche) et en sortie d'échangeur thermique (échelle de droite).....	234
Figure 200 - Contributions relatives de chaque HAP ciblé par rapport à la masse totale en HAP totaux, pour chaque fraction granulométrique .....	235
Figure 201 - Images MET de particules ultrafines PM <sub>0.1</sub> , typiquement observées dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur lors des essais de combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » (Essais 1 et 2) .....	236
Figure 202 - Images MEB (détecteurs d'électrons secondaires) de particules fines PM <sub>0.1-1</sub> , typiquement observées dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur lors des essais de combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » (Essais 1 et 2).....	238
Figure 203 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres sous grille issues de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	239
Figure 204 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres sous multicyclone issues de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	239
Figure 205 - Diffractogrammes obtenus pour les cendres sous grille lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	241
Figure 206 - Diffractogrammes obtenus pour les cendres sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	242
Figure 207 - Concentrations en mg/g de cendres en Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	244
Figure 208 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » .....	246
Figure 209 - Récapitulatif des échantillonnages et des analyses de particules, réalisés sur sites industriels .....	246
Figure 210 - Composition chimique moyenne en métaux (en µg/g sur sec) contenus dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1 .....	249
Figure 211 - Concentrations massiques en PM <sub>2.5</sub> au-dessus du foyer (blanc) et en sortie d'échangeur thermique (noir) des trois répliqués, pour la chaudière n°1, en fonction de la température en voûte et en sortie d'échangeur .....	250
Figure 212 - Distributions granulométriques massiques moyennes des PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1 .....	251
Figure 213 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière n°1 .....	252
Figure 214 - Corrélation linéaire entre le cation potassium et l'anion sulfate (en µmol/Nm <sup>3</sup> ) pour les échantillons de PM <sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1.....	253
Figure 215 - : Concentrations moyennes en espèces ioniques potassiques, contenues dans les particules fines et ultrafines des échantillons collectés au niveau du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1 .....	253
Figure 216 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules fines et ultrafines, collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1..	255
Figure 217 - Composition chimique moyenne en métaux (ng/Nm <sup>3</sup> ) pour les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1.....	256
Figure 218 - Composition chimique moyenne en métaux (% relatif) pour les PM <sub>1-2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1 .....	256
Figure 219 - Concentrations en carbone organique (OC) dans les PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> , au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1 .....	257
Figure 220 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1 .....	258
Figure 221 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques PM <sub>1-2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1 .....	259
Figure 222 - Composition chimique moyenne en métaux contenus dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2 (échantillon collecté le 4 <sup>ème</sup> jour d'essais).....	262

Figure 223 - Concentrations massiques en PM <sub>2.5</sub> , mesurées simultanément au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique en triplicat, pour la chaudière n°2 .....	263
Figure 224 - Distributions granulométriques massiques moyennes des PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2 .....	263
Figure 225 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2 .....	264
Figure 226 - Concentrations moyennes en espèces ioniques, contenues dans les PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> des échantillons collectés en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2 (les numéros 1, 2 et 3 font référence aux trois réplicats réalisés) .....	264
Figure 227 - Corrélation linéaire entre le cation potassium et l'anion sulfate pour les échantillons de PM <sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2 .....	265
Figure 228 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2 .....	267
Figure 229 - Composition chimique moyenne en métaux (ng/Nm <sup>3</sup> ) pour les PM <sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2.....	268
Figure 230 - Composition chimique moyenne en métaux (% relatif) pour les PM <sub>1-2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2.....	269
Figure 231 - Concentrations en carbone organique (OC) dans les PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> , au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2 .....	270
Figure 232 - Spéciation des HAP en fonction de la taille des particules, prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2.....	271
Figure 233 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2 .....	271
Figure 234 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques PM <sub>1-2.5</sub> , PM <sub>0.1-1</sub> et PM <sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie du surchauffeur de la chaudière n°2.....	271
Figure 235 - Clichés obtenus par MET sur les prélèvements de particules ultrafines PM <sub>0.1</sub> , réalisés au-dessus du foyer de la chaudière n°2 .....	272
Figure 236 - Clichés obtenus par MET sur les prélèvements de particules ultrafines PM <sub>0.1</sub> , réalisés en aval du surchauffeur de la chaudière n°2.....	272

## Résumé

Le présent projet, intitulé « EMIPAR », vise à développer les connaissances concernant les particules fines ( $PM_{2.5}$ ) et ultrafines ( $PM_{0.1}$ ) émises des chaudières biomasse d'une puissance inférieure à 20 MW (chaudières collectives/industrielles) en vue de proposer des recommandations/solutions pour réduire ces émissions. Pour ce faire, le projet EMIPAR a pour objectif de caractériser les paramètres contrôlant les émissions de poussières à l'origine, c'est-à-dire lors de la combustion. Cette connaissance permettra de réduire, à la source, les émissions de particules fines et ultrafines.

Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de prélever des échantillons de particules à des niveaux de température élevés (600°C et plus). Ainsi, le premier point consiste à développer une ligne métrologique de prélèvement de particules à haute température.

Ensuite, la combustion de différents types de plaquettes forestières a été étudiée à plusieurs échelles, comme suit : pilote de laboratoire (10 kW), pilote industriel (470 kW), et deux chaudières industrielles une à grille mobile (4,8 MW) et le second un spreader-stoker de 20 MW. Des échantillons de combustible, ainsi que les cendres résultantes ont été récoltés lors de chaque essai. Les prélèvements de particules fines et ultrafines ont été réalisés à haute température au-dessus de la zone de combustion (pour toutes les installations) et à la sortie du premier échangeur de chaleur (du pilote aux chaudières industrielles). Les échantillons ainsi récoltés ont fait l'objet d'une analyse-physico-chimique détaillée.

Les résultats concernant les émissions de particules (concentrations, distribution granulométrique et composition) ont été confrontés à la composition des combustibles et des cendres, ainsi qu'aux principaux paramètres opératoires des installations étudiées, afin de mieux comprendre et d'identifier les facteurs influant sur la formation de ces particules fines et ultrafines. Il en résulte que la formation des particules est principalement influencée par l'humidité du combustible et le niveau d' $O_2$  dans le gaz. Les analyses physico-chimiques ont mis en évidence que les particules fines et ultrafines sont essentiellement composés d'ions hydrosolubles sous forme de sels particuliers (principalement KCl et  $K_2SO_4$ ), pour l'ensemble des biomasses utilisées. Il semblerait donc que les particules fines et ultrafines soient des produits intrinsèques de la combustion des biomasses étudiées dans le cadre des technologies visées (grille mobile ou assimilé).

La présence en quantité importante d'ions hydrosolubles dans les particules ouvre la voie du prétraitement du combustible par lessivage, ce qui enlèverait ces ions présents au départ dans le combustible et donc abaisse significativement les émissions d'aérosols. Une autre solution serait le lavage humide (avec de l'eau normale) des fumées de combustion. Mais le traitement des fumées par voie humide n'est pas la pratique la plus courante, notamment en raison des problématiques liées aux effluents liquides en résultant.

En revanche, il s'avère très difficile de prévoir de techniques primaires de réduction des particules fines et ultrafines. Néanmoins, un contrôle accru de la consigne d'oxygène imposée en sortie de chaudière pourrait contribuer à la diminution de ces émissions. Un travail sur la logique de régulation semblerait donc nécessaire.

**Mots clés** : combustion, biomasse, particules,  $PM_{2.5}$ , prélèvement haute température

## Abstract

This project, entitled "EMIPAR", aims to extend the knowledge concerning the fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and ultrafine (PM<sub>0.1</sub>) emitted by biomass fired boilers with a power range up to 20 MW (district heating/industrial boilers), in order to formulate recommendations/solutions for the abatement of these particles. This requires a detailed characterization of the main parameters controlling their origin, *i.e.* the combustion. Ultimately, this would allow the reduction of PM emissions from biomass combustion using primary techniques.

In order to achieve this, the PM samples have to be collected at high temperature levels (600°C and above). Thus, the first step of the EMIPAR project is the development of a high temperature sampling probe.

This step is followed by the investigation of the combustion of different types of woodchips at different scales, ranging from laboratory (10 kW), industrial pilot (470 kW) up to full industrial scale (4.8 MW reciprocating grate boiler and a 20 MW spreader-stoker). During each running test, biomass and the resulting ash samples were collected. The PM were sampled at high temperature within the furnace (for all scales) and at the outlet of the first heat exchanger (from industrial pilot to full scale). All the collected samples (biomass, ash and PM) have been submitted to an extensive physical and chemical analysis.

The results concerning the PM emissions (concentration, size distribution and composition) have been analysed with respect to the biomass and ash composition, as well as the main operating parameters of the investigated combustion facilities, in order to identify and enhance the comprehension of fine and ultrafine particles formation mechanisms. Thus, the evolution of these particles is influenced mainly by the moisture yield of the biomass and the O<sub>2</sub> concentration level in the furnace. The composition analysis results show that collected PM contain mostly water-soluble ions, found as particulate salts (KCl and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), for all the woodchip types. It seems like these particles are intrinsic combustion products of the investigated biomass fuels and combustion technologies (grate firing or similar).

The important quantity of water-soluble ions found in the fine and ultrafine PM opens the way of the fuel pre-processing using leaching techniques. This would eliminate these ions that are present in the biomass and would thus lead to an important PM abatement. Another solution would be the wet scrubbing of the flue gas using normal water. However, the last is not the most common flue gas treatment technique, due especially to the difficulties raised by the resulting liquid effluents.

Finally, it seems very difficult to define a primary technique for PM abatement. Nevertheless, a more precise control of the oxygen set value imposed at the boiler outlet would contribute to the reduction of these emissions. An investigation of the boiler's automatic control loop would seem necessary.

**Keywords:** combustion, biomass, particulate matter, PM<sub>2.5</sub>, high temperature sampling

## Contexte et objectifs

En mars 2007, les chefs d'État et de gouvernements européens ont adopté le plan d'action et de la politique énergétique dite des « trois vingt » : 20 % d'énergie renouvelable dans la consommation d'énergie finale, 20 % d'efficacité énergétique en plus et 20 % de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Plus récemment, le Grenelle de l'environnement a porté à 23 % la part d'énergie renouvelable dans la consommation d'énergie finale en France. Cet objectif ainsi fixé, devrait d'ici à 2020 nécessiter la production de 37 Mtep d'énergie d'origine renouvelable sur le territoire national. Cet objectif sera en grande partie porté par l'utilisation de la biomasse.

En France, la biomasse est la première source d'énergie renouvelable avec un faible risque de pénuries à plus ou moins long terme (1/3 du territoire national est recouvert de forêt et nous disposons de surfaces agricoles importantes). Son développement, et plus particulièrement celui du bois énergie, permettra à la fois de réduire la dépendance aux énergies fossiles et de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Bien que l'exploitation des chaudières biomasse réduise (drastiquement) les émissions de gaz à effet de serre, celles-ci, malgré leur faible contribution, peuvent émettre d'autres polluants atmosphériques et impacter localement la qualité de l'air (émissions de particules fines et ultrafines, composés organiques volatils, ou encore hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Selon l'OMS, l'exposition à long terme à la pollution atmosphérique particulaire (toutes sources confondues) serait responsable de 30 000 décès prématurés en France en 1996 et de 300 000 en Europe. La santé humaine influencée particulièrement par la pollution environnementale se trouve ainsi au cœur des engagements du Grenelle de l'environnement. Conformément à ces engagements, le gouvernement a élaboré un deuxième PNSE dans le but de réduire les expositions responsables de pathologies à fort impact sur la santé.

Parmi la liste des actions prévues par le PNSE2, figure le plan particules qui vise principalement à réduire de 30 % par rapport au niveau actuel d'ici 2015 les concentrations en particules PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>10</sub>. Cette réduction vise le secteur domestique, le transport et les installations industrielles et agricoles. Ce plan prévoit également d'améliorer les connaissances sur ces particules. En effet, les caractéristiques physico-chimiques de ces particules sont importantes pour l'évaluation de leur impact sanitaire. Elles restent actuellement peu connues.

Ainsi, concevoir et exploiter des installations à basse émissions en particules fines et ultrafines représentent un enjeu stratégique pour les industriels, particulièrement les fabricants (tel que Leroux et Lotz Technologies) et les exploitants de chaufferies et de chaudières industrielles (tel que le groupe Veolia Environnement au travers de sa division énergie Dalkia), et ce en vue d'anticiper les nouvelles réglementations nationales et européennes en matière d'environnement qui deviennent de plus en plus contraignantes.

À ce titre, la réglementation actuelle impose des limites d'émission de poussières pour les installations de combustion de biomasse non souillée, qui sont fonction de leur puissance et du nombre d'habitants des agglomérations où elles sont implantées. Ces limites sont plus faibles pour les installations de plus grande puissance (supérieure à 20 MW<sub>th</sub>), installées dans les agglomérations les plus peuplées (plus de 250 000 habitants). Par ailleurs, les émissions de poussières de ces installations de plus grande puissance font l'objet de mesures plus fréquentes et sont donc mieux cernées.

À l'opposé, les installations de combustion de biomasse de puissance inférieure à 20 MW<sub>th</sub> peuvent émettre des concentrations plus importantes, qui sont moins fréquemment mesurées. La connaissance précise de ces émissions constitue donc un enjeu majeur pour la réduction globale des émissions de poussières, d'autant plus que ces petites installations représentent la majorité du parc de chaudières biomasse installées en France.

Pour répondre à cette problématique (c.-à-d. l'émission des particules fines et ultrafines lors de la combustion de la biomasse dans des installations d'une puissance inférieure à 20 MW), le présent projet, intitulé « EMIPAR », vise à développer les connaissances concernant les particules fines (PM<sub>2,5</sub>) et ultrafines (PM<sub>0,1</sub>) émises des chaudières biomasse (chaudières collectives/industrielles) en vue de proposer des recommandations/solutions pour réduire de 30 % ces émissions. Pour ce faire, le projet EMIPAR a pour objectif de caractériser les paramètres contrôlant les émissions de poussières **à l'origine**, c'est-à-dire lors de la combustion. Cette connaissance permettra de réduire, **à la source**, les émissions de particules fines et ultrafines :

- d'une part, en édifiant de bonnes pratiques de conduite des installations existantes ;

- d'autre part, en initiant des pistes d'innovation technique pour de futures installations de combustion à basse émission en particules.

L'atteinte de cet objectif passe par une méthodologie en cinq points :

- **❶ Le développement d'une technique de prélèvement de particules à haute température**, en vue de quantifier et analyser les particules PM<sub>2,5</sub> et ultrafines au sein de la chambre de combustion (600°C - 900°C) et au niveau des échangeurs (180°C - 300°C).
- **❷ La mesure des concentrations en particules dans des foyers industriels** : après validation, la technique de prélèvement développée au point **❶** sera appliquée à la mesure des poussières au niveau de foyers industriels représentatifs, pour des conditions opératoires données (régime de fonctionnement et type de biomasse). Ces mesures apporteront des informations originales sur les niveaux et les conditions de production des particules fines et ultrafines à la source.
- **❸ Une étude paramétrique de laboratoire** : elle sera menée sur un pilote de combustion de laboratoire, permettant de faire varier les paramètres opératoires de combustion, pour des combustibles choisis, afin de mesurer, modéliser et hiérarchiser leur impact sur la production de particules fines et ultrafines. À l'issue de ces tests, des conditions opératoires optimisées seront définies.
- **❹ Des tests de validation sur pilote industriel** : afin de valider les hypothèses obtenues par les essais de laboratoire, des tests seront menés sur un pilote industriel, capable de reproduire les conditions opératoires optimisées souhaitées. Ces tests en pilote industriel permettront de valider ou d'infirmer la pertinence des recommandations issues de l'étude paramétrique de laboratoire et garantiront ainsi l'applicabilité, à l'échelle industrielle, des bonnes pratiques qui en découleront.
- **❺ Une caractérisation physico-chimique** des échantillons solides (particules fines et ultrafines, ainsi que le combustible, les mâchefers et les cendres volantes) prélevés lors des travaux menés aux points **❷** - **❹**.

Les cinq points ci-dessus sont traités par le travail collaboratif des partenaires suivants :

- a) **Leroux et Lotz Technologies** : fabricant reconnu d'îlots chaudières biomasse ;
- b) **Veolia Environnement Recherche et Innovation** : expertise reconnue dans les domaines de prélèvement, mesures de concentration et granulométrie des particules fines et ultrafines, ainsi que dans l'exploitation industrielle de chaudières biomasse à travers sa filiale Dalkia ;
- c) **École des Mines de Douai** : expertise reconnue dans les domaines de mesure et caractérisation physico-chimique des particules fines et ultrafines, ainsi que la combustion de la biomasse ;
- d) **Laboratoire Gestion des Risques et Environnement de Mulhouse** : expertise reconnue dans les domaines de mesures de concentration et granulométrie des particules.

# I. Développement et validation d'une ligne de prélèvement et de mesure des particules fines ( $PM_{2,5}$ et $PM_1$ ) et nanoparticules ( $PM_{0,1}$ ) à haute température

## I.1. Formation des particules dans le foyer des chaudières à bois à grille mobile

Les particules issues de la combustion, des solides en général et de la biomasse plus particulièrement, se distinguent en deux catégories :

- les particules primaires qui sont formées dans les zones de haute température du foyer ;
- les particules secondaires qui sont formées sur le parcours des fumées ou dans l'atmosphère.

D'un point de vue macroscopique, la réaction de combustion peut se caractériser par ses proportions relatives combustible/comburant.

Dans cette optique, deux grandes familles de particules peuvent être générées et, dans chacune de ces deux familles, nous pouvons avoir des particules primaires ou des particules secondaires.

Dans le cas d'une combustion incomplète, on distingue :

- Les particules issues d'une combustion incomplète :
  - des particules de bois partiellement dégradées emportées dans l'écoulement ;
  - des suies produites à haute température ;
  - des composés organiques condensables, issus de la décomposition thermique du bois tels que les goudrons ou les bistres.
- Les particules issues d'une combustion complète :
  - sable, poussières, minéraux (alumine, chaux vive, etc.) ;
  - sels minéraux naturellement présents dans le bois qui se vaporisent à haute température puis se condensent (chlorure de potassium, nitrates, sulfate de calcium, de potassium, de magnésium) ;
  - métaux lourds pour les bois pollués.

On comprendra qu'il est difficile de classer les particules dans telle ou telle catégorie. En effet, les particules primaires comme les secondaires peuvent être constituées de composés organiques, de composés minéraux ou des deux. De manière générale, on les distingue selon leurs mécanismes de formation et leur tendance à faire partie de telle ou telle famille.

C'est la taille des particules qui va les différencier selon deux appellations de particules :

- les particules fines dont le diamètre aérodynamique est compris entre 0 et 200 nm;
- les particules grossières dont le diamètre aérodynamique est compris entre 300 nm et 2  $\mu$ m.

Un bref état de l'art concernant la formation des deux classes de particules est fourni dans l'Annexe A.1.1 (page 49).

## I.2. Techniques de prélèvement, conditionnement et mesure dynamique des aérosols $PM_{2,5}$ et $PM_{0,1}$

Compte tenu des différentes conditions (température, vapeur d'eau, atmosphère du milieu, teneur en particules) existantes dans une chaudière biomasse, le développement de la technique de prélèvement et mesure des  $PM_{2,5}$  et  $PM_{0,1}$  s'articule autour de trois volets techniques déterminants :

- la coupure granulométrique ;
- la dilution ;
- la mesure en continu des particules.

Un état de l'art a été établi afin d'avoir une image d'ensemble sur les trois points ci-dessus. Suite à cette étape, les techniques de mesure des  $PM_{2,5}$  et  $PM_{0,1}$  retenues pour le présent projet sont les suivantes :

- 1- Mesures au-dessus du foyer de combustion (haute température) :
  - a. Prélèvement, dilution et conditionnement de l'aérosol :
    - i. Solution 1 : sonde FPS-4000 « revampée » (un tube en inconel 600 d'une longueur de 800 mm étant ajouté en amont du cyclone BGI PM2.5 de manière à refroidir à moins de 600°C, le gaz prélevé à l'entrée du tube poreux) ;
    - ii. Solution 2 : sonde à double chambre biconique (développement) ;
  - b. Mesures dynamiques de l'aérosol (taille et concentration) :
    - i. Solution 1 : TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;
    - ii. Solution 2 : cyclone BGI PM<sub>2,5</sub> en amont du TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;
- 2- Mesures en sortie d'échangeurs thermiques :
  - a. Prélèvement, dilution et conditionnement de l'aérosol :
    - i. Solution 1 : sonde FPS-4000 « revampée » ;
    - ii. Solution 2 : sonde à une chambre biconique (développement) ;
  - b. Mesures dynamiques de l'aérosol (taille et concentration) :
    - i. Solution 1 : TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;
    - ii. Solution 2 : cyclone BGI PM<sub>2,5</sub> en amont du TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;

Le développement des deux sondes (sonde à double chambre biconique et sonde à une chambre biconique) a été abordé d'abord par une étape de dimensionnement à l'aide des outils de calcul numérique (logiciel CFD). Ceci a permis de passer ensuite à l'étape de fabrication.

Ces deux sondes font l'objet d'un dépôt de brevet, réalisé auprès de l'INPI.

Les sondes ainsi fabriquées ont été testées sur une chaudière pilote de 470 kW, cf. paragraphe I.3 ci-dessous.

### I.3. Mise au point et évaluation des performances des lignes de prélèvements et de mesures des particules fines et ultrafines

Afin de valider les lignes métrologiques retenues (cf. paragraphe I.2 ci-dessus), des essais ont été réalisés sur une chaudière de 470 kW au centre de recherche de VERI.

Un descriptif complet de l'installation et des conditions d'essais est donné dans l'Annexe A.1.5 (p. 71). À l'issue de ces essais, **deux lignes métrologiques sont opérationnelles** pour les mesures sur sites industriels :

- pour les mesures au-dessus du foyer de combustion : le FPS- 4000 « revampé » avec les trois analyseurs (TEOM, ELPI et PPS)
- pour les mesures en sortie d'échangeur thermique : le FPS- 4000 avec les trois analyseurs (TEOM, ELPI et PPS)

Les lignes métrologiques avec les sondes de dilution USD 1000 et USD 2000 n'ont pas pu être testées ni validées puisque différents problèmes techniques lors de leur fabrication ont empêché leur utilisation au moment des campagnes. Par conséquent, ces sondes ne pourront pas être utilisées sur les sites industriels. Il faut noter que, même si l'utilisation des sondes avait été validée lors des campagnes sur la chaudière VERI, il n'aurait pas été possible de les utiliser. En effet, pour la mise en œuvre des sondes, il est nécessaire d'avoir des trappes normalisées pour les installer (une chambre de dilution se trouvant à l'intérieur de la chaudière). Il est très rare que de telles trappes existent au niveau du foyer de combustion ou en sortie d'échangeur thermique (on en trouve essentiellement sur les cheminées). Il faudrait prévoir ces trappes lors de la construction d'une installation ou si éventuellement les mettre en place lors des phases d'arrêts des chaudières. Les deux sites industriels retenus pour le projet ne possèdent pas de trappes normalisées. Cependant, la technologie des sondes validées lors du projet ADEME MAPEC pourrait présenter un vrai intérêt pour le conditionnement des particules avant leurs mesures sur les chaudières biomasses.

Les campagnes sur la chaudière VERI ont permis de mettre en évidence d'autres résultats :

- **les distributions granulométriques** sont assez répétables sur les différents essais pour un même point de prélèvement. Les particules mesurées en sortie d'échangeur sont centrées sur 200nm et celles mesurées au-dessus du foyer sont plus ou moins centrées sur 70 nm. Les granulométries obtenues au-dessus du foyer sont plus fines que celles obtenues en sortie échangeur.
- **les mesures massiques** : le PPS est en accord avec le TEOM qui est la référence pour les concentrations massiques. L'ELPI surestime énormément, et ce de façon plus marquée pour les mesures au-dessus du foyer de combustion qu'en sortie échangeur thermique ;

- **les mesures numériques** : le PPS et l'ELPI ont le même ordre de grandeur, soit  $10^7$  particules/Ncm<sup>3</sup> (pour les mesures foyer et sortie échangeur).

Le PPS, qui est moins connu que les autres analyseurs, s'est avéré simple d'utilisation et robuste (pas d'entretien car pas d'encrassement grâce à son principe de mesure). Cependant, l'ELPI reste nécessaire lors de l'utilisation du PPS afin d'affiner le traitement du signal électrique (utilisation de constantes obtenues par l'ELPI qui permettent de remonter aux concentrations massiques et numériques du PPS). Cet affinage a été nécessaire car le PPS n'avait encore jamais été utilisé pour la mesure de particules issues de la combustion du bois.

Un autre résultat intéressant d'un point de vue métrologique concerne le revamping du FPS. En effet, utilisé de cette façon, le FPS permet des mesures hautes températures. L'aérosol peut être conditionné et dilué de façon simple. Le FPS reste un instrument robuste et fiable. Par conséquent, il a été retenu pour les mesures sur sites industriels.

## II. Pilote industriel : Validation, test et prélèvements

Ce chapitre présente les résultats de l'étude paramétrique réalisée sur la chaudière pilote de 470 kW (cf. Annexe A.1.5, p. 71). Dans un premier instant, l'influence des principaux paramètres opératoire a été étudiée. Ensuite, la nature de l'écoulement, ainsi que les différents mécanismes de transferts de masse et chaleur a été regardée. Enfin, une analyse temporelle a été réalisée.

Les foyers actuels disposant tous de nombreuses possibilités de réglage pour les différents paramètres impactants, nous avons décidé d'investiguer cette voie en proposant un plan d'essais inspiré de l'étude bibliographique et basé sur l'expérience des essais menés dans le passé.

Le plan d'expérience est basé sur les paramètres suivants :

- Débit d'air primaire => 2 valeurs
- Débit d'air secondaire => 2 valeurs
- Répartition de l'air primaire (haut, bas, toute la grille + différentes proportions) => 5 valeurs
- Répartition de l'air secondaire => 3 configurations
- Pourcentage de recyclage des fumées sur l'air primaire => 3 valeurs
- Pourcentage de recyclage des fumées sur l'air secondaire => 3 valeurs
- Allure de la chaudière (30 ,50 ,75 ou 100 %) => 4 valeurs
- Vitesse de grille => 5 valeurs
- Taux d'oxygène dans les fumées => 7 valeurs (6 à 13 %)
- Humidité du combustible => 4 valeurs

Vu le nombre de ces paramètres, ainsi que le nombre de valeurs à faire varier pour chacun, la réalisation de l'ensemble des essais possibles n'est pas envisageable (~ 200 000 expériences). Ainsi, une analyse permettant d'aboutir à un nombre d'essais minimum optimal à réaliser est détaillée dans l'Annexe A.2.1, p. 86.

Le plan d'essais ainsi retenu compte 5 essais permettant d'évaluer l'impact global des paramètres suivants :

- le choix de la consigne d'oxygène ;
- le recyclage des fumées ;
- l'humidité du combustible ;
- le fonctionnement à charge réduite ;
- l'étagement de l'air et la distribution à travers les différents caissons d'air primaire ;
- le temps de séjour du combustible, piloté par la vitesse de grille et la cadence d'alimentation.

Afin de caractériser les conditions de combustion, une analyse des principaux nombres adimensionnels relatifs à la nature de l'écoulement et des transferts thermiques et massiques a été effectuée. Cette analyse est décrite en détail dans l'Annexe A.2.2, page 89. Il en résulte que l'écoulement est turbulent aux points de prélèvement, les transferts thermiques et massiques des gaz sont pilotés par le phénomène de convection et enfin l'hypothèse des particules solides thermiquement minces peut être acceptée.

Le prélèvement de particules a été réalisé comme suit :

- sortie échangeur : sonde FPS-4000 avec cyclone de coupure PM2.5 et sonde USD à chambre biconique (cf. Annexe A.1.3.2, p. 59) ;
- foyer : sonde FPS-4000 « revampée ».

La mesure de particules a été effectuée, dans tous les cas de figure, à l'aide des dispositifs suivants : TEOM 1105, ELPI (12 étages) et PPS.

Les résultats obtenus (cf. Annexe A.2.3, p. 91) montrent que le recyclage des fumées, l'humidité du combustible, les modifications de réglage et le fonctionnement en charge partielle, n'ont pas d'impact significatif sur les émissions moyennes de particules fines. Seul un niveau faible d'oxygène provoque une augmentation importante de la concentration en particules dans le foyer. De ce fait, une valeur seuil du taux d'oxygène dans les fumées a un impact majeur sur les émissions de particules. Pour notre installation pilote, cette valeur seuil a pu être quantifiée à 11 % (taux d'oxygène sur sec).

L'allure des distributions granulométriques met en évidence une nature différente de particules émises selon la valeur de l'excès d'air :

- Une combustion en faible excès d'air,  $O_2 < 11\%$ , conduit à une émission massive de particules ayant un diamètre moyen de 100 nm, classe de particules attribuée à une mauvaise combustion ;
- Une combustion en plus fort excès d'air,  $O_2 > 11\%$ , les émissions de particules sont réduites et ces particules présentent un diamètre de 80 nm.
- Une combustion à la valeur seuil d'excès d'air de 11 %, donne une distribution granulométrique bimodale.

Pour apporter des éléments de réponse sur la nature du phénomène observé, nous avons regardé l'évolution temporelle des différents signaux (cf. Annexe A.2.4, p. 95). Grâce à la bonne réponse temporelle du système PPS, nous avons pu mettre en évidence des oscillations de la mesure de particules fines. Ces oscillations se traduisent par une variation périodique des émissions de particules fines, associée à une variation de même fréquence du taux d'oxygène mesuré en fumées. Ce phénomène a pu être relié à la fréquence d'oscillation de la grille mobile qui provoque le retournement périodique du combustible sur le front de combustion.

Une autre observation concerne l'arrêt de l'installation (cf. Annexe A.2.4, p. 98). En effet, la phase d'arrêt pouvait être critique pour les émissions de poussières et qu'elle contribue significativement à l'encrassement de la chaudière.

Finalement, les paramètres étudiés, conformément au plan d'expériences proposé, semblent avoir peu d'effet sur la formation des particules fines en foyer. L'adaptation sans faille de la consigne d'oxygène et la qualité de la mesure de l'oxygène sont cependant les paramètres critiques à surveiller.

L'analyse des fonctionnements transitoires doit sans doute faire l'objet d'études plus poussées, ces premiers résultats pouvant se montrer utiles pour concevoir des techniques de régulation avancée de l'alimentation d'air primaire. Par exemple, une pulsation adéquate de l'air primaire permettrait d'agir en interférant de façon destructive sur l'oscillation mise en évidence, de façon à maintenir une concentration de particules en foyer inférieure à  $20 \text{ mg/Nm}^3$  (cas du bois à 35 % d'humidité, réglage condition n°3).

### **III. Pilote de laboratoire : développement, validation, tests et prélèvements**

Dans ce chapitre seront présentées les études menées à l'échelle de laboratoire. Ainsi, un pilote de 10 kW a été mis en place au sein du laboratoire GRE de Mulhouse. Afin d'aboutir à un mode de combustion stable à cette échelle, une étude de redimensionnement du combustible, également présentée ici, a été nécessaire. Les résultats ainsi obtenus (deux modes de combustion et plusieurs combustibles) seront discutés par la suite.

#### **III.1. Mise en place et validation du pilote de laboratoire**

Afin de reproduire les conditions de trois technologies de combustion réputées les plus répandues lors des applications de valorisation énergétique de la biomasse (à savoir, grille mobile, lit fluidisé et spreader-stoker), un pilote d'une puissance de 10 kW a été mis en place au sein du laboratoire GRE de Mulhouse. L'installation comporte :

- un système de préparation et d'alimentation en combustible ;
- une colonne de combustion (réacteur) à parois chauffées par effet Joule ;
- un système de filtration des cendres volantes ;
- un système d'injection d'air de combustion ;
- un système d'analyse des fumées.

Le réacteur est équipé de plusieurs prises de pression et température au long de sa hauteur. Il possède également des ouvertures permettant le prélèvement de particules fines et ultrafines.

Le diamètre intérieur du réacteur est de 106 mm. La partie basse représente le support de combustion pour les conditions spécifiques des foyers à grille (dans ce cas une grille est placée à cet endroit) et lit fluidisé (dans ce cas une busette de fluidisation est montée). La hauteur totale du réacteur est de 4,3 m et a été déterminée pour reproduire au mieux la trajectoire d'une particule dans un spreader-stoker (dans ce cas le combustible est introduit par la partie supérieure du réacteur). Le descriptif technique détaillé du pilote de laboratoire est présenté dans l'Annexe A.3.1, page 100.

Deux types de combustibles ont été utilisés lors de l'étude à l'échelle de laboratoire : des plaquettes forestières de qualité contrôlée (notamment l'humidité) et du bois de classe A, utilisé couramment dans l'exploitation des chaudières industrielles. En terme de granulométrie, les deux catégories de combustibles font partie de la nomenclature des plaquettes forestières P45 (c.-à-d. que 80 % de la masse a une granulométrie comprise entre 3,15 et 45 mm).

Compte tenu du diamètre intérieur du réacteur et de la granulométrie des plaquettes de bois, le broyage du combustible apparaît comme une condition nécessaire afin d'aboutir à une combustion stable. Cependant, le broyage doit être réalisé en respectant la qualité du combustible de départ (notamment en termes de distribution granulométrique). Ainsi, le protocole de broyage a été établi suite à une étude de redimensionnement du combustible. Cette analyse est détaillée dans l'Annexe A.3.2, page 105.

Après la mise en place du pilote, une étude préliminaire a été réalisée afin d'évaluer le fonctionnement global du pilote. Cette étude visait également à trouver la répartition optimale des débits d'air afin d'obtenir la concentration la plus faible en CO tout en conservant le débit total constant. Les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe A.3.3, page 114. Suite à cette étude, le niveau d'émissions optimum correspond, pour le combustible testé, à la répartition d'air suivante : 31 % air primaire ; 54 % air secondaire premier étage ; 15 % air secondaire deuxième étage.

#### **III.2. Étude paramétrique sur pilote de laboratoire avec le combustible de référence**

Le plan d'essais avec le combustible de référence se décline selon le mode de combustion (grille ou busette), la chaîne de mesure de particules (cf. Annexe A.3.1, page 104), la préparation du combustible (redimensionnement ou broyage à 4 mm) et l'humidité du combustible. Les essais réalisés dans le cadre de cette étude sont résumés dans le Tableau 1.

Les résultats obtenus sont détaillés dans l'Annexe A.3.4 à la page 114. Une première remarque concerne l'humidité du combustible. En effet, la teneur du combustible en eau impacte directement sur le niveau de température au sein du réacteur, quel que soit le mode de combustion ou la préparation du combustible. La présence d'humidité conduit également à une dégradation de la combustion, avec une augmentation d'imbrûlés, dans ces conditions (c.-à-d. débit et répartition d'air constants).

**Tableau 1 - Essais réalisés sur le pilote de laboratoire avec le combustible de référence**

Chaîne de mesure des particules	Montage n°1 <sup>1)</sup>				Montage n°2 <sup>1)</sup>	
	Busette		Grille		Grille	
Mode de combustion						
Préparation combustible	Redimensionné	Broyé à 4 mm	Redimensionné	Broyé à 4 mm	Broyé à 4 mm	
Humidité combustible (%)	8	11	36,5	8	11	12,3   34

<sup>1)</sup> cf. Annexe A.3.1, page 104

La préparation du combustible semble influencer le profil de température au sein du réacteur. Ainsi, pour le même combustible initial (plaquettes forestières P45), le combustible ayant subi le protocole de redimensionnement affiche un niveau de température plus faible que celui broyé tout simplement à 4 mm. De même, le combustible broyé semble montrer un meilleur rendement de combustion.

Le mode de combustion ne montre pas une différence notable sur le profil de température dans la colonne de combustion. En revanche, il semblerait que le mode avec busette aboutisse à une meilleure combustion que la grille.

Le nombre de particules mesuré avec l'ELPI 12 étages, ainsi que la concentration en nombre, ne semble pas être impacté par le mode de broyage ou l'humidité du combustible. Toutefois, à des niveaux d'humidité équivalents, il paraît que le mode grille favoriserait la production de particules par rapport au mode busette.

La répartition par classe granulométrique du nombre de particules collectées en zone de combustion montre que la majorité (environ 97 %) est regroupée dans la classe PM0.1, quels que soient le mode de combustion, l'humidité et la préparation du combustible.

La concentration massique mesurée avec le TEOM (essais montage n°1, cf. Tableau 1) ne semble pas être influencée ni par le mode de combustion, ni par la préparation des plaquettes et ni par l'humidité du combustible.

En revanche, les valeurs de concentration massique montrées par l'ELPI 12 étages sont largement supérieures à celles affichées par le TEOM, sur l'ensemble d'essais sur pilote de laboratoire. Il semblerait que la technique ELPI a tendance à surestimer la concentration massique.

Néanmoins, une analyse qualitative peut être réalisée. Ainsi, le mode de préparation du combustible n'a pas d'influence visible sur la concentration massique des particules. De même pour l'humidité du combustible, bien que la tendance irait vers une augmentation de la concentration des particules à des humidités plus élevées. En ce qui concerne le mode de combustion, des concentrations massiques plus importantes ont été enregistrées en mode grille, mais compte tenu qu'un seul essai dans chacun des deux cas a été réalisé, il faudrait pouvoir confirmer ceci par des essais complémentaires. La répartition des concentrations massiques par classe granulométrique ne semble pas être influencée par le mode de préparation ou l'humidité du combustible. En revanche, le mode grille indique une répartition sur des fractions un peu plus grosses que le mode busette.

Les différentes tendances de la concentration massique de particules observées par ELPI, peuvent être également dues en partie au principe même de mesure et détermination, car certains phénomènes, telle que la thermophorèse, ayant une influence directe sur la mesure peuvent être accentués par le niveau d'eau dans les fumées. On pourrait affirmer donc que les évolutions des concentrations massiques mesurées avec l'ELPI soient en accord, d'un point de vue qualitatif, avec les observations par TEOM.

### III.3. Étude sur pilote de laboratoire avec combustible réel

Compte tenu que le combustible de référence n'est pas toute à fait typique dans le cadre des exploitations des chaudières industrielles, une étude sur pilote de laboratoire a été réalisée avec un échantillon de combustible collecté sur un site industriel. En termes de granulométrie ce combustible appartient également à la classe P45. Par conséquent un broyage est nécessaire avant son introduction dans le réacteur. Compte tenu des résultats de l'étude précédente (paragraphe III.2), un simple broyage à 4 mm peut être considéré satisfaisant.

La mesure de particules a été réalisée selon le montage n°1 (cf. Annexe A.3.1, page 104). L'ensemble des conditions d'essai, ainsi que les résultats obtenus, est détaillée dans l'Annexe A.3.5, page 123.

Les observations montrent que, à l'humidité équivalente, le combustible réel conduit à un profil de température dans le réacteur proche de celui obtenu avec le combustible de référence.

Les émissions de gaz en sortie du pilote de laboratoire mesurées lors des essais avec le combustible réel montrent un meilleur rendement de combustion que pour le combustible de référence. Il est possible que les réglages (notamment le débit et la distribution de l'air de combustion<sup>1)</sup> soit plus proches de l'optimum pour le cas du combustible industriel.

<sup>1)</sup> Pour rappel, le débit et la distribution d'air de combustion ont été les mêmes pour tous les essais à l'échelle de laboratoire

Le nombre de particules moyen enregistré lors des essais avec le combustible réel est de  $2,6 \times 10^{15}$  particules. Par rapport aux essais avec le combustible de référence (valeur moyenne de  $1,3 \times 10^{16}$ ), on peut remarquer un écart de 80 %. Cet écart est réduit à 47 % pour la concentration moyenne en nombre, exprimée à 6 % d'oxygène.

En revanche, la répartition en nombre est identique. De même pour la distribution par classes granulométriques de la concentration en nombre, qui est identique pour les deux combustibles.

La concentration massique de particules donnée par le TEOM est de  $83 \text{ mg/Nm}^3$ , ce qui est très proche du résultat obtenu avec le combustible de référence.

Pour conclure, la réactivité du combustible industriel est similaire à celle obtenue lors de la campagne précédente avec le combustible de référence (pour la même granulométrie et humidité). L'ensemble des résultats pour les composés gazeux et particulaires sont proches et du même ordre de grandeur.

## IV. Émissions de particules sur sites industriels

Suite aux travaux menés aux échelles de laboratoire et semi-industrielle, les essais réalisés sur deux sites industriels seront discutés dans ce chapitre. Les méthodes et les résultats seront présentés pour chacun des sites en ordre croissant de la puissance thermique, afin de conclure sur les principales observations, en fin de chapitre.

Les chaudières ont été identifiées afin de couvrir au mieux la gamme de puissance thermique visée dans le cadre de ce projet (soit  $< 20 \text{ MW}_{\text{th}}$ ), d'une part, et par rapport à leur représentativité du parc français. Ainsi, deux chaudières industrielles exploitées par Dalkia avec deux technologies différentes ont été choisies pour faire ces mesures :

- une chaudière Weiss à grille de 5 MW, qui sera nommée « **chaudière 1** » ci-après ;
- une chaudière Leroux et Lotz Technologies (LLT) de type « spreader-stoker » de 20 MW, qui sera appelée « **chaudière 2** » ci-après.

Compte tenu des résultats discutés dans le Chapitre I, page 21, le matériel utilisé pour le prélèvement et la mesure de particules sur les deux sites industriels repose sur l'utilisation de la sonde FPS-4000 (configurations normale et revampée) et les trois analyseurs retenus dans le cadre de ce projet (ELPI, TEOM et PPS). La chaîne de mesure est détaillée dans l'Annexe A.4.1, page 128.

### IV.1. Chaudière à grille mobile

Les résultats obtenus lors de la campagne de mesure concernant la chaudière à grille mobile sont détaillés dans l'Annexe A.4.2, page 128. Ainsi, les distributions granulométriques obtenues présentent des caractéristiques semblables pour chaque point de prélèvement :

- pour le foyer, il s'agit de légères bimodales avec un pic dominant étalé (centré sur 100 à 400 nm selon le prélèvement) ;
- pour la sortie échangeur, les distributions granulométriques ressemblent à des bimodales avec un mode ultrafin et un mode centré entre 100 et 200 nm selon les prélèvements.

**Les granulométries en sortie d'échangeur thermique sont donc plus fines qu'au foyer de combustion.**

Il faut également noter que, pour un même point de prélèvement, les distributions granulométriques sont très variables, ceci étant sûrement lié au bois dont la qualité a beaucoup varié.

Afin d'avancer une explication, il serait pertinent de regarder les concentrations de particules.

Les concentrations numériques obtenues sont du même ordre de grandeurs pour les deux points de prélèvements à savoir  $10^7 \text{ p/Ncm}^3$ . Les  $\text{PM}_1$  représentent la totalité des  $\text{PM}_{2.5}$  et les  $\text{PM}_{0.1}$  représentent 1/3 à 2/3 des  $\text{PM}_{2.5}$  selon les prélèvements.

Pour les différents prélèvements réalisés au foyer de combustion, la moyenne des concentrations massiques  $\text{PM}_{2.5}$  obtenues avec le TEOM est de  $25 \text{ mg/Nm}^3$  et de  $27 \text{ mg/Nm}^3$  avec le PPS.

Les concentrations moyennes  $\text{PM}_{2.5}$  obtenues avec le TEOM, le PPS sont respectivement de  $54 \text{ mg/Nm}^3$ , et  $42 \text{ mg/Nm}^3$  en sortie d'échangeur thermique.

**Les concentrations massiques sont donc plus importantes en sortie d'échangeur thermique qu'au foyer de combustion.**

La granulométrie plus fine en sortie échangeur aurait pu laisser penser à l'obtention d'une masse plus faible (pour un nombre de particules quasi-identiques entre les deux points de prélèvements). Une hypothèse sur ces résultats pourrait être le fait que les particules continuant leur trajectoires à partir du point de prélèvement en sortie foyer ont subi un grossissement (par condensation et/ou agglomération) jusqu'à une taille propice au dépôt sur les parois refroidies de la chaudière et des tubes de fumées. De ce fait, ces particules ne seraient plus présentes au niveau du deuxième point de prélèvement (c.-à-d. à la sortie de l'échangeur). En parallèle, il se peut que les conditions locales sur l'ensemble de la section de passage correspondante au point de prélèvement situé au-dessus du foyer permettent encore l'existence de certains constituants des aérosols à leur état de vapeur. Ensuite, la chute et les profils de température de plus en plus uniformes en allant vers la sortie de l'échangeur auraient déclenché la coagulation de ces composés dans leur forme particulaire. Ceci pourrait expliquer donc la granulométrie plus fine. Les analyses physico-chimiques de particules entre les deux points de prélèvement (cf. Annexe A.5.5.1.2, page 250) montrent une chute des teneurs en Al et notamment en Cr, accompagnée par une augmentation de Fe et de Cu supérieure au taux moyen de croissance des autres métaux. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la

masse. Cependant, si la nature de l'écoulement, qui pourrait favoriser les dépôts, peut être estimée par simulation numérique, on ne peut pas vérifier dans quel sens la substitution de l'Al et du Cr par du Fe et du Cu joue sur la masse, sans savoir sous quelles formes existent ces métaux (oxydes, chlorures, etc.).

## IV.2. Chaudière « spreader-stoker »

Les résultats obtenus lors de la campagne de mesure concernant la chaudière à grille mobile sont détaillés dans l'Annexe A.4.3, page 136. Ainsi, les distributions granulométriques faites sur chaque point de mesures (foyer et après le premier surchauffeur) ont été très répétables. La qualité du bois qui a très peu varié sur l'ensemble de la semaine et les conditions de fonctionnement de la chaudière qui ont été également très stables en sont la raison.

Les granulométries obtenues au foyer sont caractéristiques d'aérosols ultrafins avec un mode majoritaire centré sur 40 nm.

Après le premier surchauffeur, les granulométries ressemblent à des bimodales avec un mode centré sur 120 nm et un mode ultrafin (inférieur à 40 nm). Le mode plus grossier (120 nm contre 40 nm au foyer) peut correspondre à la coagulation de petites particules entre elles et à la condensation d'espèces gazeuses. Le seconde mode ultrafin (inférieur à 40 nm) pourrait s'expliquer par la réduction des particules préalablement mesurées et qui aurait continué leur oxydation jusqu'au second point de prélèvement.

Les résultats massiques obtenus avec le PPS sur l'ensemble des 11 prélèvements sont de :

- 1,8 mg/Nm<sup>3</sup> au-dessus du foyer de combustion ;
- 28 mg/Nm<sup>3</sup> après le premier surchauffeur.

**Les concentrations massiques sont donc 15 fois plus importantes après le premier surchauffeur qu'au niveau du foyer de combustion.**

L'aérosol mesuré après le surchauffeur est plus grossier (granulométrie plus importante) et implique donc une masse plus importante.

L'ordre de grandeur général des concentrations numériques mesurées au foyer et après un surchauffeur est de 10<sup>7</sup> p/Ncm<sup>3</sup>. Au foyer de combustion, les PM<sub>2.5</sub> sont composées entièrement de PM<sub>1</sub> et les PM<sub>0.1</sub> représentent la quasi-totalité des PM<sub>2.5</sub> (ou PM<sub>1</sub>). Après le premier surchauffeur, les PM<sub>1</sub> représentent la totalité des PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>0.1</sub> constituent environ 60 % des PM<sub>2.5</sub> (ou PM<sub>1</sub>). La quantité de PM<sub>0.1</sub> diminue donc après le premier surchauffeur.

## IV.3. Bilan des essais sur sites industriels

Afin d'établir un état des lieux sur les processus de formation des particules fines sur les chaudières biomasses industrielles de moyenne puissance (< 20 MW), des campagnes de mesures ont été réalisées sur deux chaudières industrielles exploitées par Dalkia avec deux technologies différentes dans le cadre de ce projet.

Les résultats de ces campagnes ont permis de mettre en évidence des comportements spécifiques liés à la technologie et à l'exploitation de celles-ci.

Sur le site de la chaudière 1, l'allure de la chaudière a modulé et la qualité du bois étant disparate, il semblerait que ceci génère des distributions granulométriques très variables. Cependant, celles-ci présentent des caractéristiques spécifiques pour chaque point de prélèvements :

- pour le foyer, il s'agit de légères bimodales avec un pic dominant étalé (100 à 400 nm) ;
- pour la sortie échangeur, les distributions granulométriques ressemblent à des bimodales avec un mode ultrafin (inférieur à 40 nm) et un mode plus grossier (100-200 nm).

Les granulométries en sortie échangeur sont donc plus fines qu'au foyer, une explication pourrait être que les particules ont continué leurs combustions jusqu'au refroidissement à l'entrée de l'échangeur. Des analyses complémentaires réalisées par les mines de Douai pourront éclaircir ce point.

L'allure bimodale des distributions réalisées au foyer a été également observée lors de la campagne d'essai sur la chaudière pilote industriel (cf. Chapitre II, page 24), qui est d'un principe de fonctionnement très proche de la chaudière 1.

En ce qui concerne la chaudière 2, les distributions granulométriques faites sur chaque point de mesures (foyer et après un premier surchauffeur) ont montré une forte répétabilité, la qualité du bois et le régime de la chaudière ayant très peu varié lors des mesures.

Les granulométries obtenues au foyer sont caractéristiques d'aérosols ultrafins avec un mode majoritaire centré sur 40 nm. Après le premier surchauffeur, les granulométries ressemblent à des bimodales avec un mode centré sur 120 nm et un mode ultrafin (inférieur à 40 nm).

Sur la chaudière 2 (spreader-stoker) contrairement à la chaudière 1 (alimentation par poussoir), un mode plus grossier est mesuré plus en aval dans les parcours échangeurs qui pourrait correspondre à la coagulation de petites particules entre elles et à la condensation d'espèces gazeuses. Le second mode ultrafin également mesuré sur la chaudière 1 (mode inférieur à 40 nm) pourrait trouver la même explication sur la réduction de la taille des suies.

L'ordre de grandeur général concernant les concentrations numériques mesurées au foyer et après surface d'échange est de  $10^7$  p/Ncm<sup>3</sup> sur les deux installations. Par contre, une répartition différente est observée entre les deux sites quant à la répartition des PM<sub>0.1</sub> par rapport au PM<sub>2.5</sub> :

- sur la chaudière 1, les PM<sub>0.1</sub> représentent 30 à 65 % des PM<sub>2.5</sub> selon les prélèvements à la fois au foyer de combustion et en sortie échangeur ;
- sur la chaudière 2, au foyer de combustion, les PM<sub>0.1</sub> représentent la quasi-totalité des PM<sub>2.5</sub>, après le premier surchauffeur, les PM<sub>0.1</sub> constituent environ 60 % des PM<sub>2.5</sub>.

Concernant les concentrations massiques, dans les deux cas, elles sont plus importantes après surface d'échange, 2 fois plus importantes sur la chaudière 1 et 15 fois sur la chaudière 2.

Comme évoqué plus haut, sur la chaudière n°1, la granulométrie plus fine et la concentration massique supérieure en sortie échangeur seraient dues à des mécanismes complexes d'encrassement et de nouvelles coagulations de particules avec de compositions différentes de certains métaux entre les deux points de prélèvement. En revanche, sur la chaudière n 2, l'augmentation de la masse des particules après la surface d'échange de chaleur est certainement à relier à l'augmentation de leur taille.

Après les deux campagnes sur sites industriels, il semble probable que la technologie, la stabilité de fonctionnement de la chaudière et la nature du bois influencent notablement la synthèse particulaire.

Cependant, il faut garder à l'esprit que les mesures n'ont pas pu être réalisées sur les deux sites au même stade d'évolution des particules. Sur une chaudière comme la chaudière 1, les temps de séjour des produits de combustion dans le foyer sont courts et les mesures foyers ont été réalisées en milieu de voûte (combustion probablement non terminée), alors que la chaudière 2 est une grande installation de combustion qui respecte le T2S (temps de séjour à 850°C pendant 2 secondes) avant surchauffeur.

Il en va de même pour les mesures après échangeur. Sur la chaudière 1, elles ont été réalisées après le seul échangeur de la chaudière qui est un échangeur à tube de fumées avec une température d'eau d'environ 100°C et des fumées à 180°C. Sur la chaudière 2 nous avons dû nous focaliser en sortie du premier surchauffeur dont la température de vapeur est d'environ 480°C et la température des fumées à sa sortie d'environ 520°C, les particules mesurées ne sont donc pas au même degré d'évolution. Comprenons par ceci qu'à 180°C avec une température de peau de 100°C, les phénomènes de condensation de divers composés gazeux sur les surfaces échangeuses sont différents de ceux observés à 520°C avec une température de peau de 480°C. Ainsi il pourrait être pertinent de mieux explorer la synthèse particulaire à chacun des stades de refroidissements rencontrés sur une grande installation (après chaque stade d'échange).

## V. Analyses physico-chimiques

Dans les chapitres précédents les résultats de mesure de particules fines à trois échelles différentes ont été présentés en termes de nombre, concentrations en nombre et massiques ainsi que leurs distributions par classes granulométriques. Par la suite seront présentés les analyses physico-chimiques des échantillons de particules récoltés lors des campagnes de mesures aux trois échelles (laboratoire, pilote industriel et sites industriels). Les analyses de particules sont complétées par des analyses des combustibles et des cendres associés pour chaque essai.

### V.1. Échelle laboratoire

#### V.1.1. Campagne de mesure avec le combustible de référence

L'ensemble de résultats est donnée en détail dans l'Annexe A.5.2, page 146. Les principales observations seront présentées par la suite.

Les propriétés et la composition chimique du combustible peuvent conditionner son comportement lors de la combustion. Tout d'abord, les teneurs en C, H et O influencent son pouvoir calorifique. Dans le cadre de cette étude, les deux combustibles étudiés P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm » ont des teneurs similaires et présentent bien des PCS et PCI du même ordre de grandeur. Par ailleurs, le taux d'humidité et le taux de cendres peuvent avoir une influence sur l'émission des particules. Ici, le taux de cendres est similaire pour les deux combustibles bien que le P45 « broyé 4 mm » contienne plus de fines (< 1 mm). Ces « fines » correspondent donc bien à du combustible broyé et non à des résidus de terre. Cette hypothèse est également confirmée par l'étude de la composition en ions inorganiques pour chaque fraction granulométrique du combustible P45 « broyé 4 mm ». En effet, celle-ci est semblable sur toutes les classes de taille du combustible. Enfin, les teneurs en soufre et en chlore notamment sont susceptibles d'influencer la formation d'espèces gazeuses lors de la combustion (SO<sub>2</sub> et HCl). Ils peuvent également avoir un rôle sur la production des particules lors de la combustion en participant, par exemple, à la formation de sels de sulfate et de chlorure particuliers [1]. Ici, le P45 « redimensionné » contient moins de soufre et plus de chlore que le P45 « broyé 4 mm ». Deux comportements différents sont donc attendus lors de la combustion.

Le Tableau 2 synthétise pour chaque essai, la concentration moyenne mesurée en particules, les concentrations en ions totaux et en métaux pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion ainsi que pour les deux fractions granulométriques constituant à plus de 95 % ces PM<sub>2.5</sub> (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>).

Considérant l'ensemble des essais, les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées au-dessus du foyer de combustion sont de l'ordre de 430 mg/Nm<sup>3</sup>. Ces valeurs sont relativement faibles comparées à celles reportées dans l'étude menée par Wiinikka *et al.* [2] en 2004 (cf. Tableau 3). Elles sont cependant élevées par rapport à celles reportées dans la littérature, en amont et aval des systèmes de dépoussiérage, qui sont respectivement de l'ordre de plusieurs dizaines à quelques centaines de mg/Nm<sup>3</sup> [3], [4] et de l'ordre de quelques dizaines de mg/Nm<sup>3</sup> [5], [6] (cf. Tableau 3). Néanmoins, les distributions granulométriques issues de la littérature ne sont généralement connues que pour des installations de puissance (1 à 15 MW<sub>th</sub>) bien plus élevée que celle du réacteur de laboratoire considéré dans cette étude (de l'ordre de la dizaine de kW<sub>th</sub>). En effet, les émissions sont largement conditionnées par la taille de l'unité de combustion. Les unités de combustion de petite taille, comme par exemple le réacteur de laboratoire utilisé, limitent le temps de résidence des particules au sein du foyer de combustion. De plus, le mélange entre le combustible et l'air de combustion est assez faible ce qui favorise la formation des particules [7]. Concernant la distribution granulométrique, 75 % de la masse des particules est constituée de particules ultrafines (< 100 nm) et 98 % de la masse des particules est constituée de particules fines (< 2,5 µm). Enfin, une importante variabilité temporelle des émissions au niveau du foyer de combustion a été constatée.

Par ailleurs, suivant la taille des particules considérées (PM<sub>0.1</sub> ou PM<sub>0.1-1</sub>), la nature des particules formées est différente au regard des proportions relatives en ions inorganiques et en métaux (cf. Tableau 2). En effet, les PM<sub>0.1</sub> sont constituées en moyenne à 11,4 % d'ions et 0,7 % de métaux alors que les PM<sub>0.1-1</sub> sont quant à elle constituées en moyenne à 61,3 % d'ions et 2,9 % de métaux. Les particules comprises entre 100 nm et 1 µm sont donc majoritairement constituées de composés inorganiques (≈ 65 %) alors que les particules ultrafines (< 100 nm) semblent n'être constituées qu'à 12 % de composés organiques. Il est donc fortement probable que ces dernières contiennent en quantité importante du carbone élémentaire (suires) et/ou des composés organiques (EC/OC non dosés dans les échantillons).

Enfin ces échantillons sont constitués, quel que soit l'essai de combustion considéré, d'une part majoritairement de potassium, sulfates et chlorures et d'autre part de Ca, Al, Fe, Mg, Na, Cr et Zn. Les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion sont donc constituées en partie d'espèces volatiles. La combustion a probablement conduit à la vaporisation des éléments K, Na, S et Cl qui ont ensuite formé par

nucléation puis coagulation des sulfates et des chlorures de potassium ou sodium particulières ( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ) de petite taille ( $< 1 \mu m$ ). Ces espèces contribuent probablement à la masse des particules fines et ultrafines, soit en tant qu'espèces pures ou en tant qu'espèces condensées ou adsorbées à la surface des particules de nature différente [8], [9]. D'autres éléments vaporisables, contenus initialement dans le combustible, peuvent suivre également les mêmes processus et contribuer aussi à la composition chimique des particules fines, notamment le Cr ou le Zn. Par ailleurs, la présence d'éléments de moindre volatilité (Ca, Mg, Al) résulte probablement de la fragmentation de la matière non volatile au cours de l'augmentation brutale de température (stress thermique) dans le foyer de combustion [10]. Enfin, la combustion de matières volatiles, libérées lors de la phase initiale de pyrolyse du combustible peut, elle aussi, contribuer à la formation d'espèces particulières de très petite taille notamment par évolution de composés organiques volatils en HAP et suies. Ces processus ont principalement lieu dans les flammes et dépendent des paramètres de combustion. La formation d'imbrûlés organiques (COV, HAP) et inorganiques (CO) est liée à une mauvaise combustion [7]. Les essais ont montré que les HAP sont toujours présents à plus de 92 % dans la fraction submicronique dont pour moitié environ (entre 40 et 60 %) dans la fraction  $PM_{0,1}$ , quels que soient la granulométrie, le mode de fonctionnement du pilote ou le taux d'humidité du combustible. Ceci montre que les HAP sont à la fois formés par des processus de nucléation mais aussi qu'ils viennent se condenser sur des particules pré-existantes. Quatre HAP apparaissent majoritaires : deux semi-volatils (le fluoranthène et le pyrène) qui vont se répartir entre phases gazeuse et particulaire après émission dans l'atmosphère ; et deux non volatils (le benzo[g,h,i]pérylène et l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène) qui resteront en phase particulaire. Le combustible présentant le plus fort taux d'humidité a produit une plus grande diversité de HAP mais dans des concentrations faibles, probablement dû à la combinaison d'une combustion moins efficace et d'artéfacts négatifs de collecte lorsque l'humidité est plus forte.

**Tableau 2 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions et métaux totaux dans les  $PM_{2,5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais réalisés et pour les deux fractions granulométriques les plus fines ( $PM_{0,1}$  et  $PM_{0,1-1}$ )**

		Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4		Essai 5	
		mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%
$PM_{2,5}$	[ $PM_{2,5}$ ]	<b>649,6</b>	/	<b>426,7</b>	/	<b>390,7</b>	/	<b>436,7</b>	/	<b>236,9</b>	/
	[Ions]	55,4	8,5	89,6	21,0	56,4	14,4	54,8	12,5	65,7	27,7
	[Métaux]	5,7	0,9	4,4	1,0	1,7	0,4	3,1	0,7	4,2	1,8
	[HAP]	$102,2 \cdot 10^{-9}$	/	$12,2 \cdot 10^{-9}$	/	$36,2 \cdot 10^{-9}$	/	$12,2 \cdot 10^{-9}$	/	$337,6 \cdot 10^{-9}$	/
$PM_{0,1-1}$	[ $PM_{0,1-1}$ ]	<b>34,8</b>	/	<b>50,6</b>	/	<b>50,7</b>	/	<b>53,1</b>	/	<b>31,4</b>	/
	[Ions]	19,6	56,4	32,4	64,0	30,6	60,4	31,6	59,5	20,8	66,3
	[Métaux]	1,5	4,3	1,5	2,0	0,6	1,1	1,4	2,6	1,4	4,4
	[HAP]	$53,4 \cdot 10^{-9}$	/	$5,0 \cdot 10^{-9}$	/	$13,0 \cdot 10^{-9}$	/	$4,2 \cdot 10^{-9}$	/	$189,6 \cdot 10^{-9}$	/
$PM_{0,1}$	[ $PM_{0,1}$ ]	<b>612,1</b>	/	<b>374,0</b>	/	<b>337,1</b>	/	<b>381,9</b>	/	<b>203,3</b>	/
	[Ions]	35,8	5,8	57,2	15,3	25,8	7,6	23,1	6,1	44,9	22,1
	[Métaux]	3,6	0,6	2,7	0,7	1,7	0,5	1,6	0,4	2,7	1,3
	[HAP]	$48,8 \cdot 10^{-9}$	/	$7,2 \cdot 10^{-9}$	/	$23,2 \cdot 10^{-9}$	/	$8,0 \cdot 10^{-9}$	/	$148,0 \cdot 10^{-9}$	/

**Tableau 3 - Concentrations massiques en particules typiquement rencontrées en amont et en aval des systèmes de dépeussierage d'une installation de combustion de biomasse (données bibliographiques)**

Type d'installation	Combustible	Point de mesure	Concentration	Référence
Chaudière à grille 10 MW	Granulés de bois	90 mm au-dessus de la grille (zone primaire) 860-1100°C	389-1181 mg/m <sup>3</sup>	[2]
Chaudière à grille 1 MW <sub>th</sub>	Résidus humide de forêts (écorces, 40 % humidité)	En amont du système de filtration (150-200°C)	180-210 mg/Nm <sup>3</sup> (13 % CO <sub>2</sub> )	[4]
Chaudière à grille 2 MW <sub>th</sub> chauffage urbain	Granulés de bois	En amont du système de filtration	34-240 mg/Nm <sup>3</sup>	[11]
Chaudière à grille tournante, 5 MW <sub>th</sub>	Sciures et écorces de bois	En amont du système de filtration (150-200°C)	160 mg/Nm <sup>3</sup> (3-6 % O <sub>2</sub> )	[5]
Chaudière 40 MW <sub>th</sub>	Résidus de bois	Après économiseur 178°C (amont)	84 mg/Nm <sup>3</sup> (13 % O <sub>2</sub> , gaz sec)	[12]
Chaudière à grille mobile 1 MW <sub>th</sub>	Copeaux de bois (45 % d'humidité)	Après système de filtration	153 mg/Nm <sup>3</sup> (gaz sec, 13 % CO <sub>2</sub> )	[6]
Chaudière à grille tournante, 15 MW <sub>th</sub>	Copeaux de bois	Cheminée (150-200°C), après filtration	< 20 (3-6 % O <sub>2</sub> )	[5]
Chaudière 15 MW <sub>th</sub>	Paille	Cheminée (120°C), après filtration	502-902 mg/Nm <sup>3</sup>	[13]

Les particules supermicroniques retrouvées dans les systèmes de traitement des fumées (cyclones de séparation gaz/particules) résultent essentiellement de l'entraînement dans le flux gazeux turbulent de matière particulaire non volatile, issue de l'oxydation de la fraction non volatile du combustible (cendres volantes). Leur formation est généralement fortement corrélée à la teneur en cendres du combustible initial, elle-même dépendant des teneurs du combustible en éléments réfractaires (c'est-à-dire non vaporisables aux températures considérées) tels que certains oxydes de Si, Ca ou Mg. Par ailleurs, à la surface de ces particules pré-existantes peuvent se produire des mécanismes de condensation d'espèces gazeuses [10].

Les distributions granulométriques des cendres volantes sont multi-modales, traduisant la potentielle mise en oeuvre de mécanismes différents de formation. Ces cendres volantes sont constituées majoritairement de carbone (provenant d'une combustion incomplète), d'éléments réfractaires tels que Si et non volatils Ca, Mg (provenant de la combustion des matières non volatiles) et d'éléments volatils tels que K, Cl,  $SO_4^{2-}$  (issus de la condensation d'espèces gazeuses probablement). Ces cendres ont une composition chimique différente suivant la taille des particules. Les éléments réfractaires sont retrouvés en plus grande proportion dans les cendres de cyclone primaire ( $\approx 200 \mu m$ ) contrairement aux éléments volatils qui se retrouvent en quantité plus importante dans les cendres de cyclone secondaire ( $\approx 20 \mu m$ ). En effet, les espèces gazeuses ont tendance à condenser préférentiellement sur les particules les plus fines, plus nombreuses en nombre et présentant une surface spécifique plus importante [14]. Enfin, aucune différence notable de répartition granulométrique ou de composition chimique des cendres n'a été notée en fonction des différents essais de combustion excepté pour la combustion de P45 « broyé 4 mm » réhumidifié où les cendres issues du cyclone primaire sont plus fines. Enfin, en ce qui concerne les HAP, même si l'analyse n'est que parcellaire puisqu'elle a été effectuée sur l'essai 1 uniquement et avec une méthode non optimisée pour ce type de matrice, les teneurs les plus importantes ont été mesurées dans la fraction la plus fine, c'est-à-dire les particules collectées par le cyclone secondaire. On a pu également observer que les cendres retenant de manière très significative certains HAP parmi les plus volatils (naphtalène, phénanthrène) qui se trouvent dans l'air ambiant en phase gazeuse.

### V.1.2. Campagne de mesure avec le combustible industriel

L'ensemble de résultats est donnée en détail dans l'Annexe A.5.3, page 193. Les principales observations seront présentées par la suite.

Dans le cadre de cette étude, les deux combustibles étudiés « de référence » et « industriel » ont des teneurs en C, H et O similaires mais des humidités différentes, résultant en des pouvoirs calorifiques différents. En particulier, les températures atteintes lors de la combustion sont différentes (écart d'environ  $200^\circ C$ ), le combustible industriel (plus humide) générant les températures les plus basses. Étant donné que les températures élevées favorisent la formation de suies et que les températures plus basses sont propices à la formation de sels de métaux alcalins, on devrait observer davantage de suies avec le combustible de référence (malheureusement le carbone n'a pas pu être analysé dans ces  $PM_{2.5}$ ) et plus d'espèces ioniques hydrosolubles avec le combustible industriel. C'est effectivement le cas, puisque la proportion d'ions avec le combustible industriel est nettement plus importante (58 % en masse des  $PM_{2.5}$  en moyenne) qu'avec le combustible de référence ( $\sim 28$  %).

Par ailleurs, le taux de cendres peut avoir une influence sur l'émission des particules. Ici, le taux de cendres du combustible de référence (1,2 %) est supérieur de 50 % à celui du combustible industriel (0,8 %). Néanmoins, même si la concentration en  $PM_{2.5}$  produites avec le combustible de référence ( $237 \text{ mg/Nm}^3$ ) est effectivement un peu plus élevée que celle avec le combustible industriel ( $206 \text{ mg/Nm}^3$ ), l'augmentation n'est que de 15 %.

De plus, le calcium, élément majoritairement associé aux cendres, est peu présent dans les  $PM_{2.5}$  comparativement au potassium. Le seul échantillon de particules contenant une proportion significative de calcium ionique est la fraction la plus grossière  $PM_{1-2.5}$  relative au combustible industriel, ne comptant que pour 4 % de la masse totale des  $PM_{2.5}$  (cf. Figure 172, page 203). Cela concorde avec la présence de calcium sous forme ionique totalement hydrosoluble dans ce combustible industriel, tandis que le calcium présent dans le combustible de référence avait été trouvé quasiment insoluble dans l'eau (donc plutôt contenu dans des espèces non hydrolysables, pouvant potentiellement être présentes dans les cendres, ce qui concorde avec le taux de cendres plus élevé du combustible de référence).

On peut donc conclure que, lors de ces travaux, le taux de cendres n'a pas eu d'influence majeure sur l'émission des  $PM_{2.5}$ .

Les teneurs en soufre et en chlore sont susceptibles d'influencer la formation d'espèces gazeuses lors de la combustion ( $SO_2$  et HCl). Ces éléments peuvent également participer à la production des particules lors de la combustion, par formation de sels de sulfate et de chlorure particuliers [1]. Ici, le combustible de référence contient plus de S et de Cl que le combustible industriel et aussi davantage de métaux alcalins K

et Na. Il peut donc potentiellement former plus d'espèces ioniques particulières. Pourtant, les concentrations en sels ioniques particulières sont plus importantes pour le combustible industriel : en moyenne, la somme des ions est de 119 mg/Nm<sup>3</sup> pour le combustible industriel contre 66 mg/Nm<sup>3</sup> pour le combustible de référence (cf. Tableau 4). Ce résultat peut s'expliquer par des conditions de température différentes suivant les combustibles. Pour le combustible de référence, les prélèvements de particules ont été effectués dans des fumées à environ 800°C, trop chaudes pour permettre la formation d'espèces ioniques particulières en quantités importantes, tandis que pour le combustible industriel les fumées présentaient des températures moins élevées (~600°C), favorables à cette formation. On peut donc conclure, pour ces travaux, que les teneurs en soufre et en chlore du combustible n'ont pas d'influence majeure sur l'émission des PM<sub>2.5</sub> en comparaison aux effets de la température.

**Tableau 4 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux, carbone et HAP totaux dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et dans les deux fractions granulométriques les plus fines (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>) pour les deux combustibles (référence et industriel)**

	Biocombustible industriel								Biocombustible de référence	
	Réplicat 1		Réplicat 2		Réplicat 3		Moyenne		Moyenne	
	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%
<b>[PM<sub>2.5</sub>]</b>	<b>330,1</b>	/	<b>170,7</b>	/	<b>117,0</b>	/	<b>205,9</b>	/	<b>236,9</b>	/
[Ions]	216,9	66	85,3	50	55,5	47	119,2	58	65,7	27,7
PM <sub>2.5</sub> [Métaux]	6,5	2,0	2,3	1,3	1,3	1,1	3,4	1,6	4,2	1,8
[TC]*	> 48,4	> 15	> 38,9	> 23	> 37,9	32	> 41,8	> 20	Non analysé	/
[HAP]	0,243	/	0,156	/	0,089	/	0,163	/	0,338	/
Total**	> 271,8	> 82	> 126,5	> 74	> 94,7	> 81	> 164,4	> 80	/	/
<b>[PM<sub>0.1-1</sub>]</b>	<b>94,4</b>	/	<b>49,8</b>	/	<b>44,4</b>	/	<b>62,9</b>	/	<b>31,4</b>	/
[Ions]	57,4	61	22,8	46	17,8	40	32,7	52	20,8	66,3
PM <sub>0.1-1</sub> [Métaux]	1,7	1,8	0,5	1,0	0,5	1,1	0,9	1,4	1,4	4,4
[TC]	14,9	16	12,7	25	12,4	28	13,3	21	Non analysé	/
[HAP]	0,063	/	0,042	/	0,040	/	0,049	/	0,019	/
Total**	74,0	78	36,0	72	30,7	69	46,9	74	/	/
<b>[PM<sub>0.1</sub>]</b>	<b>223,8</b>	/	<b>111,0</b>	/	<b>68,2</b>	/	<b>134,3</b>	/	<b>203,3</b>	/
[Ions]	145,8	65	54,7	49	35,3	52	78,6	59	44,9	22,1
PM <sub>0.1</sub> [Métaux]	4,6	2	1,2	1,1	0,7	1,0	2,2	1,6	2,7	1,3
[TC]	33,5	15	26,2	24	25,5	37	28,5	21	Non analysé	/
[HAP]	0,044	/	0,074	/	0,037	/	0,059	/	0,148	/
Total**	183,9	82	> 82,1	74	61,5	90	109,3	81	/	/

\* La teneur en carbone total [TC] dans les PM<sub>2.5</sub> ne prend pas en compte le carbone total éventuellement contenu dans la fraction la plus grossière PM<sub>1-2.5</sub>, qui n'a pas été analysée pour ce paramètre. Elle est obtenue en sommant les teneurs en carbone total des fractions granulométriques les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Elle est donc potentiellement sous-estimée.

\*\* Le total des concentrations en espèces analysées dans les différentes fractions granulométriques (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub>) correspond à la somme des concentrations en ions, métaux et carbone total. La concentration en HAP est en effet déjà comptabilisée dans la concentration en carbone total.

Le Tableau 4 synthétise pour chaque essai, la concentration massique moyenne mesurée en particules, les concentrations en ions totaux [Ions], en métaux totaux [Métaux], en carbone total [TC] et en HAP totaux [HAP] pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion ainsi que pour les deux fractions granulométriques constituant à plus de 95 % ces PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Considérant l'ensemble des essais présentés, les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées juste au-dessus de la zone de combustion sont de l'ordre de 200 mg/Nm<sup>3</sup> pour les deux combustibles testés. Une importante variabilité temporelle des émissions a été constatée, puisque les concentrations varient entre 117 mg/Nm<sup>3</sup> pour la valeur la plus basse jusqu'à 330 mg/Nm<sup>3</sup> pour la plus élevée. Cette variabilité pourrait être liée au mode d'introduction du combustible, injecté par « paquets » de matière au moyen d'une vis sans fin.

Plus de 95 % de la masse des particules PM<sub>2.5</sub> est constituée de particules submicroniques (< 1 µm). Parmi celles-ci les particules ultrafines (< 100 nm) sont majoritaires, représentant 65 % pour le combustible industriel et 85 % pour le combustible de référence de la masse des PM<sub>2.5</sub>. Ce résultat est cohérent avec la localisation du prélèvement de particules, juste au-dessus de la flamme, dans une zone où les phénomènes de nucléation (conversion des espèces gazeuses en espèces condensées) sont très importants.

Pour le combustible industriel, les constituants chimiques analysés, comprenant le carbone total, les ions inorganiques hydrosolubles et les métaux, permettent d'expliquer 69 % à 90 % de la masse des particules produites. La masse manquante peut en partie correspondre à de la matière organique. En effet, seul le carbone organique [OC] (et non la matière organique) a été quantifié dans cette étude. Or, le carbone organique ne reflète qu'une partie de la masse de la matière organique présente, puisque les molécules organiques contiennent d'autres éléments que le carbone, tels que l'hydrogène ou l'oxygène qui n'ont pas été quantifiés ici. La concentration en matière organique est donc supérieure à celle du carbone organique.

De plus, une partie de cette masse manquante peut aussi correspondre au cumul des incertitudes de mesure des différentes techniques employées (gravimétrie, chromatographie ionique, analyse thermo-optique, ICP-AES, ICP-MS).

Des différences sont constatées quant à la nature chimique des particules formées, en fonction du combustible et de la taille des particules considérées (cf. Tableau 4) :

- Pour les particules produites avec le combustible industriel, collectées à des températures d'environ 600°C, les ions représentent en moyenne 60 % et le carbone total 20 % de la masse des PM<sub>2.5</sub>. Les fractions les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>, ont des compositions en ions, métaux et carbone globalement similaires. On peut donc supposer que les PM<sub>0.1-1</sub> sont formées par grossissement des PM<sub>0.1</sub>, suivant des mécanismes d'aggrégation et de condensation. Quant aux PM<sub>0.1</sub>, les observations microscopiques ont montré qu'elles étaient formées d'amas constitués de chapelets de suies, de sels inorganiques et de métaux. De tels amas pourraient se former par condensation des sels inorganiques sur les chapelets de suies pré-existants (formés à plus haute température) et coalescence des sels fondus entre eux. Par contre, la fraction grossière PM<sub>1-2.5</sub>, qui ne représente que 4 % de la masse des PM<sub>2.5</sub>, a une composition ionique différente, enrichie en calcium (cf. Figure 172, page 203), et pourrait provenir en partie de cendres volantes, c'est-à-dire être issue de matière particulaire peu volatile ;
- Pour les particules produites avec le combustible de référence, collectées à des températures d'environ 800°C, les ions représentent en moyenne 28 % et les métaux 2 % de la masse des PM<sub>2.5</sub>. La fraction ionique des PM<sub>2.5</sub> est donc, en moyenne, deux fois moins importante que pour le combustible industriel. Comme les métaux sont en faible proportion (2 %), on peut supposer que c'est la matière carbonée (non déterminée dans cet échantillon) qui est majoritaire dans les PM<sub>2.5</sub> et qui pourrait constituer jusqu'à 60 % en moyenne de la masse des PM<sub>2.5</sub>. De plus, les fractions granulométriques les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>, ont des compositions en ions très différentes : les particules ultrafines (PM<sub>0.1</sub>) sont en effet constituées par peu d'espèces ioniques (22 %) comparativement aux PM<sub>0.1-1</sub> qui en contiennent 3 fois plus (66 %). Bien que le carbone présent dans les PM<sub>2.5</sub> issues du combustible de référence n'ait pas pu être analysé, il paraît plausible que les ultrafines associées contiennent une majorité de suies, en raison des températures élevées rencontrées lors de ces essais (favorables à la formation de suies), de leur faible proportion en espèces ioniques et de leur concentration élevée en HAP (précurseurs de suies) en moyenne deux fois plus importante que pour le combustible industriel. À la différence des essais avec le combustible industriel, les prélèvements de particules pour le combustible de référence pourraient donc avoir été effectués dans une zone où des suies nanoparticulaires continuaient à être formées en grande quantité.

Les cendres volantes issues des cyclones résultent essentiellement de l'entraînement dans le flux gazeux turbulent de matière particulaire non volatile, issue de l'oxydation de la fraction non volatile du combustible. Leur formation est généralement fortement corrélée à la teneur en cendres du combustible initial, elle-même dépendant des teneurs du combustible en éléments réfractaires (c'est-à-dire peu vaporisables aux températures considérées) tels que Si, Ca ou Mg. Par ailleurs, à la surface de ces particules pré-existantes peuvent se produire des mécanismes de condensation d'espèces gazeuses [10].

Les cendres obtenues ici ont une composition chimique différente suivant la taille des particules. Les éléments peu volatils (calcium) sont retrouvés en plus grande proportion dans les cendres de cyclone primaire (≈ 200 µm, cf. Annexe A.5.2.3, page 174) contrairement aux éléments volatils (potassium) qui se retrouvent en quantité plus importante dans les cendres de cyclone secondaire (≈ 20 µm, cf. Annexe A.5.2.3, page 174). En effet, les espèces gazeuses ont tendance à condenser préférentiellement sur les particules les plus fines, plus nombreuses en nombre et présentant une surface spécifique plus importante [14]. Enfin, aucune différence notable de composition chimique des cendres n'a été notée en fonction des deux combustibles.

À l'issue de ces essais, il semble qu'une augmentation de l'humidité du combustible permettrait de diminuer la production de suies, mais aussi d'augmenter la formation de sels inorganiques. La mise en œuvre de ces deux mécanismes antagonistes ne permet pas de prédire l'effet de l'humidité du combustible sur la concentration massique totale en PM<sub>2.5</sub>, qui dépend aussi de la localisation du prélèvement (i.e. de la température et du temps de séjour des particules dans les fumées).

Ainsi, l'examen des compositions chimiques des particules collectées dans les essais présentés ici, à l'échelle du laboratoire, met en évidence plusieurs différences significatives :

- la biomasse la plus humide, brûlée à des températures moins élevées (prélèvement dans une zone à 600°C), contient un peu moins de particules ultrafines (65 % de la masse des  $PM_{2.5}$ ) et davantage d'espèces ioniques inorganiques hydrosolubles (58 % de la masse des  $PM_{2.5}$ ) ;
- la biomasse la plus sèche, brûlée à des températures plus élevées (prélèvement dans une zone à 800°C), contient plus de particules ultrafines (86 % de la masse des  $PM_{2.5}$ ), moins d'espèces ioniques inorganiques hydrosolubles (28 % de la masse des  $PM_{2.5}$ ) et environ deux fois plus de HAP et probablement aussi de suies (non mesurées directement pour ces échantillons, mais estimées par calcul).

## V.2. Pilote industriel

Les principaux résultats des analyses physico-chimiques des différents échantillons récoltés sur pilote industriel seront résumés dans ce paragraphe. Les détails sont donnés dans l'Annexe A.5.4, page 214.

Les analyses physico-chimiques ont été réalisées sur des échantillons recueillis dans le cadre de l'étude paramétrique sur pilote industriel (cf. Chapitre II, page 24). Ces échantillons correspondent aux jours d'essai 4, 5 et 6 (cf. Tableau 28, page 87). Pour rappel, il s'agit d'un essai réalisé avec une biomasse « bois 1 » d'humidité moyenne, 30 - 35 % (jour 4) et de deux essais avec un combustible humide, « bois 2 » (de l'ordre de 40 %) en configuration standard (jour 5) et avec 20 % de fumées recyclées (jour 6).

Les échantillons collectés concernent : les aérosols, les combustibles, les cendres sous foyer et sous multicyclone. Les aérosols ont été prélevés en deux points, un au-dessus du foyer et l'autre en sortie de l'échangeur thermique.

Les deux combustibles étudiés « bois 1 » et « bois 2 » ont des teneurs similaires en C, H et O et présentent bien des PCS et PCI du même ordre de grandeur. Par ailleurs, le soufre et le chlore sont susceptibles d'influencer la formation d'espèces gazeuses lors de la combustion ( $SO_2$  et HCl). Ils peuvent également avoir un rôle sur la production des particules lors de la combustion en participant notamment à la formation de sels de sulfate et de chlorure particuliers [1]. Ici, le « bois 2 » contient deux fois plus de soufre et dix fois plus de chlore que le « bois 1 », d'après les résultats d'analyse immédiate. Par ailleurs il contient également des teneurs en ions inorganiques hydrosolubles et en métaux en moyenne cinq fois plus importantes ainsi qu'un taux de cendres 5 à 6 fois plus élevé. Enfin, son taux d'humidité est également supérieur. L'ensemble de ces paramètres est donc susceptible d'influencer le taux d'émission et la composition des particules fines. Deux comportements différents sont attendus avec *a priori* une production de  $PM_{2.5}$  plus importante pour le « bois 2 ».

Les Tableaux 5 et 6 synthétisent pour chaque essai la concentration moyenne mesurée en particules, les concentrations en ions inorganiques hydrosolubles, en métaux (non ioniques) totaux et en HAP totaux pour les  $PM_{2.5}$  collectées respectivement au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique. Dans ces deux tableaux, ces paramètres sont également décrits pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant à plus de 95 % ces  $PM_{2.5}$  ( $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ ).

Considérant l'ensemble des essais, les concentrations mesurées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique sont comprises entre 10 et 50  $mg/Nm^3$ . Elles sont du même ordre de grandeur que celles habituellement reportées dans la littérature : de l'ordre de quelques dizaines de  $mg/Nm^3$  en amont des traitements des fumées [3], [4]. Pour mémoire, dans les émissions canalisées en aval des systèmes de dépoussiérage des fumées, les  $PM_{2.5}$  constituent la majorité de la masse des particules émises et les concentrations sont de l'ordre de quelques  $mg/Nm^3$  [5], [6].

De plus, les profils de concentrations des  $PM_{2.5}$  sont différents suivant le combustible considéré. En effet, les concentrations en particules fines au niveau du foyer de combustion sont plus importantes lors de la combustion du « bois 1 » alors que ce combustible contient des teneurs en ions inorganiques hydrosolubles et en métaux cinq fois plus faibles que le « bois 2 ». En revanche, en sortie d'échangeur thermique, les concentrations en particules fines sont plus faibles lors de la combustion du « bois 1 » que du « bois 2 ».

Pour expliquer ces résultats, plusieurs paramètres doivent être pris en compte :

- l'étendue variable de la zone de combustion (extension de la flamme) par rapport à l'emplacement fixe du prélèvement dans le foyer ;
- les variations de température dans le foyer liées au PCI et à l'humidité des deux combustibles utilisés mais aussi aux conditions opératoires (débit de combustible, débits d'air, recyclage des fumées).

**Tableau 5 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux totaux et HAP totaux dans les particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion**

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		
	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	
PM <sub>2.5</sub>	<b>[PM<sub>2.5</sub>]</b>	<b>46,2</b>	<b>/</b>	<b>22,5</b>	<b>/</b>	<b>24,3</b>	<b>/</b>
	[Ions]	2,2	4,7	12,1	53,7	18,9	77,9
	[Métaux]	1,0	2,1	0,9	3,8	0,7	2,8
	[HAP]	0,38*	0,82	0,091	0,31	0,057	0,24
PM <sub>0.1-1</sub>	<b>[PM<sub>0.1-1</sub>]</b>	<b>5,9</b>	<b>/</b>	<b>5,5</b>	<b>/</b>	<b>6,1</b>	<b>/</b>
	[Ions]	0,4	7,3	2,4	42,7	4,5	74,9
	[Métaux]	0,2	3,5	0,1	2,6	0,1	2,3
	[HAP]	0,11*	1,8	0,034	0,32	0,014	0,23
PM <sub>0.1</sub>	<b>[PM<sub>0.1</sub>]</b>	<b>38,5</b>	<b>/</b>	<b>16,2</b>	<b>/</b>	<b>17,0</b>	<b>/</b>
	[Ions]	2,0	5,1	9,7	60,0	14,4	84,7
	[Métaux]	0,5	1,4	0,6	3,8	0,3	1,9
	[HAP]*	0,23	0,6	0,037	0,23	0,012	0,07

\* valeur exprimée en µg/Nm<sup>3</sup>**Tableau 6 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux totaux et HAP totaux dans les particules fines collectées à la sortie de l'échangeur thermique**

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		
	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	
PM <sub>2.5</sub>	<b>[PM<sub>2.5</sub>]</b>	<b>11,6</b>	<b>/</b>	<b>22,9</b>	<b>/</b>	<b>32,6</b>	<b>/</b>
	[Ions]	6,7	57,4	17,5	76,5	27,7	85,0
	[Métaux]	1,2	10,2	0,4	1,8	0,4	1,3
	[HAP]*	1,05	< 0,01	0,62	< 0,01	0,51	< 0,01
PM <sub>0.1-1</sub>	<b>[PM<sub>0.1-1</sub>]</b>	<b>2,7</b>	<b>/</b>	<b>11,6</b>	<b>/</b>	<b>16,9</b>	<b>/</b>
	[Ions]	1,6	57,9	10,5	90,4	16,4	97,0
	[Métaux]	0,3	10,5	0,1	0,9	0,2	1,2
	[HAP]*	0,46	0,02	0,12	< 0,01	0,07	< 0,001
PM <sub>0.1</sub>	<b>[PM<sub>0.1</sub>]</b>	<b>8,3</b>	<b>/</b>	<b>10,4</b>	<b>/</b>	<b>14,9</b>	<b>/</b>
	[Ions]	5,1	61,7	7,0	67,4	11,3	76,1
	[Métaux]	0,6	7,6	0,2	1,6	0,1	1,0
	[HAP]*	0,48	< 0,01	0,30	< 0,01	0,27	< 0,01

\* valeur exprimée en µg/Nm<sup>3</sup>

Au cours des essais, il a été observé que la hauteur de flamme était plus importante lors de la combustion du « bois 1 ». On peut supposer que le prélèvement au niveau du foyer de combustion était influencé par ce phénomène et s'effectuait alors directement dans la flamme.

D'autre part, lorsque l'humidité dans le combustible augmente, il est généralement observé une diminution de la température au niveau du foyer de combustion. Néanmoins, pour les essais de combustion 2 et 3 avec le bois le plus humide (« bois 2 »), les températures mesurées dans le foyer étaient légèrement plus élevées que celles mesurées lors de la combustion du « bois 1 ». En effet, les débits massiques du combustible le plus humide (« bois 2 ») étaient plus grands que ceux pour le « bois 1 », avec une charge de combustible plus importante d'environ 15 % (en kg/Nm<sup>3</sup> par rapport aux débits des fumées). Toutefois, la combustion du « bois 2 » se faisait moins bien que celle du « bois 1 » et a généré des concentrations en CO environ 20 fois plus importantes ainsi que des concentrations en PM<sub>2.5</sub> deux à trois fois plus importantes. La combustion du « bois 2 » semble donc générer plus de particules fines et davantage d'imbrûlés.

Enfin, le recyclage d'une partie des fumées dans le foyer a induit une concentration en PM<sub>2.5</sub> plus importante dans le foyer et en sortie d'échangeur pour l'essai 3 (« bois 2 » + 20 % recirculation de fumées) que pour l'essai 2 (« bois 2 », sans recirculation de fumées). Le recyclage des fumées introduit d'une part des particules déjà formées au sein du foyer et semble favoriser, d'autre part, la formation de particules au sein de l'installation (à charge égale de combustible).

Les profils de répartition granulométrique des particules fines au niveau du foyer et en sortie d'échangeur sont également différents suivant le combustible considéré. Plus de 60 % de la masse des particules est constituée de PM<sub>0.1</sub> au niveau du foyer quel que soit le combustible considéré. Ce profil est différent en sortie d'échangeur dans le cas de la combustion du « bois 2 » où les particules contribuent de façon équivalente

aux deux fractions  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ . Ainsi, suivant le combustible considéré, la nature des particules fines formées est différente notamment au regard de leur proportion relative en ions inorganiques et métaux. Au niveau du foyer, les  $PM_{2.5}$  sont constituées respectivement de 5 % et 54 - 78 % en ions totaux et de 1 et 3 - 4 % en métaux lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 ». Cette proportion augmente en sortie d'échangeur. De plus, contrairement aux concentrations en métaux, la concentration en ions totaux est plus importante dans la fraction  $PM_{0.1}$  au niveau du foyer et dans la fraction  $PM_{0.1-1}$  en sortie d'échangeur lors de la combustion du « bois 2 ». Ainsi, les échantillons prélevés au-dessus du foyer de combustion lors de la combustion du « bois 1 » semblent contenir également du carbone en quantité importante, ce qui a pu notamment être mis en évidence par l'observation de nombreuses suies au microscope dans cet échantillon.

En termes de composition chimique, les échantillons de  $PM_{2.5}$  sont composés d'une part majoritairement de potassium, de sulfates et de chlorures et d'autre part de Ca, Fe, Mg, Na, Cr, Pb et Zn. Les  $PM_{2.5}$  collectées au niveau du foyer et en sortie d'échangeur sont donc constituées en partie d'espèces volatiles. La combustion a probablement conduit à la vaporisation des éléments K, S et Cl qui ont ensuite formé par nucléation puis coagulation des sulfates et des chlorures de potassium particuliers ( $K_2SO_4$  et KCl). Ces espèces ont pu ensuite grossir par agglomération et/ou condensation, mécanismes favorisés par le gradient négatif de température entre le foyer de combustion (600 - 900°C) et la sortie de chaudière (180 - 300°C), et contribuent donc à la masse des particules fines et ultrafines, soit en tant qu'espèces pures ou en tant qu'espèces condensées ou adsorbées à la surface de particules de nature différente [8], [9], [15]. D'autres éléments vaporisables, contenus initialement dans le combustible, suivent également les mêmes processus et contribuent aussi à la composition chimique des particules les plus fines, notamment le Pb et le Zn. Par ailleurs, la présence d'éléments de moindre volatilité (Ca, Mg, Na) résulte probablement de la fragmentation de la matière non volatile au cours de l'augmentation brutale de température (stress thermique) dans le foyer de combustion [10]. Enfin, la présence de Cr semble fortement liée à l'installation en elle-même (constitution de la grille : fonte avec 30 % en chrome).

Les cendres sous grille et sous multicyclones échantillonnées lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » sont issues essentiellement de l'oxydation de la fraction non volatile du combustible. De plus, à l'inverse des cendres sous grille (extraites sous le foyer de combustion), les cendres sous multicyclones constituent ce que l'on appelle les « cendres volantes », qui résultent de l'entraînement dans le flux gazeux turbulent de la matière particulaire non volatile. Dans les deux cas, la formation des cendres est généralement corrélée à la teneur en cendres dans le combustible initial, elle-même dépendant des teneurs du combustible en éléments non volatils. De plus, à la surface de ces particules peuvent se produire des mécanismes de condensation d'espèces gazeuses par exemple Brunner *et al.* [10].

Les distributions granulométriques des cendres sous grille sont multi-modales et celles sous multicyclones uni-modales, pouvant traduire éventuellement la mise en œuvre de mécanismes différents de formation. De plus, les cendres sous multicyclones sont plus fines ( $\approx 20 \mu m$ ) que celles retrouvées sous la grille ( $\approx 100 - 200 \mu m$ ). Les cendres volantes pourraient donc être constituées de la « fraction fine » des cendres de combustion. Enfin, les cendres sous multicyclones issues de la combustion du « bois 2 » sont de taille légèrement plus fine que celles issues de la combustion du « bois 1 ».

Dans les deux cas (« bois 1 » et « bois 2 »), les cendres sont constituées majoritairement de :

- carbone (provenant d'une combustion incomplète) ;
- éléments réfractaires (Si) et intermédiaires (K, Ca, Mg) (issus de la combustion des matières non volatiles) ;
- éléments volatils (Cl, S) (probablement issus de la condensation d'espèces gazeuses).

Ces cendres ont une composition chimique différente suivant la taille des particules (cendres sous grille ou sous multicyclones). Les éléments réfractaires sont retrouvés en plus grande proportion dans les cendres sous grille contrairement aux éléments volatils qui se retrouvent en quantité plus importante dans les cendres sous multicyclones. En effet, les cendres sous multicyclones ont un temps de séjour plus long dans l'installation de combustion et de part leur plus petite taille et leur plus grand nombre favorisent à leur surface, la condensation d'espèces gazeuses [14].

Enfin, aucune différence notable de la composition chimique des cendres n'a été notée entre celles issues de la combustion du « bois 1 » et celles issues de la combustion du « bois 2 » excepté pour la teneur en carbone et en Si. Les teneurs en carbone semblent plus élevées lors de la combustion du « bois 2 » ce qui traduit une combustion qui se fait moins bien que lors de l'utilisation du « bois 1 ». Ceci est également cohérent avec les teneurs mesurées en CO vingt fois plus importantes pour les essais 2 et 3 que pour l'essai 1. Toutefois, l'inclusion de la phase de démarrage durant laquelle la combustion n'est pas stabilisée, tend à surestimer les teneurs en C dans le cas des cendres sous grille lors de la combustion du « bois 2 ».

Pour conclure, l'étude des propriétés physiques et chimiques des particules fines ( $PM_{2.5}$ ) émises lors de la combustion du bois en amont et en aval de l'échangeur du pilote industriel a permis de mettre en évidence :

- des taux d'émission de particules différents suivant le combustible considéré. La combustion du « bois 2 » conduit à une formation plus importante (en masse) de particules fines PM<sub>2.5</sub> au niveau des échangeurs thermiques (pour une charge de combustible identique). Le flux d'air est ensuite dirigé au niveau des systèmes de traitement des fumées (multicyclone + filtre à manches). On peut donc supposer que la tendance sera la même en sortie de cheminée. Ainsi, le « bois 1 », qui présente des teneurs en inorganiques (ions et métaux) et un taux d'humidité plus faibles, semblent produire moins de PM<sub>2.5</sub> à l'émission ;
- une évolution de ces particules au sein même de l'installation (entre le foyer de combustion et la sortie d'échangeur thermique) en termes de masse et de distribution granulométrique traduisant la formation et le grossissement des particules ;
- des différences de composition chimique notamment en fonction du combustible considéré (« bois 1 » ou « bois 2 ») liées à la nature même du combustible.

### V.3. Sites industriels

Comme évoqué dans le Chapitre IV, page 29, deux sites industriels ont été étudiés dans le cadre de ce projet. Pour rappel, le premier site dispose d'une chaudière à grille mobiles de 4,8 MW (chaudière n°1), tandis que le second exploite un spreader-stoker d'une puissance de 20 MW (chaudière n°2). Le déroulement des deux campagnes d'essais est présenté dans l'Annexe A.4, page 128. Les différents échantillonnages (combustible, particules fines et ultrafines) réalisés pour les besoins des analyses physico-chimiques, ainsi que les résultats qui en découlent sont présentés en détail dans l'Annexe A.5.5, page 246. Ici seront synthétisées les principales observations (du point de vue des caractéristiques physico-chimiques des particules) enregistrées lors des deux campagnes de mesures sur sites industriels.

Globalement, la somme des concentrations en espèces analysés permet d'expliquer (cf. Tableau 7) :

- 70 % de la masse des PM<sub>2.5</sub> collectées sur la chaudière n°1 ;
- 85 % de la masse des PM<sub>2.5</sub> prélevées en sortie du surchauffeur de la chaudière n°2.

Cependant, ce bilan massique ne tient pas compte de la spéciation de la matière carbonée, ni de celle des éléments métalliques, non mesurées dans cette étude. Le bilan massique des PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de la chaudière n°2 manque de précision, en raison de la faible concentration massique en PM<sub>2.5</sub>, insuffisante pour une mesure précise de la composition chimique.

**Tableau 7 - Concentrations moyennes mesurées en particules, ions, métaux, carbone et HAP totaux dans les PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour les deux sites industriels**

	Chaudière n°1				Chaudière n°2			
	FOYER Moyenne		ÉCHANGEUR Moyenne		FOYER Moyenne		SURCHAUFFEUR S3 Moyenne	
	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%
<b>[PM<sub>2.5</sub>]</b>	<b>31,47 ± 2,40</b>	/	<b>50,50 ± 13,89</b>	/	<b>2,53 ± 1,62</b>	/	<b>24,54 ± 6,38</b>	/
PM <sub>2.5</sub> [Ions]	19,52 ± 7,68	62,0	35,06 ± 10,21	69,4	0,85 ± 1,16	33,6	17,57 ± 0,47	71,6
[Métaux]	0,67 ± 0,21	2,1	0,22 ± 0,05	0,4	1,38 ± 0,47	54,5	1,18 ± 0,24	4,8
[TC]*	2,04 ± 0,92	6,5	3,27 ± 1,19	6,5	1,44 ± 0,06	56,9	2,05 ± 0,10	8,3
[HAP]	4,64 x 10 <sup>-04</sup>	/	13,35 x 10 <sup>-04</sup>	/	7,57 x 10 <sup>-4</sup>	/	4,75 x 10 <sup>-4</sup>	/
<b>Total**</b>	<b>22,23 ± 7,74</b>	<b>70,6</b>	<b>38,55 ± 10,28</b>	<b>76,3</b>	<b>3,67 ± 1,25</b>	<b>145,0</b>	<b>20,80 ± 0,54</b>	<b>84,8</b>
<b>[PM<sub>0.1-1</sub>]</b>	<b>20,78 ± 3,21</b>	/	<b>35,10 ± 12,69</b>	/	<b>0,15 ± 0</b>	/	<b>8,43 ± 3,53</b>	/
PM <sub>0.1-1</sub> [Ions]	14,52 ± 6,71	69,9	25,53 ± 9,90	72,7	0,07 ± 0,06	46,7	7,24 ± 3,08	85,9
[Métaux]	0,46 ± 0,14	2,2	0,13 ± 0,06	0,4	0,42 ± 0,14	280	0,39 ± 0,19	4,6
[TC]	0,25 ± 0,12	1,2	1,10 ± 0,57	3,1	0,18 ± 0,04	120	0,27 ± 0,02	3,2
[HAP]	1,45 x 10 <sup>-04</sup>	/	6,28 x 10 <sup>-04</sup>	/	2,53 x 10 <sup>-4</sup>	/	2,06 x 10 <sup>-4</sup>	/
<b>Total**</b>	<b>15,23 ± 6,71</b>	<b>73,3</b>	<b>26,76 ± 9,92</b>	<b>76,2</b>	<b>0,67 ± 0,16</b>	<b>434</b>	<b>7,90 ± 3,09</b>	<b>93,7</b>
<b>[PM<sub>0.1</sub>]</b>	<b>9,45 ± 1,14</b>	/	<b>14,11 ± 4,62</b>	/	<b>1,89 ± 1,36</b>	/	<b>15,42 ± 9,36</b>	/
PM <sub>0.1</sub> [Ions]	4,44 ± 1,59	47,0	8,47 ± 1,40	60,0	0,67 ± 0,98	35,4	9,99 ± 3,05	64,8
[Métaux]	0,18 ± 0,07	1,9	0,08 ± 0,03	0,6	0,59 ± 0,25	31,2	0,40 ± 0,12	2,6
[TC]	1,79 ± 0,91	18,9	2,17 ± 1,05	15,38	1,26 ± 0,05	66,7	1,78 ± 0,10	11,5
[HAP]	2,10 x 10 <sup>-04</sup>	/	4,31 x 10 <sup>-04</sup>	/	3,56 x 10 <sup>-4</sup>	/	1,75 x 10 <sup>-4</sup>	/
<b>Total**</b>	<b>6,41 ± 1,83</b>	<b>67,8</b>	<b>10,72 ± 1,75</b>	<b>76,0</b>	<b>2,52 ± 1,01</b>	<b>133,3</b>	<b>12,17 ± 3,05</b>	<b>78,9</b>

\* La teneur en carbone total [TC] dans les PM<sub>2.5</sub> ne prend pas en compte le carbone total éventuellement contenu dans la fraction la plus grossière PM<sub>1-2.5</sub>, qui n'a pas été analysée pour ce paramètre. Elle est obtenue en sommant les teneurs en carbone total des fractions granulométriques les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Elle est donc potentiellement sous-estimée.

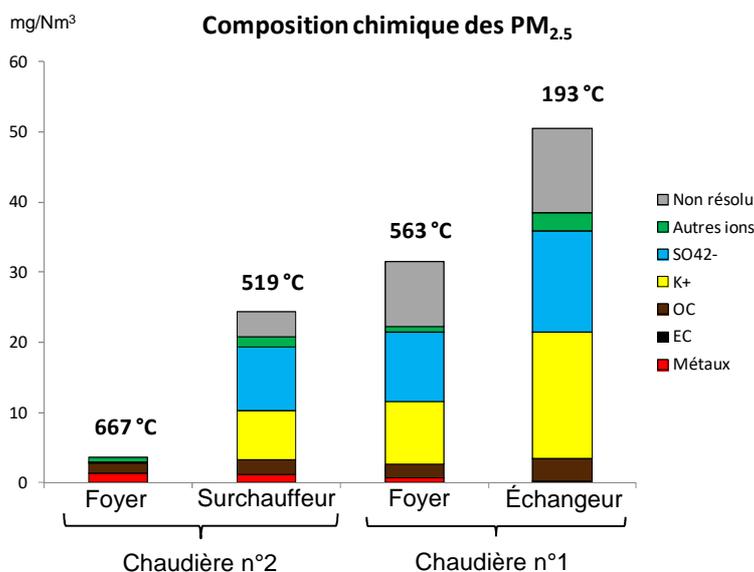
\*\* Le total des concentrations en espèces analysées dans les différentes fractions granulométriques (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub>) correspond à la somme des concentrations en ions, métaux et carbone total. La concentration en HAP est en effet déjà comptabilisée dans la concentration en carbone total.

Avant toute discussion concernant la spéciation des différents éléments/composés présents dans les aérosols collectés au sein des deux chaudières, on se doit de préciser que les analyses des différents échantillons de biomasse collectés sur les deux sites industriels révèlent des caractéristiques très semblables. Ainsi, les teneurs en C, H et O sont voisines d'un combustible à l'autre et par conséquent les PCS et PCI sont du même ordre de grandeur. Il en est de même pour les teneurs en soufre et en chlore qui sont susceptibles d'influencer la formation d'espèces gazeuses ( $\text{SO}_2$  et  $\text{HCl}$ ) et particulaires (sulfates, chlorures) lors de la combustion [1]. Leur taux d'humidité est également semblable. Ces combustibles contiennent des teneurs en ions inorganiques hydrosolubles du même ordre de grandeur, avec une majorité de cations calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ ). Concernant les métaux, quelques différences peuvent être mises en évidence :

- la teneur en Ca non hydrosoluble est importante pour les biocombustibles de la chaudière n°1 et insignifiante pour celui de la chaudière n°2 ;
- les teneurs en métaux (autres que Ca) sont du même ordre de grandeur, avec une prédominance de fer (Fe) et de magnésium (Mg), mais le Fe est environ 4 fois plus concentré dans le combustible de la chaudière n°2 et Mg 2 fois plus.

La principale différence vient du taux de cendres dans le combustible de la chaudière n°2, qui est 5 fois plus important. L'ensemble de ces paramètres est donc susceptible d'influencer le taux d'émission et la composition des particules fines.

La Figure 1 présente la composition chimique moyenne des  $\text{PM}_{2,5}$ , collectées en deux points des chaudières biomasses investiguées, en fonction de la température moyenne des points de prélèvement. On peut observer que la masse totale et la composition chimique des  $\text{PM}_{2,5}$  évoluent en fonction de la température : la masse totale et les teneurs massiques en  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et carbone organique (OC) montrent une tendance à l'augmentation lorsque la température diminue, tandis que les métaux évoluent en sens opposé.



**Figure 1 - Composition chimique des  $\text{PM}_{2,5}$ , au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur(s), pour les deux chaudières biomasse industrielles**

Considérant l'ensemble des prélèvements, les concentrations mesurées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique sont comprises respectivement entre 2,5 - 31,5 et 24,5 - 50,5  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Elles sont du même ordre de grandeur que celles habituellement reportées dans la littérature au niveau de l'échangeur : de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  en amont des traitements des fumées [4], [11]. Pour mémoire, dans les émissions canalisées en aval des systèmes de dépoussiérage des fumées, les  $\text{PM}_{2,5}$  constituent la majorité de la masse des particules émises et les concentrations sont de l'ordre de quelques  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  [5], [6].

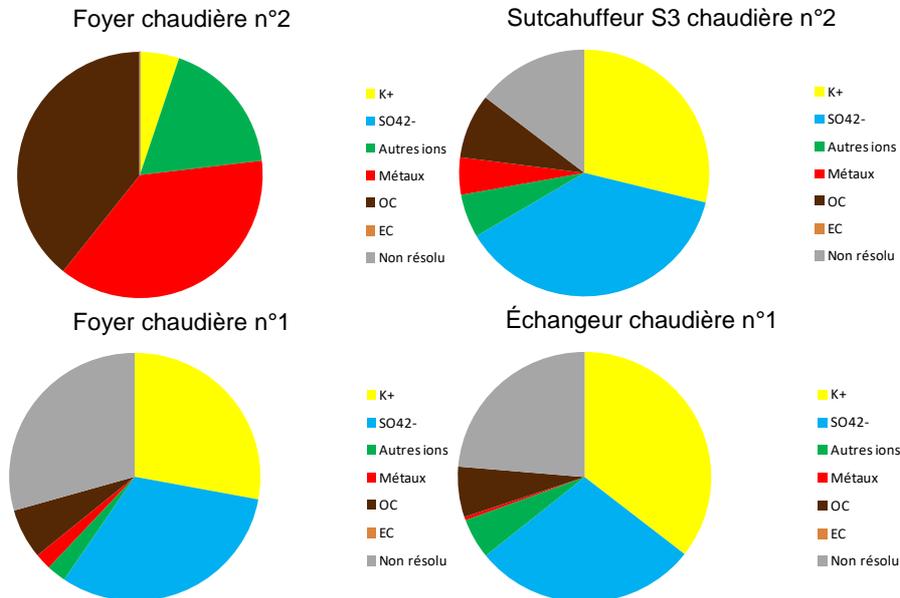
Les profils de répartition granulométrique des particules fines sont différents selon la chaudière étudiée. En effet, la majorité des  $\text{PM}_{2,5}$  collectées se situe dans la fraction ultrafine  $\text{PM}_{0,1}$  pour la chaudière n°2, alors que pour la chaudière n°1 la fraction  $\text{PM}_{0,1-1}$  prédomine. On peut en conclure que l'on observe majoritairement un mode de nucléation pour la chaudière n°2 et un mode d'accumulation pour la chaudière n°1.

Les  $\text{PM}_{2,5}$  étudiées sont constituées principalement : des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (probablement sous forme de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), d'autres sels hydrosolubles tels que  $\text{KCl}$ , de carbone organique et de métaux.

Pour la chaudière n°2, la spéciation des  $\text{PM}_{2,5}$  évolue entre les prélèvements effectués au foyer et à l'échangeur (cf. Figure 2) :

- au-dessus du foyer où la température est assez élevée (667°C en moyenne), on observe essentiellement de la matière organique (OC), des métaux et des ions (surtout du calcium) ;
- après le surchauffeur S3 où les fumées sont refroidies (519°C en moyenne), on observe majoritairement les ions potassium ( $K^+$ ) et sulfate ( $SO_4^{2-}$ ).

Pour la chaudière n°1, où les températures des prélèvements (563°C au-dessus du foyer et 193°C en sortie d'échangeur) sont du même ordre de grandeur qu'à l'échangeur de la chaudière n°2 ou bien inférieures, on observe la même spéciation aux deux points de prélèvement, assez semblable à celle de l'échangeur de la chaudière n°2 (cf. Figure 2).



**Figure 2 - Spéciation chimique (en pourcentage massique) des PM<sub>2.5</sub> collectées**

Les concentrations massiques en espèces  $K^+$  et  $SO_4^{2-}$  augmentent lorsque la température diminue, ce qui signifie que les nuclei de sels particuliers formés au foyer grossissent par condensation, coagulation ou agglomération, mécanismes favorisés par le gradient négatif de température.

Les concentrations en métaux sont plus importantes dans les particules de foyer. Le fer (Fe) et le magnésium (Mg) y sont présents dans toutes les fractions granulométriques, mais plus particulièrement dans la fraction supermicronique ( $> 1 \mu m$ ), suggérant une origine possible dans les cendres volantes. Le chrome (Cr) est également présent dans les particules de foyer, mais uniquement dans la fraction submicronique ( $< 1 \mu m$ ). Il pourrait provenir des matériaux de la chaudière.

En sortie d'échangeur, on retrouve Fe et Mg dans la fraction métallique des particules, mais pas de Cr. D'autres métaux, vraisemblablement sous forme d'espèces semi-volatiles, sont observés, notamment le zinc (Zn), le plomb (Pb) et le manganèse (Mn).

Les concentrations en carbone organique particulaire augmentent avec la diminution de température, suggérant un dépôt par condensation à la surface de particules pré-existantes.

Les PM<sub>0.1</sub> constituent 60 à 75 % de la masse des PM<sub>2.5</sub> collectées dans la chaudière n°2, là où le mode de nucléation prédomine, et environ 30 % de la masse des PM<sub>2.5</sub> de la chaudière n°1, où le mode d'accumulation (particules entre 0,1 et 1  $\mu m$ ) est majoritaire.

Leur composition chimique est très semblable à celles des PM<sub>2.5</sub>, constituée principalement : des ions  $K^+$  et  $SO_4^{2-}$  (probablement sous forme de  $K_2SO_4$ ), d'autres sels hydrosolubles tels que KCl, de carbone organique et de métaux.

## VI. Recommandations/Solutions préconisant les paramètres de réduction des PM<sub>2,5</sub> et ultrafines

Suite aux résultats discutés dans les chapitres précédents, les voies potentielles de contrôle et de réduction des particules fines et ultrafines seront traitées ci-dessous.

Compte tenu de l'ensemble des résultats on peut constater que, dans le cas des biomasses étudiées :

- la formation des particules est principalement influencée par l'**humidité** du combustible et la **concentration d'O<sub>2</sub>** imposée en sortie d'installation ;
- les différentes tendances (concentrations en nombre et en masse, composition, etc.) observées sont en accord avec la littérature ;
- les composés majoritaires sont des **ions hydrosolubles** sous forme de sels, principalement KCl et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;
- les particules fines et ultrafines semblent être des **produits inhérents** de la combustion des biomasses étudiées dans le cadre des technologies visées (grille mobile ou assimilé).

À partir de ces constats, on peut noter que des moyens possibles de réduction à la source (c.-à-d. au niveau de la chambre de combustion) sont quasiment impossibles à définir, car ces particules sont liées à la composition du combustible et au niveau de température de combustion (qui sera toujours supérieure à la température de volatilisation des alcalins, halogènes ou encore des composés soufrés). Des études plus approfondies (notamment de physique des particules) pourraient trancher cette question. Néanmoins, le niveau d'émission de particules fines et ultrafines peut être contrôlé d'une manière plus stricte via une adaptation efficace de la consigne d'oxygène imposée à la sortie de la chaudière.

Par conséquent, les voies possibles de réduction envisageables concernent la préparation du combustible et des méthodes secondaires.

**Prétraitement du combustible** : vu que les particules sont composées majoritairement des ions hydrosolubles, un lavage du combustible enlèverait une partie de ces ions (K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> notamment). À ce titre on peut citer les travaux de Jenkins *et al.* [16] et de Deng *et al.* [17]. Ainsi, Jenkins *et al.* [16] ont étudié les effets du lavage de la paille de blé en utilisant la voie naturelle (paille gardé sur le champs pendant 3 mois et donc soumise à la pluie), ainsi que différentes techniques de lavage contrôlé en laboratoire. Les résultats montrent une baisse significative après lavage (d'environ 80 %) notamment d'alcalins, de chlore et de soufre contenus dans l'échantillon initial. Ces valeurs sont confirmées, voir améliorées, dans l'étude de 6 biomasses différentes (dont une ligneuse) menée par Deng *et al.* [17] qui ont étudié les effets du lavage en laboratoire.

Selon ces deux études, mise à part les teneurs en K, Na, Cl et S, le lavage des biomasses étudiées améliorerait les autres caractéristiques du combustible, notamment la température de fusibilité des cendres, qui est susceptible d'augmenter. En revanche, cette solution risquerait d'engendrer des émissions d'oxydes de soufre et gaz acides (HCl) supérieures. De plus, le lavage du combustible, que ça soit à l'eau de pluie ou une technique maîtrisée, poserait de problèmes de coûts de combustible et d'investissement. Néanmoins, cette voie pourrait être intéressante pour des biomasses de type paille.

**Lavage des fumées** : compte tenu de la forte solubilité des particules fines et ultrafines, un simple lavage de fumées (avec de l'eau normale) est susceptible d'enlever une grande partie de ces particules. Singh *et al.* [18] ont réalisé un état de l'art sur les différentes méthodes de traitement de fumées. Il en ressort que le principal inconvénient des méthodes humides est l'eau résultante chargée en particules et polluants, qui doit être traitée.

## Conclusions et perspectives

Pour répondre à la problématique des émissions de particules fines et ultrafines lors de la combustion de la biomasse dans des installations d'une puissance inférieure à 20 MW, le présent projet vise à développer les connaissances concernant les particules fines (PM<sub>2.5</sub>) et ultrafines (PM<sub>0.1</sub>) émises par des chaudières biomasse (chaudières collectives/industrielles) en vue de proposer des recommandations/solutions pour réduire ces émissions. Pour ce faire, le projet EMIPAR a pour objectif de caractériser les paramètres contrôlant les émissions de poussières à l'**origine**, c'est-à-dire lors de la combustion.

L'atteinte de cet objectif passe par une méthodologie en cinq points :

- le développement d'une technique de prélèvement de particules à haute température, en vue de quantifier et analyser les particules PM<sub>2.5</sub> et ultrafines au sein de la chambre de combustion (600°C - 900°C) et au niveau des échangeurs (180°C - 300°C) ;
- la mesure des concentrations en particules dans des foyers industriels, à l'aide des techniques de prélèvement ainsi développées, pour des conditions opératoires données (régime de fonctionnement et type de biomasse) ;
- étude paramétrique menée sur un pilote de combustion de laboratoire, permettant de faire varier les paramètres opératoires de combustion, pour des combustibles choisis, afin de mesurer leur impact sur la production de particules fines et ultrafines ;
- caractérisation physico-chimique détaillée des échantillons solides (particules fines et ultrafines, ainsi que le combustible, les mâchefers et les cendres volantes) prélevés lors des travaux menés aux échelles de laboratoire, semi-industrielle et industrielle.

Les chaînes métrologiques utilisées dans le cadre de ce projet se sont montrées fiables, notamment la solution avec la sonde FPS-400 « revampée » proposée pour le prélèvement à haute température. Les lignes métrologiques avec les sondes de dilution USD 1000 et USD 2000, développées ici et qui malheureusement n'ont pas pu être testées, ni validées, mériteraient une mention particulière. En effet, les problèmes techniques rencontrés, qui concernaient notamment le boîtier de contrôle, seront sûrement surmontés. Des tests complémentaires basés sur les protocoles mis en place dans le cadre de ce projet permettront leur valorisation.

En ce qui concerne les dispositifs retenus pour la mesure des concentrations de PM<sub>2.5</sub> en masse et en nombre, on note que l'ELPI surestime énormément la concentration massique, et ce de façon plus marquée pour les mesures au-dessus du foyer de combustion qu'en sortie échangeur thermique. Cependant, ce problème peut être rémedié en déterminant la concentration à postériori, par pesage des particules collectées sur ses plateaux, comme ça a été réalisé avec l'impacteur manuel LPI à trois étages. Toutefois, on se doit de noter que l'ELPI a permis d'obtenir les distributions granulométriques d'une manière fiable.

En revanche, le PPS, qui est moins connu que les autres analyseurs, s'est avéré simple d'utilisation et robuste (pas d'entretien car pas d'encrassement grâce à son principe de mesure). Les concentrations massiques de particules affichées par le PPS étaient dans un bon accord avec le TEOM, qui en est la référence. Cependant, l'ELPI reste nécessaire lors de l'utilisation du PPS afin d'affiner le traitement du signal électrique (utilisation de constantes obtenues par l'ELPI qui permettent de remonter aux concentrations massiques et numériques du PPS). Cet affinage a été nécessaire car le PPS n'avait encore jamais été utilisé pour la mesure de particules issues de la combustion du bois.

Les tests réalisés à l'échelle de laboratoire montrent que la préparation du combustible influence le profil de température au sein du réacteur. Ainsi, pour le même combustible initial (plaquettes forestières P45), le combustible ayant subi le protocole de redimensionnement affiche un niveau de température plus faible que celui broyé tout simplement à 4 mm. Le mode de combustion ne montre pas une différence notable sur le profil de température dans la colonne de combustion. En revanche, il semblerait que le mode avec busette aboutit à une meilleure combustion que la grille.

Le nombre de particules mesuré avec l'ELPI 12 étages, ainsi que la concentration en nombre, ne semble pas être impacté par le mode de broyage ou l'humidité du combustible. Toutefois, à des niveaux d'humidité équivalents, il paraît que le mode grille favoriserait la production de particules par rapport au mode busette.

La répartition par classe granulométrique du nombre de particules collectées en zone de combustion montre que la majorité (environ 97 %) est regroupée dans la classe PM<sub>0.1</sub>, quels que soient le mode de combustion, l'humidité et la préparation du combustible.

La concentration massique mesurée avec le TEOM ne semble pas être influencée ni par le mode de combustion, ni par la préparation des plaquettes et ni par l'humidité du combustible.

En qui concerne la nature du combustible, les émissions de gaz en sortie du pilote de laboratoire mesurées lors des essais avec le combustible réel montrent un meilleur rendement de combustion que pour le combustible de référence. Il est possible que les réglages (notamment le débit et la distribution de l'air de combustion) soit plus proches de l'optimum pour le cas du combustible industriel.

Par rapport aux essais avec le combustible de référence, le combustible industriel affiche 80 % moins de particules. Cet écart est réduit à 47 % pour la concentration moyenne en nombre, exprimée à 6 % d'oxygène.

En revanche, la répartition en nombre est identique. De même pour la distribution par classes granulométriques de la concentration en nombre, qui est identique pour les deux combustibles.

La concentration massique de particules donnée par le TEOM est de 83 mg/Nm<sup>3</sup>, ce qui est très proche du résultat obtenu avec le combustible de référence.

Les résultats obtenus lors de l'étude sur pilote industriel montrent que le recyclage des fumées, l'humidité du combustible, les modifications de réglage et le fonctionnement en charge partielle, n'ont pas d'impact significatif sur les émissions moyennes de particules fines. Seul un niveau faible d'oxygène provoque une augmentation importante de la concentration en particules dans le foyer. De ce fait, une valeur seuil du taux d'oxygène dans les fumées a un impact majeur sur les émissions de particules.

L'allure des distributions granulométriques met en évidence une nature différente de particules émises selon la valeur de l'excès d'air :

- une combustion en faible excès d'air,  $O_2 < 11\%$ , conduit à une émission massive de particules ayant un diamètre moyen de 100 nm, classe de particules attribuée à une mauvaise combustion ;
- une combustion en plus fort excès d'air,  $O_2 > 11\%$ , les émissions de particules sont réduites et ces particules présentent un diamètre de 80 nm.
- une combustion à la valeur seuil d'excès d'air de 11 %, donne une distribution granulométrique bimodale.

Une autre observation concerne l'arrêt de l'installation. En effet, la phase d'arrêt pouvait être critique pour les émissions de poussières et qu'elle contribue significativement à l'encrassement de la chaudière.

Finalement, les paramètres étudiés, conformément au plan d'expériences proposé, semblent avoir peu d'effet sur la formation des particules fines en foyer. L'adaptation sans faille de la consigne d'oxygène et la qualité de la mesure de l'oxygène sont cependant les paramètres critiques à surveiller.

Les résultats de mesures de concentrations des particules et distributions granulométriques obtenus lors des campagnes menées sur sites industriels ont permis de mettre en évidence des comportements spécifiques liés à la technologie et à l'exploitation de celles-ci.

Sur le site de la chaudière n 1, l'allure de la chaudière a modulé. Si on ajoute la qualité irrégulière du bois, ceci expliquerait l'observation des distributions granulométriques très variables. Cependant, celles-ci présentent des caractéristiques spécifiques pour chaque point de prélèvements :

- pour le foyer, il s'agit de légères bimodales avec un pic dominant étalé (100 à 400 nm) ;
- pour la sortie échangeur, les distributions granulométriques ressemblent à des bimodales avec un mode ultrafin (inférieur à 40 nm) et un mode plus grossier (100-200 nm).

Les granulométries en sortie échangeur sont donc plus fines qu'au foyer, une explication pourrait être le fait que les particules continuant leur trajectoires à partir du point de prélèvement en sortie foyer ont subi un grossissement (par condensation et/ou agglomération) jusqu'à une taille propice au dépôt sur les parois refroidies de la chaudière et des tubes de fumées. De ce fait, ces particules ne seraient plus présentes au niveau du deuxième point de prélèvement (c.-à-d. à la sortie de l'échangeur). En parallèle, il se peut que les conditions locales sur l'ensemble de la section de passage correspondante au point de prélèvement situé au-dessus du foyer permettent encore l'existence de certains constituants des aérosols à leur état de vapeur. Ensuite, la chute et les profils de température de plus en plus uniformes en allant vers la sortie de l'échangeur auraient déclenché la coagulation de ces composés dans leur forme particulaire. Ceci pourrait expliquer donc la granulométrie plus fine.

En ce qui concerne la chaudière n°2, les distributions granulométriques faites sur chaque point de mesures (foyer et après un premier surchauffeur) ont montré une forte répétabilité, la qualité du bois et le régime de la chaudière ayant très peu variés lors des mesures.

Les granulométries obtenues au foyer sont caractéristiques d'aérosols ultrafins avec un mode majoritaire centré sur 40 nm. Après le premier surchauffeur, les granulométries ressemblent à des bimodales avec un mode centré sur 120 nm et un mode ultrafin (inférieur à 40 nm).

Sur la chaudière n°2 (spreader-stoker) contrairement à la chaudière n°1 (alimentation par poussoir), un mode plus grossier est mesuré plus en aval dans les parcours échangeurs qui pourrait correspondre à la coagulation de petites particules entre elles et à la condensation d'espèces gazeuses. Le second mode ultrafin également mesuré sur la chaudière n°1 (mode inférieur à 40 nm) pourrait trouver la même explication sur la réduction de la taille des suies.

L'ordre de grandeur général concernant les concentrations numériques mesurées au foyer et après surface d'échange est de  $10^7$  p/Ncm<sup>3</sup> sur les deux installations. Par contre, une répartition différente est observée entre les deux sites quant à la répartition des PM<sub>0,1</sub> par rapport au PM<sub>2,5</sub>.

Concernant les concentrations massiques, dans les deux cas, elles sont plus importantes après la surface d'échanges thermiques, 2 fois plus importantes sur la chaudière n°1 et 15 fois sur la chaudière n°2.

Sur la chaudière n°1, la granulométrie plus fine en sortie échangeur aurait pu laisser penser à l'obtention d'une concentration massique plus faible. Une explication potentielle serait l'encrassement et de nouvelles coagulations de particules (comme évoqué plus haut) avec de compositions différentes de certains métaux entre les deux points de prélèvement. En revanche, sur la chaudière n°2, l'augmentation de la masse des particules après surface d'échange est certainement à relier à l'augmentation de leur taille.

Après les deux campagnes sur sites industriels, il semble probable que la technologie, la stabilité de fonctionnement de la chaudière et la nature du bois influencent notablement la synthèse particulaire.

Cependant, il faut garder à l'esprit que les mesures n'ont pas pu être réalisées sur les deux sites au même stade d'évolution des particules. Sur une chaudière comme la chaudière n°1, les temps de séjour des produits de combustion dans le foyer sont courts et les mesures foyers ont été réalisées en milieu de voûte (combustion probablement non terminée), alors que la chaudière n°2 est une grande installation de combustion qui respecte le T2S (temps de séjour à 850°C pendant 2 secondes) avant surchauffeur. Il en va de même pour les mesures après échangeur.

Les échantillons de combustibles, cendres et PM<sub>2,5</sub> collectées aux différentes échelles ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique extensive. Les protocoles de prélèvement et d'analyse, ainsi que le couplage des différentes techniques d'analyse permettant une caractérisation détaillée des particules en corrélation avec le combustible et les cendres résultantes (p. ex. fluorescence X, chromatographie ionique, ICP-AES et MS, HPLC/fluorimétrie, imagerie par microscopes électronique à balayage et transmission) utilisés dans le cadre de ce projet font l'objet d'une originalité certaine. Le volume de données ainsi obtenues est assez important et l'interprétation globale de ces données demeure assez délicate. Ceci n'est pas lié uniquement à la complexité du mécanisme de formation d'aérosols, mais aussi à la grande disparité entre les compositions des combustibles (notamment en éléments minoritaires tels que le S, Cl et les métaux qui interviennent directement dans la physique et la chimie de particules), leurs granulométries et les conditions de combustion. En effet, bien que le rôle de la technologie de combustion (grille ou assimilé) semble avoir peu d'influence, les conditions locales de prélèvement (écoulement, température, composition des gaz) ont été bien différentes entre les trois échelles considérées, voir même dans le cadre d'une seule installation. De plus, les particules échantillonnées sur l'ensemble des essais n'avaient pas le même « âge ». D'autres phénomènes influençant la formation de particules fines peuvent encore s'ajouter, telles que la fragmentation du combustible et des cendres.

Par conséquent, il est difficile d'extrapoler les résultats (notamment celles concernant la fraction ultrafine) d'une échelle à l'autre. Néanmoins, les analyses de composition chimique ont permis de mettre en évidence les principales voies de formation d'aérosols : la coagulation, la coalescence, la condensation et l'agglomération. Compte tenu de l'emplacement des points de prélèvement (au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique), c.-à-d. après que la combustion en phase homogène soit finie, on peut noter, d'une manière simpliste, que les principaux mécanismes de formation sont :

- la condensation de sels particuliers sur un substrat de nucléi composés de matières organiques, de métaux (le cas pour le point de prélèvement de la chaudière industrielle n°2 ; point situé le plus proche de la zone de combustion et donc à la plus haute température), de suies<sup>2</sup> et dans une moindre mesure sur des particules de fragments cendres volantes pré-existantes ;
- la coagulation/cristallisation des sels particuliers sous l'effet de gradient thermique négatif.

Ces premières particules ainsi formées semblent constituer le support pour les étapes d'agglomération, ainsi que de condensation surfacique de COV et HAP. Cependant, aucune information n'est disponible entre le point où les espèces chimiques détectées quittent la particule de combustible et le premier point de prélèvement, quelle que soit l'installation étudiée.

---

<sup>2</sup> On remarque l'absence de suies dans les échantillons récoltés dans le cas de la chaudière industrielle n°2, ce qui indique une meilleure combustion des gaz.

Bien que les conditions de prélèvement soient disparates, quelques observations communes à l'ensemble des essais ont pu être enregistrées. Ainsi, la majorité des échantillons recoltés présente une forte concentration d'ions hydrosolubles, notamment du  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ . Ces cations et anions sont bien corrélés, ce qui indiquerait la présence de sels particuliers ( $KCl$  et  $K_2SO_4$  notamment). De plus, des cristaux particuliers ont été observés par microscopie. De même, les métaux majoritaires présents dans les échantillons collectés sont, dans tous les cas de figures, le fer, le magnésium et le zinc. Ces métaux seraient liés sans doute sous une forme volatile.

Un autre facteur influant la formation des particules fines et ultrafines est l'humidité du combustible. Ainsi, les observations, en termes de concentration massique, sur pilote industriel ont été confirmées par les analyses de composition. L'augmentation de l'humidité semble réduire la concentration massique et accroître la part d'ions hydrosolubles. On se doit de noter que la présence d'eau contenue dans le combustible peut avoir des effets directs (interactions physico-chimiques) et indirects (cinétique et température de combustion, nature de l'écoulement<sup>3</sup> et transferts thermiques). Il semblerait que l'évolution de la concentration des particules fines et ultrafines en fonction de l'humidité du combustible serait expliquée plutôt par ses effets indirects.

L'ensemble des résultats ci-dessus montre que la formation des particules est principalement influencée par l'humidité du combustible et le niveau d' $O_2$  dans le gaz. Les analyses physico-chimiques ont mis en évidence que les particules fines et ultrafines sont essentiellement composées d'ions hydrosolubles sous forme de sels particuliers (principalement  $KCl$  et  $K_2SO_4$ ), pour l'ensemble de biomasses utilisées. Il semblerait donc que les particules fines et ultrafines soient des produits intrinsèques de la combustion des biomasses étudiées dans le cadre des technologies visées (grille mobile ou assimilé).

En absence d'informations concernant la nature des aérosols entre le point où les espèces chimiques les constituant quittent la particule de combustible et le premier point de prélèvement, la seule méthode primaire envisageable, si on l'accepte que telle, serait un contrôle accru de la consigne d'oxygène imposée à la sortie de l'installation de combustion. Ceci nécessite une étude plus approfondie du système de régulation de la combustion. Par ailleurs, la logique de régulation est tributaire à la technologie de combustion (grille mobile « classique » ou spreader-stoker, par exemple) et à l'application (chauffage collectif, chaleur process, cogénération, etc.).

D'autres méthodes possibles de réduction des émissions de particules fines et ultrafines sont le lavage du combustible et/ou le lavage des fumées. La littérature recense des travaux de lessivage de différents types de biomasses à l'échelle de laboratoire. Cette piste serait intéressante pour des biocombustibles de type paille. Enfin, le lavage de fumées avec de l'eau ordinaire pourrait s'avérer assez efficace, compte tenu de la présence d'ions hydrosolubles. En contrepartie, le traitement des fumées par voie humide n'est pas souvent utilisé à cause des problématiques (volume, exutoire et coûts) d'effluents liquides à traiter.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet mériteraient d'être confortés par quelques études complémentaires. Ainsi, dans un premier temps, il serait pertinent de caractériser en détail les aérosols résultants de la dégradation thermique d'un échantillon de biomasse (parfaitement maîtrisé) à hautes température et vitesse de chauffe et en différents atmosphères (réductrice à oxydante). Ceci permettra une meilleure connaissance de l'évolution de différentes espèces chimiques entre leurs phases solide (combustible) et particulaire (aérosols), en fonction de la température et de la composition locale de gaz.

Ensuite, il serait intéressant de réaliser des prélèvements simultanés en plusieurs points d'une installation (par exemple, juste au-dessus du lit de combustible, avant et après l'arrivée d'air secondaire, avant et après l(es) échangeur(s) de chaleur et après le traitement de fumées), accompagnés par de mesures de température, de vitesse (dans la mesure du possible) et concentration de gaz aux mêmes endroits. Afin de dresser un bilan de matière le plus précis possible, une collecte de cendres et d'échantillons des dépôts sur les parois de la chaudière et des tubes d'échange de chaleur serait nécessaire. L'analyse des échantillons ainsi récoltés, couplée à une caractérisation de l'écoulement des gaz sur l'ensemble de l'installation (possible par calcul de mécanique de fluides numérique), permettra de trancher sur la possibilité d'appliquer des techniques primaires d'abattement des particules ultrafines.

Dans tous les cas de figures, on tient à souligner l'importance cruciale de la maîtrise de flux entrants et sortants, ainsi que la connaissance détaillée des conditions locales (température, écoulement et composition des gaz).

---

<sup>3</sup> En effet, pour le même niveau de puissance, plus le combustible est humide, plus son pouvoir fumigène est important est donc les vitesses locales des gaz augmentent.

## **ANNEXES**

## A.1. Ligne de prélèvement et de mesure haute température

### A.1.1. Étude bibliographique de la formation d'aérosols émis lors de la dégradation par combustion de la biomasse

#### A.1.1.1. Formation des particules ultra fines de diamètre aérodynamique inférieur à 200 nm

Les particules primaires de suie sont les premières particules formées en phase gazeuse lors de la combustion. Elles se forment à partir des réactions mettant en jeu des hydrocarbures insaturés comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Cette phase correspond à la transformation du système moléculaire en un système particulaire pour donner naissance aux nucléis dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre soit quelques dizaines d'atomes de carbone. Ces nucléis vont ensuite se couvrir de plusieurs couches de carbone ayant des arrangements pseudo cristallins pour aboutir à une brique élémentaire de suie qu'on appelle cenosphère. Puis, au gré des collisions dans l'écoulement, ces cenosphères de carbone peuvent s'agréger pour aboutir aux agrégats qui forment les suies (Figure 3).

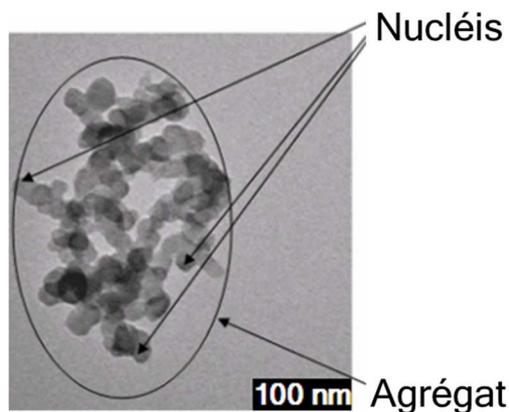


Figure 3 - Exemple d'agrégat de suie observé à l'aide d'un microscope (TEM) Van-Hulle [19]

Bien sûr, ces particules sont principalement composées de carbone<sup>4</sup>. Ainsi, selon leur environnement local (température, oxygène), ces particules seront en grande partie réduites par oxydation quand l'installation de combustion est bien réalisée et bien exploitée.

Pour celles qui subsistent, leur forme ramifiée constitue un bon substrat pour amorcer la condensation des divers composés présents à l'état gazeux dans leurs atmosphères environnantes. Ainsi, par différents mécanismes de croissance de surface, notamment par la condensation des vapeurs de métaux alcalins, ces particules vont croître et collisionner entre elles pour former des structures agrégatives de taille plus importante, de l'ordre de 100 nm, pour aboutir aux aérosols de combustion que l'on appelle les particules fines.

#### A.1.1.2. Formation des particules grossières de diamètre aérodynamique 300 nm à 2 µm

Les particules de tailles intermédiaires > 300 nm appelées mode grossier résultent d'un mécanisme encore mal connu. Ce dernier correspondrait à une forme de condensation des sels alcalins en phase gaz sur les cendres volantes les plus fines. Par ailleurs, les particules de plus grosses tailles (> 10 µm) qu'on appelle également « mode très grossier » ont une autre origine que les particules fines et ultra fines. Elles se forment à partir de particules éjectées du lit de combustible qui sont emportées dans l'écoulement.

Les différentes étapes de la formation particulaire sont résumées et décrites sur la Figure 4. Cette figure illustre les mécanismes de formation des particules lors de la combustion en lit fixe de granulés de bois proposé par Wiinikka *et al.* [20]. Également, selon cette étude, ces particules seraient composées principalement de sels alcalins dans le cas du bois.

<sup>4</sup> Une plaque de verre mise au-dessus d'une bougie permet de bien mettre en évidence ce phénomène et montre qu'une flamme de diffusion est naturellement prédisposée à émettre des particules de suies en grande quantité.

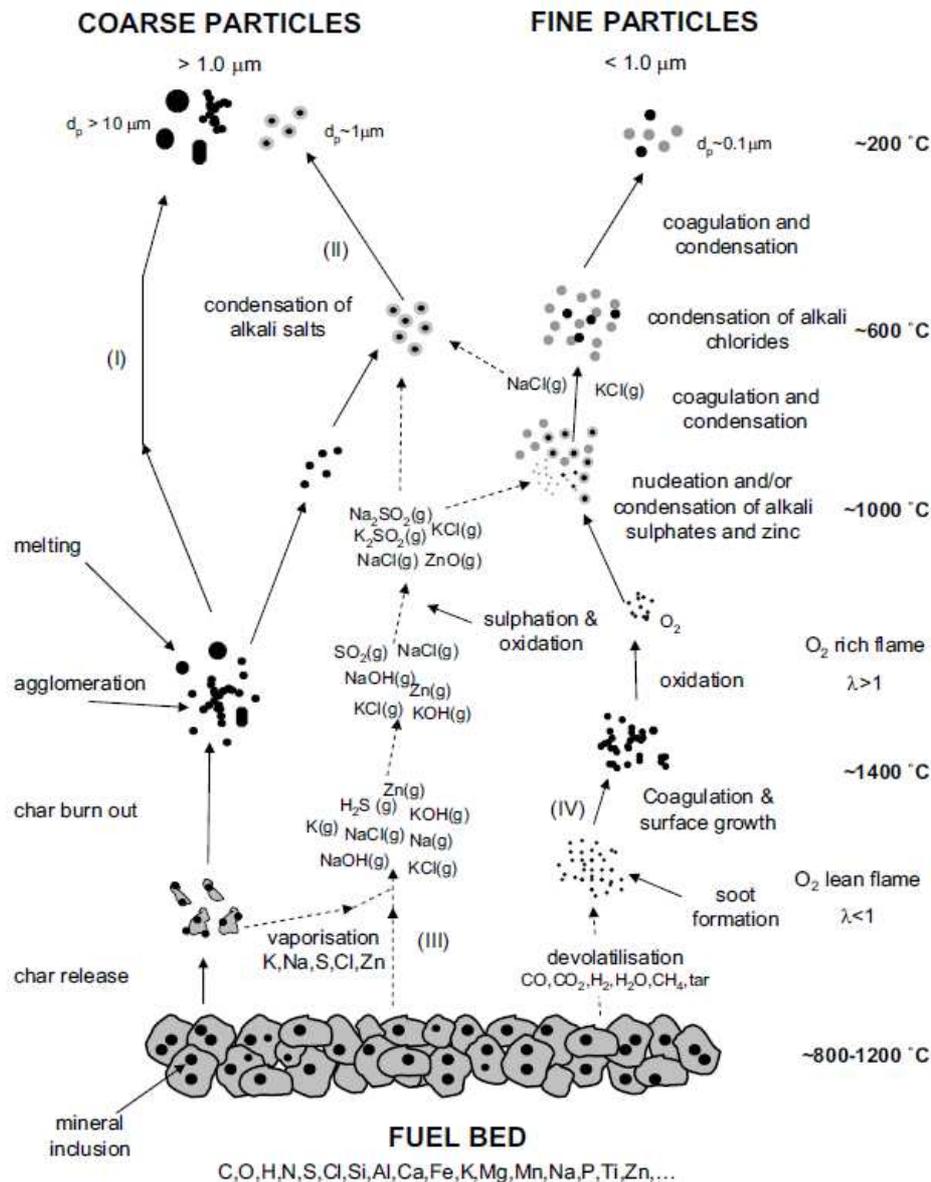


Figure 4 - Voies de formation d'aérosols lors de la combustion du bois [20]

### A.1.2. Formation des particules dans les chaudières à grille mobile

En ce qui concerne les chaudières à grille, la majeure partie des résidus solides de combustion est constituée des cendres sous foyer (ou mâchefers). La combustion sur grille mobile libère également des particules matérielles (aérosols et cendres volantes) selon des processus identiques à ceux précédemment décrits sur la Figure 4.

De nombreuses études portent sur la caractérisation des particules émises par des chaudières de chaufferie urbaine de puissances comprises entre 100 kW et plusieurs MW.

Certaines de ces études (p. ex. Johansson *et al.* [3]) révèlent une prédominance des particules fines ou submicroniques. De plus, Pagels *et al.* [4] ou encore Nussbaumer *et al.* [21] mettent également en évidence une distribution bimodale avec un mode submicronique et un autre supermicronique. Ces derniers relient cette caractéristique bimodale de la distribution à la nature du combustible (un mélange bois/écorces dans des proportions 1:1 dans ce cas).

Enfin, Wierzbicka *et al.* [6] - qui ont caractérisé les particules émises par une chaudière à grille de 1 MW alimentée par des résidus forestiers, des granulés et des sciures de bois - ont mis en évidence que les particules submicroniques étaient non seulement constituées d'éléments inorganiques mais aussi d'une fraction significative de résidus de combustion incomplète.

À ce titre, l'étude de Wiinikka *et al.* [20] caractérise la granulométrie des particules au voisinage du lit et à différentes hauteurs au-dessus de l'injection d'air secondaire sur un pilote de combustion à l'échelle

laboratoire. Dans cette étude, les auteurs montrent que la concentration de particules en sortie du lit est très élevée puis décroît rapidement en s'éloignant de la surface du lit. La Figure 5 représente la distribution granulométrique des particules prélevées à différents niveaux au-dessus du lit, donc à différents stade du processus de formation des particules et dans différentes atmosphères en termes de températures et de compositions chimiques. Sur cette figure, on remarque qu'au plus près du lit (port 1 sur la Figure 5), le pic lié aux particules fines est plus marqué. Les auteurs imputent ce pic à une présence importante de suies, résultantes d'une combustion inachevée à cette hauteur.

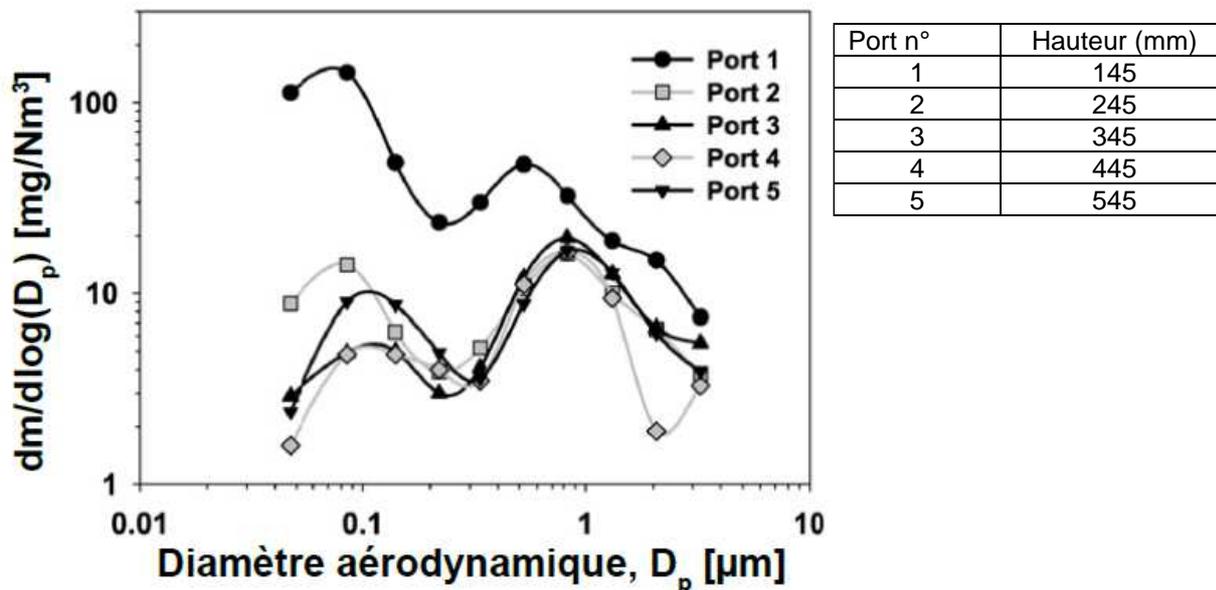


Figure 5 - Distribution du diamètre aérodynamique des particules à différentes hauteurs au-dessus du lit de combustible sur un lit fixe muni d'une injection étagée de l'air selon Wiinikka *et al.* [20]

De nombreux paramètres interviennent dans la synthèse particulaire comme en témoignent les travaux précédents. Les caractéristiques des aérosols sont fortement conditionnées par la nature du combustible (granulométrie, nature de la biomasse, teneur en cendres, compositions élémentaires) et par les conditions locales de réaction (nature de l'écoulement, réaction à l'interface des particules, composition chimique de la phase gazeuse).

Dans une chaudière à grille, la nature et la distribution des particules émises dépendront grandement de leur historique de formation. Celui-ci résulte de la succession des conditions aérothermochimiques rencontrées par les particules lors de leur parcours dans le foyer.

L'approche de ces phénomènes locaux est envisagée par des études de modélisation. La complexité des phénomènes mis en jeu et le manque de données expérimentales pour la validation de ces modèles limitent encore ce type d'approche. Dans ce sens, Jöller *et al.* [12] propose un modèle permettant de prédire la distribution granulométrique en sortie chaudière en tenant compte des différentes étapes de formation des particules. Ce modèle tient compte de la modélisation thermodynamique à l'équilibre de la composition chimique de la phase gaz, du transport des particules et du dépôt de particules sur les différentes surfaces de la chaudière.

Une deuxième étude plus récente de Venturini *et al.* [22] ne considère pas la modélisation thermodynamique à l'équilibre de la phase gaz mais tiennent compte du transport et du dépôt des particules. Ils complètent ceci par un modèle de combustion en lit pour la combustion en phase solide et un modèle de combustion turbulente (modèle de type flammelle) en phase gazeuse et l'implémentent dans un solveur CFD 3D qui tient compte d'une géométrie détaillée. Ceci leur permet notamment de localiser les zones critiques de formation de dépôt particulaire.

Finalement, très peu d'études portent sur les émissions d'aérosols d'une chaudière à bois, en fonction des conditions opératoires. En effet, l'historique de formation des particules est conditionné par le combustible et la technologie de foyer mais aussi par les réglages de combustion de l'installation (excès d'air, recyclage des fumées, répartition de l'étagement d'air et modularité du fonctionnement).

De nombreuses grandeurs sont à paramétrer par l'opérateur de la chaudière biomasse ; on relèvera notamment l'impact :

- de l'excès d'air qui joue de façon prépondérante sur la teneur en imbrulés et sur la distribution numérique des particules dans l'écoulement ;
- du recyclage des fumées, qui agit sur le taux de poussière. Rien ne précise comment maîtriser le recyclage sachant que lors d'une recirculation sous la grille il a également une action sur la réduction des émissions d'oxyde d'azote ;
- de la température foyer, qui est également importante sur la synthèse particulaire ;
- de l'étagement de l'air et de la distribution à travers les différents caissons d'air primaire. Ce réglage est souvent préétabli par le constructeur mais rarement vérifié ensuite ;
- du temps de séjour du combustible, qui pilote l'épaisseur du lit de combustible sur la grille et qui est contrôlé par l'opérateur via la vitesse de grille.

### A.1.3. État de l'art sur les techniques de prélèvement, conditionnement et mesure des aérosols

Le projet EMIPAR a pour objectif de caractériser les paramètres contrôlant les émissions de poussières à l'origine, c'est-à-dire lors de la combustion. Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire de pouvoir prélever ces poussières au niveau de la chambre de combustion. En d'autres termes, dans des conditions extrêmes de température, turbulence et rayonnement thermique. Ainsi, il est important de développer et valider une méthode de mesure en continu des PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>0.1</sub> dans des émissions canalisées à haute température, au plus près de la source de combustion :

- au-dessus du foyer de combustion (température comprise entre 600°C et 900°C) ;
- en sortie d'échangeur thermique (température comprise entre 180°C et 300°C).

Ce développement a été mené au regard de paramètres clés tels que la concentration en poussières, la température, l'humidité, la vitesse d'écoulement et la composition chimique des fumées. Une première synthèse bibliographique résumée dans le Tableau 8 permet d'approcher ces paramètres clés lors de la combustion de biomasse. Il est ainsi à noter que très peu d'études portent sur la mesure des particules au-dessus du foyer de combustion de la biomasse et ne concernent principalement que des installations de taille laboratoire.

**Tableau 8 - Paramètres opératoires observés lors de la combustion de biomasse**

Paramètres	Mesures en foyer de combustion	Mesures en sortie échangeur	Références
Température	700 - 900°C	150 - 250°C	
Humidité relative	5 - 30 %	5 - 30 %	
Oxygène	4 - 10 %	6 - 13 %	[23], [24], [25], [26], [27], [28]
Vitesse d'écoulement	0,5 - 5 m/s	6 - 20 m/s	
TSP*	0,1 - 0,8 g/Nm <sup>3</sup> (13 % O <sub>2</sub> sec)	0,1 - 0,8 g/Nm <sup>3</sup> (13 % O <sub>2</sub> sec)	
Modes dominants	0,2 - 0,4 µm	0,2 - 0,6 µm	

\* TSP : Particules Totales en Suspension (acronyme anglais pour « Total Suspended Particulate »)

Au regard des données du Tableau 8, le conditionnement de l'aérosol par de la dilution apparaît nécessaire pour refroidir l'effluent gazeux, abaisser le taux d'humidité, diminuer la concentration en poussières et ainsi pouvoir utiliser des analyseurs dans de bonnes conditions de mesure.

Le développement de la technique de prélèvement et de mesure des PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>0.1</sub> doit coupler alors trois volets techniques déterminants :

- la coupure granulométrique ;
- la dilution ;
- la mesure en continu des particules.

#### A.1.3.1. Techniques de prélèvement des aérosols en émissions canalisées

##### Techniques de coupure granulométrique PM<sub>2.5</sub>

Il existe actuellement trois principaux types de dispositifs de coupure PM utilisés à des fins de contrôle et de recherche : l'impacteur réel, l'impacteur virtuel et le cyclone. De manière générale, toute validation de ces dispositifs repose sur les tests suivants :

- s'assurer que le diamètre aérodynamique de coupure est bien celui qui correspond à 50 % de la masse collectée, Le critère significatif d'un impacteur est appelé diamètre de coupure à 50 %, le D<sub>50</sub>, qui correspond à une efficacité de 50 % en masse par rapport à la masse totale collectée ;

- vérifier la reproductibilité entre appareils ; un test de justesse est mené avec trois matériels identiques, sur un même site, pendant un temps déterminé ;
- s'assurer que le débit d'aspiration est stable ; les débits sont mesurés en même temps durant une période de temps fixée.

Dans la pratique, la justesse de coupure au  $D_{50}$  impose une grande stabilité du débit d'aspiration, un faible taux d'humidité, de faibles variations de la température du flux gazeux aspiré et un bon état des surfaces en contact avec l'air aspiré (sans aspérité et sans dépôts d'aérosols). La durée d'échantillonnage doit être adaptée à la concentration en particules pour réduire le biais lié à la masse collectée et à la modification du  $D_{50}$  en raison de la diminution du débit d'aspiration par l'augmentation de la perte de charge.

### Impacteur réel

Un impacteur utilise la vitesse d'inertie d'une particule par rapport à la vitesse du flux d'air qui la transporte, lorsqu'un écran est placé à une certaine distance du jet d'arrivée de la veine d'air chargée en particules. Les particules qui ont le plus d'inertie impactent cet écran (qui peut être un filtre collecteur), les autres qui ont moins d'inertie continuent leur chemin dans la veine d'air (cf. Figure 6). Ainsi, le diamètre de coupure de l'impacteur est défini comme le diamètre aérodynamique correspondant à une efficacité de collection de 50 %. Pour s'en assurer, un appareil conçu pour un  $D_{50}$  particulier devra être testé pour une série de  $n$  dimensions granulométriques encadrant cette valeur. Les impacteurs peuvent être utilisés sur un large domaine de dimensions qui varie de 0,01 à 50  $\mu\text{m}$  et de débits qui peuvent varier de quelques litres par heure jusqu'à des milliers de  $\text{m}^3$  par minute.

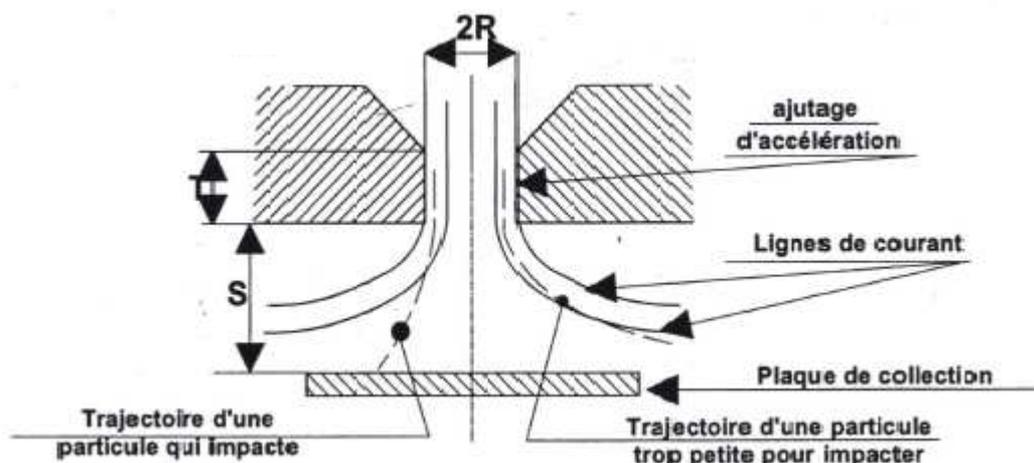


Figure 6 - Schéma de principe d'un impacteur réel

Une difficulté générale d'utilisation des impacteurs réels concerne la quantité maximale de particules que l'on peut déposer sur une plaque de collection sans modifier les performances de l'impacteur. Dans ce cas, il n'y a pas une réponse universelle car cette quantité est étroitement dépendante de la géométrie de l'impacteur et seule l'expérience peut répondre avec précision à cette question. Généralement, on recommande de ne pas dépasser 10 mg par plaque de collection mais cette valeur peut être augmentée pour certaines configurations. Aussi, les limites de ce type d'impacteur sont liées aux phénomènes de rebond et de réentraînement pouvant induire une baisse d'efficacité de la coupure au fur et à mesure de la collection des particules. Pour réduire ces phénomènes, la plaque de collection peut être enduite de graisse siliconée par exemple.

Pour des mesures à l'émission, les impacteurs à un seul étage dénommés « pré-impacteurs » sont peu utilisés pour assurer une coupure en tête ou en sortie de ligne de prélèvement en raison notamment de leur faible surface de collection et de la difficulté à maîtriser ces phénomènes de rebond et de réentraînement dans des atmosphères soumises par exemple à des vibrations [29]. Cette technique n'est donc pas retenue dans le cadre du présent projet.

### Impacteur virtuel

Pour certaines applications où l'on souhaite accumuler des quantités de matière importante facilitant l'analyse ultérieure sans pour autant provoquer des effets parasites, tels que rebonds ou réentrainements de particules, l'impaction virtuelle peut être utilisée. Dans ces impacteurs, on se limite généralement à une séparation en deux classes, les plaques de collection étant remplacées par une sonde de prélèvement avec un air relativement « calme ». La Figure 7 présente schématiquement la structure d'un dispositif qui sépare l'aérosol en 2 fractions (p. ex.  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ ). Le jet gazeux porteur des particules, sortant de l'ajutage d'accélération, pénètre à l'intérieur de l'ajutage de collection où la sélection s'opère. Les plus grosses particules, du fait de leur inertie, pénètrent plus profondément dans l'ajutage de collection où elles sont

entraînées par un petit débit (FQ). En revanche, la plus grande fraction du débit  $(1-F) \times Q$  ressort de l'ajutage de collection en entraînant les plus petites particules. Dans cette opération, les deux classes de particules restent en suspension et peuvent être transportées vers deux filtres de collection ou vers des systèmes de détection automatique. Les efficacités de collection obtenues avec ces systèmes ont la même allure que dans les impacteurs réels, mais avec une différence sensible qui correspond au fait que le petit débit d'entraînement des grosses particules véhicule également la fraction correspondante de petites particules. Si FQ représente 10 % du débit total Q, 10 % de particules plus petites que le diamètre coupure seront donc présentes dans l'échantillon correspondant aux grosses particules qui sera ainsi « contaminé ».

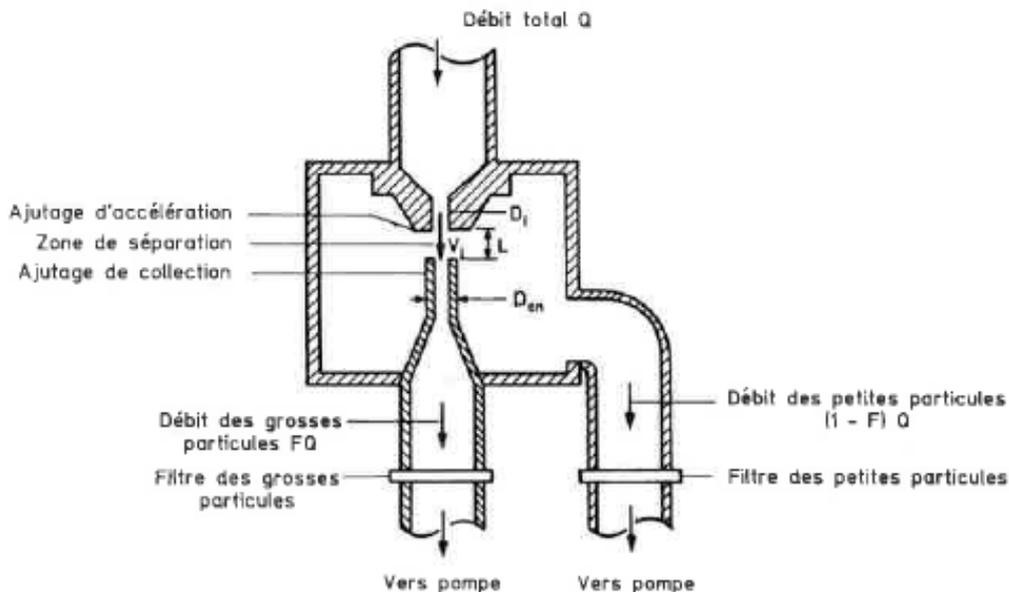


Figure 7 - Schéma de principe d'un impacteur virtuel

Les impacteurs virtuels présentent l'avantage de réduire les effets de rebonds ou de réentrainements des particules et permettent de collecter des masses de poussières plus importantes que les impacteurs réels avec des plaques de collection. Ils ont néanmoins quelques inconvénients : contamination systématique de grosses particules par les plus fines et dépôts importants des particules qui ont des dimensions voisines du diamètre de coupure.

Pour des mesures à l'émission, les impacteurs virtuels dichotomiques en version PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> de marque ANDERSEN ont été testés avec succès dans le cadre du projet ADEME MAPEC [29]. Une version PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>1</sub> d'intérêt pour le présent projet n'existe actuellement pas sur le marché, la difficulté technique résidant dans le respect des 2 coupures très proches en termes de taille, la limite basse de coupure se trouvant aussi à 1 µm. Cette technique n'est donc pas retenue dans le cadre du présent projet.

### Cyclones

Dans les cyclones, le fluide est aspiré tangentiuellement dans un élément cylindrique, provoquant ainsi la séparation entre les particules et le fluide par la force centrifuge, puis leur dépôt sur la paroi intérieure du cylindre (cf. Figure 8). Pour obtenir une séparation performante, le jet d'air doit avoir un nombre de Reynolds compris entre 500 et 3000, ce qui nécessite d'adapter en dimension la buse d'arrivée du jet pour y parvenir. Dans le même ordre d'idée, une bonne séparation des PM<sub>2.5</sub> correspond à un jet permettant un nombre de Reynolds supérieur ou égal à 3000.

Les cyclones ont l'avantage d'éviter les problèmes de rebond et permettent ainsi de prélever des hautes concentrations d'aérosols (jusqu'au g/m<sup>3</sup>). En revanche, il est difficile de séparer des particules submicroniques par cyclonage et contrairement aux impacteurs dont les performances sont prévisibles théoriquement, les cyclones sont conçus essentiellement de façon empirique.

À ce jour, les cyclones sont classiquement utilisés pour des mesures à l'émission en version PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> et leur robustesse est désormais bien éprouvée. Par exemple, le distributeur finlandais DEKATI commercialise ce type de cyclones pour des applications « émissions » jusqu'à des températures de 350°C (cf. Figure 9). Un logiciel est en général fourni pour recalculer les diamètres de coupure en fonction du débit, de la température, de l'humidité et de la densité des particules, selon la norme EPA 201A. En particulier, le diamètre de coupure d'une particule collectée avec 50 % d'efficacité (D<sub>50</sub>) est :

- proportionnel au débit du gaz qui augmente, compte tenu d'un exposant négatif prenant des valeurs entre -0.63 et -1.11 :  $D_{50} = K \times Q^n$ , avec K la constante du dispositif et Q le débit de gaz ;
- proportionnel à la racine carrée de la viscosité du gaz :

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9 \times H_c \times B_c \times \mu}{2 \times \pi \times N_e \times \rho \times Q}}$$

où :  $H_c$  est hauteur de l'entrée du cyclone,  $B_c$  la largeur de l'entrée du cyclone,  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz,  $Q$  le débit du gaz dans le cyclone,  $\rho$  la densité des particules et  $N_e$  le nombre effectifs de tours que le gaz effectue dans le cyclone ;

- proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la densité de particules.

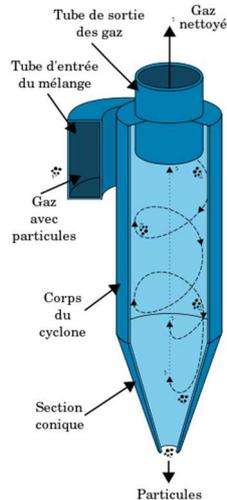


Figure 8 - Schéma de principe d'un cyclone



Figure 9 - Cyclones PM10 (à gauche) et PM2.5 (à droite) de marque DEKATI

Pour des mesures à l'émission, les cyclones apparaissent être une solution adaptée de par leur robustesse et leur facilité d'emploi [29]. Il est aussi aisé de trouver sur le marché des cyclones pour assurer une coupure PM2.5 en tête de ligne de prélèvement (jusqu'à des températures de 350°C – fournisseur finlandais DEKATI) ou bien une coupure PM<sub>2.5</sub> en aval de ligne de prélèvement (à température ambiante – fournisseur américain BGI). Cette technique est donc retenue dans le cadre du présent projet.

#### A.1.3.2. Techniques de dilution

La dilution est une étape très importante dans le processus de prélèvement et de mesure des particules dans les émissions canalisées. La dilution doit en effet :

- réduire la concentration en particules dans les fumées brutes jusqu'à une concentration qui pourra être quantifiée par le système de mesure utilisé ;
- abaisser la température et l'humidité jusqu'à atteindre des conditions de mesure adéquates (en général, à température ambiante et idéalement à un taux d'humidité relative inférieur à 5 %) ;
- contrôler les processus de condensation et de nucléation ;
- préserver la granulométrie de l'aérosol prélevé.

De manière générale, le refroidissement des fumées à travers une dilution faible ou modérée provoque un important phénomène de condensation/nucléation. Ces phénomènes vont aussi induire la condensation d'espèces volatiles qui vont passer dans la phase particulaire. Si la dilution est réalisée à une température « adaptée », les composés volatils vont rester en phase gaz, la sursaturation sera évitée et par conséquent le phénomène de nucléation sera très réduit. Pour mémoire, le mode « nucléation » concerne les particules de diamètre inférieur à 0,08 µm, celles-ci étant des particules primaires de condensation ou bien des noyaux provenant de la nucléation hétérogène.

Pour éviter les phénomènes de condensation/nucléation, la dilution à chaud est particulièrement employée. Ainsi, si de l'air chaud est utilisé pour des ratios de dilution importants (par exemple supérieur à 40), alors le

ratio de saturation peut être maintenu à faible valeur ce qui élimine la condensation et la nucléation. La disparition du phénomène de nucléation est conditionnée par le maintien de l'air de dilution à une température adaptée (par exemple, à la température du gaz vecteur dans la cheminée ou le conduit étudié).

Compte tenu de l'utilisation de ratios de dilution élevés pour éviter l'apparition des phénomènes de condensation/nucléation, la dilution est souvent réalisée en deux étapes que sont respectivement la dilution primaire et la dilution secondaire [30].

**La dilution primaire** s'effectue de manière à rapidement (moins d'une seconde) diluer et/ou refroidir l'échantillon de gaz prélevé afin de préserver la granulométrie de l'aérosol prélevé et « geler » les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu. Le gaz de dilution primaire (air, azote, etc.) doit être sec et exempt de particules. La dilution se fait par exemple à travers un tube perforé (quartz, acier inoxydable, céramique, etc.) et permet d'effectuer la dilution de la totalité du flux gazeux prélevé. Pour effectuer une dilution primaire, le dispositif doit :

- assurer le prélèvement des particules à l'isocinétisme (égalité des vitesses au niveau du bec de prélèvement et dans le conduit) ;
- générer une dilution stable dans le temps en assurant des pertes minimales dues aux dépôts causés par la thermophorèse et la diffusion et minimisant l'altération de la granulométrie de l'aérosol par la maîtrise des phénomènes tels que la condensation/nucléation ou à l'inverse l'agglomération des particules. Pour ce faire, il est souvent utile, selon l'aérosol de combustion étudié, de faire varier préalablement les ratios de dilution à une température fixe de l'air chaud (idéalement proche de celle de la cheminée ou du conduit) et de vérifier que la granulométrie et la concentration de l'aérosol sont bien homogènes. En effet, plus le ratio de dilution primaire sera important, plus le débit d'échantillonnage sera réduit.

**La dilution secondaire** est souvent utilisée quand les concentrations massiques et numériques en particules poussières sont élevées (pour fixer un ordre de grandeur, respectivement supérieures à  $100 \text{ mg/m}^3$  et  $10^{10} \text{ p/cm}^3$ ). La dilution secondaire peut avoir lieu dans les mêmes conditions que la dilution primaire et consiste à diluer rapidement (moins d'une seconde) tout ou une partie du débit de gaz après dilution primaire avec un gaz sec exempt de particules à température ambiante. Après la dilution secondaire, une fraction du gaz est dirigée vers le(s) système(s) de mesure.

#### Types de systèmes de dilution

À ce jour, les différents systèmes de dilution recensés pour le prélèvement des particules à chaud sont :

- le tunnel de dilution FEFD (Full Exhaust Flow Dilution tunnel) ;
- le tunnel de dilution PEFD (Partial Exhaust Flow Dilution tunnel) ;
- le diluteur à disque rotatif ;
- le diluteur éjecteur simple ;
- le diluteur éjecteur avec tube poreux ;
- le diluteur à chambre biconique.

#### **Le tunnel de dilution FEFD (Full Exhaust Flow Dilution tunnel)**

Historiquement, le système PEFD développé initialement dans l'industrie automobile travaille avec des ratios de dilution modérés, inférieurs à 10 et sans possibilité de chauffer l'air de dilution. Cette configuration rend difficile d'une part le contrôle de la température et du ratio de dilution et d'autre part, la maîtrise des phénomènes comme la condensation et la nucléation. Le tunnel de dilution « FEFD » (cf. Figure 10) fonctionne par prélèvement complet des gaz à analyser à l'émission. Le débit volumétrique total est maintenu constant par un orifice critique installé à la sortie et le ratio de dilution peut varier quand les conditions de fonctionnement de l'émetteur (véhicule) varient.

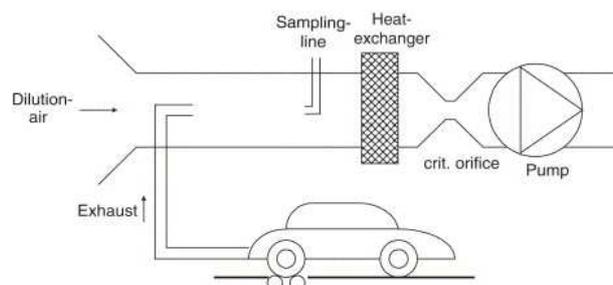


Figure 10 - Schéma de principe du FEFD

#### **Le tunnel de dilution PEFD (Partial Exhaust Flow Dilution)**

Afin de diminuer les coûts et la place occupée par le système de dilution PEFD, un autre système de dilution plus simple présentant des ratios de dilution inférieurs à 50 a ensuite été développé dans l'industrie ADEME

automobile. Il s'agit du « PEFD » qui prélève un pourcentage défini du débit de gaz à analyser. Ceci est possible en mesurant très précisément le débit des gaz d'échappement afin d'ajuster le débit de gaz dans le tunnel de dilution. Toutefois, cette opération s'avère dans la pratique très difficile lorsque les débits sont très variables (lors de transitoires par exemple) car il est nécessaire d'utiliser une chaîne métrologique avec des temps de réponse très courts (moins d'une seconde).

Inspiré par ce dispositif PEFD, les Strand *et al.* [27] ont développé à l'échelle laboratoire et ensuite testé sur un site industriel une sonde de prélèvement et de dilution des particules pour des mesures à haute température (800°C) en sortie de lit fluidisé en combustion de biomasse. Cette sonde intègre 2 tubes en quartz coaxiaux, le tube de plus grand diamètre véhiculant de l'air de dilution chaud et le plus petit faisant office de chambre de dilution à température contrôlée (200°C) (cf. Figure 11). L'échantillon ainsi dilué est alors refroidi à température ambiante en étant transporté dans un tube en cuivre plongé dans un bain d'eau. Les ratios de dilution testés varient de 6 à 100. Toutefois, les auteurs soulignent que la sonde développée ne permet pas de travailler avec de faibles ratios de dilution (inférieurs à 10) et reste d'une utilisation délicate par l'emploi de tubes en quartz. En termes de validation de performances, ils précisent aussi que cette sonde nécessite d'être confrontée à une autre sonde plus aboutie dans le domaine utilisant des tubes poreux avec ou non un éjecteur.

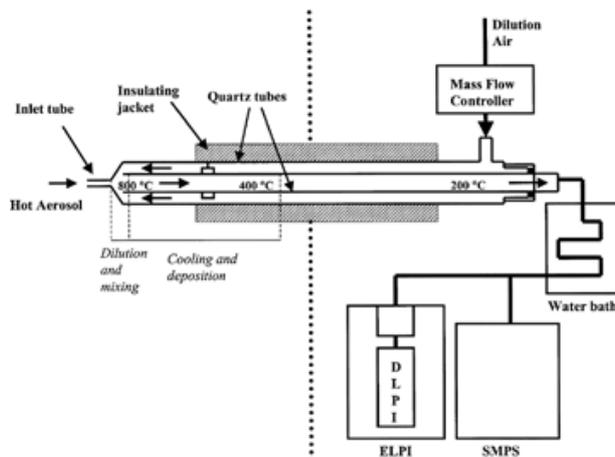


Figure 11 - Schéma de principe de la sonde de dilution développée par Strand *et al.* [27]

### Le diluteur éjecteur

Faisant suite aux développements des tunnels de dilution dans l'industrie automobile, une autre technique est apparue et est désormais très utilisée de par sa simplicité pour caractériser les émissions d'aérosols de combustion : il s'agit de l'éjecteur. Le principe de fonctionnement de l'éjecteur est de mélanger de manière homogène un échantillon de gaz prélevé avec un volume faible de gaz de dilution en général à froid - à température ambiante (air sec exempt de particules) (cf. Figure 12). Le gaz de dilution (en pression) rentre au travers d'un orifice circulaire en sortie d'un bec d'accélération. Une dépression est alors créée permettant d'aspirer par effet Venturi l'échantillon au travers de ce même bec. La dilution s'opère alors de manière « coaxiale » limitant ainsi les pertes sur les parois et est stabilisée dans une chambre de mélange. Typiquement, les diluteurs éjecteurs permettent d'obtenir des ratios de dilution jusqu'à 10.

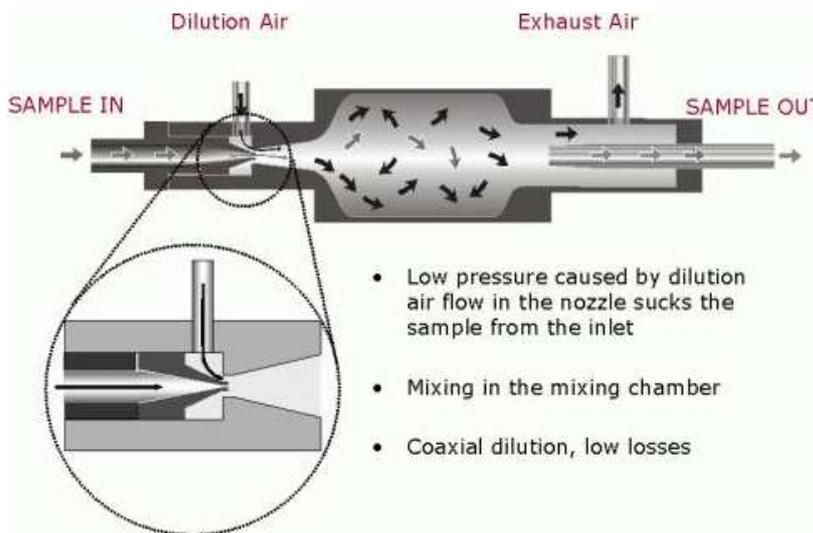


Figure 12 - Schéma de principe d'un diluteur éjecteur

Des ratios de dilution supérieurs à 10 peuvent être obtenus en utilisant en série plusieurs éjecteurs, le ratio de dilution dépendant de la pression d'entrée. Lors de l'emploi des éjecteurs en milieu très empoussiéré (quelques dizaines de mg/m<sup>3</sup>), il faut tenir compte de la possibilité de colmatage du bec.

Plusieurs sociétés commercialisent pour des applications « émissions » des diluteurs éjecteurs. On peut par exemple citer le distributeur finlandais DEKATI avec le produit DI-1000.

### Le diluteur éjecteur avec tube poreux

Afin d'augmenter les ratios de dilution, le diluteur éjecteur est souvent combiné à un tube poreux placé en amont de l'éjecteur de manière à réaliser une dilution primaire et une dilution secondaire. Cette configuration est couramment utilisée pour caractériser les émissions d'aérosols de combustion [25], [31]. En particulier, les sociétés finlandaises DEKATI et VENACONTRA proposent ce type de solution pour réaliser des prélèvements et conditionnement de l'aérosol jusqu'à 600°C avec des tubes poreux métalliques et jusqu'à pour 1100°C avec des tubes poreux céramiques.

La société DEKATI commercialise le produit FPS-4000 qui un échantillonneur de particules fines PM<sub>2.5</sub>, distribué en France par la société ECOMESURE (cf. Figure 13). Un échantillon de gaz PM<sub>2.5</sub> est prélevé au moyen d'une sonde frittée poreuse chauffée pour être ensuite dilué en deux étapes. Une première dilution à froid ou à chaud est réalisée au travers d'un tube poreux où le gaz de dilution est introduit tout le long de la ligne de transport de l'aérosol afin de minimiser les pertes de particules à l'intérieur du corps de sonde (cf Figure 14). En vue d'obtenir un résultat aussi reproductible que possible, la sonde peut être refroidie pour maximiser le mode de nucléation (dilution froide) ou à l'inverse, chauffée pour minimiser le mode de nucléation (dilution chaude). La seconde dilution est réalisée par un éjecteur positionné en aval de la première cellule de dilution. Une pompe à injection est utilisée pour prélever une quantité connue d'échantillon dilué dans la première cellule de dilution pour obtenir une seconde dilution de facteur ajustable. Le ratio maximum de dilution est de 200 et la température des fumées brutes ne doit pas excéder 600°C.



Figure 13 - Échantillonneur de particules fines PM<sub>2.5</sub> FPS-4000 avec la sonde de prélèvement associée

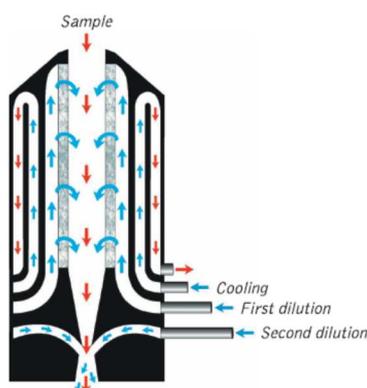


Figure 14 - Schéma de principe du FPS-4000

Testé et validé avec succès dans le cadre du projet ADEME GAEC à des températures comprises entre 120 et 200°C [32], le FPS-4000 est retenu pour le présent projet. Ainsi, pour des mesures en sortie d'échangeurs thermiques, le FPS-4000 sera utilisé dans sa configuration normale. À l'inverse, pour des températures au-dessus du foyer de combustion, un tube en inconel 600 d'une longueur de 800 mm sera ajouté en amont du cyclone PM<sub>2.5</sub> de manière à refroidir à moins de 600°C (entre 550°C et 600°C) le gaz prélevé au niveau de l'entrée du tube poreux dont la température est mesurée en continu.

### Le diluteur avec chambre biconique

Développé et validé dans le cadre du projet ADEME MAPEC [29], le diluteur avec chambre biconique permet de réaliser une dilution des aérosols in-situ dans le conduit à la température des fumées brutes prélevées (cf. Figures 15 et 16). La dilution se fait à chaud avec de l'air de dilution sec et exempt de particules préalablement chauffé à la température du conduit dans une chambre de chauffe et ensuite

introduit dans une chambre biconique où s'opère en régime turbulent la dilution avec l'échantillon prélevé. Pour un ratio de dilution donné (2 à 50) et un débit donné du ou des analyseurs utilisé(s), les débits d'air de dilution et du débit d'air en excès sont mesurés et régulés. Un jeu de becs (de 2,5 à 6 mm avec un pas de 0,5 mm) est à disposition pour assurer l'isocinétisme. Le matériau utilisé pour cette sonde est de l'inox 316L.

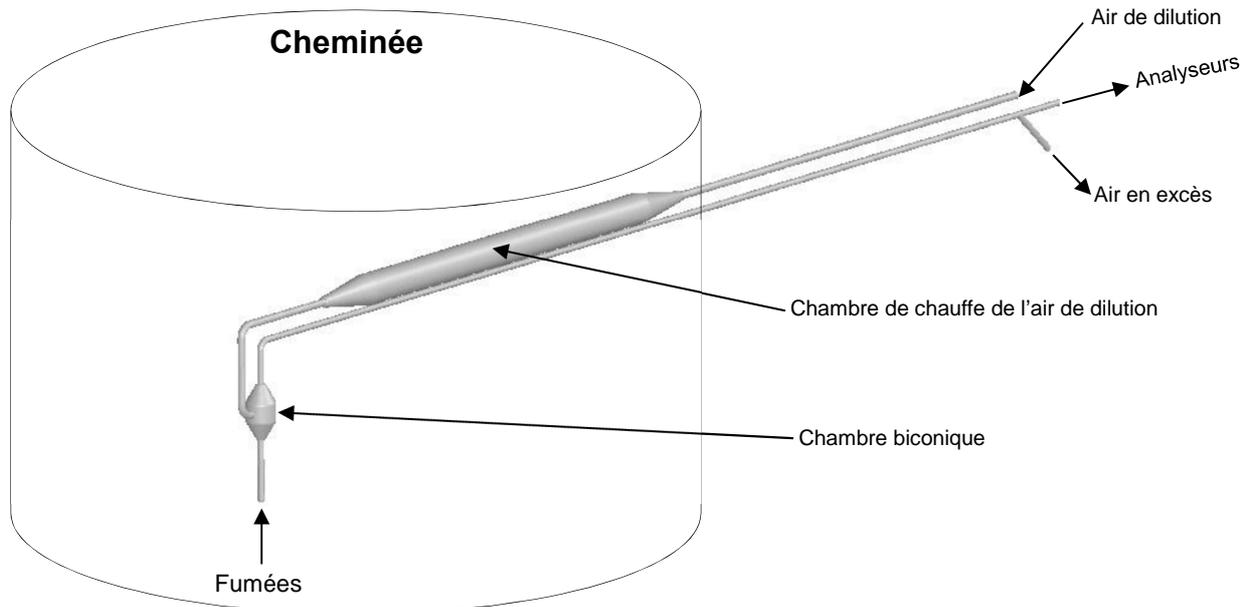


Figure 15 - Schéma de principe du diluteur avec chambre biconique



Figure 16 - Diluteur avec chambre biconique

Par rapport au FPS-4000, le diluteur à chambre biconique est bien plus simple d'utilisation et plus adapté à des environnements industriels. Toutefois, ses performances méritent d'être évaluées au regard de celles du FPS-4000. Pour des mesures en sortie d'échangeurs thermiques, le diluteur à chambre biconique est donc retenu dans le présent projet et sera confronté en termes de performances métrologiques au FPS-4000. Pour des mesures au-dessus du foyer de combustion, il apparaît nécessaire au regard des hautes températures de diluer une seconde fois à température ambiante. Pour ce faire, une proposition de design est présentée en Figure 17 et intègre une deuxième chambre biconique placée en aval de la première chambre de dilution et à l'extérieur du conduit. Pour cette première et seconde chambre de dilution, les ratios de dilution visés sont respectivement compris entre 2 et 25 et entre 2 et 4. Un ratio maximal de dilution de 100 peut ainsi être obtenu. Le matériau choisi pourra être de l'inox réfractaire NS30, de l'inconel 600 ou du titane.



Figure 17 - Schéma de principe du diluteur avec 2 chambres biconiques

### Le diluteur à disque rotatif

Le diluteur à disque rotatif (cf. Figure 18) permet de travailler avec des ratios de dilution très élevés et ajustables (1:30 à 1:1000). Par les cavités du disque rotatif, des échantillons de gaz prélevés sont envoyés vers l'air de dilution. En variant la vitesse de rotation du disque, la quantité de gaz transportée et conjointement le ratio de dilution peuvent être ajustés. Les températures du système de dilution et de l'air de dilution peuvent être modifiées séparément en vue d'étudier ou non les modes de nucléation. Pour des particules supermicroniques, des phénomènes d'impaction sont assez vite observés rendant l'utilisation de ce diluteur peu adapté à des aérosols issus de la combustion de biomasse.

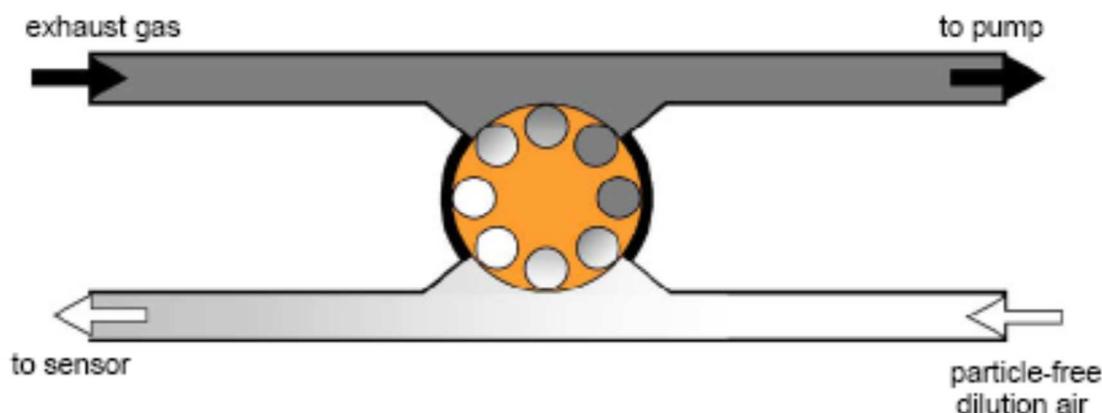


Figure 18 - Schéma de principe du diluteur à disque rotatif

#### A.1.3.3. Mesures dynamiques des aérosols

##### Classification inertielle des aérosols : TEOM 1105

Le TEOM 1105 (acronyme anglais pour « *Tapered Element Oscillating Microbalance* »), de marque RUPPRECHT & PATASHNICK (récemment devenue THERMO) est un analyseur permettant d'obtenir la concentration en masse de poussières à l'émission. Il est commercialisé en France par la société ECOMESURE. Il intègre une microbalance inertielle TEOM dont la méthodologie est adaptée au contrôle des émissions industrielles. Cette microbalance permet ainsi de mesurer en temps réel des transitoires, indépendamment des variations physiques des poussières (nature chimique, couleur, granulométrie, etc.). Sa réponse est en effet exclusivement liée à la masse des particules.

Le cœur du TEOM 7000 est une microbalance, utilisant un élément conique métallique oscillant à sa fréquence propre, à environ 250 Hz (cf. Figure 19).



Figure 19 - Vues de la microbalance TEOM et du boîtier TEOM 1105

Un filtre est placé au sommet du corps oscillant. Les particules déposées sur le filtre augmentent la masse du système oscillant, produisant une décroissance de la fréquence propre d'oscillation. Cette variation de fréquence est suivie en continu et convertie en variation de masse. Dans ce système, la fréquence d'oscillation obéit à l'équation bien connue de l'oscillateur harmonique :

$$f = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

où :  $f$  est la fréquence exprimée en rad/s ;  $K$  est une constante propre à l'élément oscillant et  $m$  est la masse.

La variation de la masse correspondant au changement de fréquence peut s'exprimer par la relation :

$$dm = K \times \left( \frac{1}{f_b^2} - \frac{1}{f_a^2} \right)$$

avec : dm la masse collectée ;  $f_b$  est la fréquence d'oscillation après collection et  $f_a$  est la fréquence d'oscillation initiale.

L'étalonnage est très facilement réalisé en pesant un poids étalon déposé sur le filtre. Le TEOM oscillant à sa fréquence propre, il garde sa calibration indéfiniment.

Le TEOM 1105 est homologué par l'USEPA et par le TÜV allemand et est conforme à la norme CEM. Cet analyseur, muni ou non suivant les configurations de mesure d'un cyclone  $PM_{2.5}$  de marque BGI en tête de ligne, sera utilisé dans le présent projet pour mesurer les concentrations massiques en  $PM_{2.5}$ .

#### Classification inertielle à basse pression des aérosols : ELPI

La classification inertielle à basse pression permet de mesurer la concentration particulaire d'un aérosol sur un très large spectre (en général de 30 nm à 10  $\mu m$  et de 7 nm à 10  $\mu m$  pour un impacteur complété par un étage de filtration). Cette technique présente également l'avantage de fournir une mesure en temps réel. En revanche les spectres obtenus sont peu résolus (12 ou 13 classes au total) et le seuil de détection de l'appareil est plus élevé que celui d'un analyseur de mobilité électrique (entre 1000 et 10000 particules/cm<sup>3</sup>).

L'appareil ELPI (acronyme anglais pour « *Electrical Low Pressure Impactor* »), de marque DEKATI est un impacteur basse pression à détection électrique (Photographie 5) et est commercialisé en France par la société ECOMESURE. Depuis fin 2011, DEKATI commercialise un nouvel ELPI optimisé dénommé « ELPI+ » couvrant la gamme 6 nm - 10  $\mu m$  avec 14 plateaux dans une configuration plus compacte et avec une interface graphique optimisée.



**Figure 20 - Impacteurs basse pression à détection électrique ELPI (à gauche) et ELPI+ (à droite)**

Ce granulomètre utilise les propriétés inertielles et aérodynamiques des particules (diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique), contrairement aux analyseurs de mobilité électrique (de type SMPS - cf. paragraphe suivant) qui s'appuient sur leurs propriétés électriques et aérodynamiques (diamètre de mobilité électrique).

Pour classer les particules en fonction de leurs propriétés inertielles, l'ELPI utilise une rampe d'impacteurs montés en cascade. Ils sont à minima au nombre de 12, ce qui permet d'obtenir 12 classes de taille. Les 12 impacteurs sont tous différents. Le premier présente un ajustage d'accélération le plus large : il ne recueille que les plus grosses particules alors que le dernier, muni d'un ajustage plus étroit, récupère les particules de quelques dizaines de nanomètres. La Figure 21 donne une illustration de ce principe.

Le pied de la rampe est maintenu à basse pression (100 mbar), ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules afin d'impacter les plus fines. Un impacteur classique fonctionnant à pression atmosphérique ne permet généralement pas d'étudier les particules dont la taille est inférieure à quelques centaines de nanomètres. Un étage de filtration peut être ajouté au pied de l'impacteur pour recueillir les particules non « impactables ».

Le comptage est électrique. Chaque particule venant impacter sur un des plateaux de l'impacteur en cascade lui communique sa ou ses charges électriques. Le flux de charge entre le plateau et le système de mesure (électromètre) provoque un courant électrique. Pour compter les particules de cette manière il faut imposer à l'aérosol étudié une loi de charge connue afin que les courants mesurés soient interprétables. C'est le rôle d'un chargeur à effet couronne placé à l'entrée du granulomètre et représenté sur la Figure 22. Ce type de détection, bien qu'élémentaire en principe, fait appel à une métrologie très fine car la sensibilité

de l'électromètre destiné à mesurer les courants électriques doit être très élevée (quelques dizaines de femto-ampères).

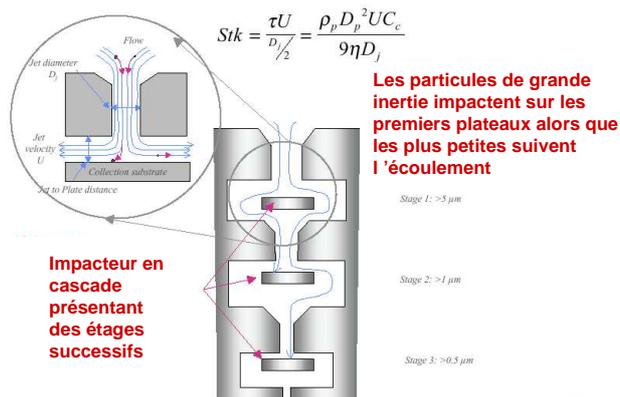


Figure 21 - Principe de la sélection inertielle de l'ELPI

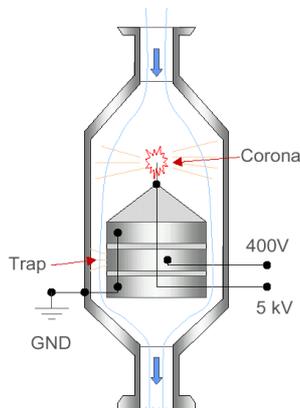


Figure 22 - Principe de fonctionnement du chargeur à effet couronne

Les principales limitations de ce système sont dues à sa relative faible sensibilité (seuil de détection élevé), et à la diffusion des particules ultrafines sur les premiers plateaux de l'impacteur qui rendent souvent impossible la détection des grosses particules beaucoup moins nombreuses.

Dans le cadre du présent projet, l'ELPI et l'ELPI+ fonctionnant à un débit de 10 l/min seront utilisés pour mesurer la granulométrie et les concentrations massique et numérique des particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 6 - 7 nm et 2,5  $\mu m$ . Selon la configuration de mesure, un cyclone PM<sub>2.5</sub> de marque BGI pourra être positionné en amont de l'ELPI. Aussi, les plateaux d'impaction de l'ELPI et de l'ELPI+ seront recouverts de filtres afin de caractériser la composition chimique des particules par classe granulométrique.

**Classification électrique des aérosols : SMPS**

Les appareils de type SMPS (acronyme anglais pour « *Scanning Mobility Particle Sizer* ») fournissent des distributions granulométriques très résolues (jusqu'à 64 classes de tailles par décade). Ils permettent d'accéder aux particules de taille nanométrique (jusqu'à 3 nm) mais sont limités au domaine submicronique (diamètre inférieur à 1  $\mu m$ ).

L'appareil SMPS est un analyseur de mobilité électrique à balayage (cf. Figure 23), commercialisé en France par les sociétés TSI et ECOMESURE (pour le compte de la société GRIMM).



Figure 23 - Analyseur de mobilité électrique à balayage SMPS

La mobilité électrique d'une particule chargée est une grandeur physique qui la caractérise en fonction de sa charge électrique, de son diamètre et de sa traînée aérodynamique. La force de traînée exercée sur une particule en mouvement dans un fluide est donnée par la loi de Stokes. L'équilibre entre cette force et la force électrostatique exercée sur la particule plongée dans un champ électrique permet de déterminer la mobilité électrique  $Z_p$  de la particule qui est définie par l'expression suivante :

$$Z_p = \frac{n_c \times e \times C}{3 \times \pi \times \mu \times d}$$

où :  $Z_p$  est la mobilité électrique particulaire ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ ) ;  $n_c$  nombre de charges élémentaires portées par la particule ;  $e$  la charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $C$  le coefficient de Cunningham ;  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz (Pa.s ou P) et  $d$  le diamètre particulaire.

Le coefficient de Cunningham permet de corriger les équations classiques de la mécanique des fluides, lorsque le milieu ne peut plus être considéré comme continu. Ce coefficient est égal à 1, lorsque la taille des particules est très grande devant la taille des molécules du gaz environnant.

L'équation ci-dessus montre que la mobilité électrique d'une particule est d'autant plus élevée que son diamètre est faible et qu'il est par conséquent possible de la sélectionner en fonction de ce paramètre. Ceci revient, en première approximation, à trier les particules suivant leur rapport  $n_c/d$ . La façon la plus simple d'effectuer ce tri est de faire varier les propriétés du champ électrique, autrement dit le module de la tension d'alimentation, et de ne récupérer que les particules ayant emprunté la trajectoire définie à l'avance. Il existe une relation simple entre cette tension électrique et le diamètre particulaire sélectionné dans laquelle interviennent les paramètres géométriques déterminant la trajectoire admise, ainsi que les différents débits (cf. paragraphe suivant).

Afin d'opérer une sélection suivant la taille, il est également nécessaire de connaître le nombre de charges portées par chaque particule. Pour cela, une source radioactive  $Am^{221}$  est utilisée. Elle a pour effet d'ioniser, de façon bipolaire, le gaz qui passe à son voisinage. De fréquentes collisions, dues à l'agitation thermique, ont lieu entre les ions de ce gaz et les particules de l'aérosol, permettant d'atteindre un état d'équilibre qui peut être décrit par une loi de charge de Boltzmann. On montre que le nombre de charges par particule est d'autant plus important que son diamètre est élevé, mais aussi que la majorité d'entre elles restent neutres. Nous donnons dans le Tableau 9 quelques exemples, pour différentes tailles (d'après TSI). C'est l'apparition de nombreuses charges multiples à partir de quelques centaines de nanomètres qui rend l'analyse délicate en limitant à 1 mm l'étendue du spectre granulométrique accessible.

**Tableau 9 - Distribution des charges positives en fonction du diamètre particulaire**

$Z_p$ ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	fraction du nombre total de particules qui portent le nombre de charges positives indiqué ci-dessous						
		+1	+2	+3	+4	+5	+6	autres
$2.1 \cdot 10^0$	10	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	0	0.96
$5.1 \cdot 10^{-1}$	21	$8.7 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0.91
$1.0 \cdot 10^{-1}$	48	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	0	0.82
$2.5 \cdot 10^{-2}$	104	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	0.75
$6.2 \cdot 10^{-3}$	253	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0	0.69
$1.0 \cdot 10^{-3}$	1056	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.68

Le classificateur électrostatique permet de trier les différentes particules en fonction de leur mobilité électrique (taille) en jouant sur les caractéristiques du champ électrique appliqué à un aérosol chargé et en écoulement. Il fonctionne sur le principe décrit ci-dessus. Il se présente sous la forme d'un cylindre, dans lequel sont admis aérosol et air filtré. L'aérosol est préalablement chargé suivant une loi de Boltzmann sous l'action de la source ionisante décrite précédemment. Le débit d'air  $q_{sh}$  (en général 5 l/min) est dix fois plus important que celui de l'aérosol  $q_a$  (en général 0,5 l/min). Ce débit n'introduit pas de facteur de dilution supplémentaire car toutes les particules entrant dans le classificateur et ayant la mobilité électrique correspondant à la tension  $V$  imposée (cf. équation ci-dessus) sont envoyées vers le compteur de particules. La relation entre la tension appliquée et le diamètre sélectionné est la suivante :

$$\frac{d}{C} = \frac{2 \times n_c \times e \times \bar{V} \times l}{3 \times \mu \times q_{sh} \times \ln(r_1/r_2)}$$

avec :  $\bar{V}$  le potentiel électrique moyen sur le cylindre interne ;  $l$  la longueur utile du classificateur ;  $r_1$  diamètre intérieur de l'espace annulaire ;  $r_2$  diamètre extérieur de l'espace annulaire et  $C$  le coefficient de Cunningham ( $C = 1,15/d = 1$  mm,  $C = 1.84/d = 200$  nm).

La Figure 24 met en évidence le phénomène de compétition entre la force de traînée, exercée sur la particule par l'écoulement d'air ( $q_{sh}$ ), et la force électrostatique qui l'attire vers le cylindre central. Pour ne pas perturber l'aérosol, le débit  $q_a$  est mesuré uniquement en sortie. Il est nécessaire d'égaliser les débits  $q_e$  et  $q_{sh}$  afin d'effectuer des mesures précises.

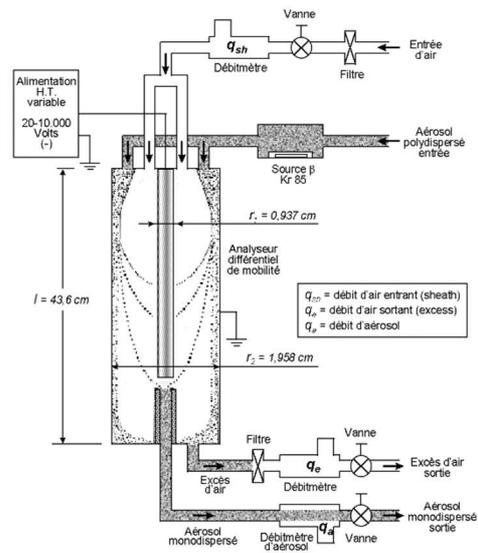


Figure 24 - Schéma de principe du classificateur électrostatique SMPS

Le comptage est effectué par mesure de la lumière diffusée (cf. Figure 25). La technique utilisée consiste à faire transiter les particules par une zone chauffée, riche en butanol gazeux et située à l'entrée du compteur. Immédiatement en aval de cette zone, la saturation du milieu est provoquée par diminution de la température. L'alcool condense alors en formant une gouttelette autour de chaque particule. Les particules jouent ici le rôle de noyau de condensation, c'est à dire de germe pour la croissance des gouttes. Les performances du compteur utilisé limitent l'étendue du spectre accessible à la chaîne de mesure SMPS. Dans le cas présent, le diamètre de coupure du système est de 7 nm.

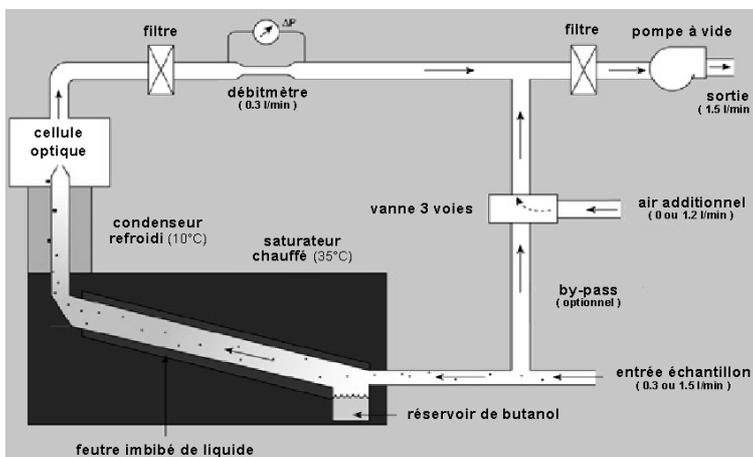


Figure 25 - Schéma de principe du compteur de particules

Le résultat d'une mesure complète de la distribution de la concentration en nombre de particules en fonction de leur taille est obtenu, dans la version la plus rapide du SMPS, avec un temps de réponse de l'ordre de 60 secondes. La version classique du SMPS couvre une gamme de taille comprise entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  et une gamme de concentration comprise entre 2 et  $10^8$   $\text{p}/\text{cm}^3$ .

À l'inverse de l'ELPI, l'analyseur SMPS ne permet pas de recueillir les particules échantillonnées en vue d'analyses physico-chimiques ultérieures. Par contre, il a pour avantage de fournir une distribution en taille exacte, c'est à dire que la détermination de la masse volumique n'est pas nécessaire. Par ailleurs, il n'est pas a priori concerné par la question de l'évaporation de composés semi-volatils, ce que la basse pression est susceptible de provoquer.

Dans le présent projet, la présence d'une source radioactive  $\text{Am}^{221}$  ne permettra pas de déplacer et d'utiliser le SMPS sur des sites industriels, les démarches pour obtenir ce type d'autorisation auprès l'Agence de Sûreté Nucléaire (ASN) étant très longues (jusqu'à 2 ans) et fastidieuses.

### Classification optique des aérosols : PCS

Le comptage optique est très efficace car toutes les particules sont détectées dès que leur taille est suffisamment importante par rapport à la longueur d'onde du rayonnement utilisé. La diffusion de Mie, quant à elle, ne permet en théorie que de traiter des particules sphériques (brouillards, particules d'huile, PSL...) et elle nécessite la connaissance des propriétés optique de l'aérosol.

Le PCS (acronyme anglais pour « *Particle Counter Sizer* »), de marque PALAS, est commercialisé en France par la société TSI.

Le système PCS permet de couvrir la gamme de taille entre 0,3 et 40  $\mu\text{m}$ . Le seuil de détection est excellent, par contre les concentrations maximales admissibles sont de l'ordre de  $10^4$  particules par  $\text{cm}^3$ , **ce qui le rend difficilement utilisable pour des mesures à l'émission.**

Le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure 26. Une lampe xénon haute pression illumine une ouverture rectangulaire. L'image de cette ouverture est très fortement focalisée par un groupe optique convergent sur le volume de mesure. La taille du volume de mesure est très réduite (environ  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ), ce qui permet de mesurer des concentrations jusqu'à  $10^4$  particules par  $\text{cm}^3$  en évitant les coïncidences optiques entre plusieurs particules.

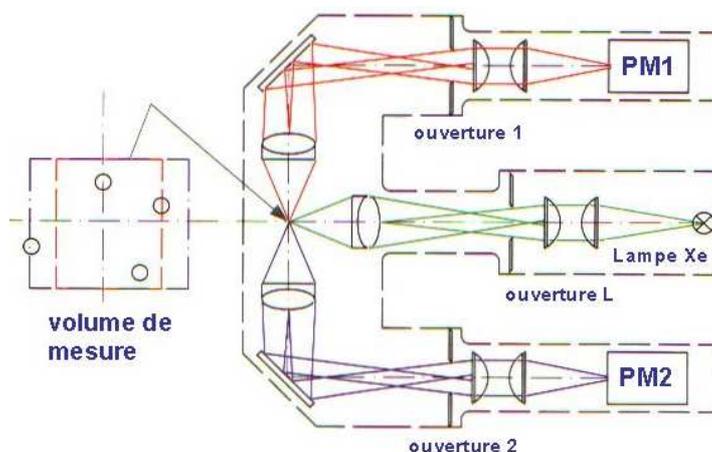


Figure 26 - Schéma de principe du PCS

La lumière diffusée par les particules est détectée par deux photomultiplicateurs sous un angle de  $90^\circ$  par rapport à l'axe optique de la source lumineuse. L'angle de champ des photomultiplicateurs est limité par deux ouvertures rectangulaires. L'ouverture du photomultiplicateur n°2 est légèrement plus importante que celle du premier. Cette configuration permet de distinguer les particules qui sont totalement illuminées par la source de celles qui le sont partiellement du fait qu'elles sont détectées à limite du volume de mesure. On prend ainsi en compte l'erreur due aux effets de bord qui aurait conduit à biaiser la distribution en sous estimant la taille de certaines particules.

L'utilisation de l'appareil montre qu'en pratique, les mesures sont correctes à partir de  $0,5 \mu\text{m}$  et non dès  $0,3 \mu\text{m}$ . **Cette limite de détection apparaît trop haute par rapport aux objectifs fixés dans le présent projet. Cette technique n'est donc pas retenue.**

### Classification optique des aérosols et temps de vol : APS

Cette technique présente un point commun avec la technique PCS : le comptage optique. En revanche les particules ne sont pas classées suivant leur diamètre optique, mais en fonction de leur diamètre aérodynamique. Le spectre granulométrique couvert s'étend de  $0,5 \mu\text{m}$  à  $20 \mu\text{m}$ , **ce qui rend là aussi la technique non éligible pour le présent projet.**

La résolution de l'APS (acronyme anglais pour « *Aerodynamic Particle Sizer* ») est de 32 classes de taille par décade contre 64 pour le SMPS, ce qui reste malgré tout relativement élevé comparativement aux techniques de sélection inertielles, qui n'offrent qu'une résolution de 4 à 5 classes par décade.

La taille des particules est déterminée par la mesure de leur « temps de vol ». Ce type de mesure permet de déterminer de manière univoque le diamètre aérodynamique des particules étudiées, et ce sans qu'il ne soit nécessaire d'en connaître les propriétés optiques et morphologiques (indice optique, forme, etc.). Une mesure additionnelle de lumière diffusée à  $90^\circ$  sur 16 canaux permet de compléter l'information pour d'éventuelles études plus poussées. Elle peut également s'avérer très utile lors d'interprétations délicates des résultats.

Cette technique permet de mesurer des particules complexes, poussières de charbon, poussières céréalières, poussières d'abrasion.

La mesure « du temps de vol » et les schémas de principe du système APS sont respectivement présentés dans les Figures 27 et 28.

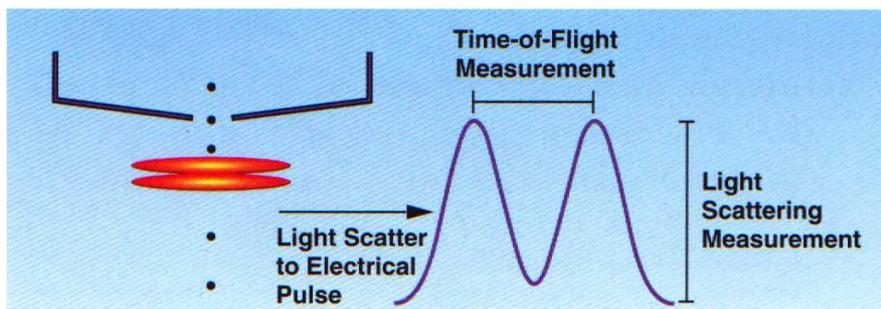


Figure 27 - Principe de la mesure de temps de vol et de lumière diffusée

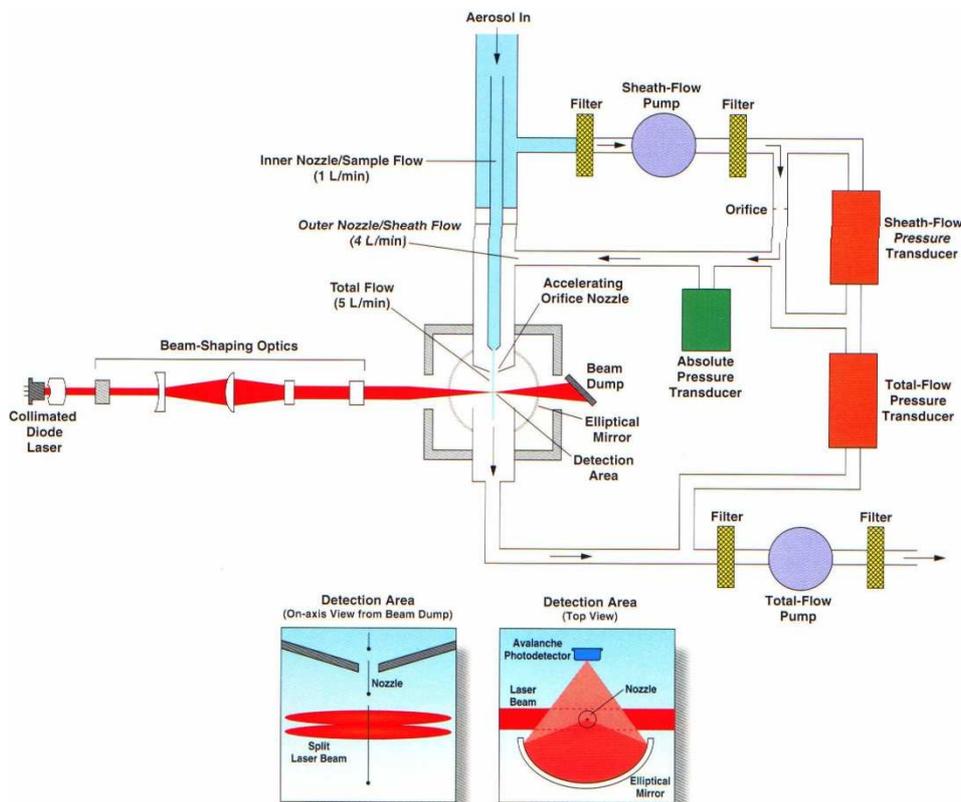


Figure 28 - Schéma de principe de l'APS

### Classification électrique et optique des aérosols : EEPS et DMS

Les systèmes EEPS (« *Engine Exhaust Particle Sampler* ») de TSI et DMS de CMBUSTION sont récemment arrivés sur le marché pour des applications principalement « automobile ». Ils couplent deux techniques décrites plus haut :

- la classification suivant la mobilité électrique au moyen d'un classificateur électrostatique (DMA) de type SMPS ;
- le comptage électrique après passage de l'aérosol dans une décharge corona (type ELPI).

À ce jour, il y a peu de recul sur l'utilisation de ces appareils. La technique utilisée en fait des appareils proches de l'ELPI bien qu'il soit limité au domaine submicronique (5 - 500 nm). Il permet d'effectuer des mesures en temps réel avec un seuil de sensibilité du même ordre que celui de l'ELPI. En revanche, la résolution obtenue est plus élevée. Sa maintenance est également plus facile du fait de l'absence d'impacteur. **Toutefois, la limitation en taille de la technique ne la rend donc pas éligible pour le présent projet.**

### Classification électrique des aérosols : PPS

La société finlandaise PEGASOR commercialise depuis 2010 le dispositif PPS permettant de mesurer à 100 Hz les concentrations massiques et numériques en PM<sub>2.5</sub> en détectant les particules dès 3 - 4 nm [33]. Le principe de mesure repose sur une pré-charge des particules par effet couronne suivi de la mesure du courant électrique produit lorsque ces particules quittent l'analyseur via une cage de Faraday

(Figures 29 et 30). Le courant mesuré est proportionnel à la concentration. A l'inverse de l'ELPI ou du SMPS, les particules ne sont ni collectées sur filtres ou des plaques d'impaction ni accumulées dans des cellules de mesure. De plus, les dépôts sur les éléments électriques sont évités en faisant circuler de l'air sec exempt de particules dans une buse à l'extrémité de laquelle se trouve l'aiguille Corona. Cette buse fait alors office d'éjecteur et aspire l'échantillon par effet Venturi qui est mixé aux ions libérés par effet couronne. Les ions « libres » sont ensuite piégés par une électrode de manière à ce que les particules uniquement chargées quittent l'analyseur via une cage de Faraday. Le courant électrique produit est alors mesuré par un électromètre.

Peu sensible à l'encrassement, le PPS présente le grand avantage de pouvoir mesurer des concentrations en PM<sub>2.5</sub> dans des gammes très étendues jusqu'à des températures de 600°C : par exemple, de quelques µg/m<sup>3</sup> à 250 mg/m<sup>3</sup> en masse, ce qui en fait un analyseur en rupture technologique très séduisant dans le domaine de la mesure des aérosols à des coûts très inférieurs à ceux de l'ELPI ou du SMPS.

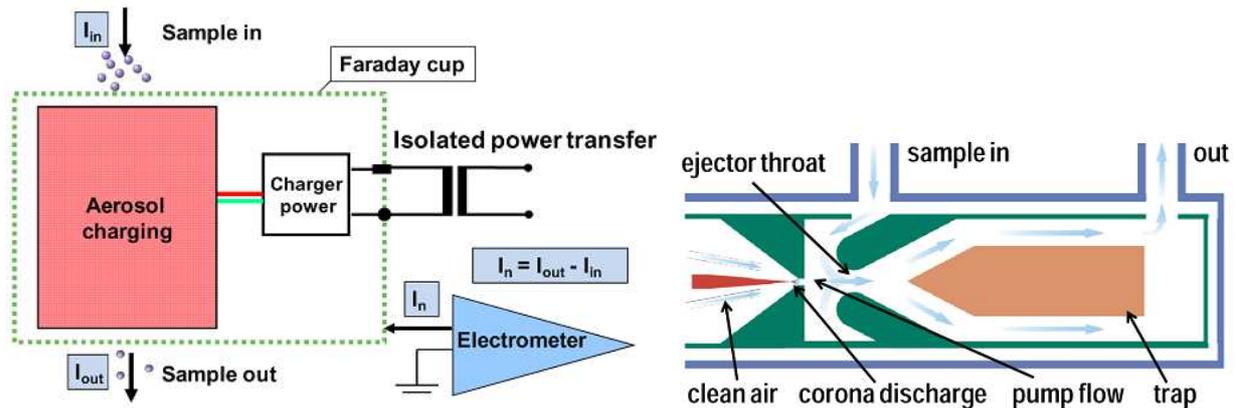


Figure 29 - Schéma de principe du PPS



Figure 30 - Analyseur PPS

Nouveau sur le marché, la calibration nécessite d'être affinée en fonction de l'aérosol étudié, le PPS ayant été surtout calibré avec des aérosols de suie dans l'industrie automobile. Pour ce faire, des mesures simultanées avec le TEOM et l'ELPI sont recommandées.

**Dans le cadre du présent projet, le PPS sera utilisé pour la mesure des concentrations massique et numérique en PM<sub>2.5</sub> et sera ainsi testé pour la première fois sur des aérosols issus de la combustion de biomasse.**

Le Tableau 10 synthétise les performances de chacune des méthodes de mesure dynamique de la granulométrie des aérosols.

**Tableau 10 - Récapitulatif des méthodes de mesure dynamique de la granulométrie des aérosols**

Appareil	Spectre couvert	Détermination de la taille des particules	Diamètre obtenu	Détermination de la concentration particulaire	Mesures de particules de morphologie complexe	Compatibilité avec les particules volatiles	Résolution	Sensibilité	Temps d'une mesure
TEOM 1105	PM <sub>10</sub> et PM <sub>2,5</sub>	Sélection inertielle	Diamètre aérodynamique	Par pesée gravimétrique	Possible	OK	1 classe	Moyenne	qq. secondes
ELPI	30 nm à 10 µm (10 nm avec étage de filtration)	Sélection inertielle	Diamètre aérodynamique (ou Stokes qd densité connue)	Comptage électrique	Possible	Disparition particules volatiles ultrafines	12 classes	Moyenne	Temps réel (max 10 Hz)
SMPS	3 nm à 0,9 µm suivant réglages	Analyse de la mobilité électrique	Diamètre de mobilité électrique	Comptage optique après nucléation	Possible	OK	64 classes par décade	Très élevée	1 à 2 minutes
PCS	0,3 µm à 40 µm suivant réglages	Diffusion de la lumière à 90°	Diamètre de Mie	Comptage optique	Très délicat	OK	16 (32) classes par décade	Très élevée	qq. secondes à qq. minutes suivant la concentration
APS	0,5 µm à 20 µm	Temps de vol	Diamètre aérodynamique	Comptage optique	Possible	OK	32 classes par décade	Très élevée	qq. secondes à qq. minutes suivant la concentration
EEPS/DMS	5,6 nm à 560 nm	Analyse de la mobilité électrique	Diamètre de mobilité électrique	Comptage électrique	Possible	OK	16 classes par décade	Moyenne	Temps réel (10 Hz)
PPS	5 nm - 2,5 µm	Analyse de la mobilité électrique	Diamètre de mobilité électrique	Comptage électrique	Possible	OK	1 classe	Très élevée	Temps réel (100 Hz)

#### A.1.4. Techniques de mesures des PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>0,1</sub> retenues

Au terme de cette étude bibliographique, les techniques de mesures des PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>0,1</sub> retenues pour le présent projet sont les suivantes :

##### 1) Mesures au-dessus du foyer de combustion :

- Prélèvement, dilution et conditionnement de l'aérosol :
  - Solution 1 : sonde FPS-4000 « revampée » ;
  - Solution 2 : sonde à double chambre biconique (développée dans ce projet).
- Mesures dynamiques de l'aérosol (taille et concentration) :
  - Solution 1 : TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;
  - Solution 2 : cyclone BGI PM<sub>2,5</sub> en amont du TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS.

##### 2) Mesures en sortie d'échangeurs thermiques :

- Prélèvement, dilution et conditionnement de l'aérosol :
  - Solution 1 : sonde FPS-4000 ;
  - Solution 2 : sonde à une chambre biconique (développée dans ce projet).
- Mesures dynamiques de l'aérosol (taille et concentration) :
  - Solution 1 : TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS ;
  - Solution 2 : cyclone BGI PM<sub>2,5</sub> en amont du TEOM 1105, ELPI/ELPI+ et PPS.

Pour chacune des configurations de mesure, les solutions 1 et 2 seront testées simultanément durant 4 essais afin d'en retenir une au regard de ses performances et de sa robustesse en conditions industrielles.

##### A.1.4.1. Première validation numérique des sondes de dilution avec chambre biconique

Un premier dimensionnement des sondes de dilution à simple et double chambre biconique a été réalisé en fixant la longueur de la sonde à 1,2 m et un ratio de dilution de l'ordre de 55. Ce dimensionnement s'est principalement basé sur les algorithmes thermomécaniques simples développés dans le projet ADEME MAPEC [29]. Le logiciel de calculs numériques d'écoulement CFD (« *Computational Fluid Dynamics* ») FLUENT a alors été utilisé pour vérifier, principalement, que la température de dilution est bien celle des fumées brutes, que la température en sortie de sonde est inférieure à 40°C et que les pertes par dépôts sont très limitées. Pour ce dernier point, une granulométrie de particules a été arbitrairement fixée en masse en considérant un aérosol majoritairement constitué de PM<sub>2,5</sub> (à 86 % avec 60 % de PM<sub>1</sub>) mais aussi constitué de plus grosses particules à 14 % plus « aptes » à se déposer par inertie. Aussi, par hypothèse, le prélèvement est considéré comme isocinétique à 100 %.

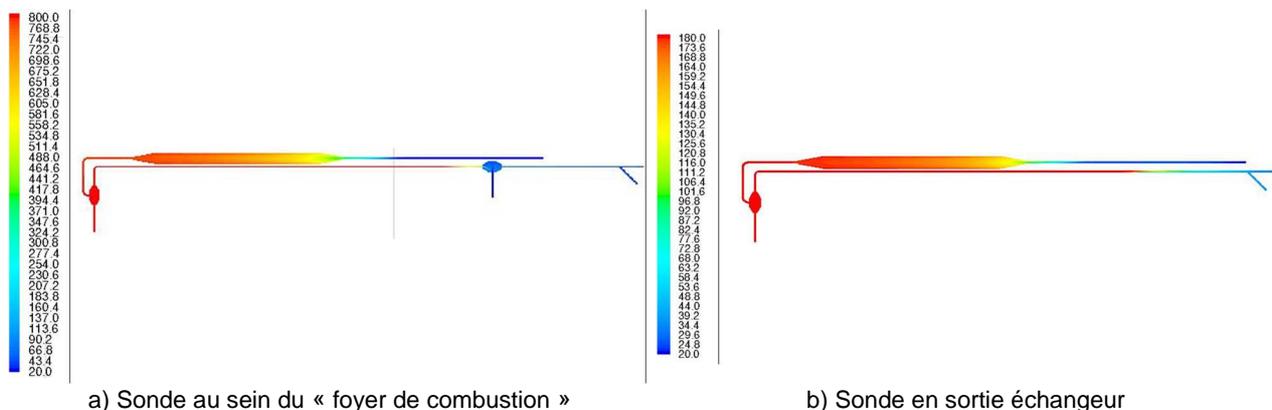
Le Tableau 11 synthétise l'ensemble des paramètres d'entrée utilisés pour modéliser l'écoulement au sein des sondes de dilution à chambre biconique pour les 2 configurations de mesures, à savoir au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeurs thermiques.

**Tableau 11 - Paramètres d'entrée pour la modélisation CFD des sondes de dilution à chambre biconique**

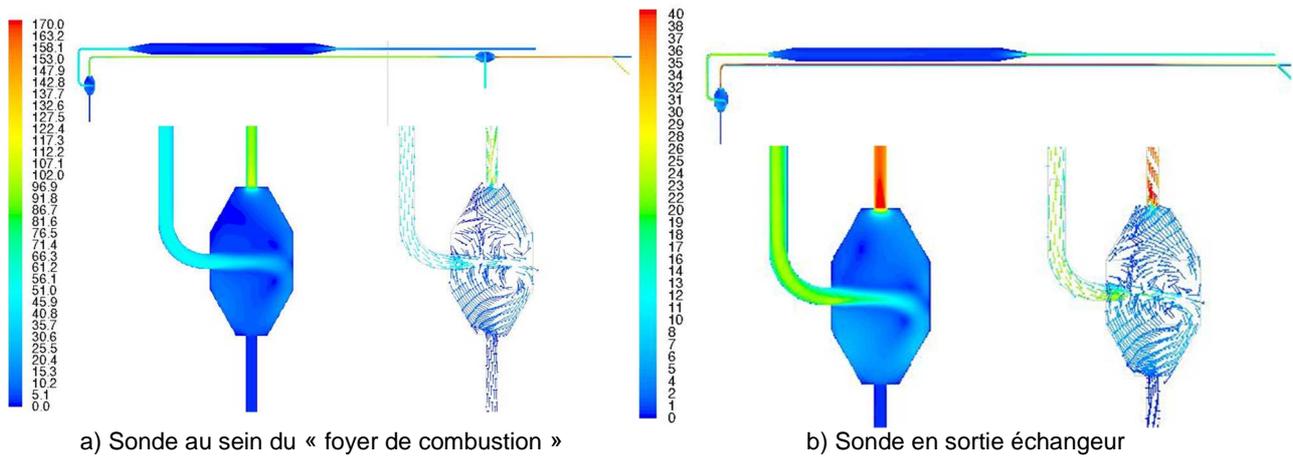
	Foyer de combustion	Sortie échangeurs
<b>Fumées</b>		
Température	800°C	180°C
Vitesse	5 m/s	18 m/s
Composition massique		
H <sub>2</sub> O	20	20
O <sub>2</sub>	8	8
CO <sub>2</sub>	8	8
N <sub>2</sub>	64	64
<b>Débits d'air des sondes</b>		
Débit entrée d'air de dilution (20°C) Tube 6/8	37,9 l/min	37,9 l/min
Débit analyseur Tube 6/8	16,7 l/min	16,7 l/min
Ratio de dilution - Chambre 1	11	58
Ratio de dilution - Chambre 2	5	-
<b>Granulométrie de l'aérosol</b>		
> 10 µm : 2 % massique	> 10 µm : 2 % massique	> 10 µm : 2 % massique
10 - 2,5 µm : 12 % massique	10 - 2,5 µm : 12 % massique	10 - 2,5 µm : 12 % massique
1 - 2,5 µm : 26 % massique	1 - 2,5 µm : 26 % massique	1 - 2,5 µm : 26 % massique
< 1 µm : 60 % massique	< 1 µm : 60 % massique	< 1 µm : 60 % massique
Diamètre min : 0,01 µm	Diamètre min : 0,01 µm	Diamètre min : 0,01 µm
Densité : 1 ou 2,9 g/cm <sup>3</sup>	Densité : 1 ou 2,9 g/cm <sup>3</sup>	Densité : 1 ou 2,9 g/cm <sup>3</sup>
<b>Matériau de la sonde</b>		
	Inconel 600	Inox 316L

Les Figures 31 et 32 présentent les résultats obtenus en température et en vitesse d'écoulement. Le Tableau 12 présente les pourcentages retrouvés en sortie de sonde sur chacune des 4 classes granulométriques étudiées. Au global, quelques observations peuvent être émises :

- ◆ la température de dilution est très proche de celle des fumées brutes à 0,1°C près. La chambre de chauffe de l'air de dilution est donc correctement dimensionnée ;
- ◆ la température de l'échantillon dilué en sortie de sonde est bien inférieure à 40°C. La longueur des tubes 6/8 est donc correctement dimensionné ;
- ◆ il n'apparaît pas de zones mortes dans l'écoulement au niveau de la chambre de dilution avec des vitesses d'écoulement en sortie de cette chambre supérieur à 40 m/s ;
- ◆ quelle que soit la densité, la granulométrie de l'aérosol apparaît bien préservée à au moins 95 % en masse ;
- ◆ les calculs thermomécaniques utilisés peuvent donc être utilisés pour les deux configurations de mesures étudiées.



**Figure 31 - Cartographies de température obtenues par calcul CFD**



a) Sonde au sein du « foyer de combustion »

b) Sonde en sortie échangeur

Figure 32 - Cartographies et vecteurs de vitesse obtenus par calcul CFD

Tableau 12 - Distributions granulométriques en sortie de sonde obtenues par calcul CFD

	Foyer de combustion	Sortie échangeurs
Granulométrie	Densité = 1	
> 10 µm	99,9 %	99,9 %
10 - 2,5 µm	96,1 %	96,6 %
1 - 2,5 µm	97,0 %	97,4 %
< 1 µm	99,5 %	99,6 %
Granulométrie	Densité = 2,9	
> 10 µm	99,9 %	99,9 %
10 - 2,5 µm	95,6 %	96,9 %
1 - 2,5 µm	96,7 %	96,9 %
< 1 µm	99,5 %	99,6 %

**A.1.4.2. Fabrication des sondes de dilution avec chambre biconique**

Pour la réalisation des mesures d'aérosols en sortie d'échangeurs thermiques sur la chaudière pilote industriel et sur des chaudières industrielles, 2 sondes à simple chambre biconique ont été réalisés en inox 316L (cf. Figure 33).



a) Pilote industriel

b) Chaudières industrielles

Figure 33 - Sondes de dilution à simple chambre biconique

Aussi, une unité de régulation a été conçue en partenariat avec la société ECOMESURE. Cette unité (cf. Figure 34) est constituée des éléments suivants :

- ◆ une entrée d'air comprimée 6/8 suivi d'un module de traitement d'air de marque SKC (version 0 - 100 l/min) visant à obtenir un air sec exempt de particules. Ce module est composé d'un déshuileur, d'un déshumidificateur et de filtres à particules. À la sortie de ce module se trouve un régulateur de débit massique avec vanne de marque BRONKHORST (version 0 - 100 l/min) permettant d'ajuster le débit d'air de dilution ;
- ◆ une sortie 6/8 de l'air de dilution à connecter à la sonde de dilution ;
- ◆ 2 entrées « aérosols » 6/8 permettant de connecter 2 analyseurs de particules en simultané ;
- ◆ 1 entrée 6/8 de l'air dilué connecté à une pièce en Y, l'une des fourches étant reliée à un filtre suivi d'un pressostat avec vanne de marque BRONKHORST suivi d'une pompe linéaire de marque THOMAS fonctionnant à un débit fixe de 50 l/min, l'autre fourche étant relié aux entrées « aérosols ».

Tous les tubes sont en BEVE-A-LINE, matériau avec revêtement antistatique classiquement utilisé en métrologie des aérosols ;

- ◆ un automate de marque PRO-FACE permettant en mode « Mesures » de contrôler et réguler en continu le ratio de dilution. Un mode « Flush » a aussi été intégré pour souffler de l'air à contre-courant et nettoyer ainsi la sonde.

Il est déjà prévu de faire évoluer cette unité en divisant par 2 sa taille et en intégrant une mesure de température au niveau de l'échantillon dilué, par mesure de sécurité.



Figure 34 - Unité de régulation équipant les sondes de dilution à chambre biconique

Pour la réalisation des mesures d'aérosols au-dessus du foyer de combustion, l'incol 600 pressenti a été abandonné en raison de sa difficulté à être travaillé pour l'obtention des chambres biconiques. L'inconel 600 a ainsi été choisi après des premiers tests concluants. Pour ce qui est du titane aussi pressenti, ce choix a été abandonné en raison de son coût très élevé (deux fois plus cher que l'inconel 600) et des délais d'approvisionnement très longs (16 semaines). En ce qui concerne l'unité de régulation, celle utilisée pour les mesures en sortie d'échangeur sera réutilisée, l'automate ayant déjà été modifié pour intégrer une deuxième chambre biconique.

Un dépôt de brevet a été réalisé auprès de l'INPI. Ce brevet couvre notamment la sonde de dilution à simple chambre biconique développée initialement dans le projet ADEME MAPEC [29] et la sonde de dilution à double chambre biconique en développement dans le présent projet.

### A.1.5. Évaluation des performances des lignes de prélèvements et de mesures des particules fines et ultrafines

Comme évoqué précédemment, les essais expérimentaux ont été menés sur l'installation de combustion de taille semi-industrielle. La configuration de cette installation (cf. Figure 35) comporte le système de stockage et d'alimentation du combustible, le système d'alimentation d'air, une chaudière Compte'R (cf. Figure 36) de 470 kW à bois broyé et à grille mobile, les systèmes d'évacuation des fumées et des mâchefers, de dissipation de chaleur et de mesure et contrôle.

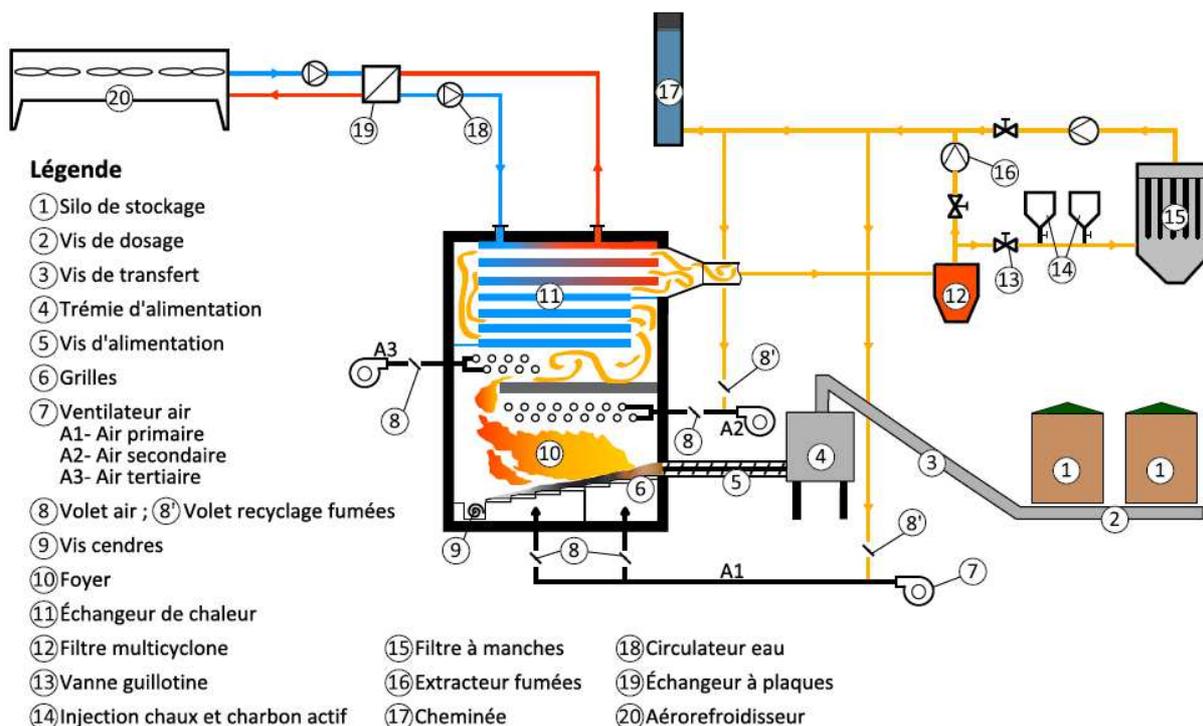


Figure 35 - Schéma de l'installation

**Principe de fonctionnement :** Le bois est stocké dans deux silos (cf. Figure 36), puis transporté par quatre vis sans fin (deux horizontales et deux inclinées) jusqu'à la trémie de mélange. L'injection du bois sur la grille se fait à l'aide d'une vis d'alimentation fonctionnant avec un compteur de tours. La grille est composée de sept rangées de maillons identiques mis bout à bout (une rangée sur deux est fixe). Les maillons possèdent trois rangées de trous (cf. Figure 37).

La chaudière est de marque Compte'R, Type COMPACT C50 DTH-V. Elle est composée de plusieurs organes :

- un socle support comportant l'admission d'air primaire, les deux trappes de nettoyage ainsi que la vis d'évacuation des cendres en bout de grille ;
- une grille dynamique inclinée à une commande, avec barreaux fonte à 30 % de Chrome, commandée par une centrale hydraulique ;
- un foyer réfractaire à parois refroidies à l'eau, bâti à l'intérieur des lames d'eau inférieures de l'échangeur ;
- une voûte réfractaire modulable (ensemble de briques ajustables en longueur et modifiables).
- un échangeur à 3 parcours comprenant une chambre de rayonnement en lames d'eau dans laquelle sont construits le foyer et un ballon supérieur à 2 parcours de tubes de fumées.

Le gabarit et les caractéristiques techniques sont listés dans le Tableau 13 et Tableau 14 ci-dessous.

**Tableau 13 - Dimensions de la chaudière de VERI**

Dimensions hors tout (hors vis d'introduction)	
Longueur	3 700 mm
Largeur	1 400 mm
Hauteur	3 250 mm
Capacités	
Poids à vide	9 500 kg
Volume d'eau	2 600 litres

**Tableau 14 - Caractéristiques techniques de la chaudière de VERI**

Fluide caloporteur	Eau chaude
Température maximum départ	110°C (réglage thermostat de sécurité)
Pression maximum	4 bar (tarage des soupapes)
Température départ réglable de	85°C à 105°C
Température minimum de retour	65°C
Pression maximum de service	3,5 bar
Minimum technique continu de l'allure nominale	30 %



**Figure 36 - Vue de la chaudière (gauche) et du silo de stockage de combustible (droite)**

L'air nécessaire à la combustion est injecté sur trois étages (cf. Figure 37) :

- air primaire : sous la grille ;
- air secondaire : parois latérales (en réfractaire) du foyer ;
- air tertiaire : parois latérales (en acier) au-dessus de la voûte.

L'air primaire a pour fonction essentielle de sécher le combustible et d'initier la combustion (dévolatilisation). Cet air passe sous la grille par le biais de deux caissons, dont le premier est situé près de la vis d'alimentation (pour le séchage et pour initier la combustion) et le second au milieu de la grille pour entretenir la combustion.

L'air secondaire est injecté sur les côtés de la chaudière, au niveau de la chambre de combustion. L'air secondaire a pour fonction la régulation du taux d'oxygène et de finir la combustion en phase gazeuse.

Enfin, l'air tertiaire est injecté au niveau de la voûte et peut également être dirigé par le biais d'orifices. Tout comme pour l'air secondaire, l'air tertiaire sert également à réguler le taux d'oxygène dans les fumées, mais il sert en plus à finaliser la combustion. Il est également intéressant de noter que l'installation dispose aussi d'un système de recirculation des fumées.

Les apports d'air de combustion et des fumées recyclées sont assurés par des ventilateurs commandés par des variateurs de vitesse et des registres munis de servomoteurs.

Ensuite, les gaz traversent les tubes d'échange de chaleur, qui sont refroidis par une enveloppe d'eau, pour arriver dans le filtre multi-cyclone, où les cendres volantes sont retenues. Enfin, les fumées sont rejetées dans la cheminée pour finir dans l'atmosphère.

Le flux de chaleur récupéré par l'eau est transféré dans un échangeur thermique eau – eau afin d'être dissipé par l'aéro-refroidisseur. Finalement, les mâchefers tombent dans une cavité située après la grille et sont extraits par une vis sans fin.

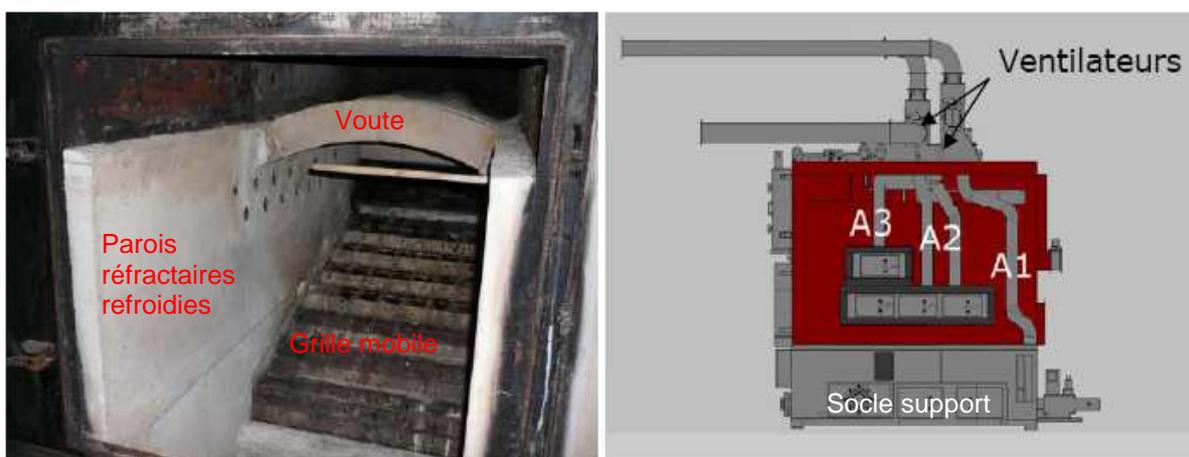


Figure 37 - Intérieur du foyer (gauche) et conduites d'arrivée d'air (droite : A1 air primaire ; A2 air secondaire ; A3 air tertiaire)

En ce qui concerne système de contrôle-commande, la chaudière dispose de trois boucles de régulation, une boucle consigne de charge basée sur la mesure de température d'eau et température foyer, une boucle de régulation de la dépression foyer et une boucle de régulation de la combustion gérée par la mesure de l'oxygène résiduel dans les fumées (Figure 38).

**Points de prélèvement :** Afin de développer et valider une méthode de mesure en continu des  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{1}$  et  $PM_{0.1}$  dans des fumées issues de la combustion de biomasse, deux lieux de prélèvements et mesures de particules ont été sélectionnés :

- emplacement du point de mesure en foyer pour la validation du dispositif haute température foyer comprise entre 600°C et 900°C (en bleu Figure 39). Le piquage a un diamètre de 50,8 mm ;
- un deuxième accès est prévu au niveau des arrivées d'air tertiaire (en rouge Figure 39). Le piquage a un diamètre de 42 mm.

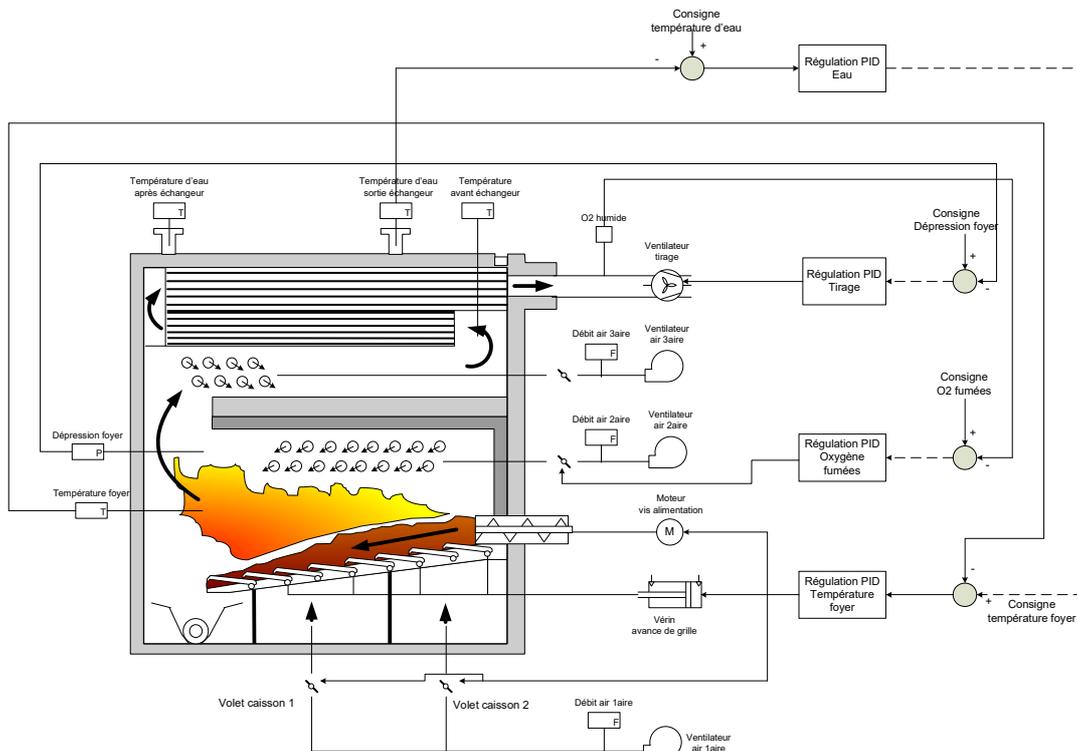


Figure 38 - Schéma de la chaudière avec les différentes boucles de régulation

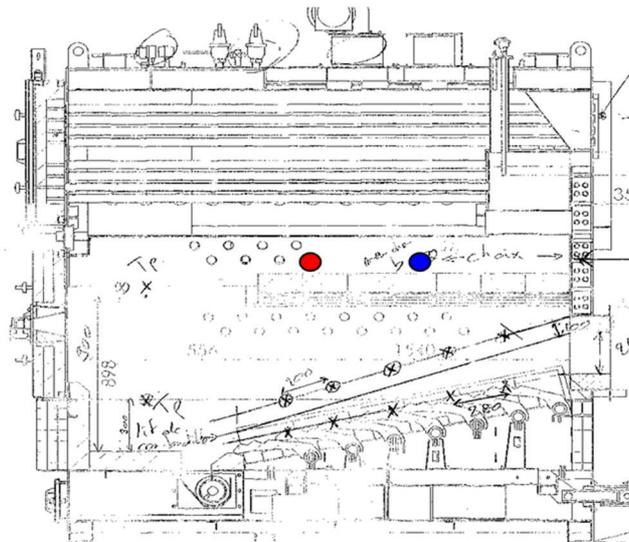


Figure 39 - Schéma de la chaudière pilote et positionnement des piquages haute température

Le prélèvement en sortie de l'échangeur gaz (niveau de température compris entre 180 - 300°C) a été réalisé au niveau de la trappe normalisée située sur le conduit de fumées. L'emplacement de cette trappe respecte les longueurs droites amont et aval nécessaires à un prélèvement stationnaire. Ce point de prélèvement sur le parcours des fumées est représenté par le cercle rouge sur la Figure 40.

Un quatrième point de mesure est dédié au prélèvement et à l'analyse des fumées au plus près de la zone de prélèvement particulaire (cf. cercle bleu sur la Figure 40).

Les émissions de NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et COV sont mesurées avec un analyseur type ZRE de marque FUJI.

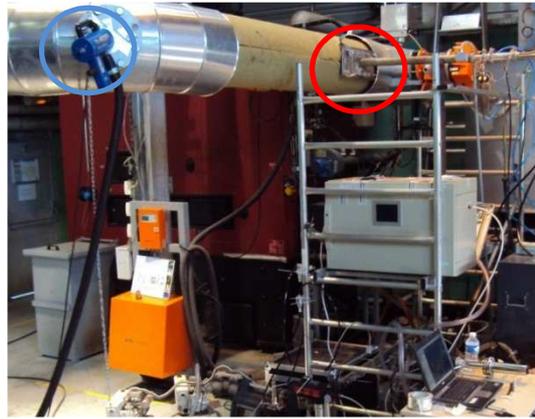


Figure 40 - Trappe normalisée pour l'analyse de fumées en sortie d'échangeurs thermiques

**Conditions de fonctionnement** : les réglages de la chaudière retenus pour la campagne de validation des lignes de prélèvements sont présentés dans le Tableau 15.

Le combustible utilisé pour la validation de la sonde « basse température » constitue le combustible de référence du projet EMIPAR ; il s'agit de plaquettes forestières de classe « P45 » (80 % de la masse est comprise entre 3,15 mm et 45 mm) avec une humidité voisine de 35 % sur échantillon brut.

Le Tableau 16 indique les résultats issus de la caractérisation physique du combustible.

Tableau 15 - Réglages de la chaudière

Paramètres	Réglage	
Bois	Plaquettes P45	
Alimentation combustible	~195 tour vis/h	
	~ 140 kg/h	
Air primaire (Nm <sup>3</sup> /h)	~270	
Réglage des volets d'air primaire (%)	Volet 1	Volet 2
	20	20
Air secondaire (Nm <sup>3</sup> /h)	~ 400	
Réglage volet (%)	50 %	
Grille (%)	50	
Température eau	91°C	
O <sub>2</sub> (sur humide)	10 %	
Tirage	75 Pa	

Tableau 16 - Caractérisation physique du combustible

Combustible	Plaquettes P45
Hb (%) (mesure à l'étuve)	35,5
$\rho_{\text{humide}}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	260
$\rho_{\text{sec}}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	168

**Présentation des différentes campagnes de mesures** : la validation des lignes s'est déroulée sur trois campagnes de mesures.

Une **première** campagne d'essais a eu pour objectif de tester les lignes métrologiques en sortie d'échangeur thermique.

Une **seconde** campagne a été menée afin de tester les lignes au-dessus du foyer de combustion.

Les deux premières campagnes n'ayant pas pu être réalisées dans leur intégralité, une **troisième** et dernière campagne d'essais a dû être réalisée.

Lors de la 1<sup>ère</sup> campagne, la sonde de dilution USD 1000 à une chambre biconique n'a pas pu être utilisée. En effet, un problème de calibration usine sur le régulateur de débit a empêché son utilisation. La validation de la ligne avec la sonde USD 1000 a été envisagée lors de la 3<sup>ème</sup> campagne. Cependant, la correction des débits avec la montée en température n'était pas prise en compte. Il n'a donc pas été possible de valider son fonctionnement, empêchant donc son utilisation pour les tests sur sites industriels.

*Seuls quelques essais ont été faits avec la sonde USD 1000. Ils ont permis d'obtenir les mesures réalisées avec l'ELPI (dont les granulométries) lors des changements de consignes d'oxygène. Ces mesures ont été faites en recalant manuellement le débit lorsque la température augmentait.*

La sonde USD 2000 qui devait servir pour la 3<sup>ème</sup> campagne n'était pas achevée. La deuxième dilution n'était pas prise en compte par l'automate. Cette sonde n'a donc malheureusement pas pu être testée non plus.

### RESULTATS OBTENUS

**Mesures en sortie d'échangeur thermique :** Les mesures en sortie d'échangeur thermique ont été faites lors de la 1<sup>ère</sup> campagne d'essais. Les caractéristiques de la biomasse sont présentées dans le Tableau 17 et la composition des cendres dans le Tableau 18.

Lors de cette campagne, le laboratoire DIOXLAB est venu faire des mesures de poussières totales en suspension (TSP) afin d'avoir une référence sur les valeurs de poussières en sortie d'échangeur. Trois prélèvements TSP ont été réalisés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Les trois prélèvements réalisés par DIOXLAB sont relativement homogènes avec une concentration moyenne de 200 mg/Nm<sup>3</sup> à 11 % d'O<sub>2</sub>.

Quatre prélèvements d'environ 1 h ont été réalisés avec le FPS-4000. Le ratio de dilution était compris entre 30 et 40. Les particules ont été mesurées avec le PPS, le TEOM et l'ELPI. Les concentrations massiques obtenues se trouvent dans le Tableau 20 et sont représentées sous forme d'histogramme (avec les incertitudes de mesures associées) sur la Figure 41.

Tableau 17 - Caractéristiques de la biomasse utilisée lors de la 1<sup>ère</sup> campagne d'essais

Eléments	Résultats
Masse volumique	320 kg/m <sup>3</sup>
Hydrogène	6,1 %
Oxygène sur sec	43,2 %
Azote	0,20 %
PCI	12150 (J/g) sur brut
PCS	13780 (J/g) sur brut
Humidité	29,4 %
Carbone total	48,9 %
Teneur en cendres	1,6 %
Soufre (S)	280 mg/kg
Chlore (Cl)	330 mg/kg

Tableau 18 - Caractéristiques des cendres obtenues lors de la 1<sup>ère</sup> campagne d'essais

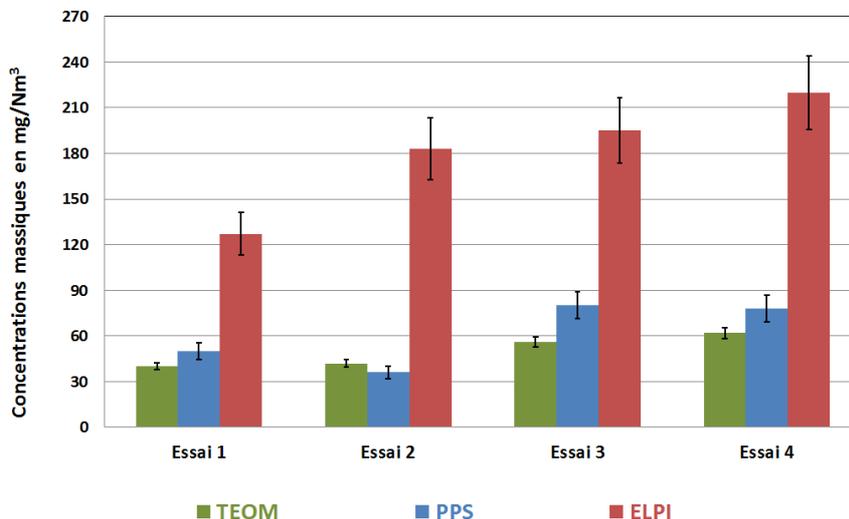
Elément	Cendres sous foyer	Cendres sous multi cyclone
Humidité	0,6 %	<0,5%
Carbone Organique Total	10,3 %	1,83%
Potassium	82 g/kg	72 g/kg
Silicium	83 g/kg	43 g/kg
Calcium	250 g/kg	270 g/kg
Phosphore	12300 mg/kg	15600 mg/kg
Magnésium	22 g/kg	27 g/kg
Fer	9700 mg/kg	14600 mg/kg
Arsenic	< 4 mg/kg	4,8 mg/kg
Chrome	110 mg/kg	75 mg/kg
Cuivre	140 mg/kg	140 mg/kg
Nickel	21 mg/kg	24 mg/kg
Plomb	18 mg/kg	650 mg/kg
Zinc	150 mg/kg	1600 mg/kg

Tableau 19 - Résultats des mesures de TSP en sortie d'échangeur thermique

Mesures		Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Moyenne
Vitesse gaz	(m/s)	9	9,2	9	9,1
Débit	Nm <sup>3</sup> sec/h	1200	1200	1200	1200
H <sub>2</sub> O	%	14	14	14	14
O <sub>2</sub>	%	10,9	9,6	9,6	10,1
Poussières	mg/Nm <sup>3</sup>	207	216	230	
	mg/Nm <sup>3</sup> à 11 % d'O <sub>2</sub>	206	191	203	<u>200</u>

**Tableau 20 - Résultats des mesures PM<sub>2.5</sub> massiques obtenus en sortie d'échangeur thermique**

Analyseurs	Unités	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
PPS	mg/Nm <sup>3</sup>	50	36	80	78
TEOM	mg/Nm <sup>3</sup>	40	42	56	62
ELPI	mg/Nm <sup>3</sup>	127	183	195	220
Rapports des masses	PPS/TEOM	1.3	0.9	1.4	1.3
	ELPI/PPS	2.5	5.1	2.4	2.8
	ELPI/TEOM	3.2	4.4	3.5	3.5



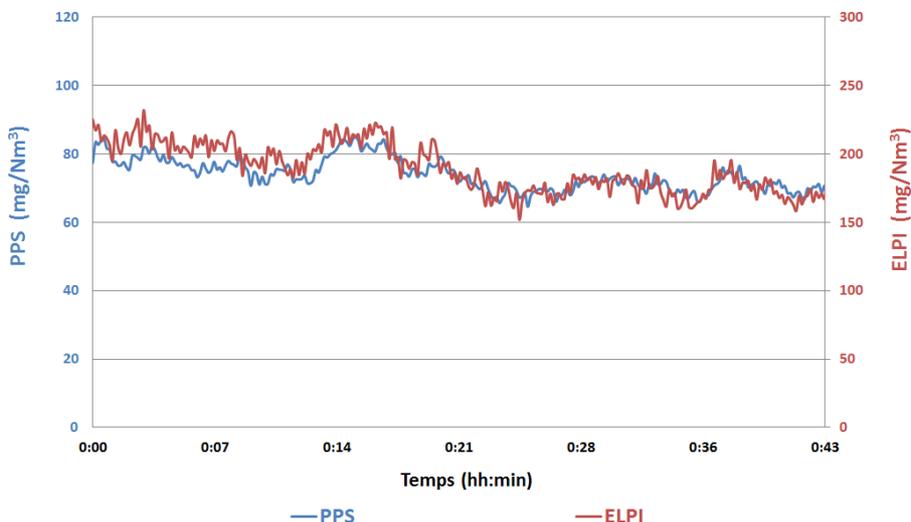
**Figure 41 - Moyennes des concentrations massiques PM<sub>2.5</sub> représentées en histogramme (sortie échangeur)**

Le PPS est en accord avec le TEOM (même ordre de grandeur). Le TEOM étant la référence pour les mesures massiques, les résultats obtenus avec le PPS sont donc cohérents. Les valeurs sont comprises entre 40 et 80 mg/Nm<sup>3</sup> selon les prélèvements. Cet ordre de grandeur semble correct puisqu'il représente 25 à 40 % des mesures faites par DIOXLAB. En effet, dans notre cas, seules les PM<sub>2.5</sub> sont mesurées alors que DIOXLAB a fait des mesures de TSP.

L'ELPI donne des valeurs bien plus hautes que le PPS et le TEOM, mais cet analyseur est connu (cf. [34], [32] et [35]) pour surestimer les concentrations massiques.

Cependant, les signaux bruts du PPS et de l'ELPI ont la même dynamique comme le montre la Figure 41. La Figure 42 représente l'évolution des concentrations massiques mesurées par le PPS (bleu) et l'ELPI (rouge) lors du 3<sup>e</sup> essai. On peut observer que les deux signaux bruts se suivent parfaitement : ils ont la même dynamique. Seules les valeurs des concentrations massiques diffèrent.

Les graphiques des concentrations massiques de tous les autres essais en sortie d'échangeur thermique sont illustrés sur la Figure 43.



**Figure 42 - Concentrations massiques (essai n°3) mesurées par le PPS et l'ELPI en sortie d'échangeur**

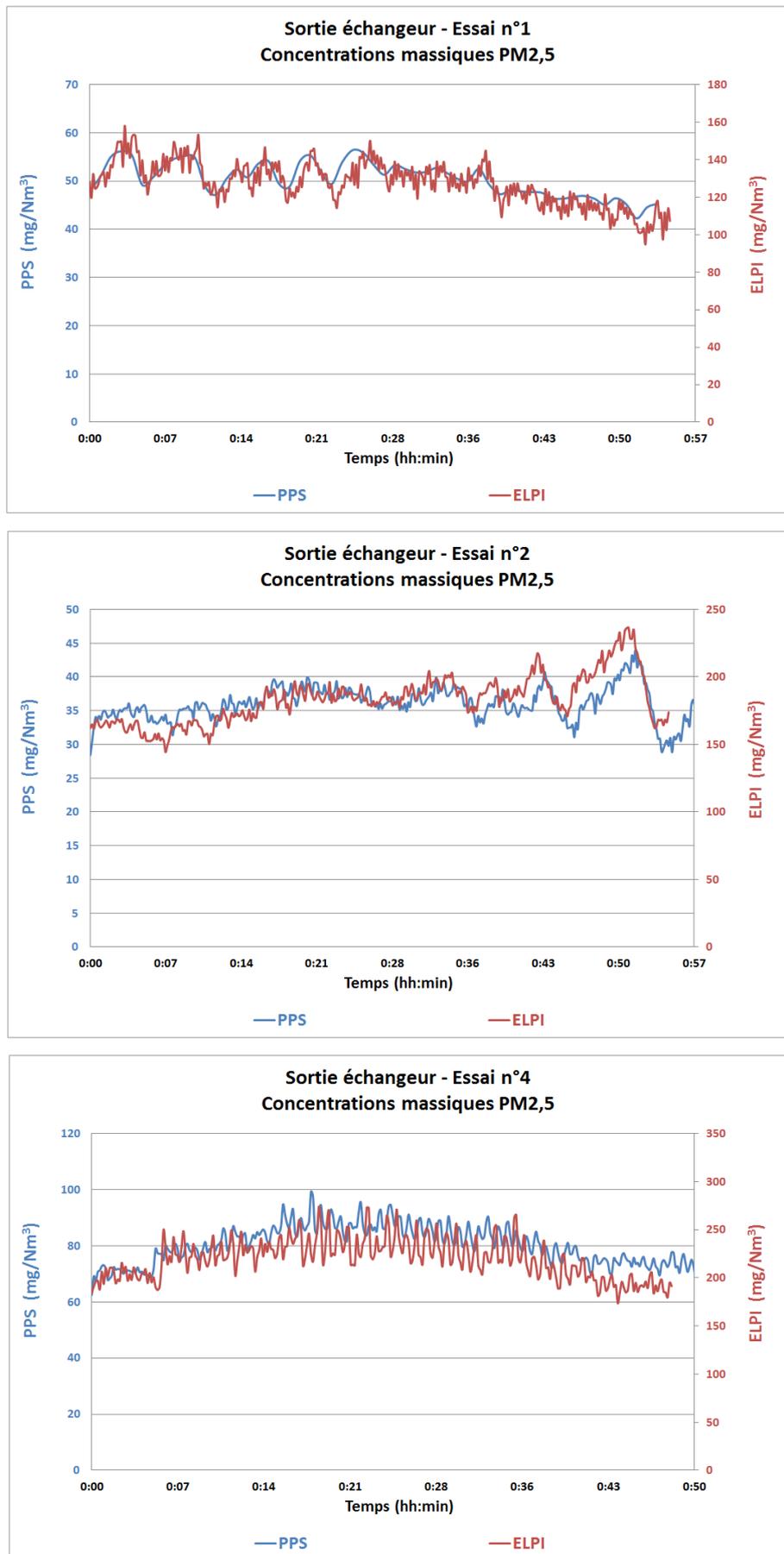


Figure 43 - Concentrations massiques en sortie d'échangeur pour les essais n° 1, 2 et 4

Les concentrations des particules en nombre ont été mesurées avec l'ELPI et le PPS. Les résultats sont présentés sur la Figure 44 et dans le Tableau 21.

La Figure 44 représente l'évolution des concentrations numériques mesurées par le PPS (bleu) et l'ELPI (rouge) en sortie d'échangeur lors de l'essai n°3. Les figures équivalentes pour les trois autres essais se trouvent sur la Figure 45.

La Figure 44 et le Tableau 21 montrent la présence d'un facteur 1 à 2 entre les valeurs de l'ELPI et du PPS. En revanche, **l'ordre de grandeur de 10<sup>7</sup> particules/cm<sup>3</sup> est homogène** sur les différents prélèvements.

Les mesures réalisées sont donc répétables et représentatives.

Les mesures avec l'ELPI ont permis d'obtenir des distributions granulométriques en nombre suivant le diamètre médian des particules pour les quatre essais. Ces distributions granulométriques sont présentées sur la Figure 46.

**Les distributions obtenues sont relativement centrées sur 200 nm.** Ce résultat est cohérent et en accord avec les informations trouvées dans la littérature [12].

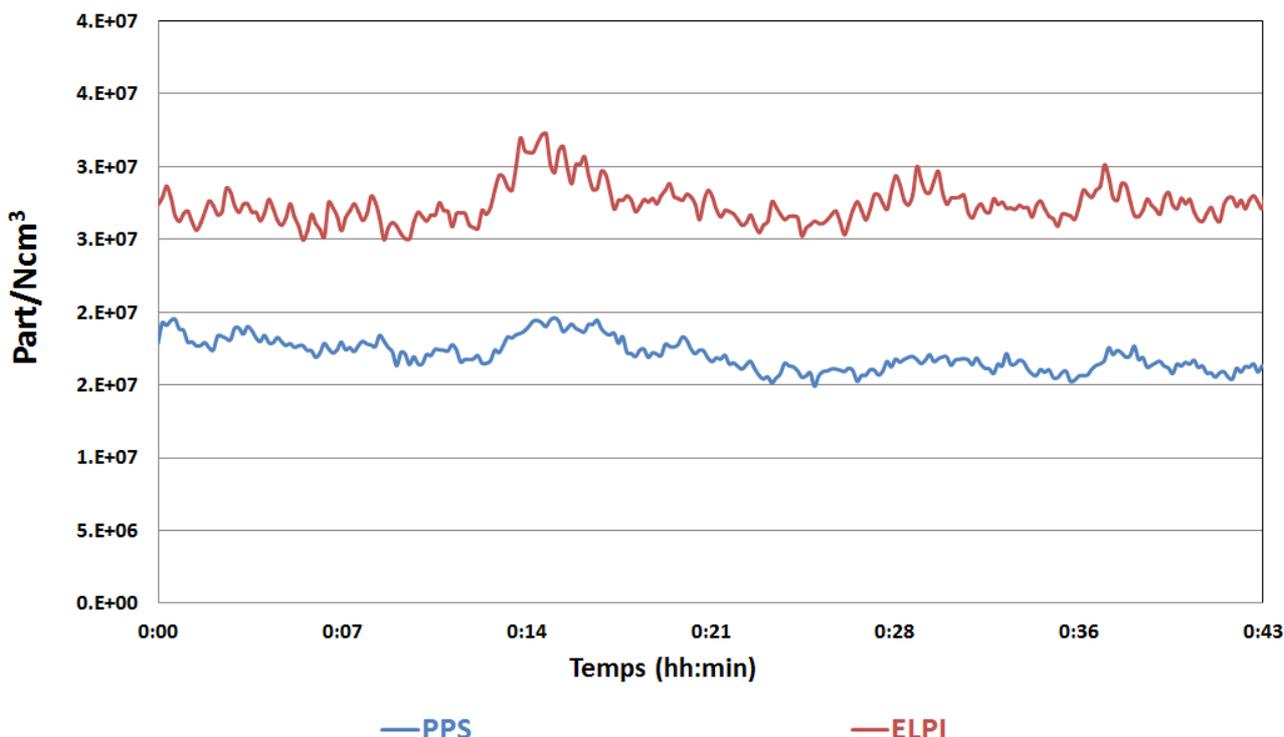


Figure 44 - Concentrations numériques (essai n°3) mesurées par le PPS et l'ELPI en sortie d'échangeur

Tableau 21 - Résultats des mesures PM<sub>2.5</sub> en nombre à la sortie de l'échangeur thermique

Analyseurs	Unités	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
PPS	Part/Ncm <sup>3</sup>	1 x10 <sup>7</sup>	1 x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>
ELPI	Part/Ncm <sup>3</sup>	2 x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>	3 x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>

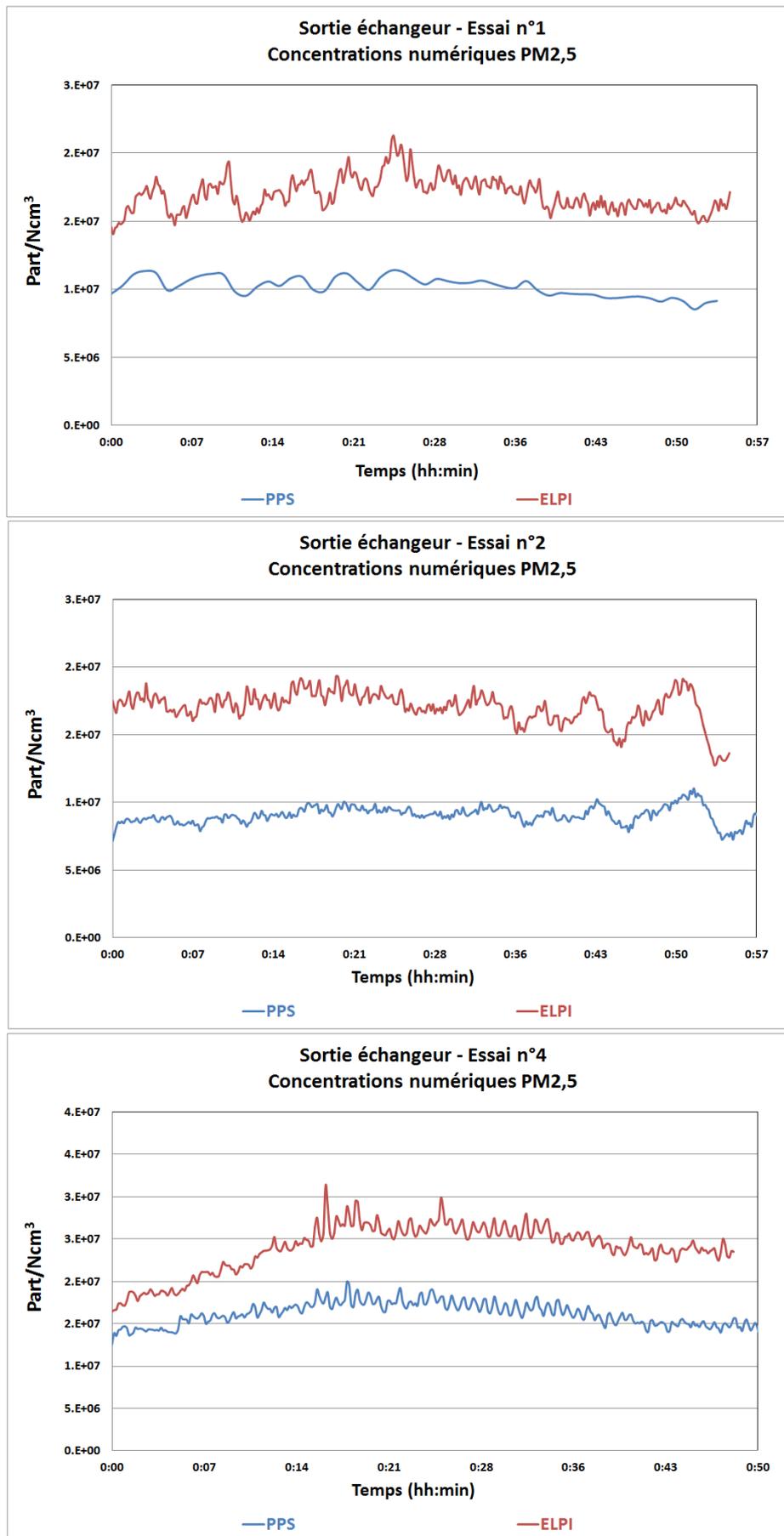


Figure 45 - Concentrations numériques en sortie d'échangeur pour les essais n° 1, 2 et 4

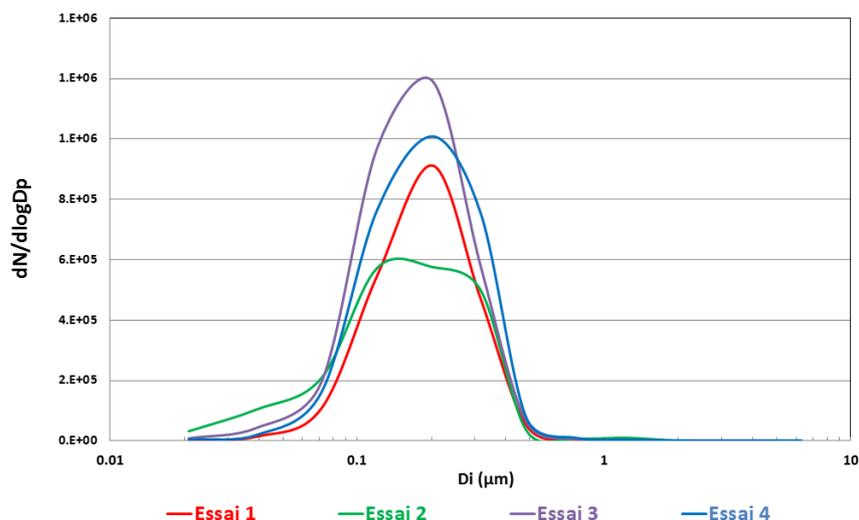


Figure 46 - Distributions granulométriques des quatre essais réalisés en Octobre 2012 en sortie d'échangeur thermique (obtenues derrière FPS avec l'ELPI)

**Mesures au-dessus du foyer de combustion :** Les mesures de particules au-dessus du foyer de combustion ont été faites lors de la 3<sup>ème</sup> campagne. Les caractéristiques de la biomasse sont présentées dans le Tableau 22 et la composition des cendres dans le Tableau 23.

Tableau 22 - Caractéristiques biomasse utilisée lors de la 3<sup>ème</sup> campagne d'essais

Eléments	Résultats
Hydrogène	5,76 %
Oxygène sur sec	44,4 %
Azote	0,18 %
PCI	10690 (J/g) sur brut
PCS	12330 (J/g) sur brut
Humidité	35 %
Carbone total	48,7 %
Teneur en cendres	0,9 %
Soufre (S)	50-80 mg/kg
Chlore (Cl)	< 200 mg/kg

Tableau 23 - Caractéristiques des cendres obtenues lors de la 3<sup>ème</sup> campagne d'essais

Elément	Cendres sous foyer	Cendres sous multi cyclone
Humidité	<0.5%	22.5 %
Carbone Organique Total	8.01%	3.74 %
Potassium	75 g/kg	41 g/kg
Silicium	54 g/kg	51 g/kg
Calcium	270 g/kg	250 g/kg
Phosphore	24000 mg/kg	14500 mg/kg
Magnésium	27 g/kg	23 g/kg
Fer	5700 mg/kg	21200 mg/kg
Arsenic	<8 mg/kg	<8 mg/kg
Chrome	42 mg/kg	78 mg/kg
Cuivre	140 mg/kg	150 mg/kg
Nickel	14 mg/kg	23 mg/kg
Plomb	43 mg/kg	450 mg/kg
Zinc	21 mg/kg	580 mg/kg

Le laboratoire CERECO est intervenu avant cette campagne afin de réaliser des mesures de TSP au-dessus du foyer de combustion. Les résultats de ces mesures sont listés dans le Tableau 24.

Tableau 24 - Résultats des mesures de poussières totales réalisées par CERECO au-dessus du foyer de combustion

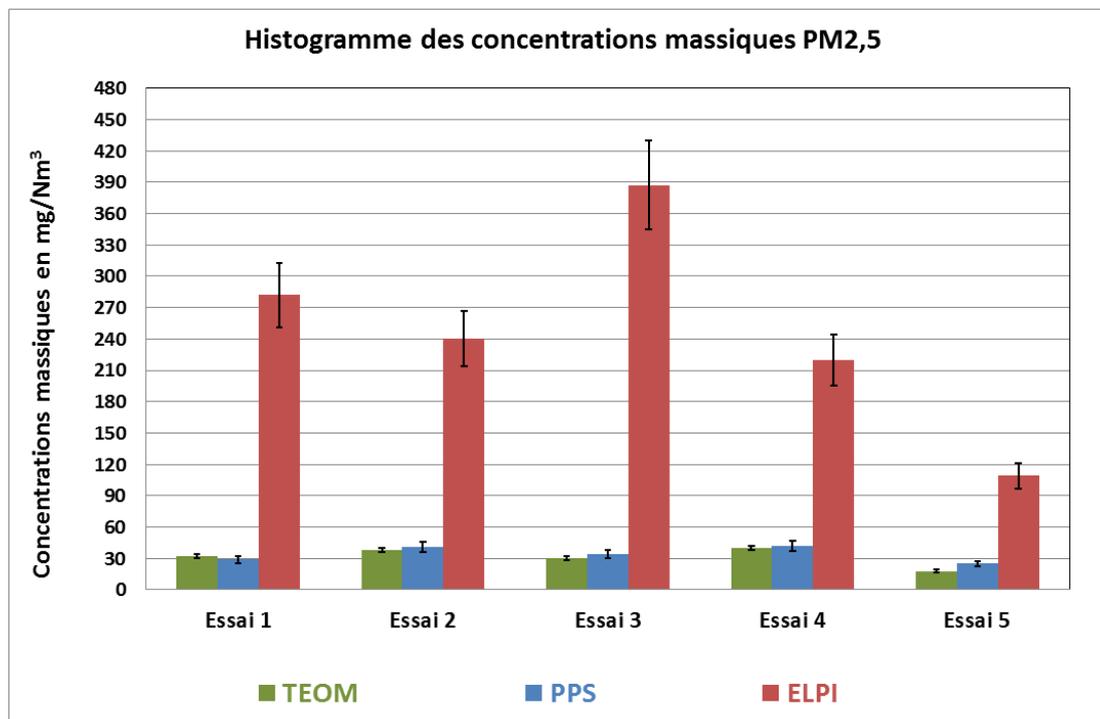
Nom	Essai A	Essai B	Essai C	Essai D	Essai E	Essai F	Essai G	Essai H	Moyenne
IP mg/Nm <sup>3</sup>	129	147	205	99	122	137	115	175	142

La concentration moyenne mesurée pour les huit prélèvements (directement au foyer de la chaudière) est de **142 mg/Nm<sup>3</sup> de TSP**. La section de mesure au foyer est extrêmement perturbée avec des vitesses très faibles (3,3 m/s). La détermination des concentrations en poussières a donc été réalisée par balayage de l'axe d'exploration. L'incertitude de mesure a été estimée à plus de 30 %.

Lors de cette campagne de mesures, la sonde FPS-4000 revampée a été utilisée pour effectuer cinq prélèvements d'environ 1 heure chacun, au-dessus du foyer de combustion. Les valeurs des concentrations massiques PM<sub>2,5</sub> mesurées avec le PPS, le TEOM et l'ELPI sont présentées dans le Tableau 25 et de façon plus visuelle sur la Figure 47. Le ratio de dilution utilisé sur le FPS-4000 revampé était compris entre 30 et 40.

**Tableau 25 - Résultats des mesures PM<sub>2,5</sub> massiques au-dessus du foyer de combustion derrière la sonde avec FPS-4000 revampé**

Analyseurs	Unités	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
PPS	mg/Nm <sup>3</sup>	29	41	34	42	25
TEOM	mg/Nm <sup>3</sup>	32	38	30	40	18
ELPI	mg/Nm <sup>3</sup>	282	240	387	220	109
Rapports des masses	PPS/TEOM	0.9	1.1	1.1	1.1	1.4
	ELPI/PPS	9.7	5.9	11.4	5.2	4.4
	ELPI/TEOM	8.8	6.3	12.9	5.5	6.1



**Figure 47 - Moyennes des concentrations massiques PM<sub>2,5</sub> représentées en histogramme**

**Le PPS est en accord avec le TEOM** (même ordre de grandeur).

Les valeurs mesurées par l'ELPI et le PPS sont comprises entre 20 et 45 mg/Nm<sup>3</sup> selon les prélèvements. On ne peut pas comparer ces valeurs à celles obtenues par CERECO. En effet, les prélèvements n'ont pas été effectués lors de la même campagne. La biomasse utilisée n'est donc pas la même.

L'ELPI donne des valeurs bien plus hautes que le PPS et le TEOM, environ 10 fois supérieures. Cette différence est encore plus marquée lors des mesures au-dessus du foyer de combustion que lors des mesures en sortie d'échangeur. Cependant, comme précédemment, les signaux bruts du PPS et de l'ELPI ont la même dynamique comme le montre la Figure 47.

La Figure 48 représente l'évolution des concentrations massiques mesurées par le PPS (bleu) et l'ELPI (rouge) lors du 3<sup>e</sup> essai. Les graphiques des quatre autres essais se trouvent sur la Figure 49.

On peut noter que les deux signaux bruts se suivent parfaitement : ils ont la même dynamique.

### Foyer- Essai n°5 Concentrations massiques PM2,5

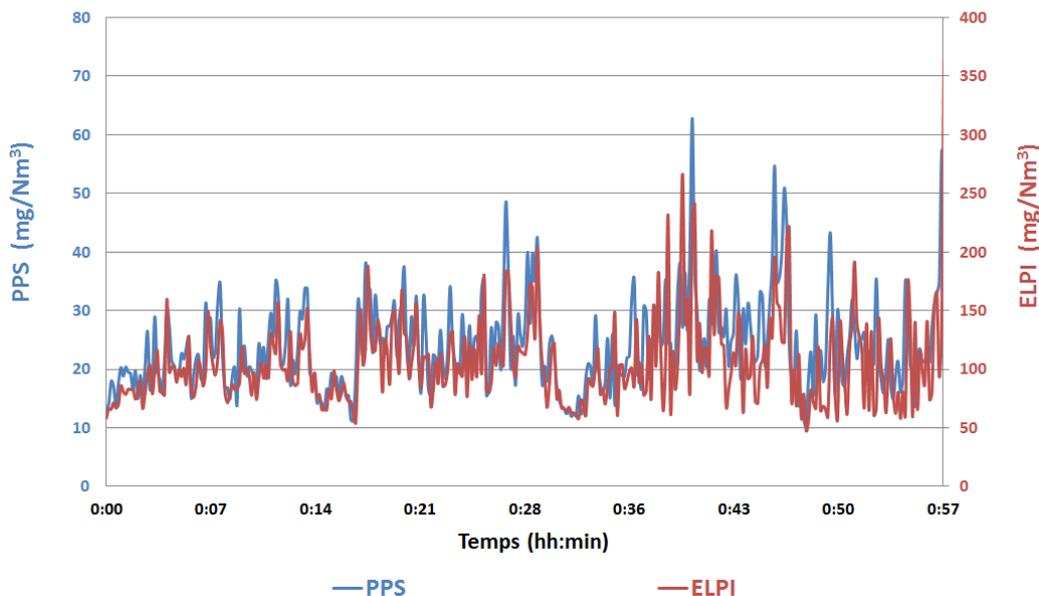


Figure 48 - Concentrations massiques (essai n°5) mesurées par le PPS et l'ELPI au-dessus du foyer de combustion

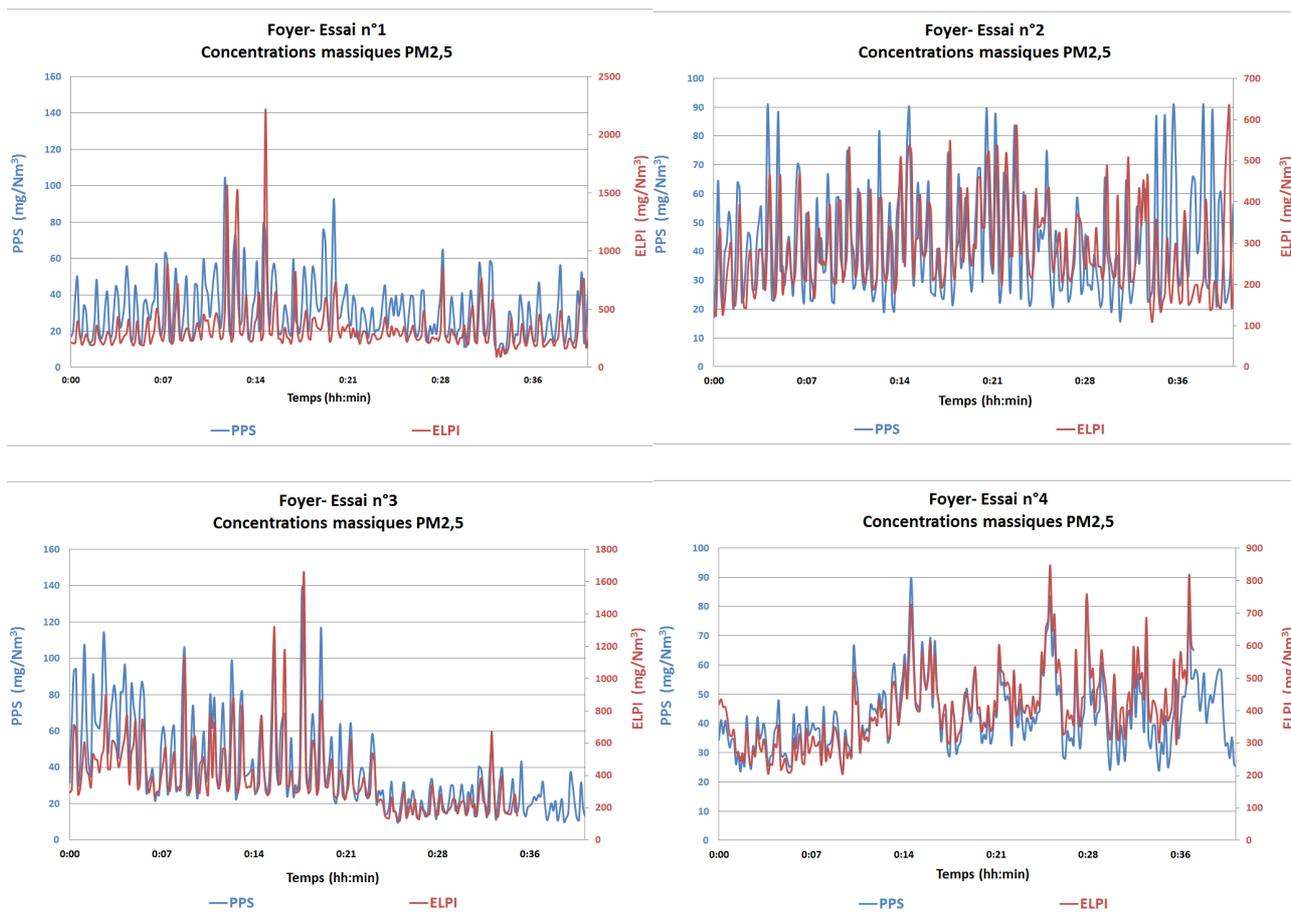
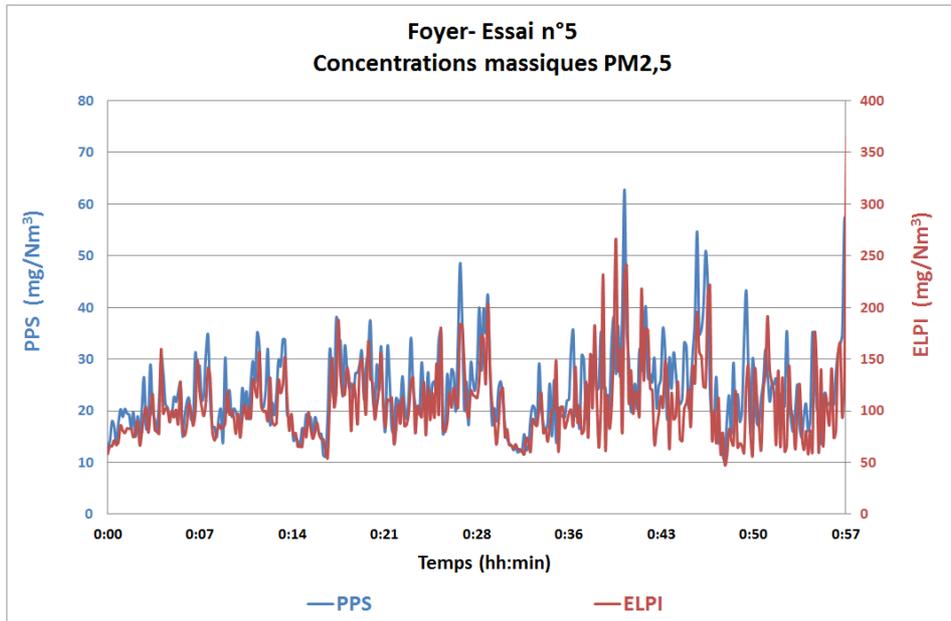


Figure 49 - Concentrations massiques au-dessus du foyer pour les essais n° 1, 2, 3 et 4

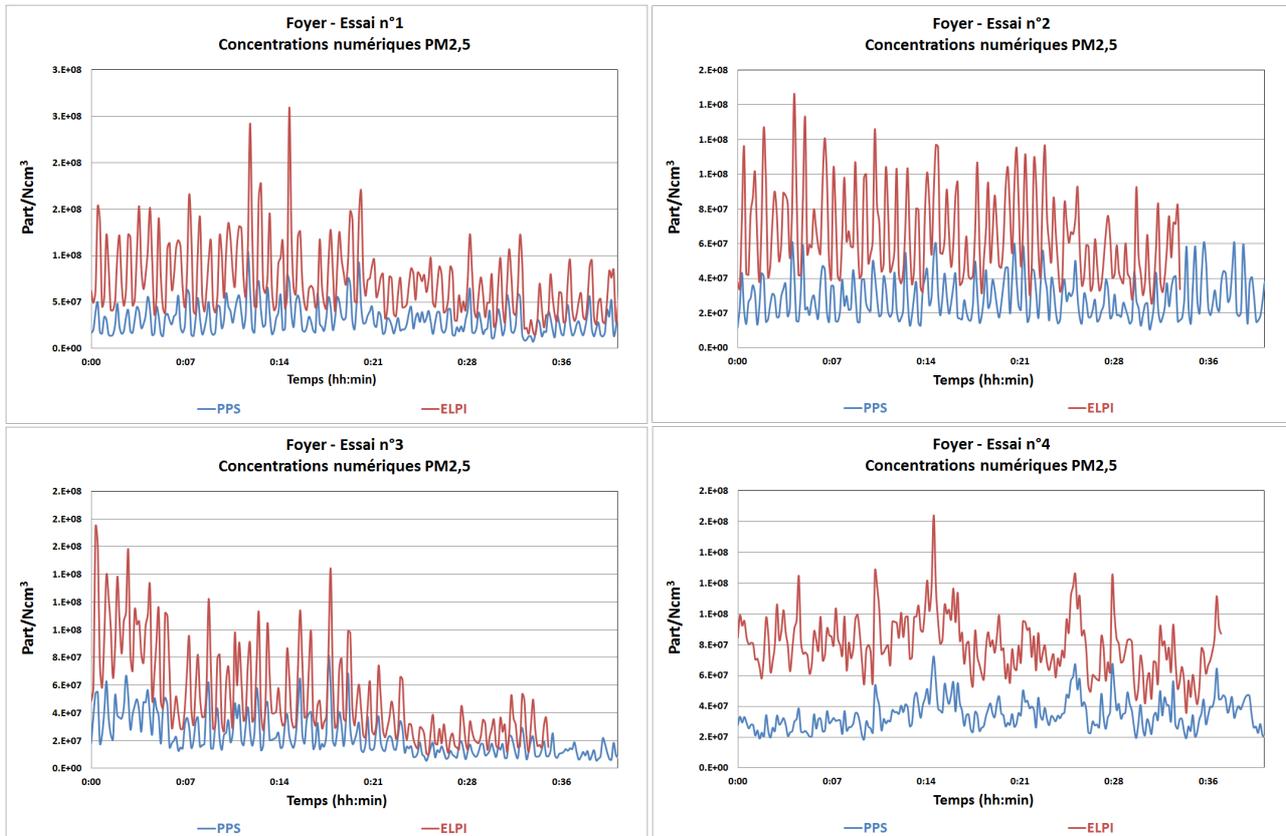
Les concentrations des particules en nombre ont été mesurées avec l'ELPI et le PPS. Le Tableau 26 regroupe les résultats obtenus. La Figure 50 représente l'évolution des concentrations numériques mesurées par le PPS et l'ELPI en sortie d'échangeur lors de l'essai n°5. Les évolutions enregistrées pour les premiers quatre essais sont illustrées sur la Figure 51.

**Tableau 26 - Résultats des mesures PM<sub>2,5</sub> en nombre au-dessus du foyer de combustion derrière derrière la sonde avec FPS-4000 revampé**

Analyseurs	Unités	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
PPS	part/Ncm <sup>3</sup>	3 x10 <sup>7</sup>	3x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>	3x10 <sup>7</sup>	2 x10 <sup>7</sup>
ELPI	part/Ncm <sup>3</sup>	7 x10 <sup>7</sup>	7 x10 <sup>7</sup>	5 x10 <sup>7</sup>	8 x10 <sup>7</sup>	3 x10 <sup>7</sup>



**Figure 50 - Concentrations numériques (essai n°5) mesurées par le PPS et l'ELPI au-dessus du foyer**

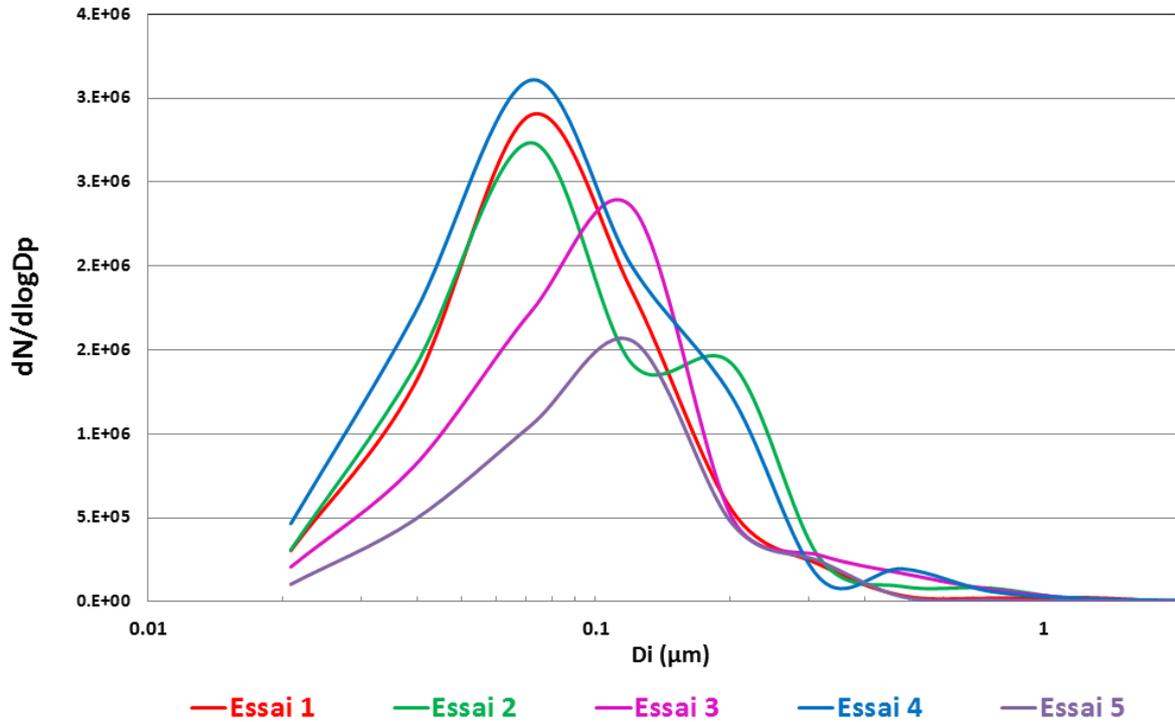


**Figure 51 - Concentrations numériques au-dessus du foyer pour les essais n° 1, 2, 3 et 4**

On peut constater que Les mesures sont du même ordre de grandeur pour les différents prélèvements, à savoir 10<sup>7</sup> particules/cm<sup>3</sup>.

Les distributions granulométriques obtenues lors de mesures faites au-dessus du foyer de combustions sont représentées sur la Figure 52.

Les distributions granulométriques sont plus ou moins centrées sur 70 nm avec la présence de bimodales plus ou moins marquées.



## A.2. Tests sur pilote industriel

### A.2.1. Plan d'essais

La chaudière pilote donne accès à de multiples paramètres opératoires. Sur la base des essais réalisés dans le passé, les paramètres retenus sont les suivants :

- Débit d'air primaire => 2 valeurs ;
- Débit d'air secondaire => 2 valeurs ;
- Répartition de l'air primaire (haut, bas, toute la grille + différentes proportions) => 5 valeurs ;
- Répartition de l'air secondaire => 3 configurations ;
- Pourcentage de recyclage des fumées sur l'air primaire => 3 valeurs ;
- Pourcentage de recyclage des fumées sur l'air secondaire => 3 valeurs ;
- Allure de la chaudière (30 ,50 ,75 ou 100 %) => 4 valeurs ;
- Vitesse de grille => 5 valeurs ;
- Taux d'oxygène dans les fumées => 7 valeurs (6 à 13 %) ;
- Humidité du combustible => 4 valeurs.

Ceci donne 10 paramètres ayant chacun entre 2 et 7 valeurs possibles. La réalisation de l'ensemble des essais possibles n'est pas envisageable (~ 200 000 expériences). La réalisation d'un plan d'expériences optimisé complet grâce à la méthode de la régression PLS\* « *Partial Least Squares* », n'est pas réalisable non plus, du fait de la contrainte de temps : durée des essais limitée à 7 jours, avec une durée minimale de fonctionnement de la chaudière comprise entre 2 heures et 8 heures par jour, ce qui conduit au mieux à 10 essais différents possibles.

Nous avons donc décidé de suivre un plan d'expérience permettant d'obtenir les grandes tendances. Ce plan d'essais s'appuie sur l'expérience, la connaissance de l'installation ainsi que sur l'étude bibliographique. Ainsi, il a été choisi d'étudier les paramètres déjà identifiés dans la littérature, en fixant de petites plages de variation et en complétant les résultats disponibles par des mesures spécifiques : impact du changement d'allure, de la charge, du recyclage de fumées, de l'excès d'air et de l'humidité du combustible sur l'émission de particules. Dix essais différents ont finalement été réalisés (cf. Tableau 27 et

Tableau 28) avec deux combustibles de caractéristiques différents. La première partie des essais (qui coïncide avec les tests des lignes de prélèvement, cf. Annexe A.1, p. 49) a été réalisée avec des plaquettes forestières P16 avec une humidité d'environ 35 % (cf. Tableau 22, p. 81). L'analyse de cendres résultantes est donnée dans le Tableau 23, page 81). Les caractéristiques du combustible utilisé lors de la deuxième partie d'essais sont regroupées dans le Tableau 30. La composition des cendres associées est donnée dans le Tableau 31. La distribution granulométrique des deux combustibles est illustrée sous forme d'histogramme sur la Figure 53.

La chaudière est mise en régime avec des réglages manuels, selon les consignes listés dans le Tableau 29.

Pour le fonctionnement en condition standard, l'alimentation en combustible répond à un objectif de puissance utile de 350 kW (correspondant à du bois à 35 % d'humidité), une charge de l'installation de 100 % et une consigne d'oxygène de 10 %.

**Tableau 27 - Nomenclature des essais réalisés**

Essais N°	Paramètres
1	O <sub>2</sub> 7 %
2	O <sub>2</sub> 8 %
3	O <sub>2</sub> 9 %
4	O <sub>2</sub> 10 %
5	O <sub>2</sub> 11 %
6	allure 70 %
7	Répartition inhomogène air primaire
8	Bois 43 % sans adaptation de régime
9	Bois 43 % avec FGR

## 10 Bois 43 % avec adaptation de régime

### Tableau 28 - Détail et planning des essais paramétriques

		Conditions testées
Jour 1	AM	Mesure condition standard Allure 100 %, bois 35 % et consigne d'O <sub>2</sub> (10 %)
	PM	Variation de la consigne d'O <sub>2</sub> (7 et 8 %)
Jour 2	AM	Variation de la consigne d'O <sub>2</sub> (9 et 11 %)
	PM	Arrêt chaudière
Changement benne de bois		
Jour 3	AM	Allumage chaudière- stabilisation
	PM	Mesure à charge réduite 70 %
Jour 4	AM	Mesure avec répartition inhomogène de l'air primaire
	PM	
Changement benne : <u>bois à 43 % d'humidité</u>		
Jour 5	AM	Transition bois sans redémarrage
	PM	Mesure condition standard (avec Bois 43 %)
Jour 6	AM	Mesure réglage standard avec recyclage fumées sur le primaire à 20 %
	PM	
Jour 7	AM	Mesure avec réglage alimentation et vitesse de grille pour bois humide
	PM	Arrêt chaudière - Mesure pendant la phase d'arrêt

### Tableau 29 - Réglage chaudière pour les différents points de fonctionnement et caractéristiques du bois

	Variation de la consigne O <sub>2</sub>	Allure 70 %	Répartition inhomogène de l'air 1	BOIS humide 43 % sans réadapter	BOIS humide 43 % et 20 % recyclage	BOIS humide 43 % réadapté
Alimentation combustible	~212 trvis/h ~ 119 kg/h	~162 trvis/h 91~ kg/h	~212 trvis/h ~ 119 kg/h	~235 trvis/h ~ 151 kg/h	~229 trvis/h ~ 146 kg/h	~172 trvis/h ~ 111 kg/h
Débit air primaire (Nm <sup>3</sup> /h)	150 à 310	~ 130	~ 270	~ 270	~ 175	~ 210
Ouverture maximum volet air primaire	Volets 1 et 2 13 à 24 %	Volets 1 et 2 20 %	Volets 1 et 2 30 et 10 %	Volets 1 et 2 20 %	Volets 1 et 2 20 %	Volets 1 et 2 20 %
Débit air secondaire (Nm <sup>3</sup> /h)	280 à 600	~ 250	~ 400	~ 400	655	514
Réglage position volet max (%)	30 à 72	50	50	52	55	50
Grille (%)	50	50	50	50	50	44
Température eau (°C)	91	91	91	91	91	91
O <sub>2</sub> (%vol. sur humide)	8 à 11	10	10	10	10	10
Tirage (Pa)	75	75	75	75	75	75
Recyclage primaire volet (%)	10	10	10	0	20	10
Recyclage secondaire volet (%)	10	10	10	0	0	10

Caractéristiques du combustible

Plaquettes P16

Plaquettes humides P16

Humidité (%)

35,5 %

43 %

Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)

260

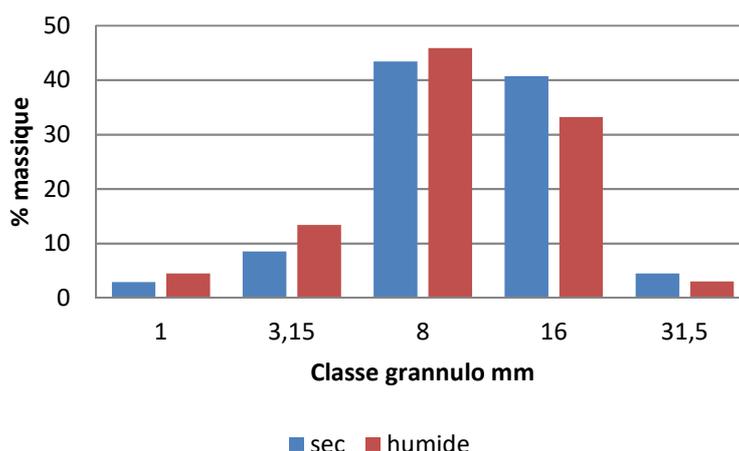
356

**Tableau 30 - Propriétés du combustible utilisé pour la deuxième série d'essais dans le cadre de l'étude paramétrique sur pilote industriel**

Éléments	Résultats
Hydrogène	5,7 %
Oxygène sur sec	43 %
Azote	0,3 %
PCI	10960 (J/g) sur brut
PCS	12600 (J/g) sur brut
Humidité	35,3 %
Carbone total	48,8 %
Teneur en cendres	2,1 %
Soufre (S)	510 mg/kg
Chlore (Cl)	360 mg/kg

**Tableau 31 - Analyse des cendres lors de la deuxième série d'essais dans le cadre de l'étude paramétrique sur pilote industriel**

Elément	Cendres sous foyer	Cendres sous multi cyclone
Humidité	<0.5 %	<0.5 %
Carbone Organique Total	<0.1 %	1.46 %
Potassium	69 g/kg	58 g/kg
Silicium	69 g/kg	23 g/kg
Calcium	300 g/kg	310 g/kg
Phosphore	22700 mg/kg	33100 mg/kg
Magnésium	29 g/kg	32 g/kg
Fer	5400 mg/kg	16200 mg/kg
Arsenic	<8 mg/kg	<8 mg/kg
Chrome	68 mg/kg	40 mg/kg
Cuivre	140 mg/kg	150 mg/kg
Nickel	18 mg/kg	21 mg/kg
Plomb	72 mg/kg	160 mg/kg
Zinc	34 mg/kg	460 mg/kg



**Figure 53 - Distributions granulométriques des plaquettes forestière sèches et humide**

Une fois la chaudière en régime stationnaire, les mesures sont réalisées. Pour assurer le prélèvement et la mesure des particules, la durée de fonctionnement de la chaudière est comprise entre 2 et 8 heures.

### A.2.2. Nature de l'écoulement et des transferts dans la chaudière

En vue d'établir les règles de conduite permettant de minimiser les émissions de particules par des méthodes primaires, il est nécessaire de caractériser le comportement de la combustion sur l'installation pilote industriel.

L'objectif est de fixer un repère permettant une extrapolation. Pour constituer ce repère, on propose d'évaluer certains paramètres adimensionnels qui permettent de caractériser le régime d'écoulement et de combustion hétérogène.

**Nombre de Reynolds :** Ce nombre sans dimension traduit la nature de l'écoulement, laminaire, transitoire ou turbulent et se calcule selon l'équation suivante :

$$Re = \frac{U \cdot d}{\nu}$$

avec

- U - vitesse caractéristique du fluide [m/s]
- d - dimension caractéristique [m]
- $\nu$  - viscosité cinématique du fluide [m<sup>2</sup>/s]

On calculera cette valeur aux points de mesure et aux entrées d'air primaire. Si le nombre de Reynolds est très grand devant la valeur de 1 000, l'écoulement sera considéré comme turbulent.

Estimation du nombre de Reynolds au niveau des injections d'air sur grille :

U vitesses débitantes par orifice variant de 1,4 à 2,8 m/s, d diamètre aéraulique d'un orifice de la grille : 0,0173 m et  $\nu$  viscosité cinématique de l'air à 300 K  $1,57 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s

$$1\,500 < Re_{air1} < 3\,000$$

Estimation du nombre de Reynolds prélèvement foyer :

U vitesse moyenne des fumées ;

U vitesse débitante variant de 1,6 à 3 m/s, d section aéraulique du passage sur voute 0,53 m et  $\nu$  viscosité cinématique des fumées à 900°C  $3,89 \cdot 10^{-5}$  et  $3,99 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s ;

$$21\,800 < Re_{foyer} < 39\,800$$

Estimation du nombre de Reynolds prélèvement après échangeur :

U vitesse débitante variant de 4.3 à 9.4 m/s, d diamètre aéraulique du conduit 0,25 m et  $\nu$  viscosité cinématique des fumées  $2.31 \cdot 10^{-5}$  et  $2.52 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s

$$46\,100 < Re_{fsortie} < 93\,000$$

**Caractéristique thermique des particules de combustible :** pour nous permettre de préciser si les particules sont thermiquement minces ou épaisses, nous évaluons le nombre de Biot, appliqué aux particules. Ce critère permet d'estimer si une particule adopte ou non un champ de température homogène. Dans l'un ou l'autre cas sont comportement de dégradation sera différents. Ce critère est évalué par la formule suivante :

$$Bi_{th} = \frac{h_{gs} d_p}{2\lambda_s}$$

avec :

$h_{gs}$ - coefficient de Newton de convection gaz/solide [W/(m<sup>2</sup>K)]

$$h_{gs} = \frac{Nu}{d_p} \lambda_g$$

$d_p$ - dimension caractéristique de la particule [m] ;

$\lambda_s$ - conductivité thermique du solide [W/(m K)].

$$Nu = 2\epsilon l + 0.295 Re_p^{0.625} Pr^{0.33}$$

$$Pr = \frac{Cp \mu_g}{\lambda_g}$$

Le Reynolds particulaire  $Re_p$  est calculé par rapport à une vitesse de gaz interstitiel évaluée comme la vitesse débitante de l'air primaire rapporté à la surface de grille soit à 0,1 m/s. On calculera également un Bi au niveau des injections d'air avec le même mélange et une vitesse des gaz de 1 m/s.

Pour nos calculs du Bi on prendra :  $h_{gs}$ - coefficient de Newton de convection gaz/solide 0,18 W/(m<sup>2</sup>K),  $d_p$  min = 1 mm,  $d_p$  max = 31,5 mm et  $d_p$  moy = 12 mm et  $\lambda_s$ - conductivité thermique du bois à 30 % d'humidité 1,6 W/(mK) et  $\epsilon_l = 0.66$ . Les résultats sont donnés dans le Tableau 32.

**Tableau 32 - Estimation du nombre de Biot**

$d_p$	1 mm	12 mm	31,5 mm
$Bi_{th}$ ( $U_{gi}=0.1$ m/s)	0,03	0,06	0,08
$Bi_{th}$ ( $U_{gi}=1$ m/s)	0,05	0,13	0,23

Pour la fraction principale des plaquettes, le nombre de Biot est toujours inférieur à 0,2 l'hypothèse de particules thermiquement minces peut donc être faite.

**Nature des transferts thermique et chimique au sein du lit de combustible** : pour évaluer les transferts thermiques et chimique au sein du lit, on utilise Le nombre de Peclet qui représente la compétition entre le transfert par convection et le transfert par conduction (ou par diffusion pour les transferts massiques). Ce critère est évalué par l'expression suivante :

$$Pe_{th} = \frac{\rho_g u_g d_p c_{p_g}}{\lambda_g}$$

avec :

- $\rho_g$  masse volumique de la phase gaz [kg/m<sup>3</sup>] ;
- $d_p$ - dimension caractéristique de la particule [m] ;
- $u_g$  - vitesse de l'écoulement gazeux [m/s] ;
- $c_{p_g}$  - chaleur spécifique à pression constante de la phase gaz [J/(kg K)] ;
- $\lambda_g$ - conductivité thermique du gaz [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

Si le  $Pe_{th}$  est très grand devant 1 le terme relatif à la conduction thermique devient négligeable devant le transport du scalaire température par convection. Dans notre cas,  $\rho_g$  est de 0,35 kg/m<sup>3</sup> au niveau du lit,  $d_p$  min = 1 mm,  $d_p$  max = 31,5 mm et  $d_p$  moy = 12 mm,  $u_g$  la vitesse de l'écoulement gazeux moyen à travers le lit est estimée variant de 0,29 à 0,55 m/s et on prendra  $\lambda_g$ - conductivité thermique du gaz égale à 0,072 W/(mK) et  $c_{p_g}$  - chaleur spécifique à pression constante de la phase gaz égale à 1 280 J/(kg K).

Les valeurs du nombre de Peclet thermique ainsi calculés sont donnés dans le tableau ci-dessous. On constate que seule la fraction de fine (1 mm) possède un comportement thermique particulier ou l'aspect lié au transfert conductif jouera un rôle non négligeable. Néanmoins, cette fraction est inférieure à 5 % (en masse) de la totalité du combustible.

**Tableau 33 - Estimation du nombre de Peclet thermique**

$d_p$	1 mm	12 mm	31,5 mm
$Pe_{th}$ ( $U_{gi}=0.29$ m/s)	1,8	21,6	568
$Pe_{th}$ ( $U_{gi}=0.55$ m/s)	3,42	41	1077

De même que pour l'aspect thermique, le nombre de Peclet peut être relatif à la diffusion massique, auquel cas il s'écrit :

$$Pe_m = \frac{u_g d_p}{D_{i,m}}$$

où :

- $d_p$ - dimension caractéristique de la particule [m] ;
- $u_g$ - vitesse de l'écoulement gazeux [m/s] ;
- $D_{i,m}$ - coefficient de diffusion massique de l'espèce  $i$  dans le mélange gazeux [W/(m K)] ;

Si le  $Pe_m$  est très grand devant 1, le terme de transport par diffusion moléculaire devient négligeable devant le transport par convection.

Dans notre cas  $d_p$  min = 1 mm,  $d_p$  max = 31,5 mm et  $d_p$  moy = 12 mm,  $u_g$  la vitesse de l'écoulement gazeux moyen à travers le lit est estimée variant de 0,29 à 0,55 m/s et on prendra  $D_{i,m}$ - coefficient de diffusion massique des volatiles vers le mélange gazeux allant de  $1,1 \cdot 10^{-4}$  à  $1,8 \cdot 10^{-4}$  W/(m K).

Les résultats du nombre de Peclet massique pour différentes vitesses d'écoulement dans le lit pour les différentes classes de particules concernant les produits de dévolatilisation sont donnés dans le Tableau 34.

La conclusion est semblable à celle pour le Peclet thermique : la fraction majoritaire des plaquettes de combustible voit leurs produits de dévolatilisation diffuser par convection forcée.

**Tableau 34 - Estimation du nombre de Peclet massique**

$d_p$	1 mm	12 mm	31,5 mm
$Pe_m (U_{gi}=0,29 \text{ m/s})$	1,6 à 2,5	193 à 316	507 à 830
$Pe_m (U_{gi}=0,55 \text{ m/s})$	3 à 4,74	366 à 599	961 à 1 574

Cette analyse adimensionnelle nous permet de préciser plusieurs points sur l'écoulement et la nature des transferts de chaleur et de matière :

- l'écoulement est turbulent au niveau des zones de prélèvement ;
- l'écoulement au niveau du lit est en régime transitoire (au niveau des injections d'air primaire), il est probablement laminaire à l'échelle de la particule combustible au sein du lit ;
- les produits gazeux volatilisables sont majoritairement diffusés par convection forcée et les transferts thermiques assurés par des phénomènes convectifs ;
- l'hypothèse de particules thermiquement minces est valable et la température est donc considérée comme homogène au sein des particules.

**A.2.3. Résultats sur l'ensemble d'essais**

Les valeurs moyennes et les écarts types des différentes grandeurs mesurées et calculées sur l'ensemble d'essais sont listés dans le Tableau 35. Les incertitudes estimées sont données dans le Tableau 36.

**Tableau 35 - Résultats des mesures moyennes et écarts types des données recueillies pour les essais**

Essais n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O <sub>2</sub> sur sec (%)	moyenne	9,5	10,5	11,1	12,2	13,0	12,1	11,9	11,7	11,8	12,2
	écart type	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,5	0,3	0,3	0,2
CO sur sec (mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub> )	moyenne	1849	149	35	117	61	196	84	1607	2777	2167
	écart type	343	50	2	13	2	10	13	154	60	135
NO <sub>x</sub> sur sec, eq. NO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub> )	moyenne	169	216	238	261	280	248	262	360	382	311
	écart type	2	2	2	5	3	5	6	5	2	2
Rendement (%)	moyenne	89,0	88,2	84,8	87,7	82,9	88,5	84,9	84,0	82,9	80,1
	écart type	0,4	0,3	0,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,3	0,0	0,7
Poussières foyer (mg/Nm <sup>3</sup> )	moyenne	157,9	104,2	26,5	46,7	27,4	58,3	42,5	30,5	63,5	51,7
	écart type	63,0	53,6	9,8	25,6	4,9	28,1	25,9	4,6	2,4	4,8
Poussières sortie échangeur (mg/Nm <sup>3</sup> )	moyenne	-	-	-				16,8	30,2	24,1	23,4
	écart type							2,0	2,7	2,0	1,5
Débit air primaire (Nm <sup>3</sup> /h)	moyenne	111,0	112,0	204,0	274,0	306,0	131,0	270,0	252,0	169,0	207,0
	écart type	9,0	10,0	10,0	10,0	10,0	7,4	9,0	10,0	7,0	9,0
Débit air secondaire (Nm <sup>3</sup> /h)	moyenne	132,0	173,0	416,0	431,0	605,0	239,0	438,0	659,0	667,0	490,0
	écart type	23,0	18,0	20,0	17,0	18,0	27,2	16,0	18,0	7,0	30,0
Débit fumées (Nm <sup>3</sup> /h)	moyenne	465,0	535,0	732,0	740,0	933,0	542,0	765,0	910,0	890,0	732,0
	écart type	85,0	86,0	68,0	87,0	62,0	95,0	72,0	85,0	76,0	95,0
Puissance utile (kW)	moyenne	347,0	355,0	369,0	368,0	358,0	251,0	324,0	372,0	349,0	300,0
Température chambre (°C)	moyenne	653,0	671,0	628,0	600,0	611,0	566,0	624,0	642,0	629,0	629,0
Température fumées (°C)	moyenne	168	179	210	168	212	157	201	212	223	223

**Tableau 36 - Incertitudes estimées**

Mesure	Rendement*	Débits d'air	Débit fumées	Température foyer	O <sub>2</sub> sur humide	CO** sur sec	NO <sub>x</sub> ** sur sec	O <sub>2</sub> ** sur sec
Incertitude	3,3 %	20 Nm <sup>3</sup> /h	100 Nm <sup>3</sup> /h	50°C	0,5 %	25 mg/Nm <sup>3</sup>	20 mg/Nm <sup>3</sup> eq.NO <sub>2</sub>	0,5 %

\* cf. [36]

\*\* cf. Spécifications générales Analyseur Fuji Électrique ZRE

La Figure 54 présente les valeurs moyennes de débit d'air primaire et secondaire, du débit de fumées et de la température de chambre pour chacun des essais. Pour la température de chambre, nous pouvons constater qu'elle est sensiblement constante et comprise entre 600 et 700°C. Dans la plupart des cas, le rapport AIR 1/AIR 2 a sensiblement été conservé, hormis pour les essais 1, 2 et 9.

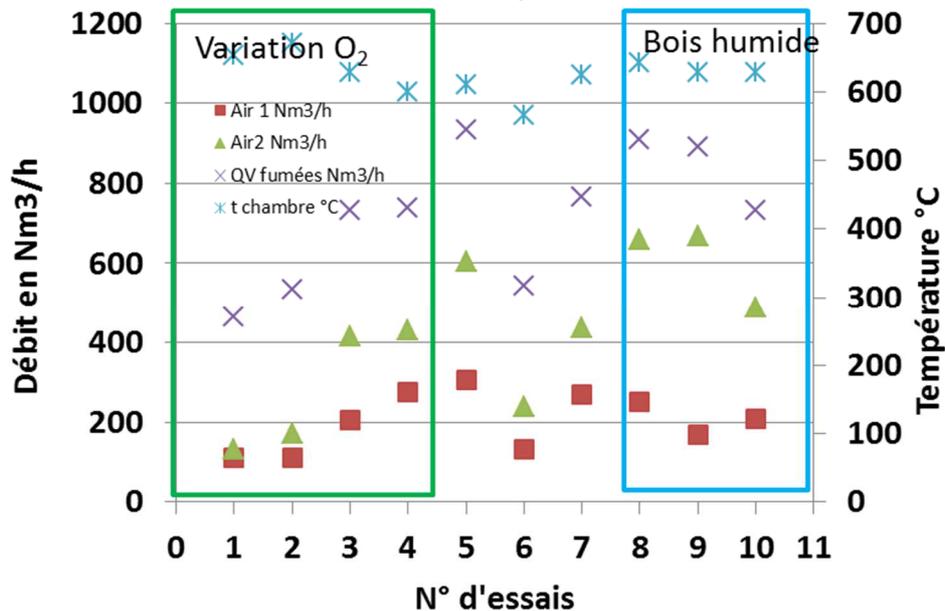


Figure 54 - Valeurs des débits d'air primaire, d'air secondaire, de fumées et de la température foyer pour les différentes conditions d'essais

La Figure 55 présente le rendement de l'installation et les niveaux d'émissions polluantes, NO<sub>x</sub> et CO normalisés.

La Figure 56 présente les concentrations particulaires en amont et en aval de l'échangeur pour ces mêmes conditions d'essais.

Pour tous les essais, le rendement calculé selon la méthode indirecte est compris entre 80 et 88 %. Les valeurs plus faibles sont obtenues avec le bois humide, conformément aux données du constructeur de la chaudière.

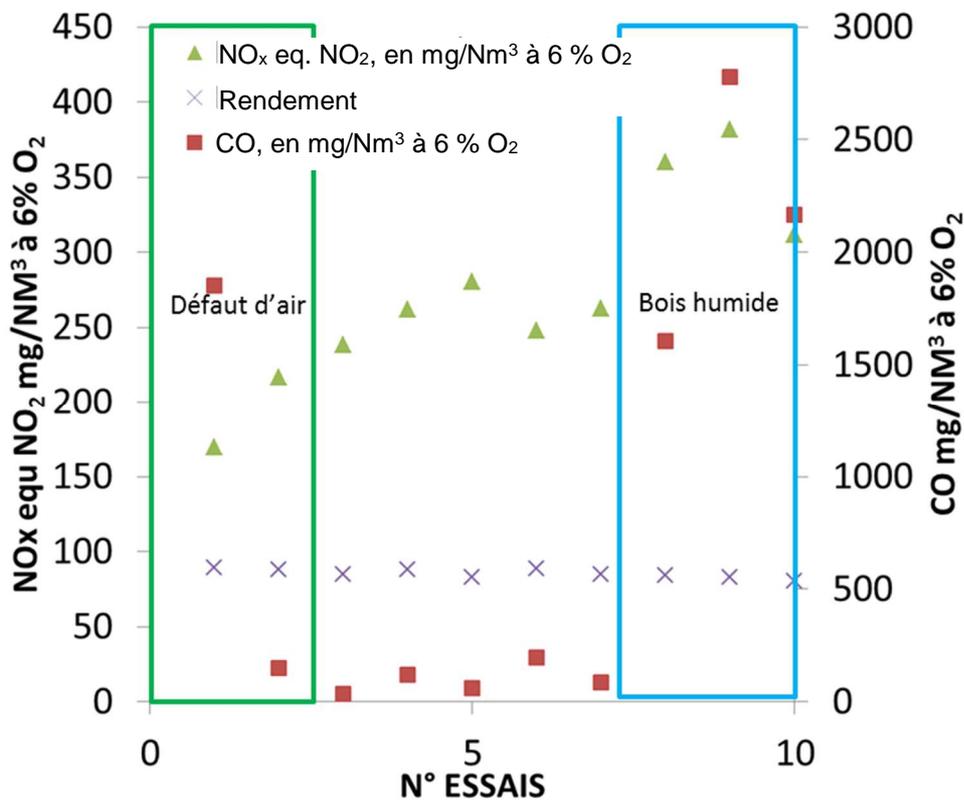


Figure 55 - Valeur du rendement et des émissions de NOx et de monoxyde de carbone normalisé pour les différents essais

Les émissions de CO sont généralement faibles, avec des valeurs inférieures à 100 mg/Nm<sup>3</sup> à 6 % O<sub>2</sub>. Cependant, les valeurs d'émission de monoxyde de carbone sont élevées pour les essais n°1, 8, 9 et 10, en défaut d'air, et pour les trois essais avec bois humide.

Les émissions d'oxyde d'azote sont toujours inférieures à 525 mg/Nm<sup>3</sup> à 6 % O<sub>2</sub>. Selon les essais réalisés, le niveau des émissions de NOx peut être plus ou moins élevé. Ainsi, les émissions sont moins élevées pour les essais n°1, 2 et 6 : ce constat s'explique par un débit d'air primaire plus faible. Les émissions de NOx sont sensiblement plus élevées pour les essais avec le second bois, ceci venant probablement de sa qualité. En effet dans ce cas, il s'agit d'un mélange de plaquettes et d'écorce. La teneur en azote (sur sec) est de 0,18 et 0,3 % pour le premier et le second bois respectivement. Enfin, on remarquera que la recirculation des fumées n'a pas l'effet attendu sur les réductions du niveau d'émission des oxydes d'azote (essai n°9) ; elle n'impacte pas non plus les rejets particulaires de façon notable comme illustré par la Figure 56 (essai n°9).

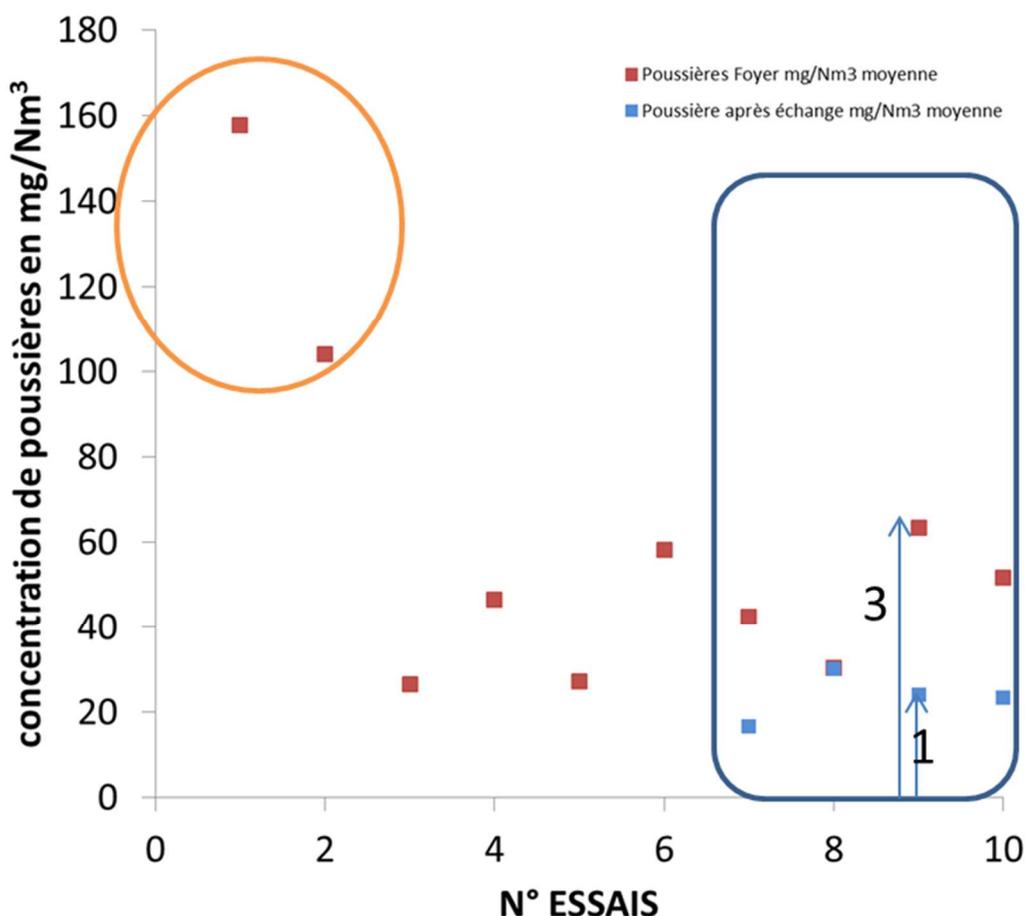


Figure 56 - Niveau d'émission de poussières moyen avant et après échangeur

En ce qui concerne les niveaux moyens de rejets particulaires, les mesures en foyer sont généralement 2 à 3 fois plus élevées que les mesures après échangeur. Deux hypothèses possibles pour expliquer cela :

- soit une partie de l'aérosol se dépose dans les parcours de l'échangeur ;
- soit la combustion n'est pas encore complète au niveau du prélèvement en foyer, et le prélèvement stoppe la réaction de combustion, avec au final beaucoup de suies prélevées en surplus.

Les teneurs en particules sont comprises entre 20 et 70 mg/Nm<sup>3</sup>, hormis pour les essais en faible excès d'air pour lesquels les niveaux sont beaucoup plus élevés. Dans ces conditions, les mesures sortie échangeur n'ont malheureusement pas pu être réalisées sur les essais 1 à 6. Nous ne pouvons donc pas dire si le niveau élevé de particules sur les essais 1 et 2 subsiste après l'échangeur.

Cependant, dans ce cas précis, cette hausse est probablement liée à des défauts d'air locaux fortement générateurs de suies, ces dernières ne pouvant s'oxyder du fait de la diminution de l'apport d'air frais.

En synthèse de ces essais, le recyclage des fumées, l'humidité du combustible, les modifications de réglage et le fonctionnement à charge partielle n'ont pas un impact majeur sur les émissions de particules. Seul le fonctionnement avec un niveau d'oxygène trop faible provoque une augmentation importante de la concentration de particules dans le foyer. Cette augmentation doit être confirmée par des mesures en sortie d'échangeur.

**Impact de la consigne d'oxygène :** pour les essais 1, 2, 3, 4 et 5, le travail a été mené de manière à obtenir un oxygène résiduel dans les fumées allant de 8 à 11 % (mesure sur humide par la sonde de régulation de la chaudière), afin de déterminer l'impact de l'excès d'air. Une attention particulière a été accordée à ce que le rapport air primaire sur air secondaire soit sensiblement constant pour conserver l'étagement d'air. Pour ce faire, les variateurs de fréquence des différents ventilateurs ont été utilisés, plutôt que de modifier la consigne d'oxygène (car action unique sur l'air secondaire). L'objectif était d'évaluer l'impact de l'excès d'air sur la distribution granulométrique et sur la quantité moyenne de particules émises.

La Figure 57 présente la teneur massique de particules en foyer et de monoxyde de carbone émis par la chaudière pour les différentes valeurs d'oxygène résiduel dans les fumées. L'allure des deux courbes est semblable.

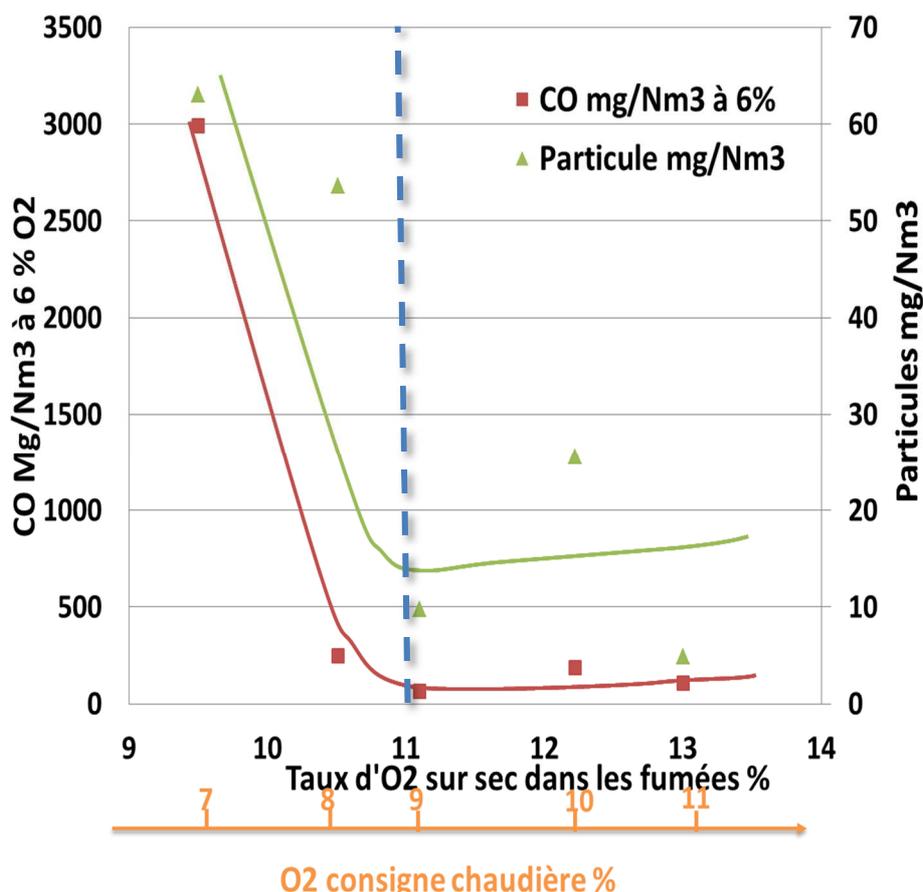


Figure 57 - Niveaux d'émission en particules et CO exprimé pour différents taux d'oxygène résiduel

Pour des valeurs d'oxygène résiduel supérieures à 11 %<sup>5</sup> sur sec, les teneurs en particules et monoxyde de carbone augmentent d'un facteur deux : la teneur en particules est comprise entre 20 à 30 mg/Nm<sup>3</sup> (à 6 % d'O<sub>2</sub>) ; celle en CO est comprise entre 60 à 200 mg/Nm<sup>3</sup> (à 6 % d'O<sub>2</sub>).

Pour des valeurs d'oxygène résiduel inférieures à 11 % sur sec, la variation est très importante pour les deux grandeurs : la teneur en particules diminue de 60 à 10 mg/Nm<sup>3</sup> (à 6 % d'oxygène) ; celle en CO diminue de 2900 à 20 mg/Nm<sup>3</sup> (à 6 % d'O<sub>2</sub>) pour le monoxyde de carbone. Ces résultats sur les émissions de monoxyde de carbone ont déjà été observés dans beaucoup d'études et notamment lors d'une précédente campagne d'essais (en dehors de ce projet) sur un nombre plus important de points.

On constate une valeur seuil du taux d'oxygène à maintenir dans les fumées pour maintenir une faible émission de particules fines. Dans ces conditions et sur cette installation spécifique, ce seuil est de 11 % (taux d'oxygène sur sec) soit ~ 9 % pour la valeur de la sonde de régulation.

La Figure 58 présente les distributions granulométriques des particules prélevées pour chaque teneur en oxygène résiduel dans les fumées.

<sup>5</sup> La valeur seuil de 11% est matérialisée par un trait discontinu bleu sur le graphique

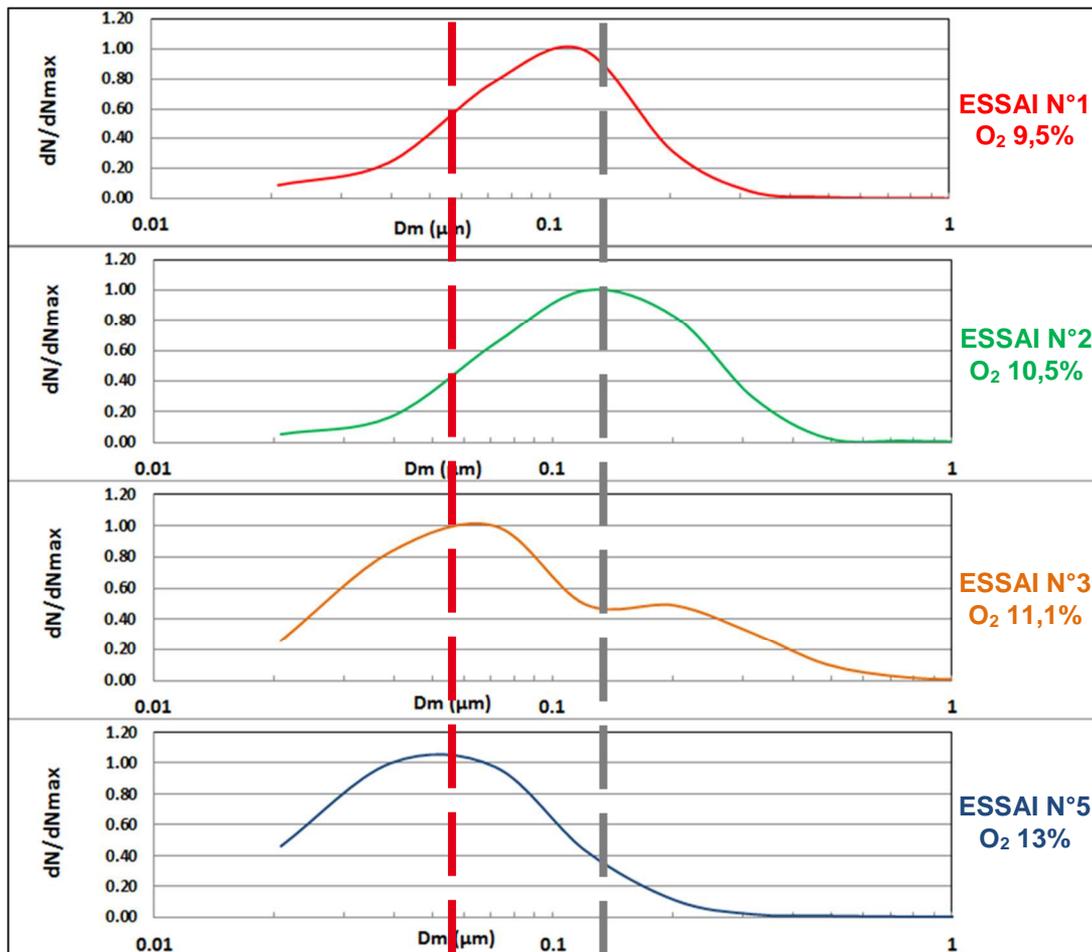


Figure 58 - Représentation des distributions granulométriques normalisées recueillies pour chaque teneur en oxygène résiduel sur brut dans les fumées (7 %, 8 %, 9 %, 10 % et 11 %) en aval de l'échangeur

Selon la teneur en oxygène dans les fumées par rapport à la valeur seuil de 11 % précédemment citée, on constate que les distributions granulométriques sont différentes :

- $O_2 < 11\%$  : La granulométrie est monomodale avec une valeur moyenne du diamètre de particules avoisinant 100 nm (essais n°1 et 2) ;
- $O_2 \sim 11\%$  : la distribution de tailles de particule présente une allure bimodale, un deuxième pic de plus forte intensité apparaissant pour des diamètres de particules plus fines situés aux alentours de 60 nm (essai n°3) ;
- $O_2 > 11\%$  : la distribution est monomodale mais centrée sur un nouveau pic à 50–60 nm (essai n°4).

La précision de ces mesures ne permet pas d'être quantitatif sur ces distributions granulométriques. Cependant, tout laisse à penser que, selon le régime de combustion, la nature même des particules produites change :

- une combustion en faible excès d'air conduit, par le biais de zones d'extinction locale riches (c.-à-d. en défaut d'air), à une production d'imbrûlés solides et gazeux (suies et CO respectivement) qui peut être reliée à une émission massive de particules ayant un diamètre moyen avoisinant 100 nm. On peut faire l'hypothèse que cette classe de particules est caractéristique d'une mauvaise combustion ;
- au-dessus des 11 % d' $O_2$  résiduel dans les fumées, la combustion – plus complète – permet de limiter les émissions d'imbrûlés. Dans ces conditions, les particules présentent un diamètre moyen de 80 nm.

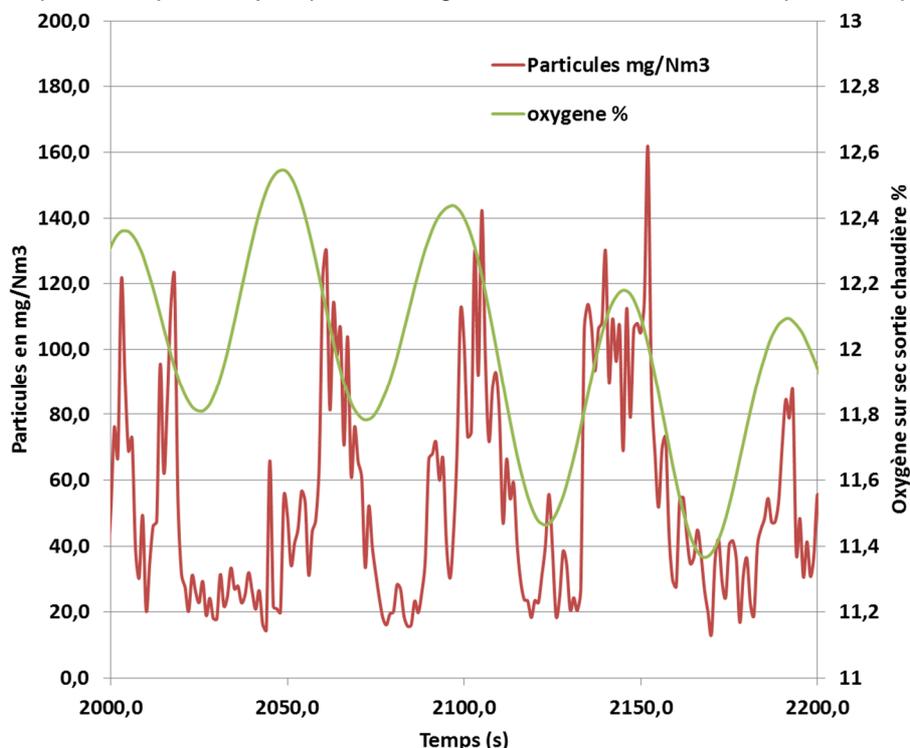
Entre les deux situations extrêmes – à environ 10,5 % - 11 % d' $O_2$  (essai n°3) – lorsque la combustion est idéale, on observe des émissions de monoxyde de carbone minimales reliées à des émissions de particules plus faibles. Pourtant, la distribution est bimodale ce qui traduit la coexistence de deux types de particules.

#### A.2.4. Analyse dynamique des émissions de particules en foyer

Pour apporter des éléments de réponse sur la nature du phénomène observé, nous avons étudié l'évolution temporelle des différents signaux.

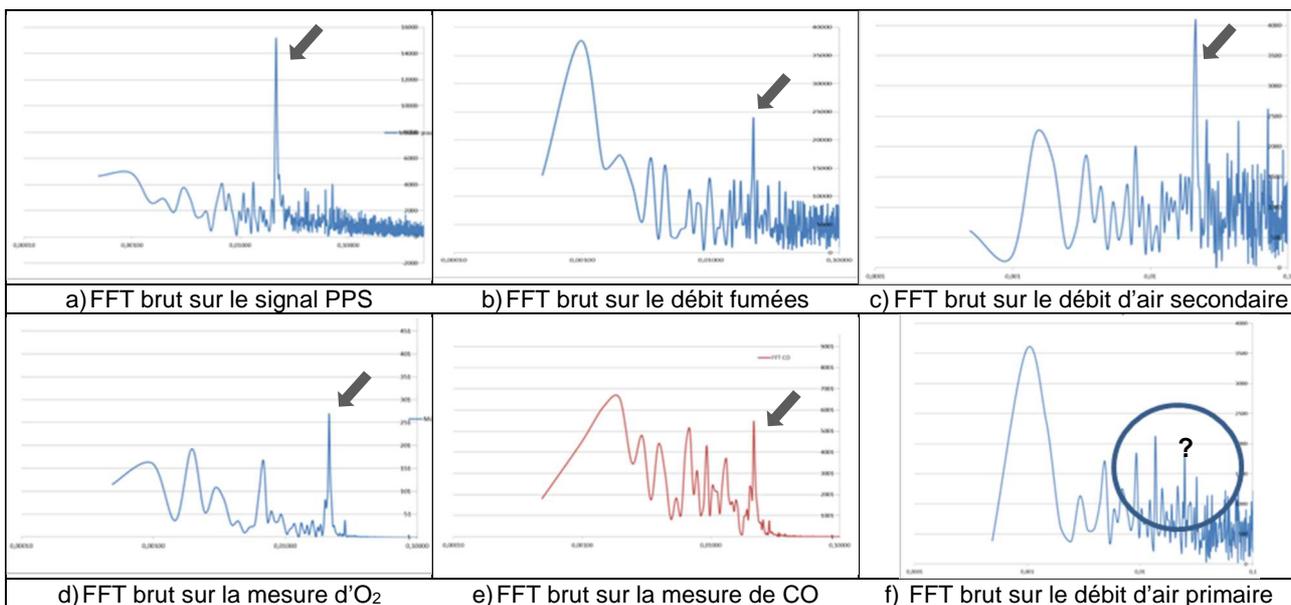
**Analyse temporelle des mesures de particules fines au minimum d'émission de la chaudière :** l'avantage du système PPS utilisé est de réaliser un suivi temporel de la mesure d'aérosols avec une bonne dynamique. L'évolution du signal mesuré avec le PPS sur une courte durée pour l'essai à 11 % d'O<sub>2</sub> (essai n°3) a été analysée. En parallèle, plusieurs grandeurs liées à la combustion et au fonctionnement de l'installation ont fait l'objet s'un suivi temporel.

La Figure 59 représente l'évolution des signaux relatifs à la concentration massique de particules en foyer et à celui de l'oxygène en sortie chaudière. Chacune de ces courbes montre une oscillation périodique. Le déphasage est difficile à évaluer, puisque nous ne connaissons pas l'inertie des deux chaînes de prélèvement ainsi que le temps de séjour précis des gaz entre les deux différents points de prélèvement.



**Figure 59 - Représentation des signaux de la mesure de particules avec le PPS en foyer et de l'oxygène mesuré dans les produits de combustion en sortie chaudière**

Compte tenu de cette structure périodique et afin de déceler une fréquence caractéristique du système, chacun de ces signaux a été assujéti à une transformation de Fourier. La Figure 60 représente l'allure des spectres obtenus sur les différents signaux recueillis. On constate qu'une fréquence propre située à 0,02 Hz ressort des signatures spectrales, hormis pour l'air primaire pour lequel aucune fréquence ne ressort du bruit de fond.



**Figure 60 - Transformée de Fourier rapide des différents signaux**

Cette fréquence caractéristique du système occasionne des perturbations périodiques de la combustion. Les valeurs d'oxygène et du CO sont affectées et se répercutent par auto entretien dans la distribution d'air secondaire qui est régulée par une boucle PID dont l'actionneur est la mesure d'oxygène. Par contre, le fait que cette fréquence ne soit pas retrouvée sur le signal de l'air primaire montre que la partie amont de la grille n'est pas affectée par cette perturbation périodique.

La Figure 61 représente l'étalonnage de la fréquence des va et vient des barreaux de la grille de la chaudière en fonction de la consigne d'avance de grille. Pour le réglage à 50 % choisis dans nos conditions d'essais (cf. Tableau 29, p. 87), la fréquence des cycles de grille est de 0,02 Hz. C'est donc le mouvement de grille qui est responsable de cette oscillation de combustion à 0,02 Hz.

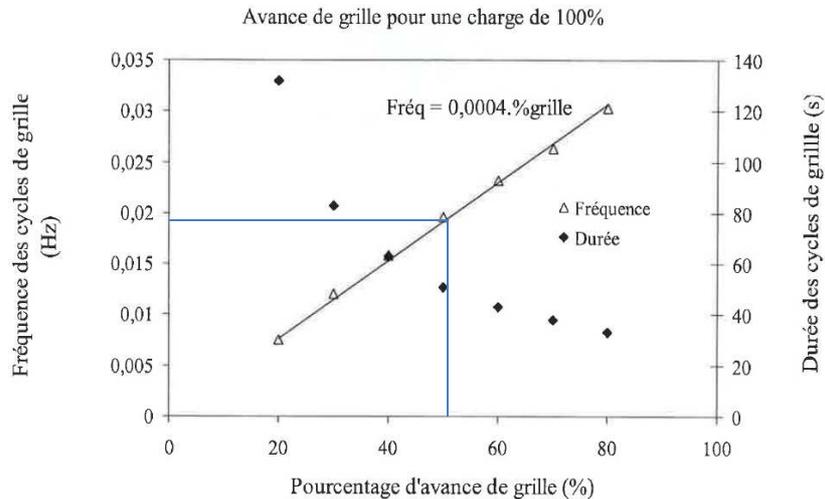
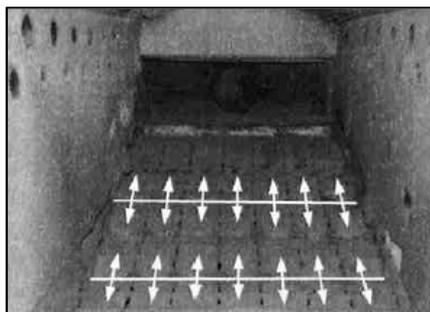
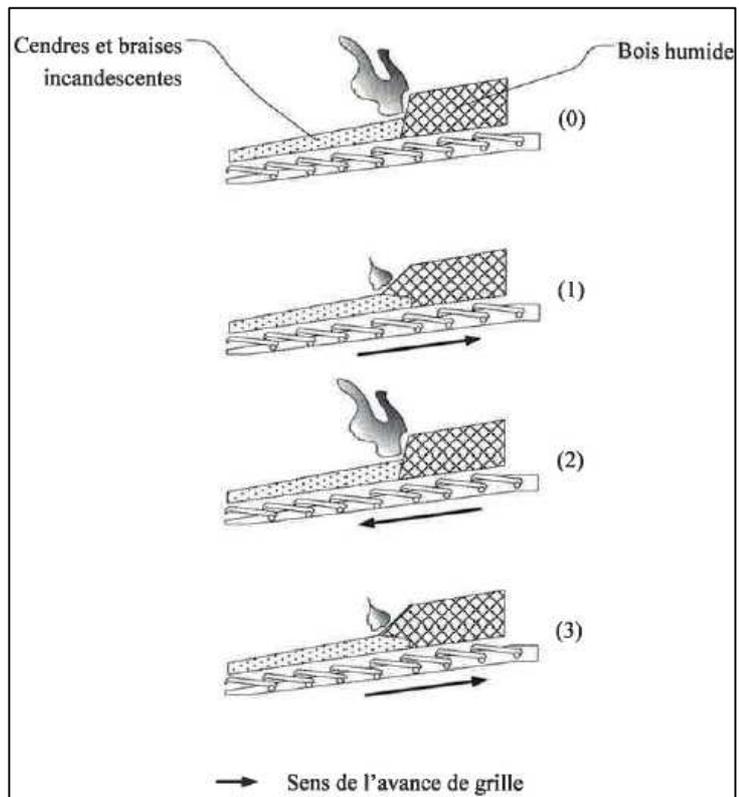


Figure 61 - Caractéristique de la grille de la chaudière en fonction des paramètres de supervision

La Figure 62a présente le mouvement relatif des gradins de la grille. On observe qu'une rangée sur deux effectue un mouvement de va-et-vient. Pour expliquer le phénomène observé sur la combustion, nous avons reconstruit schématiquement le processus mis en œuvre dans cette instabilité sur la Figure 62b. Cette description est très simplifiée : en modélisant la zone de combustion comme un front séparant le combustible frais de la zone d'oxydation du charbon de bois (braises en aval du front de combustion), le recouvrement périodique de cette zone induit une perturbation cyclique dans le processus de combustion.



a) Illustration du principe de fonctionnement de la grille mobile



b) Mécanisme supposé conduire à des oscillations de combustion

Figure 62 - Principe de fonctionnement de la grille et mécanisme d'avancement de la combustion sur grille

Ceci permettrait d'expliquer la raison pour laquelle, sur la Figure 58 (p. 95) essai n°3, la distribution granulométrique est différente. Dans ce cas, la combustion étant dans une zone de transition on observe une alternance entre combustion à  $O_2 < 11\%$  et à  $O_2 > 11\%$ , ce qui se traduit par la distribution bimodale des diamètres des particules fines que nous retrouvons sur la distribution granulométrique de l'essai n°3 (cf. Figure 58).

**Analyse temporelle des mesures de particules fines pendant une phase d'arrêt de la chaudière :** pour terminer cette étude, la phase d'arrêt de la chaudière a été caractérisée. Car, si les paramètres de réglage ou la qualité du combustible influencent la combustion de façon certaine, les phases de fonctionnement transitoire jouent également un rôle important. Pour l'illustrer, la Figure 63 représente les concentrations de particules en  $mg/Nm^3$  en foyer et après échangeur lors de l'arrêt de la chaudière. La Figure 64 représente les valeurs des débits d'air primaire et secondaire pendant cette même période.

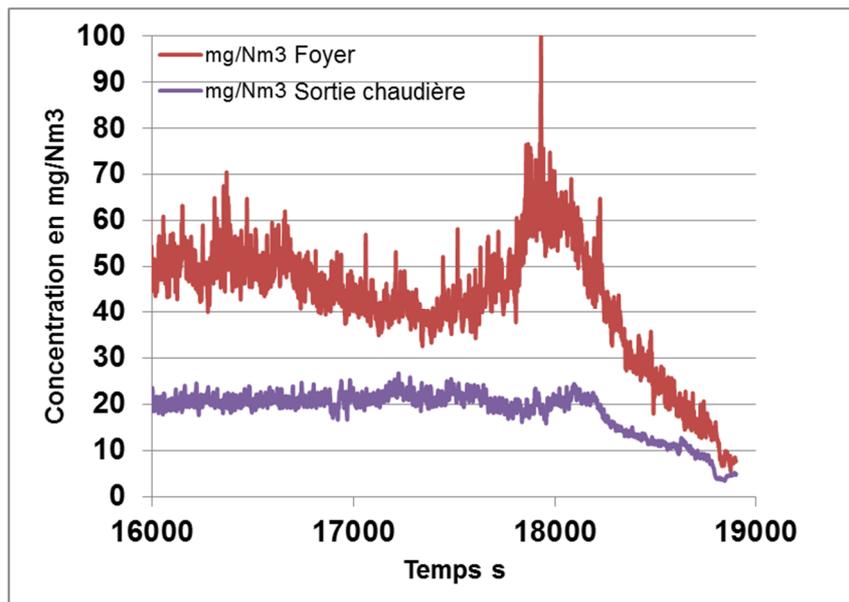


Figure 63 - Émissions de particules avant et après échangeur durant une phase d'arrêt de la chaudière

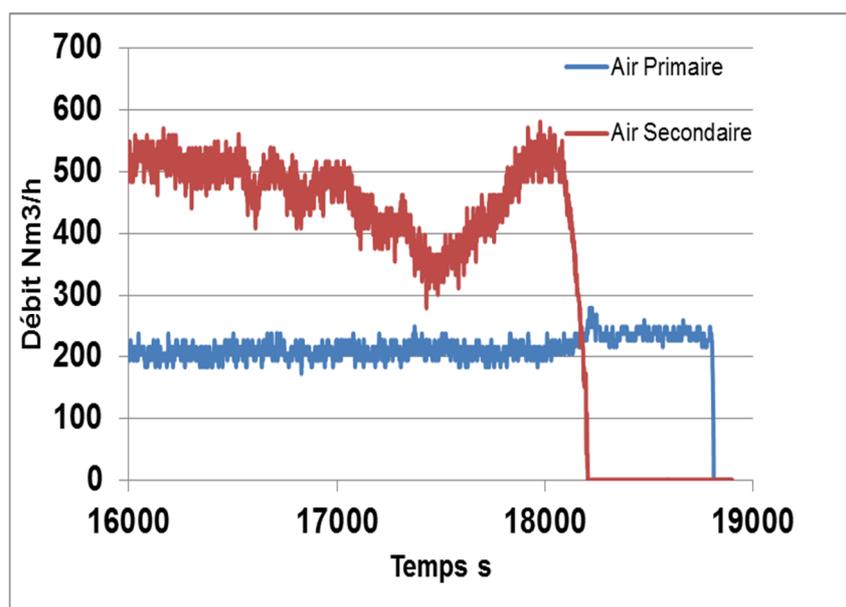


Figure 64 - Valeur des débits d'air primaire et secondaire pendant la phase d'arrêt de la chaudière

La Figure 63 montre un pic de poussières en foyer, le niveau d'émissions atteignant plus de  $75 mg/Nm^3$  contre  $51 mg/Nm^3$  mesuré pendant le fonctionnement stable. Cette augmentation brusque est en relation directe avec l'arrêt, et, plus précisément, avec une variation importante de l'apport d'air secondaire qui présente un dernier sursaut avant l'arrêt total, comme le montre la Figure 64.

La mesure des particules réalisée après échangeur présente une légère oscillation, mais le niveau ne dépasse pas la valeur des  $23 mg/Nm^3$  (valeur obtenue lors du fonctionnement continu). La hausse du niveau d'émission en foyer qui se trouve lissé après échangeur peut avoir deux explications différentes :

- soit une partie des particules émises se dépose entre les deux points de mesure, contribuant ainsi à l'encrassement de la chaudière ;
- soit la flamme se trouve repoussée au-dessus de la voute jusqu'au niveau du prélèvement en foyer, à cause de la forte modulation d'air secondaire, et le prélèvement de l'échantillon se fait dans le panache de suies incandescentes. Pour les particules non prélevées, l'oxydation des suies aurait encore la possibilité de se produire entre le point de mesure foyer et l'entrée de l'échangeur.

Pour résumer, l'analyse des phénomènes transitoires a été rendue possible grâce à la bonne réponse temporelle du système PPS. Nous avons notamment pu mettre en évidence des oscillations périodiques de la concentration en particules fines.

Pour les réglages optimaux, valeur moyenne des émissions de monoxyde de carbone et de particules fines plus faibles, ces oscillations se traduisent par une augmentation périodique des émissions de particules fines, associée à une variation de l'oxygène mesuré en fumées avec la même fréquence. Nous avons pu relier ce phénomène à la fréquence d'oscillation de la grille, phénomène intrinsèque à la technologie de grille mobile qui provoque le retournement périodique de combustible « frais » sur le front en combustion.

Nous avons également montré que la phase d'arrêt pouvait être critique pour les émissions de poussières et qu'elle contribue significativement à l'encrassement de la chaudière.

### A.3. Tests sur pilote de laboratoire

#### A.3.1. Caractéristiques techniques du pilote de laboratoire

**Composantes de l'installation :** le développement du pilote de laboratoire a été réalisé dans l'optique de reproduire aux mieux les conditions existantes dans une unité industrielle. À ce titre, il doit présenter les mêmes sous-ensembles, c.-à-d. le foyer (ou le réacteur), les systèmes d'alimentation en combustible et en air de combustion, d'évacuation des cendres, de contrôle et de commande. La spécificité du pilote de laboratoire concerne l'instrumentation, les accès, ainsi que la chaîne de mesure et analyse, qui permettent d'obtenir un ensemble des données assez conséquent, par rapport à une installation industrielle.

**Dimensionnement du réacteur :** le pilote a pour objectif de reproduire les conditions de combustion en foyers industriels de type grille, lit fluidisé et spreader stoker. Pour répondre à ces objectifs, le réacteur comportera deux zones d'injection du combustible : en partie basse du réacteur sur une grille ou une busette de fluidisation avec variation des débits d'air pour les deux premiers modes de fonctionnement, en partie haute du réacteur pour simuler le spreader stoker. La hauteur de la colonne du réacteur sera fixée par le temps de chute nécessaire pour simuler cette dernière configuration. C'est pourquoi des calculs préalables de temps de chute du combustible dans la colonne du réacteur sont nécessaires pour permettre son dimensionnement.

Les hypothèses utilisées pour ces calculs sont les suivantes :

- diamètre interne du réacteur : 106 mm ;
- consommation de bois: Dh = 5 kg/h ;
- masse volumique du bois:  $\rho = 500 \text{ kg/m}^3$  ;
- facteur d'air:  $\lambda = 2$  (1 = stœchiométrie) ;
- débit d'air : 42 Nm<sup>3</sup>/h ;
- température des gaz : T = 750°C ;
- forme de la particule injectée : sphérique.

Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure 65, qui donne la vitesse de chute en m/s en fonction du diamètre de la particule en mm.

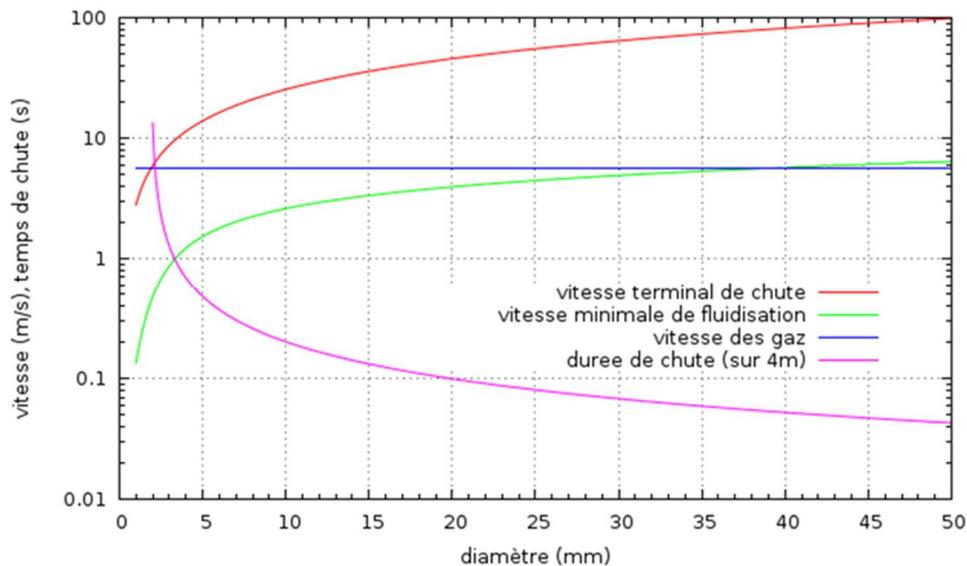


Figure 65 - Vitesse de chute d'une particule de combustible en fonction de sa taille

On peut constater que pour une durée de chute de 1 à 2 s la taille des particules est comprise entre 2 à 3,5 mm. Ce résultat est obtenu en considérant une particule sphérique. Les plaquettes forestières que nous envisageons d'utiliser présentent des géométries variables. L'influence de la forme du combustible injecté sur le temps de séjour est plus que probable. Pour valider cela, des essais de fluidisation à froid seront effectués pour mesurer la vitesse réelle de chute des plaquettes utilisées pour l'étude. Le combustible choisi pour l'étude est de type P45 ce qui correspond à un mélange de plaquettes dont 80 % de la masse est comprise entre 3.15 et 45 mm. Compte tenu de ces résultats, la hauteur de colonne de réacteur doit être plus importante qu'envisagée initialement. Elle serait de l'ordre de 4,3 mètres.

**Principe de fonctionnement :** l'installation à l'échelle laboratoire a été mise en place sur la base du calcul de dimensionnement ci-dessus. Le schéma du pilote de laboratoire est illustré sur la Figure 66. Le cœur de l'installation est la colonne de combustion (ou le réacteur). Sa partie basse assure le support de combustion

(injection du combustible et de l'air de combustion). L'air comburant est fourni sur deux étages. Ainsi, l'air primaire (préchauffé) arrive par le dessous, tandis que l'air secondaire est injecté à deux hauteurs différentes, au-dessus de l'arrivée de combustible.

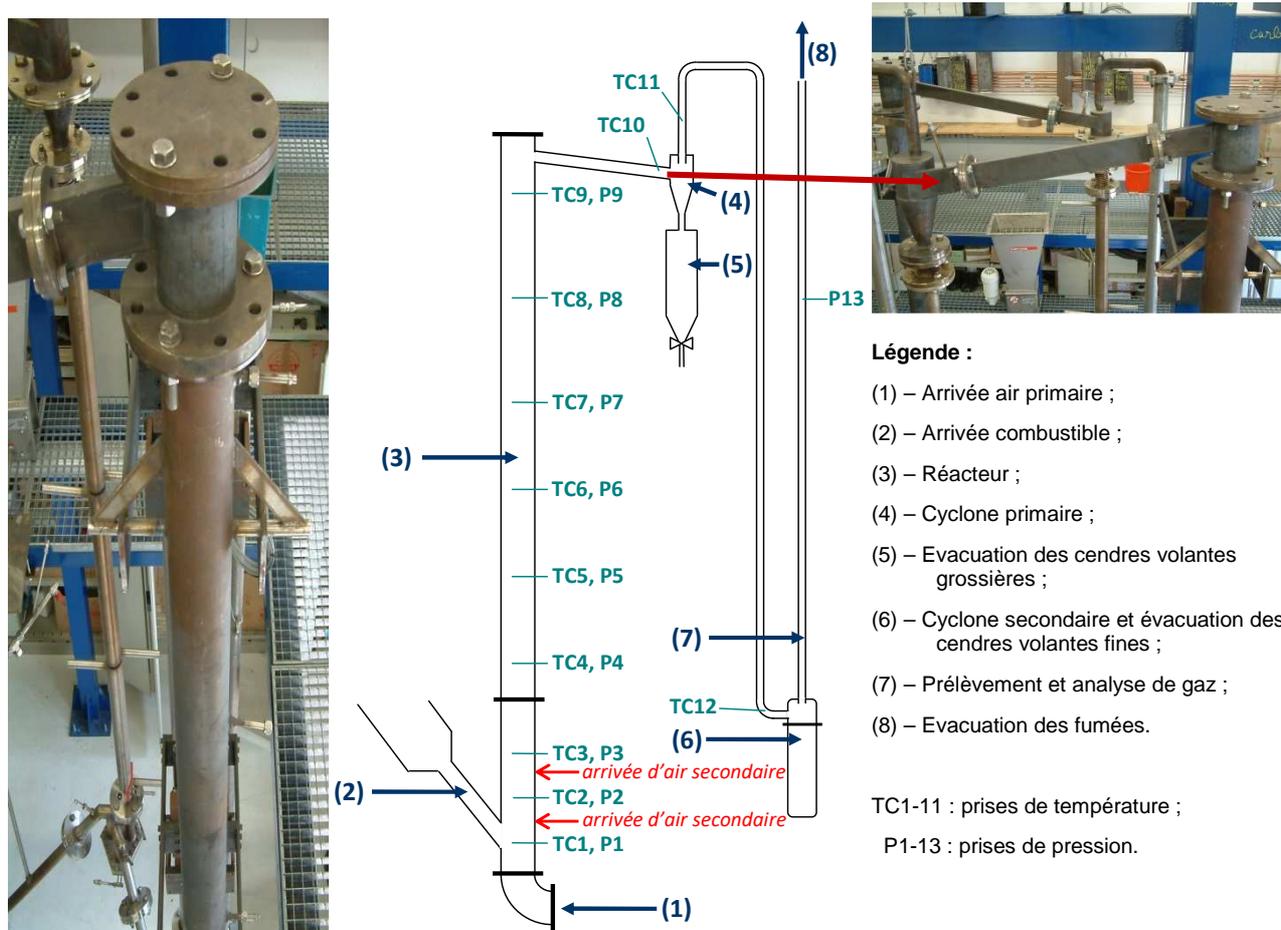


Figure 66 – Schéma et vues du pilote de laboratoire

Les gaz de combustion sortent par le haut du réacteur pour passer par deux cyclones de filtration permettant d'enlever les cendres volantes. Enfin, les fumées sont acheminées vers l'atmosphère par un conduit d'évacuation. Ce dernier est muni d'un accès permettant le prélèvement des gaz de combustion pour analyse.

**La colonne de combustion :** afin de maîtriser parfaitement la température au sein du réacteur, celui-ci est chauffé électriquement. Ainsi quatre zones de chauffe ont été prévues, comme illustré sur la Figure 67 a, chaque zone pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 3 kW. Le détail d'un élément chauffant est montré sur la Figure 68, à gauche. Le contrôle de température à l'aide d'une série de 9 thermocouples de type K. Le positionnement de ces thermocouples est schématisé sur la Figure 67 b (les thermocouples sont notés « TC » de 1 à 9), où les hauteurs sont exprimées en cm.

Il est à noter ici que les piquages utilisés pour l'insertion des thermocouples au sein du réacteur servent également comme prises de pression (cf. détail sur la Figure 68, à droite). Les points de mesure de pression sont désignés par « P » et numérotés de 1 à 9 sur la Figure 67 b. La prise de pression P8 sur représente la référence par rapport à l'atmosphère.

Comme indiqué plus haut, le réacteur a été développé afin de pouvoir reproduire au mieux les modes de combustion spécifiques d'un foyer à grille, d'un lit fluidisé et d'un spreader-stoker. Le principe pour ce dernier mode de combustion, consiste à injecter les particules par le haut de la colonne chauffée. La chute des particules vers le bas du réacteur représenterait ainsi le vol des particules projetées dans un spreader-stoker réel. Malheureusement, après une analyse plus approfondie des phénomènes ayant lieu dans un foyer spreader-stoker (vitesse de l'air de projection et traversée des flammes notamment), l'idée d'étudier ce mode de combustion sur pilote de laboratoire a dû être abandonnée, car une simple chute gravitaire dans un milieu de plus faible température et moindre vitesse de transport ne serait pas extrapolable.

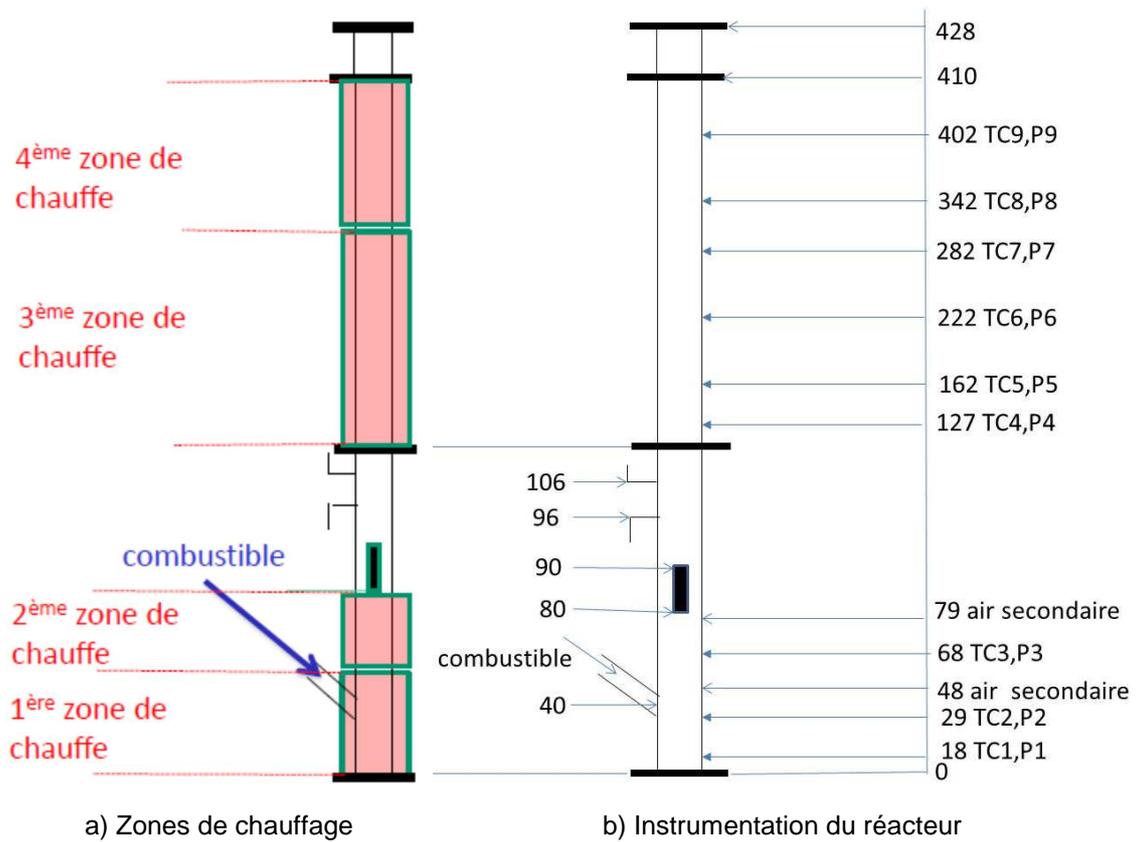


Figure 67 - Schéma du réacteur

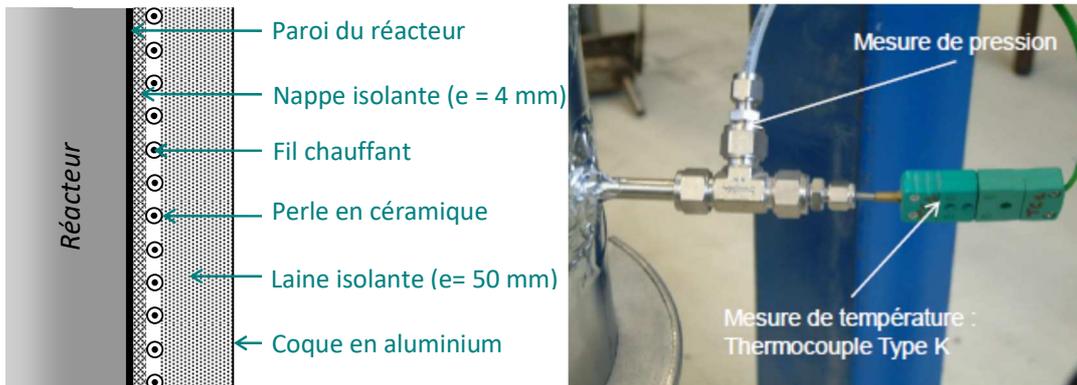


Figure 68 - Détails de l'élément chauffant (à gauche) et de la prise de température et pression (à droite)

Pour l'étude des techniques de combustion grille et lit fluidisé, la partie basse du réacteur (niveau zéro sur la Figure 67b) était équipée soit d'une grille (cf. Figure 69a), pour le mode foyer à grille, soit d'une buse de fluidisation (cf. Figure 69b), pour la combustion en lit fluidisé.

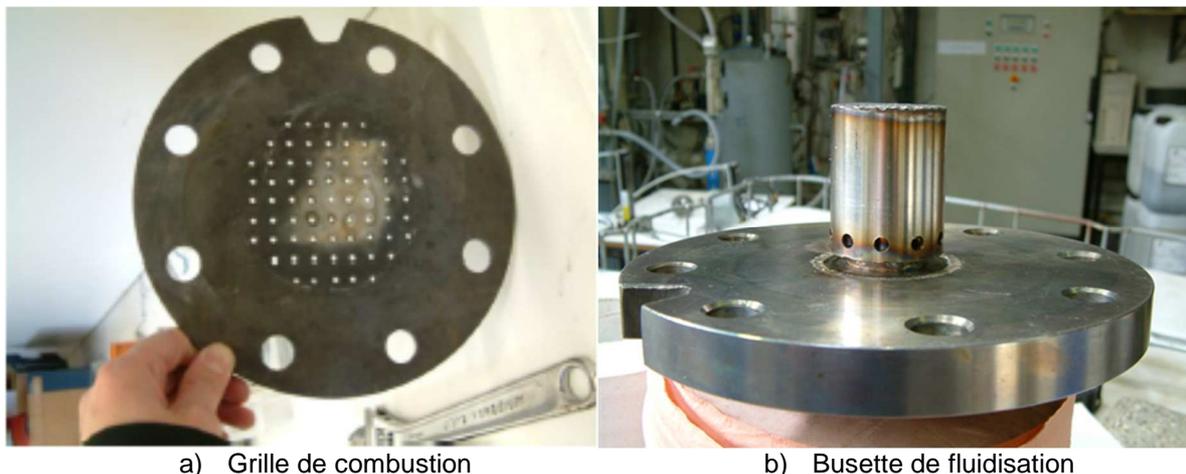


Figure 69 - Dispositifs utilisés pour reproduire la combustion sur grille et en lit fluidisé

**Alimentation en air de combustion :** l'air nécessaire à la combustion est fourni sur deux flux. Ainsi, une injection au-dessous du réacteur (cf. Figure 66) permet l'alimentation en air primaire (air sous grille ou encore air de fluidisation, selon le mode de combustion choisi). Ensuite, l'air secondaire est injecté à deux niveaux du réacteur, comme suit :

- au-dessus de l'alimentation en combustible (niveau 48 cm sur la Figure 67) ;
- au-dessus de la troisième prise de température et pression (niveau 79 cm sur la Figure 67).

Les deux injections d'air secondaire sont mono-point, c.-à-d. que l'air secondaire est fourni par un seul endroit sur le périmètre du réacteur.

**Alimentation en combustible :** compte tenu des classes granulométriques présentes dans la nomenclature « plaquettes P45 » et du diamètre de la colonne de combustion, le combustible subit d'abord une étape de broyage (cf. paragraphe A.3.2, page 105).

Ensuite, l'injection de la biomasse dans le pilote est assurée au moyen d'un doseur volumétrique. Ce doseur est équipé d'une vis sans fin qui permet l'injection d'un mélange d'une granulométrie maximale de 20 mm. La variabilité observée sur l'injection du combustible lors des premiers tests a entraîné une interrogation sur le bon fonctionnement du doseur volumétrique. Cette réflexion a abouti à la modification de la géométrie de la trémie d'alimentation en combustible. La Figure 70 montre à gauche le doseur volumétrique avant modification et à droite, le doseur volumétrique après modification. Seul le moteur et la vis d'alimentation ont été conservés, la géométrie de la trémie d'alimentation a été complètement révisée. Un nouveau moteur d'agitation de la trémie a également été ajouté, afin d'éviter le voûtage du tas de combustible et donc le colmatage de la trémie. Ce moteur fonctionne de façon séquentielle avec deux rotations toutes les 30 secondes. L'ensemble de ces modifications a permis de résoudre les problèmes de bouchages de la trémie rendant ainsi l'alimentation en combustible constante. Cependant, l'alimentation reste légèrement irrégulière avec un effet de chute par « paquet » dans le foyer. Cela est inhérent à la technologie de la vis sans fin pour de faibles débits, dans notre cas de l'ordre de 1 à 2 kg/h.



Figure 70 - Vues du doseur volumétrique avant (à gauche) et après (à droite) modifications

La vis sans fin du doseur pousse les particules de biomasse dans un conduit incliné, raccordé au réacteur, afin d'arriver dans la colonne de combustion par chute gravimétrique au-dessus de la grille/busette (niveau 40 cm sur la Figure 67b).

**Mesures et accès pour prélèvements :** outre l'instrumentation permettant d'accéder aux profils de température et pression au long du pilote (cf. Figure 66), celui-ci est muni également des accès pour prélèvement des échantillons de particules fines et ultrafines, ainsi que d'une baie d'analyse pour déterminer la composition des fumées de combustion.

Deux accès rectangulaires sont prévus pour le prélèvement des particules solides, comme illustré sur la Figure 72. Le premier accès est situé au-dessus de la dernière injection secondaire, à une hauteur d'environ 5 fois le diamètre du réacteur par rapport à l'injection de biomasse, soit entre les côtes 80 et 90 cm sur la Figure 67b. Le deuxième accès est situé immédiatement au-dessus du premier, soit entre les côtes 96 et 106 cm sur la Figure 67b. Ces emplacements ont été choisis afin de réaliser les prélèvements au plus près de la zone de combustion. L'angle entre les deux points de prélèvement de particules fines est de 90°.

Afin d'assurer un prélèvement de poussières sans perturber l'écoulement, une sonde iso-cinétique est utilisée (cf. Figure 73). Cette sonde est placée au centre du réacteur par un des deux accès prévus à cet effet. En aval de cette sonde sont connectés les autres dispositifs permettant la granulométrie et la concentration des particules fines et ultrafines.

Pour les travaux menés sur le pilote de laboratoire deux montages en aval de la sonde iso-cinétique ont été utilisés :

- a) Montage n°1 : ensemble sonde de prélèvement et diluteur FPS-4000 « revampée » avec cyclone de coupure  $PM_{2.5}$ , (cf. Annexe A.1.4, page 68), en aval duquel ont été connectés les dispositifs de mesure de particules suivants :
  - o TEOM 1105 (cf. Annexe A.1.3.3, page 60) ;
  - o ELPI en configuration 12 étages (plus l'étage de filtration) donnant accès à une gamme de diamètres de particules compris entre 7 nm et 4  $\mu m$  (le principe de fonctionnement est décrit dans l'Annexe A.1.3.3, page 61) ;
  - o LPI à trois étages (cf. Annexe A.5.1.1, page 145) ;
- b) Montage n°2 : diluteur FPS-4000 (sans cyclone de coupure, cf. Figure 71), en aval duquel ont été connectés les dispositifs de mesure de particules suivants :
  - o ELPI en configuration 12 étages (plus l'étage de filtration) donnant accès à une gamme de diamètres de particules compris entre 7 nm et 4  $\mu m$  ;
  - o LPI à trois étages.



Figure 71 - Système de dilution FPS 4000 (société DEKATI)

L'analyse des gaz s'effectue de la façon suivante : les gaz collectés en sortie de cyclone secondaire sont acheminés par aspiration jusqu'à la baie d'analyse. En entrée de celle-ci, les gaz passent au travers d'un filtre chauffé puis d'un groupe froid qui condense l'eau présente, et enfin d'un filtre froid. Les gaz analysés sont donc secs et exempts de particules solides. Nous obtenons ainsi en continu la composition des gaz de combustion en  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$  et HC totaux.

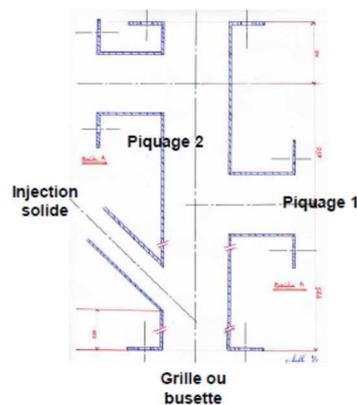


Figure 72 - Accès pour prélèvement de particules fines et ultrafines



Figure 73 - Sonde de prélèvement iso-cinétique

Les échantillons de cendres volantes peuvent être collectés pour analyses aux niveaux des cyclones primaires et secondaires (cf. Figure 66).

**Protocole de démarrage** : le démarrage du pilote se fait par étapes, comme suit :

- mise en route du chauffage électrique avec 450°C comme consigne pour les premières deux zones chauffées et 100°C pour les deux dernières ;

- un débit d'air total de 5 Nm<sup>3</sup>/h est préchauffé et injecté dans le réacteur ;
- introduction du combustible au plus faible débit possible (soit 1 kg/h) ;
- une fois la combustion amorcée, le chauffage électrique est arrêté ;
- stabilisation du régime dans les conditions souhaitées.

### A.3.2. Préparation du combustible

Le combustible de référence utilisé est issu d'un lot de plaquettes forestières de type P45 fourni par VERI. La dénomination P45 assure une certaine classe granulométrique mais ne nous informe néanmoins que très peu sur les autres caractéristiques de ce combustible (taux d'humidité, densité, pouvoir calorifique, etc.). De plus, nous ne disposons d'aucune autre information quant à la nature ou la proportion des essences de bois composant l'échantillon. Divers tests analytiques ont donc été réalisés afin de caractériser au mieux le combustible étudié. Les procédures suivies en ce sens ont été élaborées de manière à se rapprocher des normes européennes relatives à la caractérisation de la biomasse en question.

#### A.3.2.1. Méthodes de caractérisation appliquées aux biocombustibles

##### Granulométrie

La classe P45 correspond à une répartition granulométrique des plaquettes forestières telle que décrite dans le Tableau 37, selon la norme XP CEN/TS 15149 (à noter que cette répartition varie dans le cas de plaquettes à usage non industriel - NF EN 14961-4).

**Tableau 37 - Répartition granulométrique correspondant à la classe de plaquettes forestières P45**

Fraction granulométrique	Part de la masse
<b>3,15 à 45 mm</b>	<b>&gt; 80 %</b>
< 1 mm	< 5 %
> 63 mm	< 1 %

Les tamis recommandés par la norme pour l'étude granulométrique ne sont malheureusement pas disponibles. Par conséquent, les tamis utilisés pour cette étude sont de taille 1, 4, 6, 9 et 20 mm. Entre 20 et 63 mm, l'estimation de la répartition granulométrique se fait par une mesure manuelle des plaquettes (mesure à 45 mm et 63 mm). La séparation des différentes fractions granulométriques se fait sur tamiseur.

Le pilote de laboratoire utilisé ne pouvant pas être alimenté avec des plaquettes forestières P45, celles-ci doivent donc être redimensionnées de manière à obtenir une taille de plaquettes de l'ordre de 1 cm au maximum, ainsi qu'une répartition granulométrique semblable, au facteur de redimensionnement près, aux plaquettes initiales. Les analyses détaillées ci-après seront réalisées sur les plaquettes forestières, avant et après redimensionnement, et ce, si possible, sur les différentes fractions granulométriques étudiées. L'appareil utilisé pour le broyage des plaquettes est un broyeur à couteaux du type RETSCH SM300, pouvant s'utiliser avec des tamis interchangeable de 1, 4, 10 et 20 mm. Une aspiration en aval du compartiment de broyage peut être mise en place pour faciliter l'évacuation du bois broyé.

##### Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des plaquettes forestières étudiées a été réalisée par la société SOCOR, basée à Douai. Cette analyse se fait après préparation des échantillons selon la norme XP CEN/TS 1478 (prévoyant le taux d'humidité).

La détermination de l'azote total, du carbone total et de l'hydrogène total se fait par microanalyse (XP CEN/TS 15104). La détermination du soufre total et du chlore total se fait par chromatographie ionique après minéralisation en bombe de l'échantillon (EN 15289). La valeur en oxygène total sur sec est déduite à partir des valeurs C, H, N, S et Cl, ainsi que du taux de cendres (calcination à 815°C, ISO 1171).

Compte tenu du nombre important d'échantillons, ces analyses sont réalisées uniquement sur les plaquettes forestières avant et après redimensionnement, et non sur les différentes fractions granulométriques. Les résultats fournis par SOCOR sont exprimés sur le combustible sec.

##### Teneur en humidité

Le mode opératoire utilisé ici pour déterminer l'humidité du combustible est directement inspiré de la norme concernée SP CEN/TS 14774. Ainsi, une masse représentative d'échantillon de plaquettes forestières (idéalement de 300 à 500 g) est placée dans un récipient adapté, pesée, puis placée dans une étuve à la température de 105°C (+/- 2°C). L'échantillon est considéré comme sec une fois que celui-ci a atteint une masse constante, c'est-à-dire, ayant une variation de masse inférieure à 0,2 % de la masse totale.

Le taux d'humidité s'exprime alors :

$$\%_{\text{Hum}} = \frac{m_{\text{échantillon initial}} (\text{g}) - m_{\text{échantillon sec}} (\text{g})}{m_{\text{échantillon sec}} (\text{g})} \times 100$$

### **Teneur en cendres**

La norme XP CEN/TS 14775 prévoit la détermination du taux de cendres à 550°C. Néanmoins, beaucoup d'études portant sur la combustion de la biomasse déterminent un taux de cendres à 815°C. Ces deux températures seront mises en œuvre pour caractériser les plaquettes. À noter que les taux de cendres doivent être réalisés sur des échantillons de granulométrie faible. Ainsi, ces analyses sont effectuées sur des plaquettes forestières dont la granulométrie a été réduite par broyage (sur tamis de 1 ou 4 mm).

#### *Taux de cendres à 550°C*

La détermination de la masse du creuset vide se fait par pesée de celui-ci, après 60 minutes passées au four à moufle à 550 ± 10°C et refroidissement à température ambiante sur une plaque résistante à la chaleur pendant 5 à 10 minutes. L'échantillon, de masse supérieure à 1 g, est placé dans le creuset puis placé dans le four à température ambiante. Ce dernier est porté à 250°C en 30 minutes. Un palier de 60 minutes est respecté à cette température avant d'atteindre 550°C en 30 minutes. L'échantillon est laissé 2 heures à cette température avant d'être sorti et refroidit à température ambiante sur une plaque résistante à la chaleur pendant 5 à 10 minutes, puis pesé.

#### *Taux de cendres à 815°C*

La détermination de la masse du creuset vide se fait par pesée de celui-ci, après 60 minutes passées au four à moufle à 815 ± 10°C, et refroidissement à température ambiante sur une plaque résistante à la chaleur pendant 15 minutes. L'échantillon, de masse supérieure à 1 g, est placé dans le creuset puis placé dans le four à température ambiante. Ce dernier est porté à 815°C en 1 heure, puis est laissé 3 heures à cette température avant d'être sorti et refroidit à température ambiante sur une plaque résistante à la chaleur pendant 15 minutes, puis pesé.

Le taux de cendres s'exprime alors :

$$\%_{\text{ASH}} = \frac{m_{\text{cendres}} (\text{g})}{m_{\text{échantillon initial}} (\text{g})} \times 100$$

### **Masse volumique apparente**

La masse volumique apparente des plaquettes forestières a été déterminée par la pesée d'un volume connu de celle-ci. Un récipient de volume important et connu (bêcher gradué de 2 L) est rempli avec l'échantillon non tassé, puis la mesure se fait par la pesée du récipient à vide puis après son remplissage.

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{non tassé}}}{V}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\text{app}} : \text{masse volumique apparente (kg/m}^3\text{)} \\ m_{\text{non tassé}} : \text{masse de l'échantillon non tassé (kg)} \\ V : \text{volume de l'échantillon pesé (m}^3\text{)} \end{array} \right.$$

### **Pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des plaquettes forestières a été déterminé grâce à un calorimètre C200 de la marque IKA. Cet appareil assure la combustion d'un échantillon de masse connue dans une bombe calorimétrique, remplie à 34 bar de dioxygène et immergée dans un volume connu d'eau. L'augmentation de température du système calorimétrique permet la détermination de la valeur calorifique de l'échantillon.

De même que pour la détermination du taux de cendres, la mesure du PCS est réalisée sur des échantillons broyés (sur tamis de 1 ou 4 mm), en raison de la taille de la cuve de l'appareil limitée (jusqu'à 2 mL peuvent être introduits).

La valeur du pouvoir calorifique inférieur (PCI) se calcule en déduisant du PCS la chaleur devant être apportée à l'eau présente dans les produits de combustion pour passer à l'état gazeux. Nous tenons donc

compte de l'eau présente initialement dans le combustible (taux d'humidité), mais aussi de celle produite par la combustion du bois :

$$PCI = PCS - Lv \left( \frac{\%_{HUM}}{100} + \frac{M_{H_2O} \times \%_H}{M_H \times 2 \times 100} \right)$$

où :

- PCI et PCS en J/g ;
- Lv la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau, en J/g ;
- $M_{H_2O}$  et  $M_H$  les masses molaires de l'eau et de l'hydrogène atomique, en g/mol ;
- $\%_H$  la teneur en hydrogène total du combustible brut ;
- $\%_{HUM}$  l'humidité sur brut.

### Évaluation des incertitudes

Les analyses réalisées ont été effectuées au minimum 3 fois de manière à vérifier la reproductibilité des résultats, et d'ainsi exprimer un résultat moyen encadré. Cet encadrement se fait selon une évaluation statistique (incertitudes de type A), comme détaillée ci-après.

Pour une série de mesures d'une variable x, le traitement suivant est appliqué :

- Expression de la moyenne, pour un nombre  $n$  de mesures :
- Calcul de l'écart type :  $\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$
- Calcul de l'écart-type de la moyenne (déviatoin standard relative) :  $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$
- L'écriture rapportant la mesure de x se fait :  $x = \bar{x} \pm \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$

Si le nombre de mesures réalisé est trop faible, cet écart type est sous-estimé. On applique alors un coefficient de correction appelé coefficient de Student, noté  $t$ . Aux vues de l'hétérogénéité des plaquettes forestières étudiées, l'expression de l'incertitude se fera avec la prise en compte d'un coefficient de Student correspondant à l'encadrement de **90 %** des mesures ( $t=2,353$  pour 3 mesures).

#### A.3.2.2. Caractérisation du combustible de référence

Les différentes analyses réalisées sur les plaquettes forestières P45 initiales ont permis d'obtenir l'ensemble des résultats détaillés ci-dessous, dans le Tableau 38 et le Tableau 39 :

**Tableau 38 - Résultats de la caractérisation des P45 initiales par SOCCOR**

Caractéristique	Valeur sur sec
Taux de cendres à 815°C (ISO 1171)	1,7 %
Azote total	< 0,3 %
Carbone Total	48,2 %
Hydrogène Total	7,20 %
Chlore Total	492 ppm
Souffre Total	424 ppm
Oxygène Total	43,0 %

**Tableau 39 - Résultats de la caractérisation des P45 initiales par LGRE**

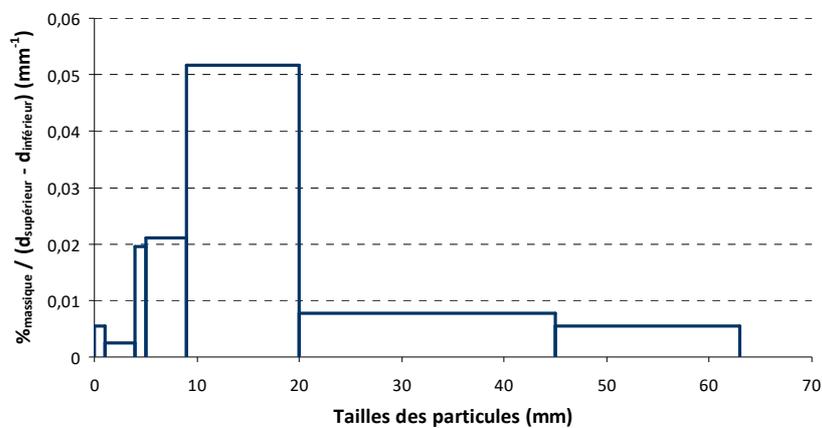
Caractéristique	Valeur	Erreur absolue
Taux d'humidité	<b>20,0 %</b>	$\pm 0,6 %$
Taux de cendres à 550°C	<i>sur brut</i> <b>1,3 %</b> <i>sur sec</i> <b>1,6 %</b>	$\pm 0,1 %$ $\pm 0,2 %$
Taux de cendres à 815°C	<i>sur brut</i> <b>1,0 %</b> <i>sur sec</i> <b>1,3 %</b>	$\pm 0,4 %$ $\pm 0,5 %$
Masse volumique apparente	<b>207 kg/m<sup>3</sup></b>	$\pm 5 \text{ kg/m}^3$
Pouvoir calorifique supérieur	<b>16200 J/g</b>	$\pm 100 \text{ J/g}$
Pouvoir calorifique inférieur	<b>14500 J/g</b>	$\pm 200 \text{ J/g}$

**Étude des fractions granulométriques**

L'étude massique de chacune des fractions granulométriques a permis de déterminer une répartition telle que présentée dans le Tableau 40 et sur la Figure 74. L'apparence de ces différentes fractions est montrée par la Figure 75.

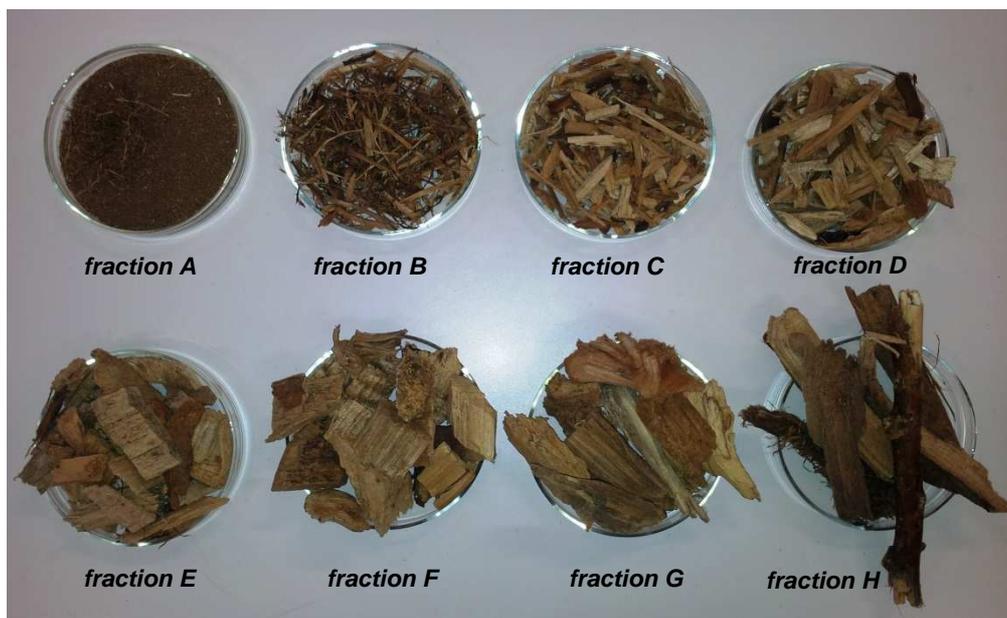
**Tableau 40 - Répartition massique des fractions granulométriques étudiées sur les P45 initiales**

<b>Fraction granulométrique</b>	<b>Part massique</b>	<b>Erreur absolue</b>
(A) 0 à 1 mm	<b>0,5 %</b>	0,2 %
(B) 1 à mm	<b>0,7 %</b>	0,5 %
(C) 4 à 5 mm	<b>2,0 %</b>	0,8 %
(D) 5 à 9 mm	<b>8 %</b>	2 %
(E) 9 à 20 mm	<b>57 %</b>	6 %
(F) 20 à 45 mm	<b>19 %</b>	4 %
(G) 45 à 63 mm	<b>10 %</b>	3 %
(H) Supérieur à 63 mm	<b>2 %</b>	1 %



**Figure 74 - Représentation graphique de la répartition granulométrique des P45**

Il est intéressant de remarquer que plus de la moitié de la masse du combustible est comprise entre 9 et 20 mm. De plus, comme la dénomination P45 le précise, plus de 86 % en masse sont répartis entre 4 et 45 mm et la fraction correspondant aux « fines » (< 1 mm) est bien inférieure à 5 %. Cependant la fraction supérieure à 63 mm représente plus de 1 % en masse. Rappelons que la détermination de la part massique cette fraction a été faite par mesure manuelle : il est donc fort probable qu'une partie de cette fraction aurait été comptabilisée dans la fraction inférieure si un tamis de 63 mm avait été utilisé.



**Figure 75 - Apparence des 8 fractions granulométriques séparées**

Dans l'objectif de mettre en évidence un comportement potentiellement différent de certaines de ces fractions, une partie des analyses effectuées sur l'échantillon initial (cf. Tableau 39, p. 107) a été réalisée sur les différentes fractions. Ainsi, les Figures 76, 77 et 78 présentent respectivement les taux d'humidité, taux de cendres à 550°C et pouvoirs calorifiques de ces 8 fractions étudiées. À noter que, dans la Figure 76, le taux d'humidité moyen apparaissant est une moyenne pondérée. En effet, selon le lieu de stockage et la durée de l'entreposage du combustible, le taux d'humidité varie notablement. Ainsi, le taux d'humidité pondéré dans le cas présent est différent de celui déterminé pour le mélange initial (cf. Tableau 39, p. 107), stocké à l'extérieur avant d'être caractérisé. De même, la moyenne pondérée est utilisée dans les Figures 77 et 78, car dans ce cas, le broyage a été réalisé sur un tamis de 1 mm, contre 4 mm dans le cas du mélange initial et de celui redimensionné.

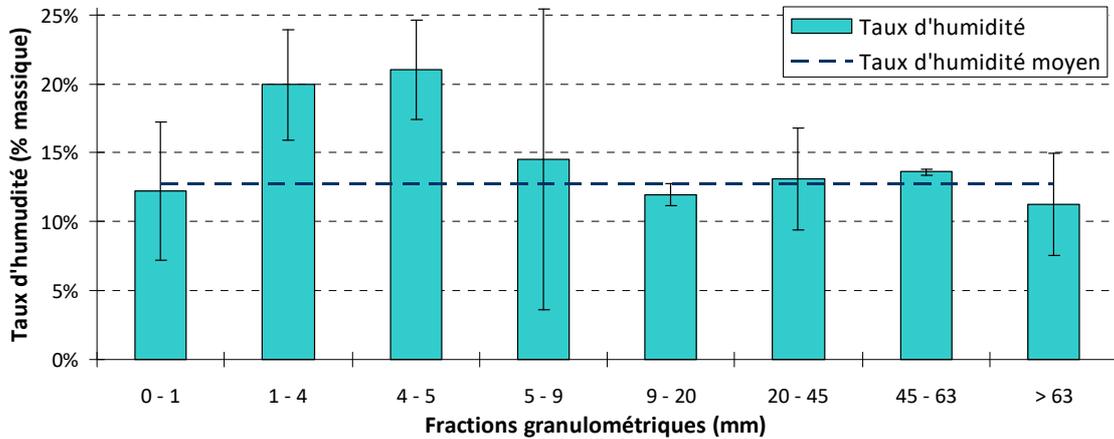


Figure 76 - Taux d'humidité des différentes fractions étudiées

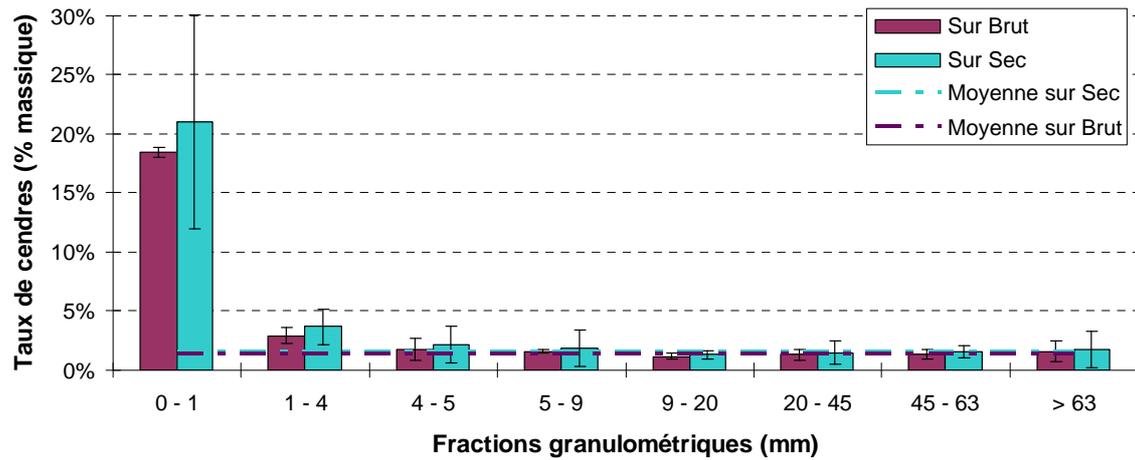


Figure 77 - Taux de cendres à 550°C des différentes fractions étudiées

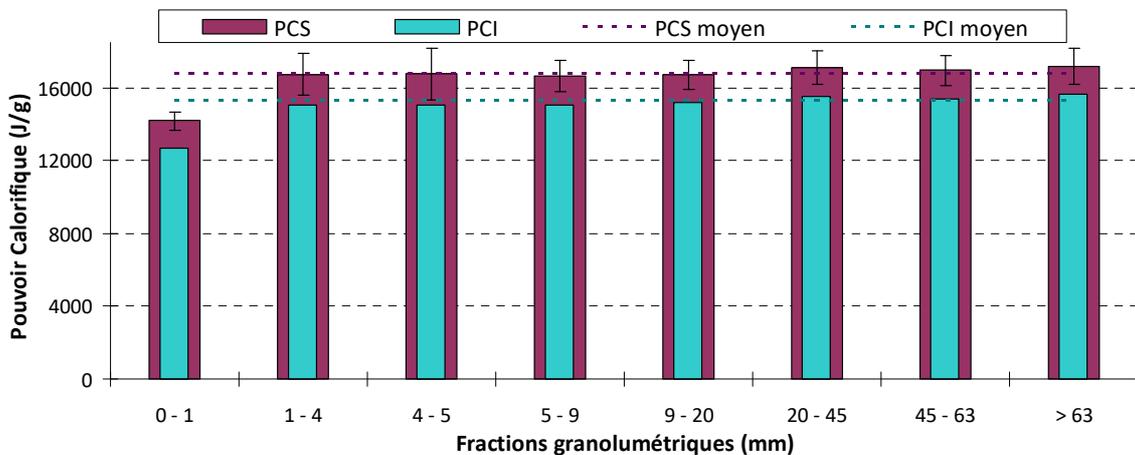


Figure 78 - Pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs des différentes fractions étudiées

On peut constater que dans les trois séries de tests présentées, la fraction inférieure à 1 mm a des caractéristiques nettement différentes des autres fractions. De même, la fraction de 1 à 5 mm présente un

taux d'humidité supérieur au reste de l'échantillon. Ces analyses permettent de mettre en évidence que 3 fractions granulométriques ont un comportement différent : 0 à 1 mm, 1 à 5 mm et supérieur à 5 mm.

### A.3.2.3. Redimensionnement des plaquettes forestières

Étant donné les résultats présentés dans la partie précédente, le redimensionnement des plaquettes forestières doit assurer, d'une part, une répartition granulométrique équivalente à celle obtenue pour les plaquettes dans leur état initial, et d'autre part, la prise en compte des fractions au comportement différent.

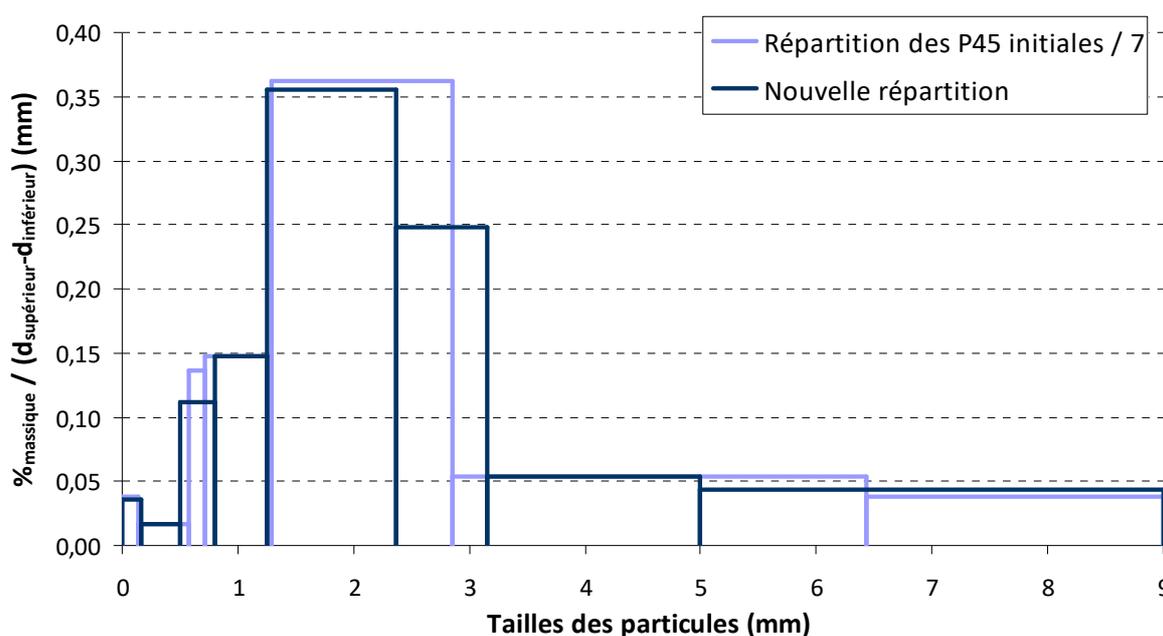
Concernant cette dernière constatation, nous avons choisi de différencier uniquement la première fraction du combustible (inférieure à 1 mm) du reste du combustible. En effet, selon le lieu de stockage voire le climat extérieur, le taux d'humidité des plaquettes varie beaucoup. Il ne paraît donc pas judicieux de différencier la fraction granulométrique allant de 1 à 5 mm uniquement au vu de son taux d'humidité. Qui plus est, cette fraction représente moins de 2 % en masse du combustible et la prise en compte de celle-ci dans le redimensionnement représenterait une augmentation du temps de préparation du combustible conséquente.

Pour des raisons techniques, le redimensionnement des P45 a été réalisé de manière à obtenir une taille maximale des plaquettes de 1 cm. Pour ce faire, un rapport de 7 est appliqué entre la taille initiale des plaquettes et leur taille redimensionnée. Le Tableau 41 et la Figure 79 présentent la répartition granulométrique souhaitée après redimensionnement. La Figure 80 présente l'apparence de ces fractions redimensionnées.

**Tableau 41 - Nouvelle répartition massique des plaquettes forestières après redimensionnement**

Classes granulométriques réduites d'un facteur 7 pour les plaquettes P45 initiales	Correspond à la fraction appelée	Fractions granulométriques après redimensionnement (*)	Part massique théorique à respecter
0 à 0,143 mm	(A)	(a) 0 à 160 µm	0,6 %
0,143 à 0,571 mm	(B)	(b) 160 à 500 µm	0,6 %
0,571 à 0,714 mm	(C)	(c) 500 à 800 µm	3,3 %
0,714 à 1,29 mm	(D)	(d) 0,8 à 1,25 mm	6,6 %
1,29 à 2,86 mm	(E)	(e) 1,25 à 2,36 mm	39,5 %
2,86 à 6,43 mm	(F)	(f1) 2,36 à 3,15 mm (f2) 3,15 à 5 mm	19,6 %
6,43 à 9,00 mm	(G)	(g) 5 à 9 mm	17,4 %
Supérieur à 9,00 mm	(H)	(h) > 9 mm	2,5 %

(\*) : fractions déterminées selon la taille des tamis disponibles



**Figure 79 - Représentation graphique des répartitions granulométriques des P45 initiales, réduites d'un facteur 7, et des P45 redimensionnées**

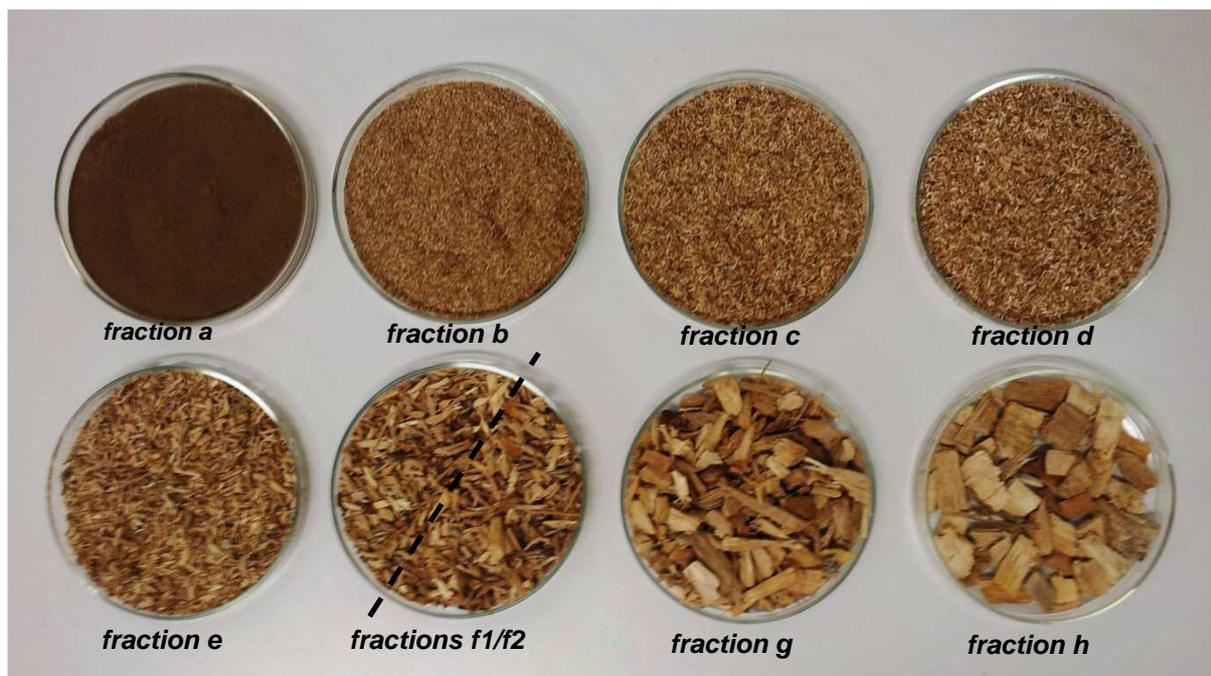


Figure 80 - Apparence des 9 fractions granulométriques réalisées après broyage et tamisage des plaquettes forestières initiales pour redimensionnement

### ***Influence du broyage***

L'appareil de broyage disponible peut être utilisé avec plusieurs tailles de tamis, permettant un broyage plus ou moins fin de l'échantillon. D'autres paramètres peuvent être également modifiés, telle que la vitesse de rotation du moteur (en tours par minutes, rpm), mais aussi la présence d'une aspiration en sortie de l'appareil.

Il est toutefois probable que la modification de ces deux derniers paramètres ait une influence sur certaines caractéristiques de l'échantillon. La détermination du PCS, des taux de cendres et de l'humidité sur des échantillons représentatifs, mais broyés différemment, ont été réalisés afin de s'affranchir d'une quelconque influence. Ainsi, 6 types de broyage, correspondant à des paramètres différents sur une grille de 4 mm, ont été étudiés :

- g4 1000 : Broyé à 1000 rpm sans aspiration
- g4 1000(a) : Broyé à 1000 rpm avec aspiration
- g4 2000 : Broyé à 2000 rpm sans aspiration
- g4 2000(a) : Broyé à 2000 rpm avec aspiration
- g4 3000 : Broyé à 3000 rpm sans aspiration
- g4 3000(a) : Broyé à 3000 rpm avec aspiration

Les Figures 81, 82 et 83 présentées ci-après mettent en évidence, respectivement, le taux d'humidité, les taux de cendres à 550 et 815°C, ainsi que les PCI/PCS. Le principal élément pouvant ressortir de ces différentes analyses est une nette diminution du taux d'humidité de l'échantillon de bois si celui-ci a été broyé en présence de l'aspiration. La baisse observée est de l'ordre de 1 à 1,5 %.

Néanmoins, comme évoqué plus haut, le taux d'humidité des plaquettes forestières varie notablement selon leur lieu de stockage et la durée de l'entreposage. Le broyage de plaquettes avec aspiration n'aura donc certainement pas une influence définitive sur le taux d'humidité du mélange final, après redimensionnement.

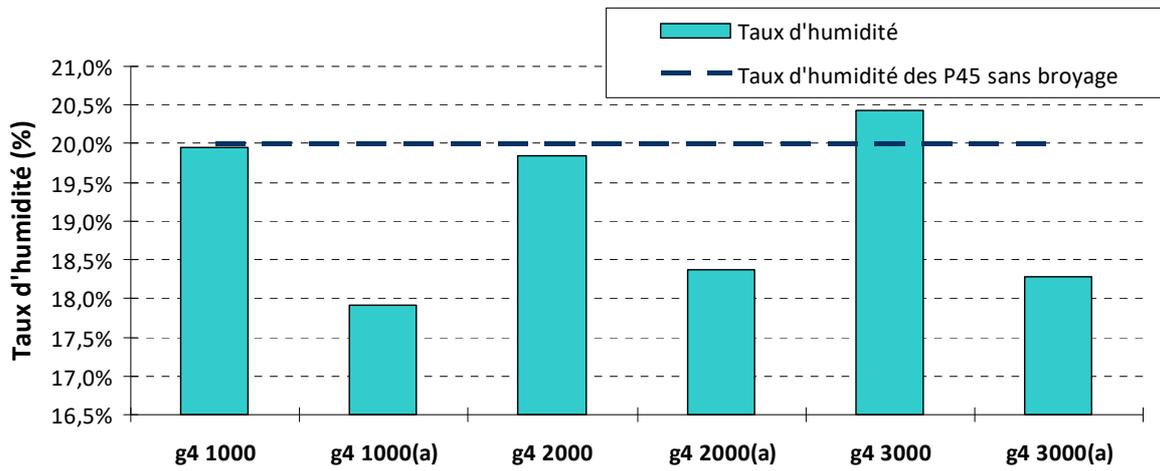


Figure 81 - Taux d'humidité des plaquettes forestières selon différents paramètres de broyage

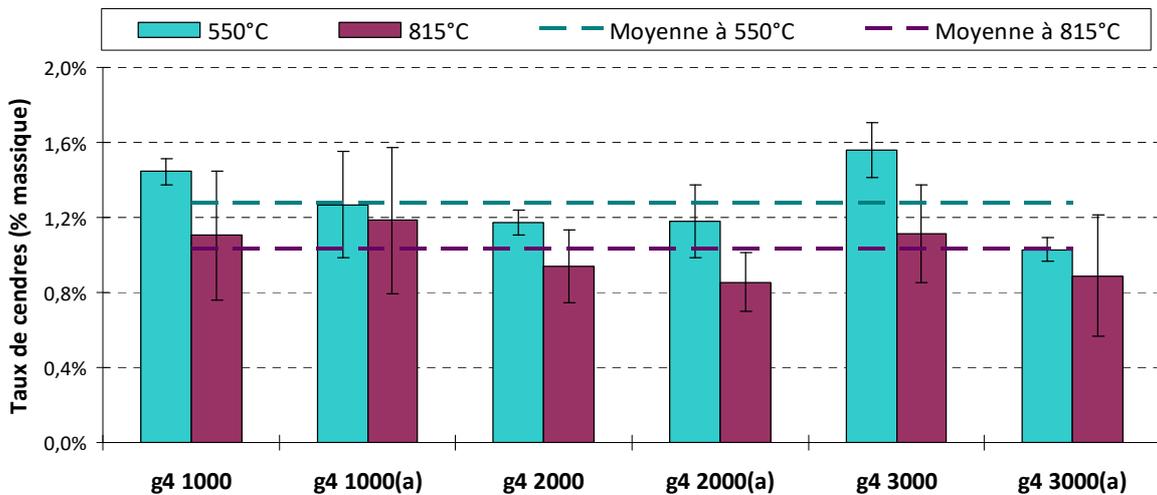


Figure 82 - Taux de cendres à 550°C et 815°C des plaquettes forestières selon différents paramètres de broyage

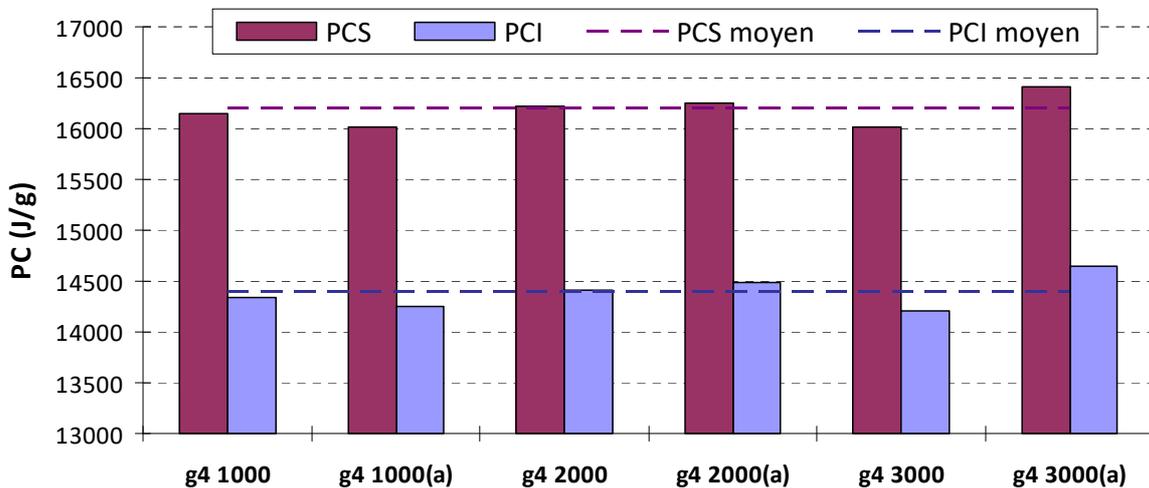


Figure 83 - PCS et PCI des plaquettes forestières selon les paramètres de broyage

**Mode opératoire de redimensionnement**

Le mode opératoire retenu pour le redimensionnement des plaquettes forestières étudiées s'effectue comme suit :

- **Étape 1 :**  
 ⇒ Séparation de la fraction inférieure à 160 µm (F1) et celle supérieure à 1 mm (F2).
- **Étape 2 :**

⇒ Broyage de la fraction **F2** avec différents paramètres (grille de 4, 10 ou 20 mm, à différentes vitesses de rotations, avec aspiration si grille de 4 mm), selon la taille des fractions de plaquettes devant être produite préférentiellement.

- **Étape 3 :**

⇒ Tamisage de la fraction **F2** broyée: différenciation des fractions supérieures à 160 µm telles que détaillées dans le Tableau 41.

- **Étape 4 :**

⇒ Répartition en masse des différentes fractions récupérées lors des étapes 1 et 3, de manière à obtenir la répartition théorique détaillée dans le Tableau 41.

### **Plaquettes forestières redimensionnées**

Les analyses réalisées sur les plaquettes forestières initiales ont également été réalisées sur les plaquettes redimensionnées, afin de vérifier que la procédure de redimensionnement n'a pas eu d'influence notable sur les caractéristiques du bois utilisé.

De la même manière que précédemment, la société SOCOR a réalisé l'analyse élémentaire du combustible, associée à la détermination des taux d'humidité et de cendres. L'ensemble des autres analyses a été réalisé par nos soins au sein du laboratoire GRE. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 42 et le Tableau 43.

**Tableau 42 - Résultats de la caractérisation des P45 redimensionnées par SOCCOR**

<b>Caractéristique</b>	<b>Valeur sur sec</b>
Taux de cendres à 815°C (ISO 1171)	1,2 %
Azote total	< 0,3 %
Carbone Total	49,8 %
Hydrogène Total	6,12 %
Chlore Total	369 ppm
Souffre Total	366 ppm
Oxygène Total	43,0 %

**Tableau 43 - Résultats de la caractérisation des P45 redimensionnées par LGRE**

<b>Caractéristique</b>	<b>Valeur</b>	<b>Erreur absolue</b>
Taux d'humidité	<b>9,8 %</b>	± 0,5 %
Taux de cendres à 550°C	<i>sur brut</i> <b>1,4 %</b> <i>sur sec</i> <b>1,6 %</b>	± 0,1 % ± 0,2 %
Taux de cendres à 815°C	<i>sur brut</i> <b>1,1 %</b> <i>sur sec</i> <b>1,2 %</b>	± 0,1 % ± 0,1 %
Masse volumique apparente	<b>195 kg/m<sup>3</sup></b>	± 6 kg/m <sup>3</sup>
Pouvoir calorifique supérieur	<b>17900 J/g</b>	± 300 J/g
Pouvoir calorifique inférieur	<b>16600 J/g</b>	± 400 J/g

### **Efficacité du redimensionnement**

À première vue, les résultats présentés dans les Tableaux 42 et 43 montrent une importante variation du taux d'humidité et des pouvoirs calorifiques liée au redimensionnement du combustible.

Il n'est pas étonnant d'observer une telle variation du taux d'humidité entre le mélange initial et celui redimensionné (diminution de près de 50 %) étant donné que, dans le cas du mélange initial, les échantillons prélevés du stock de P45 (lieu de stockage à l'extérieur) ont été directement mis à l'étuve pour analyse. Dans le cas du mélange redimensionné, les différentes fractions, de (a) à (h), sont, au fur et à mesure de leurs productions, stockées dans un laboratoire d'analyse de température et d'hygrométrie contrôlées. Ainsi, il est évident d'observer une telle variation après redimensionnement des plaquettes forestières. Pour s'affranchir de cette différence, le mélange, une fois redimensionné, devrait être stocké au même endroit que les plaquettes initiales.

Tenant compte de cette différence de taux d'humidité, les pouvoirs calorifiques avant et après redimensionnement ne sont alors plus affectés. Le Tableau 44 présente les PCI et PCS des deux types d'échantillons, exprimé sur sec. On remarque alors que ces deux caractéristiques sont du même ordre de grandeur avant et après le redimensionnement.

**Tableau 44 - PCS et PCI des plaquettes forestières initiales et redimensionnées exprimés sur sec**

	PCS sur sec (J/g)	PCI sur sec (J/g)
P45 initiales	19 400	17 800
P45 redimensionnées	19 600	18 200

Les analyses réalisées par la société SOCOR sur les plaquettes redimensionnées montrent elles aussi certaines différences avec l'échantillon initial. Aux vues de ces différences, il est justifié de se demander si celles-ci ne sont pas largement dans l'ordre de grandeur que l'on peut attendre étant donné l'hétérogénéité de l'échantillon initial.

### A.3.3. Étude préliminaire de combustion

À l'issue des premiers essais de validation du pilote, une étude paramétrique sur l'influence du débit total d'air injecté et de sa répartition pour un débit constant de combustible a été menée. Lors de ces essais, seule la composition des gaz de combustion est suivie. De plus, ces essais sont menés avec des plaquettes P45 broyées à 4 mm (et non-pas redimensionnés) pour permettre un gain de temps dans la préparation du combustible. Pour cette étude préliminaire, le réacteur est équipé d'une busette. Le débit total d'air injecté dans le réacteur est de 13 Nm<sup>3</sup>/h, il est gardé constant pour toute l'étude. L'air est injecté dans le réacteur en trois points. L'injection primaire se fait au travers de la busette en bas du réacteur, le complément de débit est réparti sur les deux points latéraux d'introduction dénommés respectivement air secondaire 1 et 2. Les valeurs des étagements d'air (primaire, secondaire 1 et secondaire 2) et des concentrations des différentes espèces sont données dans le Tableau 45. Les valeurs reportées correspondent à des moyennes effectuées sur une durée d'un quart d'heure en régime nominal stabilisé.

**Tableau 45 - Variation des émissions gazeuses en fonction de l'étagement des différents débits d'air**

Débit air primaire (Nm <sup>3</sup> /h)	Débit air secondaire 1 (Nm <sup>3</sup> /h)	Débit air secondaire 2 (Nm <sup>3</sup> /h)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)	HC (%)
5	7	1	0,25	8,7	11,1	80,5	0,6	8,8	0,5	0,11
4	8	1	0,26	8,0	12,1	79,1	1,1	10,1	0,5	0,11
4	7	2	0,20	9,6	11,4	75,5	0,9	7,4	0,0	0,09

La composition des émissions gazeuses sont faiblement modifiées en fonction de la variation de l'étagement d'air. Une diminution du débit primaire au profit de l'air secondaire 2 entraîne une baisse légère du CO. À l'issue des différents essais, seul le réglage correspondant au minimum d'émission de CO a été conservé (c.-à-d. débits d'air primaire de 4 Nm<sup>3</sup>/h, secondaire 1 de 7 Nm<sup>3</sup>/h et secondaire 2 de 2 Nm<sup>3</sup>/h).

### A.3.4. Résultats des mesures de particules lors des essais sur pilote de laboratoire avec le combustible de référence

Les essais réalisés dans le cadre de l'étude sur pilote de laboratoire avec le combustible de référence sont listés dans le Tableau 1, page 27. Dans le Tableau 46 sont données les paramètres de combustion, ainsi que les conditions utilisées pour le calcul des facteurs d'émissions, pour l'ensemble de ces essais. Les résultats obtenus sont discutés ci-après.

**Tableau 46 - Conditions de combustion et paramètres pour calculs des facteurs d'émissions**

Caractéristique Analyse	P45 redimensionné (Hr = 8 %) busette et grille	P45 4 mm (Hr = 11 %) busette et grille	P45 4 mm busette (Hr = 36,5 %)	P45 4 mm grille (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm grille (Hr = 34 %)
Facteur d'air	2.06	2.67	3.87	1.93	3.64
PCI (kJ/kg)			14600		
O <sub>2</sub> (%vol.) sur sec	10.08	12.43	14.98	9.41	14.63
Débit combustible (kg/h)	1.75	1.4	1.43	2	1.6
Température fumées (°C) - prise TC4	746.06	645.85	476.69	743.15	483.27
Température ELPI (°C)	19.52	14.95	19.78	23	23
Débit d'air total calculé (Nm <sup>3</sup> /h)	17.44	18.06	26.72	18.69	28.18
Débit fumées sèches (Nm <sup>3</sup> /h)	17.25	17.90	26.55	18.48	28.00
Débit fumées humides (Nm <sup>3</sup> /h)	18.68	19.05	27.72	20.11	29.31
Débit air total mesuré (Nm <sup>3</sup> /h)			13		

### A.3.4.1. Mesure et prélèvement de particules avec le montage n°1

Les résultats obtenus avec le montage de prélèvement et mesure n°1 (cf. Annexe A.3.1, page 104) sont détaillés dans ce paragraphe.

#### Profils de température

Le Tableau 47 donne le profil de température le long du réacteur dans les différentes conditions d'essais (technologie/combustible). Ainsi, on peut constater que la granulométrie du combustible a une influence sur le profil de température de la zone de combustion, des températures plus élevées sont mesurées. Un écart minimum de 100°C est observable à un même point de mesure pour une même technologie. Plus la granulométrie du combustible est petite, plus la température est élevée. Les températures du réacteur équipé de la grille sont légèrement plus faibles qu'avec la busette. Il est aussi à noter que l'augmentation du taux d'humidité diminue logiquement la température au niveau de la zone de combustion.

**Tableau 47 - Profil de température dans le réacteur dans les différentes conditions (montage n°1)**

Unité °C	P45 4 mm (Hr = 11 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) busette	P45 4 mm (Hr = 36.5 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) grille	P45 4 mm (Hr = 11 %) grille
TC1	1084	1098	973	1067	1062
TC2	1034	1039	936	993	1024
TC3	964	863	620	778	927
TC4	746	645	476	600	722
TC5	703	602	446	569	680
TC6	638	541	401	520	621
TC7	603	519	400	501	589
TC8	503	440	349	436	498
TC9	555.86	484.56	382.88	475.53	547.72

Les prises de TC1 à TC3 correspondent à la zone de combustion

#### Composition des effluents gazeux

Le Tableau 48 présente les émissions gazeuses moyennées sur la phase stabilisée pour chaque essai dans les différentes conditions de technologies et de combustibles.

**Tableau 48 - Valeurs sur sec des émissions gazeuses moyennées (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)**

	P45 4 mm (Hr = 11 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) busette	P45 4 mm (HR = 36.5 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) grille	P45 4 mm (Hr = 11 %) grille
CO (%)	0.27	0.22	0.34	0.35	0.35
CO <sub>2</sub> (%)	10.3	8.3	5.7	7.3	9.8
O <sub>2</sub> (%)	10.1	12.4	15.0	13.5	10.6
NO (ppm)	89.6	75.7	67.1	63.1	78.8
NO <sub>2</sub> (ppm)	0.7	0.1	0.9	0.0	0.5
SO <sub>2</sub> (ppm)	3.5	15.0	1.8	0.4	0.0
NH <sub>3</sub> (ppm)	0.0	0.0	2.5	0.2	0.4
HC (%)	0.11	0.06	0.11	0.12	0.11
CO/CO <sub>2</sub>	0.026	0.026	0.066	0.048	0.036
%C/C <sub>initial</sub>	87	65	70	59	83

On peut remarquer la formation principale de CO<sub>2</sub>. Il est observé néanmoins du monoxyde de carbone et des émissions d'imbrûlés, mais les concentrations restent faibles. Un rapide bilan de combustion peut être évalué par les calculs du rapport molaire (volumique) entre CO et CO<sub>2</sub> et le pourcentage de carbone présent dans les gaz sous forme de CO, CO<sub>2</sub> et HC par rapport à la quantité initiale de carbone dans le combustible.

Il apparaît que la combustion est meilleure dans le cas d'un combustible plus finement divisé comme le P45 4 mm. Le taux de carbone dans les fumées sous les trois espèces quantifiées est plus élevé que lors de la combustion des plaquettes P45 redimensionnées. Ces bilans seront à compléter par l'analyse du taux de carbone présents dans les suies et particules véhiculées dans les gaz et piégées dans les cyclones placés en aval du réacteur.

Quelle que soit la configuration du réacteur, l'humidité a une influence sur les conditions de combustion. L'exemple le plus significatif concerne la combustion des P45 4 mm sur la busette. Pour une forte humidité de 36.5 %, la formation de CO est favorisée au profit de celle de CO<sub>2</sub>. La quantité de CO<sub>2</sub> est quasiment réduite d'un facteur 2, l'oxygène étant moins consommé.

À taux d'humidité constant et pour un même type de combustible, il est à noter que la grille favorise une augmentation du rapport molaire CO/CO<sub>2</sub>. Dans le cas des deux types de combustibles, c'est le monoxyde

de carbone qui est le plus sensible car il subit l'augmentation la plus importante quand on passe de la busette à la grille. La grille ne permet pas contrairement à la busette des bonnes conditions de mélange entre le comburant et le combustible. La busette favorise un entrainement des particules de bois dans l'air permettant alors un meilleur mélange et donc une meilleure combustion.

### Mesure des particules

Lorsque le pilote est en régime stabilisé du point de vue de la température, les mesures TEOM sont réalisées sur le même intervalle de temps que les prélèvements gravimétriques sur les filtres quartz et téflon présents dans l'ELPI à trois étages (cf. Annexe A.5.1.1, page 145). Chaque mesure est effectuée sur une durée de 20 min et répétée 4 fois. Le Tableau 49 résume les résultats observés pour les émissions particulières mesurées par le TEOM. Les valeurs données dans le Tableau 49 sont exprimées dans les conditions normales de pression et température.

**Tableau 49 - Concentration en mg/Nm<sup>3</sup> calculé à partir de la prise en masse du TEOM**

Unité (mg/Nm <sup>3</sup> )	P45 4 mm (Hr = 11 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) busette	P45 4 mm (HR = 36.5 %) busette	P45 redimensionné (Hr = 8 %) grille	P45 4 mm (Hr = 11 %) grille
1 <sup>ère</sup> analyse	84	76	77	53	105
2 <sup>ème</sup> analyse	76	113	118	120	137
3 <sup>ème</sup> analyse	123	142	118	106	138
4 <sup>ème</sup> analyse	123	89	128	124	146
Moyenne	102	105	110	101	132
Écart type	25	29	23	33	18

Si une certaine variabilité des valeurs est observée entre les essais d'une même configuration, les moyennes et les écarts types sont très proches pour quatre d'entre elles. L'humidité ne semble pas influencer la quantité émise de particules dans le cas de la combustion du combustible P45 4 mm sur busette. La comparaison des valeurs obtenues pour le P45 redimensionné lors de la combustion en busette et en grille sont proches laissant penser que le mode de combustion n'interfère pas sur ces émissions. La même conclusion est faite pour le combustible P45 4 mm quel que soit le mode de combustion, car au regard des incertitudes, les encadrements des valeurs moyennes se chevauchent.

Quant aux mesures réalisées avec l'ELPI 12 étages, il est à noter que lors des différents essais, seuls les mesures faites avec la busette sont exploitables. Un problème de saturation des électromètres a été observé malgré des valeurs maximales de la dilution avec le FPS rendant les mesures avec la grille inexploitables. Comme évoqué plus loin dans ce rapport, ce problème peut être d'origine technique avec une aiguille de chargeur d'ELPI défailante. Seuls les résultats avec busette sont présentés dans la suite de cette partie du rapport.

L'ELPI est utilisé en configuration « étage de filtration ». Les douze électromètres se répartissent entre 11 étages d'impaction dont les diamètres aérodynamiques ( $D_{ae}$ ) de coupure sont compris entre 0,024 et 3,792  $\mu\text{m}$ . Le dernier étage est un filtre ultime de diamètre de coupure de 0.007  $\mu\text{m}$ . Le Tableau 50 récapitule les différentes valeurs de diamètres aérodynamiques et la définition du diamètre aérodynamique moyen ( $D_{moyen}$ ).

**Tableau 50 - Diamètre aérodynamique et diamètre moyen sur les 12 plateaux de l'ELPI**

Plateau n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$D_{ae}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,0070	0,0240	0,0310	0,0510	0,0990	0,2140	0,3210	0,5830	0,9010	1,5180	2,2700	3,7920
$D_{moyen}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,0130	0,0273	0,0398	0,0711	0,1456	0,2621	0,4326	0,7248	1,1695	1,8563	2,9339	4,9047
$d\log D_{ae}$	0,5351	0,1112	0,2162	0,2881	0,3348	0,1761	0,2592	0,1891	0,2265	0,1748	0,2228	0,2235

$$D_{moyen} = \sqrt{(D_{ae1} \times D_{ae2})}$$

Le traitement en nombre de particules est réalisé sur les douze étages et concerne alors une fraction de particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 4  $\mu\text{m}$ , qui sera notée par la suite PM<sub>4</sub>. Cette fraction totale PM<sub>4</sub> est alors subdivisée en sous-fractions utilisant une terminologie plus conventionnelle (PM<sub>2.5</sub> ; PM<sub>1</sub> ; PM<sub>0.1</sub>).

Le nombre de particules collectées sur les étages de l'ELPI est donné dans le Tableau 51, où trois à quatre mesures sont reportées pour chaque essai. Compte tenu du niveau des incertitudes de mesure, il n'y a pas de variation significative du nombre total de particules avec la nature et l'humidité du combustible. Si on regarde la répartition en nombre (cf. Tableau 52), les particules mesurées sont majoritairement (environ 97 %) des PM<sub>0.1</sub> et cela quel que soit le type de combustible, son humidité et le mode de combustion.

**Tableau 51 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)**

Nombre total	P45 4 mm busette (Hr = 11 %)				P45 redimensionné busette (Hr = 8 %)			P45 4 mm busette (Hr = 36,5 %)			
PM4	9,3x10 <sup>14</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	8,0x10 <sup>14</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>
PM2,5	9,3x10 <sup>14</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	8,0x10 <sup>14</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>
PM1	9,3x10 <sup>14</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	8,0x10 <sup>14</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>
PM0.1	9,0x10 <sup>14</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	9,9x10 <sup>14</sup>	7,8x10 <sup>14</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,1x10 <sup>15</sup>	9,8x10 <sup>14</sup>	1,0x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	1,4x10 <sup>15</sup>
PM0.1 - 1	3,0x10 <sup>13</sup>	3,2x10 <sup>13</sup>	3,0x10 <sup>13</sup>	3,0x10 <sup>13</sup>	2,9x10 <sup>13</sup>	2,7x10 <sup>13</sup>	3,0x10 <sup>13</sup>	2,7x10 <sup>13</sup>	3,8x10 <sup>13</sup>	4,1x10 <sup>13</sup>	3,9x10 <sup>13</sup>
PM1 - 2.5	1,8x10 <sup>11</sup>	2,1x10 <sup>11</sup>	2,0x10 <sup>11</sup>	2,0x10 <sup>11</sup>	1,4x10 <sup>11</sup>	1,8x10 <sup>11</sup>	2,3x10 <sup>11</sup>	2,0x10 <sup>11</sup>	1,4x10 <sup>11</sup>	2,3x10 <sup>11</sup>	2,3x10 <sup>11</sup>
PM2.5 - 4	2,4x10 <sup>10</sup>	2,5x10 <sup>10</sup>	2,5x10 <sup>10</sup>	2,2x10 <sup>10</sup>	1,4x10 <sup>10</sup>	1,8x10 <sup>10</sup>	2,4x10 <sup>10</sup>	2,1x10 <sup>10</sup>	1,4x10 <sup>10</sup>	2,8x10 <sup>10</sup>	3,0x10 <sup>10</sup>

**Tableau 52 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)**

Répartition en %	P45 4 mm busette (Hr = 11 %)				P45 redimensionné busette (Hr = 8 %)			P45 4 mm busette (Hr = 36,5 %)			
PM0.1	96,70	97,06	97,09	97,07	96,42	97,34	97,32	97,32	96,38	97,30	97,33
PM0.1 - 1	3,28	2,92	2,89	2,91	3,56	2,64	2,66	2,66	3,6	2,68	2,66
PM1 - 2.5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
PM2.5 - 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Les concentrations en nombre sont (cf. Tableau 53) de l'ordre de 1,5 x 10<sup>14</sup> p/Nm<sup>3</sup> quel que soit le type de combustible. Si la littérature abonde en résultats par cette technique, il est parfois difficile de comparer les valeurs obtenues ici à celles citées, car les conditions expérimentales, en particulier l'installation pilote, ne sont pas toutes identiques (nature du combustible, humidité du combustible, taux d'oxygène dans les fumées, etc.). On peut cependant noter que l'ordre de grandeur de la concentration moyenne exprimée en p/Nm<sup>3</sup> est proche de ce qui est observé dans des petites installations domestiques de type chaudière ou poêle et des chaudières de moyennes puissances assurant la distribution collective de chaleur, même si le procédé de combustion utilisé ici (pilote) et la nature du combustible sont différents. À titre d'exemple, la concentration de particules en p/Nm<sup>3</sup> est dans l'ordre de grandeur observé par Johansson *et al.* [11] sur des chaudières à granulés, qui est comprise entre 10<sup>13</sup> et 10<sup>16</sup> p/Nm<sup>3</sup>.

**Tableau 53 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)**

	P45 4 mm busette (Hr = 11 %)				P45 redimensionné busette (Hr = 8 %)			P45 4 mm busette (Hr = 36,5 %)			
	particules/Nm <sup>3</sup>										
PM4	1,4x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>13</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>
PM2.5	1,4x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>13</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>
PM1	1,4x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>13</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>
PM0.1	1,3x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,2x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,7x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,5x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>13</sup>	1,1x10 <sup>14</sup>
PM0.1 - 1	14,6x10 <sup>12</sup>	4,8x10 <sup>12</sup>	4,5x10 <sup>12</sup>	4,4x10 <sup>12</sup>	4,3x10 <sup>12</sup>	4,0x10 <sup>12</sup>	4,5x10 <sup>12</sup>	4,0x10 <sup>12</sup>	5,6x10 <sup>12</sup>	4,5x10 <sup>11</sup>	3,1x10 <sup>12</sup>
PM1 - 2.5	2,7x10 <sup>10</sup>	3,2x10 <sup>10</sup>	3,1x10 <sup>10</sup>	3,0x10 <sup>10</sup>	2,1x10 <sup>10</sup>	2,7x10 <sup>10</sup>	3,4x10 <sup>10</sup>	2,9x10 <sup>10</sup>	2,1x10 <sup>10</sup>	2,5x10 <sup>09</sup>	1,8x10 <sup>10</sup>
PM2.5 - 4	43,6x10 <sup>09</sup>	3,8x10 <sup>09</sup>	3,7x10 <sup>09</sup>	3,3x10 <sup>09</sup>	2,2x10 <sup>09</sup>	2,6x10 <sup>09</sup>	3,6x10 <sup>09</sup>	3,2x10 <sup>09</sup>	2,1x10 <sup>09</sup>	3,1x10 <sup>08</sup>	2,4x10 <sup>09</sup>
	particules/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub>										
PM4	1,9x10 <sup>14</sup>	2,3x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,2x10 <sup>13</sup>	2,9x10 <sup>14</sup>
PM2.5	1,9x10 <sup>14</sup>	2,3x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,2x10 <sup>13</sup>	2,9x10 <sup>14</sup>
PM1	1,9x10 <sup>14</sup>	2,3x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,2x10 <sup>13</sup>	2,9x10 <sup>14</sup>
PM0.1	1,8x10 <sup>14</sup>	2,2x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,0x10 <sup>14</sup>	2,0x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	2,9x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	3,7x10 <sup>14</sup>	4,1x10 <sup>13</sup>	2,8x10 <sup>14</sup>
PM0.1 - 1	16,3x10 <sup>12</sup>	6,6x10 <sup>12</sup>	6,2x10 <sup>12</sup>	6,1x10 <sup>12</sup>	7,5x10 <sup>12</sup>	7,1x10 <sup>12</sup>	7,9x10 <sup>12</sup>	7,0x10 <sup>12</sup>	1,4x10 <sup>13</sup>	1,1x10 <sup>12</sup>	7,7x10 <sup>12</sup>
PM1 - 2.5	3,7x10 <sup>10</sup>	4,4x10 <sup>10</sup>	4,2x10 <sup>10</sup>	4,1x10 <sup>10</sup>	3,7x10 <sup>10</sup>	4,8x10 <sup>10</sup>	6,0x10 <sup>10</sup>	5,1x10 <sup>10</sup>	5,2x10 <sup>10</sup>	6,3x10 <sup>09</sup>	4,5x10 <sup>10</sup>
PM2.5 - 4	44,9x10 <sup>09</sup>	5,2x10 <sup>09</sup>	5,1x10 <sup>09</sup>	4,6x10 <sup>09</sup>	3,8x10 <sup>09</sup>	4,6x10 <sup>09</sup>	6,3x10 <sup>09</sup>	5,5x10 <sup>09</sup>	5,2x10 <sup>09</sup>	7,7x10 <sup>08</sup>	5,9x10 <sup>09</sup>

Si on regarde la distribution en nombre sur l'ensemble des classes granulométriques (cf. Figure 84), on peut observer que celle-ci est similaire quel que soit la nature du combustible. On peut noter cependant des valeurs un peu plus élevées pour le combustible humidifié mais elles restent loin d'être significatives aux vues des écarts obtenus.

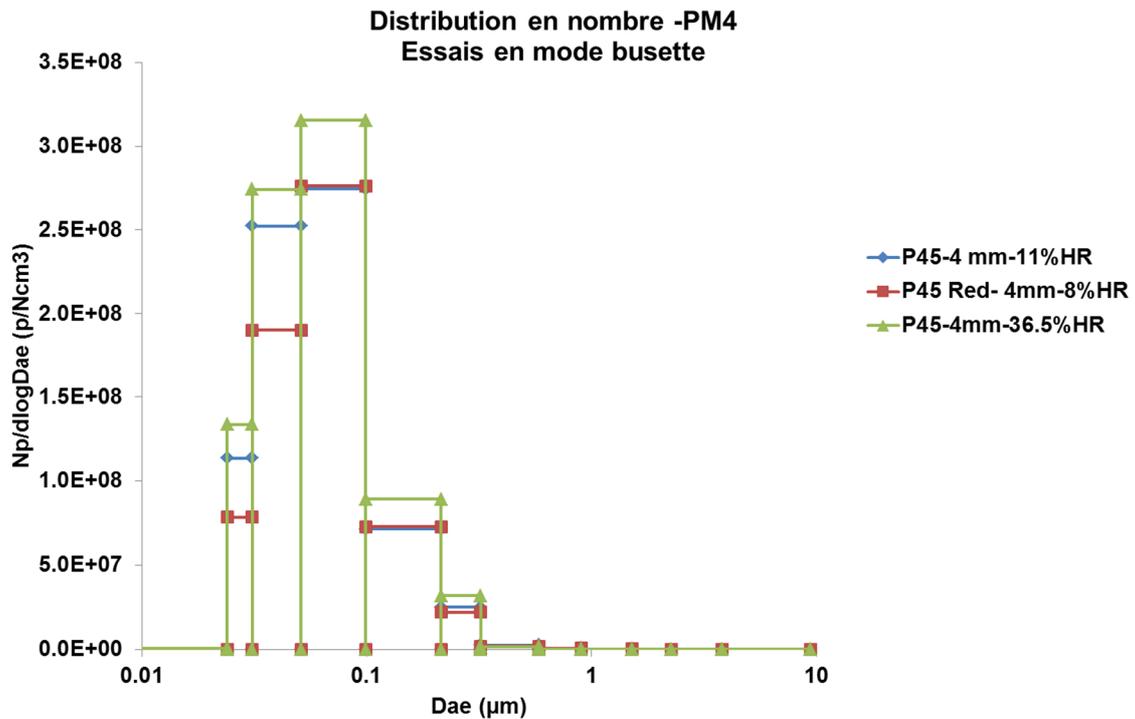


Figure 84 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)

En ce qui concerne les concentrations massiques, des écarts importants sont observés d'autant plus que le combustible est humide (cf. Tableau 54). Les valeurs exprimées en mg/Nm<sup>3</sup> semblent élevées par rapport à celles mesurées sur pilote industriel (cf Annexes A.1.5, page 71, et A.2.3, page 91). On se doit également de remarquer que les concentrations massiques données par l'ELPI 12 étages sont largement supérieures à celles mesurées avec le TEOM (cf. Tableau 49, page 116).

Tableau 54 - Concentration massique des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)

	P45 4 mm busette (Hr = 11 %)			P45 redimensionné busette (Hr = 8 %)			P45 4 mm busette (Hr = 36,5 %)				
	mg/Nm <sup>3</sup>										
PM4	866	954	929	870	594	724	930	813	589	597	1492
PM2.5	401	468	448	441	323	394	481	417	320	284	679
PM1	182	208	201	199	154	172	203	183	170	131	307
PM0.1	54	60	56	55	53	58	65	57	65	46	108
PM0.1 - 1	128	148	145	144	101	114	138	126	105	85	199
PM1 - 2.5	220	260	248	243	170	222	277	234	149	153	372
PM2.5 - 4	464	485	481	429	270	330	450	396	269	313	813
	mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub>										
PM4	1189	1310	1276	1196	1039	1268	1628	1423	1467	1488	1066
PM2.5	551	643	616	606	566	690	841	729	796	708	485
PM1	249	286	275	273	269	302	356	320	424	327	219
PM0.1	74	82	76	75	93	102	114	100	163	115	77
PM0.1 - 1	176	204	199	198	176	200	242	220	261	212	142
PM1 - 2.5	302	357	340	333	297	388	485	409	372	381	266
PM2.5 - 4	638	667	660	589	473	578	787	694	671	780	581

Les courbes de distribution en masse, illustrées sur la figure, montrent, comme pour la distribution en nombre, des similitudes quelle que soit la nature du combustible utilisé.

On peut conclure que pour les particules mesurées au sommet de la zone de combustion la majorité d'entre elles est inférieure à PM1 et cela que ce soit en masse ou en nombre. Même si le dispositif de dilution est équipé d'un cyclone avec un diamètre de coupure de 2,5 µm, il n'y a que peu de particules avec une taille comprise entre 1 et 2,5 µm.

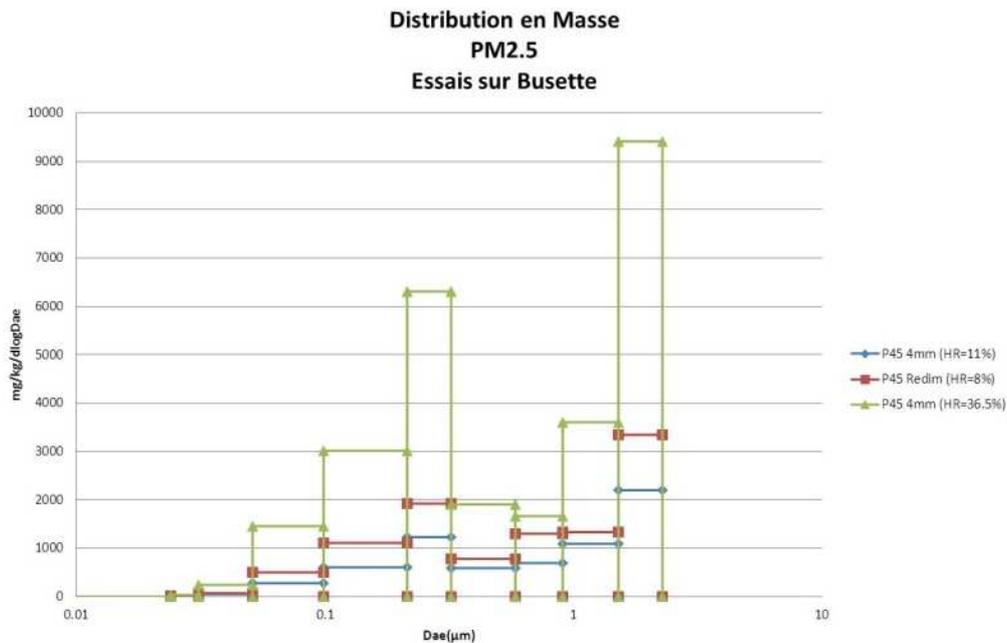


Figure 85 - Distribution en masse des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°1)

**A.3.4.2. Mesure et prélèvement de particules avec le montage n°2**

Comme évoqué plus haut, les mesures avec l'ELPI 12 étages en configuration grille n'étaient pas exploitables dû à des problèmes de saturation des électromètres. Ainsi, la mesure de la charge de l'air passant à travers toute l'installation sans combustion de plaquettes a été réalisée dans le but de vérifier le fonctionnement de la partie « chargeur » de l'ELPI. Ce test a été réalisé la fois avec l'aiguille en cours et avec une nouvelle aiguille de chargeur. La mesure donnait  $3 \times 10^3$  fA pour la somme des courants sur les 12 plateaux. Cette valeur positive et relativement faible équivaut à la mesure de l'air ambiant et valide le bon fonctionnement du chargeur de l'ELPI. Si l'aiguille a été précédemment mise en doute, il n'en est rien.

Suite à ce test, une nouvelle campagne de mesure a été réalisée afin de caractériser le mode de combustion avec grille. Pour rappel, la mesure des particules a été effectuée en utilisant la chaîne de mesure n°2 (cf. Annexe A.3.1, page 104). Les combustibles utilisés sont les suivants :

- P45 broyé à 4 mm avec un taux d'humidité de 12,3 % ;
- P45 broyé à 4 mm avec un taux d'humidité proche de 34 %.

**Profils de température**

Compte tenu du fait que la chaîne de prélèvement et mesure de particule est différente, l'utilisation du FPS-4000 sans sonde frittée et sans cyclone de coupure des PM<sub>2.5</sub> doit être validée. Pour ce faire, le profil de température obtenu en mode grille lors de la campagne précédente (donc avec le montage de mesure n°1) a été comparé à celui obtenu avec la deuxième configuration de prélèvement et mesure. Les résultats sont donnés dans le Tableau 55. On peut constater que les profils de températures sont très proches, ce qui confirme la validation du deuxième montage de mesure de particules.

Tableau 55 - Comparaison des profils de température obtenus avec les deux systèmes de mesure

Unité en °C	FPS-4000	Sonde frittée + FPS + cyclone PM <sub>2.5</sub>
	P45 4 mm (Hr = 12,3 %) grille	P45 4 mm (Hr = 11 %) grille
TC1	1079	1062
TC2	1050	1024
TC3	954	927
TC4	743	722
TC5	683	680
TC6	606	621
TC7	575	589
TC8	453	498
TC9	515	547

Le Tableau 56 regroupe les profils de température obtenus avec le montage n°2. Comme observé lors de la première campagne, l'humidité du combustible entraîne des températures plus faibles tout au long du pilote.

**Tableau 56 - Profils de température obtenus en mode grille pour deux humidités différentes (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

Unité en °C	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
TC1	1079	930
TC2	1050	929
TC3	954	631
TC4	743	483
TC5	683	449
TC6	606	406
TC7	575	402
TC8	453	344
TC9	515	380

### Composition des effluents gazeux

Les résultats montrés dans Tableau 57 indiquent que la présence de l'eau dans le combustible donne des teneurs en O<sub>2</sub> plus élevées (14 % pour 10 %). Les résultats des composés gazeux dans le cas du P45 4 mm humidifié (Hr = 34 %) obtenus dans ces conditions sur la grille sont très proches de ceux obtenus avec le P45 4 mm (Hr = 36.5 %) sur la busette (cf. Tableau 48, page 115). Il en est de même pour le P45 4 mm (Hr = 11 %). Le taux plus élevé du rapport molaire CO/CO<sub>2</sub> dans le cas du P45 4 mm humidifié montre bien encore l'influence de ce paramètre sur les conditions de combustion. Le taux de carbone retrouvé dans les gaz par rapport au carbone initial confirme aussi ce fait car il est plus faible quand l'humidité est plus grande.

**Tableau 57 - Valeurs sur sec des émissions gazeuses moyennées en mode grille (essais avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
CO (%)	0,42	0,38
CO <sub>2</sub> (%)	11,0	6,1
O <sub>2</sub> (%)	9,4	14,6
NO (ppm)	94,7	68,5
NO <sub>2</sub> (ppm)	10,4	7,6
SO <sub>2</sub> (ppm)	0,0	0,0
NH <sub>3</sub> (ppm)	5,3	6,9
HC (%)	0,08	0,07
CO/CO <sub>2</sub>	0,038	0,062
%C/C <sub>initial</sub>	95	72

### Mesure des particules

Les résultats concernant les mesures de particules dans le cas de ces deux essais ont été obtenus pour une seule série par essai, contrairement au cas précédent où entre 3 et 4 séries de valeurs était affichée par essai.

Il est à noter également que pendant les mesures et avec un taux de dilution des fumées de 30, des phénomènes ponctuels de saturation des électromètres ont été observés. Néanmoins, les données ELPI 12 étages ont pu être exploitées, il faut donc considérer qu'elles sont légèrement sous évaluées du fait de ces phénomènes de saturation.

Les résultats concernant le nombre de particules mesuré sont regroupés dans le Tableau 58. Les mêmes remarques peuvent être faites que pour les résultats obtenus en mode busette (cf. Tableau 51, page 117). Cependant, pour des humidités équivalentes, il apparait que le mode de combustion en grille favoriserait la production de particules.

En ce qui concerne la répartition en nombre, elle reste identique quelle que soit le mode de combustion et l'humidité initiale présente dans le combustible (cf. Tableau 59).

**Tableau 58 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
Nombre total		
PM <sub>4</sub>	8,03x10 <sup>15</sup>	1,34x10 <sup>16</sup>
PM <sub>2.5</sub>	8,03x10 <sup>15</sup>	1,34x10 <sup>16</sup>
PM <sub>1</sub>	8,03x10 <sup>15</sup>	1,34x10 <sup>16</sup>
PM <sub>0.1</sub>	7,85x10 <sup>15</sup>	1,31x10 <sup>16</sup>
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1,80x10 <sup>14</sup>	2,61x10 <sup>14</sup>
PM <sub>1 - 2.5</sub>	3,14x10 <sup>12</sup>	5,45x10 <sup>12</sup>
PM <sub>2.5 - 4</sub>	3,49x10 <sup>11</sup>	7,42x10 <sup>11</sup>

**Tableau 59 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

Répartition en (%)	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
PM <sub>0.1</sub>	97,72	98,00
PM <sub>0.1 - 1</sub>	2,24	1,95
PM <sub>1 - 2.5</sub>	0,04	0,04
PM <sub>2.5 - 4</sub>	0,00	0,01

Les résultats de concentration numérique de particules obtenus pour les deux niveaux d'humidité en mode grille sont listés dans le Tableau 60. La comparaison entre les deux modes de combustion aboutit à la même conclusion que celle décrite ci-dessus et concernant le nombre total de particules.

Comme on peut observer sur la Figure 86, la répartition en nombre par classe granulométrique, bien que le FPS ne soit plus équipé de la sonde frittée et du cyclone de coupure à 2.5 µm, indique que la quasi-totalité des particules présente un diamètre inférieur à 1 µm. Cela confirme bien le fait que la majorité des particules présentes à la limite de la zone de combustion sont inférieure à la classe PM<sub>1</sub>.

Il en résulte donc que quelle que soit la configuration (busette ou grille), la majeure partie des particules est constituée de nanoparticules, la sous-fraction PM<sub>0.1</sub> dominant.

**Tableau 60 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
	particules/Nm <sup>3</sup>	
PM <sub>4</sub>	5,57x10 <sup>14</sup>	4,73x10 <sup>14</sup>
PM <sub>2.5</sub>	5,57x10 <sup>14</sup>	4,73x10 <sup>14</sup>
PM <sub>1</sub>	5,57x10 <sup>14</sup>	4,73x10 <sup>14</sup>
PM <sub>0.1</sub>	5,44x10 <sup>14</sup>	4,64x10 <sup>14</sup>
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1,25x10 <sup>13</sup>	9,09x10 <sup>12</sup>
PM <sub>1 - 2.5</sub>	2,18x10 <sup>11</sup>	1,91x10 <sup>11</sup>
PM <sub>2.5 - 4</sub>	2,42x10 <sup>10</sup>	2,65x10 <sup>10</sup>
	particules/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub>	
PM <sub>4</sub>	7,21x10 <sup>14</sup>	1,11x10 <sup>15</sup>
PM <sub>2.5</sub>	7,21x10 <sup>14</sup>	1,11x10 <sup>15</sup>
PM <sub>1</sub>	7,21x10 <sup>14</sup>	1,11x10 <sup>15</sup>
PM <sub>0.1</sub>	7,05x10 <sup>14</sup>	1,09x10 <sup>15</sup>
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1,61x10 <sup>13</sup>	2,14x10 <sup>13</sup>
PM <sub>1 - 2.5</sub>	2,82x10 <sup>11</sup>	4,50x10 <sup>11</sup>
PM <sub>2.5 - 4</sub>	3,13x10 <sup>10</sup>	6,23x10 <sup>10</sup>

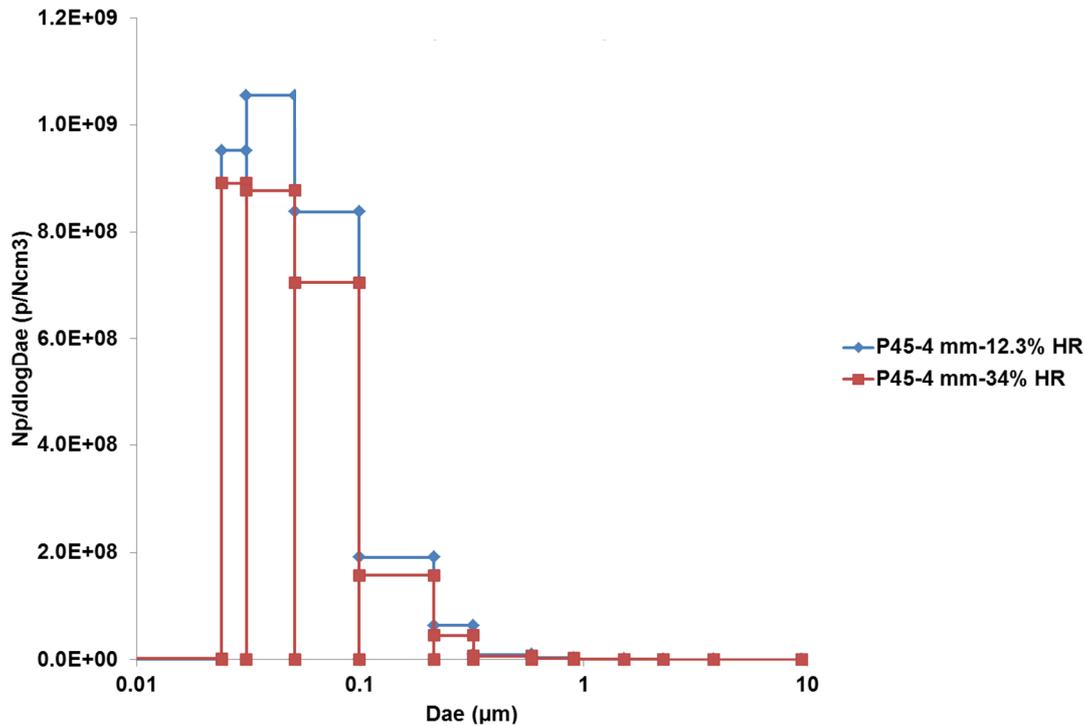


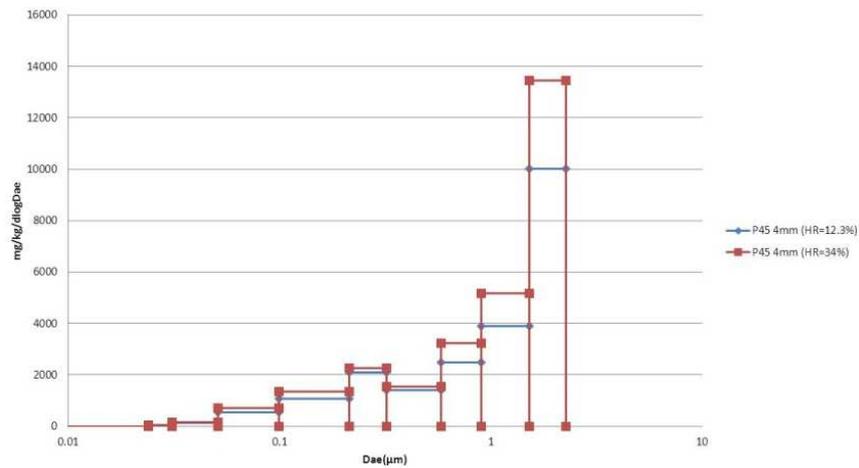
Figure 86 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°1)

Le Tableau 61 regroupe les valeurs de concentration massiques données par l'ELPI 12 étages pour les essais en mode grille à deux niveau d'humidité de combustible. On peut constater des niveaux de concentration massique extrêmement élevés et dont les ordres de grandeurs sont identiques quelle que soit l'humidité du combustible.

La distribution en masse (cf. Figure 87) présente un profil différent de celui obtenu en configuration busette (cf. Figure 85, page 119). La masse des particules se répartit sur des fractions un peu plus grosses que lors des essais en busette. Sachant qu'un seul essai dans chacun des deux cas a été réalisé, il faudrait pouvoir confirmer ceci par des essais complémentaires.

Tableau 61 - Concentration massique des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2)

	P45 4 mm (Hr = 12,3 %)	P45 4 mm (Hr = 34 %)
mg/Nm <sup>3</sup>		
PM <sub>4</sub>	10264	10103
PM <sub>2.5</sub>	4681	4002
PM <sub>1</sub>	1326	1089
PM <sub>0.1</sub>	276	229
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1050	860
PM <sub>1 - 2.5</sub>	3355	2913
PM <sub>2.5 - 4</sub>	5583	6101
mg/Nm <sup>3</sup> à 6 %O <sub>2</sub>		
PM <sub>4</sub>	13284	23791
PM <sub>2.5</sub>	6059	9424
PM <sub>1</sub>	1717	2564
PM <sub>0.1</sub>	358	539
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1359	2024
PM <sub>1 - 2.5</sub>	4342	6860
PM <sub>2.5 - 4</sub>	7225	14367



**Figure 87 - Distribution en masse des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais en mode grille avec combustible de référence et montage de mesure n°2)**

Si le facteur humidité intervient dans le procédé de combustion par la formation légèrement plus importante de composés imbrûlés et de monoxyde de carbone, elle n'a pas d'impact sur la mesure des particules lorsque celles-ci sont enregistrées par l'impacteur électrique basse pression à 12 étages (ELPI).

Il faudrait donc pouvoir connaître la part de l'aérosol d'eau (humidité et eau de combustion) pris en compte dans la mesure par cet impacteur. En effet, la totalité de l'aérosol arrivant dans l'appareil est chargé quelle que soit sa nature et est comptabilisée. L'appareil ELPI échantillonne l'aérosol à une pression comprise entre 0,1 et 1 atm, l'humidité relative résiduelle dans les fumées reste importante avec pour conséquence la formation d'un aérosol riche en eau sur les plus gros plateaux de l'ELPI (plateaux pour des diamètres aérodynamiques de coupure supérieurs à 2,5 μm). Ce phénomène est bien connu et porte le nom de thermophorèse. Dans un milieu dense en gouttes, il a été montré, par des calculs numériques multidimensionnels que la collecte des aérosols du domaine inertiel pouvait être modifiée. En effet, la présence de plusieurs gouttes modifie l'écoulement induisant une diminution de l'efficacité de collecte, d'une part, et la présence d'une couche de gaz incondensable autour d'une goutte, en raison de la condensation de la vapeur, engendre une augmentation du dépôt des aérosols sur ces gouttes aux niveau des plateaux supérieurs, d'autre part [37], [38].

### A.3.5. Résultats des mesures de particules lors des essais sur pilote de laboratoire avec le combustible réel

Afin de mieux visualiser la différence entre le combustible de référence et celui couramment utilisé en pratique, un échantillon de chaque, en son état initial et broyé à 4 mm, sont montrés sur la Figure 88. On peut constater que le combustible de référence présente un aspect « mieux soigné ». Néanmoins, les deux types de combustibles sont conformes aux définitions de « biomasse classe A » et « granulométrie P45 ».



a) combustible de référence brut



b) combustible industriel brut



c) combustible de référence broyé à 4 mm



d) combustible industriel broyé à 4 mm

**Figure 88 - Combustibles de référence et industriel dans leurs états bruts et broyés**

Bien entendu ce qui fait la différence entre les deux combustibles sont les analyses immédiate et élémentaire qui sont données dans le Tableau 62. Ainsi, les valeurs obtenues pour les deux combustibles sont proches et caractéristiques des plaquettes forestières. Cependant les taux de cendres, chlore et soufre totaux présentent une différence significative.

**Tableau 62 - Analyses des combustibles de référence et industriel**

Caractéristiques sur sec	Combustible de référence	Combustible réel
Taux de cendres (%)	1,2	0,8
Pouvoir calorifique inférieur, PCI (kJ/kg)	14900	11700
Carbone total (%)	49,8	51,9
Hydrogène total (%)	5,8	6,2
Azote total (%)	< 0,3	< 0,3
Oxygène total (%)	43,0	40,7
Soufre total (mg/kg)	848	481
Chlore total (mg/kg)	135	51

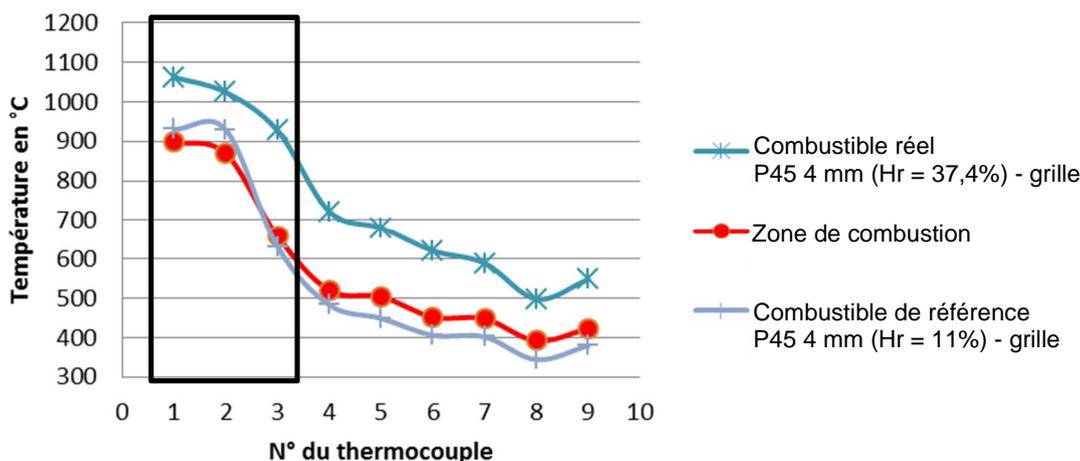
Pour le test avec combustible réel, deux essais ont été réalisés, en mode grille, dans les conditions résumées par le Tableau 63. Le débit et la distribution de l'air de combustion utilisé lors de la campagne avec combustible de référence ont été gardés ici.

**Tableau 63 - Conditions de combustion avec combustible réel et paramètres pour calculs des facteurs d'émissions**

Caractéristique Analyse	Combustible réel 4 mm (Hr = 37,4 %) essai 1	Combustible réel 4 mm (Hr = 37,4 %) essai 2
Facteur d'air	3.5	3.81
PCI (kJ/kg)	11700	
O <sub>2</sub> (%vol.) sur sec	14.4	15.0
Débit combustible (kg/h)	1.39	1.38
Température fumées (°C) – prise TC4	520	475
Température ELPI (°C)	11	18
Débit d'air total calculé (Nm <sup>3</sup> /h)	24	
Débit fumées sèches (Nm <sup>3</sup> /h)	24	
Débit fumées humides (Nm <sup>3</sup> /h)	25	
Débit air total mesuré (Nm <sup>3</sup> /h)	13	

**Profils de température**

Les profils de température le long de la colonne du réacteur sont représentés sur la Figure 89. Le profil de température mesuré lors des essais de la campagne avec le combustible de référence à deux humidités différentes (Hr = 11,9 % et 34 %) y est illustré également, à titre de comparaison. La notation « ss cyclone » utilisée dans la légende signifie que les prélèvements dans le réacteur ont été effectués uniquement avec le FPS sans présence du cyclone qui assure la séparation des particules à 2,5 µm (montage n°2, cf. Annexe A.3.1, page 104).



**Figure 89 - Profil de température dans le réacteur pour les différentes conditions**

À partir de ces résultats, on peut observer que l'augmentation du taux d'humidité diminue nettement la température au niveau de la zone de combustion et de manière générale sur l'ensemble du réacteur de combustion. Le profil obtenu lors de cette campagne de mesure est également similaire à ceux mesurés lors de la campagne précédente, cela montre, malgré un écart de temps important entre les deux campagnes, la reproductibilité du dispositif expérimental.

### Composition des effluents gazeux

Le Tableau 64 présente, pour cette campagne les émissions gazeuses moyennées sur la phase stabilisée de l'essai, soit une durée de 7h. Pour permettre la comparaison avec les valeurs obtenues lors de la première campagne, le tableau reprend les résultats de deux essais réalisés avec un combustible respectivement à 11 % et 34 % d'humidité dans les mêmes conditions de fonctionnement du pilote.

**Tableau 64 - Concentration de gaz en sortie du pilote de laboratoire - comparaison entre le combustible réel et combustible de référence**

Ligne de prélèvement	Montage n°1		Montage n°2
	P45 4 mm (Hr = 37,4 %) grille - combustible réel	P45 4 mm (Hr = 11 %) grille	P45 4 mm (Hr = 34 %) grille
Valeurs sur sec			
CO (%)	0,24	0,35	0,38
CO <sub>2</sub> (%)	5,9	9,8	6,1
O <sub>2</sub> (%)	14,5	10,6	14,6
NO (ppm)	86,9	78,8	68,5
NO <sub>2</sub> (ppm)	0	0,5	7,6
SO <sub>2</sub> (ppm)	0	0	0
NH <sub>3</sub> (ppm)	4,5	0,4	6,9
HC (%)	ND	0,11	0,07
CO/CO <sub>2</sub>	0,041	0,036	0,062
%C/C <sub>initial</sub>	70	83	72

On observe que le combustible industriel montre une meilleure combustion (moins de CO même que le combustible de référence à 11 % d'humidité par rapport aux essais avec le combustible de référence. Ceci est dû notamment au fait que les réglages (niveau de débit et répartition d'air de combustion) sont plus appropriés au combustible réel. En revanche, les essais avec le combustible réel montrent une augmentation de la concentration en oxydes d'azote.

### Mesure des particules

La configuration de l'ELPI à 12 étages est la même que pour la campagne avec combustible de référence. Le nombre de particules collectées sur les étages de l'ELPI est donné dans le Tableau 65, où sept mesures sont reportées l'essai 1 et une seule pour l'essai 2. Compte tenu du niveau des incertitudes de mesure, il n'y a pas de variation significative du nombre total de particules sur l'ensemble de ces mesures. La valeur moyenne du nombre total de PM<sub>4</sub> est de  $2,6 \times 10^{15}$  particules. Lors de la campagne précédente, la valeur obtenue pour le combustible de référence P45 broyée 4 mm et d'humidité 34 %, testé sur grille, était de  $1,34 \times 10^{16}$  particules (cf. Tableau 58, page 121). L'écart est important puisqu'il représente 80 %.

**Tableau 65 - Nombre de particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible réel)**

Nombre total	Essai 1							Essai 2
PM <sub>4</sub>	3,9x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,3x10 <sup>15</sup>	2,1x10 <sup>15</sup>	1,8x10 <sup>15</sup>	2,2x10 <sup>15</sup>	3,3x10 <sup>15</sup>
PM <sub>2.5</sub>	3,9x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,3x10 <sup>15</sup>	2,1x10 <sup>15</sup>	1,8x10 <sup>15</sup>	2,2x10 <sup>15</sup>	3,3x10 <sup>15</sup>
PM <sub>1</sub>	3,9x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,3x10 <sup>15</sup>	2,1x10 <sup>15</sup>	1,8x10 <sup>15</sup>	2,2x10 <sup>15</sup>	3,3x10 <sup>15</sup>
PM <sub>0.1</sub>	3,8x10 <sup>15</sup>	2,5x10 <sup>15</sup>	2,6x10 <sup>15</sup>	2,3x10 <sup>15</sup>	2,1x10 <sup>15</sup>	1,8x10 <sup>15</sup>	2,1x10 <sup>15</sup>	3,3x10 <sup>15</sup>
PM <sub>0.1 - 1</sub>	8,9x10 <sup>13</sup>	4,7x10 <sup>13</sup>	5,1x10 <sup>13</sup>	5,0x10 <sup>13</sup>	4,6x10 <sup>13</sup>	4,0x10 <sup>13</sup>	4,9x10 <sup>13</sup>	8,3x10 <sup>13</sup>
PM <sub>1 - 2.5</sub>	1,0x10 <sup>12</sup>	6,3x10 <sup>11</sup>	6,6x10 <sup>11</sup>	6,2x10 <sup>11</sup>	5,9x10 <sup>11</sup>	4,8x10 <sup>11</sup>	5,8x10 <sup>11</sup>	8,6x10 <sup>11</sup>
PM <sub>2.5 - 4</sub>	1,3x10 <sup>11</sup>	9,2x10 <sup>10</sup>	8,8x10 <sup>10</sup>	8,5x10 <sup>10</sup>	8,8x10 <sup>10</sup>	6,7x10 <sup>10</sup>	8,0x10 <sup>10</sup>	1,0x10 <sup>11</sup>

**Tableau 66 - Répartition en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais combustible réel)**

Répartition (%)	Essai 1								Essai 2
PM <sub>0.1</sub>	97,7	98,1	98,0	97,8	97,8	97,8	97,7	97,5	
PM <sub>0.1 - 1</sub>	2,3	1,8	1,9	2,1	2,1	2,2	2,3	2,5	
PM <sub>1 - 2.5</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
PM <sub>2.5 - 4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

Si on regarde la répartition en nombre (cf. Tableau 66), on peut constater que les particules mesurées sont constituées à 98 % de la fraction la plus fine PM<sub>0.1</sub>. Cette proportion est strictement identique à celle observée lors de la dernière campagne.

La répartition des différentes fractions de la concentration en nombre est identique sur l'ensemble des huit essais (cf. Tableau 67). Les concentrations moyennes en nombre sont respectivement de  $3,2 \times 10^{14}$  p/Nm<sup>3</sup> et  $5,8 \times 10^{14}$  p/Nm<sup>3</sup> à 6 % d'O<sub>2</sub>. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues lors des essais sur grille

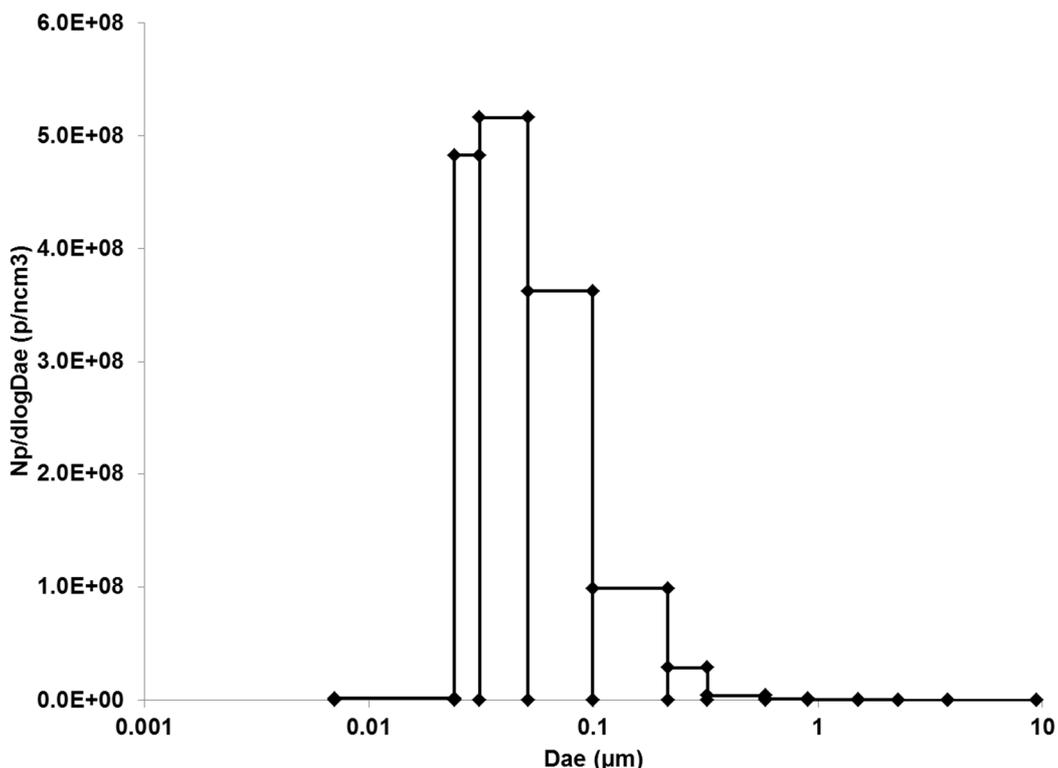
avec le combustible de référence broyé à 4 mm d'humidité de 34 % (cf. Tableau 60, page 121). On observe une baisse de 31 % pour les valeurs non corrigées et de 47 % pour les valeurs rapportées à 6 % d'O<sub>2</sub>.

La concentration en nombre moyenne est de 3,2 x 10<sup>14</sup> p/Nm<sup>3</sup> sur l'ensemble des essais. Si la littérature abonde en résultats par cette technique, il est parfois difficile de comparer les valeurs obtenues ici à celles citées, car les conditions expérimentales, ne sont pas toutes identiques. Comme pour les essais avec combustible de référence, on peut cependant noter que l'ordre de grandeur de la concentration moyenne exprimée en p/Nm<sup>3</sup> est dans l'ordre de grandeur observé par Johansson *et. al.* [11].

**Tableau 67 - Concentrations en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais avec combustible réel)**

	Essai 1						Essai 2		
	particules/Nm <sup>3</sup>								
PM <sub>4</sub>	4,9x10 <sup>14</sup>	3,1x10 <sup>14</sup>	3,4x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	2,2x10 <sup>14</sup>	2,5x10 <sup>14</sup>	3,9x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>2.5</sub>	4,9x10 <sup>14</sup>	3,1x10 <sup>14</sup>	3,4x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	2,2x10 <sup>14</sup>	2,5x10 <sup>14</sup>	3,9x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>1</sub>	4,9x10 <sup>14</sup>	3,1x10 <sup>14</sup>	3,4x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	2,7x10 <sup>14</sup>	2,2x10 <sup>14</sup>	2,5x10 <sup>14</sup>	3,9x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>0.1</sub>	4,8x10 <sup>14</sup>	3,0x10 <sup>14</sup>	3,3x10 <sup>14</sup>	2,9x10 <sup>14</sup>	2,6x10 <sup>14</sup>	2,1x10 <sup>14</sup>	2,4x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1,1x10 <sup>13</sup>	5,7x10 <sup>12</sup>	6,6x10 <sup>12</sup>	6,4x10 <sup>12</sup>	5,7x10 <sup>12</sup>	4,7x10 <sup>12</sup>	5,6x10 <sup>12</sup>	9,8x10 <sup>12</sup>	
PM <sub>1 - 2.5</sub>	1,3x10 <sup>11</sup>	7,6x10 <sup>10</sup>	7,6x10 <sup>10</sup>	8,0x10 <sup>10</sup>	7,5x10 <sup>10</sup>	5,7x10 <sup>10</sup>	6,7x10 <sup>10</sup>	1,0x10 <sup>11</sup>	
PM <sub>2.5 - 4</sub>	1,6x10 <sup>10</sup>	1,1x10 <sup>10</sup>	1,1x10 <sup>10</sup>	1,1x10 <sup>10</sup>	1,1x10 <sup>10</sup>	8,0x10 <sup>09</sup>	9,3x10 <sup>09</sup>	1,2x10 <sup>10</sup>	
	particules/Nm <sup>3</sup> à 6 % O <sub>2</sub>								
PM <sub>4</sub>	1,1x10 <sup>15</sup>	5,4x10 <sup>14</sup>	5,5x10 <sup>14</sup>	4,8x10 <sup>14</sup>	4,5x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,6x10 <sup>14</sup>	7,2x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>2.5</sub>	1,1x10 <sup>15</sup>	5,4x10 <sup>14</sup>	5,5x10 <sup>14</sup>	4,8x10 <sup>14</sup>	4,5x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,6x10 <sup>14</sup>	7,2x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>1</sub>	1,1x10 <sup>15</sup>	5,4x10 <sup>14</sup>	5,5x10 <sup>14</sup>	4,8x10 <sup>14</sup>	4,5x10 <sup>14</sup>	3,8x10 <sup>14</sup>	4,6x10 <sup>14</sup>	7,2x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>0.1</sub>	1,1x10 <sup>15</sup>	5,3x10 <sup>14</sup>	5,4x10 <sup>14</sup>	4,7x10 <sup>14</sup>	4,4x10 <sup>14</sup>	3,7x10 <sup>14</sup>	4,5x10 <sup>14</sup>	7,0x10 <sup>14</sup>	
PM <sub>0.1 - 1</sub>	1,8x10 <sup>13</sup>	9,9x10 <sup>12</sup>	1,1x10 <sup>13</sup>	1,0x10 <sup>13</sup>	9,6x10 <sup>12</sup>	8,2x10 <sup>12</sup>	1,0x10 <sup>13</sup>	1,8x10 <sup>13</sup>	
PM <sub>1 - 2.5</sub>	2,1x10 <sup>11</sup>	1,3x10 <sup>11</sup>	1,4x10 <sup>11</sup>	1,3x10 <sup>11</sup>	1,2x10 <sup>11</sup>	1,0x10 <sup>11</sup>	1,2x10 <sup>11</sup>	1,8x10 <sup>11</sup>	
PM <sub>2.5 - 4</sub>	2,7x10 <sup>10</sup>	1,9x10 <sup>10</sup>	1,8x10 <sup>10</sup>	1,8x10 <sup>10</sup>	1,9x10 <sup>10</sup>	1,4x10 <sup>10</sup>	1,7x10 <sup>10</sup>	2,1x10 <sup>10</sup>	

La distribution en nombre (cf. Figure 90) est strictement identique à celle obtenue avec le combustible de référence à 34 % d'humidité (cf. Figure 86, page 122). On peut toutefois noter une très légère augmentation du nombre de particules sur cette distribution moyenne, qui pourrait être associée à une humidité du combustible réel légèrement plus grande (37,4 %).



**Figure 90 - Distribution en nombre des particules collectées sur les plateaux de l'ELPI (essais combustible réel)**

Enfin, la mesure de concentration massique à l'aide du TEOM donne une valeur moyenne de 83 mg/Nm<sup>3</sup>. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec le combustible de référence. Comme évoqué plus haut, compte tenu de la fiabilité de l'ELPI par rapport aux valeurs de concentrations massiques, leur répartition et distribution par classes granulométriques a été réalisée par pesée des échantillons collectés sur les plateaux de l'ELPI à 3 étages. Ces résultats sont discutés dans l'Annexe A.5.3, page 193.

## A.4. Essais sur sites industriels

### A.4.1. Matériels et méthodes

Le matériel utilisé lors des campagnes sur sites industriels a été validé lors de l'étape 1 du projet (cf. Chapitre I, page 21). Le prélèvement et la dilution des particules est réalisé avec le FPS-4000 et la mesure de particules a été réalisée à l'aide des trois analyseurs suivants : le TEOM 1105, l'ELPI et le PPS. Ces différents appareils ont été présentés en détail dans l'Annexe A.1.3.3, page 60.

En sortie du FPS, 6 voies sont disponibles, 2 sont laissées à la pression atmosphérique, 3 reliées aux analyseurs de particules (TEOM, ELPI, et PPS), et la dernière a été utilisée pour les prélèvements de particules pour analyse chimique (cf. A.5.1.1, page 145). Le raccordement entre la sortie de la sonde et les analyseurs est fait avec du tube Bev-A-line. La Figure 91 illustre ce montage métrologique. La Figure 92 représente le matériel installé lors de la campagne de mesures sur la chaudière n°2.

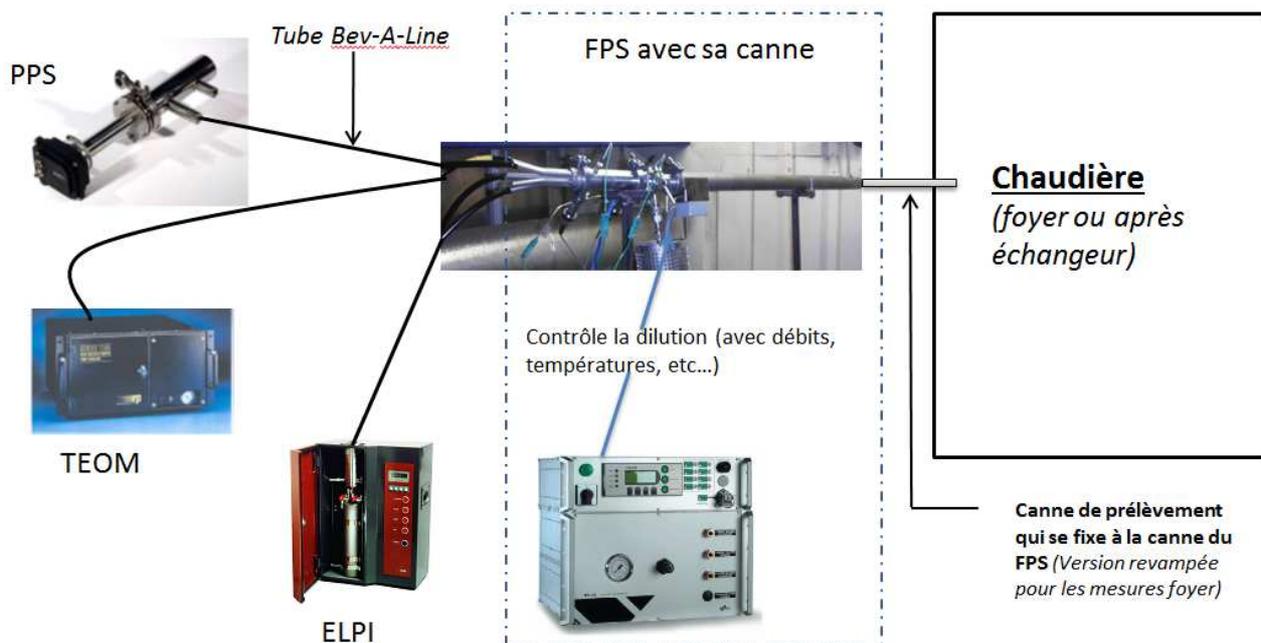


Figure 91 - Schéma de l'assemblage d'une ligne métrologique



Figure 92 - Matériel installé sur la chaudière n°2

### A.4.2. Campagne de mesure sur la chaudière n°1

#### A.4.2.1. Présentation de l'installation

La chaufferie centrale (cf. Figure 93) est équipée d'une chaudière à bois de 4,8 MW fonctionne en priorité sur le réseau de chaleur. L'appoint en période hivernale est assuré par une chaudière au gaz naturel de 1,5 MW. Celle-ci permet également de fournir les besoins d'eau chaude sanitaire en dehors de la saison de chauffe. Le secours total de l'installation est assuré par une chaudière mixte fioul domestique/gaz naturel de 10,5 MW, capable d'assurer la totalité des besoins du réseau en cas de panne ou d'intervention de

maintenance sur la chaudière bois. Les installations thermiques sont dimensionnées pour permettre à la chaudière bois d'assurer plus de 85 % des besoins annuels du réseau.

La chaleur est délivrée aux usagers par l'intermédiaire d'un réseau de canalisations enterrées de 2,2 km et d'une vingtaine de sous-stations.

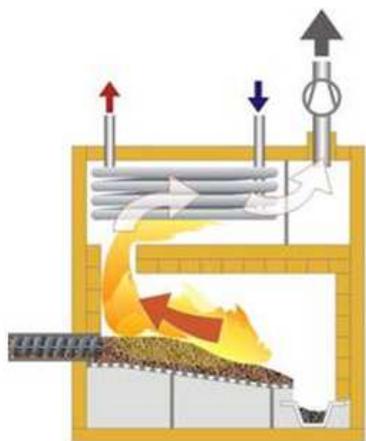


Figure 93 - Chaufferie biomasse n°1

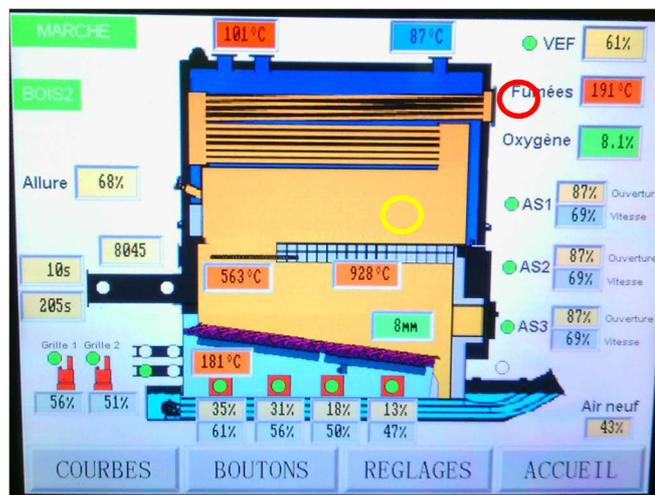
La production de chaleur à partir de la biomasse est assurée par une chaudière à grille de la marque Weiss de 4,8 MW. Le bois est stocké dans un silo passif de plain-pied de 650 m<sup>3</sup>. L'alimentation se fait par des échelles de racleurs, une chaîne de convoyage et un piston poussoir.

Pour le combustible utilisé, il s'agit essentiellement de bois de rebut et de plaquettes forestières. La consommation estimée est de 7000 t/an pour des besoins thermiques 16 000 MWh<sub>utiles</sub>/an.

La chaudière en elle-même est une chaudière à grille à gradin mobile, à tube de fumées. Le foyer est dit à contre-courant, les produits de combustion doivent remonter le lit de combustible avant d'atteindre les parcours échangeur comme c'est illustré sur la Figure 94a. L'introduction du combustible est réalisée grâce à un poussoir. Le foyer est adapté aux combustibles humides allant jusqu'à 55 % d'humidité sur brut, grâce à un recyclage des produits de combustion propre à certains foyers Weiss. Un extracteur prélève des produits de combustion sous la voûte au-dessus de l'extrémité de la grille pour réinjecter un mélange air frais produits de combustion dans le premier registre d'air de la grille. Ce système inclut une dilution à l'air frais et est régulé sur la température du mélange dans le premier caisson sous grille. Le but principal de la réinjection de ces produits de combustion diluée est d'accélérer le séchage du combustible entrant sur la grille. Pour le reste, le fonctionnement de cette installation est très comparable à la chaudière pilote de 470 kW (cf. Chapitre II, page 24). Pour avoir une meilleure représentation du foyer, un instantané de l'outil de supervision de l'installation est présentée Figure 94b.



a) Principe du foyer à contre-courant



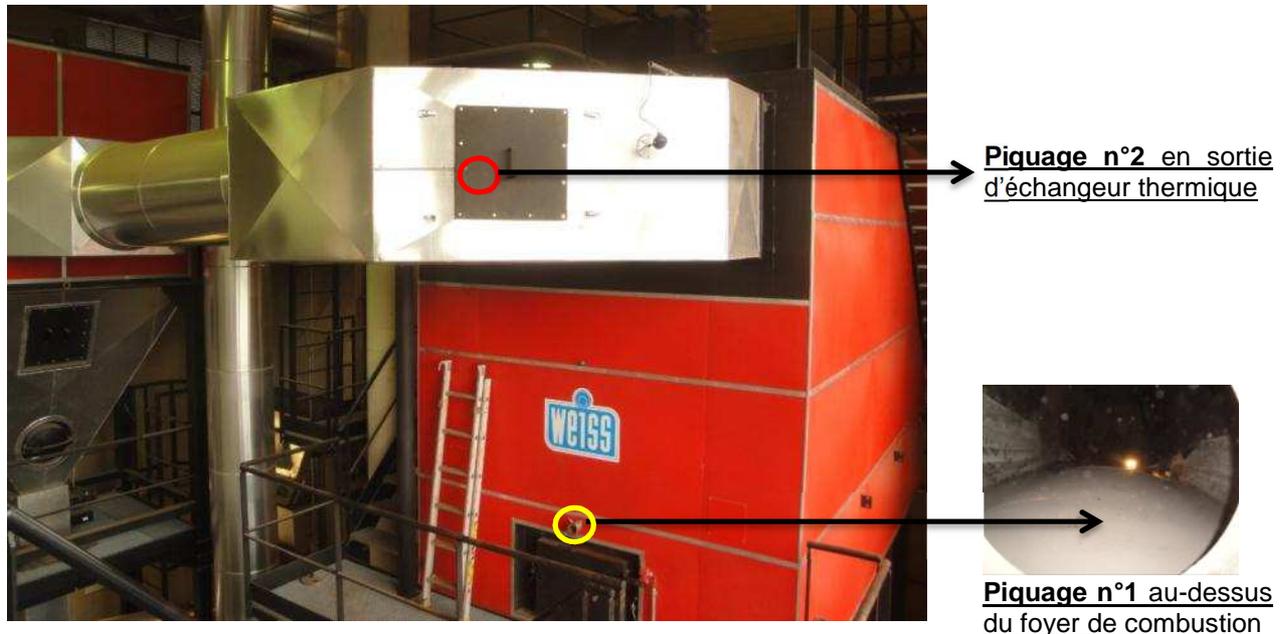
b) Supervision de la chaudière Weiss

Figure 94 - Illustration d'un foyer à contre-courant et de l'écran de contrôle de la chaudière 1

Les points de mesure pour les particules fines sont situés de part et d'autre de l'échangeur à tube de fumées.

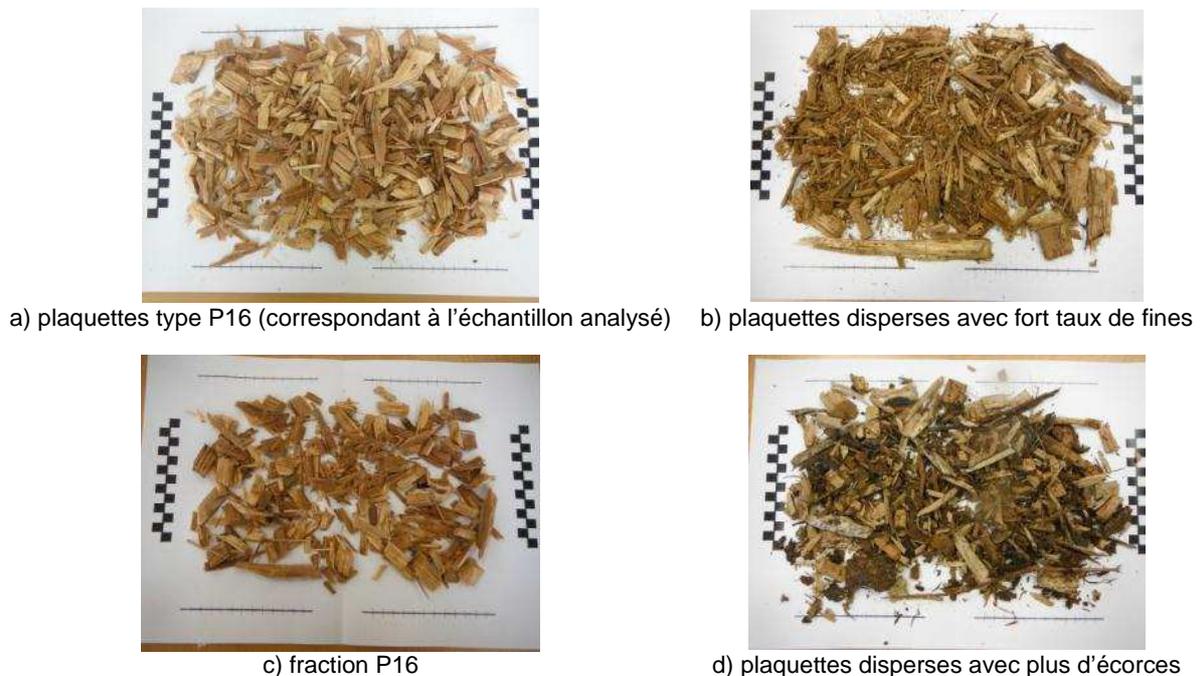
La mesure par le premier piquage donne la mesure de particules en foyer. Ce piquage donne accès à l'écoulement dans le parcours juste au-dessus de la voûte (cercle jaune piquage n°1 sur les Figures 94b et 95). Le point de prélèvement se situe à peu près au milieu sur la longueur de la voûte où l'on suppose l'écoulement hors de toute zone de recirculation.

Le second piquage donne les mesures en sortie chaudière avant toutes les étapes de filtration. Cet accès est imposé par l'emplacement de la trappe du collecteur de fumées en sortie chaudière représenté par le cercle rouge piquage n°2 sur les Figures 94b et 95.



**Figure 95 - Chaudière 1 : Identification des points de prélèvements**

La chaudière était alimentée avec de la plaquette forestière pouvant présenter une qualité variable comme l'illustre la Figure 96. Le mélange oscille entre une plaquette type P16 et un mélange beaucoup plus dispersé présentant un fort taux de fines et une proportion importante d'écorces.



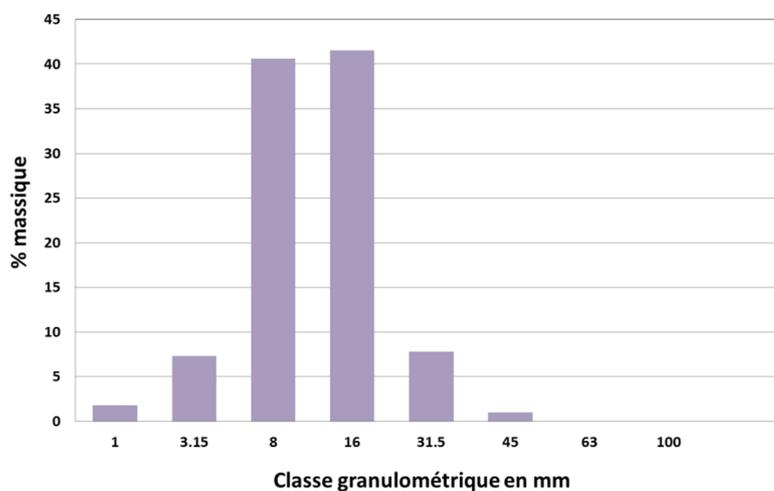
**Figure 96 - Différents prélèvements de bois brûlé dans la chaudière 1**

Les données de fonctionnement de la chaudière ont fait l'objet d'une attention particulière. Le bois correspondant à cette période de fonctionnement a été analysé (cf. Figure 96a). Le Tableau 68 présente les caractéristiques principales du combustible analysé.

**Tableau 68 - Récapitulatif des principales caractéristiques du bois**

Éléments	Résultats
Masse volumique kg/m <sup>3</sup>	408
Hydrogène %mass. sur sec	5,8
Oxygène %mass. sur sec	44,5
Azote %mass. sur sec	0,23
Carbone total %mass. sur sec	49,1
Teneur en cendres %mass. sur sec	0,3
Chlore mg/kg	< 230
Soufre mg/kg	170
PCI J/g brut	9 170
PCS J/g brut	10 950
Humidité % sur brut	45,3
T fusibilité °C	> 1489

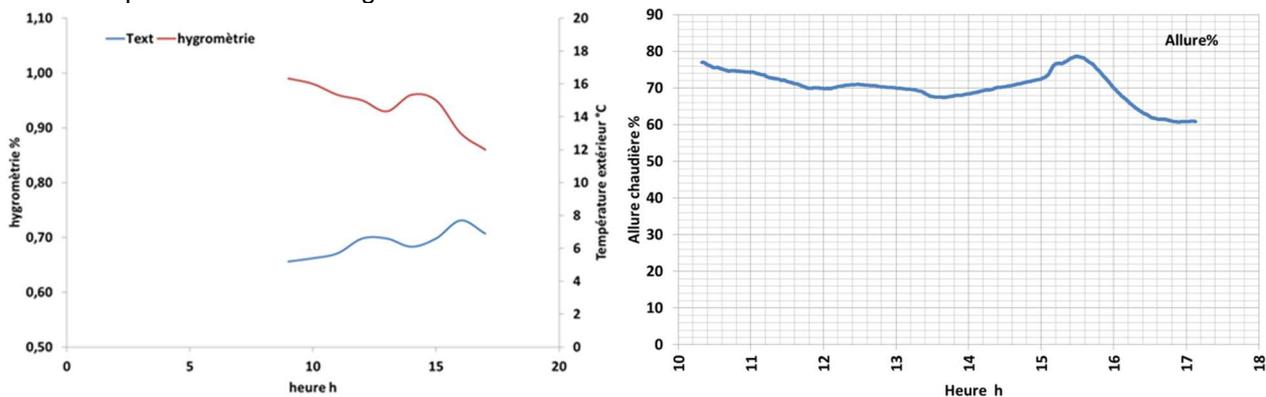
La Figure 97 présente la répartition granulométrique de l'échantillon analysé, ceci confirme bien la classe P16 des plaquettes utilisées sur ce site.



**Figure 97 - Distribution granulométrique du combustible**

Pour l'échantillon analysé, le combustible est conforme à la spécification de l'installation, granulométrie adaptée, humidité 45 %, faible taux de cendres, peu de précurseurs d'oxyde d'azote et de soufre et une température de début de fusibilité des cendres élevée.

La campagne de mesures sur la chaudière n 1 coïncidait avec la période de pleine campagne de chauffe et les mesures ont été réalisées par temps pluvieux. L'évolution de la température extérieure et l'hygrométrie locale sont présentées sur la Figure 98.



**Figure 98 - Données météorologiques locales et allure de la chaudière 1**

La température extérieure moyenne est de 6°C pendant cette journée d'essais, ce qui implique une allure de la chaudière qui module entre 61 et 80 %.

La Figure 98 présente une photographie de la supervision prise pendant la journée d'essais qui illustre les différents paramétrages de la chaudière à un instant où la charge était ponctuellement de 68 %. Pour avoir

une idée globale du fonctionnement, les valeurs des différents points de mesure données par l'instrumentation de la chaudière ont été moyennées sur la journée d'essais sur une durée de 7 h.

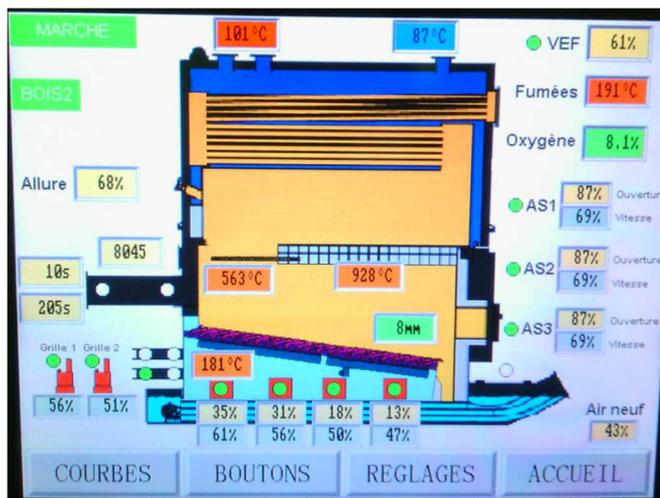


Figure 99 - Instantané de la supervision de la chaudière 1 pour une allure de 68 %

Le Tableau 69 liste ces valeurs moyennes bornées de leurs écarts types respectifs pour les grandeurs recueillies sur la supervision de la chaudière. Les grandeurs sont usuelles pour ce type d'installation, la chaudière n'était cependant pas en pleine allure, la demande ne la sollicitant qu'à hauteur de 70 % en moyenne. Le taux d'oxygène résiduel dans les fumées était de 7 % et la répartition d'air mesuré est d'environ 50 % d'air primaire, pour 50 % d'air secondaire (la répartition usuellement proposée par le constructeur est de 40 % air primaire et 60 % air secondaire). Cependant, le régime de fonctionnement en bois 2 (bois humide) semble équilibrer la répartition d'air.

Tableau 69 - Paramètres de fonctionnement de la chaudière 1

Paramètre chaudière	Valeur moyenne ± écart type
Allure de la chaudière %	70,84 ± 5,28
Température des fumées °C	180,7 ± 4,5
Température foyer °C	851 ± 28
Température préchauffage	178,2 ± 19,5
Taux d'oxygène régulation %	7,42 ± 0,43
Dépression foyer mm eau	7,7 ± 0,7
Température eau départ °C	96,9 ± 1,5
Température eau retour °C	84,4 ± 1,3
Mesure Air primaire Nm <sup>3</sup> /h*	817
Air primaire théorique Nm <sup>3</sup> /h à 70 % d'allure	2555
Mesure air secondaire Nm <sup>3</sup> /h*	846
Air secondaire théorique Nm <sup>3</sup> /h à 70 % d'allure	4088
Fumée recyclées Nm <sup>3</sup> /h	191
Consommation bois (45 % humidité) théorique en kg/h à 70 % d'allure	1510
Cadence pousoir coups/h	18.25
Cadence de grille (2 groupes hydrauliques) cycles/h	~ 14 avec 40'' d'écart entre le haut de la grille et le bas

\* Mesures données à titre indicatif pour la répartition de l'air, obtenue à l'aide de tube de Pitot moyenné placé sur l'aspiration des ventilateurs. (Les installations de chaudière en situation d'exploitation de petite puissance, ne sont, pour la plupart, pas instrumentées de débitmètre et ne se prêtent pas à ce type de mesures)

Le tableau 3 donne les valeurs d'émissions de la chaudière mesurées avec une valise de combustion Ecom J2KN industrie vérifiée sur un gaz étalon (500 ppm CO, 500 ppm SO<sub>2</sub> et 500 ppm NO). À titre comparatif, les valeurs limites d'émissions en vigueur actuellement pour ce type d'installation sont également indiquées. En moyenne, la chaudière respecte les normes d'émissions en vigueur. Seuls quelques pics ponctuels du CO lors de changement d'allure amènent cette grandeur à fluctuer, ce qui est usuel sur les chaudières à grille de moyenne puissance qui modulent. Le tableau 3 présente également la valeur moyenne des mesures de particules foyer réalisées lors de ces relevés de fonctionnement de l'installation.

**Tableau 70 - Caractéristiques des rejets mesurés**

Caractéristiques	Valeur moyenne ± écart type	VLE installation neuve
NOx mg/Nm <sup>3</sup> à 6 %vol. d'O <sub>2</sub>	295,37 ± 13,18	525
O <sub>2</sub> sur sec %vol.	9,07 ± 1,02	~
CO mg/Nm <sup>3</sup> à 6 %vol d'O <sub>2</sub>	114 ± 208	250
SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup> à 6 %vol. d'O <sub>2</sub>	Non détecté	225
Particules Foyer part/Ncm <sup>3</sup>	8,6 x 10 <sup>6</sup> ± 4,4 x 10 <sup>6</sup>	~
Particules Foyer mg/Ncm <sup>3</sup>	26,9 ± 8,4	~

**A.4.2.2. Résultats obtenus sur la chaudière 1**

Les mesures ont été réalisées sur cinq jours. Le Tableau 71 présente les 12 mesures réalisées sur cette durée. Le temps de prélèvement est lié à l'encrassement de l'ELPI.

**Tableau 71 - Prélèvements réalisés sur la chaudière 1**

Prélèvements	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6
Jour	1	2	3	3	3	3
Heure début	15h00	10h30	9h40	10h20	14h40	17h00
Heure fin	17h00	11h45	11h40	13h00	16h20	18h00
Sortie échangeur	X	X	X	X	X	X
Foyer	X					

Prélèvements	Point 7	Point 8	Point 9	Point 10	Point 11	Point 12
Jour	4	4	4	4	5	5
Heure début	10h06	11h30	15h	16h50	9h30	11h30
Heure fin	10h47	12h30	16h10	18h15	10h30	13h00
Sortie échangeur					X	X
Foyer	X	X	X	X	X	X

Compte tenu de certaines difficultés techniques rencontrées avec le FPS, il n'a pas été possible de faire des mesures en simultané sur tous les prélèvements. Une croix est cochée dans le tableau précédant pour préciser les mesures faites.

Le Tableau 72 présente la synthèse des différentes mesures de particules obtenues sur la semaine de campagne réalisée pour la chaudière 1.

**Tableau 72 - Mesures de particules sur la chaudière 1**

Point n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Jour	1	2	3	3	3	3	4	4	4	4	5	5		
Heure de début	15h00	10h30	9h40	10h20	14h40	17h00	10h06	11h30	15h	16h50	9h30	11h30		
Heure de fin	17h00	11h40	11h40	13h00	16h20	18h00	10h47	12h30	16h10	18h15	10h30	13h00		
Sortie échangeur	Granulométrie centrée sur (nm)	120	200	120	200	200	200	/	/	/	/	200	120	
	masse en mg/Nm <sup>3</sup>	TEOM	/	/	54	13	79	/	/	/	/	/	88	
		ELPI	119	102	86	87	191	84	/	/	/	/	317,17	158
		PPS	26	33	32	6	37	64	/	/	/	/	87,02	45
Nombre en p/Ncm <sup>3</sup>	ELPI	4 x 10 <sup>07</sup>	3 x 10 <sup>07</sup>	3 x 10 <sup>07</sup>	6 x 10 <sup>06</sup>	1 x 10 <sup>07</sup>	2 x 10 <sup>07</sup>	/	/	/	/	2 x 10 <sup>07</sup>	4 x 10 <sup>07</sup>	
	PPS	1 x 10 <sup>07</sup>	7 x 10 <sup>06</sup>	1 x 10 <sup>07</sup>	1 x 10 <sup>06</sup>	7 x 10 <sup>06</sup>	1 x 10 <sup>07</sup>	/	/	/	/	2 x 10 <sup>07</sup>	3 x 10 <sup>07</sup>	
Foyer	Granulométrie centrée sur (nm)	120	/	/	/	/	/	120	120	200	140	120	120	
	masse en mg/Nm <sup>3</sup>	TEOM	16	/	/	/	/	/	37	33	17	17	34	/
		ELPI	77	/	/	/	/	/	167	276	120	118	215	102
		PPS	19	/	/	/	/	/	37	32	29	17	30	25
	nombre en p/Ncm <sup>3</sup>	ELPI	2 x 10 <sup>07</sup>	/	/	/	/	/	4 x 10 <sup>07</sup>	2 x 10 <sup>07</sup>	1 x 10 <sup>07</sup>	2 x 10 <sup>07</sup>	2 x 10 <sup>07</sup>	3 x 10 <sup>07</sup>
PPS		1 x 10 <sup>07</sup>	/	/	/	/	/	2 x 10 <sup>07</sup>	7 x 10 <sup>06</sup>	7 x 10 <sup>06</sup>	7 x 10 <sup>06</sup>	2 x 10 <sup>07</sup>	1 x 10 <sup>07</sup>	

Les distributions granulométriques ont été obtenues avec l'ELPI. La Figure 100 présente les distributions granulométriques faites au niveau du foyer de combustion et la Figure 101 celles réalisées en sortie d'échangeur thermique avant système de traitement.

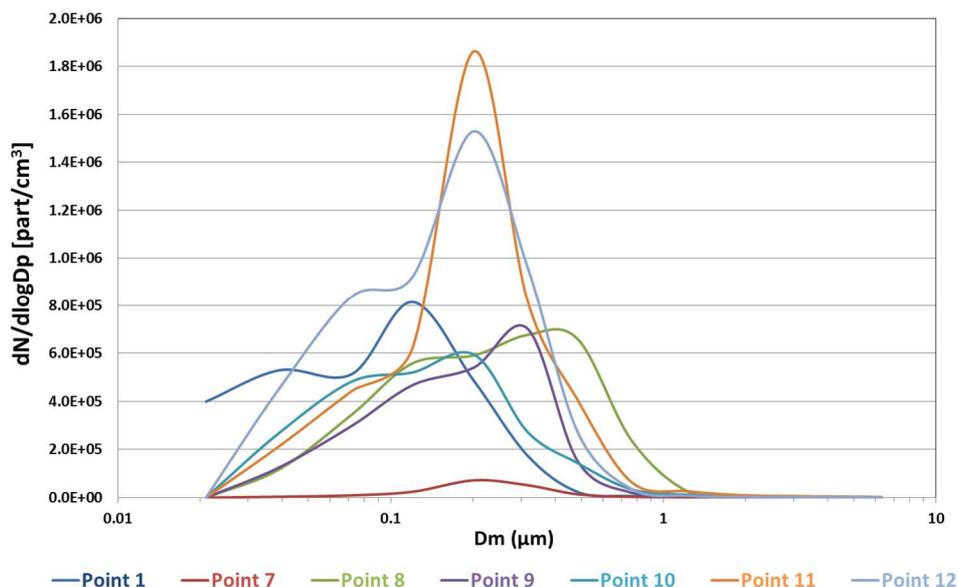


Figure 100 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière 1

Les distributions granulométriques obtenues au-dessus du foyer de combustion sont très variables. Elles sont assez étalées et laissent supposer un caractère bimodal. Le pic dominant est centré sur un diamètre variant de 100 à 500 nm.

Cette variabilité pourrait s'expliquer par la forte disparité du bois selon les livraisons observé sur la Figure 96. De plus, la chaudière module et les variations d'allures pourraient également provoquer ces différences.

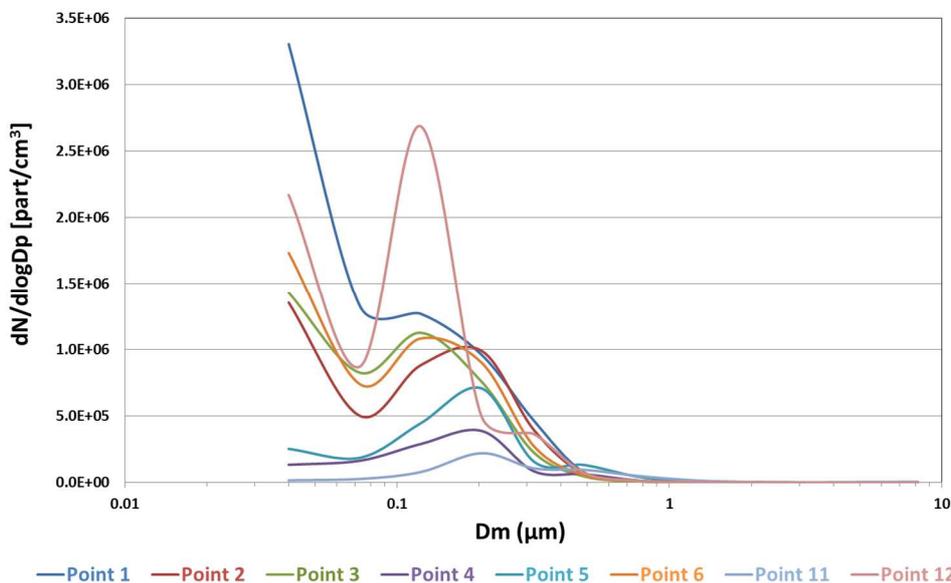
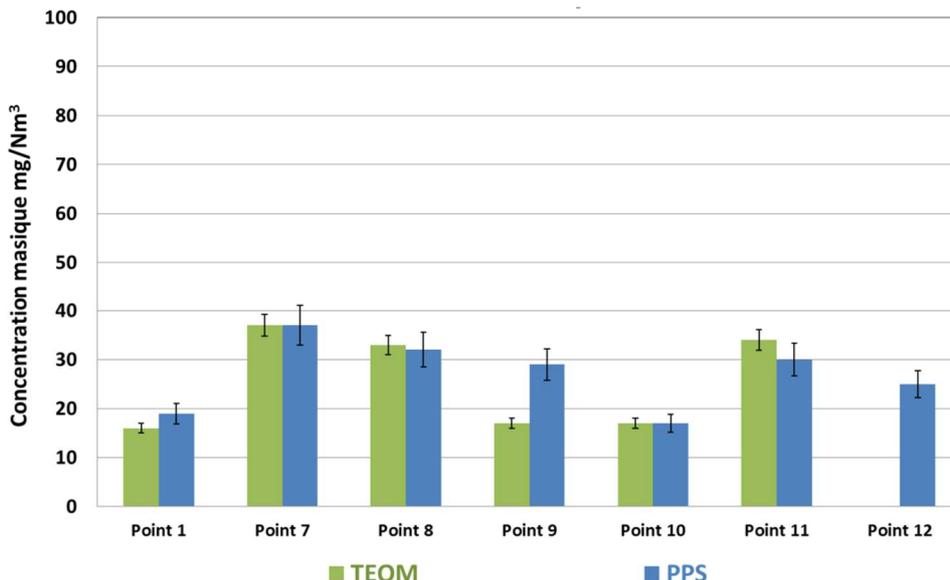


Figure 101 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1

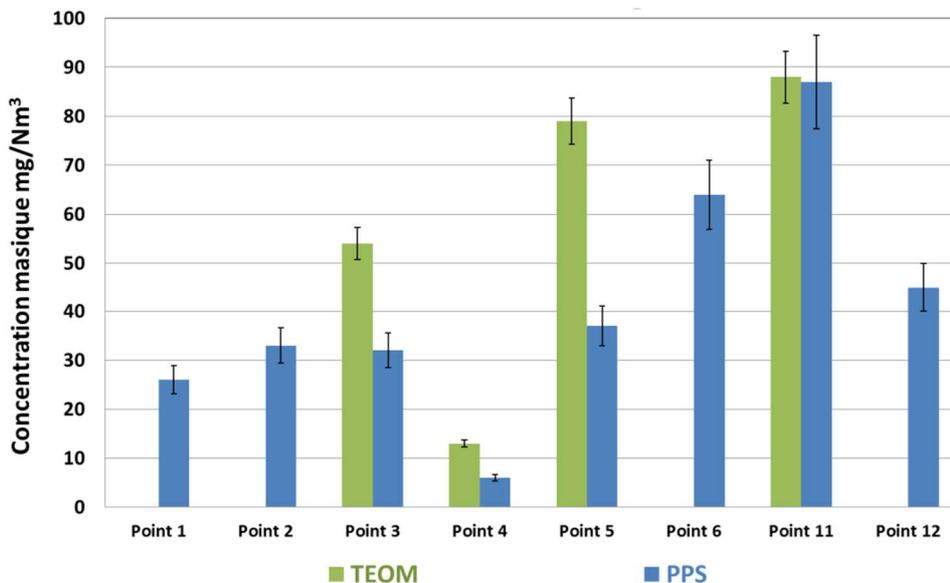
Pour les distributions granulométriques obtenues en sortie d'échangeur thermique, elles ressemblent à des bimodales avec un mode entre 100 et 200 nm et un mode ultrafin qu'on ne peut définir puisque l'ELPI ne permet pas de descendre assez bas. Le phénomène de variabilité est également visible sur ces granulométries.

Les Figures 102 et 103 sont les représentations en histogrammes des concentrations massiques, respectivement pour les mesures au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur. Tous les prélèvements n'ont pas des mesures avec le TEOM puisqu'un seul TEOM était présent sur site. Ce dernier a donc été placé périodiquement sur des mesures foyer et après échangeur.



**Figure 102 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM<sub>2,5</sub> obtenues au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière 1**

On peut constater que les concentrations du TEOM et du PPS sont très proches (cf. Figure 102). Leurs concentrations moyennes pour l'ensemble des prélèvements sont respectivement de 25 et 27 mg/Nm<sup>3</sup>.



**Figure 103 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM<sub>2,5</sub> obtenues en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1**

Sur les différents prélèvements, les concentrations moyennes PM<sub>2,5</sub> obtenues avec le TEOM et le PPS sont respectivement de 54 mg/Nm<sup>3</sup> et 42 mg/Nm<sup>3</sup> (cf. Figure 103).

Les concentrations numériques des particules ont été représentées sous forme d'histogramme pour 3 classes de tailles de particules, à savoir PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0,1</sub>.

Les concentrations numériques mesurées au niveau du foyer de combustion sont présentées sur la Figure 104, et sur la Figure 105 ce sont les concentrations numériques mesurées en sortie d'échangeur thermique. Pour les deux points de prélèvements, elles sont de l'ordre de grandeur de 10<sup>7</sup> p/Ncm<sup>3</sup>.

Les PM<sub>1</sub> représentent la totalité des PM<sub>2,5</sub>. Quant aux PM<sub>0,1</sub>, elles représentent de 1/3 à 2/3 des PM<sub>2,5</sub> selon les prélèvements.

Comme présenté dans le Tableau 72, sur les trois prélèvements où des mesures simultanées ont pu être faites, le rapport entre PM<sub>0,1</sub> et PM<sub>2,5</sub> est du même ordre de grandeur, indépendamment du lieu du prélèvement (foyer ou sortie échangeur).

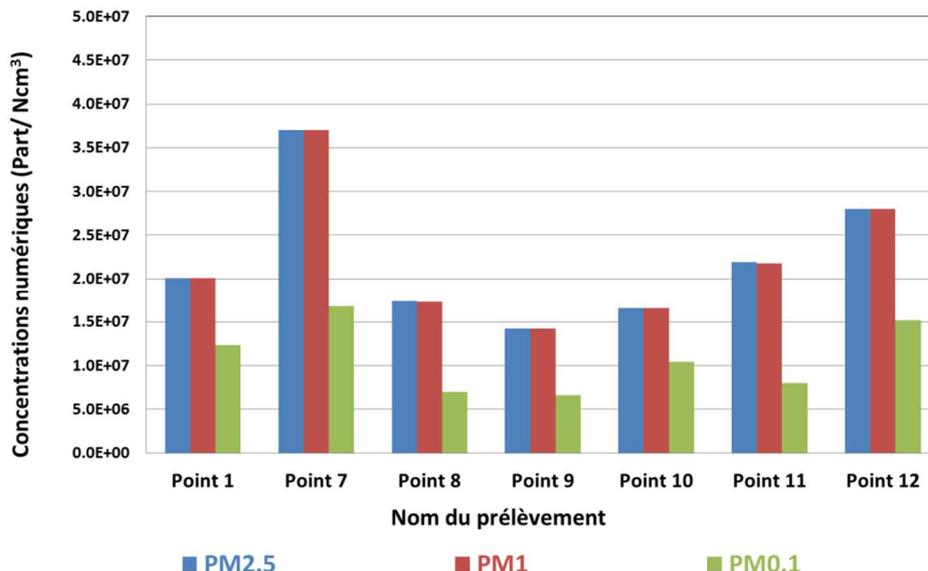


Figure 104 - Répartition du nombre de PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0.1</sub> obtenues au foyer de combustion pour la chaudière 1

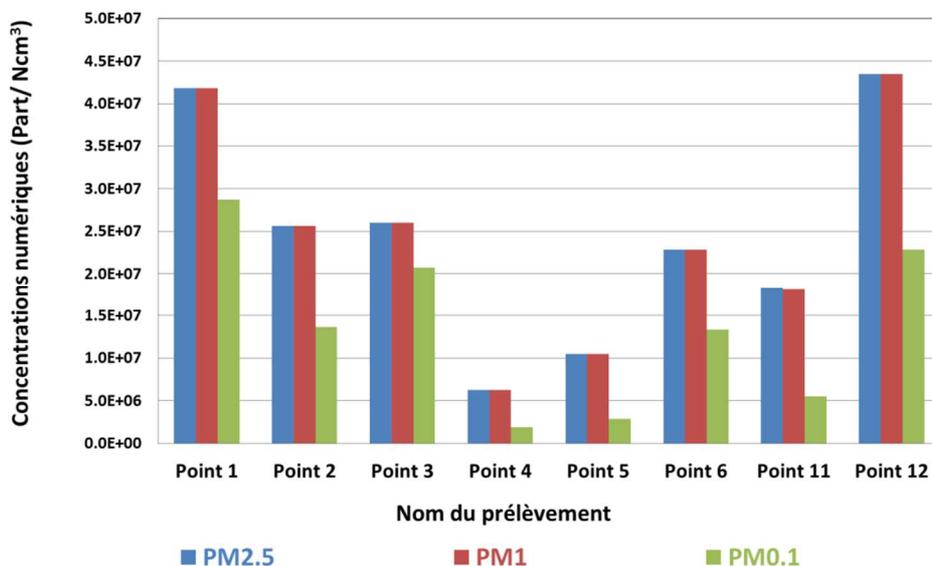


Figure 105 - Répartition du nombre de PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0.1</sub> obtenues en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière 1

Tableau 73 - Rapports PM<sub>0,1</sub>/PM<sub>2,5</sub> déterminés pour la chaudière 1

		Point 1	Point 11	Point 12
Sortie échangeur	PM <sub>0,1</sub> /PM <sub>2,5</sub>	0,69	0,30	0,52
Foyer	PM <sub>0,1</sub> /PM <sub>2,5</sub>	0,61	0,36	0,54

### A.4.3. Campagne de mesure sur la chaudière n°2

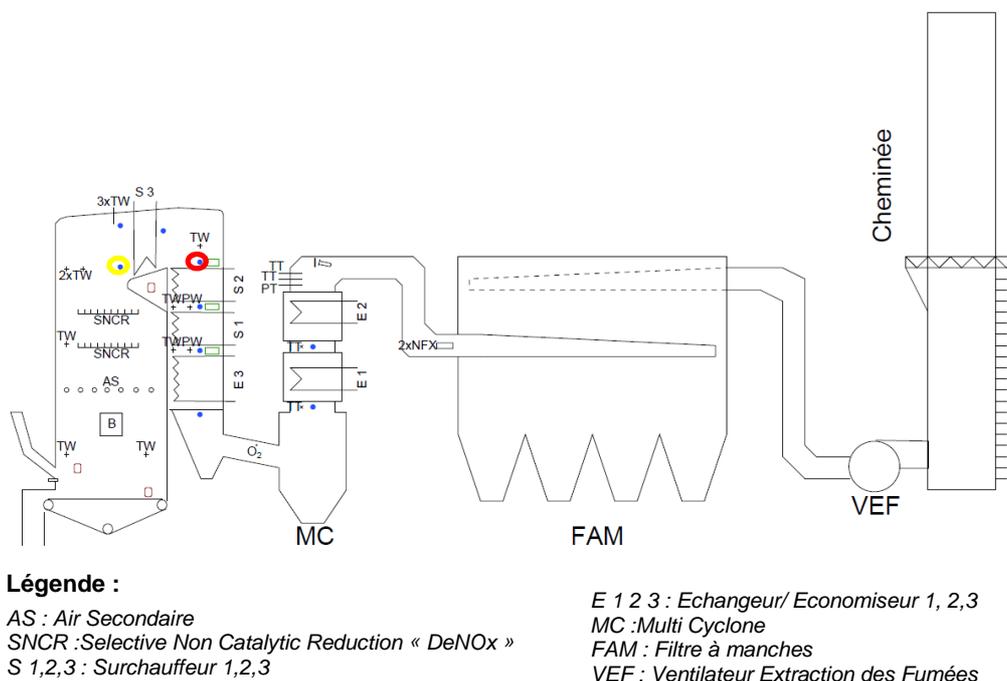
#### A.4.3.1. Présentation de l'installation

Pour le chauffage urbain, la centrale de cogénération biomasse (d'une puissance maximale de 20 MW) alimente le réseau de chaleur avec un équivalent de 3000 logements et produit 7,5 MW électrique. Leroux et Lotz Technologies a réalisé la totalité de l'îlot chaudière : du système d'alimentation biomasse et de combustion au traitement des fumées grâce à un système de filtre à manches.

Pour ce qui est des caractéristiques de la chaudière, elle peut fonctionner avec une très grande variété de biomasse, d'une humidité de 30 à 55 %. Le foyer est de type spreader-stoker (combustible projeté par voie pneumatique sur une grille).

Pour ce qui est du parcours fumées, le principe est résumé sur la Figure 106. La chaudière se décompose en trois parcours. Le premier parcours est dans la verticalité de la grille, il comprend la partie primaire de

combustion avec la grille, vient ensuite la combustion avec l'air secondaire puis l'injection de réactif pour la DéNOx SNCR, les fumées échangeant avec les évaporateurs qui tapissent les parois de ce premier parcours.



**Figure 106 - Schéma du parcours des fumées de la chaudière n°2**

Dans le retournement entre le premier et le second parcours, se trouve le surchauffeur pendulaire haute température, noté S3 sur la Figure 106. Le deuxième parcours vertical descendant comprend dans l'ordre les surchauffeurs de vapeur S2 et S1, puis l'échangeur économiseur E3.

La mesure de l'oxygène de régulation de la combustion se fait dans le retournement entre le deuxième parcours et le dernier parcours mentionné par O<sub>2</sub> sur la Figure 106. Le dernier parcours, ou tour Economiseur, comprend une première étape de filtration multi cyclonique MC puis deux échangeurs économiseurs E1 et E2.

Les fumées entament ensuite leur épuration à travers le filtre à manche FAM sur Figure 106 avant d'être rejetées à l'atmosphère par la cheminée.

Les mesures de particules ont été réalisées en deux localisations imposées par les positions des accès disponibles et utilisables :

- piquage numéro 1 dans le premier parcours juste en amont du surchauffeur S3 (voir cercle jaune sur la Figure 106) au-dessus de la voûte de déflexion D ;
- piquage numéro 2 dans le second parcours en aval du surchauffeur S3 (voir cercle jaune sur la Figure 106).

Les points de prélèvement sont également présentés sur la Figure 107 (page 138), afin d'avoir un repère dans les trois dimensions.

La chaudière 2 était alimentée avec de la plaquette forestière dont l'approvisionnement fait l'objet d'une surveillance importante. Il s'agit de plaquettes forestières de granulométrie non standard. La Figure 108, page 138 représentant la granulométrie des différents prélèvements montre que celle-ci est conservée.

Une forte proportion de fine est notable avec environ 15 % de la masse inférieure à 3,15 mm. Cependant, l'allure est constante comme en témoignent les deux images de la Figure 109, prises à 3 jours d'intervalle.

Les analyses listées dans le Tableau 74, page 139, révèlent les principales caractéristiques du bois utilisé sur la chaudière 2. Les grandeurs analysées montrent bien que la qualité du bois est constante avec une humidité d'environ 45 %, un taux de cendre d'environ 2 % et un taux d'azote un peu supérieur à la normale (usuellement moitié moins sur de la plaquette forestière).

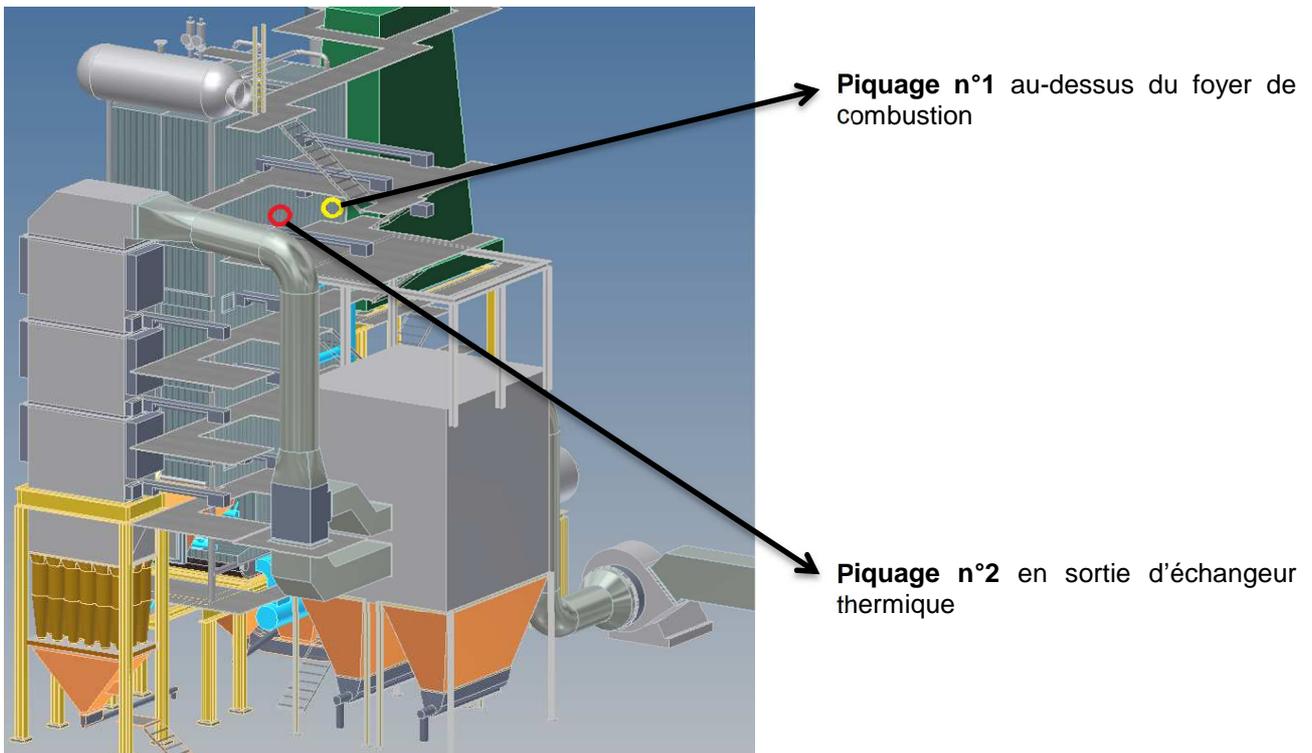


Figure 107 - Identification des points de prélèvements sur la chaudière n°2

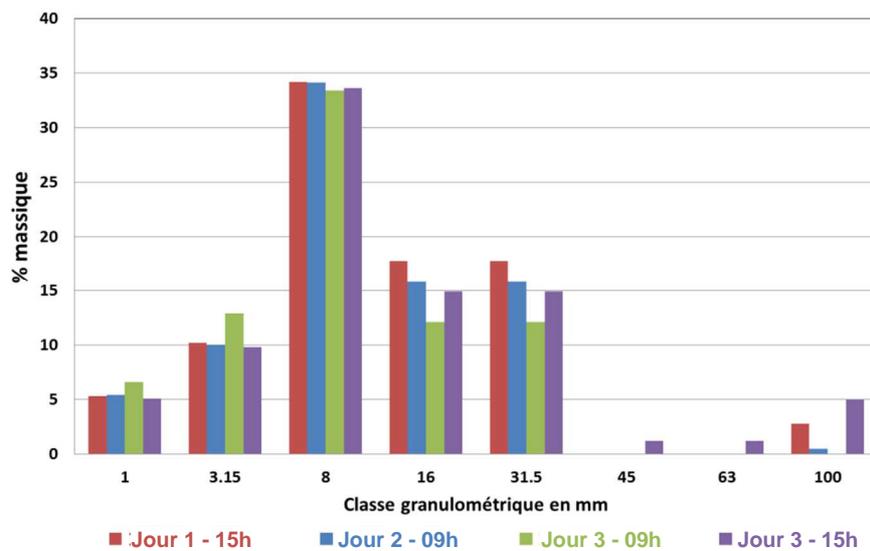


Figure 108 - Distributions granulométriques du combustible utilisé durant les essais sur la chaudière n°2

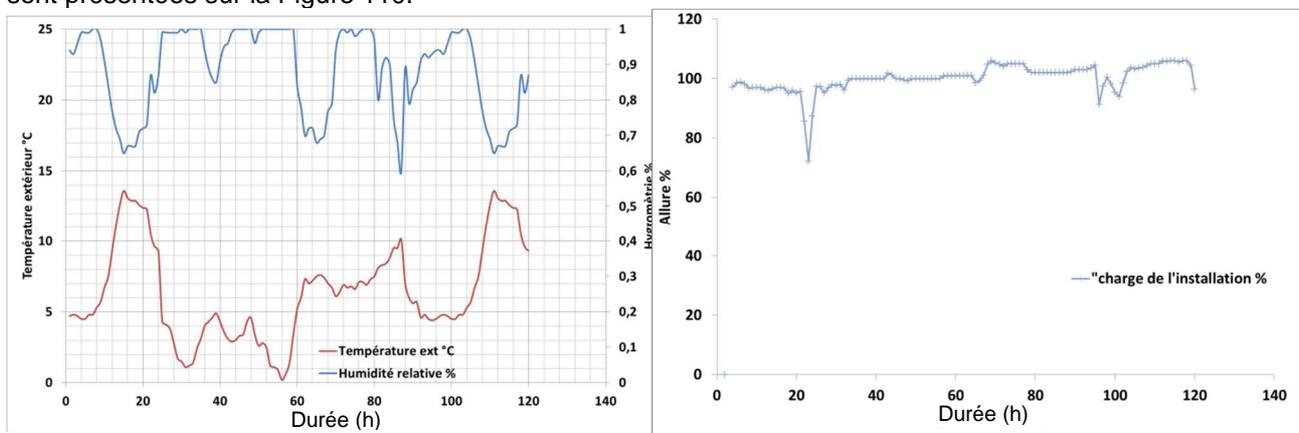


Figure 109 - Plaquettes forestières prélevés le premier et les troisièmes jours de la campagne de mesure sur la chaudière n°2

**Tableau 74 - Récapitulatif des principales caractéristiques du bois de la chaudière n°2**

Éléments	Prélèvement 3 Jour 1 - 15h	Prélèvement 4 Jour 2 - 9h	Prélèvement 5 Jour 3 - 9h	Prélèvement 6 Jour 3 - 15h
Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>	388	354	340	360
Hydrogène % sur sec	5,8	5,8	5,83	5,72
Oxygène % sur sec	48,3	48,9	48,2	52,7
Azote % sur sec	0,33	0,36	0,39	0,4
Carbone total % sur sec	42,7	43,8	43,8	39,8
Teneur en cendres % sur sec	2,8	1,1	1,7	1,3
Chlore mg/kg	< 220	< 220	< 240	< 230
Soufre mg/kg	130	140	140	120
PCI kJ/kg brut	9020	8650	8980	8090
PCS kJ/kg sur brut	10780	10440	10750	9900
Humidité % sur brut	43,4	46,7	43,8	48,5
Fusibilité °C	> 1277	> 1252	> 1239	> 1203

Lors de cette campagne de mesures, la chaudière était en pleine campagne de chauffe, les mesures ont été réalisées par temps pluvieux et ensoleillé. L'évolution de la température extérieure et l'hygrométrie locale sont présentées sur la Figure 110.



**Figure 110 - Données météorologiques locales et allure de la chaudière n°2**

La température extérieure moyenne est de 6,5°C pendant les journées d'essais. L'installation étant prioritaire, elle est restée à pleine puissance.

Le Tableau 75 présente les valeurs de fonctionnement de l'installation de cogénération. La chaudière a adopté un fonctionnement continu et stable (les écarts types sont faibles) pendant la semaine d'essais. Le taux d'oxygène résiduel était de 4 % et la répartition d'air mesuré est d'environ 43 % d'air primaire pour 57 % d'air secondaire.

**Tableau 75 - Paramètres de fonctionnement de la chaudière LLT sur la période d'essais**

Paramètre chaudière	Valeur moyenne ± écart type
Allure de la chaudière %	100 ± 4,5
Puissance thermique MW	15.69 ± 0,81
Puissance électrique MW	5.26 ± 0,58
Débit vapeur t/h	30.46 ± 0,86
Pression vapeur bar	65.1 ± 0,54
Température vapeur	479 ± 2
Température premier parcours, °C	664 ± 9
Température second parcours, °C	518 ± 12
Température ECO, °C	420 ± 12
Température multi cyclone, °C	377 ± 9
Taux d'oxygène régulation %	4.06 ± 0,25
Dépression foyer mm eau	3 ± 0,03
Mesure Air primaire Nm <sup>3</sup> /h*	12736
Air primaire théorique Nm <sup>3</sup> /h **	14694
Mesure air secondaire Nm <sup>3</sup> /h*	16244
Air secondaire théorique Nm <sup>3</sup> /h **	18701
Consommation bois (45 % d'humidité), t/h	13.2 ± 0,64

\* Instrumentation de l'installation

\*\* Calculé sur la base du débit bois de sa composition, humidité et de la teneur en oxygène de régulation

Le Tableau 76 donne les valeurs d'émissions de la chaudière mesurées en cheminée par les équipements de la centrale. À titre comparatif, les valeurs limites d'émissions en vigueur actuellement pour une installation neuve soumises à autorisation ( $P > 20\text{MW}_{th}$ ) sont indiquées. La chaudière respecte les normes d'émissions en vigueur concernant les grandeurs observées.

**Tableau 76 - Caractéristiques des rejets de la chaudière LLT sur la période d'essais**

Caractéristiques	Valeur moyenne ± écart type	VLE installation neuves
Température des fumées °C	129 ± 2,1	~
NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % d'O <sub>2</sub> *	280 ± 21	400
O <sub>2</sub> sur sec %*	4,98 ± 0,39	~
CO mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % d'O <sub>2</sub> *	99 ± 28	200
SO <sub>2</sub> mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % d'O <sub>2</sub> *	16,2 ± 19	200
Poussières mg/Nm <sup>3</sup> à 6 % d'O <sub>2</sub> *	14,7 ± 15,7	30

\* Données baies d'analyse de l'installation à l'émission en cheminée

Sur la semaine de campagne, 11 prélèvements de particules ont été effectués en simultanément pour les deux points de prélèvements, à savoir au-dessus du foyer de combustion et après le premier surchauffeur.

**A.4.3.2. Résultats obtenus sur la chaudière n°2**

Le Tableau 77 présente les jours et heures de ces prélèvements avec le nom associé qui sera repris dans la suite des résultats.

**Tableau 77 - Prélèvements réalisés sur la chaudière n°2**

Prélèvement	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6
Jour	1	2	2	2	3	3
Heure début	16h00	10h10	15h30	17h30	10h00	15h40
Heure fin	17h15	11h10	16h30	18h	11h10	16h40

Prélèvement	Point 7	Point 8	Point 9	Point 10	Point 11
Jour	4	4	4	5	5
Heure début	09h50	11h15	16h10	9h15	11h00
Heure fin	10h50	12h15	17h00	10h15	12h00

Le Tableau 78 présente la synthèse des différentes mesures de particules obtenues sur la semaine de campagne réalisée pour la chaudière 2.

**Tableau 78 - Mesures de particules sur la chaudière n°2**

Point n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Jour	1	2	2	2	3	3	4	4	4	5	5	
Heure de début	16h00	10h10	15h30	17h30	10h00	15h40	09h50	11h15	16h10	9h15	11h00	
Heure de fin	17h15	11h10	16h30	18h	11h10	16h40	10h50	12h15	17h00	10h15	12h00	
Après surchauffeur 1	Granulométrie centrée sur (nm)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
	masse en mg/Nm <sup>3</sup>	TEOM	/	/	22	/	/	24	/	19	/	39
		ELPI	10	36	55	47	62	47	47	40	80	85
		PPS	46	27	29	30	40	28	29	27	5	40
Nombre en p/Ncm <sup>3</sup>	ELPI	2,5 x 10 <sup>07</sup>	1,7 x 10 <sup>07</sup>	2,3 x 10 <sup>07</sup>	2,2 x 10 <sup>07</sup>	2,8 x 10 <sup>07</sup>	1,9 x 10 <sup>07</sup>	2,44 x 10 <sup>07</sup>	1,84 x 10 <sup>07</sup>	3,44 x 10 <sup>07</sup>	3,26 x 10 <sup>07</sup>	
	PPS	2,7 x 10 <sup>07</sup>	1,6 x 10 <sup>07</sup>	1,8 x 10 <sup>07</sup>	1,7 x 10 <sup>07</sup>	2,3 x 10 <sup>07</sup>	1,8 x 10 <sup>07</sup>	1,68 x 10 <sup>07</sup>	1,53 x 10 <sup>07</sup>	6,52 x 10 <sup>07</sup>	1,97 x 10 <sup>07</sup>	
Foyer	Granulométrie centrée sur (nm)	40	30	40	20	40	20	40	40	40	40	
	masse en mg/Nm <sup>3</sup>	TEOM	6	1	/	1	2	/	1	/	2	
		ELPI	112	65	19	18	28	47	20	18	35	
		PPS	7	3	1	0	2	0,2	1	1	1	
nombre en p/Ncm <sup>3</sup>	ELPI	1,2 x 10 <sup>08</sup>	1,08x10 <sup>08</sup>	2,54x10 <sup>07</sup>	2,24x10 <sup>07</sup>	3,34x10 <sup>07</sup>	5,03x10 <sup>07</sup>	2,6 x 10 <sup>07</sup>	2,2 x 10 <sup>07</sup>	2,4 x 10 <sup>07</sup>		
	PPS	2,5 x 10 <sup>07</sup>	2,71x10 <sup>07</sup>	6,01x10 <sup>06</sup>	3,38x10 <sup>06</sup>	6,13x10 <sup>06</sup>	4,41x10 <sup>06</sup>	6,6 x 10 <sup>06</sup>	5,4 x 10 <sup>06</sup>	2,6 x 10 <sup>06</sup>		

Les distributions granulométriques ont été obtenues avec l'ELPI. La Figure 111 présente les distributions granulométriques faites au niveau du foyer de combustion et la Figure 112 celles après le premier surchauffeur.

Sur la Figure 111, les granulométries obtenues sont caractéristiques d'aérosols ultrafins avec un mode majoritaire centré sur 40 nm. Les différentes granulométries obtenues sont très répétables contrairement à la chaudière n°1. Le bois qui était d'une qualité similaire sur la semaine de campagne et la chaudière très stable également peuvent expliquer cela.

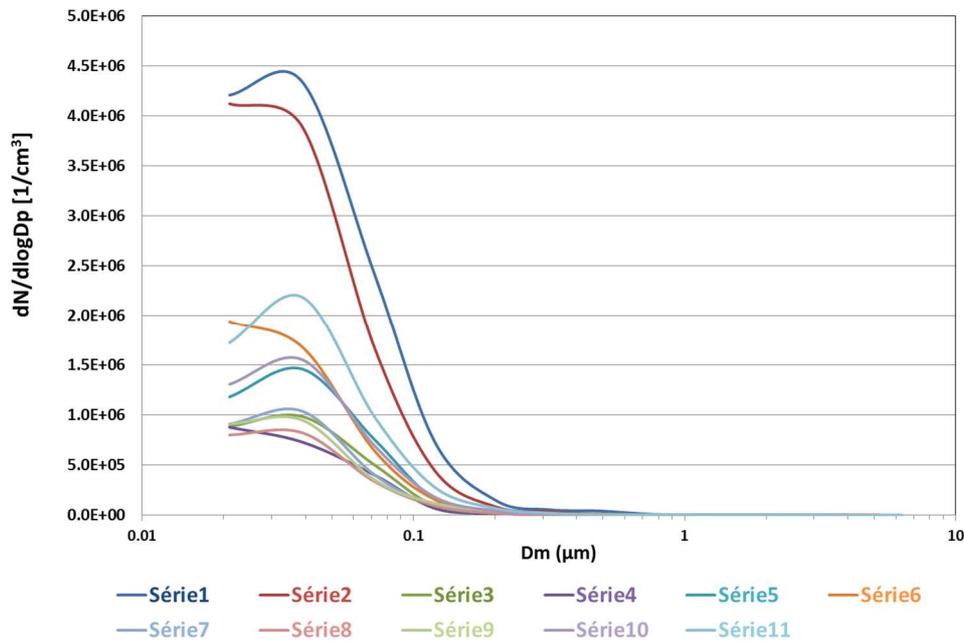


Figure 111 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière n°2

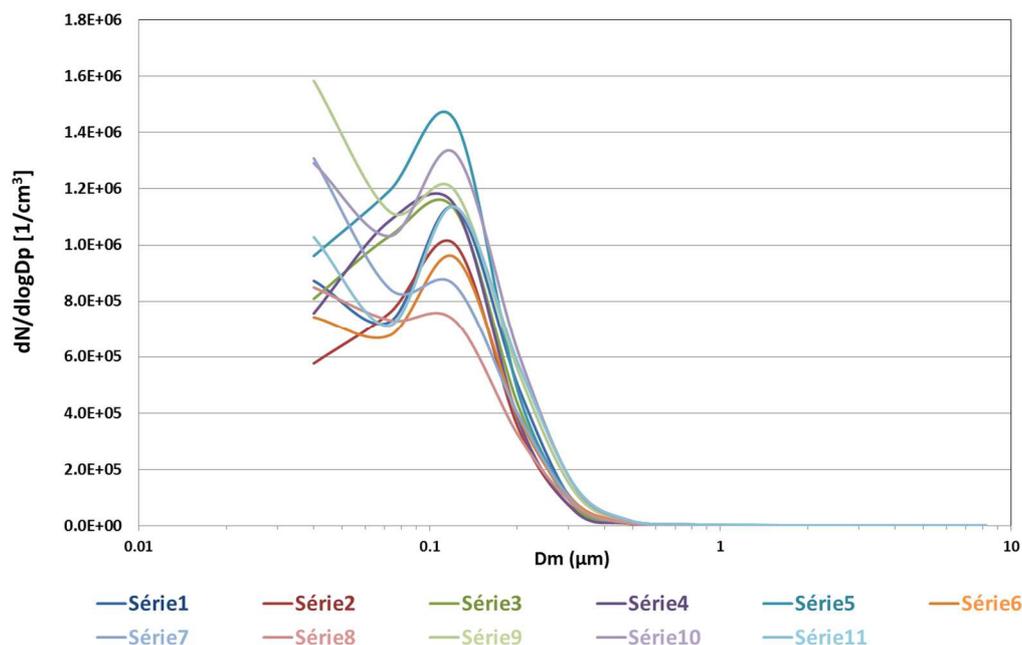


Figure 112 - Distribution granulométrique obtenue avec l'ELPI après le premier surchauffeur pour la chaudière 2

La Figure 112 présente les distributions granulométriques obtenues après le premier surchauffeur. Ces granulométries ressemblent à des bimodales avec un mode centré sur 120 nm et un mode ultrafin (inférieur à 40 nm). De nouveau, les granulométries obtenues sont répétables entre les différents prélèvements.

Après le premier surchauffeur, on obtient un mode avec des particules plus grosses qu'au foyer (120 nm contre 40 au foyer) qui doit correspondre à la coagulation de petites particules entre elles. Le seconde mode ultrafin (inférieur à 40 nm) est sûrement caractéristique des particules du foyer qui ont continué leur combustion jusqu'au second point de prélèvement.

Les Figures 113 et 114 sont les représentations en histogrammes des concentrations massiques, respectivement pour les mesures au-dessus du foyer et après le premier surchauffeur.

Tous les prélèvements n'ont pas des mesures avec le TEOM puisqu'un seul TEOM était présent sur site. Ce dernier a donc été placé périodiquement sur des mesures foyer et après surchauffeur.

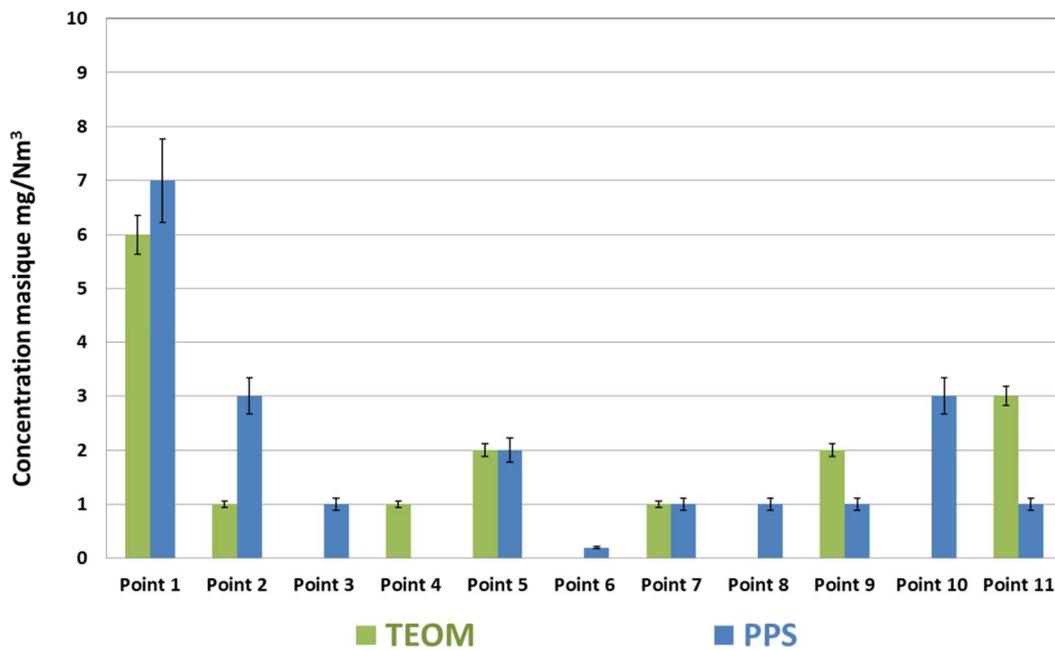


Figure 113 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM<sub>2.5</sub> obtenues au-dessus du foyer de combustion pour la chaudière n°2

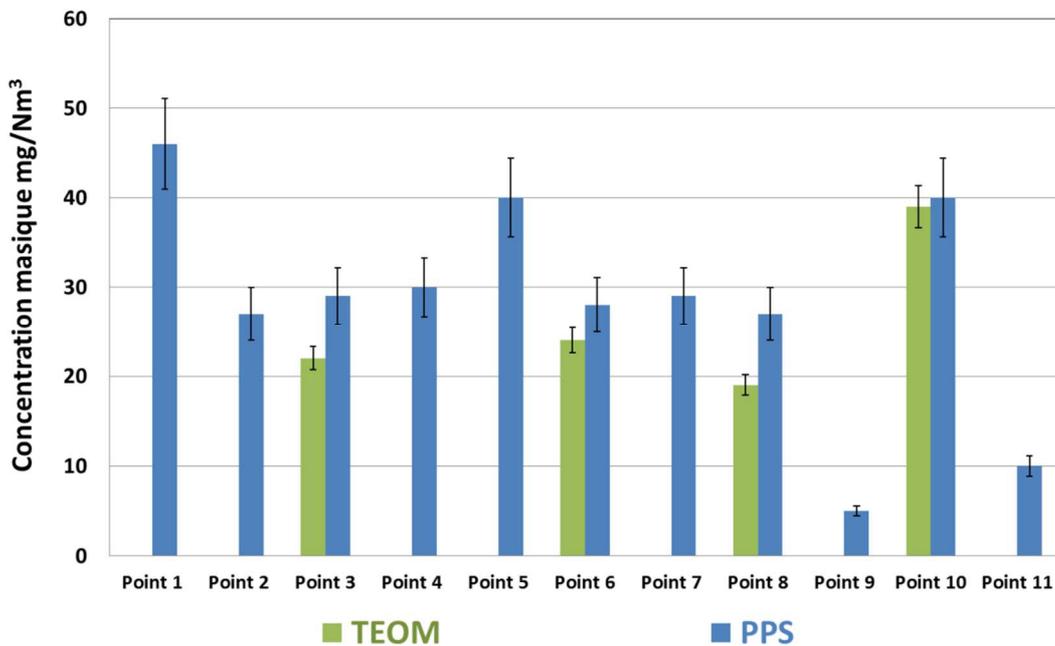


Figure 114 - Représentation en histogramme des concentrations massiques PM<sub>2.5</sub> obtenues après le premier surchauffeur pour la chaudière n°2

Comme l'illustre la Figure 113, les résultats de concentrations massiques obtenus au-dessus du **foyer de combustion** sont assez faibles. Hormis le premier prélèvement, toutes les autres mesures faites avec les TEOM ou le PPS sont inférieures à **3 mg/Nm<sup>3</sup>**. Les moyennes de l'ensemble des prélèvements sont de 2 mg/Nm<sup>3</sup> pour le TEOM (moyenne de 7 valeurs) et de 1,8 mg/Nm<sup>3</sup> pour le PPS (moyenne de 11 valeurs).

En ce qui concerne le premier prélèvement (point 1) qui présente des valeurs plus importantes que les autres, ce ne sont pas les conditions de chaudière qui peuvent expliquer ce phénomène puisqu'elles ont été stables toute la semaine. Il n'y a pas d'analyse de bois pour ce prélèvement. En effet, il n'était pas possible d'analyser le bois de tous les prélèvements. L'analyse de bois a été privilégiée pour les points de mesure pour lesquels les prélèvements pour analyse physico chimique ont été effectués.

La Figure 114 présente les concentrations massiques obtenues après le surchauffeur. Il faut noter l'échelle de l'axe des ordonnées est différente de la Figure 113. Les concentrations sont nettement supérieures (10 fois) aux mesurées réalisées au foyer. En effet, l'aérosol mesuré après le surchauffeur est plus grossier (granulométrie plus importante), ce qui implique des phénomènes de coagulation et condensation et donc une masse plus importante.

La moyenne des **concentrations massiques mesurées après le premier surchauffeur est de 28 mg/Nm<sup>3</sup>** avec le PPS (moyenne sur 11 prélèvements) et de 26 mg/Nm<sup>3</sup> avec le TEOM (mais il ne s'agit d'une moyenne sur seulement 4 prélèvements).

Les concentrations numériques des particules ont été représentées sous forme d'histogramme pour 3 classes de tailles de particules, à savoir PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0,1</sub>. Sur la Figure 115, les concentrations numériques faites au niveau du foyer de combustion sont présentées et sur la Figure 116, il s'agit des concentrations numériques mesurées après le premier surchauffeur.

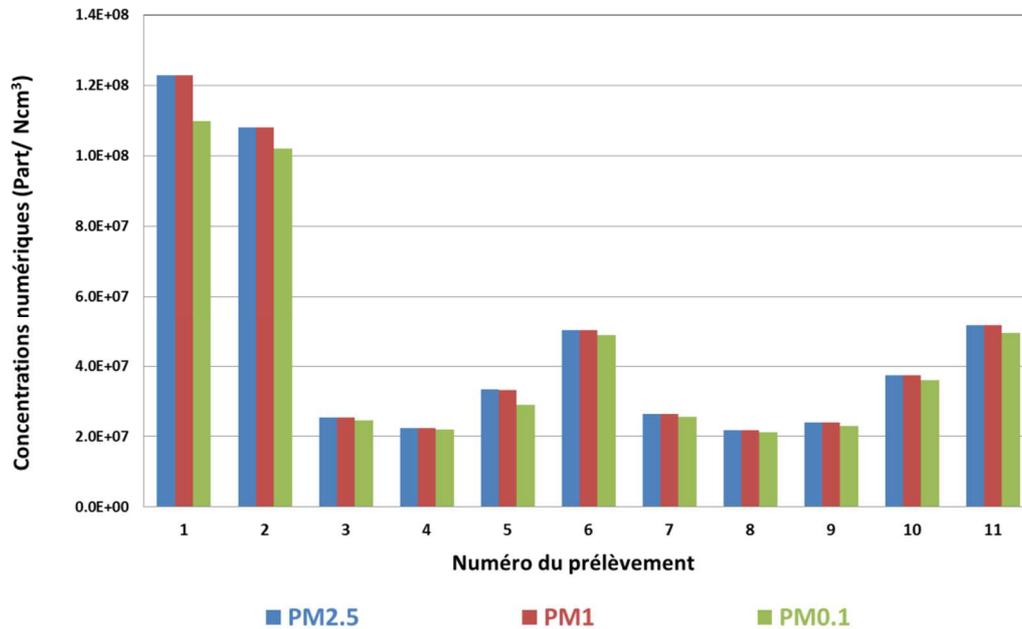


Figure 115 - Répartition du nombre de PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0,1</sub> obtenues au foyer de combustion pour la chaudière 2

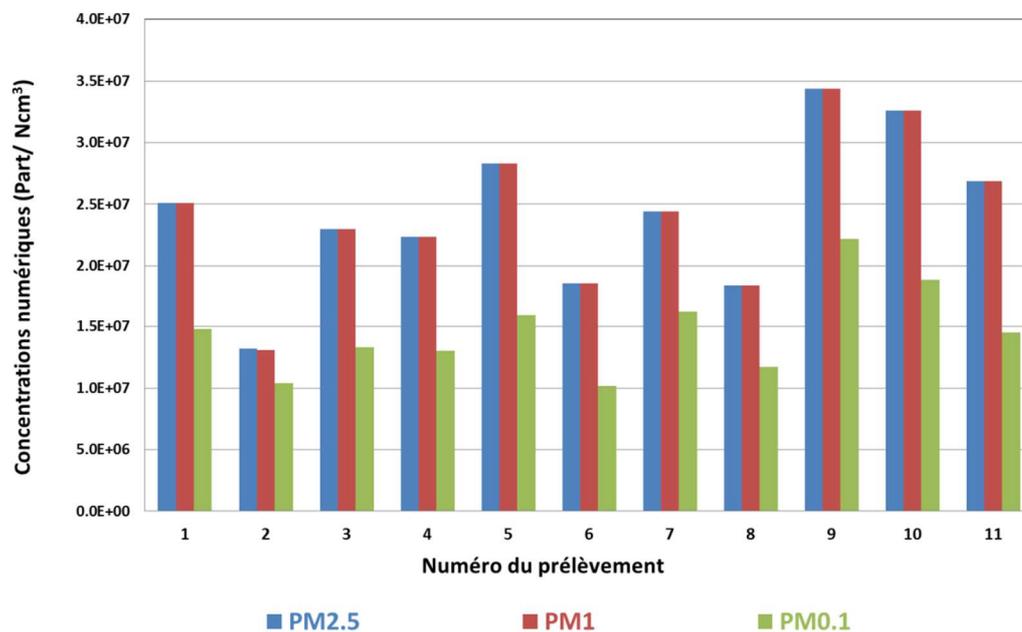


Figure 116 - Répartition du nombre de PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>0,1</sub> obtenues après le premier surchauffeur pour la chaudière n°2

Sur Figure 115, les concentrations numériques mesurées au foyer de combustion sont de l'ordre de 10<sup>7</sup> p/Ncm<sup>3</sup> sauf les deux premiers prélèvements qui présentent des concentrations plus importantes à 10<sup>8</sup> p/Ncm<sup>3</sup>.

Les PM<sub>2,5</sub> sont composées entièrement de PM<sub>1</sub>. Quant au PM<sub>0,1</sub>, elles représentent la quasi-totalité des PM<sub>2,5</sub> (ou PM<sub>1</sub>) comme présenté dans le Tableau 79, page 144.

Sur la Figure 116, tous les prélèvements faits après le premier surchauffeur présentent des concentrations numériques de l'ordre de 10<sup>7</sup> p/cm<sup>3</sup>.

Les  $PM_1$  représentent la totalité des  $PM_{2.5}$ . **Les  $PM_{0.1}$  constituent environ 60 % des  $PM_{2.5}$**  (ou  $PM_1$  comme présenté dans le Tableau 79 ci-dessous.

**Tableau 79 - Rapports  $PM_{0.1}/PM_{2.5}$  déterminés pour la chaudière n°2**

	<b>Au-dessus du foyer</b>	<b>Après surchauffeur</b>
Point 1	0,89	0,59
Point 2	0,94	0,79
Point 3	0,97	0,58
Point 4	0,98	0,58
Point 5	0,87	0,57
Point 6	0,97	0,55
Point 7	0,97	0,67
Point 8	0,97	0,64
Point 9	0,95	0,65
Point 10	0,96	0,58
Point 11	0,96	0,54
<b>Moyenne</b>	<b>0,95</b>	<b>0,61</b>

## A.5. Analyses physico-chimiques

### A.5.1. Matériels et méthodes

#### A.5.1.1. Échantillonnages

Deux types de prélèvements sont réalisés pour chaque essai :

- prélèvements des matières solides en vrac, échantillonnées dans un endroit accessible du système d'alimentation en combustible et du système d'évacuation des cendres ;
- prélèvements de particules fines  $PM_{2.5}$  au-dessus du foyer de combustion à l'aide d'un impacteur en cascade à 3 étages (cf. Figure 117) pour la collecte des particules sur filtres.

Les prélèvements des solides en vrac sont réalisés à des endroits qui sont spécifiques à l'installation de combustion étudiée. Par conséquent, ces points seront précisés plus loin, dans les paragraphes correspondants.

Le principe de fonctionnement de l'impacteur manuel (LPI) à trois étages est décrit en détail dans l'Annexe A.1.3.3, page 62. L'impacteur en cascade utilisé (cf. Figure 117) pour les prélèvements est équipé, successivement :

- d'une tête de coupure à  $10\ \mu\text{m}$ , par laquelle arrive le flux d'air contenant les  $PM_{2.5}$  depuis le système de prélèvement ;
- d'un plateau d'accélération, correspondant à un diamètre de coupure théorique de  $1\ \mu\text{m}$ , sur lequel s'impacte la fraction particulaire  $PM_{1-2.5}$  ;
- d'un plateau d'accélération, correspondant à un diamètre de coupure théorique de  $0,1\ \mu\text{m}$ , sur lequel s'impacte la fraction particulaire  $PM_{0.1-1}$  ;
- d'un filtre terminal (« Backup »), permettant la collecte des particules ultrafines  $PM_{0.1}$ , non impactées sur le plateau de diamètre de coupure théorique  $100\ \text{nm}$ .



Figure 117 - Impacteur manuel à trois étages utilisé pour la collecte des particules sur filtres

Par souci d'adaptation aux contraintes analytiques, les particules sont collectées sur différents types de supports : des filtres en téflon et en fibres de quartz, permettant les analyses respectives de la matière inorganique (métaux, ions majeurs) et organique (HAP, EC/OC). Les particules sont collectées pendant 20 minutes à un débit de  $30\ \text{L/min}$  environ (le débit étant mesuré au début et à la fin du prélèvement), en sortie du système de prélèvement haute température. Ce temps de collecte a été ajusté afin de collecter une quantité de matière suffisante pour les analyses sans perte de charge trop importante dans l'impacteur lors du prélèvement. Afin de garantir la représentativité des essais, chaque prélèvement est réalisé trois fois.

Les filtres en téflon sont pesés avant et après le prélèvement afin de déterminer la masse de PM à une température de  $22^\circ\text{C}$  et une humidité de  $58 \pm 2\ \%$  (NF EN 13284-1). Les pesées sont réalisées avec une balance Mettler Toledo MT5 de résolution  $1\ \mu\text{g}$ . Chaque filtre est stocké individuellement dans une boîte hermétique. Les prélèvements sont conservés au réfrigérateur pour analyses.

Les filtres en fibres de quartz sont calcinés préalablement aux prélèvements, à une température de  $500^\circ\text{C}$  pendant une nuit, afin d'éliminer toute trace de carbone. Ils sont ensuite conservés dans de l'aluminium et placés dans un sachet hermétique. Une fois le prélèvement réalisé, les filtres sont conservés dans des boîtes hermétiques au congélateur ( $-20^\circ\text{C}$ ).

Des blancs de terrain (filtres téflon et fibres de quartz), apportés sur le site de prélèvement, sont préparés et stockés de la même façon.

### **A.5.1.2. Caractérisation physico-chimique des cendres et particules issues de la combustion de biomasse**

#### Analyse élémentaire C, H, O, N, S et Cl

L'analyse des éléments C, H, O, N, S et Cl dans les biocombustibles a été réalisée par la Société de contrôle de la réception de combustibles (SOCOR) qui est un laboratoire indépendant agréé. L'analyse des combustibles se fait par analyse immédiate selon les normes ISO 29541 et NF EN 14 582. Le combustible est incinéré sous un mélange oxygène/hélium de manière à ce que tout le carbone soit sous forme de CO<sub>2</sub>, l'hydrogène sous forme de H<sub>2</sub>O, l'azote sous forme de N<sub>2</sub>, le soufre sous forme de SO<sub>2</sub> et le chlore sous forme de HCl. Les concentrations dans le solide sont déduites de l'analyse des gaz générés. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub> sont mesurés par spectrométrie infrarouge. L'azote est mesuré par catharométrie, c'est-à-dire par conductibilité thermique. HCl est piégé par absorption (barboteur) et dosé par chromatographie ionique.

#### Analyse semi-quantitative par fluorescence X

La fluorescence par rayons X permet une analyse semi-quantitative de l'échantillon et donc l'identification des éléments majoritaires constituant les échantillons.

Les échantillons à analyser (cendres de combustion) sont broyés dans un mortier en agate puis pastillés avec du tétraborate de lithium afin d'obtenir une surface plane.

Le spectromètre utilisé est un Brucker S4 Pioneer. Les rayons X sont produits dans un tube sous vide (tube de Coolidge) par impaction d'électrons issus d'un filament de tungstène, sur une anode métallique, puis accélérés dans un champ électrique. Le rayonnement X excite les atomes se trouvant à la surface de l'échantillon, qui en revenant à leur état fondamental, réémettent un rayonnement X caractéristique de leurs transitions. Ce rayonnement passe ensuite dans un collimateur pour obtenir un faisceau parallèle, qui est ensuite diffracté par un cristal positionné sur un goniomètre afin de sélectionner une longueur d'onde. Les longueurs d'onde étant caractéristiques des raies de transition des éléments analysés, le nombre de photons détectés à une longueur d'onde donnée est directement proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon.

#### Analyse cristallographique par diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome isolé. En revanche, la diffusion par la matière (ensemble d'atomes) entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. En effet, les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés plans réticulaires et les distances caractéristiques qui les séparent, distances inter-réticulaires.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plans que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$ , appelé angle de Bragg. La loi de Bragg relie les angles d'incidence  $\theta$ , à la distance inter-réticulaire  $d$ , à la longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$  et à l'ordre de la diffraction  $n$  :

$$2 \times d \times \sin(\theta) = n \times \lambda$$

Le diffractomètre utilisé est un montage de type Bragg-Brentano qui est notamment utilisé pour l'analyse d'échantillons pulvérulents (ne présentant pas d'orientation privilégiée). La source, l'échantillon et le détecteur sont positionnés sur un même cercle avec une mise en oeuvre  $\theta$ - $2\theta$  (c'est-à-dire que la source est fixe et l'échantillon ainsi que le détecteur se déplacent). Le diffractomètre utilisé est un Brucker D8 Advance avec une source (anticathode) de cobalt ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ). Les échantillons analysés sont les pastilles réalisées pour l'analyse de fluorescence X. Les analyses sont effectuées pour des  $2\theta$  compris entre 10 et 100° avec un pas de 0,009°.

#### Analyse des particules par granulométrie laser

La mesure par granulométrie laser permet l'obtention d'une répartition en volume des particules en fonction du diamètre des grains de l'échantillon.

Le principe de la mesure se base sur la diffusion de la lumière par une particule. Pour cela on s'appuie sur le modèle de Fraunhofer dont l'hypothèse forte est de considérer les particules comme sphériques. Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, plusieurs phénomènes ont lieu : une partie du faisceau est réfléchi, une est réfractée, une est absorbée et enfin une partie est diffractée. Les rayons diffractés forment des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de

la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. L'analyse de ces franges de diffraction permet donc de remonter à la taille des particules.

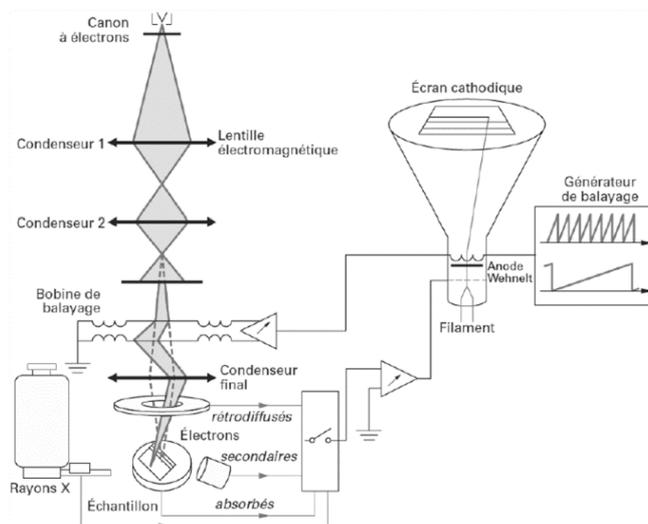
Pour l'analyse dans le granulomètre laser, les échantillons de cendres sont placés dans un liquide porteur (eau déminéralisée) afin d'assurer une agitation permanente devant le faisceau. Afin d'éviter les agrégats, les échantillons de cendres sont préalablement passés aux ultrasons.

#### Analyse par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X par dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Cette technique micro-analytique est une technique non destructive capable de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition élémentaire des PM<sub>2.5</sub> et ce, directement à l'échelle de la particule.

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (cf. Figure 118) :

- une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques, des bobines électriques d'alignement et de réglages et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide ;
- une chambre « objet », où est introduit l'échantillon ;
- un ensemble de détecteurs ;
- un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon ;
- un ensemble de pilotage et de contrôle informatique.



**Figure 118 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [39]**

L'instrument permet de former un pinceau quasi-parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres) d'électrons fortement accélérés par des tensions ajustables de 10 à 30 kV. Les particules, déposées sur un support, sont individuellement bombardées sous vide par le faisceau d'électrons. La détection des électrons secondaires émergents sous l'impact du faisceau permet d'obtenir des images de la surface observée avec un pouvoir séparateur inférieur à 10 nm et une grande profondeur de champ. Les interactions électrons-particules engendrent par ailleurs un spectre d'émission X, caractéristique de la composition chimique élémentaire de la particule.

Les limites de cette technique concernent les particules à caractère volatil ou semi-volatil qui ne sont pas suffisamment stables. En effet, elles se volatilisent et/ou se dégradent dans la chambre de mesures sous l'effet du vide poussé et de l'échauffement sous le faisceau d'électrons lors du balayage [40].

Les particules collectées sur membranes en polycarbonate sont analysées par microscopie électronique à balayage. Ces membranes sont déposées sur des disques de carbone autocollants et l'échantillon est ensuite métallisé au carbone. Cette métallisation se fait dans une enceinte sous vide, un filament de carbone est vaporisé par le passage d'un courant et une fine couche (quelques dizaines de nanomètres) se dépose alors de manière homogène sur l'échantillon à analyser. Cette métallisation permet de rendre l'échantillon conducteur et facilite ainsi l'écoulement des charges électroniques à sa surface.

L'observation des particules au MEB est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI S4300 SE/N. Il est équipé d'un détecteur de RX dispersif en énergie possédant une fenêtre mince en polymère permettant ainsi la détection des éléments légers (C, N, O) mais aussi des éléments plus lourds (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, etc.). Seuls les éléments gazeux à l'état naturel ne peuvent être détectés. La tension d'accélération est fixée à 10 kV en imagerie et à 15 kV pour l'analyse

EDS, ce qui permet d'observer les éléments dont les raies caractéristiques sortent entre 0 et 7,5 eV (jusqu'au Ni).

### Analyse des ions inorganiques hydrosolubles

Les analyses d'ions inorganiques hydrosolubles renseignent sur la composition massique ionique des échantillons (présence de sels ou d'espèces hydrolysables). Il faut noter que, pour chaque étage de collecte en téflon, une fraction du filtre est consacrée à l'analyse des ions inorganiques et l'autre à celle des éléments inorganiques totaux et traces métalliques. La fraction analysée du filtre est estimée par pesées, réalisées avec une balance Mettler Toledo MT5 de résolution 1 µg à une température de 22°C et une humidité de 58 %.

Après solubilisation en phase aqueuse, les ions inorganiques hydrosolubles ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) sont dosés par chromatographie ionique.

*Détermination des limites de détection et de quantification* : La limite de détection (LD) est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

La limite de quantification (LQ) est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

Elles sont calculées de la façon suivante [41] (cf Figure 119) :

$$\text{LD} = 3 \times h_{\text{max}} \times R$$

$$\text{LQ} = 10 \times h_{\text{max}} \times R$$

où :

- $h_{\text{max}}$  est le maximum du signal du bruit de fond sur une fenêtre correspondant à 10 fois la largeur du pic à mi-hauteur ( $W_{1/2}$ ) de part et d'autre du temps de rétention,  $t_r$ , (µS) ;
- R est le facteur de réponse quantité/signal (concentration/hauteur du pic en µg L<sup>-1</sup> µS<sup>-1</sup>).

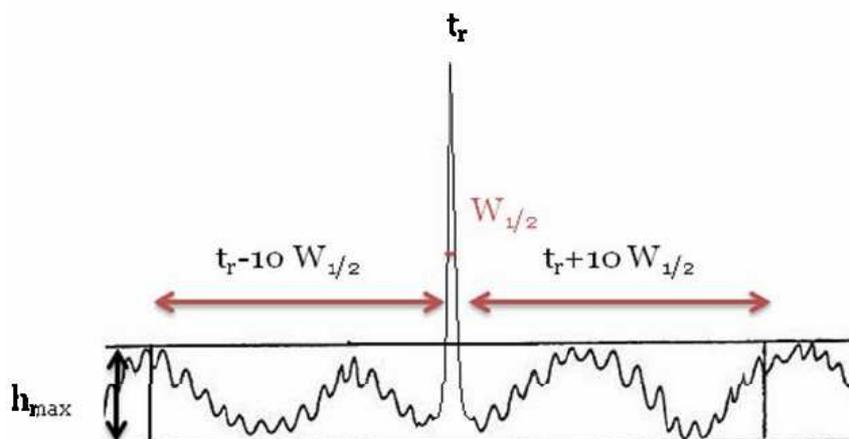


Figure 119 - Schéma explicatif de la détermination des limites de détection et de quantification des ions lors de l'analyse par chromatographie ionique

Le Tableau 80 indique les temps de rétention de chacun des composés analysés ainsi que leurs limites analytiques de détection (LD) et de quantification (LQ) obtenues pour chaque ion dans les conditions opératoires de l'analyse.

Tableau 80 - Temps de rétention, limites de détection (LD) et de quantification (LQ) analytiques obtenus lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique

Ions analysés	Temps de rétention (min)	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
$\text{Cl}^-$	5,4 ± 0,1	32,6 ± 6,2	108,6 ± 20,6
$\text{NO}_3^-$	9,2 ± 0,2	46,5 ± 12,8	154,9 ± 42,6
$\text{PO}_4^{3-}$	10,0 ± 0,2	96,8 ± 40,7	322,5 ± 135,6
$\text{SO}_4^{2-}$	11,7 ± 0,3	52,3 ± 10,7	174,5 ± 35,8
$\text{Na}^+$	7,4 ± 0,1	17,4 ± 3,7	58,0 ± 12,4
$\text{NH}_4^+$	9,2 ± 0,1	19,0 ± 4,2	63,4 ± 14,0
$\text{K}^+$	13,9 ± 0,2	41,1 ± 5,0	137,2 ± 16,7
$\text{Mg}^{2+}$	17,4 ± 0,3	53,7 ± 23,0	179,0 ± 76,6
$\text{Ca}^{2+}$	24,8 ± 0,3	59,6 ± 10,8	198,8 ± 36,2

Afin de valider la méthode d'analyse des ions hydrosolubles par chromatographie ionique, des tests ont été réalisés à partir d'une eau certifiée de référence (Acid Rain Water AES-05) fournie par le NRC Canadien. Les éléments  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été dosés.

Les résultats des taux de recouvrement sont présentés sur la Figure 120. Ces taux de recouvrement représentent le rapport entre les concentrations élémentaires analysées par nos soins et la valeur certifiée. Les valeurs certifiées sont reportées en rouge. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart-type, à la fois pour les valeurs mesurées (en noir) et pour les valeurs certifiées (en rouge).

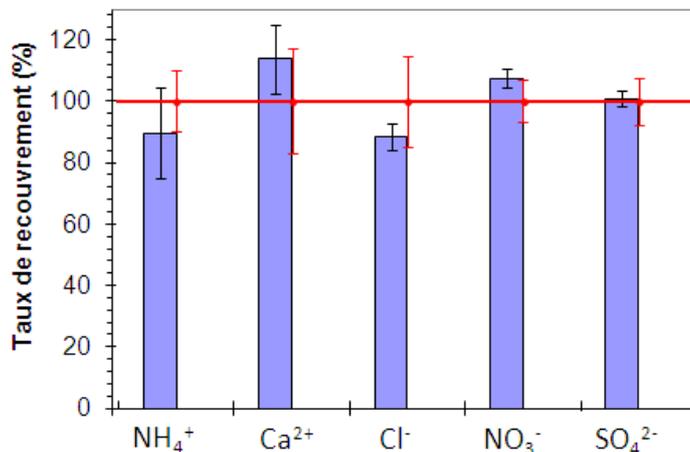


Figure 120 - Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié (Acid Rain Water AES-05), dosé par chromatographie ionique

Les taux de recouvrement sont acceptables. Le protocole d'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique est donc validé.

*Protocole d'extraction - Extraction aqueuse des ions contenus dans les matières solides :* 200 mg d'échantillon sont mis en solution dans 20 mL d'eau milli-Q et placés dans un bain à ultrasons (puissance 80 W) chauffé à 40°C, pendant 1 h. Afin de rendre compte de l'hétérogénéité de l'échantillon, les extractions sont réalisées en triplicata pour chaque échantillon. Les solutions sont ensuite diluées en vue des analyses chimiques. Les solutions contenant les matières combustibles sont diluées 5 fois pour l'analyse des anions et des cations. Les solutions contenant des cendres de combustion sont diluées 500 fois pour l'analyse des cations et 25 fois pour l'analyse des anions.

*Protocole d'extraction - Extraction aqueuse des ions hydrosolubles contenus sur un filtre de collecte :* Les ions contenus sur les demi-filtres en téflon de diamètre 25 mm (Mitex, 10 µm) sont extraits dans 12 mL d'eau milli-Q tandis que les ions contenus sur les demi-filtres en téflon de diamètre 47 mm (Zefluor, 2 µm) sont extraits dans 20 mL d'eau milli-Q. Les solutions sont placées dans un bain à ultrasons (puissance 80 W) chauffé à 40°C, pendant 1 h. Elles sont ensuite transvasées dans des flacons adaptés au passeur automatique d'échantillons sans filtration préalable. Les flacons utilisés sont équipés d'une capsule filtrante (seuil de coupure 0,2 µm). Des dilutions d'un facteur 2 à 4 de ces solutions sont parfois nécessaires.

**Analyse par chromatographie ionique :** L'analyse des ions hydrosolubles est réalisée à l'aide d'un chromatographe ICS-5000 de marque Thermo Scientific équipé d'un passeur automatique d'échantillon AS40.

La chromatographie ionique est une technique de séparation et d'analyse des espèces ioniques dans des mélanges complexes en solution. Lors d'une analyse, les composés sont répartis entre une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) et une phase mobile (éluant). La séparation s'effectue donc par échange d'ions entre ces deux phases.

L'analyse des anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se fait sur des résines cationiques (groupement fonctionnel : - $\text{NR}_3^+$ ) alors que l'analyse des cations se fait sur des résines anioniques (groupement fonctionnel - $\text{SO}_3^-$ ). Les colonnes de séparation et colonnes de garde utilisées sont respectivement de type « IonPac AS9-HC » de 2 mm et « IonPac AG9-HC » également de 2 mm de diamètre pour l'analyse des anions et de type « CS16, 3 mm » et « CG16, 3 mm » pour l'analyse des cations.

Le temps d'éluion de chacun des composés va dépendre de son affinité avec la résine. Une fois élués, les composés sont détectés par conductimétrie. Le détecteur conductimétrique (DC detector réf. : P/N061830, Thermo Scientific) mesure la conductance de la solution en appliquant une différence de potentiel alternatif entre deux électrodes. Les résultats se présentent sous forme de chromatogrammes et sont traités avec le logiciel Chroméléon (Thermo Scientific). De plus, un suppresseur chimique est placé en sortie de colonne (ASRS 300, 2 mm et CSRS 300, 2 mm, pour les anions et les cations, respectivement) en amont du détecteur. Il permet d'optimiser le signal d'analyse en minimisant la conductivité de l'éluant, celle-ci étant

élevée comparée à celle des analytes. En effet, les supprimeurs auto-régénérants SRS 300 génèrent les ions nécessaires pour la suppression de l'éluant grâce à l'électrolyse de l'eau.

#### Analyse des éléments inorganiques et traces métalliques

Les analyses des éléments inorganiques et traces métalliques renseignent sur la composition massique élémentaire des échantillons. De même que précédemment, une fraction du filtre de collecte (estimée par pesée) est utilisée pour l'analyse de ces éléments.

Les éléments dosés, notamment les éléments traces métalliques, se trouvent en quantité extrêmement faibles (moins de 1 µg par filtre) et nécessitent donc de travailler dans un environnement adapté (salle à empoussièremment contrôlé, classe ISO 6 avec zones de travail en classe ISO 5). Après digestion acide, les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na) et les éléments mineurs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, La, Ni, Pb, Sb, Sr, Rb, Ti, V, Zn) sont dosés respectivement par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectrométrie de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS).

*Détermination des limites de détection et de quantification* : Les limites de détection et de quantification analytiques sont calculées à partir de l'analyse d'une dizaine de blancs représentatifs de la matrice acide de l'échantillon. Elles sont définies comme étant égales à, respectivement, 3 et 10 fois l'écart-type sur la moyenne des mesures.

$$LD = 3 \times \sigma_{\text{blancs}}$$

$$LQ = 10 \times \sigma_{\text{blancs}}$$

Le Tableau 81 indique les limites analytiques de détection (LD) et de quantification (LQ) obtenues pour chaque élément dans les conditions opératoires de l'analyse.

**Tableau 81 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) analytiques obtenues lors de l'analyse des métaux par ICP-AES (à gauche) et ICP-MS (à droite)**

	ICP-AES		ICP-MS	
	LD (µg/L)	LQ (µg/L)	LD (ng/L)	LQ (ng/L)
<b>Al</b>	20,2 ± 4,2	67,3 ± 14,0	<b>As</b>	38,5 ± 24,4
<b>Ba</b>	3,2 ± 1,6	10,7 ± 5,3	<b>Ba</b>	87,0 ± 63,3
<b>Ca</b>	24,1 ± 11,5	80,2 ± 38,4	<b>Cd</b>	15,8 ± 2,3
<b>Fe</b>	17,9 ± 8,0	59,7 ± 26,7	<b>Co</b>	8,8 ± 0,6
<b>K</b>	19,0 ± 0,4	63,3 ± 1,2	<b>Cr</b>	634,9 ± 32,0
<b>Mg</b>	5,8 ± 2,4	19,2 ± 8,0	<b>Cu</b>	107,0 ± 21,3
<b>Na</b>	21,7 ± 14,4	72,5 ± 47,9	<b>La</b>	1,4 ± 0,1
<b>Ni</b>	40,1 ± 38,6	133,5 ± 128,5	<b>Mn</b>	64,3 ± 27,4
<b>Pb</b>	26,2 ± 5,7	87,4 ± 19,0	<b>Mo</b>	33,3 ± 10,7
<b>Sr</b>	6,8 ± 2,8	22,8 ± 9,2	<b>Ni</b>	111,2 ± 75,2
<b>Zn</b>	9,3 ± 7,2	31,0 ± 24,1	<b>Pb</b>	14,3 ± 3,9
			<b>Rb</b>	9,7 ± 4,4
			<b>Sb</b>	12,6 ± 7,0
			<b>Sr</b>	9,4 ± 1,4
			<b>Ti</b>	595,0 ± 5,3
			<b>V</b>	116,2 ± 42,0
			<b>Zn</b>	766,1 ± 641,6
				2553,7 ± 2138,7

Afin de connaître le rendement de la minéralisation acide choisie, des tests sont réalisés à partir d'un matériau certifié de référence (NIST Urban Particle Material 1648a).

Les éléments majeurs Al, Ca, Fe, K, Mg et Na sont dosés par ICP-AES et les éléments mineurs et traces As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn sont analysés par ICP-MS après digestion acide de l'échantillon sous micro-ondes. Les résultats des taux de recouvrement obtenus sont présentés sur la Figure 121. Les valeurs certifiées sont reportées en rouge et les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart-type, à la fois pour les valeurs mesurées et certifiées.

La plupart des éléments ont des taux de recouvrement acceptables, compris entre 80 et 120 %. Le protocole de digestion acide semble donc correctement adapté. Cependant, le potassium tend à être sous-estimé

avec la méthode d'analyse par ICP-AES alors que les éléments As, Co, Mn, Ti et Zn tendent à être surestimés avec la méthode d'analyse par ICP-MS.

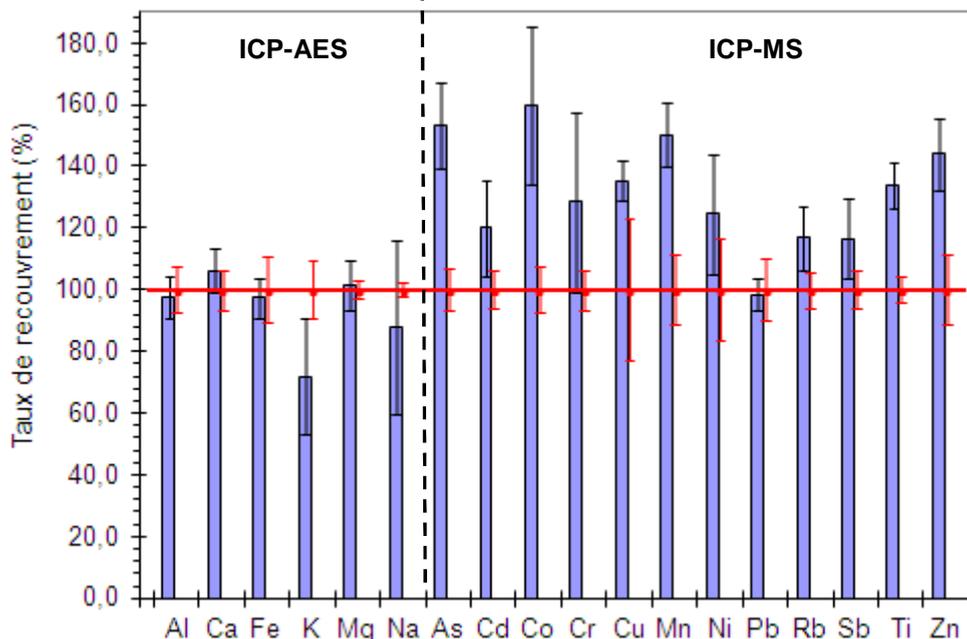


Figure 121 - Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié (NIST1648 – Urban Particulate Matter), dosé par ICP-AES et ICP-MS

**Minéralisation acide des particules :** La minéralisation des particules se fait par voie humide par un mélange d'acides à l'aide d'un digesteur micro-ondes en système fermé (Milestone, ETHOS TC). Un demi-filtre est placé dans un matras en téflon contenant 10,5 mL de mélange réactionnel (2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8 mL HNO<sub>3</sub> et 500 µL HF). Les solutions sont minéralisées dans le digesteur micro-ondes suivant le programme thermique indiqué sur la Figure 122.

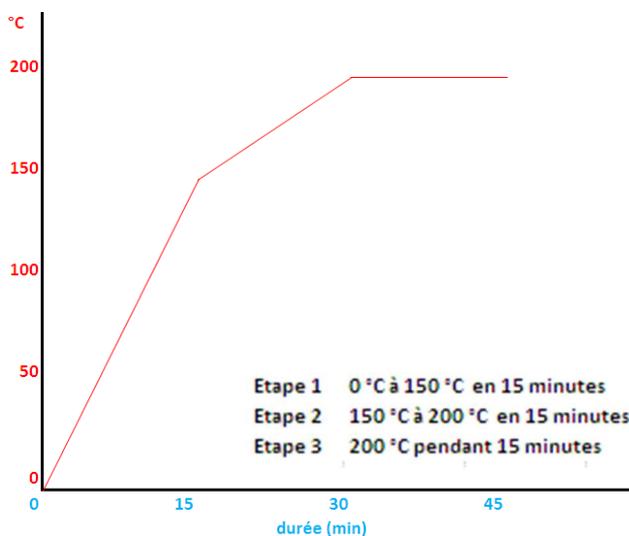


Figure 122 - Programme thermique utilisé avec le digesteur micro-ondes

Après un palier de refroidissement du mélange d'environ 45 minutes, celui-ci est transvasé dans des flacons en polypropylène et les solutions sont complétées jusqu'à 50 mL avec de l'eau ultrapure. Les solutions sont ensuite diluées d'un facteur 5 à 20 en vue des analyses chimiques.

**Analyse des éléments majeurs par ICP-AES :** L'analyse par ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo Elemental) permet l'analyse simultanée des éléments majeurs. Les espèces sont ionisées dans un plasma d'argon à près de 6000 K. Les intensités lumineuses émises par les ions libres sont détectées dans le visible ou dans l'ultraviolet par un détecteur à injection de charge (CID). Un contrôle qualité (QC), fabriqué à partir d'une solution multi-élémentaire certifiée est effectué régulièrement entre les échantillons.

**Analyse des éléments mineurs et traces par ICP-MS :** L'analyse par ICP-MS (Elan 6100 DRC, Perkin Elmer) permet de quantifier simultanément un grand nombre d'éléments présents à l'état de trace. Le système d'ionisation de l'ICP-MS est le même que celui de l'ICP-AES. Une fois ionisées, les espèces vont

ensuite être focalisées et entraînées par un système de lentilles vers un spectromètre de masse (quadripôle) permettant une séparation des espèces en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z).

L'ajout d'Indium comme standard interne permet de corriger le signal des fluctuations de sensibilité et de même que précédemment, un contrôle qualité est effectué régulièrement au cours de la session d'analyse.

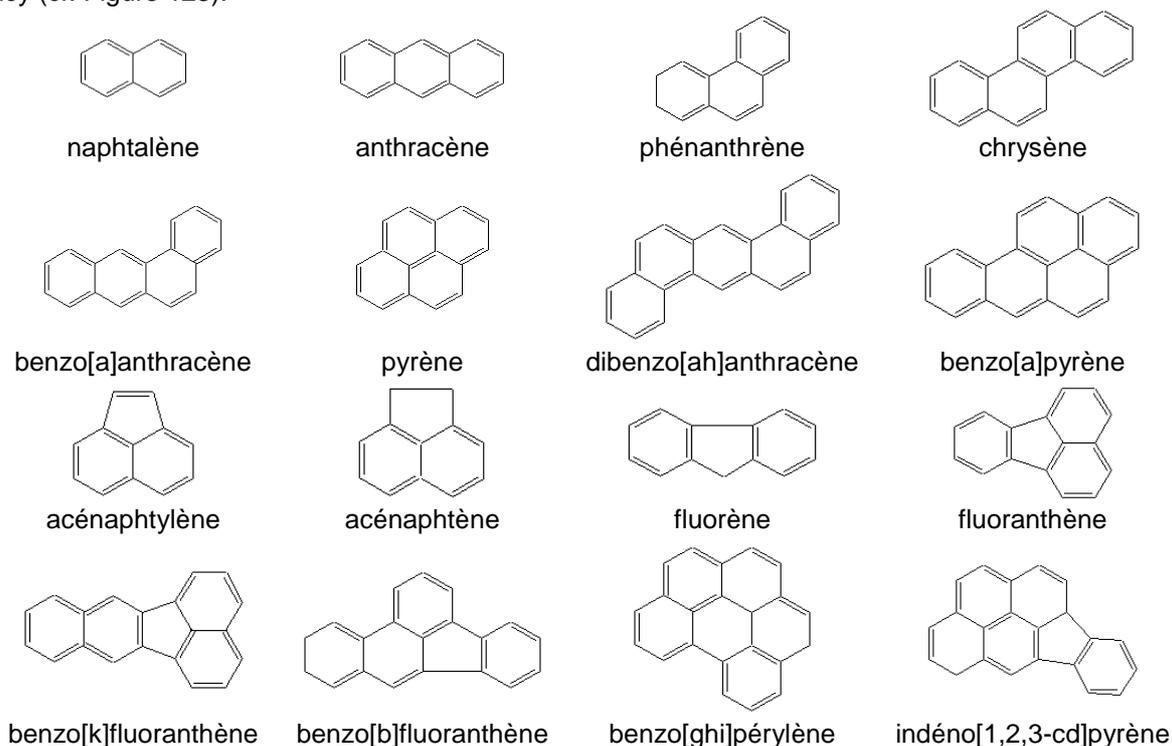
#### Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAP

L'analyse de la matière organique collectée sur les filtres en fibres de quartz renseigne sur la composition des échantillons en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Après extraction, ces HAP sont dosés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) en phase inverse couplée à une détection par fluorescence.

La méthode d'analyse des HAP a été validée lors de la thèse de Giovanni Mirivel [42] en utilisant comme matériau de référence un échantillon de poussières urbaines (Urban Dust 1649a). Les taux de recouvrement étaient acceptables et une bonne reproductibilité des mesures (< 10 %) a été observée pour des prises de 10 mg.

*Extraction des HAP* : La matière organique prélevée sur filtre est extraite à l'aide de solvants de polarité adaptée aux espèces visées. Pour cela, le dispositif ASE (Accelerated Solvent Extraction, Dionex) est une méthode rapide reposant sur l'extraction par liquide pressurisé. Le solvant d'extraction (acétonitrile) est soumis à des conditions de température et de pression élevées, respectivement 150°C et 2000 psi afin d'augmenter l'efficacité d'extraction.

Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie : L'analyse par HPLC-Fluorimétrie permet l'analyse simultanée des 16 HAP répertoriés comme polluants prioritaires par l'US-EPA, United States Environmental Protection Agency (cf. Figure 123).



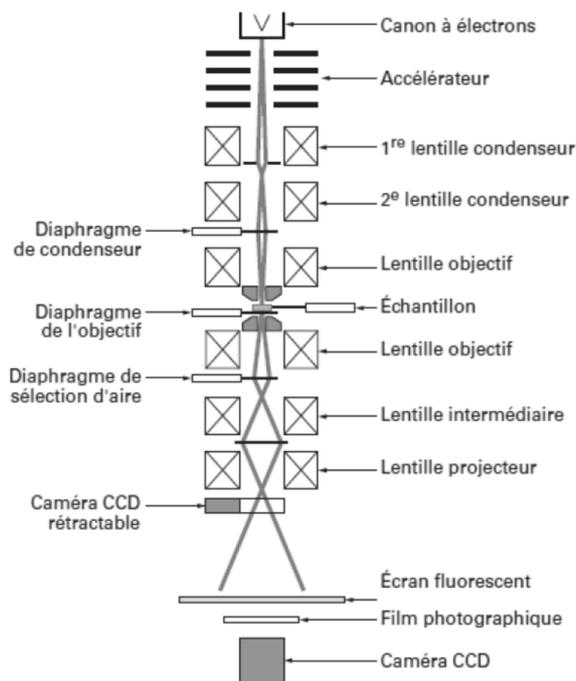
**Figure 123 - Structures des 16 HAP répertoriés comme polluants prioritaires par l'US-EPA**

L'appareil de chromatographie utilisé est une HPLC Alliance 2695 (Waters) couplée à un fluorimètre à longueurs d'ondes multiples (Waters 2475). La séparation des HAP est assurée par une colonne de polarité de phase inverse thermostatée à 30°C (Nucleosil 100-5 C12) de granulométrie 5 µm, de longueur 25 cm et diamètre interne 2 mm. L'éluion des HAP est réalisée par un gradient de solvant binaire (acétonitrile / eau) à un débit de 0,25 mL/min. En fonction des concentrations en HAP rencontrées dans les échantillons, un gain d'amplification de 1, 10 ou 100 a été appliqué.

#### Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne sous une tension accélératrice allant généralement de 100 à 300 kV. Le microscope est composé essentiellement de trois parties (cf. Figure 124) :

- le canon à électrons, qui génère le faisceau ;
- les lentilles, bobines de déflexion et stigmatiseurs, qui forment l'image et la projettent sur l'écran (ensemble condenseur, objectif et sélection d'air) ;
- la chambre de projection avec un ou plusieurs types de détecteurs d'électrons.



**Figure 124 - Schéma de principe de la colonne d'un microscope électronique en transmission [43]**

L'intérieur de la colonne se trouve sous un vide poussé. De même que pour la microscopie électronique à balayage, les espèces à caractère volatil ne sont pas détectables par cette technique. Dans le microscope, l'échantillon est irradié par des électrons de forte énergie qui subissent au sein de la matière des interactions élastiques et inélastiques.

Les particules sont collectées directement sur des grilles MET en cuivre (Formvar). La structure, la morphologie et la composition chimique des particules fines sont analysées manuellement par microscopie électronique en transmission (appareil G2-20 twin FEI Tecnai™), système équipé d'un détecteur de RX dispersif en énergie possédant une fenêtre mince (analyse d'éléments légers et lourds) et d'une caméra CCD Orius (imagerie haute résolution). La composition élémentaire des particules est donc obtenue à l'aide des spectres EDS.

La tension d'accélération du faisceau d'électrons est fixée à 200 kV et le courant d'émission est proche de 1,5  $\mu$ A. Le temps de comptage pour l'acquisition d'images varie en fonction du nombre de coups reçus par la caméra. Le temps est choisi de manière à obtenir un rapport signal sur bruit acceptable. De plus, un piège à froid (azote liquide) est utilisé afin d'éviter une contamination du microscope par le carbone de l'échantillon.

#### Analyse du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique total (OC)

Les composés carbonés collectés sur des filtres en fibres de quartz peuvent se scinder en deux : (1) le carbone organique (OC), (2) le carbone élémentaire (EC), la somme des deux représentant le carbone total (CT). Le carbone sous forme de carbonates tels que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , parfois présent, peut être déterminé sur une portion séparée de filtre à l'aide de la mesure du  $\text{CO}_2$  émis par l'acidification de cette portion.

Dans cette étude, en l'absence de carbonate et potentiellement en présence de fortes teneurs en EC, la méthode thermo-optique TOT (Transmission) a été employée en suivant le protocole décrit par la méthode EUSAAR-2 à l'aide d'un instrument de chez Sunset Laboratory. À noter qu'il n'existe pas encore de méthodes normalisées pour ce type de mesure, bien que la méthode mise en œuvre ici soit la plus répandue.

Un échantillon (1,5  $\text{cm}^2$ ) sur filtre en fibres de Quartz est chauffé par paliers selon une rampe de température allant jusqu'à 650°C dans une atmosphère non-oxydante d'hélium (mesure de l'OC). L'échantillon est ensuite refroidi à 500°C et purgé par un flux d'un mélange gazeux oxydant (2/98 %,  $\text{O}_2/\text{He}$ ). Une seconde rampe de température en milieu oxydant jusqu'à 850°C permet de convertir l'EC en  $\text{CO}_2$ . Toutes les fractions carbonées désorbées thermiquement sont transférées vers un four contenant un catalyseur d'oxydation ( $\text{MnO}_2$ ) pour être converties en  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  est ensuite mélangé avec  $\text{H}_2$ , puis envoyé dans un four contenant un catalyseur de réduction à base de Ni où il est totalement converti en méthane ( $\text{CH}_4$ ).

Après étalonnage par un gaz étalon de référence, le CH<sub>4</sub> est ensuite quantifié à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant d'atteindre une limite de détection de 0,1 µg/cm<sup>2</sup>.

La prise en compte de la pyrolyse d'une partie de l'OC en EC lors de la première rampe de température est effectuée par une correction basée sur la transmission du faisceau laser He-Ne à travers le filtre contenant l'échantillon.

### A.5.2. Analyse des échantillons prélevés sur pilote de laboratoire avec combustible de référence

Les conditions d'essais correspondantes à la campagne d'essai sur pilote de laboratoire ont été présentées dans l'Annexe A.3, page 100.

Les cendres collectées sur le réacteur de laboratoire sont prélevées à l'aide d'une spatule métallique aux niveaux des cyclones primaire et secondaire (cf. Figure 66, page 101). Les échantillons de combustible et de cendres sont stockés dans des flacons en plastique, hermétiquement fermés, à l'abri de la lumière et placés au réfrigérateur pour analyses.

Les particules issues de la combustion sont prélevées sur les plateaux de l'impacteur manuel à trois étages, monté en parallèle avec les autres dispositifs de mesure de particules (ELPI 12 étages et/ou TEOM), derrière la ligne de prélèvement et dilution (voir l'Annexe A.3.1, page 104).

La Figure 125 résume les échantillonnages de cendres et particules fines PM<sub>2.5</sub> réalisés pour chaque essai de combustion ainsi que les analyses physico-chimiques associées.

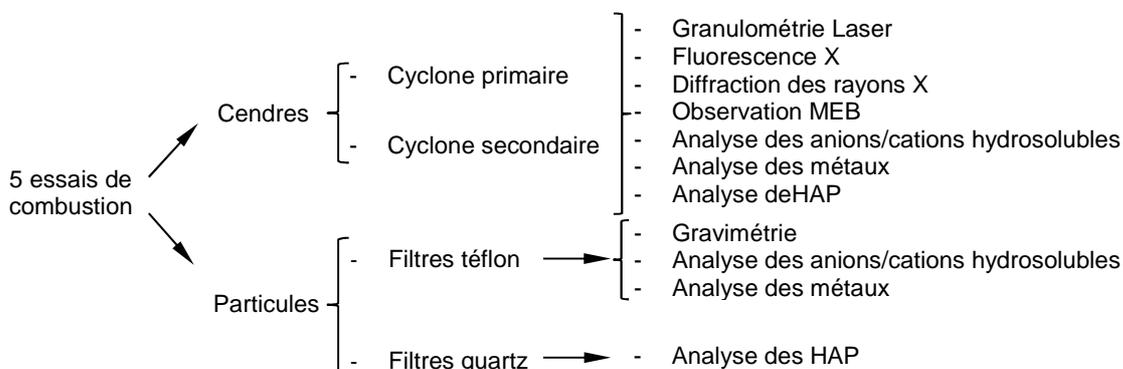


Figure 125 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules, réalisés pour chaque essai de combustion

Les sept essais présentés dans le Tableau 46, page 114, les échantillons pour analyse ont été prélevés seulement pendant les premiers cinq essais, qui sont rappelés dans le Tableau 82 ci-dessous.

Tableau 82 - Essais sur pilote de laboratoire correspondants aux prélèvements de particules pour analyses physico-chimiques

Essais n°	Mode de fonctionnement du réacteur	Combustible	Humidité du combustible (%)
1		P45 « broyé 4 mm »	11
2	busette	P45 « redimensionné »	8
3		P45 « broyé 4 mm »	36,5
4	grille	P45 « redimensionné »	8
5		P45 « broyé 4 mm »	11

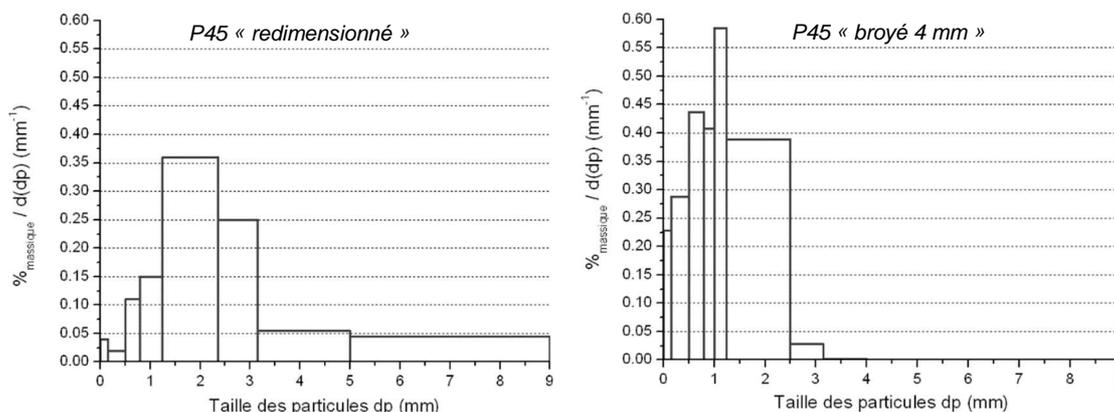
#### A.5.2.1. Caractérisation du combustible

Comme indiqué précédemment, le combustible P45 utilisé est du bois de type plaquettes forestières. Afin que celui-ci soit compatible avec l'échelle du laboratoire, le combustible a été redimensionné de manière à obtenir une taille de plaquettes inférieures à 1 cm.

Deux combustibles ont été préparés dans ce cadre :

- le P45 « redimensionné », qui présente une répartition granulométrique semblable, au facteur de redimensionnement près (facteur 7) aux plaquettes initiales (broyage par fraction granulométrique) ;
- le P45 « broyé 4 mm », qui a été broyé dans sa totalité avec mise en place d'un tamis pour ne récupérer que la fraction inférieure à 4 mm (broyage total).

La Figure 126 présente les répartitions granulométriques massiques, respectivement du combustible P45 « redimensionné » et du P45 « broyé 4 mm ».



**Figure 126 - Répartitions granulométriques du combustible P45 « redimensionné » (à gauche) et « broyé 4 mm » (à droite), déterminées par tamisage à sec**

La distribution granulométrique est centrée sur 1 - 1,25 mm pour le P45 « broyé 4 mm » et sur 2 - 3 mm pour le P45 « redimensionné ». De plus, le combustible « broyé 4 mm » contient beaucoup plus de fines (< 1 mm) que le « redimensionné ».

Les résultats d'analyses élémentaires C, H, O, N, S et Cl réalisées sur les plaquettes forestières P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm » sont présentés dans le Tableau 2.

**Tableau 83 - Caractérisation des biocombustibles utilisés pour les essais de combustion sur pilote de laboratoire correspondant aux prélèvements de particules pour analyses physico-chimiques**

Caractéristiques sur sec	P45 « redimensionné »	P45 « broyé 4 mm »
Taux d'humidité sur brut (%)	8,0	11,9
Taux de cendres (%)	1,2	1,2
Pouvoir calorifique supérieur, PCS (kJ/kg)	17900	16100
Pouvoir calorifique inférieur, PCI (kJ/kg)	16600	14900
Carbone total (%)	49,8	49,8
Hydrogène total (%)	6,1	5,8
Azote total (%)	< 0,3	< 0,3
Oxygène total (%)	43,0	40,7
Soufre total (mg/kg)	366	848
Chlore total (mg/kg)	369	135

L'étude de la fraction hydrosoluble des deux biocombustibles a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans les Tableaux 84, 85 et 86.

**Tableau 84 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans les deux biocombustibles utilisés (P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm »)**

Ions	P45 « broyé 4 mm »						P45 « redimensionné »					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	37,1	51,3	41,4	43,3	7,3	16,8	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	1692,9	1705,4	1425,6	1607,9	158,0	9,8	935,1	1475,2	1568,3	1326,2	341,9	25,8
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Cl <sup>-</sup>	128,1	117,9	110,2	118,7	9,0	7,6	21,8	31,6	48,4	33,9	13,5	39,7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	203,4	164,1	249,6	205,7	42,8	20,8	< LD	47,4	45,4	46,4	1,5	3,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	248,7	180,6	282,2	237,2	51,8	21,8	18,2	54,1	42,9	38,4	18,4	47,8

\*Ext = Extraction

<sup>#</sup>LD = Limites de détection (cf. Tableau 80)

**Tableau 85 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g/g}$  de combustible sec), déterminées par chromatographie ionique dans le combustible P45 « redimensionné » par fraction granulométrique**

	Fraction A (< 160 $\mu\text{m}$ )						Fraction B (160 - 500 $\mu\text{m}$ )						Fraction C (500 - 800 $\mu\text{m}$ )					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	112,6	166,9	131,5	137,0	27,6	20,1	46,1	62,9	58,7	55,9	8,8	15,7	81,6	87,8	78,0	82,5	4,9	6,0
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	38,3	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	3272,5	3259,2	3022,5	3184,7	140,7	4,4	2173,1	2175,6	1825,6	2058,1	201,3	9,8	1778,7	1870,3	1744,3	1797,8	65,1	3,6
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	394,0	391,8	396,1	393,9	2,1	0,5	44,0	48,7	55,8	49,5	5,9	12,0	88,5	87,4	84,7	86,8	1,9	2,2
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	1816,4	1408,1	11712,5	1645,7	212,2	12,9	143,4	53,7	78,2	91,8	46,3	50,5	196,7	183,6	175,3	185,2	10,8	5,8
<b>Cl<sup>-</sup></b>	172,3	180,1	181,7	178,0	5,1	2,8	120,7	126,3	120,3	122,4	3,4	2,7	126,1	126,8	116,3	123,1	5,9	4,8
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	1210,5	1034,9	991,9	1079,1	115,8	10,7	314,8	314,6	336,8	322,1	12,8	4,0	348,7	319,9	304,8	324,5	22,3	6,9
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/	15,7	16,7	19,1	17,1	1,7	10,2
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1795,0	1829,9	1776,9	1800,6	26,9	1,5	267,1	232,6	253,0	250,9	17,4	6,9	200,0	226,5	197,6	208,0	16,0	7,7
	Fraction D (800 $\mu\text{m}$ - 1,25 mm)						Fraction E (1,25 - 2,36 mm)						Fraction F1 (2,36 - 3,15 mm)					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	91,8	85,9	72,8	83,5	9,8	11,7	75,0	91,9	66,2	77,7	13,0	16,8	69,9	81,8	64,4	72,0	8,9	12,4
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	1822,3	1777,3	1714,1	1771,2	54,4	3,1	1636,1	1715,0	1604,5	1651,9	56,9	3,4	1471,7	1441,2	1734,1	1549,0	161,0	10,4
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	87,1	92,6	84,8	88,2	4,0	4,6	72,8	93,9	66,7	77,8	14,3	18,4	56,4	53,5	83,4	64,4	16,5	25,6
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	198,1	195,6	188,7	194,1	4,8	2,5	141,3	170,6	124,4	145,4	23,4	16,1	103,2	112,4	155,6	123,7	28,0	22,6
<b>Cl<sup>-</sup></b>	130,8	130,6	122,6	128,0	4,7	3,7	117,3	140,9	142,8	133,6	14,2	10,6	127,0	154,3	136,3	139,2	13,9	10,0
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	304,1	313,5	272,5	296,7	21,5	7,2	265,5	309,4	281,9	285,6	22,2	7,8	245,7	239,4	221,7	235,6	12,5	5,3
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	32,1	21,3	< LD	26,7	7,6	28,6	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	33,7	/	/	/
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	251,2	185,4	203,9	213,5	33,9	15,9	161,6	252,1	178,6	197,5	48,1	24,4	161,9	231,2	289,2	227,4	63,8	28,0
	Fraction F2 (3,15 - 5 mm)						Fraction G (5 - 9 mm)											
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)						
<b>Na<sup>+</sup></b>	30,1	87,8	68,5	62,1	29,4	47,3	91,1	194,1	20,9	102,0	87,1	85,4						
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	18,5	/	/	/						
<b>K<sup>+</sup></b>	1243,0	1336,5	1337,6	1305,7	54,3	4,2	1436,5	620,3	841,6	966,1	422,1	43,7						
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	52,2	28,6	35,6	38,8	12,1	31,2	26,5	64,6	34,1	41,8	20,2	48,3						
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	124,3	79,2	81,7	95,1	25,3	26,6	71,7	131,0	102,9	101,9	29,7	29,1						
<b>Cl<sup>-</sup></b>	80,1	114,9	87,6	94,2	18,3	19,4	97,1	131,8	58,1	95,6	36,9	38,6						
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	305,9	106,4	133,8	182,0	108,1	59,4	116,0	45,7	152,7	104,8	54,4	51,9						
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	23,3	/	/	/	< LD	9,6	< LD	/	/	/						
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	113,1	97,0	151,2	120,5	27,8	23,1	72,5	533,9	55,7	220,7	271,4	123,0						

\*Ext = Extraction

<sup>#</sup>LD = Limites de détection (cf. Tableau 80)

Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons, les extractions ont été réalisées en triplicat. De façon générale, le combustible P45 « broyé 4 mm » présente des concentrations en ions inorganiques hydrosolubles supérieures à celles contenues dans le P45 « redimensionné », avec une concentration en ions totaux respectivement de 2,2 mg/g et 1,4 mg/g combustible sec (cf. Tableau 84). De plus, il présente des coefficients de variation plus faibles pour chaque espèce ionique ( $10 < CV < 22\%$ ) par rapport au combustible P45 « redimensionné » ( $3 < CV < 47\%$ ) (cf. Tableau 84). Ceci est probablement lié à la distribution granulométrique des combustibles. En effet, le combustible P45 « broyé 4 mm » est broyé plus finement et présente donc une surface spécifique pour l'extraction plus importante et une meilleure homogénéité de l'échantillon.

**Tableau 86 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans le combustible P45 « broyé 4 mm » par fraction granulométrique**

	Fraction A' (< 160 µm)						Fraction B' (160 - 500 µm)						Fraction C' (500 - 800 µm)					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	107,0	101,3	107,6	105,3	3,5	3,3	91,5	86,6	76,9	85,0	7,4	8,7	79,7	86,1	88,4	84,7	4,5	5,4
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	28,0	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	2247,2	2223,2	2623,0	2270,1	52,7	2,3	1911,7	1848,8	1827,0	1862,5	44,0	2,4	1730,0	1692,1	1724,1	1715,4	20,4	1,2
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	222,4	236,6	245,3	234,7	11,5	4,9	85,7	83,3	89,8	86,3	3,3	3,8	55,9	66,9	61,4	61,4	5,5	9,0
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	300,4	311,4	328,0	313,3	13,9	4,4	219,0	225,5	226,1	223,5	4,0	1,8
<b>Cl<sup>-</sup></b>	137,8	139,3	139,7	138,9	1,0	0,7	145,1	122,6	121,0	129,6	13,5	10,4	114,9	115,6	112,2	114,2	1,8	1,5
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	645,9	610,3	603,0	619,8	23,0	3,7	346,1	364,7	349,4	353,4	9,9	2,8	315,4	292,0	302,8	303,4	11,7	3,9
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	16,0	30,8	18,2	21,7	8,0	36,9	< LD	< LD	24,2	/	/	/
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	579,3	576,4	566,5	574,1	6,7	1,2	315,5	260,9	288,1	288,2	27,3	9,5	235,5	225,4	257,6	239,5	16,5	6,9
	Fraction D' (800 µm - 1 mm)						Fraction E' (1 - 1,25 mm)						Fraction F' (1,25 – 2,5 mm)					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	81,6	83,7	82,8	82,7	1,1	1,3	67,4	98,3	70,6	78,8	17,0	21,6	78,3	82,3	71,2	77,2	5,6	7,3
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD	< LD	31,4	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/	22,9	< LD	< LD	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	1701,6	1724,8	1761,7	1729,4	30,3	1,8	1571,9	1855,6	1696,7	1708,1	142,2	8,3	1462,6	1539,7	1555,2	1519,2	49,6	3,3
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	64,7	61,2	58,1	61,3	3,3	5,4	67,3	68,7	46,9	61,0	12,2	20,1	66,2	58,2	45,6	56,7	10,4	18,3
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	197,6	212,1	209,6	206,4	7,7	3,7	187,9	211,4	181,5	193,6	15,8	8,1	218,3	180,9	146,1	181,7	36,1	19,9
<b>Cl<sup>-</sup></b>	122,8	112,6	111,2	115,5	6,3	5,5	113,8	126,1	115,3	118,4	6,7	5,7	111,8	114,3	89,3	105,1	13,8	13,1
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	289,3	299,7	340,2	309,8	26,9	8,7	286,0	358,8	249,4	298,1	55,7	18,7	255,1	319,3	261,3	278,6	35,4	12,7
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	12,7	19,1	19,4	17,1	3,8	22,3	31,3	20,8	15,6	22,6	8,0	35,4	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	205,4	235,0	221,6	220,7	14,8	6,7	195,1	260,8	256,8	237,6	36,9	15,5	192,6	218,9	288,3	233,3	49,5	21,2
	Fraction G' (2,5 – 3,15 mm)																	
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)												
<b>Na<sup>+</sup></b>	66,7	100,2	81,7	82,9	16,8	20,3												
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/												
<b>K<sup>+</sup></b>	1617,5	1637,7	1567,2	1607,5	36,3	2,3												
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	56,9	76,5	52,3	61,9	12,9	20,8												
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	152,1	206,8	148,2	169,1	32,8	19,4												
<b>Cl<sup>-</sup></b>	129,5	107,4	104,5	113,8	13,7	12,0												
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	460,8	373,8	524,3	453,0	75,6	16,7												
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/												
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	131,0	287,9	332,4	250,4	105,8	42,3												

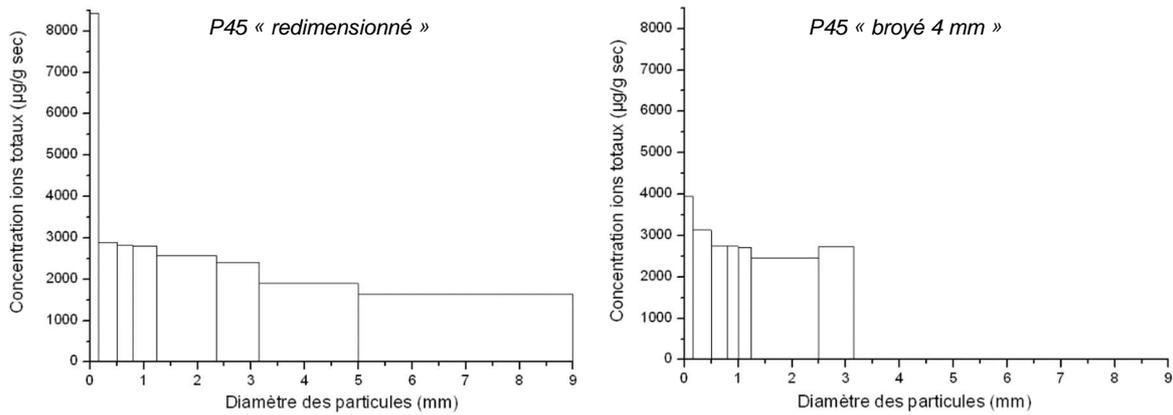
\*Ext = Extraction

<sup>#</sup>LD = Limites de détection (cf. Tableau 80)

La Figure 127 présente les concentrations en ions totaux hydrosolubles contenues dans chaque fraction granulométrique des combustibles P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm ».

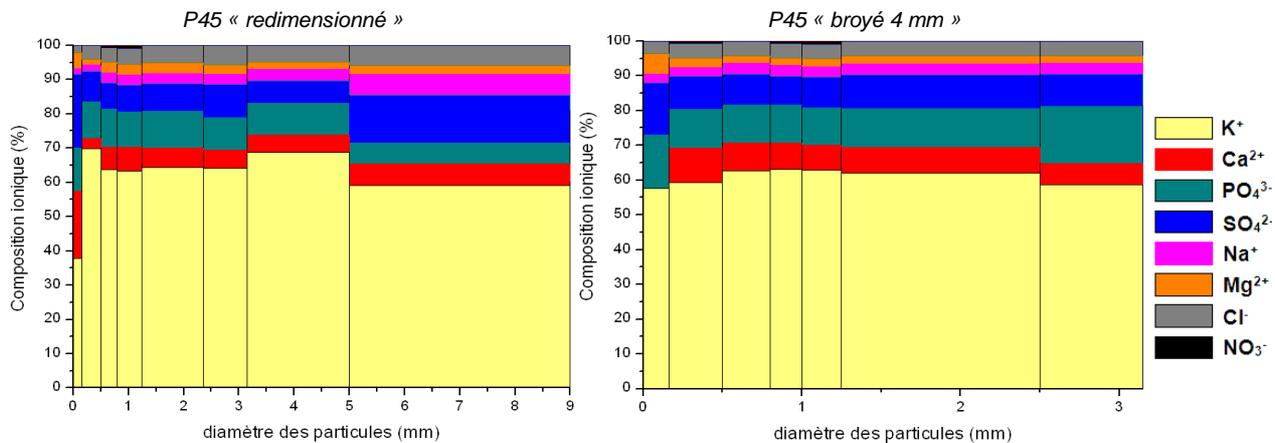
La teneur en ions totaux hydrosolubles est donc semblable quels que soient le combustible ou la fraction granulométrique du combustible considérée et comprise en moyenne entre 2 et 3 mg/g de combustible sec.

Seule la fraction la plus fine du combustible P45 « redimensionné » (< 160 µm) présente un comportement différent avec une teneur en ions hydrosolubles dans le combustible atteignant les 8,5 mg/g sur sec.



**Figure 127 - Concentrations en ions totaux hydrosolubles (µg/g de combustible sec) contenues dans chaque fraction granulométrique des combustibles P45 « redimensionné » (à gauche) et P45 « broyé 4 mm » (à droite)**

La Figure 128 présente la composition en pourcentage massique en ions inorganiques hydrosolubles contenue dans chacune des fractions granulométriques des deux combustibles étudiés.



**Figure 128 - Composition en ions inorganiques hydrosolubles (% massique) pour chaque fraction granulométrique des combustibles P45 « redimensionné » (à gauche) et P45 « broyé 4 mm » (à droite)**

Les différentes fractions granulométriques contiennent majoritairement du potassium, entre 60 et 70 %. Elles contiennent également d'autres espèces ioniques en plus faible quantité telles que les ions calcium, sodium ou encore chlorures, phosphates ou sulfates. De même que précédemment, seule la fraction la plus fine du combustible P45 « redimensionné » présente une composition chimique différente avec des teneurs en potassium plus faible (38 %) et des teneurs en calcium et sulfates plus importantes, respectivement 19,5 et 21,5 %.

Enfin, on peut également noter que la balance ionique n'est pas respectée (cf. Tableau 84). En effet, la concentration totale en anions est respectivement de 14,8 et  $3,2 \cdot 10^{-6}$  eq/g, pour le P45 « broyé 4 mm » et « redimensionné », contre 43,0 et  $33,9 \cdot 10^{-6}$  eq/g pour les cations. Ainsi, les combustibles contiennent probablement d'autres anions tels que des hydroxydes (OH<sup>-</sup>), des carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou encore des espèces anioniques organiques provenant de la matrice de l'échantillon (issus de la cellulose, de l'hémicellulose ou encore de la lignine). Néanmoins, une différence de  $30 \cdot 10^{-6}$  eq/g est observée pour les deux combustibles. Ceux ne sont donc pas ces anions, non dosés, qui différencient le P45 « broyé 4 mm » du P45 « redimensionné ».

La composition moyenne élémentaire en métaux des combustibles utilisés a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Fe, K, Mg, Na, Ca et Si) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). Ces analyses nous renseignent sur les teneurs en métaux contenus dans les échantillons. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 87 (les valeurs en surbrillance grise correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique). Les extractions pour l'analyse des métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons. Le combustible P45 « redimensionné » présente des coefficients de variation plus importants pour chaque élément ( $6 < CV < 58$  %) par rapport au combustible P45 « broyé 4 mm » ( $2 < CV < 24$  %), (cf. Tableau 87). De même que pour l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles, le combustible P45 « redimensionné » présente donc une hétérogénéité plus importante.

**Tableau 87 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$  sec de combustible), déterminées par ICP-AES et ICP-MS dans les deux biocombustibles utilisés P45 « redimensionné » et « broyé 4 mm »**

	P45 « broyé 4 mm »						P45 « redimensionné »					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K	1718,0	1788,4	1792,6	<b>1766,3</b>	41,9	2,4	1907,3	2242,1	1938,7	<b>2029,4</b>	184,9	9,1
Na	91,7	88,1	100,4	<b>93,4</b>	6,3	6,8	72,7	70,1	62,7	<b>68,5</b>	5,2	7,6
Ca total	2570,8	2845,5	3107,9	<b>2841,4</b>	268,6	9,5	5949,0	3566,5	2770,4	<b>4095,3</b>	1654,0	40,4
Ca non hydrosoluble	/	/	/	<b>2626,8</b>	/	/	/	/	/	<b>3961,4</b>	/	/
Mg total	368,1	385,7	389,8	<b>381,2</b>	11,6	3,0	468,2	460,3	364,3	<b>430,9</b>	57,9	13,4
Mg non hydrosoluble	/	/	/	<b>292,2</b>	/	/	/	/	/	<b>367,0</b>	/	/
Si	62,8	38,0	51,9	<b>50,9</b>	12,4	24,4	84,0	< LD	< LD	<b>&lt; LD</b>	< LD	< LD
Al	32,0	38,3	41,0	<b>37,1</b>	4,7	12,6	35,6	32,3	24,5	<b>30,8</b>	5,7	18,4
Fe	29,2	28,8	33,5	<b>30,5</b>	2,6	8,6	23,2	21,8	17,4	<b>20,8</b>	3,0	14,7
As	0,2	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	24,1	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	8,3
Ba	6,9	7,7	7,6	<b>7,4</b>	0,4	5,9	7,0	11,6	5,1	<b>7,9</b>	3,3	42,0
Cd	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	9,8	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	32,5
Co	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	2,7	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	23,2
Cr	3,4	3,0	2,7	<b>3,0</b>	0,3	10,8	2,3	2,5	2,0	<b>2,3</b>	0,3	12,2
Cu	1,6	1,8	1,9	<b>1,7</b>	0,2	9,8	1,6	1,8	3,6	<b>2,3</b>	1,1	48,2
La	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	21,8
Mn	10,8	11,7	11,8	<b>11,4</b>	0,5	4,6	9,3	21,7	7,9	<b>13,0</b>	7,6	58,5
Mo	0,1	0,1	0,2	<b>0,2</b>	0,0	4,1	0,1	0,2	0,1	<b>0,1</b>	0,1	34,2
Ni	0,5	0,5	0,5	<b>0,5</b>	0,0	5,3	0,7	1,0	0,4	<b>0,7</b>	0,3	41,2
Pb	2,0	1,9	2,4	<b>2,1</b>	0,3	13,4	1,5	1,2	1,3	<b>1,3</b>	0,2	12,2
Rb	3,5	4,0	4,2	<b>3,9</b>	0,3	8,5	8,0	5,4	4,2	<b>5,9</b>	2,0	33,5
Sb	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	10,3	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	6,6
Sr	14,9	17,3	18,8	<b>17,0</b>	2,0	11,5	45,3	22,5	19,9	<b>29,2</b>	14,0	47,9
Ti	3,6	3,6	4,3	<b>3,9</b>	0,4	10,3	2,9	3,0	2,2	<b>2,7</b>	0,4	16,7
V	0,6	0,5	0,5	<b>0,5</b>	0,1	11,8	0,4	0,4	0,3	<b>0,3</b>	0,1	15,5
Zn	10,7	12,4	13,7	<b>12,3</b>	1,5	12,3	25,6	16,3	14,6	<b>18,8</b>	5,9	31,5

\*Ext = Extraction

Les éléments K, Na, Mg et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Le Tableau 88 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques dans les deux combustibles ainsi que la proportion hydrosolubles évaluée pour chaque élément.

**Tableau 88 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les deux combustibles utilisés**

	P45 « broyé 4 mm »				P45 « redimensionné »			
	CI ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	1773,2	1766,3	1,0	<b>100</b>	1585,7	2029,1	1,3	<b>78</b>
Na	85,2	93,4	1,1	<b>91</b>	176,5	68,5	0,4	<b>100</b>
Mg	89,0	381,2	4,3	<b>23</b>	63,9	430,9	6,7	<b>15</b>
Ca	214,6	2841,4	13,2	<b>8</b>	133,9	4095,3	30,6	<b>3</b>

Les teneurs en K et Na sont relativement du même ordre de grandeur avec les deux techniques analytiques employées avec une proportion hydrosoluble comprise entre 80 et 100 % pour les deux combustibles. En revanche, les teneurs en Mg sont inférieures (facteur 4 à 7) et celles en Ca très inférieures (facteur 13 à 30) lors de l'analyse par chromatographie ionique (cf. Tableau 88). Ainsi, tout le magnésium et le calcium ne se trouve pas sous forme hydrosoluble et les proportions hydrosolubles estimées sont respectivement de 23 et 8 % pour le P45 « broyé 4 mm » et de 15 et 3 % pour le P45 « redimensionné ».

Les éléments suivants : K, Na, Ca<sub>hydrosoluble</sub> et Mg<sub>hydrosoluble</sub> ont déjà été étudiés lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les combustibles et sont donc sortis du jeu de données pour étudier la composition chimique en métaux.

Le P45 « redimensionné » présente des teneurs en métaux (non ioniques) totaux supérieures au P45 « broyé 4 mm » avec des concentrations respectives de l'ordre de 4,5 et 3,1 mg/g de combustible sec. La Figure 129 présente la composition chimique moyenne en métaux contenus dans les deux biocombustibles.

Au niveau de la composition en métaux, celle-ci est relativement similaire pour le P45 « broyé 4 mm » et P45 « redimensionné ». Ils sont constitués majoritairement de calcium non hydrosoluble (respectivement 85 et 89 %) et contiennent dans une moindre mesure du magnésium non hydrosoluble (respectivement 9,4 et 8,2 %). Par ailleurs, ils contiennent également de l'aluminium, du fer et du strontium en tant qu'élément mineur, c'est-à-dire représentant 1 à 5 % en masse par élément des métaux totaux (cf. Figure 129). Le P45 « broyé 4 mm » contient également du silicium en tant qu'élément mineur. Enfin, ils contiennent de nombreux éléments à l'état de traces (< 0,1 % en masse par élément des métaux totaux contenus dans le combustible) tels que As, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn (fraction « Autres » sur la Figure 129).

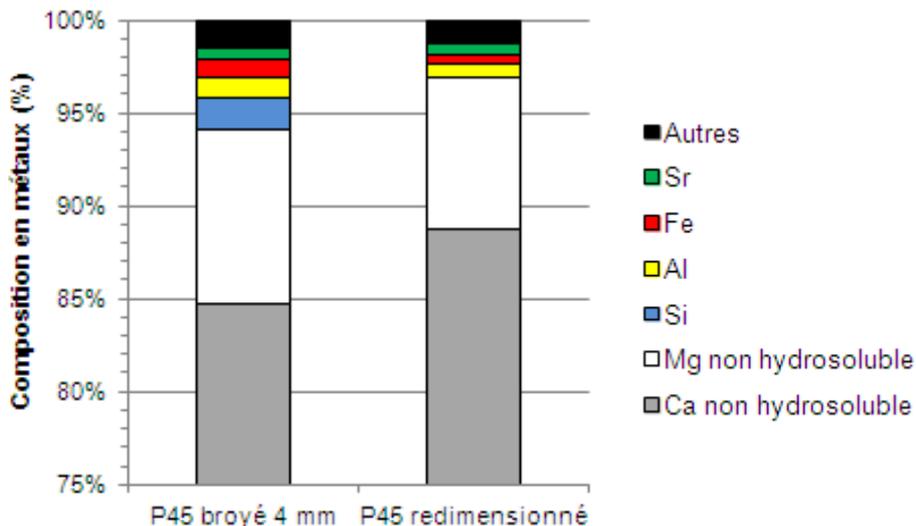


Figure 129 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux (non ioniques) contenus dans le P45 « broyé 4 mm » (à gauche) et le P45 « redimensionné » (à droite)

### A.5.2.2. Concentration massique des PM<sub>2.5</sub> et répartition granulométrique

Des prélèvements de particules ont été réalisés sur le réacteur de laboratoire au-dessus du foyer de combustion à l'aide d'une sonde de prélèvement à haute température pour les différents essais (cf. Annexe A.3.1, page 100).

L'objectif est donc de caractériser les propriétés physiques et chimiques des particules fines (PM<sub>2.5</sub>) émises lors de la combustion de biomasse broyée au-dessus du foyer et de mettre en évidence d'éventuelles différences de composition en fonction des paramètres étudiés (granulométrie et taux d'humidité du combustible, mode de fonctionnement du réacteur de laboratoire : grille ou busette).

Les concentrations massiques ainsi que les distributions granulométriques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sur les plateaux du LPI 3 étages sont présentées dans le Tableau 89 et la Figure 130.

Tableau 89 - Quantité de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en mg/Nm<sup>3</sup> de particules émises), au-dessus du foyer de combustion pour les deux répliqués des 5 essais réalisés

Essai 1 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm »							
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Echantillon 1			Echantillon 2		
		masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,02	0,13	1,13	0,01	0,16	0,70
PM <sub>1</sub>	1	0,03	0,21	1,87	0,03	0,41	1,78
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,75	4,87	42,41	0,53	6,33	27,16
Backup	< 0,1	14,57	94,78	824,56	7,78	93,09	399,58
<b>Total</b>		<b>15,37</b>	<b>100,00</b>	<b>869,97</b>	<b>8,36</b>	<b>100,00</b>	<b>429,23</b>

Essai 2 : Mode busette, P45 « redimensionné »							
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Echantillon 1			Echantillon 2		
		masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,01	0,09	0,47	0,01	0,11	0,35
PM <sub>1</sub>	1	0,02	0,27	1,42	0,04	0,63	2,05
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,81	8,77	46,09	1,09	16,80	55,03
Backup	< 0,1	8,44	90,88	477,91	5,35	82,47	270,11

<i>Total</i>		<i>9,28</i>	<i>100,00</i>	<i>525,89</i>	<i>6,49</i>	<i>100,00</i>	<i>327,54</i>
Essai 3 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié (35 %)							
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Echantillon 1			Echantillon 2		
		masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,01	0,41	0,93	0,01	0,07	0,37
PM <sub>1</sub>	1	0,04	1,23	2,76	0,03	0,34	1,88
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,80	23,56	52,97	0,75	8,69	48,34
Backup	< 0,1	2,54	74,80	168,18	7,82	90,91	506,01
<i>Total</i>		<i>3,40</i>	<i>100,00</i>	<i>224,84</i>	<i>8,60</i>	<i>100,00</i>	<i>556,59</i>
Essai 4 : Mode grille, P45 « redimensionné »							
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Echantillon 1			Echantillon 2		
		masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,01	0,13	0,55	0,00	0,06	0,29
PM <sub>1</sub>	1	0,01	0,24	0,98	0,02	0,33	1,53
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,81	13,41	55,37	0,75	11,05	50,87
Backup	< 0,1	5,20	86,22	355,95	6,05	88,56	407,83
<i>Total</i>		<i>6,03</i>	<i>100,00</i>	<i>412,85</i>	<i>6,83</i>	<i>100,00</i>	<i>460,51</i>
Essai 5 : Mode grille, P45 « broyé 4 mm »							
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Echantillon 1			Echantillon 2		
		masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,01	0,14	0,45	0,01	0,41	0,59
PM <sub>1</sub>	1	0,03	0,54	1,78	0,03	1,15	1,66
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,63	11,15	36,70	0,42	18,01	26,06
Backup	< 0,1	4,94	88,17	290,18	1,89	80,43	116,39
<i>Total</i>		<i>5,61</i>	<i>100,00</i>	<i>329,10</i>	<i>2,35</i>	<i>100,00</i>	<i>144,70</i>

\*d<sub>ae</sub> : diamètre aérodynamique.

Les concentrations en particules exprimées en mg/Nm<sup>3</sup> sont calculées de la façon suivante :

$$\text{Concentration (mg/Nm}^3\text{)} = \text{masse collectée (mg)} \times \frac{\text{facteur dilution (sonde)}}{\text{volume (Nm}^3\text{)}}$$

$$\text{volume (Nm}^3\text{)} = \text{volume prélevé} \times \frac{273,15}{273,15 + T_{\text{prélèvement}}} \text{ (Relation des gaz parfaits)}$$

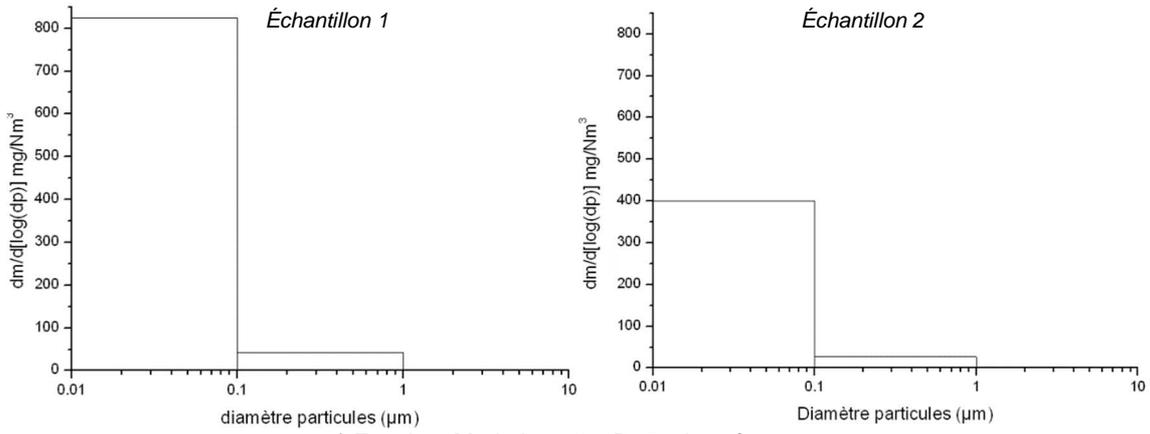
$$\text{volume prélevé} = \text{durée prélèvement} \times (\text{débit moyen})$$

$$\text{débit moyen} = \frac{\text{débit mesuré avant prélèvement} + \text{débit mesuré après prélèvement}}{2}$$

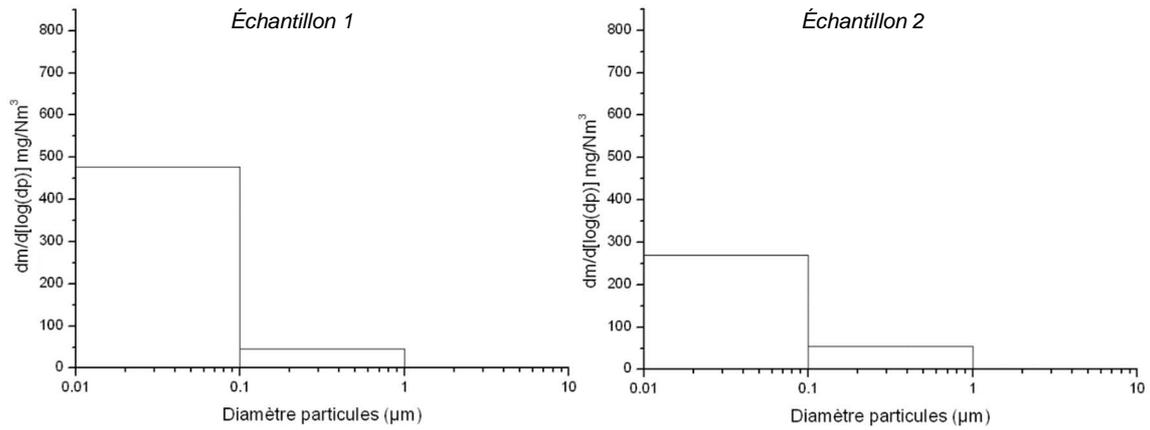
Les caractéristiques des différents prélèvements sont reprises dans le Tableau 90.

**Tableau 90 - Caractéristiques des différents prélèvements réalisés (facteur de dilution, durée, débits, température et humidité en sortie de sonde) et Volumes prélevés calculés**

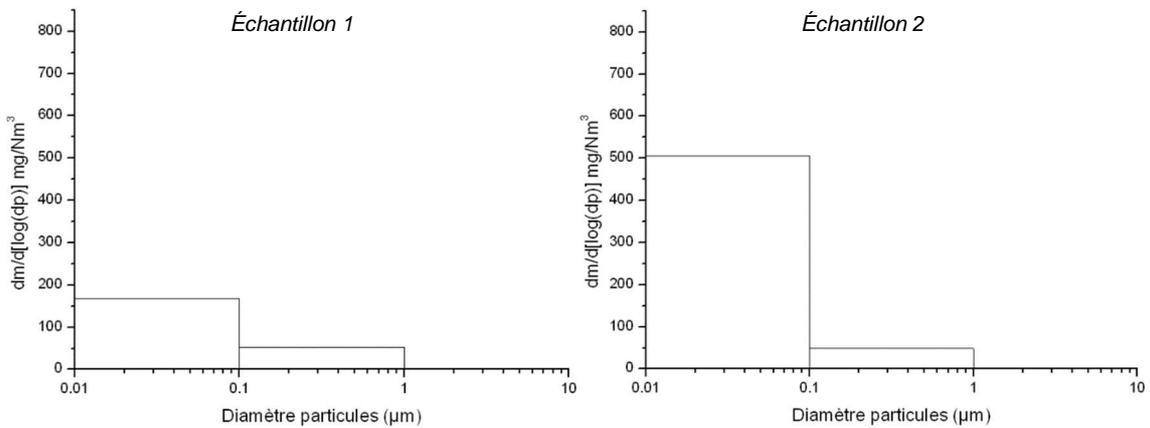
	Facteur dilution	Durée prélèvement (min)	Débit avant (L/min)	Débit après (L/min)	Débit moyen (L/min)	Volume (m <sup>3</sup> )	T (°C) prélèvement	Humidité (%)	Volume (Nm <sup>3</sup> )
Essai 1	Réplicat 1	26,00	33,90	24,50	29,20	0,584	20,0	15,6	0,459
	Réplicat 2	26,00	33,09	31,28	32,19	0,644	20,0	15,6	0,506
Essai 2	Réplicat 1	25,34	32,70	24,86	28,78	0,576	21,4	16,2	0,447
	Réplicat 2	25,10	32,90	30,22	31,56	0,641	21,8	16,2	0,497
Essai 3	Réplicat 1	31,85	31,13	29,93	30,53	0,611	20,4	15,3	0,481
	Réplicat 2	32,84	32,39	31,83	32,11	0,645	21,2	15,3	0,507
Essai 4	Réplicat 1	34,07	32,44	32,40	32,42	0,648	29,3	15,0	0,498
	Réplicat 2	34,96	32,77	32,72	32,75	0,655	19,9	15,0	0,519
Essai 5	Réplicat 1	30,29	31,10	30,57	30,84	0,617	18,1	10,8	0,516
	Réplicat 2	31,27	31,02	30,13	30,58	0,612	20,3	10,8	0,508



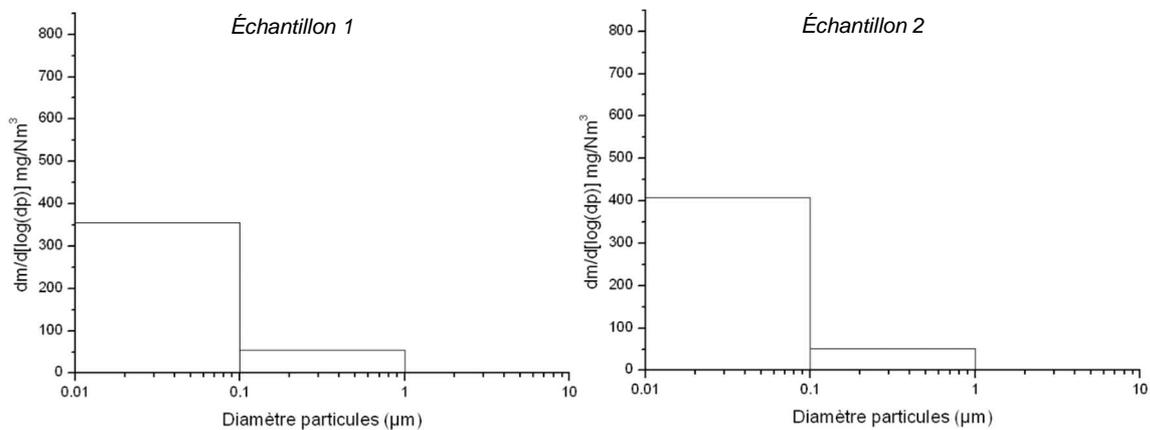
a) Essai 1 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm »



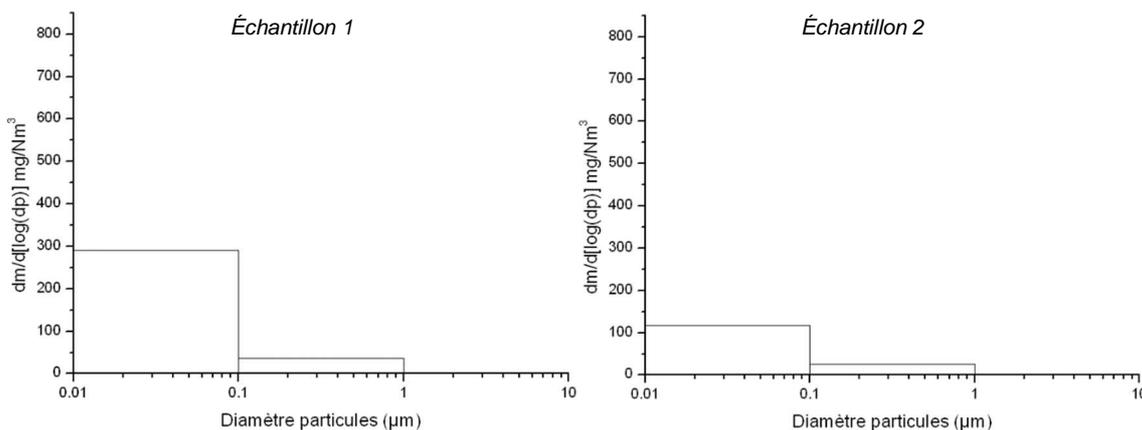
b) Essai 2 : Mode busette, P45 « redimensionné »



c) Essai 3 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié (34 %)



d) Essai 4 : Mode grille, P45 « redimensionné »

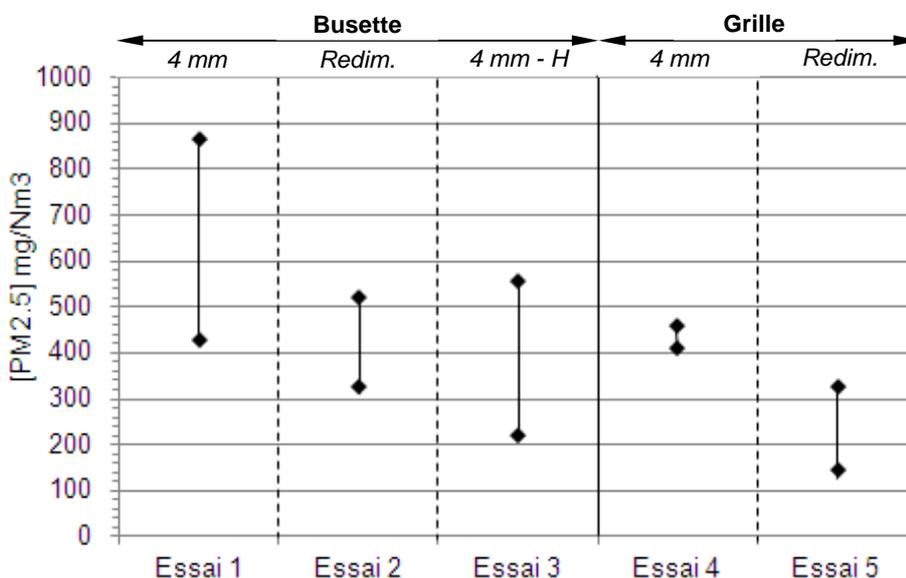


e) Essai 5 : Mode grille, P45 « broyé 4 mm »

**Figure 130 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sur le réacteur de laboratoire pour les différents essais**

La Figure 131 présente les concentrations totales en PM<sub>2.5</sub> mesurées au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai. Les concentrations mesurées sont comprises entre 150 et 870 mg/Nm<sup>3</sup> avec une moyenne de 430 mg/Nm<sup>3</sup>. De plus, quel que soit l'échantillon considéré, plus de 75 % de la masse en particules est constituée de particules ultrafines, c'est-à-dire inférieures à 100 nm (cf. Figure 130).

Par ailleurs, la concentration moyenne massique des particules collectées au-dessus du foyer de combustion est fortement variable d'un prélèvement à l'autre (cf. Figure 131), ce qui traduit une variabilité temporelle importante des émissions de particules. Celle-ci peut être liée, d'une part, aux conditions élevées de température (900-1000°C au niveau du foyer) qui pourrait entraîner une turbulence du flux d'air. D'autre part, l'alimentation en combustible dans le réacteur est réalisée via une vis doseuse. La biomasse arrive donc par « petits paquets » dans le réacteur entraînant également une variabilité des émissions. La durée relativement courte des prélèvements (20 minutes) ne permet peut-être pas de moyenniser suffisamment ces fluctuations dans le temps. De plus, cette variabilité peut également être liée à une certaine instabilité du régime de combustion.



**Figure 131 - Concentrations massiques en PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les deux réplicats des 5 essais réalisés**

Enfin, on n'observe pas de différence significative liée au mode de fonctionnement, busette ou grille, pour des essais comparables (1 et 5 ; 2 et 4), ni à la granulométrie du combustible pour un même mode de fonctionnement à taux d'humidité proche (1 et 2 ; 4 et 5). Enfin, entre les essais 1 et 3, il semblerait que le taux d'humidité puisse avoir une influence sur la concentration totale des PM<sub>2.5</sub> émises avec des concentrations en moyenne deux fois moins importantes, respectivement 390 mg/Nm<sup>3</sup> et 690 mg/Nm<sup>3</sup> pour la combustion du P45 « broyé 4 mm » humidifié à 35 % et initial (12 % humidité).

**Tableau 91 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/Nm<sup>3</sup>), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais et pour chaque étage de collecte**

Essai 1 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm »															
Étage	d <sub>ae</sub> * particules (µm)	Échantillon 1						Échantillon 2							
		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD <sup>a</sup>	< LD	< LD	0,11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,15	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,31	0,15	< LD	< LD	0,23	< LD	< LD	0,22	0,09	< LD	< LD	0,21
PM <sub>0.1</sub>	0,1	0,53	< LD	12,29	0,21	2,09	0,17	7,26	0,40	< LD	9,42	0,36	1,41	< LD	5,25
Backup	<0,1	0,55	conta <sup>#</sup>	12,35	0,45	2,66	conta	7,67	1,15	conta	26,04	0,63	5,00	conta	15,02
Essai 2 : Mode busette, P45 « redimensionné »															
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Échantillon 1						Échantillon 2							
		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,27	0,07	< LD	< LD	0,21	< LD	< LD	0,40	0,04	< LD	< LD	0,25
PM <sub>0.1</sub>	0,1	0,68	< LD	16,75	0,06	1,57	< LD	9,72	0,99	< LD	20,44	0,05	2,43	0,14	12,01
Backup	<0,1	1,21	conta	28,94	0,52	3,89	conta	18,74	1,40	conta	34,58	0,28	5,12	conta	19,72
Essai 3 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié (35 %)															
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Échantillon 1						Échantillon 2							
		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,30	0,21	< LD	< LD	0,26	< LD	< LD	0,32	0,04	< LD	< LD	0,23
PM <sub>0.1</sub>	0,1	0,71	< LD	16,18	0,15	2,79	< LD	10,07	0,74	< LD	17,20	0,06	2,67	< LD	10,66
Backup	<0,1	0,48	conta	11,81	0,40	2,23	conta	7,34	0,59	conta	16,03	0,50	2,52	conta	9,64
Essai 4 : Mode grille, P45 « redimensionné »															
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Échantillon 1						Échantillon 2							
		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,24	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,41	< LD	< LD	< LD	0,24
PM <sub>0.1</sub>	0,1	0,72	< LD	18,31	0,07	1,82	< LD	11,56	0,66	< LD	17,48	0,05	1,58	< LD	11,01
Backup	<0,1	0,32	conta	10,17	0,38	1,03	conta	6,39	0,51	conta	15,72	0,32	1,65	conta	9,81
Essai 5 : Mode grille, P45 « broyé 4mm »															
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	Échantillon 1						Échantillon 2							
		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,24	< LD	< LD	< LD	0,16	< LD	< LD	0,18	0,04	< LD	< LD	0,22
PM <sub>0.1</sub>	0,1	0,46	< LD	13,34	0,04	2,00	< LD	8,07	0,25	< LD	9,93	0,15	1,39	< LD	5,95
Backup	<0,1	0,74	< LD	21,18	0,72	3,98	conta	12,90	0,81	< LD	26,78	0,88	4,81	conta	17,02

\*d<sub>ae</sub> : diamètre aérodynamique<sup>a</sup> LD : Limites de détection (cf. Tableau 80)<sup>#</sup> Conta : Contamination

L'étude de la fraction hydrosoluble des prélèvements de PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 91. Ces résultats indiquent les teneurs en ions inorganiques hydrosolubles contenus dans les échantillons.

La Figure 132 présente les concentrations en ions hydrosolubles totaux pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules : PM<sub>0.1</sub> (particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules majoritairement comprises entre 100 nm et 1 µm).

Les concentrations en ions hydrosolubles totaux dans les PM<sub>2.5</sub> sont comprises entre 46 et 97 mg/Nm<sup>3</sup> avec une moyenne de l'ordre de 64 mg/Nm<sup>3</sup> ce qui représente environ 15 % des émissions de PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion. Les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur quel que soit l'essai excepté pour le n°2 (combustion en mode busette, combustible « redimensionné »). De plus, les espèces ioniques sont retrouvées essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> qui constituent plus de 95 % de la masse en ions dans les PM<sub>2.5</sub>. Les profils de concentration sont par ailleurs différents suivants l'essai considéré avec des concentrations en ions supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les essais n°1, 2 et 5 et à l'inverse, des concentrations supérieures dans la fraction fine PM<sub>0.1-1</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les essais 3 et 4 (cf. Figure 132). On n'observe, par ailleurs, pas d'influence marquée ni du mode de fonctionnement de l'installation (grille ou busette) ni du traitement du combustible (granulométrie, humidité). On retrouve une variabilité des émissions en ions inorganiques hydrosolubles d'un prélèvement à l'autre mais beaucoup moins prononcée que pour les concentrations totales en PM<sub>2.5</sub> (cf. Figure 131, page 163).

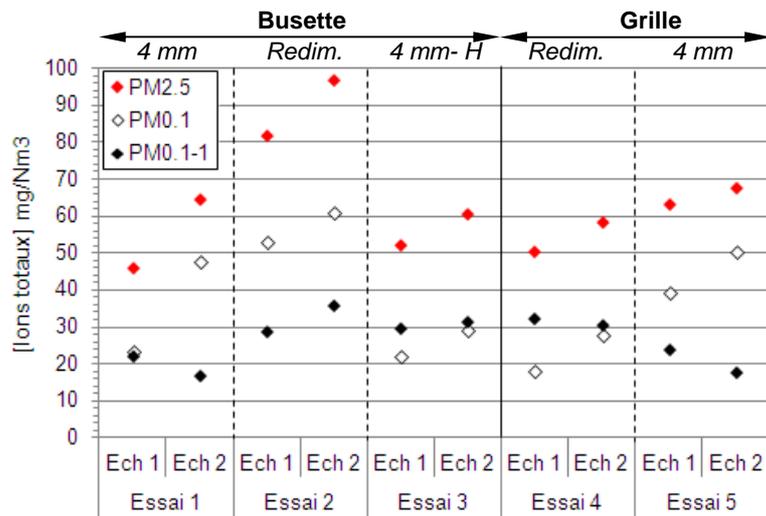


Figure 132 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenues dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion (rouge) ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules PM<sub>0.1</sub> (blanc) et PM<sub>0.1-1</sub> (noir) pour les deux réplicats des 5 essais

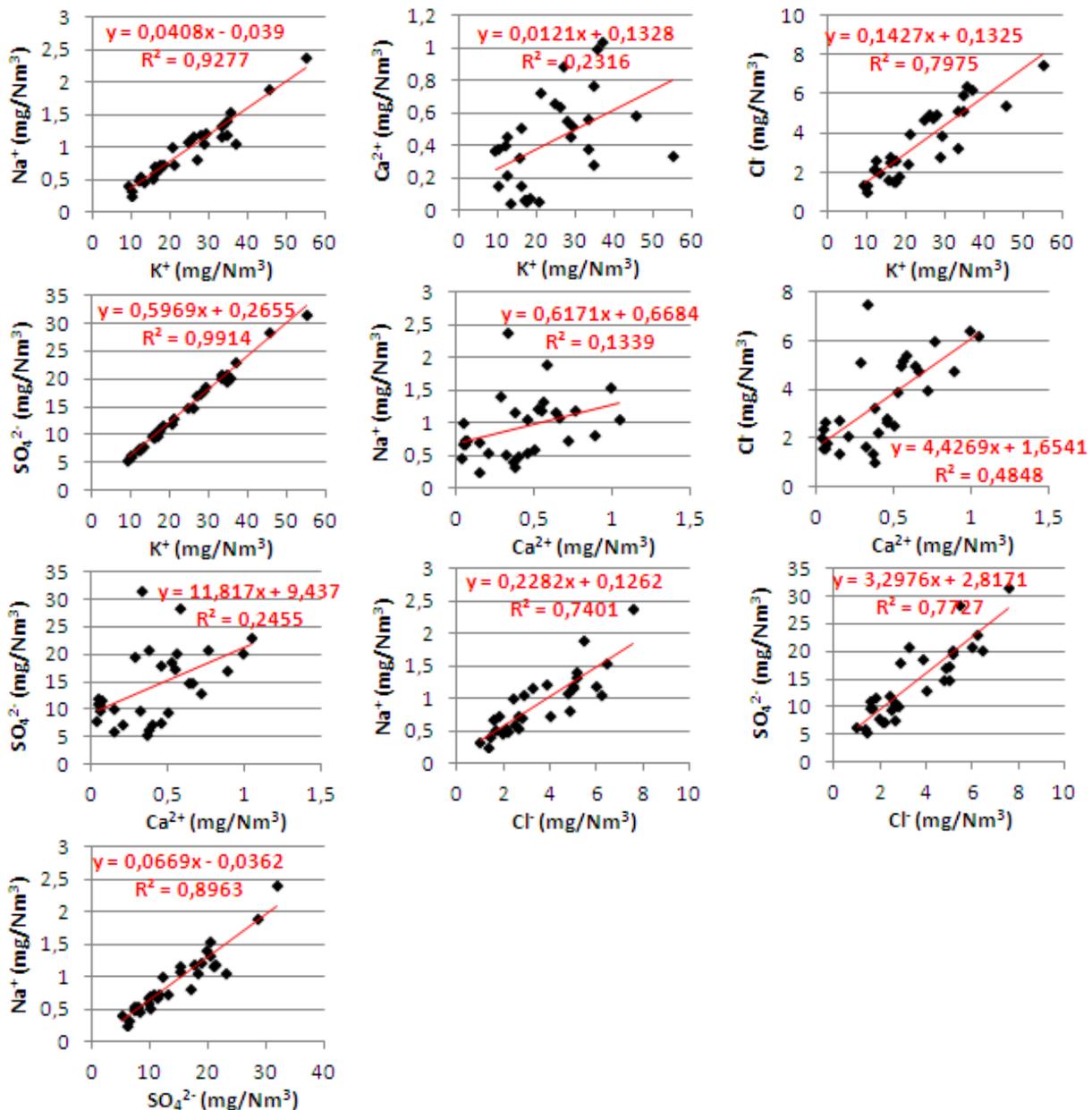


Figure 133 - Droites de corrélation et coefficients associés entre deux espèces ioniques (en mg/Nm<sup>3</sup>), contenues dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais

Au niveau de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans ces échantillons, ces derniers sont constitués essentiellement de potassium ( $K^+$ ), de sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) et de chlorures ( $Cl^-$ ), qui représentent à eux seuls plus de 95 % en masse des ions mesurés. Les ions  $K^+/SO_4^{2-}$  et  $K^+/Cl^-$  sont fortement corrélés, avec un coefficient de corrélation respectif de 0,99 et 0,80. Ainsi ces éléments sont probablement sous la forme de sels particulaires  $K_2SO_4$  et  $KCl$ . L'ensemble des droites de corrélation et coefficients associés est illustré sur la Figure 133.

La Figure 134 présente la composition (spéciation) pour ces trois espèces ioniques (en % massique) contenues dans les  $PM_{2.5}$  et dans les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules :  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ . On suppose ici que tout le  $Cl^-$  est sous forme  $KCl$  et tout le  $SO_4^{2-}$  sous forme  $K_2SO_4$ . La concentration en  $KOH$  est déduite à partir de la concentration en potassium restante.

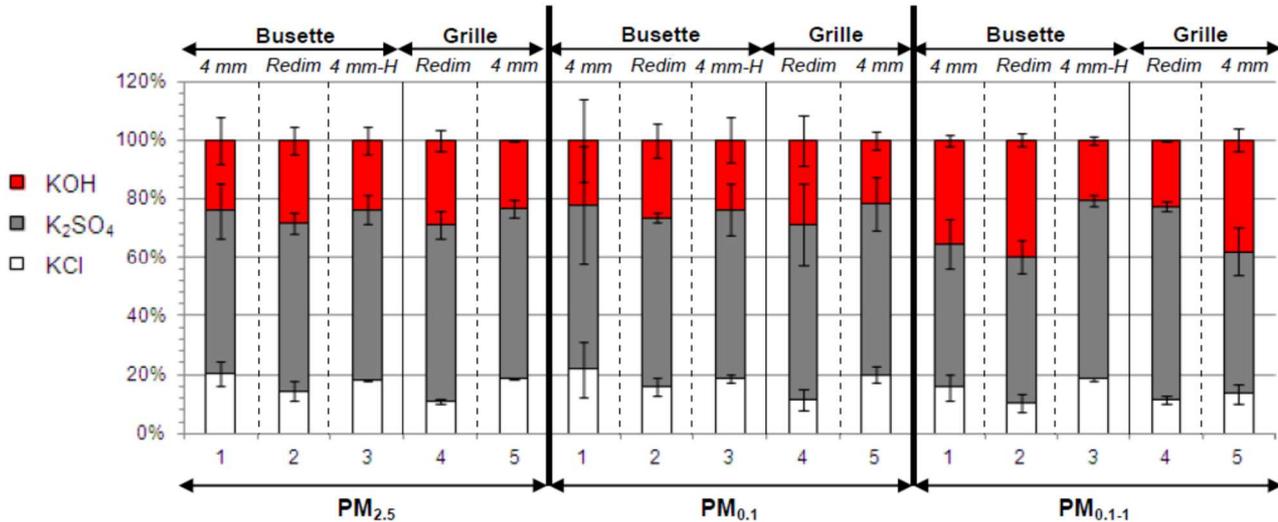


Figure 134 - Composition en ions inorganiques hydrosolubles (% massique) contenue dans les  $PM_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion du pilote de laboratoire avec combustible de référence

En termes de composition chimique, on ne note pas de différence significative entre les différents essais ni en fonction de la taille des particules ( $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ ).

Une classification hiérarchique ascendante (CHA) a été effectuée avec les paramètres suivants :

- Méthode de Ward ;
- Distance euclidienne au carré ;
- Données standardisées.

La masse d'individus est représentée par les 20 échantillons collectés (5 essais x 2 fractions granulométriques x 2 réplicats). Les variables sont les teneurs en :  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . Enfin, la nomenclature suivante a été utilisée : Numéro réplicat (1 ou 2) / Numéro Essai (E1, E2, E3, E4 et E5) / Fraction granulométrique (F : fraction fine  $PM_{0.1-1}$  ; UF : fraction ultrafine  $PM_{0.1}$ ). Trois classes sont définies en fonction des teneurs moyennes pour chaque espèce ionique, en  $mg/Nm^3$  (cf. Tableau 92).

Tableau 92 - Teneurs moyennes pour chaque espèce ionique ( $mg/Nm^3$ ), pour chaque classe définie dans la CHA

Classe	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$K^+$	$Na^+$	$SO_4^{2-}$
1	0,31	1,89	12,34	0,45	7,49
2	0,61	4,56	27,50	1,06	16,68
3	0,07	2,14	17,73	0,75	10,84

Les résultats de la CHA sont donnés sous forme graphique sur la Figure 135.

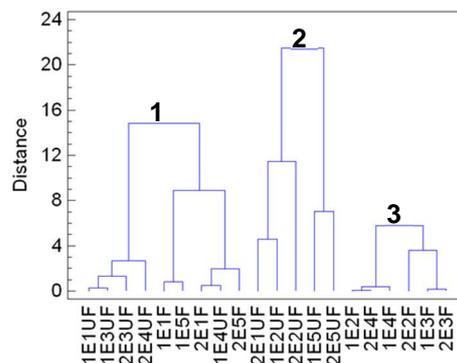


Figure 135 - Classement des échantillons collectés au sein du réacteur obtenu par CHA

Il en résulte que la classification hiérarchique ascendante ne met en évidence non plus de différence significative entre les différents essais ni en fonction de la taille des particules (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>) en termes de composition chimique. Ainsi les échantillons semblent constitués des mêmes sels particuliers majoritaires KOH, KCl et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De plus les échantillons semblent contenir également en plus faible quantité d'autres sels tels que NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En effet, les ions Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont aussi corrélés (respectivement r<sup>2</sup> = 0,74 et r<sup>2</sup> = 0,90, cf. Figure 133).

Enfin, les ions calcium semblent présenter un comportement différent de celui des espèces semi-volatiles (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) et volatiles (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

La composition moyenne élémentaire des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). Ces analyses donnent les teneurs en métaux contenus dans les échantillons. L'ensemble des résultats est présenté dans les Tableaux 93 - 97, où les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

**Tableau 93 - Concentrations en métaux (mg/Nm<sup>3</sup>, µg/Nm<sup>3</sup> et ng/Nm<sup>3</sup>), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 1**

Etage *d <sub>ae</sub> particules (µm)	Réplicat 1				Réplicat 2					
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>1</sub>	PM <sub>0.1</sub>	Backup	PM <sub>10</sub>	PM <sub>1</sub>	PM <sub>0.1</sub>	Backup		
mg/Nm <sup>3</sup>	10	1	0,1	<0,1	10	1	0,1	<0,1		
<b>K</b>	< LD <sup>#</sup>	0,5	13,9	19,2	0,1	0,2	8,0	24,2		
<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	154,2	< LD	< LD	< LD	114,7		
<b>Ca</b>	730,9	< LD	< LD	585,2	< LD	< LD	< LD	489,8		
<b>Fe</b>	72,5	65,0	87,6	257,7	73,4	38,7	113,6	118,4		
<b>Mg</b>	< LD	< LD	< LD	41,4	< LD	< LD	< LD	30,1		
<b>Na</b>	< LD	< LD	748,3	987,5	< LD	< LD	489,4	1629,2		
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Cr</b>	6,8	43,4	1644,7	1971,7	6,4	35,2	870,2	2566,3	
	<b>Cu</b>	0,7	1,2	6,9	16,4	1,0	< LD	4,2	17,8	
	<b>Mn</b>	6,0	6,8	10,2	148,6	3,0	0,8	10,3	33,0	
	<b>Mo</b>	0,3	0,6	10,1	14,7	0,3	0,3	5,6	14,0	
	<b>Ni</b>	1,8	1,8	2,3	10,6	2,0	< LD	6,5	6,2	
	<b>Pb</b>	0,4	1,3	37,0	63,3	0,3	1,0	22,1	80,5	
	<b>Rb</b>	0,1	0,7	20,5	30,2	0,1	0,4	10,8	36,2	
	<b>Ti</b>	5,7	< LD	< LD	14,6	< LD	< LD	< LD	10,1	
	<b>V</b>	< LD	1,1	1,7	1,5	0,9	0,8	1,2	2,6	
	<b>Zn</b>	70,9	< LD	95,9	138,2	< LD	< LD	33,8	121,3	
	ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	183,4	999,9	2279,5	< LD	< LD	535,0	1311,6
		<b>Ba</b>	252,9	382,0	1753,8	4676,5	301,3	< LD	1145,1	4301,5
<b>Cd</b>		146,4	117,7	139,1	577,6	< LD	< LD	107,9	121,1	
<b>Co</b>		63,6	< LD	< LD	373,7	< LD	< LD	93,9	174,8	
<b>La</b>		< LD	< LD	14,6	64,3	< LD	< LD	< LD	64,1	
<b>Sb</b>		288,8	< LD	326,8	612,0	< LD	< LD	138,0	449,0	
<b>Sr</b>		699,3	418,2	1381,1	2858,6	95,1	322,8	900,2	3312,6	

\*d<sub>ae</sub> : Diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

**Tableau 94 - Concentrations en métaux (mg/Nm<sup>3</sup>, µg/Nm<sup>3</sup> et ng/Nm<sup>3</sup>), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 2**

Etage *d <sub>ae</sub> particules (µm)	Réplicat 1				Réplicat 2				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	
mg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD <sup>#</sup>	0,4	14,1	25,9	< LD	0,4	18,9	31,9
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	121,2	< LD	< LD	< LD	104,5
	<b>Ca</b>	< LD	< LD	< LD	337,9	< LD	< LD	< LD	288,5
	<b>Fe</b>	122,8	58,7	41,7	148,0	133,1	< LD	82,6	81,0
	<b>Mg</b>	< LD	< LD	< LD	24,4	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Na</b>	< LD	< LD	878,7	1579,0	121,4	117,4	1149,2	1970,0
	<b>Cr</b>	5,0	45,1	1157,9	1548,2	5,9	40,3	1280,7	1883,5
	<b>Cu</b>	2,1	0,9	6,1	20,6	< LD	0,5	8,3	20,3
	<b>Mn</b>	1,3	12,7	2,8	8,9	0,7	2,1	3,1	8,8
	<b>Mo</b>	0,3	1,5	6,4	11,3	0,2	0,7	11,6	18,6
	<b>Ni</b>	1,7	6,3	2,0	7,4	0,7	2,6	2,3	6,9
	<b>Pb</b>	0,4	1,9	17,8	36,6	0,3	1,0	36,0	65,2
	<b>Rb</b>	< LD	0,4	15,9	29,7	0,1	0,5	22,8	38,9
	<b>Ti</b>	< LD	< LD	< LD	9,8	< LD	< LD	< LD	6,8
	<b>V</b>	< LD	1,3	1,2	1,1	1,2	1,1	1,6	2,1
<b>Zn</b>	< LD	< LD	131,9	236,3	< LD	< LD	151,0	229,0	
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	381,2	782,9	1301,5	199,7	< LD	902,0	1587,8
	<b>Ba</b>	< LD	266,6	1153,1	2943,0	576,5	< LD	1778,9	4004,6
	<b>Cd</b>	< LD	137,7	< LD	121,5	< LD	< LD	< LD	212,7
	<b>Co</b>	< LD	145,7	< LD	118,6	< LD	< LD	54,3	146,9
	<b>La</b>	< LD	< LD	< LD	20,3	< LD	< LD	< LD	17,2
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	329,0	769,2	< LD	< LD	365,4	727,2
	<b>Sr</b>	< LD	124,0	785,9	2011,1	< LD	154,9	1036,8	2464,6

\*d<sub>ae</sub> : Diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

**Tableau 95 - Concentrations en métaux (mg/Nm<sup>3</sup>, µg/Nm<sup>3</sup> et ng/Nm<sup>3</sup>), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 3**

Etage *d <sub>ae</sub> particules (µm)	Réplicat 1				Réplicat 2				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	
mg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	0,2	0,3	13,2	10,9	0,1	0,4	13,7	12,7
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Al</b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	186,0	< LD	< LD	< LD	230,9
	<b>Ca</b>	< LD	< LD	< LD	291,4	< LD	< LD	< LD	310,6
	<b>Fe</b>	< LD	51,7	108,5	74,8	< LD	< LD	< LD	112,6
	<b>Mg</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Na</b>	145,3	163,1	1032,6	895,8	< LD	< LD	940,6	1194,4
	<b>Cr</b>	6,1	10,6	269,8	209,1	5,1	7,5	239,7	222,2
	<b>Cu</b>	< LD	1,2	8,4	9,8	< LD	< LD	7,7	20,4
	<b>Mn</b>	1,0	2,9	2,5	7,7	2,0	2,9	2,2	3,2
	<b>Mo</b>	0,3	0,4	1,3	1,4	< LD	0,3	1,3	1,3
	<b>Ni</b>	1,8	1,8	1,8	2,8	0,4	0,8	1,2	3,1
	<b>Pb</b>	0,1	0,9	31,9	26,2	0,3	1,1	29,3	27,5
	<b>Rb</b>	< LD	0,3	17,3	13,7	0,2	0,4	17,0	16,3
	<b>Ti</b>	< LD	< LD	< LD	7,0	< LD	< LD	< LD	5,5
	<b>V</b>	1,2	< LD	1,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>Zn</b>	< LD	9,0	179,6	137,2	< LD	< LD	158,2	176,5	
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	< LD	817,3	788,1	< LD	< LD	546,7	395,0
	<b>Ba</b>	< LD	647,5	747,0	1016,3	< LD	290,2	852,5	2099,2
	<b>Cd</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Co</b>	< LD	< LD	< LD	107,0	< LD	< LD	< LD	61,7
	<b>La</b>	< LD	< LD	< LD	16,7	< LD	< LD	< LD	30,1
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	190,0	282,9	< LD	< LD	174,8	222,5
	<b>Sr</b>	< LD	389,4	860,2	900,4	< LD	399,3	858,9	1278,1

\*d<sub>ae</sub> : Diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

**Tableau 96 - Concentrations en métaux (mg/Nm<sup>3</sup>, µg/Nm<sup>3</sup> et ng/Nm<sup>3</sup>), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 4**

Etage *d <sub>ae</sub> particules (µm)	Réplicat 1				Réplicat 2				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	
mg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD <sup>#</sup>	0,4	13,2	9,8	< LD	0,4	17,2	11,5
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	219,9	< LD	< LD	< LD	145,1
	<b>Ca</b>	< LD	< LD	< LD	260,3	< LD	< LD	< LD	334,0
	<b>Fe</b>	< LD	< LD	< LD	158,1	70,5	85,2	62,4	169,3
	<b>Mg</b>	< LD	< LD	< LD	39,3	< LD	< LD	< LD	34,8
	<b>Na</b>	< LD	83,7	843,3	802,3	< LD	< LD	1098,9	901,4
	<b>Cr</b>	< LD	26,6	740,4	446,6	14,4	49,8	1572,4	903,3
	<b>Cu</b>	< LD	< LD	4,7	13,7	< LD	< LD	6,2	22,0
	<b>Mn</b>	0,8	2,1	2,7	14,9	3,4	2,3	4,1	8,2
	<b>Mo</b>	< LD	0,5	4,7	4,1	0,4	0,8	9,9	7,9
	<b>Ni</b>	0,9	2,2	1,5	6,8	9,7	3,5	3,6	14,8
	<b>Pb</b>	0,1	0,6	14,8	12,7	0,1	0,7	24,3	18,3
	<b>Rb</b>	< LD	< LD	0,2	0,3	< LD	< LD	0,4	0,4
	<b>Ti</b>	< LD	< LD	7,2	12,5	< LD	< LD	< LD	6,8
<b>V</b>	< LD	< LD	< LD	0,6	< LD	< LD	1,8	1,1	
<b>Zn</b>	< LD	< LD	123,1	128,5	< LD	< LD	171,9	167,1	
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	252,4	825,7	672,2	< LD	< LD	1256,0	602,9
	<b>Ba</b>	542,0	370,6	1430,3	2107,9	221,5	303,1	1786,5	5862,0
	<b>Cd</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Co</b>	< LD	< LD	90,2	170,0	157,1	< LD	74,0	215,5
	<b>La</b>	< LD	< LD	< LD	28,6	< LD	< LD	< LD	14,0
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	231,8	285,2	< LD	< LD	425,6	352,5
	<b>Sr</b>	102,0	210,5	980,4	1443,0	< LD	249,5	1364,0	1428,7

\*d<sub>ae</sub> : Diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

**Tableau 97 - Concentrations en métaux (mg/Nm<sup>3</sup>, µg/Nm<sup>3</sup> et ng/Nm<sup>3</sup>), déterminées par ICP-AES (valeurs en rouge) et ICP-MS (valeurs en bleu) pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque étage de collecte, pour l'essai 5**

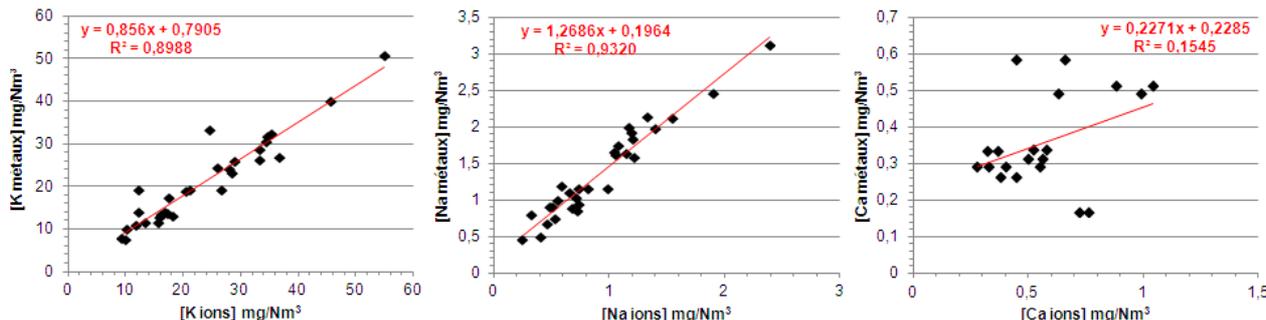
Etage *d <sub>ae</sub> particules (µm)	Réplicat 1				Réplicat 2				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup <0,1	
mg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD <sup>#</sup>	0,4	11,5	19,0	0,1	0,3	7,6	19,2
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	201,0	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Ca</b>	< LD	< LD	< LD	165,7	< LD	< LD	< LD	512,4
	<b>Fe</b>	99,6	66,4	< LD	< LD	64,0	44,0	< LD	< LD
	<b>Mg</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	43,7
	<b>Na</b>	< LD	< LD	672,0	1160,0	< LD	< LD	452,9	1159,9
	<b>Cr</b>	< LD	36,9	1356,5	1825,2	4,2	40,7	1128,5	2055,3
	<b>Cu</b>	< LD	< LD	4,5	19,3	< LD	< LD	3,3	13,8
	<b>Mn</b>	0,3	2,4	2,4	6,8	0,8	2,2	1,8	5,9
	<b>Mo</b>	< LD	0,5	10,5	14,9	0,1	0,5	6,9	14,9
	<b>Ni</b>	< LD	1,6	2,1	3,1	0,9	1,7	1,3	2,9
	<b>Pb</b>	0,1	1,1	41,0	78,4	0,2	1,1	24,9	71,5
	<b>Rb</b>	< LD	0,4	16,9	29,0	0,0	0,4	11,3	29,5
	<b>Ti</b>	< LD	< LD	< LD	6,7	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>V</b>	< LD	< LD	< LD	1,2	< LD	< LD	< LD	1,6	
<b>Zn</b>	< LD	< LD	66,6	122,5	< LD	< LD	54,1	113,2	
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	< LD	575,9	1146,3	< LD	224,6	488,6	1230,9
	<b>Ba</b>	< LD	2447,8	1063,4	2507,8	< LD	< LD	902,2	4842,7
	<b>Cd</b>	< LD	< LD	< LD	178,1	< LD	< LD	< LD	683,7
	<b>Co</b>	< LD	< LD	< LD	73,0	< LD	72,8	< LD	78,3
	<b>La</b>	< LD	< LD	< LD	19,3	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	177,0	389,6	< LD	< LD	136,9	468,1
	<b>Sr</b>	< LD	162,7	1094,8	2178,2	83,0	231,2	925,0	5294,0

\*d<sub>ae</sub> : Diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les éléments K, Na, Mg et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. On constate que :

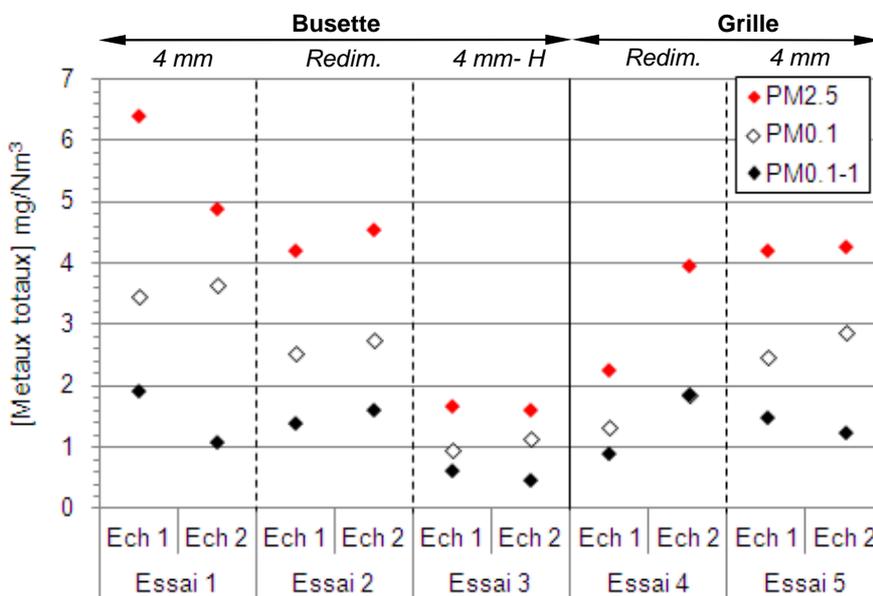
- le magnésium est présent en faibles concentrations ( $< 50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) dans les échantillons et n'est donc pas détectable par chromatographie ionique ;
- le sodium et le potassium sont dosés par les deux techniques et les résultats sont tout à fait en concordance avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,89 (cf. Figure 133, page 165). De plus, les concentrations en potassium mesurées par chromatographie ionique sont légèrement supérieures à celles mesurées par ICP-AES (meilleure sensibilité de la technique). Ainsi, tout le potassium se trouve sous forme hydrosoluble (de même pour Na) ;
- le calcium est dosé par les deux techniques mais les concentrations mesurées par les deux techniques ne sont pas corrélées (cf. Figure 136). Les teneurs mesurées par chromatographie ionique sont proches des limites de quantification de la technique et sont donc beaucoup moins fiables que celles obtenues par ICP-AES, technique plus sensible pour le dosage de cet élément (cf Annexe A.5.2.2, page 150).



**Figure 136 - Comparaison des résultats obtenus pour l'analyse du potassium, du sodium et du calcium par les la chromatographie ionique et l'ICP-AES, dans les échantillons de particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion**

Les teneurs en K et Na ont déjà été étudiées lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les  $\text{PM}_{2.5}$  et sont donc sortis du jeu de données.

La Figure 137 présente les concentrations totales en métaux (non ioniques) pour les  $\text{PM}_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules :  $\text{PM}_{0.1}$  (particules  $< 100 \text{ nm}$ ) et  $\text{PM}_{0.1-1}$  (particules majoritairement comprises entre  $100 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$ ).



**Figure 137 - Concentrations massiques en métaux totaux, contenues dans les  $\text{PM}_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion pour les deux répliques des 5 essais**

Les concentrations en métaux dans les  $\text{PM}_{2.5}$  sont comprises entre 1,6 et 6,4 mg/Nm<sup>3</sup> avec une moyenne de l'ordre de 3,8 mg/Nm<sup>3</sup> ce qui représente environ 0,9 % des émissions de  $\text{PM}_{2.5}$  au-dessus du foyer de combustion. Par ailleurs, les métaux sont retrouvés essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons  $\text{PM}_{0.1}$  et  $\text{PM}_{0.1-1}$ , qui constituent plus de 85 % de la masse en métaux dans les  $\text{PM}_{2.5}$ . De plus, quel que soit l'essai considéré, les concentrations en métaux sont supérieures dans la fraction ultrafine  $\text{PM}_{0.1}$  par rapport à la fraction fine  $\text{PM}_{0.1-1}$ .

Enfin, les profils de concentration sont différents d'un essai à l'autre. Toutefois, on n'observe pas d'influence marquée du mode de fonctionnement (grille ou busette) pour des essais comparables (1 et 5 ; 2 et 4) ni de la granulométrie du combustible pour un même mode de fonctionnement à humidité proche (1 et 2 ; 4 et 5). En revanche, il semblerait que le taux d'humidité dans le combustible (essais 1 et 3) ait une influence sur le taux d'émission de métaux dans les PM<sub>2.5</sub> avec des concentrations en moyenne deux à trois fois moins importantes pour le combustible le plus humide (cf. Figure 137).

Au niveau de la composition en métaux, les échantillons sont constitués (cf. Tableaux 93 - 97) :

- d'éléments majeurs (représentant plus de 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Cr (≈ 65 %), Ca (≈ 17,5 %), Zn (≈ 10,2 %), Al (≈ 10 %) et Fe (≈ 7,3 %) ;
- d'éléments mineurs (représentant entre 1 et 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Pb (≈ 2,4 %) et Rb (≈ 1,1 %) ;
- d'éléments à l'état de traces tels que Mg, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V, As, Ba, Cd, Co, La, Sb et Sr (<1 % en masse des métaux émis).

La Figure 138 présente les compositions chimiques moyennes en métaux (non ioniques), pour les éléments ayant une concentration massique supérieure à 1 %, obtenues pour les PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai.

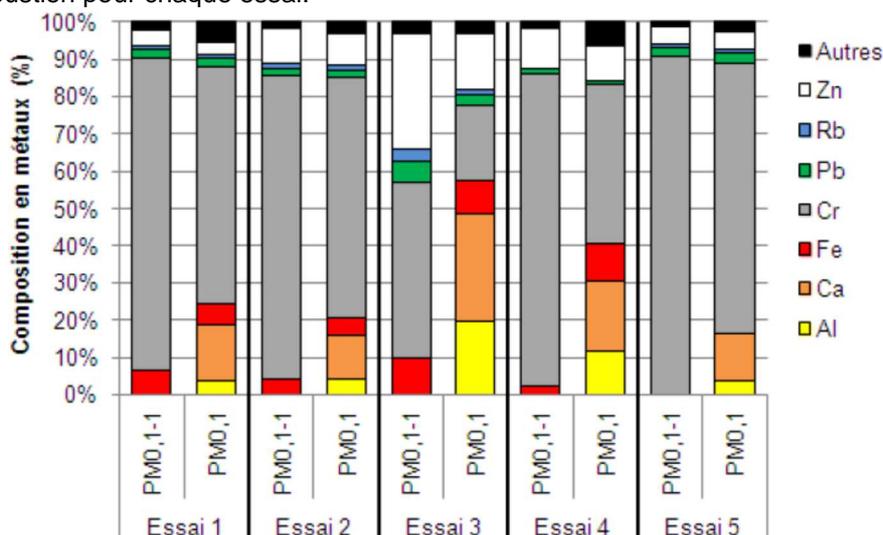


Figure 138 - Composition chimique moyenne en métaux (%) pour les PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion pour les 5 essais réalisés

Les compositions chimiques moyennes semblent donc présenter des profils différents suivant l'essai considéré et la taille des particules (PM<sub>0.1</sub> ou PM<sub>0.1-1</sub>). Il est toutefois difficile de tirer des conclusions au vu des concentrations très faibles mesurées dans les échantillons pour certains éléments (Al, Ca, Fe, Pb, Rb, etc.). Celles-ci sont souvent proches des limites de quantification (cf. Tableau 81, page 150) de l'appareil de mesures. De même, la classification hiérarchique ascendante CHA (cf. Figure 139) de ces échantillons ne permet pas de mettre en évidence de différence significative de composition chimique en métaux selon la taille des particules ou l'essai considéré. La seule différence mise en évidence concerne les concentrations plus faibles retrouvées sur l'étage de collection PM<sub>0.1-1</sub> par rapport à l'étage de collection PM<sub>0.1</sub>, ce qui ne permet pas de quantifier certains éléments tels que Al ou Ca.

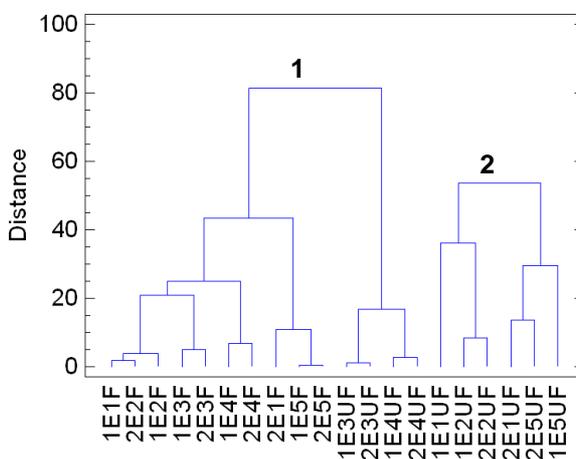
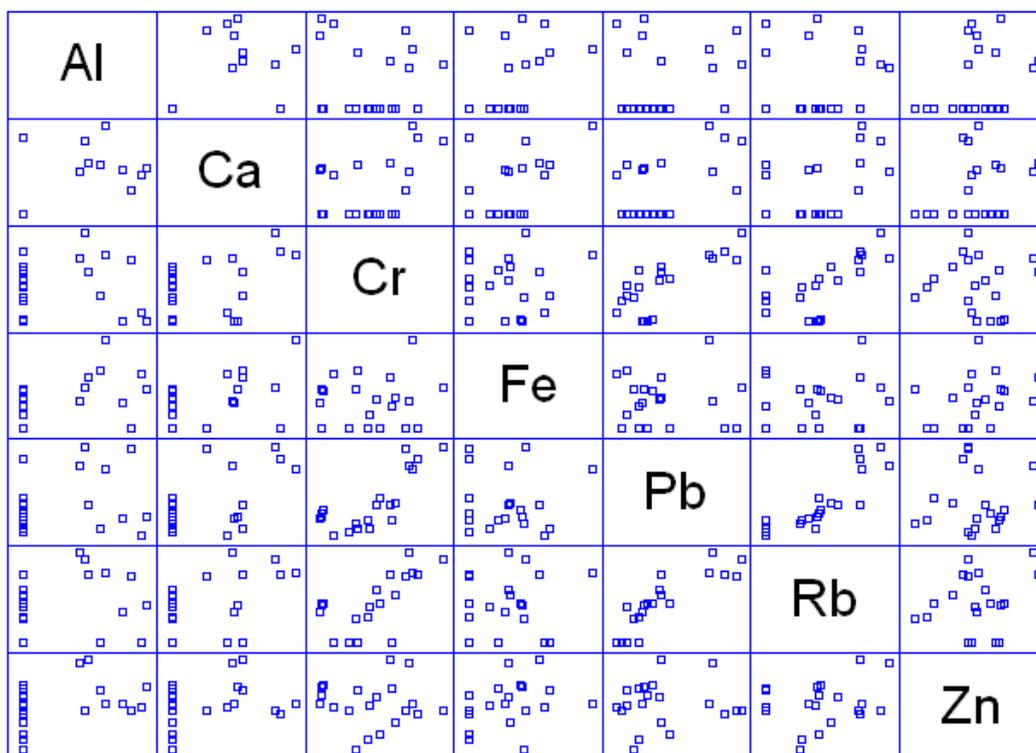


Figure 139 - Classement des échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion en fonction de leur composition en métaux, par classification hiérarchique ascendante

Enfin certains éléments semblent présenter des comportements similaires, c'est notamment le cas des éléments Ca/Al/Fe et Pb/Cr/Rb qui sont relativement corrélés (cf. Figure 140). Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par rapport à la volatilité des éléments.



**Figure 140 - Graphes de corrélation entre deux éléments, contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai, déterminés par l'analyse statistique à plusieurs variables**

En ce qui concerne les HAP, chaque filtre a fait l'objet de deux extractions successives, et les extraits ont été analysés séparément. Les teneurs en HAP ont été mesurées pour les trois intervalles granulométriques : < 0,1  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{0.1}$ ), entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{0.1-1}$ ), entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{1-2.5}$ ). Les teneurs en HAP les plus volatils (naphtalène, acénaphthène et fluorène) étaient faibles et/ou non reproductibles et les résultats ne sont pas présentés ici. Chaque filtre a été extrait deux fois, et les masses détectées ont été additionnées. Le blanc terrain a été soustrait, sa valeur n'excédant pas 20 % des concentrations mesurées, pour les teneurs les plus faibles. En raison de prélèvements non simultanés sur les filtres téflon et en fibres de quartz, et de la forte variabilité des masses mesurées d'un essai à l'autre, les concentrations n'ont pu être exprimées par rapport à la masse de particules prélevées mais seulement par filtre et par volume exprimé en  $\text{Nm}^3$  d'air.

Les concentrations massiques obtenues pour les deux répliqués dans les trois fractions granulométriques pour l'ensemble des essais sont présentées dans le Tableau 98 et sur la Figure 142, page 174.

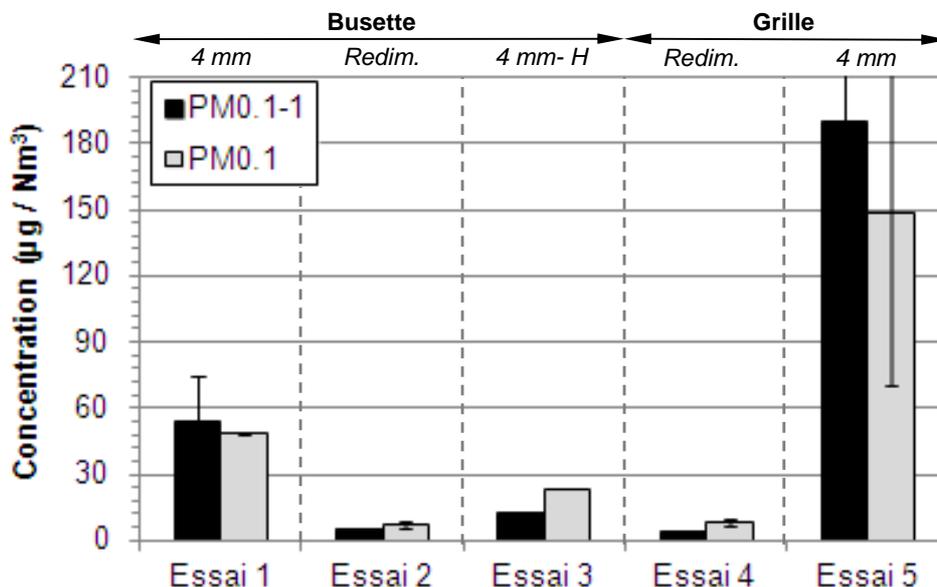
Les résultats présentent des disparités plus ou moins fortes pour un même essai (notamment l'essai 5 qui n'est pas reproductible entre les deux répliqués) mais la tendance et les composés majoritaires sont globalement reproductibles d'un échantillon à l'autre. On a observé également que, quel que soit l'essai, les HAP sont principalement concentrés dans la fraction submicronique ( $\text{PM}_{0.1}$  et  $\text{PM}_{0.1-1}$ ). La fraction ultrafine  $\text{PM}_{0.1}$  est dominée par des HAP légers (fluoranthène, FLA et pyrène, PYR) qui peuvent avoir été adsorbés sur le filtre (artéfact positif). Les concentrations les plus fortes ont été observées pour les échantillons de l'essai 5 (avec 140 et 573  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  au total), suivi de l'essai 1 (90 et 122  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) et de l'essai 3 (37 et 38  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ). Les essais 2 et 4 étaient peu émissifs en HAP particuliers, avec 13  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  en moyenne.

Les concentrations massiques en HAP totaux pour les deux fractions granulométriques les plus fines sont montrées sur la Figure 141.

On n'observe pas d'influence marquée du mode de fonctionnement (busette ou grille) pour des essais comparables (1 et 5 ; 2 et 4). En revanche, il semblerait que le combustible P45 « broyé 4 mm » conduit à une formation plus importante de HAP que le combustible P45 « redimensionné » (essais comparables 1 et 2 ; 4 et 5). Enfin, il semblerait que l'humidité ait une influence sur le taux d'émission de HAP (Essais 1 et 3). Cependant, il est difficile de tirer des conclusions nettes car il a été montré d'une part que l'humidité relative a une forte influence sur la collecte des HAP sur des filtres en fibres de quartz, probablement en raison de leur caractère hydrosoluble et d'autre part, parce que la mesure gravimétrique n'est pas fiable pour des filtres de cette nature et donc que les teneurs en HAP par gramme de particules émises ne sont donc pas accessibles. Enfin, le mode grille semble cependant moins robuste en terme de reproductibilité des résultats.

**Tableau 98 - Concentrations massiques en HAP (en µg/Nm<sup>3</sup>), obtenues pour les deux échantillons dans les trois fractions granulométriques pour l'ensemble des essais**

	1a			1b			2a			2b			3a			3b		
	< 0,1 µm	0,1-1 µm	1-2,5 µm															
PHE	1,24	0,30	0,16	1,14	0,22	0,07	0,10	0,01	0,04	0,15	0,02	0,02	3,59	0,14	0,04	3,59	0,13	0,06
ANT	0,15	0,05	0,02	0,15	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,34	0,01	0,00	0,36	0,01	0,00
FLA	11,22	3,67	0,47	11,61	2,19	0,30	2,30	0,21	0,09	1,42	0,17	0,04	8,87	1,52	0,23	9,48	1,36	0,27
PYR	17,12	6,54	0,80	20,21	4,42	0,61	3,95	0,61	0,09	2,83	0,42	0,06	7,45	1,31	0,17	6,25	1,12	0,21
BaA	1,35	1,84	0,11	1,00	1,03	0,07	0,23	0,24	0,02	0,17	0,22	0,02	0,68	1,28	0,08	0,80	1,29	0,10
CHR	0,79	1,28	0,07	0,65	0,68	0,04	0,24	0,16	0,00	0,17	0,13	0,00	0,73	1,49	0,08	1,05	1,54	0,12
BbF	2,05	6,61	0,19	1,16	2,66	0,12	0,19	0,46	0,03	0,13	0,39	0,04	0,51	2,13	0,10	0,50	2,33	0,18
BkF	0,82	2,44	0,10	0,41	0,90	0,06	0,07	0,19	0,01	0,04	0,15	0,02	0,16	0,70	0,04	0,13	0,77	0,07
BaP	3,15	9,25	0,41	1,72	4,62	0,26	0,21	0,64	0,03	0,13	0,53	0,05	0,20	1,16	0,07	0,23	1,50	0,10
dBahA	0,08	0,20	0,02	0,03	0,10	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,14	0,03	0,02	0,21	0,02
BghiP	8,40	24,61	1,20	6,38	14,98	0,97	0,85	1,69	0,12	0,79	2,91	0,18	0,54	2,14	0,21	0,55	2,39	0,26
IP	2,72	12,00	0,61	4,06	6,18	0,45	0,22	0,29	0,05	0,13	0,57	0,04	0,15	0,69	0,06	0,26	0,73	0,14
	4a			4b			5a			5b								
	< 0,1 µm	0,1-1 µm	1-2,5 µm															
PHE	0,71	-0,01	0,05	0,74	0,19	0,21	6,28	0,64	0,51	67,77	26,19	3,41						
ANT	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,79	0,06	0,03	9,83	4,09	0,28						
FLA	3,60	0,33	0,11	2,54	0,42	0,16	30,08	5,43	1,21	48,96	69,77	5,39						
PYR	3,18	0,39	0,08	2,26	0,41	0,10	42,55	7,91	1,56	50,08	60,27	4,96						
BaA	0,32	0,31	0,02	0,24	0,25	0,04	1,18	1,37	0,11	3,49	21,71	1,13						
CHR	0,46	0,38	0,01	0,31	0,37	0,02	0,88	1,02	0,06	3,01	19,04	1,28						
BbF	0,16	0,57	0,06	0,15	0,45	0,10	1,32	2,86	0,16	2,85	21,64	0,93						
BkF	0,05	0,17	0,02	0,04	0,12	0,03	0,42	0,86	0,06	0,93	7,38	0,38						
BaP	0,09	0,28	0,03	0,06	0,21	0,05	1,60	3,10	0,28	2,88	21,05	1,62						
dBahA	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,09	0,01	0,18	2,53	0,17						
BghiP	0,23	0,59	0,13	0,19	0,66	0,18	5,54	11,56	1,04	9,27	58,19	3,34						
IP	0,16	0,63	0,11	0,52	1,53	0,52	2,40	5,04	2,57	3,71	27,31	8,38						



**Figure 141 - Concentrations massiques (en µg/Nm<sup>3</sup>) des HAP totaux pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion**

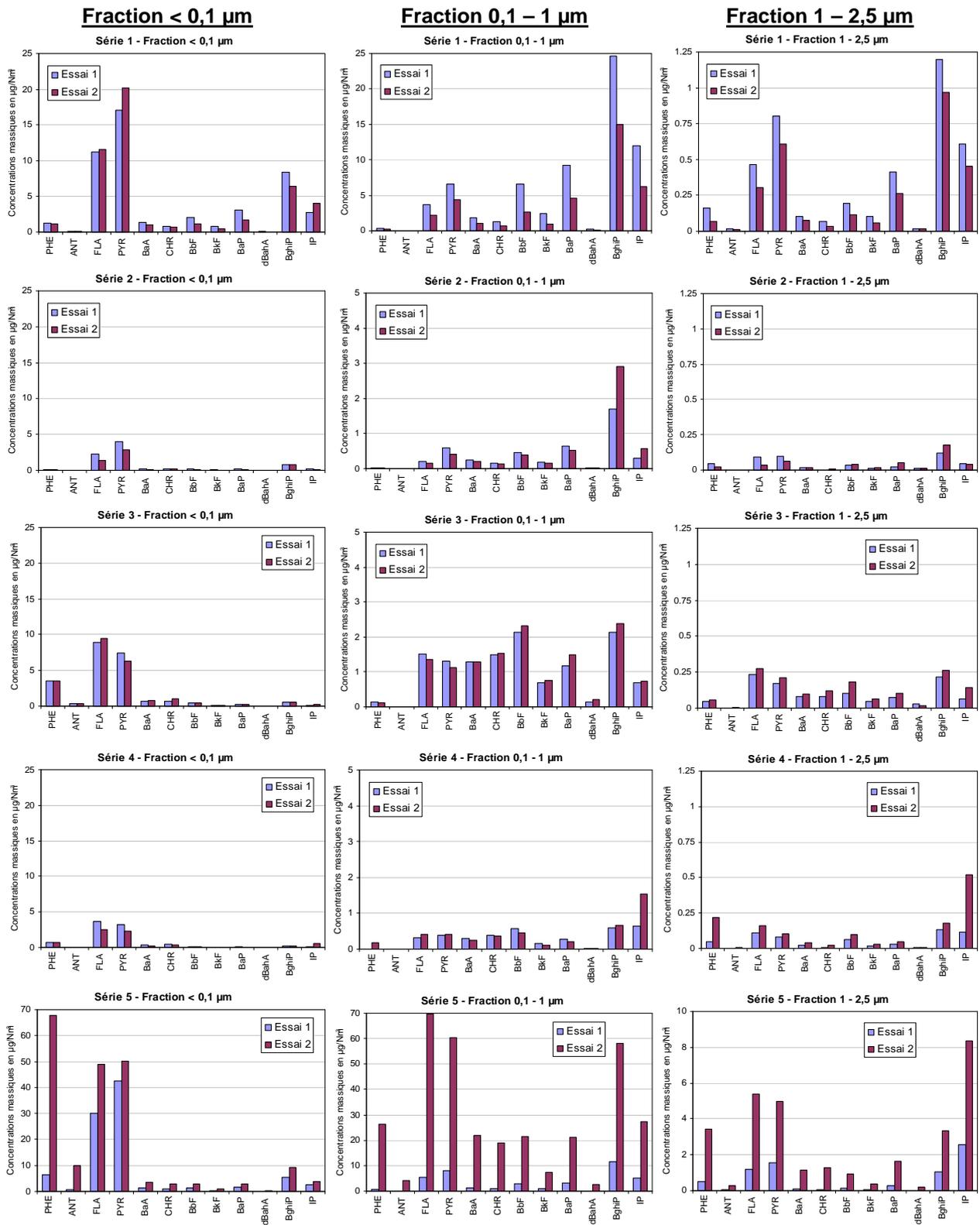


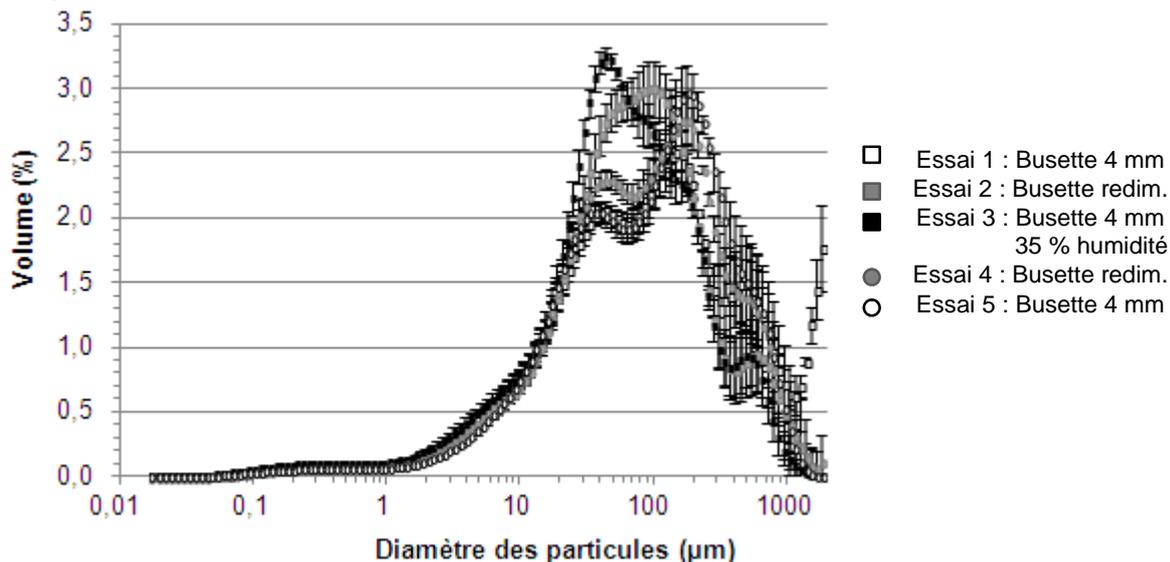
Figure 142 - Concentrations en HAP sur les trois étages de collecte pour les PM2.5 collectées au-dessus du foyer de combustion

### A.5.2.3. Caractérisation des cendres volantes

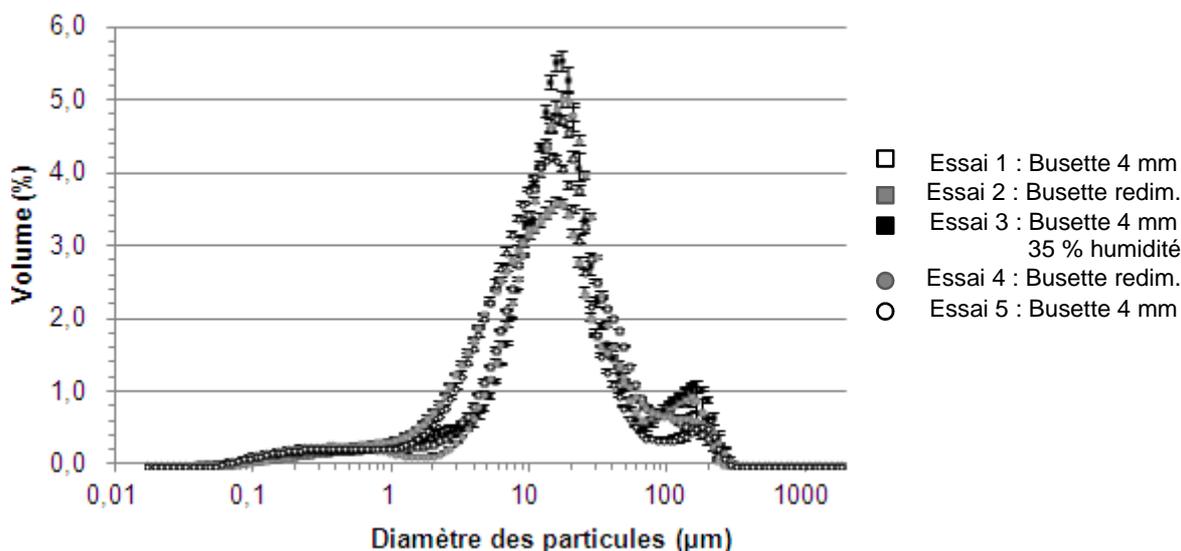
L'objectif est de caractériser les propriétés physiques et chimiques des cendres volantes émises lors de la combustion de biomasse broyée et de mettre en évidence d'éventuelles différences de composition en fonction des paramètres étudiés (granulométrie et taux d'humidité du combustible, modes de fonctionnement du réacteur de laboratoire : grille ou busette).

Répartition granulométrique en volume

Les Figures 143 et 144 présentent les répartitions granulométriques en volume, déterminées par granulométrie laser, des cendres collectées pour chaque essai de combustion, respectivement dans les cyclones primaire et secondaire.



**Figure 143 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres issues du cyclone primaire lors des 5 essais de combustion**



**Figure 144 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres issues du cyclone secondaire lors des 5 essais de combustion**

Les distributions granulométriques sont différentes pour les cendres de cyclones primaire ou secondaire. Les cendres issues du cyclone primaire présentent trois modes principaux : 30 - 40 µm, 100 - 200 µm et 700 µm. Les profils sont similaires pour les essais 1, 4 et 5 et sont légèrement différents pour les essais 2 et 3. Il semblerait donc que le mode de combustion « busette » entraîne plus de variabilité en terme de distribution granulométrique au niveau des cendres volantes. De plus, il semblerait que les essais menés avec le combustible humide générèrent des particules plus fines (notamment dans le cyclone primaire). Ceci pourrait être lié à une fragmentation plus importante du combustible en raison de son humidité plus élevée.

Enfin, les cendres issues du cyclone secondaire présentent un mode principal vers 20 µm et un mode secondaire vers 100 - 200 µm quel que soit l'échantillon considéré.

Le cyclone primaire permet donc bien de collecter la fraction la plus grossière et le cyclone secondaire la fraction la plus fine.

Composition élémentaire des cendres (analyse semi-quantitative)

La composition élémentaire moyenne des cendres volantes collectées dans les cyclones primaire et secondaire pour chaque essai de combustion est reportée dans le Tableau 99. Ces analyses donnent les

teneurs moyennes en éléments inorganiques et métaux contenus dans les échantillons. Seuls les éléments majoritaires (> 1 %) sont reportés.

**Tableau 99 - Teneurs élémentaires massiques (%), déterminées par fluorescence X, dans les cendres de cyclones primaire (CP) et secondaire (CS) pour chaque essai de combustion**

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4		Essai 5	
	CP*	CS*	CP	CS	CP	CS	CP	CS	CP	CS
<b>C</b>	17,9	11,2	11,4	8,3	9,2	7,3	15,7	7,8	19,6	8,2
<b>O</b>	37,2	39,4	38,5	40,0	40,7	42,8	37,6	42,6	35,5	41,3
<b>Mg</b>	2,6	2,9	3,3	3,9	2,9	2,9	2,8	2,9	2,4	3,4
<b>Si</b>	1,3	0,9	1,3	0,6	2,3	0,9	1,7	0,9	1,6	0,6
<b>P</b>	1,4	1,7	1,7	2,1	1,5	1,6	1,5	1,6	1,3	1,8
<b>S</b>	0,7	1,0	0,8	1,4	0,6	1,0	0,7	1,3	0,7	1,2
<b>K</b>	8,3	11,1	9,0	13,8	8,0	10,3	8,5	12,1	8,5	12,3
<b>Ca</b>	26,8	28,0	29,8	26,2	31,0	29,8	27,8	27,7	26,1	27,4
<b>Cr</b>	1,1	1,0	1,3	0,8	1,0	0,8	0,7	0,6	0,9	0,6
<b>Fe</b>	0,9	0,8	1,4	0,6	1,2	0,8	1,2	0,7	1,6	0,9
<b>Reste</b>	1,7	2,2	1,6	2,4	1,7	1,9	1,8	1,9	1,9	2,2

\*CP : Cyclone Primaire ; CS : Cyclone Secondaire

On note une différence significative de composition chimique selon la taille des particules (cyclone primaire ou secondaire, cf. Tableau 99).

Une CHA a été effectuée avec les paramètres suivants :

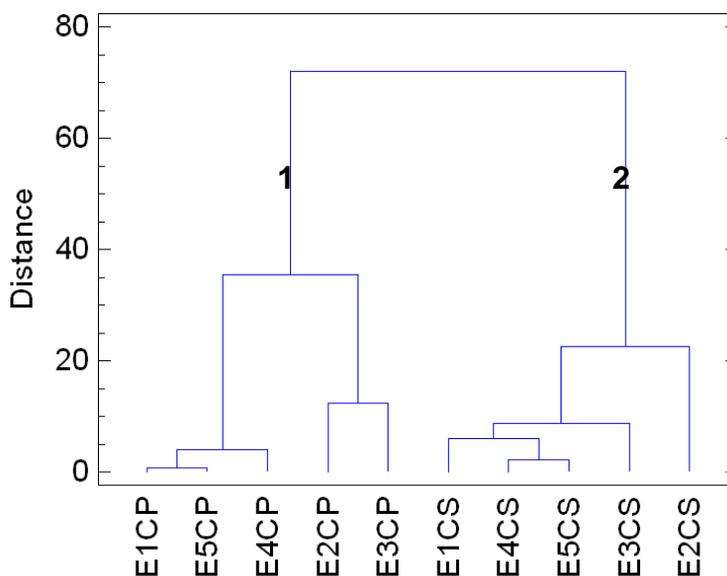
- Méthode de Ward ;
- Distance euclidienne au carré ;
- Données standardisées.

La masse d'individus est représentée par les 10 échantillons collectés (5 essais x 2 cyclones). Les variables sont les teneurs en : C, O, Mg, Si, P, S, K et Ca. Enfin, la nomenclature suivante a été utilisée E : Essai / Numéro Essai (1 à 5) / Cyclone (CP : Cyclone Primaire ou CS : Cyclone Secondaire). Deux classes sont définies en fonction des teneurs moyennes pour chaque espèce, en % massique (cf. Tableau 100).

**Tableau 100 - Teneurs moyennes en C, O, Mg, Si, P, S, K et Ca (% massique), pour chaque classe définie dans la CHA**

Classe	C	Ca	K	Mg	O	P	S	Si
1	14,8	28,3	8,4	2,8	37,9	1,5	0,7	1,6
2	8,5	27,8	11,9	3,2	41,2	1,8	1,2	0,8

Les résultats de la CHA sont donnés sous forme graphique sur la Figure 145.



**Figure 145 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition élémentaire, par classification hiérarchique ascendante**

La différence de composition chimique selon la taille des particules est bien confirmée par la CHA et concerne notamment :

- le carbone (C) : les cendres issues du cyclone primaire contiennent 1,5 à 2 fois plus de C que celles du cyclone secondaire ;
- le silicium (Si) : les cendres issues du cyclone primaire sont enrichies 1,5 à 2,5 fois en élément réfractaire (Si) par rapport à celles du cyclone secondaire ;
- le P, S et K : les cendres du cyclone secondaire sont enrichies en moyenne respectivement 1,2 ; 1,7 et 1,4 fois en éléments volatils P, S et K par rapport à celles du cyclone primaire.

Ainsi les éléments volatils (P, S et K) se retrouvent majoritairement dans les cendres de cyclone secondaire alors que les éléments réfractaires (Si) se retrouvent dans celles du cyclone primaire. Enfin, les éléments de volatilité intermédiaire (Mg et Ca) se répartissent de façon équivalente entre les cendres de cyclone primaire et secondaire (cf. Tableau 99).

Par ailleurs, on ne note pas de différence significative de la composition chimique des cendres suivant l'essai de combustion considéré (cf. Figure 145) c'est-à-dire selon le mode de combustion choisi ou le traitement appliqué au combustible. Dans les 5 cas, les cendres contiennent des teneurs en carbone importantes (entre 8 et 20 %), traduisant une combustion incomplète. Ce taux de carbone peut être lié à la teneur en cendres dans le combustible ( $\approx 1,2$  %). Toutefois, il convient de préciser que les cendres de cyclones primaire et secondaire sont le cumul de plusieurs heures de fonctionnement, comprenant les phases non stabilisées (démarrage et fin de combustion), ce qui peut justifier des teneurs en carbone aussi élevées.

Enfin, les éléments (K/S) sont parfaitement corrélés ( $R^2 = 0,99$ ) de même que pour les  $PM_{2.5}$  collectés au-dessus du foyer de combustion. Les éléments (K/P), (Mg/P) et (P/S) sont relativement corrélés ( $0,75 < R^2 < 0,90$ ) et les éléments (K/Mg) un peu moins corrélés avec un coefficient de l'ordre de 0,50.

L'ensemble des droites de corrélation et coefficients associés sont représentés sur la Figure 146.

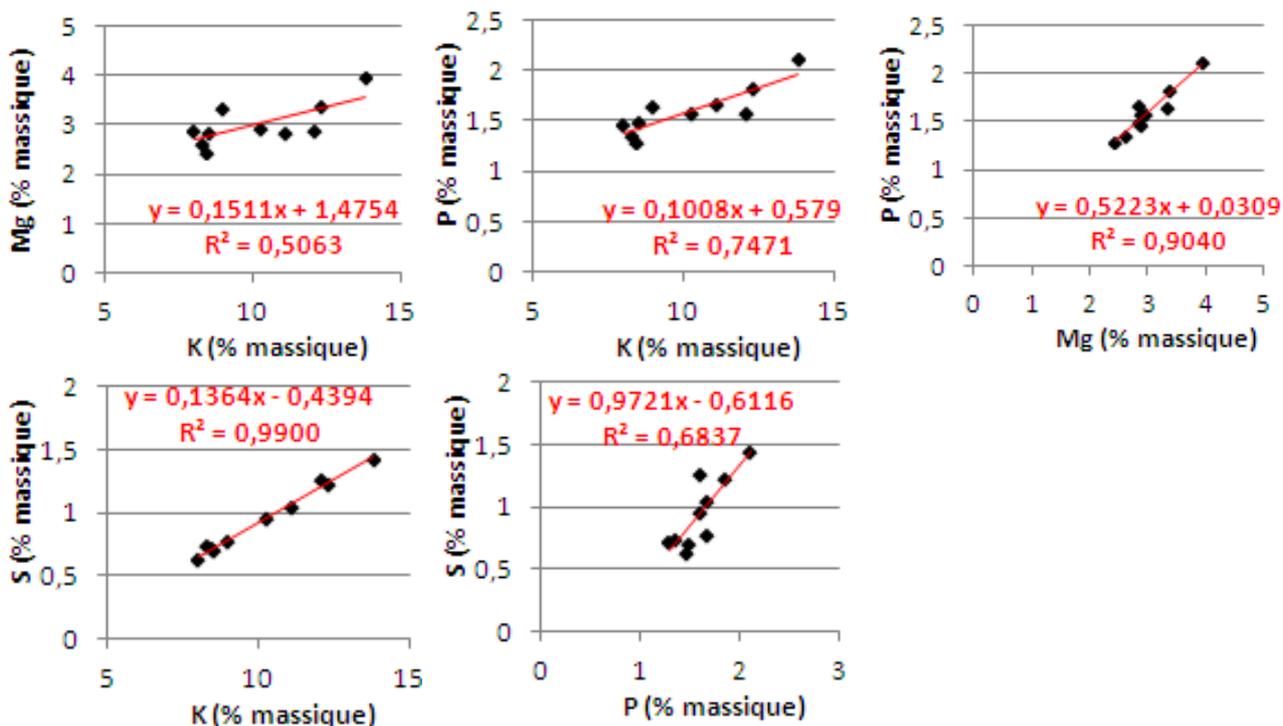
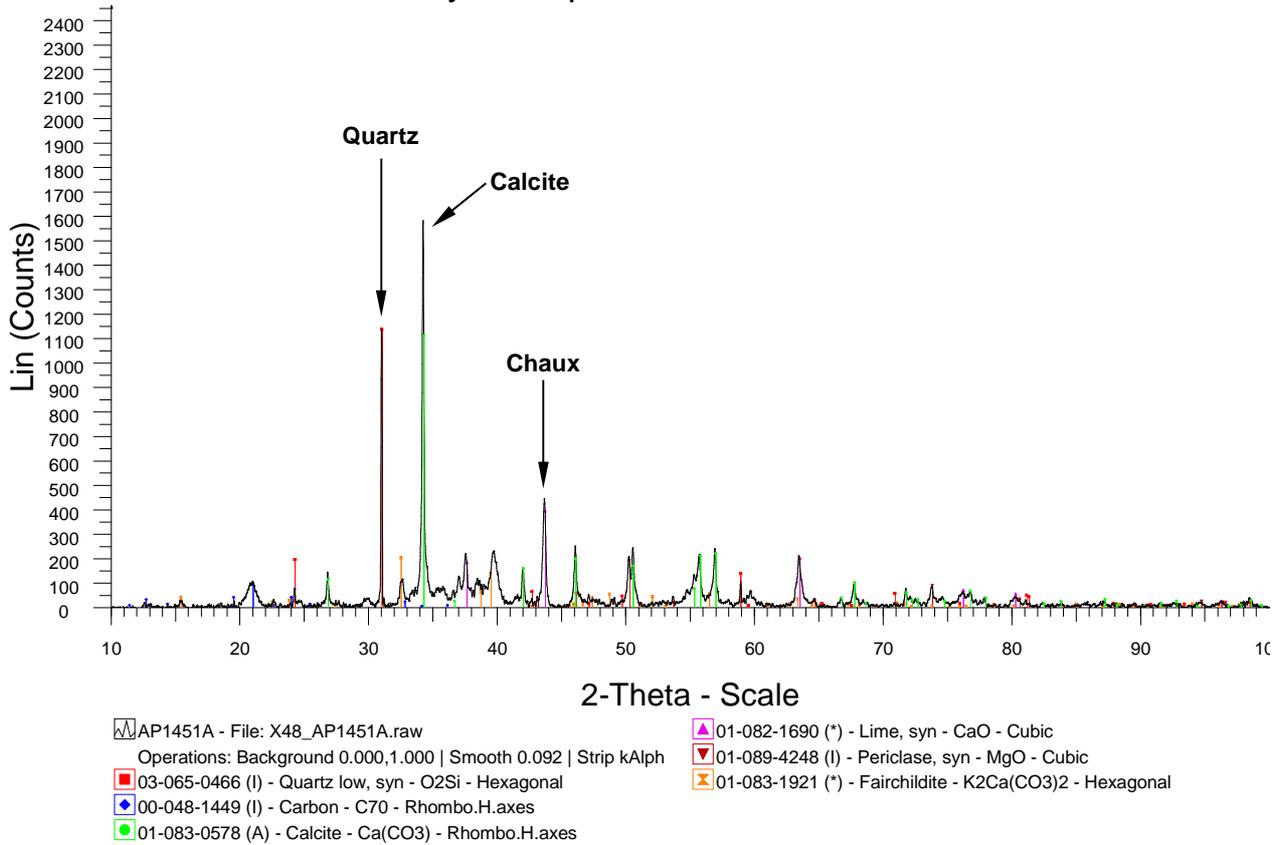


Figure 146 - Droites de corrélation et coefficients de corrélation associés entre deux éléments Mg/K, P/K, P/Mg, K/S et P/S contenus dans les cendres issues des cyclones primaire et secondaire

#### Analyse minéralogique

Les analyses minéralogiques des cendres volantes prélevées dans les cyclones primaire et secondaire présentent des résultats similaires quel que soit l'échantillon considéré. L'ensemble des analyses réalisées par DRX est reporté sur les Figures 147 - 151.

### Essai n°1 : Cyclone primaire : P45 4mm, busette



### Essai n°1 : Cyclone secondaire : P45 4mm, busette

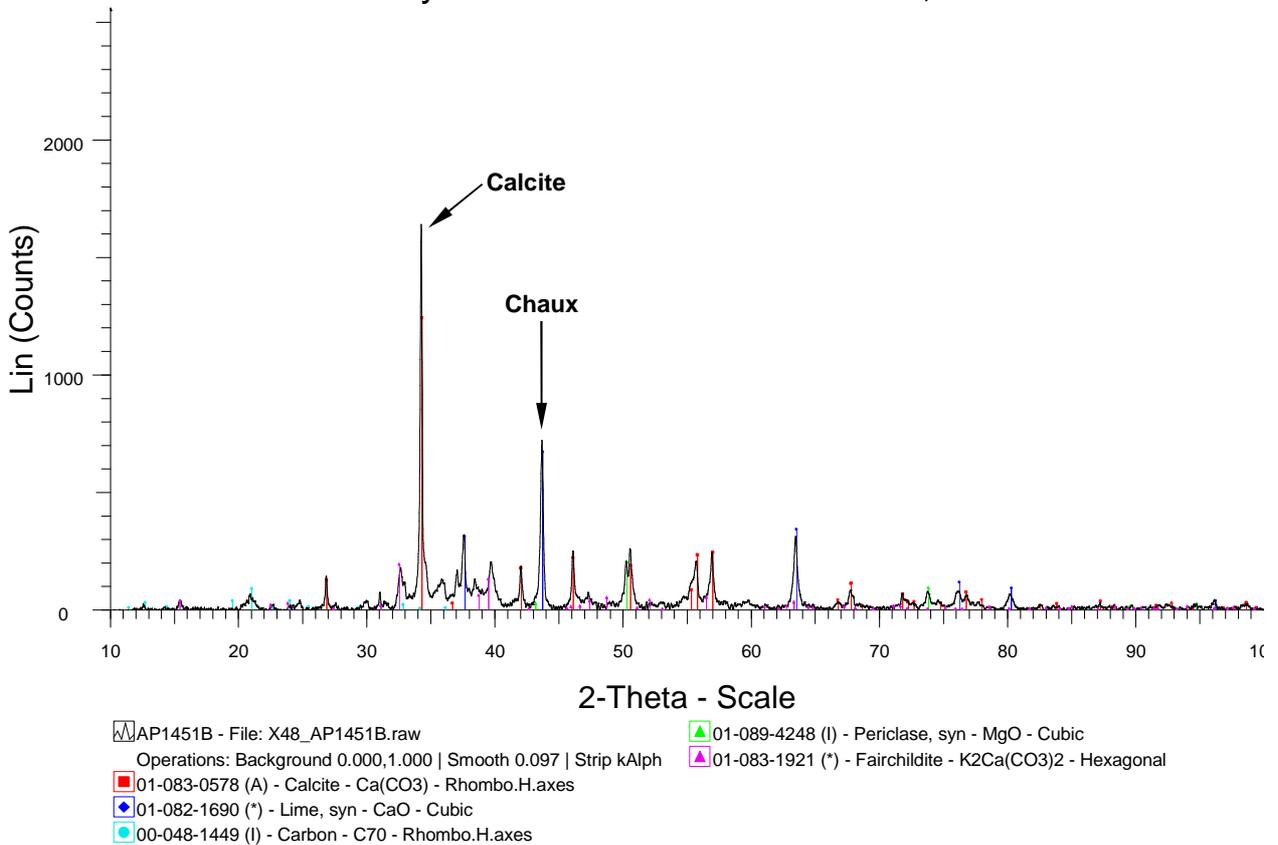
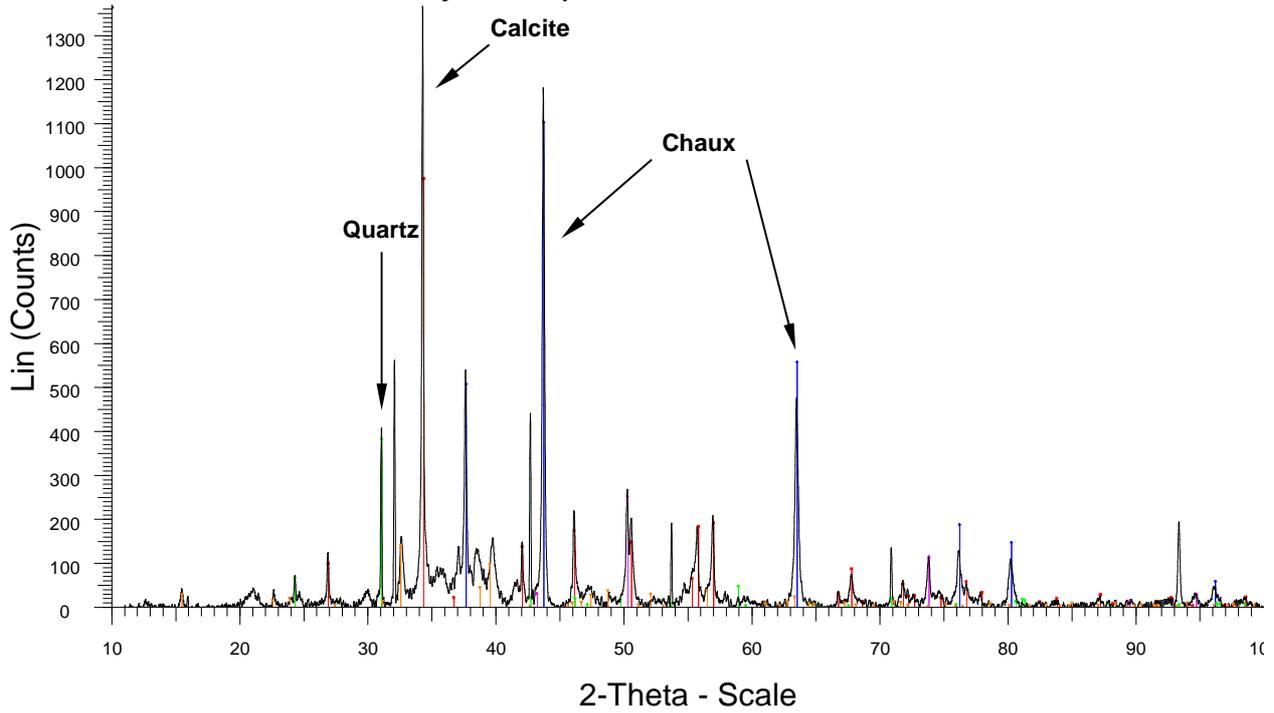


Figure 147 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°1

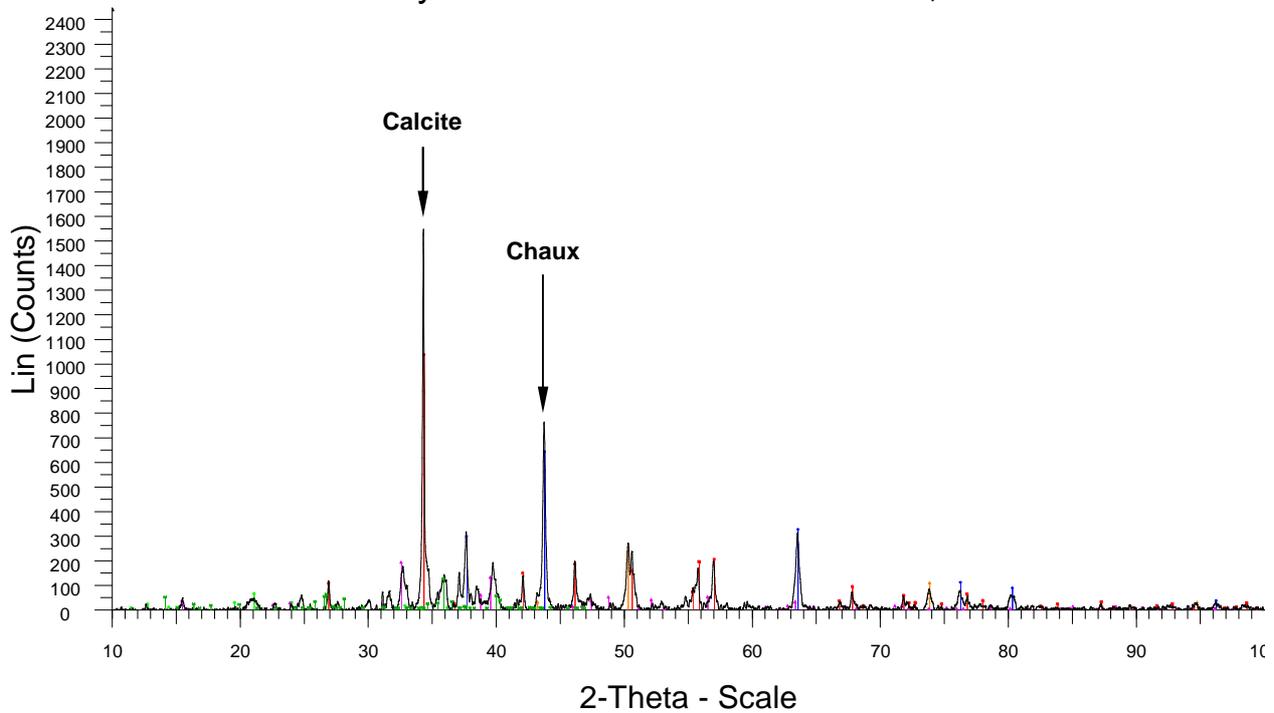
Essai n°2 : Cyclone primaire : P45 redim, busette



AP1451 C - File: X48\_AP1451C.raw  
 Operations: Background 0.000,1.000 | Smooth 0.092 | Strip kAlph

- 01-083-0578 (A) - Calcite - Ca(CO<sub>3</sub>) - Rhombo.H.axes
- 01-082-1690 (\*) - Lime, syn - CaO - Cubic
- 03-065-0466 (I) - Quartz low, syn - O<sub>2</sub>Si - Hexagonal
- 01-089-4248 (I) - Periclase, syn - MgO - Cubic
- 01-083-1921 (\*) - Fairchildite - K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Hexagonal

Essai n°2 : Cyclone secondaire : P45 redim, busette

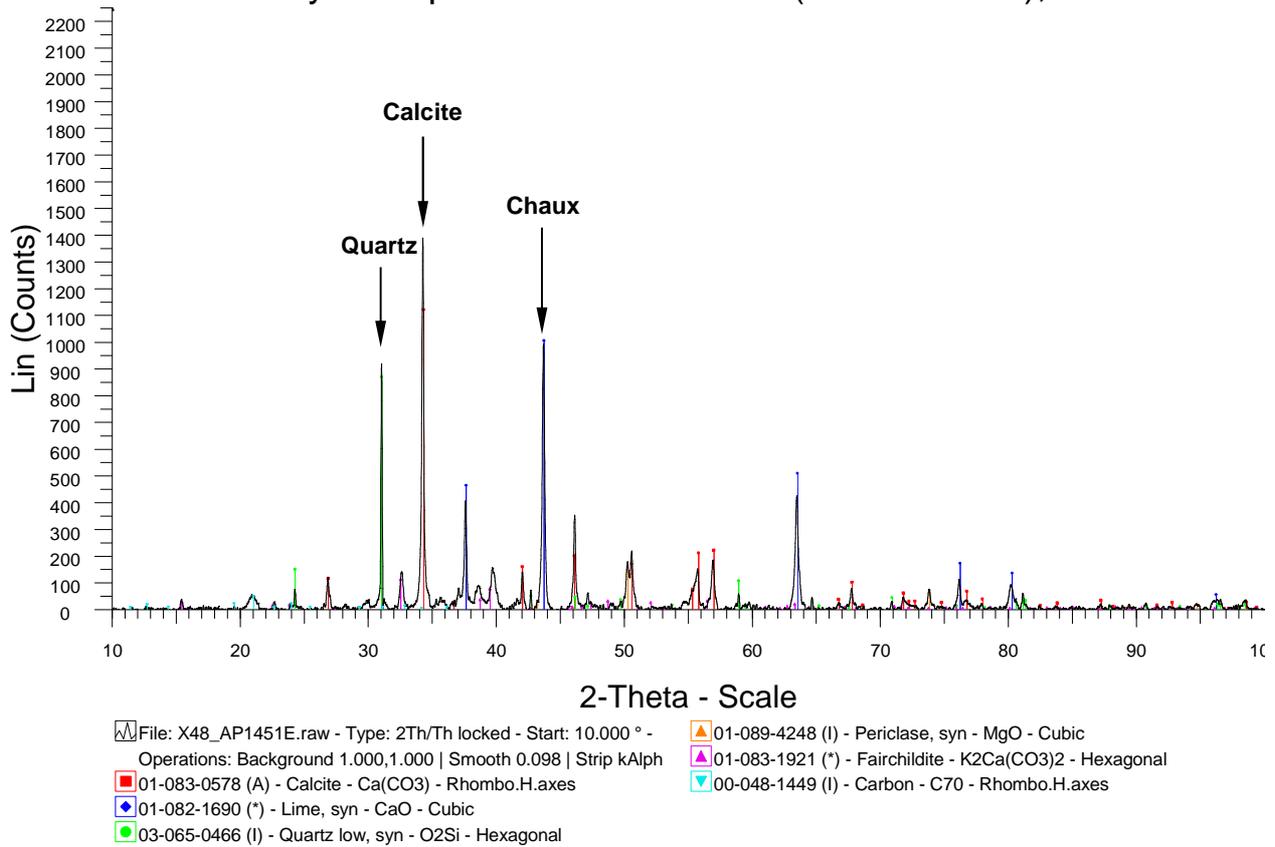


File: X48\_AP1451D.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° -  
 Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.087 | Strip kAlph

- 01-083-0578 (A) - Calcite - Ca(CO<sub>3</sub>) - Rhombo.H.axes
- 01-082-1690 (\*) - Lime, syn - CaO - Cubic
- 00-048-1449 (I) - Carbon - C70 - Rhombo.H.axes
- 01-089-4248 (I) - Periclase, syn - MgO - Cubic
- 01-083-1921 (\*) - Fairchildite - K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Hexagonal
- 00-029-0359 (C) - Calcium Phosphate - Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Monoclinic

Figure 148 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°2

### Essai n°3 : Cyclone primaire : P45 44mm (35%humidité), busette



### Essai n°3 : Cyclone secondaire : P45 44mm (35%humidité), busette

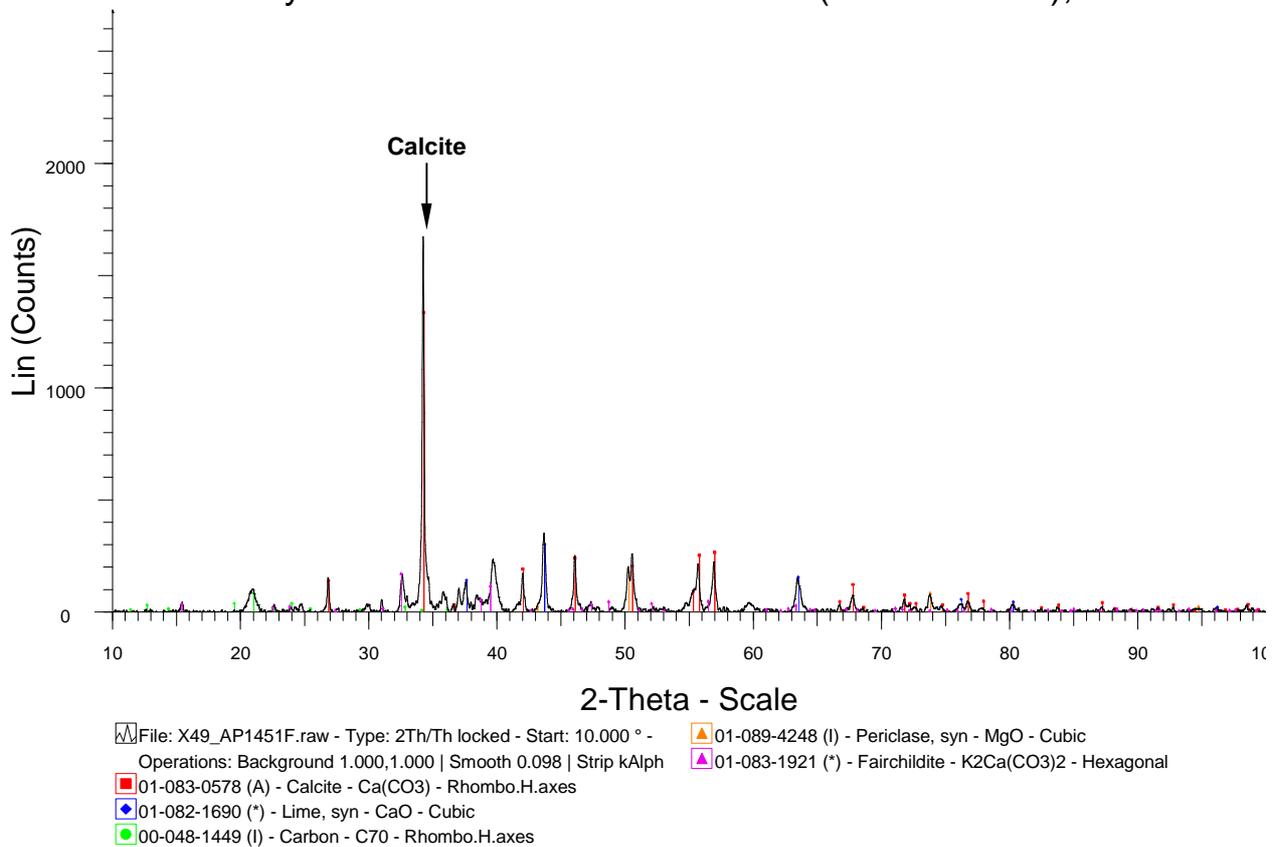
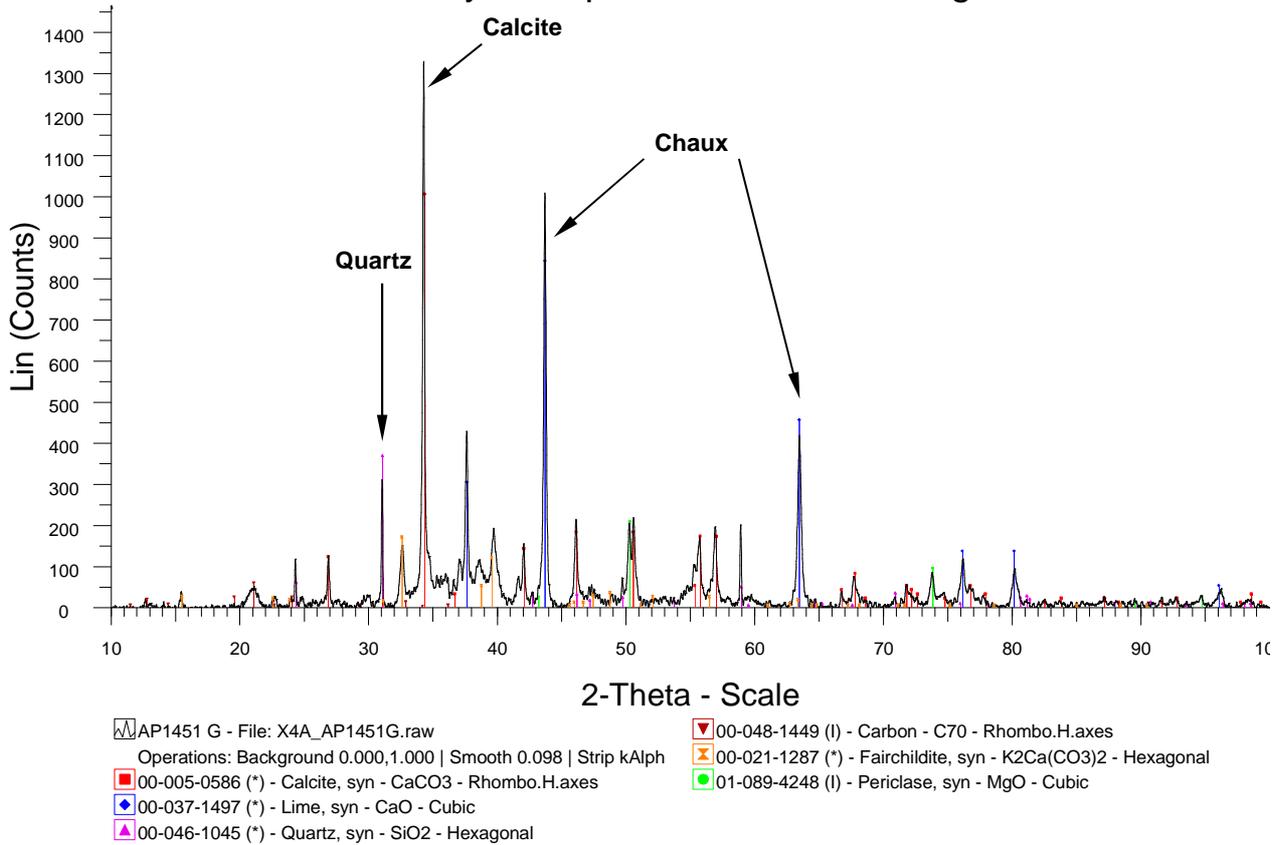


Figure 149 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°3

### Essai n°4 : Cyclone primaire : P45 redim, grille



### Essai n°4 : Cyclone secondaire : P45 redim, grille

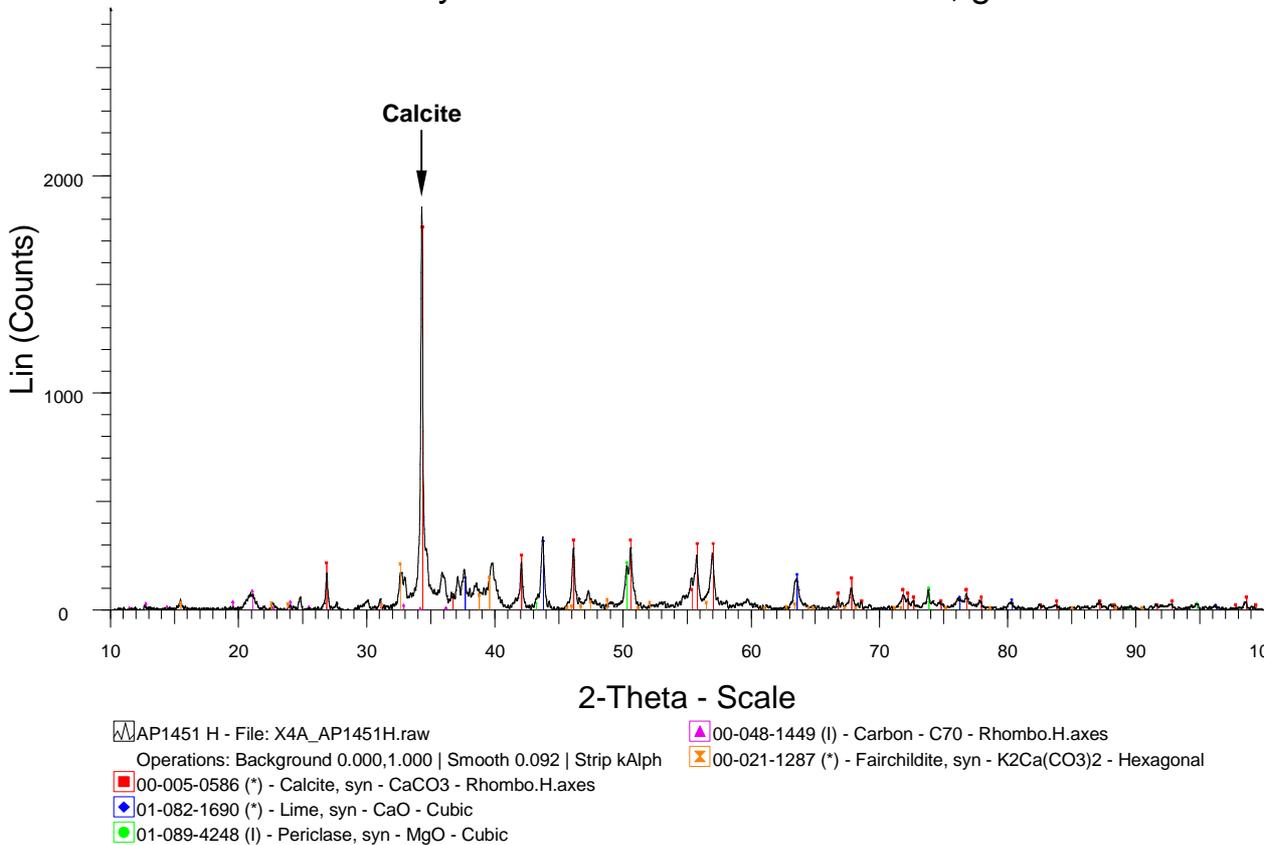
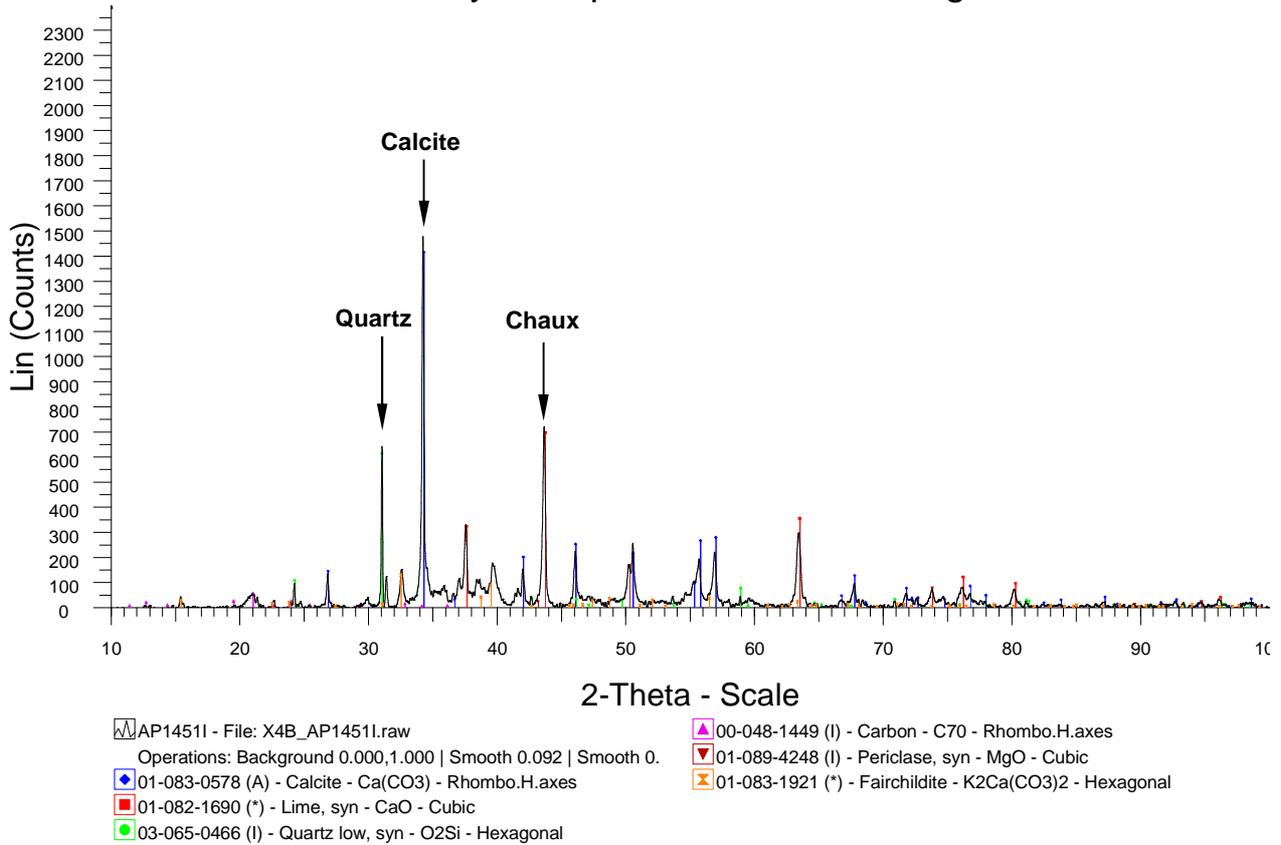
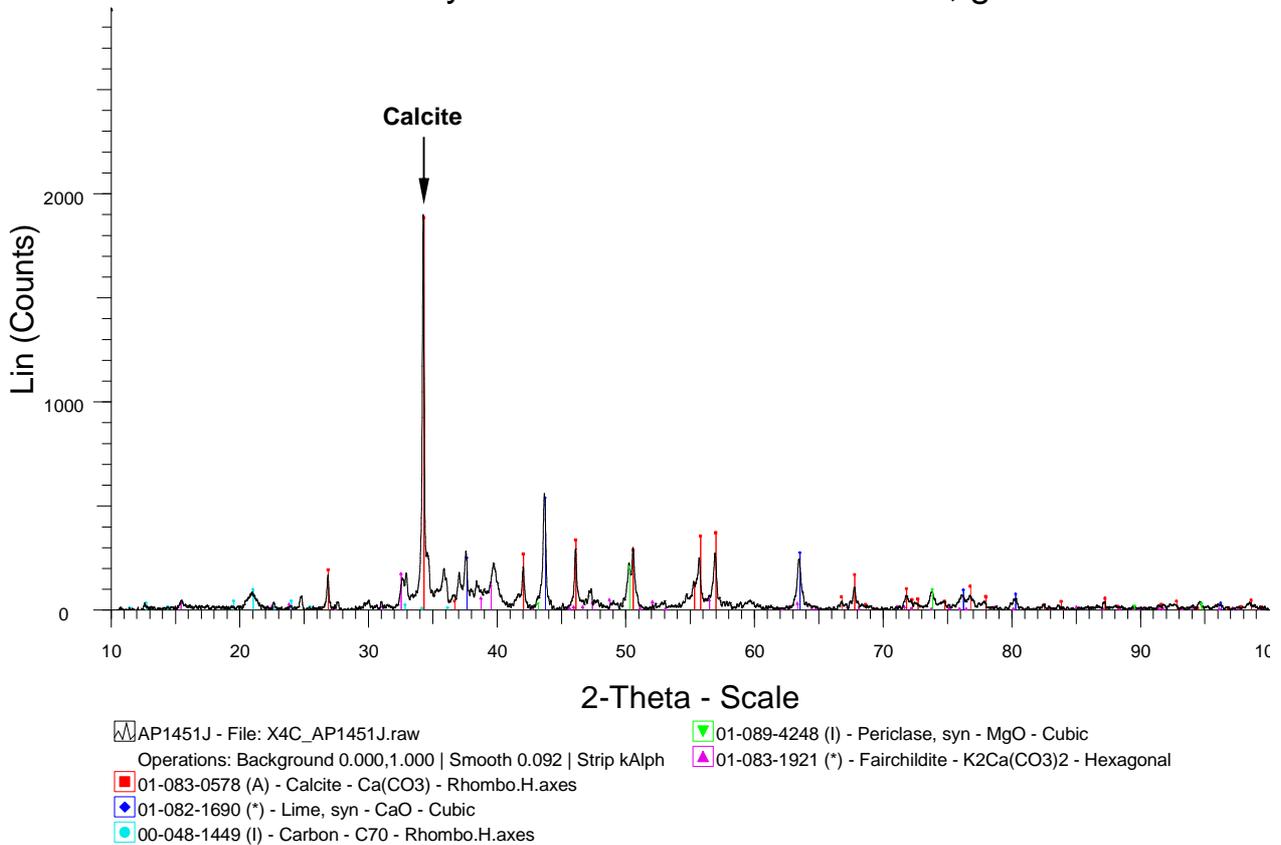


Figure 150 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°4

### Essai n°5 : Cyclone primaire : P45 4mm, grille



### Essai n°5 : Cyclone secondaire : P45 4mm, grille



**Figure 151 - Analyse par DRX (diffractogramme) des cendres volantes issues du cyclone primaire pour l'essai de combustion n°5**

Les composés cristallisés identifiés par DRX sont en accord avec la composition élémentaire identifiée par fluorescence X. On trouve notamment de la calcite  $\text{CaCO}_3$ , de la chaux  $\text{CaO}$ , de la périclase  $\text{MgO}$  et du carbone élémentaire quel que soit l'échantillon considéré. Dans les cendres issues du cyclone primaire, du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) est également identifié.

### Morphologie des cendres volantes

Les observations morphologiques des particules constituant les cendres volantes ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un analyseur EDS pour trois échantillons :

- Cyclone secondaire, Essai 1 (Mode busette, P45 « broyé 4 mm ») ;
- Cyclone secondaire, Essai 2 (Mode busette, P45 « redimensionné ») ;
- Cyclone secondaire, Essai 3 (Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié).

Il s'agit ici de comparer la morphologie des particules constituant les cendres volantes les plus fines (cyclone secondaire  $\approx 20 \mu\text{m}$ ) en fonction des différents combustibles utilisés pour un même mode de combustion.

La Figure 152, page 185, présente les images obtenues, représentatives des observations réalisées sur les différents échantillons. La composition élémentaire, déterminée par EDS, de quelques particules est indiquée au-dessus des images. Entre parenthèse est précisé pour chaque élément son pourcentage atomique à titre indicatif. Ces analyses par EDS sont semi-quantitatives et le carbone est surestimé, le support étant constitué d'un scotch de carbone.

Les particules riches en calcium sont composées de particules de forme hétérogène mais de composition chimique relativement homogène (éléments principaux détectés : C, O et Ca). D'autres particules, de forme sphérique, sont également retrouvées dans l'ensemble des échantillons. Cette morphologie est caractéristique des particules générées par des procédés à haute température par conversion gaz/particules, tel que celui utilisé lors de la combustion de biomasse. Enfin, on constate la présence de nanoparticules adsorbées à leur surface, ce qui se traduit notamment par une composition chimique plus hétérogène.

### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des cendres de cyclones primaire et secondaire a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 102. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des cendres, les extractions ont été réalisées en triplicat. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation (CV) en moyenne inférieurs à 15 % excepté pour le  $\text{Cl}^-$  dans quelques échantillons où les CV atteignent les 30 - 50 % (cf. Tableau 102).

Les ions hydrosolubles représentent en moyenne 17 à 25 % de la composition des cendres. De plus, ces échantillons de cendres sont constitués essentiellement de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), de potassium ( $\text{K}^+$ ) et de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Concernant les cendres issues du cyclone secondaire, on retrouve également en quantité inférieure des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Ces résultats sont en accord avec l'identification de chaux  $\text{CaO}$  et de calcite  $\text{CaCO}_3$  dans les échantillons de cendres par DRX (cf. Figures 147 - 151).

Nous pouvons également noter que la balance ionique n'est pas respectée ( $\sum_{\text{cations}} > \sum_{\text{anions}}$ ). Les cendres contiennent donc d'autres espèces anioniques, comme par exemple des hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) ou des carbonates ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ), en accord avec l'identification des composés faite par DRX.

Comme précédemment, une CHA a été effectuée avec les paramètres suivants :

- Méthode de Ward ;
- Distance euclidienne au carré ;
- Données standardisées.

La masse d'individus est représentée par les 10 échantillons collectés (5 essais x 2 cyclones). Les variables sont les teneurs en :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Enfin, la nomenclature suivante a été utilisée E : Essai / Numéro Essai (1 à 5) / Cyclone (CP : Cyclone Primaire ou CS : Cyclone Secondaire). Deux classes sont définies en fonction des teneurs moyennes pour chaque ion, en mg/g de cendres (cf. Tableau 101).

**Tableau 101 - Teneurs moyennes en ions (mg/g de cendres), pour chaque classe définie dans la CHA**

Classe	C	Ca	K	Mg	O	P	S	Si
1	14,8	28,3	8,4	2,8	37,9	1,5	0,7	1,6
2	8,5	27,8	11,9	3,2	41,2	1,8	1,2	0,8

Les résultats de la CHA sont donnés sous forme graphique sur la Figure 153, page 186.

**Tableau 102 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/g de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais réalisés**

Essai 1 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm »												
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	*Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	56,52	58,36	56,95	57,28	0,96	1,7	79,58	83,18	84,99	82,59	2,75	3,3
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	110,93	107,88	107,29	108,70	1,96	1,8	91,60	85,36	86,25	87,73	3,38	3,8
Cl <sup>-</sup>	1,04	3,73	3,80	2,86	1,57	55,1	6,42	5,31	3,49	5,07	1,48	29,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,30	< LD	< LD	/	/	/	1,07	1,14	1,11	1,11	0,03	3,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19,20	19,07	19,37	19,21	0,15	0,8	24,15	24,12	24,68	24,32	0,31	1,3

Essai 2 : Mode busette, P45 « redimensionné »												
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	65,64	68,35	64,44	66,14	2,00	3,0	108,64	114,00	114,71	112,45	3,32	3,0
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	122,35	121,81	108,04	117,40	8,11	6,9	81,27	108,61	92,12	94,00	13,77	14,6
Cl <sup>-</sup>	3,20	3,76	3,34	3,44	0,29	8,5	5,89	8,12	7,76	7,26	1,20	16,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	1,58	1,57	1,45	1,53	0,07	4,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19,80	19,22	19,79	19,60	0,33	1,7	34,41	34,71	34,32	34,48	0,20	0,6

Essai 3 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié (35 %)												
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	55,06	53,14	56,39	54,86	1,64	3,0	77,98	80,29	80,05	79,44	1,27	1,6
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	106,44	125,19	116,57	116,07	9,38	8,1	79,72	90,10	84,26	84,69	5,20	6,1
Cl <sup>-</sup>	0,68	0,38	0,51	0,52	0,15	29,2	2,12	2,22	2,55	2,30	0,23	9,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	0,60	0,66	0,64	0,63	0,03	5,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14,67	14,72	15,05	14,82	0,21	1,4	21,71	21,96	22,75	22,14	0,54	2,4

Essai 4 : Mode grille, P45 « redimensionné »												
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	62,19	54,93	62,93	60,02	4,42	7,4	91,21	95,44	100,30	95,65	4,55	4,8
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	121,16	108,70	100,73	110,20	10,29	9,3	69,57	54,32	62,95	62,28	7,65	12,3
Cl <sup>-</sup>	0,99	0,72	0,88	0,86	0,14	16,0	4,72	4,56	4,75	4,68	0,10	2,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	1,17	1,18	1,17	1,17	0,01	0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,56	15,69	16,65	16,30	0,53	3,3	29,47	29,43	29,54	29,48	0,06	0,2

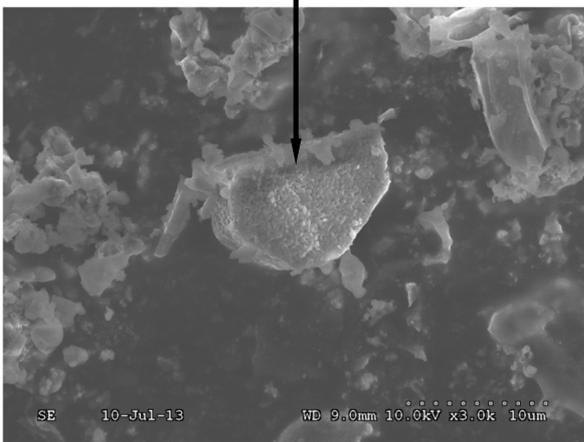
Essai 5 : Mode grille, P45 « broyé 4 mm »												
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	62,95	58,76	64,47	62,06	2,96	4,8	100,15	100,74	97,41	99,43	1,78	1,8
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	84,64	92,61	92,65	89,97	4,61	5,1	76,21	72,64	71,81	73,55	2,34	3,2
Cl <sup>-</sup>	1,30	1,10	1,16	1,19	0,10	8,6	5,67	5,55	5,47	5,57	0,10	1,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,26	0,30	0,34	/	/	/	1,26	1,29	1,28	1,28	0,02	1,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,87	17,44	19,12	18,48	0,91	4,9	30,11	29,93	29,26	29,77	0,45	1,5

\*Ext : Extraction

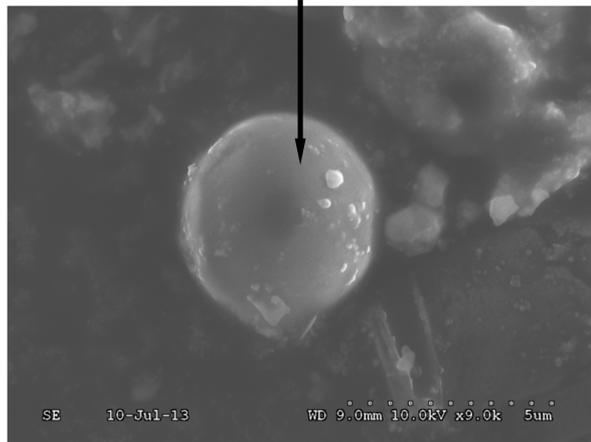
#LD : Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

Essai 1 : Cyclone secondaire, mode busette, P45 « broyé 4 mm »

C (12,3), O (64,9) et Ca (21,7)

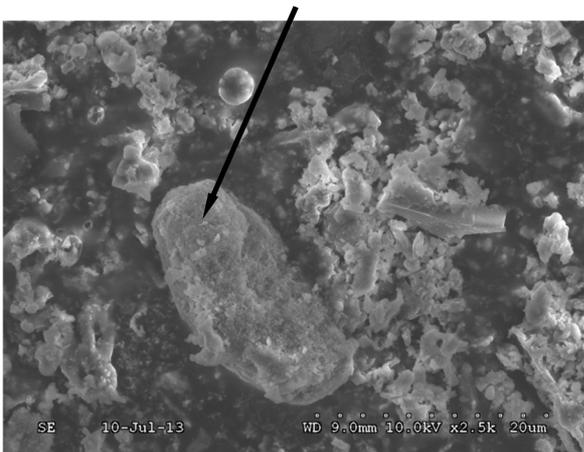


C (9,2), O (58,8), Na (0,6), Mg (2,5), Al (4,6), Si (9,0), K (9,1), Ca (2,6) et Fe (3,2)

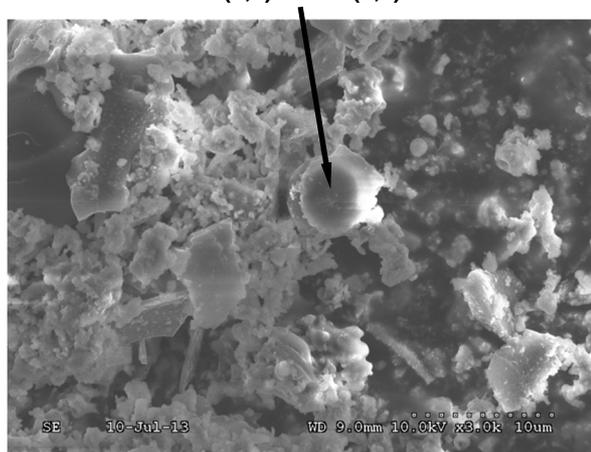


Essai 2 : Cyclone secondaire, mode busette, P45 « redimensionné »

C (15,4), O (61,3), K (0,9) et Ca (20,9)

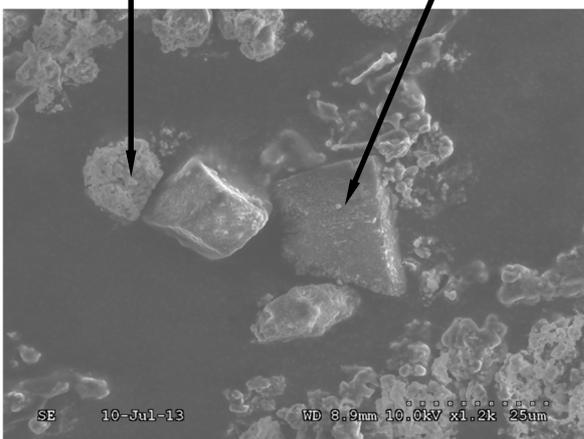


C (84,9), O (12,5), Na (0,4), Mg (0,2), K (1,2) et Ca (0,5)



Essai 3 : Cyclone secondaire, mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié

C (9,8), O (69,3) et Ca (19,7)

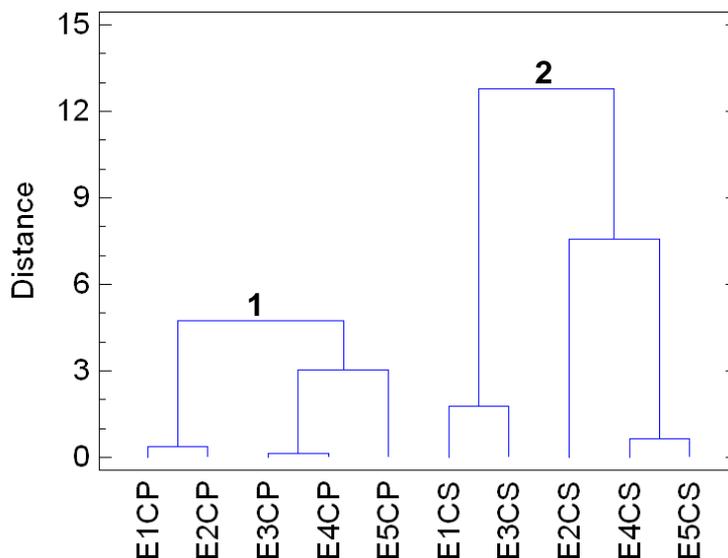


C (12,1), O (60,0), Mg (2,0) et Ca (25,1)

C (7,3), O (61,4), Na (0,5), Mg (1,5), Al (4,5), Si (12,4), P (0,7), K (3,3), Ca (6,5) et Fe (2,0)

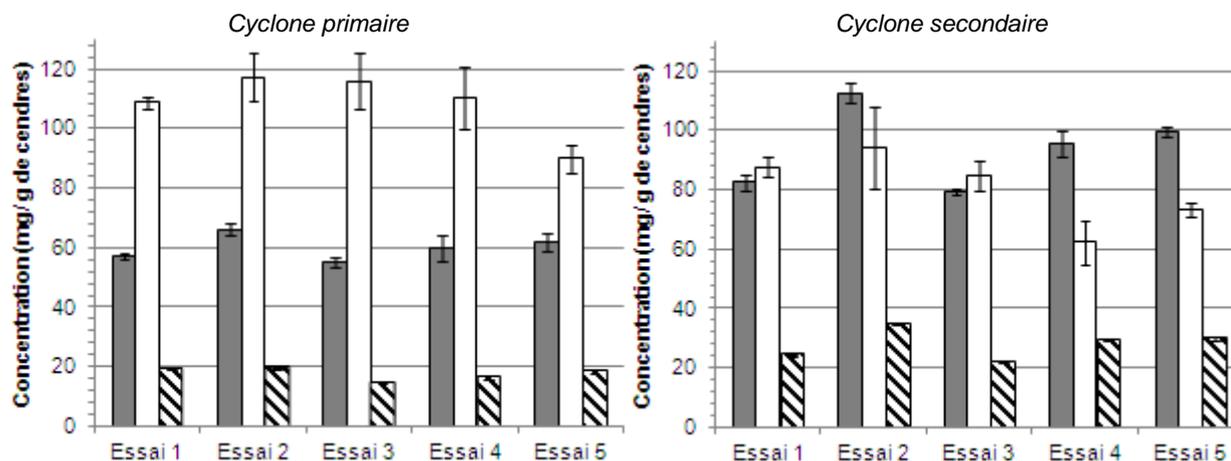


Figure 152 - Images MEB (détecteurs d'électrons secondaires) de particules de cendres volantes, typiquement observées pour les échantillons collectés dans le cyclone secondaire pour les essais réalisés en mode busette pour les trois combustibles (Essais 1, 2 et 3)



**Figure 153 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition en ions inorganiques hydrosolubles, par CHA**

La Figure 154 présente les concentrations en calcium, potassium et sulfates (espèces majoritaires, qui représentent plus de 90 % en masse des ions mesurés) contenues dans les différents échantillons de cendres de cyclones primaire et secondaire.



**Figure 154 - Concentrations en mg/g de cendres en Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contenues dans les cendres issues des cyclones primaire (à gauche) et secondaire (à droite) lors des 5 essais de combustion**

On note donc une différence de composition significative selon la taille des particules considérées (cyclone primaire ou secondaire). Cette différence a également été mise en évidence par la classification hiérarchique ascendante des échantillons (cf. Figure 153) et rejoint les mêmes tendances que celles observées lors de l'analyse de la composition élémentaire des cendres par fluorescence X (cf. Tableau 99), à savoir :

- les cendres issues du cyclone secondaire sont enrichies en éléments volatils (K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ;
- les éléments non volatils (Ca<sup>2+</sup>) se trouvent en plus grande proportion dans les cendres issues du cyclone primaire.

Par contre, on ne note pas de différence significative de composition chimique en ions inorganiques hydrosolubles entre les cendres pour les différents essais de combustion.

Enfin, les ions K<sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> et K<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont fortement corrélés, avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,94 ; 0,82 et 0,81. Ces éléments sont probablement sous la forme de sels particuliers K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl et KNO<sub>3</sub>. Enfin, les ions calcium semblent présenter un comportement différent de celui des espèces volatiles. Ces observations avaient déjà été mises en évidence lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion. L'ensemble des droites de corrélation et coefficients associés sont donnés sur la Figure 155.

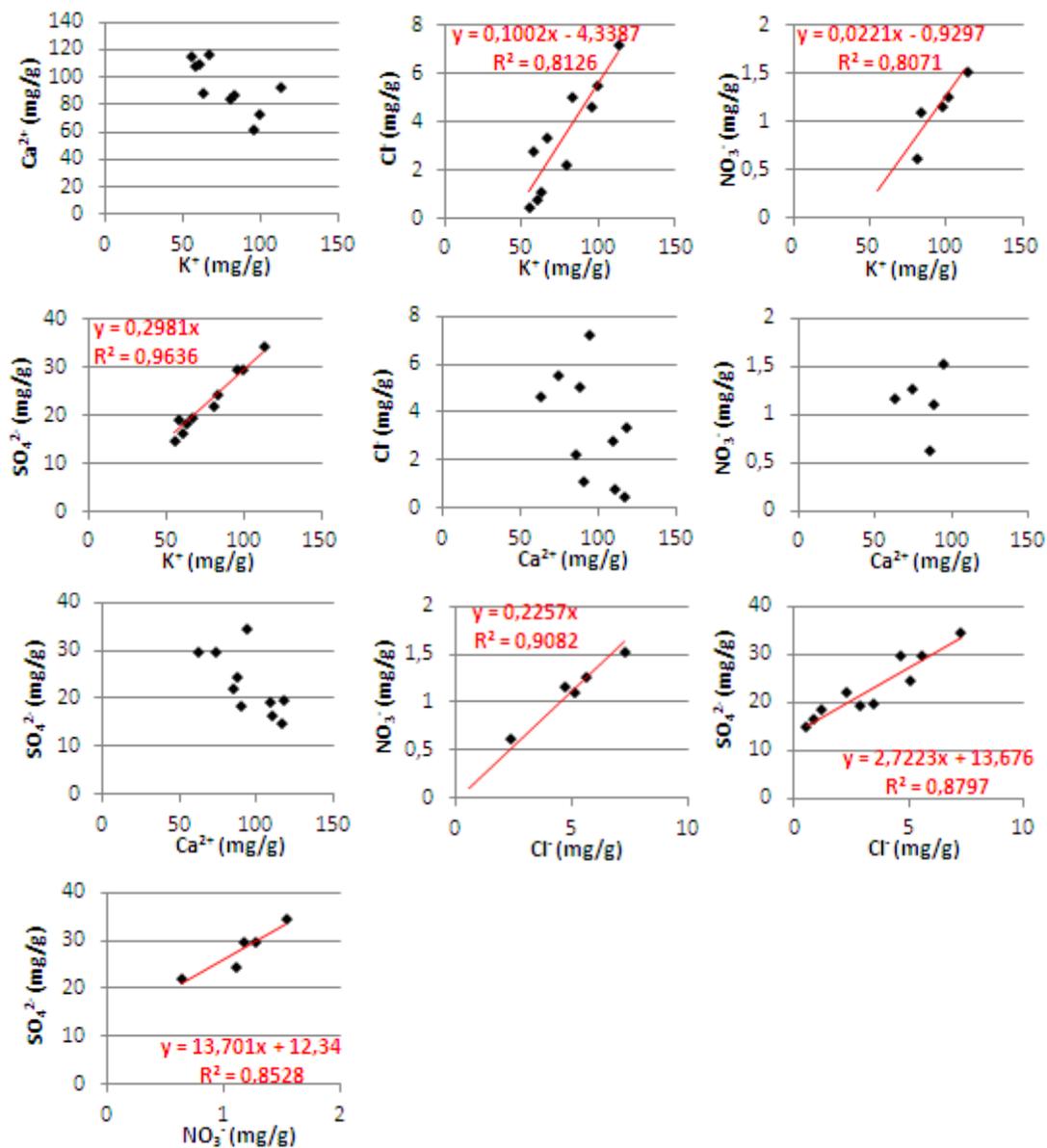


Figure 155 - Droites de corrélation et coefficients de corrélation associés entre deux espèces ioniques, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire

#### Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des cendres de cyclones primaire et secondaire a été réalisée par ICP-AES pour les éléments suivants : Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, Ba, Mn, Ni, Sr et Zn. Les éléments mineurs et traces n'ont pu être dosés par ICP-MS en raison des nombreuses interférences isobariques liées aux concentrations élevées en éléments majeurs tels que le Ca ou le K qui représentent à eux deux entre 30 et 38 % de la composition des cendres volantes. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 103, page 188.

De même que pour l'analyse des ions hydrosolubles inorganiques, les extractions pour l'analyse de métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité de la composition des échantillons de cendres. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation (CV) en moyenne inférieurs à 13 % excepté pour le Ni et le Mn dans quelques échantillons où les CV atteignent les 30 - 60 % (cf. Tableau 103).

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Les teneurs en Na et Mg ne sont pas mesurées par chromatographie ionique (inférieures aux limites de détection). Le Tableau 104, page 189 reprend pour le K et le Ca les teneurs mesurées par les deux techniques pour les cendres de combustion issues des 5 essais ainsi que la proportion hydrosoluble évaluée pour chaque élément.

**Tableau 103 - Concentrations en métaux (mg/g de cendres), déterminées par ICP-AES, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais réalisés**

Essai 1 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm »													
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire						
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	
Al	5,20	4,80	4,74	4,91	0,25	5,0	3,22	3,21	3,14	3,19	0,04	1,2	
Ba	0,62	0,65	0,61	0,62	0,02	3,3	0,61	0,60	0,61	0,61	0,01	0,9	
Fe	19,97	17,43	18,40	18,60	1,28	6,9	6,24	6,12	6,15	6,17	0,06	1,0	
K	97,33	92,71	92,08	94,04	2,86	3,0	153,73	146,03	151,86	150,54	4,01	2,7	
K non hydrosoluble	/	/	/	27,94	/	/	/	/	/	38,04	/	/	
Mn	1,50	2,10	1,46	1,69	0,36	21,4	1,98	2,23	1,91	2,04	0,17	8,4	
Na	5,13	4,77	4,68	4,86	0,24	4,9	6,67	6,47	6,69	6,61	0,12	1,9	
Ni	2,50	2,27	2,55	2,44	0,15	6,1	1,35	1,42	1,41	1,40	0,04	2,5	
Sr	2,03	1,96	1,95	1,98	0,04	2,2	1,98	1,95	1,97	1,97	0,02	0,8	
Zn	0,27	0,26	0,25	0,26	0,01	4,1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,2	
Ca	208,09	198,74	204,08	203,64	4,69	2,3	173,71	171,60	177,78	174,36	3,14	1,8	
Ca non hydrosoluble	/	/	/	86,24	/	/	/	/	/	80,36	/	/	
Mg	24,31	21,64	23,95	23,30	1,45	6,2	26,31	27,23	27,40	26,98	0,59	2,2	

Essai 2 : Mode busette, P45 « redimensionné »													
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire						
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	
Al	5,20	4,80	4,74	4,91	0,25	5,0	3,22	3,21	3,14	3,19	0,04	1,2	
Ba	0,62	0,65	0,61	0,62	0,02	3,3	0,61	0,60	0,61	0,61	0,01	0,9	
Fe	19,97	17,43	18,40	18,60	1,28	6,9	6,24	6,12	6,15	6,17	0,06	1,0	
K	97,33	92,71	92,08	94,04	2,86	3,0	153,73	146,03	151,86	150,54	4,01	2,7	
K non hydrosoluble	/	/	/	27,94	/	/	/	/	/	38,04	/	/	
Mn	1,50	2,10	1,46	1,69	0,36	21,4	1,98	2,23	1,91	2,04	0,17	8,4	
Na	5,13	4,77	4,68	4,86	0,24	4,9	6,67	6,47	6,69	6,61	0,12	1,9	
Ni	2,50	2,27	2,55	2,44	0,15	6,1	1,35	1,42	1,41	1,40	0,04	2,5	
Sr	2,03	1,96	1,95	1,98	0,04	2,2	1,98	1,95	1,97	1,97	0,02	0,8	
Zn	0,27	0,26	0,25	0,26	0,01	4,1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,2	
Ca	208,09	198,74	204,08	203,64	4,69	2,3	173,71	171,60	177,78	174,36	3,14	1,8	
Ca non hydrosoluble	/	/	/	86,24	/	/	/	/	/	80,36	/	/	
Mg	24,31	21,64	23,95	23,30	1,45	6,2	26,31	27,23	27,40	26,98	0,59	2,2	

Essai 3 : Mode busette, P45 « broyé 4 mm » et humidifié (35 %)													
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire						
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	
Al	5,90	5,90	5,72	5,84	0,10	1,8	4,06	4,03	3,93	4,01	0,07	1,6	
Ba	0,73	0,66	0,62	0,67	0,06	8,3	0,58	0,58	0,58	0,58	0,00	0,3	
Fe	13,72	13,05	12,55	13,11	0,59	4,5	8,61	8,70	8,70	8,67	0,05	0,6	
K	80,66	84,63	79,00	81,43	2,90	3,6	103,94	104,17	108,49	105,53	2,56	2,4	
K non hydrosoluble	/	/	/	26,53	/	/	/	/	/	26,13	/	/	
Mn	1,09	1,27	0,97	1,11	0,15	13,8	1,34	1,35	1,39	1,36	0,02	1,8	
Na	5,21	5,37	5,08	5,22	0,15	2,8	5,13	5,18	5,29	5,20	0,08	1,6	
Ni	1,00	1,35	0,99	1,11	0,21	18,6	1,16	1,15	1,15	1,15	0,01	0,8	
Sr	2,12	2,07	1,96	2,05	0,08	3,9	1,95	2,00	2,00	1,98	0,03	1,4	
Zn	0,24	0,25	0,21	0,24	0,02	9,2	0,39	0,40	0,39	0,39	0,00	0,5	
Ca	285,18	259,66	246,16	263,66	19,82	7,5	274,93	276,84	220,15	257,31	32,19	12,5	
Ca non hydrosoluble	/	/	/	147,56	/	/	/	/	/	172,61	/	/	
Mg	28,55	26,73	24,53	26,60	2,02	7,6	30,37	30,67	24,34	28,46	3,57	12,5	

Essai 4 : Mode grille, P45 « redimensionné »													
	Cyclone primaire						Cyclone secondaire						
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	
Al	4,57	4,77	4,95	4,76	0,19	4,0	3,78	3,48	3,50	3,58	0,17	4,6	
Ba	0,57	0,64	0,60	0,60	0,04	6,3	0,56	0,53	0,53	0,54	0,01	2,8	
Fe	14,79	18,37	16,42	16,53	1,79	10,8	6,82	6,51	6,44	6,59	0,20	3,0	
K	84,72	81,49	88,51	84,91	3,51	4,1	116,62	118,46	118,08	117,72	0,97	0,8	
K non hydrosoluble	/	/	/	24,91	/	/	/	/	/	22,02	/	/	
Mn	1,27	1,21	1,29	1,25	0,04	3,4	2,43	1,06	1,02	1,50	0,80	53,5	
Na	4,88	4,91	5,09	4,96	0,11	2,3	5,85	5,92	5,90	5,89	0,04	0,6	
Ni	2,13	2,89	4,36	3,12	1,14	36,4	0,76	0,64	0,59	0,66	0,09	13,2	
Sr	1,85	1,95	1,94	1,91	0,05	2,8	1,80	1,84	1,82	1,82	0,02	0,9	
Zn	0,24	0,27	0,26	0,26	0,02	6,8	0,44	0,44	0,48	0,46	0,02	5,2	
Ca	227,39	264,40	228,16	239,98	21,15	8,8	243,71	239,68	232,10	238,50	5,90	2,5	
Ca non hydrosoluble	/	/	/	129,78	/	/	/	/	/	176,20	/	/	
Mg	26,46	30,39	26,36	27,74	2,30	8,3	28,36	28,12	27,16	27,88	0,64	2,3	

Essai 5 : Mode grille, P45 « broyé 4 mm »

	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al	4,43	4,49	4,43	4,45	0,04	0,8	3,38	3,55	3,47	3,47	0,09	2,5
Ba	0,50	0,55	0,49	0,51	0,04	6,9	0,59	0,63	0,62	0,61	0,02	3,3
Fe	15,27	16,28	14,71	15,42	0,79	5,1	9,70	10,18	9,97	9,95	0,24	2,4
<b>K</b>	<b>77,03</b>	<b>81,32</b>	<b>76,27</b>	<b>78,20</b>	<b>2,72</b>	<b>3,5</b>	<b>128,45</b>	<b>136,79</b>	<b>130,14</b>	<b>131,79</b>	<b>4,41</b>	<b>3,3</b>
K non hydrosoluble	/	/	/	16,10	/	/	/	/	/	32,39	/	/
Mn	1,23	1,35	1,16	1,25	0,10	7,9	1,36	1,44	1,46	1,42	0,05	3,8
Na	4,31	4,61	4,29	4,40	0,18	4,1	6,04	6,48	6,47	6,33	0,25	4,0
Ni	3,16	3,40	2,77	3,11	0,32	10,1	1,43	1,54	1,43	1,47	0,06	4,4
Sr	1,58	1,68	1,59	1,62	0,06	3,6	2,02	2,17	2,18	2,12	0,09	4,1
Zn	0,31	0,32	0,27	0,30	0,03	9,8	0,51	0,54	0,51	0,52	0,01	2,8
<b>Ca</b>	<b>212,63</b>	<b>217,88</b>	<b>219,24</b>	<b>216,58</b>	<b>3,49</b>	<b>1,6</b>	<b>252,71</b>	<b>241,92</b>	<b>237,73</b>	<b>244,12</b>	<b>7,73</b>	<b>3,2</b>
Ca non hydrosoluble	/	/	/	126,58	/	/	/	/	/	170,52	/	/
Mg	23,09	23,87	23,82	23,59	0,44	1,8	34,62	32,82	32,29	33,24	1,22	3,7

\*Ext : Extraction

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les valeurs de Ca et K non hydrosoluble sont déduites des concentrations mesurées par chromatographie ionique (cf. Tableau 102)

**Tableau 104 - Teneurs en K et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les cendres de cyclones**

		K				Ca			
		CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble
Essai 1	CP*	57,3	76,8	1,3	75	108,7	226,9	2,1	48
	CS*	82,6	114,5	1,4	72	87,7	225,8	2,6	39
Essai 2	CP	66,1	94,0	1,4	70	117,4	203,6	1,7	58
	CS	112,5	150,5	1,3	75	94,0	174,4	1,9	54
Essai 3	CP	54,9	81,4	1,5	67	116,1	263,7	2,3	44
	CS	79,4	105,5	1,3	75	84,7	257,3	3,0	33
Essai 4	CP	60,0	84,9	1,4	71	110,2	240,0	2,2	46
	CS	95,7	117,7	1,2	81	62,3	238,5	3,8	26
Essai 5	CP	62,1	78,2	1,3	79	90,0	216,6	2,4	42
	CS	99,4	131,8	1,3	75	73,6	244,1	3,3	30

\* CP : Cyclone Primaire ; CS : Cyclone Secondaire

Les teneurs en potassium et en calcium sont en moyenne respectivement inférieures d'un facteur 1,5 et 2-3 lors de l'analyse par chromatographie ionique (cf. Tableau 104). La proportion hydrosoluble de ces deux éléments a donc pu être estimée. Elle est comprise entre 67 et 81 % pour le K et entre 26 et 58 % pour le Ca suivant les échantillons. De plus, les résultats sont relativement homogènes d'un échantillon à l'autre, ce qui avait déjà pu être mis en évidence lors de l'analyse des cendres par DRX (cf. Figures 147 - 151) avec l'identification des mêmes composés.

Les éléments suivants :  $K_{\text{hydrosoluble}}$  et  $Ca_{\text{hydrosoluble}}$  ont déjà été étudiés lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les cendres de combustion et sont donc sortis du jeu de données.

Les métaux représentent en moyenne 17 à 26 % de la composition des cendres. De plus, au niveau de la composition en métaux dans les échantillons, ces derniers sont constitués :

- d'éléments majeurs (représentant plus de 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Ca non hydrosoluble ( $\approx 61,6\%$ ), K non hydrosoluble ( $\approx 12,6\%$ ), Mg ( $\approx 12,6\%$ ) et Fe ( $\approx 5,5\%$ ) ;
- d'éléments mineurs (représentant entre 1 et 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Na ( $\approx 2,5\%$ ), Al ( $\approx 2,1\%$ ) et Ni ( $\approx 1,0\%$ ) ;
- d'éléments à l'état de traces tels que Ba, Sr, Mn et Zn ( $< 1\%$  en masse des métaux émis).

La Figure 156 présente la composition chimique moyenne en métaux (pour les éléments  $> 1\%$  en masse) des échantillons de cendres des cyclones primaire et secondaire pour chaque essai de combustion.

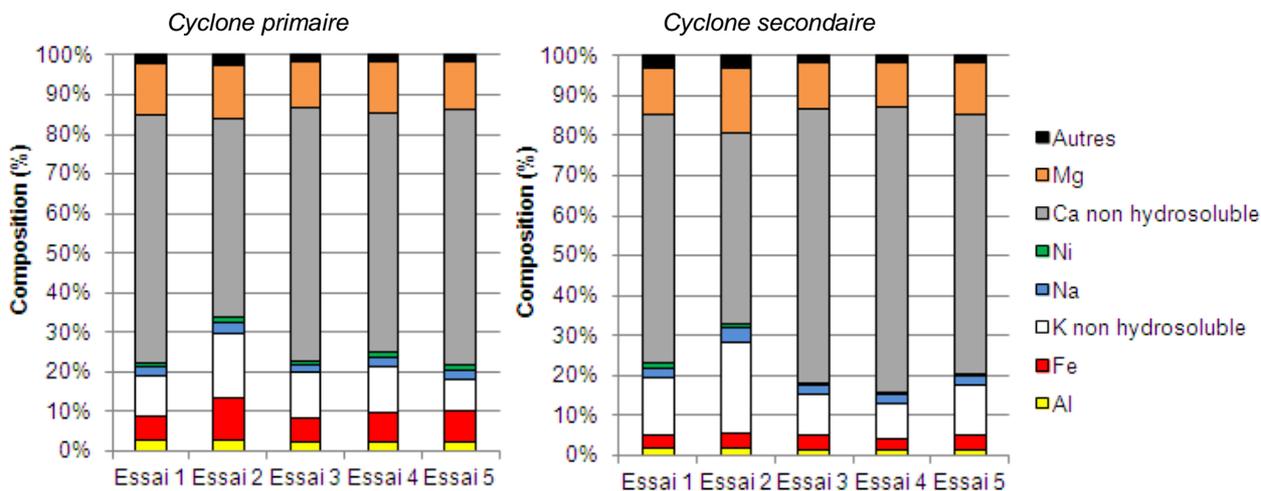


Figure 156 - Composition massique (%) en métaux (non ioniques) contenus dans les échantillons de cendres de cyclones primaire et secondaire pour les 5 essais de combustion

Comme précédemment, une CHA a été effectuée avec les paramètres suivants :

- Méthode de Ward ;
- Distance euclidienne au carré ;
- Données standardisées.

La masse d'individus est représentée par les 10 échantillons collectés (5 essais x 2 cyclones). Les variables sont les teneurs en : Al, Fe, K<sub>non hydrosoluble</sub>, Mn, Na, Ni, Sr, Ca<sub>non hydrosoluble</sub> et Mg. Enfin, la nomenclature suivante a été utilisée E : Essai / Numéro Essai (1 à 5) / Cyclone (CP : Cyclone Primaire ou CS : Cyclone Secondaire). Trois classes sont définies en fonction des teneurs moyennes pour chaque espèce, en mg/g de cendres (cf. Tableau 105).

Tableau 105 - Teneurs moyennes en métaux (mg/g de cendres), pour chaque classe définie dans la CHA

Classe	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr
1	5,0	121,7	15,1	23,0	25,2	1,4	4,8	2,3	1,9
2	4,4	138,1	7,3	31,9	26,6	3,9	5,0	3,5	1,8
3	3,6	149,9	7,8	29,6	29,1	1,6	6,0	1,2	2,0

Les résultats de la CHA sont donnés sous forme graphique sur la Figure 157.

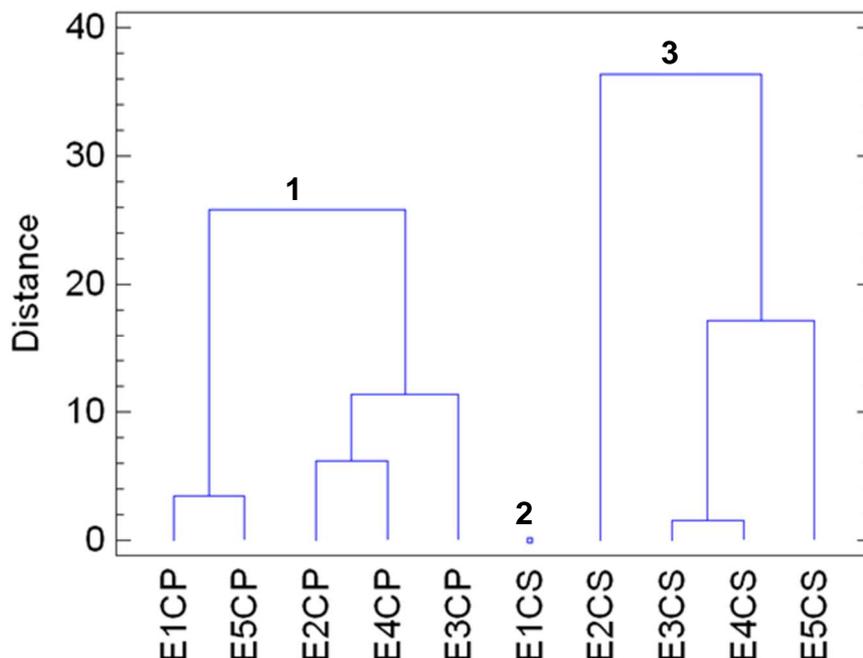


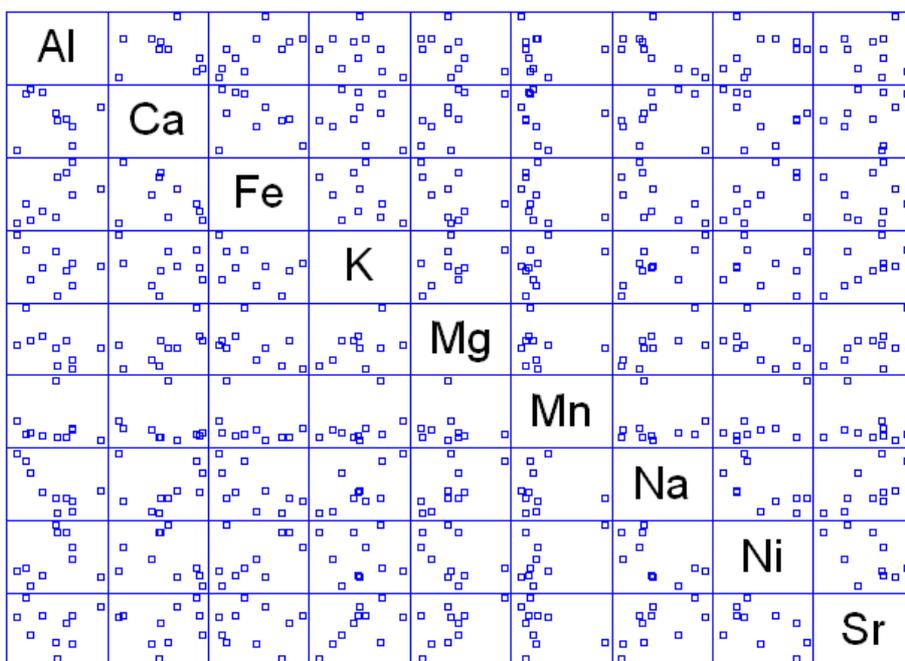
Figure 157 - Classement des échantillons de cendres collectés dans les cyclones primaire et secondaire en fonction de leur composition métaux, par classification hiérarchique ascendante

En termes de composition chimique sur ces principaux éléments, on note une légère différence selon la taille des particules considérées (cyclone primaire ou secondaire). Cette différence a également été mise en évidence par la classification hiérarchique ascendante des échantillons (cf. Figure 157) et rejoint les mêmes tendances que celles observées lors de l'analyse de la composition élémentaire des cendres par fluorescence X (cf. Tableau 99) et des ions inorganiques hydrosolubles (cf. Figure 154), à savoir :

- les cendres issues du cyclone secondaire sont enrichies en éléments volatils (K, Na) ;
- les éléments de volatilité intermédiaire (Mg, Ca) se répartissent de façon équivalente entre les cendres de cyclones primaire et secondaire.

Par contre, on ne note pas de différence significative de composition chimique en métaux entre les cendres pour les différents essais de combustion.

Enfin certains éléments semblent présenter des comportements similaires comme le potassium, le sodium ou encore le magnésium qui sont corrélés. Par ailleurs, les éléments Fe et Al semblent présenter un comportement différent. Ils sont corrélés entre eux et anti-corrélés au K, Na et Mg. Certaines de ces observations avaient déjà été mises en évidence lors de l'étude de la composition en métaux des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion. L'ensemble des droites de corrélation et coefficients associés est représenté sur la Figure 158.



**Figure 158 - Graphes de corrélation entre deux éléments, contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion pour chaque essai, déterminés par l'analyse statistique à plusieurs variables**

Teneurs et composition en HAP

La méthode d'analyse développée ayant été validée sur des particules collectées sur des filtres en fibres de quartz, elle a été testée sur une matrice différente que sont les cendres volantes dans le cadre du projet EMIPAR. Ce test a été réalisé sur les cendres des cyclones primaire et secondaire récoltées lors de l'essai 1.

Tout d'abord, la reproductibilité de l'extraction a été testée en triplicata pour une prise d'essai de 20 mg (cf. Tableau 106). Les coefficients de variation sont satisfaisants (< 20 % pour la plupart des HAP, et à 25 % dans tous les cas). Une prise de 20 mg semble donc suffisante.

**Tableau 106 - Reproductibilité des teneurs (en µg/g) pour une extraction d'une prise d'essai de 20 mg de cendres collectées dans le cyclone primaire**

	Prise 1	Prise 2	Prise 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
NAP	871,06	857,48	798,81	842,45	38,399	4,6%
ACE	16,409	16,987	15,961	16,45	0,514	3,1%
FL	3,002	3,066	2,216	2,76	0,473	17,1%
PHE	129,774	170,455	119,637	139,96	26,895	19,2%
ANT	10,777	14,709	9,793	11,76	2,601	22,1%
FLA	54,600	70,932	51,211	58,91	10,545	17,9%
PYR	55,774	74,827	52,614	61,07	12,016	19,7%
BaA	4,710	5,803	3,925	4,81	0,943	19,6%
CHR	3,701	5,576	3,705	4,33	1,082	25,0%
BbF	5,319	7,087	5,775	6,06	0,918	15,1%
BkF	2,659	3,118	2,389	2,72	0,369	13,5%
BaP	7,219	8,391	6,286	7,30	1,055	14,5%
dBahA	0,478	0,591	0,469	0,51	0,068	13,3%
BghiP	12,289	13,795	11,973	12,69	0,974	7,7%
IP	3,343	3,105	2,543	3,00	0,411	13,7%

Ensuite, pour un même échantillon, plusieurs extractions successives ont été menées afin de vérifier l'efficacité de la méthode d'extraction sur ce type de matrice. Une même prise de 20 mg de cendres collectées dans les cyclones primaire et secondaire a été extraite huit fois successivement. Les résultats sont présentés dans le Tableau 107. On peut s'apercevoir que même si la majeure partie des HAP semblent extraits au bout de trois extractions, les suivantes permettent de récupérer des quantités significatives de composés, ce qui s'explique par une méthode non optimisée pour ce type d'échantillons, et probablement aussi par le fait que les teneurs sont très élevées, notamment pour les cendres les plus fines pour lesquelles un grand nombre de composés sature même en utilisant le gain le plus faible. Compte tenu des coûts importants en temps et consommables qu'il aurait été nécessaire d'y consacrer, cette analyse de cendres n'a pas été poursuivie plus avant.

**Tableau 107 - Masses (µg/g) de HAP de cendres collectées au niveau des cyclones primaire et secondaire pour huit extractions successives d'une même prise d'environ 20 mg**

Cendres série 1 cyclone primaire								
Extraction	1	2	3	4	5	6	7	8
NAP	871,1	212,4	107,9	12,8	28,4	23,3	17,8	15,3
ACE	16,4	3,9	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FL	3,0	0,9	0,9	0,0	0,4	0,2	0,4	0,3
PHE	129,8	61,5	55,4	7,5	18,0	21,3	19,6	19,0
ANT	10,8	4,9	4,5	0,5	1,4	1,8	1,6	1,7
FLA	54,6	23,2	21,2	3,0	7,0	7,7	8,7	7,5
PYR	55,8	22,3	20,4	2,8	6,9	7,8	7,2	6,9
BaA	4,7	1,0	0,9	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3
CHR	3,7	1,0	0,9	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3
BbF	5,3	1,0	1,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
BkF	2,7	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
BaP	7,2	1,1	1,0	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
dBahA	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BghiP	12,3	2,3	2,0	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6
IP	3,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cendres série 1 cyclone secondaire								
Extraction	1	2	3	4	5	6	7	8
NAP	saturé	37770,1	16259,0	7089,4	5823,3	4372,4	2599,0	1954,4
ACE	2524,9	639,0	299,6	117,9	106,8	82,3	50,6	42,6
FL	5314,1	411,6	158,1	65,5	54,5	49,9	28,4	19,0
PHE	saturé	saturé	14252,8	6122,1	4781,1	4321,6	2192,5	1780,0
ANT	saturé	6091,1	2277,3	1005,1	759,4	654,8	349,2	276,7
FLA	saturé	14440,7	6070,0	2445,9	1910,3	1661,1	956,9	716,6
PYR	saturé	saturé	saturé	2582,2	2034,3	1660,8	960,1	756,5
BaA	7910,0	2164,3	1188,0	518,4	502,6	398,5	240,3	220,6
CHR	11816,0	3176,6	1639,5	693,5	611,4	513,0	272,2	251,1
BbF	5870,9	2038,8	1262,1	587,9	551,5	470,9	276,3	245,0
BkF	2242,2	814,5	525,2	262,2	256,8	221,4	132,3	126,0
BaP	5040,9	2063,1	1318,2	669,7	704,1	632,0	353,3	359,6
dBahA	149,6	43,8	32,4	16,5	20,4	19,1	13,2	13,9
BghiP	4636,7	1937,5	1478,3	797,8	848,3	759,1	473,6	482,9
IP	1086,3	464,4	336,2	213,3	224,3	207,9	125,7	144,2

### A.5.3. Analyse des échantillons prélevés sur pilote de laboratoire avec combustible industriel

Les conditions d'essais, ainsi que les lignes métrologiques utilisées pour le prélèvement au sein du réacteur et la dilution des échantillons sont présentées dans l'Annexe A.3, page 100.

Les différents échantillonnages ont été réalisés d'une manière identique que la campagne précédente menée sur pilote de laboratoire (cf. Annexe A.5.2, page 154).

Pour rappel, l'échantillonnage de particules fines et ultrafines a été effectué à l'aide d'un LPI à trois étages, sur des filtres en quartz et téflon. Les principes des différentes analyses sont donnés dans l'Annexe A.5.1, page 145.

Ainsi, l'ensemble de prélèvements et analyses réalisées est schématisé sur la Figure 159.

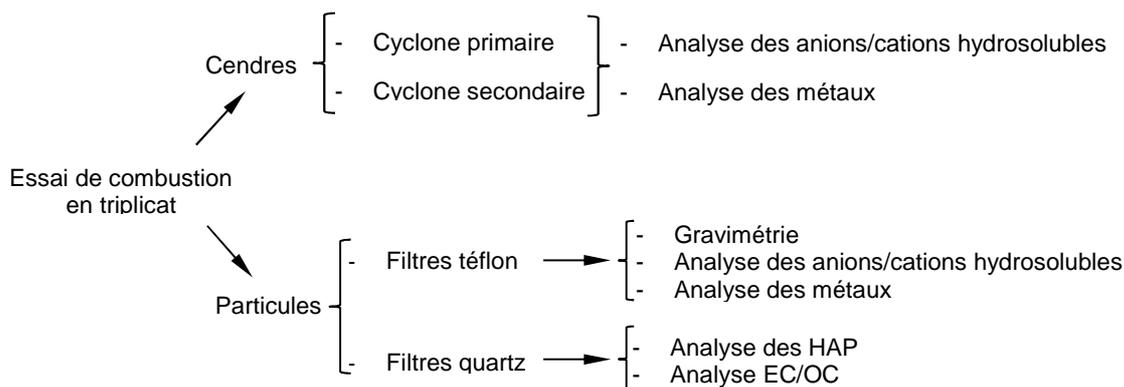


Figure 159 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules, réalisés pendant la campagne de mesures avec combustible industriel

#### A.5.3.1. Caractérisation du combustible

Le combustible utilisé est constitué de plaquettes forestières provenant de la chaufferie biomasse industrielle à grille mobile (cf. Annexe A.4.2, page 128). Afin de le rendre compatible avec les dimensions des équipements de laboratoire, il a été broyé dans sa totalité, avec mise en place d'un tamis pour ne récupérer que la fraction inférieure à 4 mm (broyage à 4 mm). Ce combustible de la chaufferie industrielle, broyé à 4 mm, sera appelé ici « combustible industriel ». Le combustible constitué de plaquettes forestières P45, broyées à 4 mm de manière identique et utilisé lors des précédents essais de combustion sur le même réacteur, est appelé « combustible de référence ».

La caractérisation chimique de ces deux combustibles est présentée, comparativement, en trois parties :

- Les analyses immédiates et élémentaires, qui fournissent l'humidité, la teneur en cendres et les teneurs massiques en éléments majeurs C, H et O ;
- L'analyse des espèces ioniques solubles dans l'eau, qui renseigne sur la composition des espèces présentes sous forme de sels ou faiblement adsorbées ;
- L'analyse des éléments dissous en solution acide, qui renseigne notamment sur les métaux présents dans les combustibles.

#### Analyses immédiates et élémentaires

Les résultats de l'analyse élémentaire C, H, O, N, S et Cl réalisée sur le « combustible de référence » et le « combustible industriel » sont présentés dans le Tableau 108.

Tableau 108 - Analyses élémentaire et immédiate des biocombustibles utilisés pour les essais de combustion sur réacteur de laboratoire

Caractéristiques (valeurs sur sec)	« Combustible de référence »	« Combustible industriel »
Taux d'humidité sur brut (%)	11,9	37,4
Taux de cendres (%)	1,2	0,8
Pouvoir calorifique inférieur PCI (J/g sec)	14900	11700
Carbone total (% sec)	49,8	51,9
Hydrogène total (% sec)	5,8	6,2
Azote total (% sec)	< 0,3	< 0,3
Oxygène total (% sec)	43,0	40,7
Soufre total (ppm sec)	848	481
Chlore total (ppm sec)	135	51

Les deux combustibles ont des caractéristiques semblables et typiques de plaquettes forestières. Ils présentent cependant quelques différences de composition chimique : le « combustible industriel » est 3 fois plus humide (que le combustible de référence sec) et présente des teneurs en soufre et en chlore environ 2 fois inférieures à celles du « combustible de référence » (cf. Tableau 108).

#### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des deux biocombustibles a été réalisée par chromatographie ionique. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons, les extractions ont été réalisées en triplicat. L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 109.

**Tableau 109 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles ( $\mu\text{g/g}$  sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique dans les deux biocombustibles utilisés**

$\mu\text{g/g}$ sec	Combustible de référence (P45 « broyé 4 mm »)						Combustible industriel					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	37,1	51,3	41,4	43,3	7,3	16,8	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	1692,9	1705,4	1425,6	1607,9	158,0	9,8	985	913	874	924	56	6,1
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	5497	4479	2112	4029	1137	28,2
<b>Cl<sup>-</sup></b>	128,1	117,9	110,2	118,7	9,0	7,6	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	203,4	164,1	249,6	205,7	42,8	20,8	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	248,7	180,6	282,2	237,2	51,8	21,8	< LD	< LD	< LD	/	/	/

\* Ext = Extraction

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

Globalement, le « combustible industriel » présente des concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (0,5 %) supérieures à celles du « combustible de référence » (0,2 %) (cf. Tableau 110). C'est notamment le calcium hydrosoluble Ca<sup>2+</sup> qui explique cette différence. En effet, le « combustible industriel » contient une fraction massique de Ca<sup>2+</sup> importante (0,4 %), tandis que Ca<sup>2+</sup> n'est pas détectable dans le « combustible de référence » (cf. Tableau 110).

**Tableau 110 - Concentrations en espèces ioniques hydrosolubles dans le combustible de référence et le combustible industriel (valeurs sur sec)**

Combustible	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Somme cations ( $\mu\text{eq/g}$ )	Somme anions ( $\mu\text{eq/g}$ )
Référence	43 ± 7	1608 ± 158	< 40	119 ± 9	206 ± 43	237 ± 52	43	15
Industriel	< 12	924 ± 56	4029 ± 1137	< 22	< 64	< 35	124	-

NOTE : Les concentrations des espèces ioniques NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont inférieures aux limites de quantification.

On observe également que les ions analysés ne permettent pas de respecter l'équilibre des charges électriques en solution (cf. Tableau 110). En effet, la concentration totale en espèces cationiques mesurées excède celle des espèces anioniques. Ainsi, les combustibles contiennent probablement d'autres anions, non dosés, tels que des hydroxydes (OH<sup>-</sup>), des hydrogénocarbonates ou carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou encore des espèces anioniques organiques provenant de la matrice de l'échantillon (issus de la cellulose, de l'hémicellulose ou de la lignine).

#### Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des combustibles utilisés a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Fe, K, Mg, Na, Ca et Si) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). L'ensemble des résultats est présenté en (cf. Tableau 111). Les extractions pour l'analyse des métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons.

**Tableau 111 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$  sec de combustible), déterminées par ICP-AES et ICP-MS dans les deux biocombustibles utilisés (référence et industriel)**

	Combustible de référence (P45 « broyé 4 mm »)						Combustible industriel					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
K	1718,0	1788,4	1792,6	<b>1766,3</b>	41,9	2,4	399,5	359,6	199,3	<b>319,5</b>	106,0	33,2
Na	91,7	88,1	100,4	<b>93,4</b>	6,3	6,8	< LD	< LD	< LD	<b>0,0</b>	/	/
Ca total	2570,8	2845,5	3107,9	<b>2841,4</b>	268,6	9,5	2495,7	4196,1	1708,8	<b>2800,2</b>	1271,3	45,4
Ca non hydrosoluble	/	/	/	<b>2626,8</b>	/	/	/	/	/	<b>0</b>	/	/
Mg total	368,1	385,7	389,8	<b>381,2</b>	11,6	3,0	839,1	883,3	360,6	<b>694,3</b>	289,9	41,7
Mg non hydrosoluble	/	/	/	<b>292,2</b>	/	/	/	/	/	<b>/</b>	/	/
Si	62,8	38,0	51,9	<b>50,9</b>	12,4	24,4	< LD	< LD	< LD	<b>0,0</b>	/	/
Al	32,0	38,3	41,0	<b>37,1</b>	4,7	12,6	< LD	< LD	< LD	<b>0,0</b>	/	/
Fe	29,2	28,8	33,5	<b>30,5</b>	2,6	8,6	427,6	232,7	103,4	<b>254,6</b>	163,2	64,1
As	0,2	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	24,1	0,03	0,06	< LD	<b>0,0</b>	/	/
Ba	6,9	7,7	7,6	<b>7,4</b>	0,4	5,9	17,4	19,0	8,3	<b>14,9</b>	5,8	38,6
Cd	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	9,8	0,2	0,1	0,0	<b>0,1</b>	0,1	66,6
Co	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	2,7	0,3	0,3	0,20	<b>0,3</b>	0,1	19,5
Cr	3,4	3,0	2,7	<b>3,0</b>	0,3	10,8	2,6	0,7	0,7	<b>1,3</b>	1,1	86,2
Cu	1,6	1,8	1,9	<b>1,7</b>	0,2	9,8	2,0	1,7	0,6	<b>1,5</b>	0,7	49,0
La	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	3,2	0,4	0,4	0,2	<b>0,3</b>	0,1	40,3
Mn	10,8	11,7	11,8	<b>11,4</b>	0,5	4,6	147,8	153,6	82,8	<b>128,0</b>	39,4	30,8
Mo	0,1	0,1	0,2	<b>0,2</b>	0,0	4,1	< LD	< LD	0,03	<b>0,0</b>	/	/
Ni	0,5	0,5	0,5	<b>0,5</b>	0,0	5,3	0,8	0,7	0,4	<b>0,7</b>	0,2	28,5
Pb	2,0	1,9	2,4	<b>2,1</b>	0,3	13,4	2,0	2,3	0,8	<b>1,7</b>	0,8	47,7
Rb	3,5	4,0	4,2	<b>3,9</b>	0,3	8,5	1,4	1,6	0,4	<b>1,1</b>	0,6	54,5
Sb	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	10,3	0,1	0,1	0,0	<b>0,1</b>	0,1	56,9
Sr	14,9	17,3	18,8	<b>17,0</b>	2,0	11,5	10,1	10,7	5,0	<b>8,6</b>	3,1	36,2
Ti	3,6	3,6	4,3	<b>3,9</b>	0,4	10,3	12,0	10,8	5,7	<b>9,5</b>	3,3	35,2
V	0,6	0,5	0,5	<b>0,5</b>	0,1	11,8	< LD	< LD	< LD	<b>0,0</b>	/	/
Zn	10,7	12,4	13,7	<b>12,3</b>	1,5	12,3	12,4	13,3	4,7	<b>10,1</b>	4,7	46,7

NOTE 1 : Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

NOTE 2 : Les valeurs de Ca et Mg « non hydrosoluble » sont calculées par différence entre la concentration mesurée par ICP-AES (concentration « totale ») et la concentration mesurée par chromatographie ionique (concentration en espèce hydrosoluble, cf. Tableau 110).

Le Tableau 112 reprend pour les éléments K, Na, Mg et Ca :

- les teneurs totales moyennes mesurées par ICP-AES ;
- les teneurs hydrosolubles moyennes mesurées par chromatographie ionique.

**Tableau 112 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les deux combustibles utilisés**

	Combustible de référence				Combustible industriel			
	CI ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	1773,2	1766,3	1,0	<b>100</b>	924	319,5	0,3	<b>100</b>
Na	85,2	93,4	1,1	<b>91</b>	< LD	< LD	/	<b>/</b>
Mg	89,0	381,2	4,3	<b>23</b>	< LD	< LD	/	<b>/</b>
Ca	214,6	2841,4	13,2	<b>8</b>	4029	2800,2	0,7	<b>100</b>

Théoriquement, les concentrations totales (qui sont la somme des espèces solubles et insolubles dans l'eau) devraient toujours être supérieures ou égales aux concentrations en espèces hydrosolubles. Pratiquement, on constate que ce n'est pas toujours le cas, en raison de la précision différente des deux techniques analytiques vis-à-vis des éléments analysés, mais aussi de l'hétérogénéité des échantillons de biomasse. Néanmoins, la comparaison des résultats permet d'observer que :

- le potassium est totalement soluble dans l'eau pour les deux combustibles ;
- la teneur totale en calcium est la même pour les deux combustibles mais son comportement dans l'eau est différent, puisqu'il est quasiment insoluble pour le combustible de référence et totalement soluble pour le combustible industriel.

Les métaux de transition et les métalloïdes (dénommés « autres métaux » sur la Figure 160) représentent une faible part de la masse des combustibles, respectivement 0,02 % et 0,04 % pour le combustible de référence et le combustible industriel.

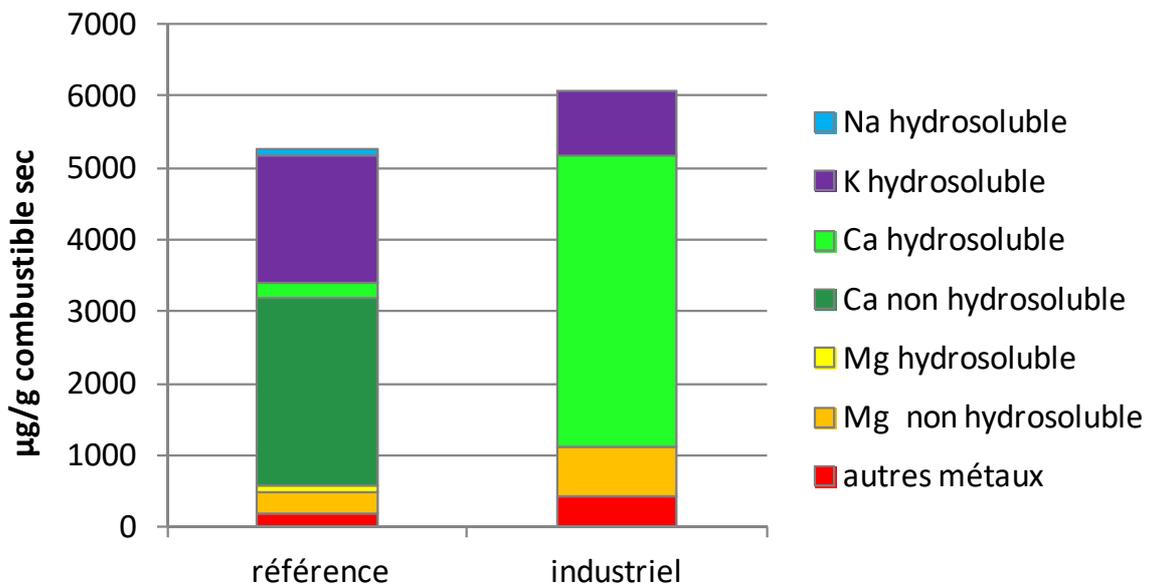


Figure 160 - Distribution cumulée des métaux dans les combustibles en µg/g de combustible sec

Cette part un peu plus importante des « autres métaux » dans le combustible industriel s'explique essentiellement par la présence de fer (Fe) et de manganèse (Mn) en plus grandes quantités (cf. Figure 161).

En résumé, les principales caractéristiques physico-chimiques des combustibles de référence et industriel sont :

- combustible de référence : 3 fois plus sec (sauf si ré-humidifié), PCI plus élevé, taux de cendres plus élevé, plus de S et Cl, Ca très hydrosoluble, moins de K ;
- combustible industriel : plus humide, PCI plus faible, taux de cendres plus faible, moins de S et Cl, Ca pratiquement insoluble dans l'eau, plus de K, plus de Fe et Mn.

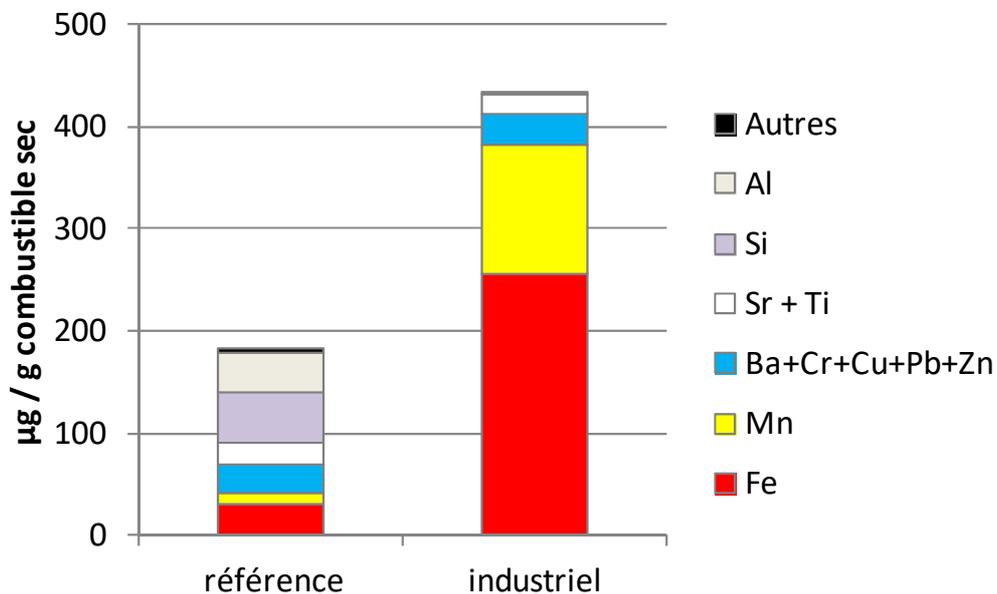


Figure 161 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux (non ioniques) contenus dans le combustible de référence (à gauche) et le combustible industriel (à droite)

#### A.5.3.2. Caractérisation des particules fines $PM_{2.5}$ au sein de la colonne de combustion

Les concentrations massiques ainsi que les distributions granulométriques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sont présentées dans le Tableau 113 et sur la Figure 162).

**Tableau 113 - Masse de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en mg/Nm<sup>3</sup>) au-dessus du foyer de combustion pour les deux biocombustibles (référence et industriel)**

**Mode grille, biocombustible industriel**

Étage (µm)	Réplicat 1			Réplicat 2			Réplicat 3		
	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
> 2,5	0,02	0,68	2,25	0,02	1,10	1,87	0	0	0
1 - 2,5	0,07	2,91	9,62	0,09	4,67	7,97	0,06	3,78	4,42
0,1 - 1	0,68	28,61	94,44	0,59	29,18	49,79	0,64	37,95	44,41
< 0,1	1,62	67,80	223,82	1,30	65,05	111,02	0,98	58,27	68,17
<b>Total</b>	<b>2,39</b>	<b>100,00</b>	<b>330,13</b>	<b>2,00</b>	<b>100,00</b>	<b>170,65</b>	<b>1,68</b>	<b>100,00</b>	<b>117,00</b>

**Mode grille, biocombustible de référence (P45 « broyé 4 mm »)**

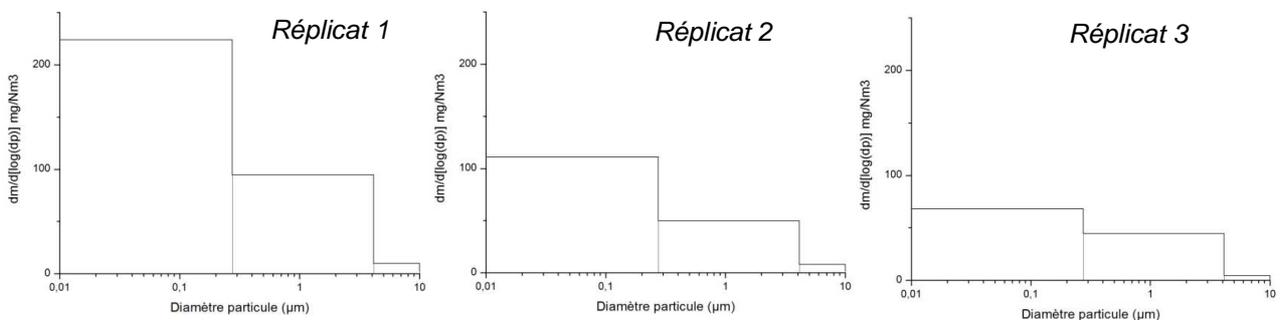
Étage (µm)	Réplicat 1			Réplicat 2			-		
	masse (mg)	m (%)	m (mg / Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg / Nm <sup>3</sup> )			
> 2,5	0,01	0,14	0,45	0,01	0,41	0,59			
1 - 2,5	0,03	0,54	1,78	0,03	1,15	1,66			
0,1 - 1	0,63	11,15	36,70	0,42	18,01	26,06			
< 0,1	4,94	88,17	290,18	1,89	80,43	116,39			
<b>Total</b>	<b>5,61</b>	<b>100,00</b>	<b>329,10</b>	<b>2,35</b>	<b>100,00</b>	<b>144,70</b>			

Les concentrations en particules en mg/Nm<sup>3</sup> sont calculées selon les relations indiquées dans l'Annexe A.5.2.2, page 161.

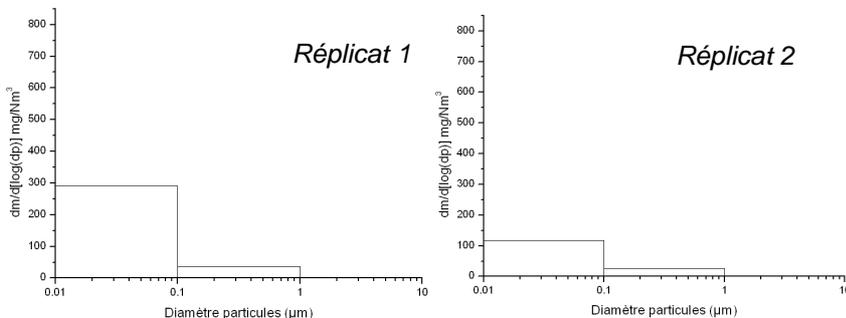
Les caractéristiques des différents prélèvements sont reprises dans le Tableau 114, ci-dessous.

**Tableau 114 - Caractéristiques des différents prélèvements réalisés (facteur de dilution, durée, débits, température et humidité en sortie de sonde) et Volumes prélevés calculés**

Combustible		Facteur dilution	Durée prélèvement (min)	Débit avant (L/min)	Débit après (L/min)	Débit moyen (L/min)	Volume (m <sup>3</sup> )	T° (°C) prélèvement	Humidité (%)	Volume (Nm <sup>3</sup> )
Industriel	Réplicat 1	44	20	26	25	25,5	0,51	11	35	0,319
	Réplicat 2	30	20	29,7	28,5	29,1	0,58	11	37	0,352
	Réplicat 3	28	20	33,6	33,0	33,3	0,67	11	37	0,403
Référence	Réplicat 1	30,29	20,00	31,10	30,57	30,84	0,617	18,1	10,8	0,516
	Réplicat 2	31,27	20,00	31,02	30,13	30,58	0,612	20,3	10,8	0,508



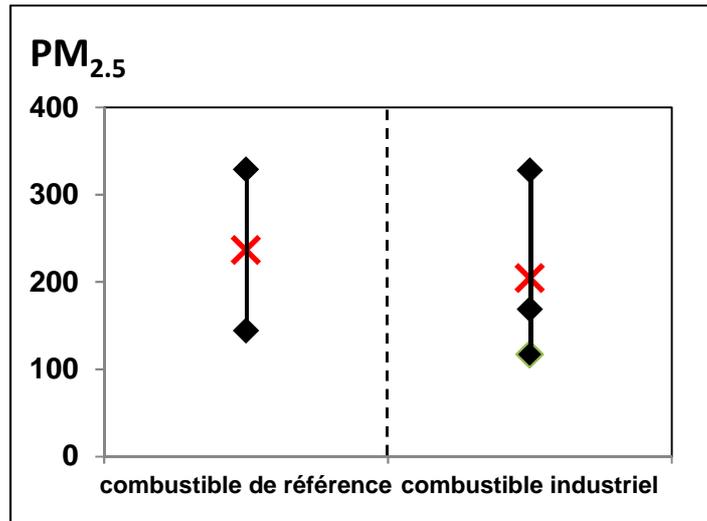
a) Mode grille, biocombustible industriel



b) Mode grille, biocombustible de référence (P45 « broyé 4 mm »)

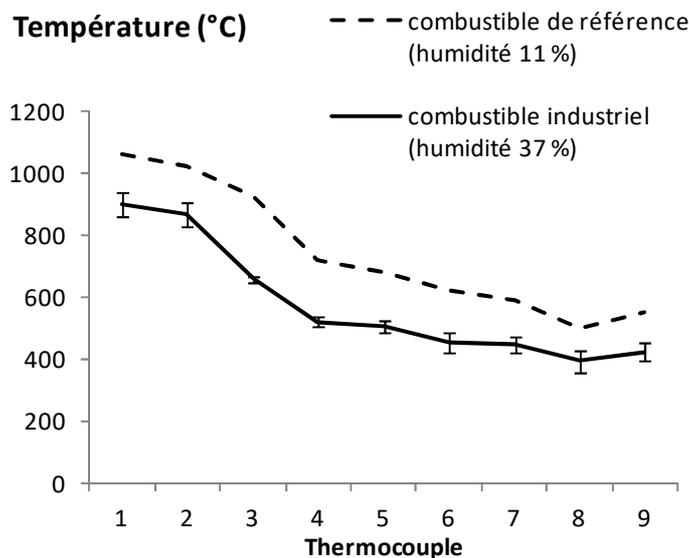
**Figure 162 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion sur le réacteur de laboratoire pour les biocombustibles de référence et industriel**

La Figure 163 présente les concentrations totales en PM<sub>2.5</sub> mesurées au-dessus du foyer de combustion pour chaque combustible.



**Figure 163 - Concentrations massiques en PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion pour les deux combustibles**

Les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées sont comprises entre 140 et 330 mg/Nm<sup>3</sup> avec des moyennes, calculées à partir de 3 mesures, assez proches de 237 mg/Nm<sup>3</sup> pour le combustible de référence et 205 mg/Nm<sup>3</sup> pour le combustible industriel (cf. Figure 163). Les coefficients de variation élevés, semblables pour les deux combustibles autour de 55 %, traduisent une certaine variabilité temporelle des émissions de particules (cf. Figure 163). Celle-ci pourrait être liée au mode d'alimentation en combustible, réalisé au moyen d'une vis doseuse. Cette vis introduit la biomasse dans le réacteur par « petits paquets », ce qui peut engendrer des variations cycliques du degré de mélange du combustible et de l'air de combustion. De plus, la durée relativement courte des prélèvements (20 minutes) ne permet peut-être pas de moyenniser suffisamment ces fluctuations temporelles. Cette variabilité pourrait également être liée à une instabilité du régime de combustion au cours du temps. Cependant, les profils de température le long du réacteur tubulaire sont très semblables pour les 3 réplicats relatifs au combustible industriel (cf. écart-types étroits sur la Figure 164). Le profil obtenu pour le combustible de référence présente des températures plus élevées, en lien avec son humidité plus faible et son pouvoir calorifique plus élevé.



**Figure 164 - : Profils de température moyens le long du réacteur tubulaire, relatifs au combustible industriel (écart-types calculés par rapport aux 3 réplicats) et au combustible de référence**

La Figure 165 présente les distributions granulométriques massiques des PM<sub>2.5</sub>, obtenues pour les deux combustibles (la distribution granulométrique moyenne est calculée avec 2 réplicats pour le combustible de référence et avec 3 réplicats pour le combustible industriel).

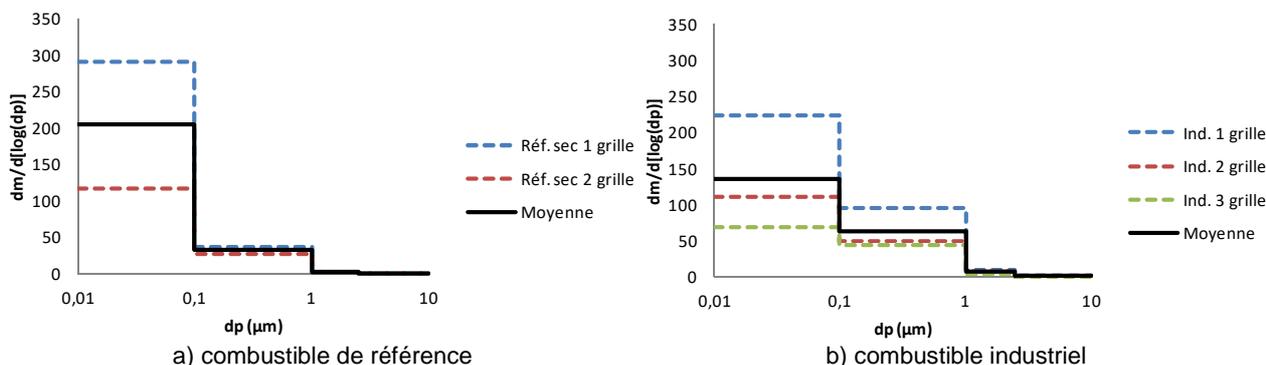


Figure 165 - Distribution granulométrique massique des PM2.5 collectées au sein du réacteur

Pour les deux combustibles, au moins les deux tiers de la masse des particules sont constitués de particules ultrafines, c'est-à-dire inférieures à 100 nm. En moyenne, le rapport massique PM<sub>0,1</sub>/PM<sub>2,5</sub> est égal à 0,84 pour le combustible de référence et 0,65 pour le combustible industriel (cf. Figure 165). Ces proportions en PM<sub>0,1</sub> différentes pourraient s'expliquer par des différences de température de combustion, liées aux différences d'humidité des combustibles. Le Tableau 115 présente les températures moyennes au point de prélèvement des particules, calculées par interpolation des mesures des thermocouples n<sup>os</sup> 2 et 3 les plus proches, pour les différents répliqués. On constate que la différence de température entre les deux conditions d'essais est significative ( $\Delta T = 237^{\circ}C$ ).

Des observations similaires avaient été effectuées lors de la 1<sup>ère</sup> campagne d'essais, avec le combustible de référence « sec » (11 % d'humidité) ou ré-humidifié (35 % d'humidité), pour le réacteur de laboratoire en mode de fonctionnement « busette » (cf. Figure 130). En effet, la combustion de la biomasse ré-humidifiée génère un peu moins d'ultrafines (PM<sub>0,1</sub>/PM<sub>2,5</sub> = 0,83) que celle du combustible sec (PM<sub>0,1</sub>/PM<sub>2,5</sub> = 0,94), probablement en lien avec les températures de combustion.

Tableau 115 - Température moyenne au point de prélèvements selon les combustibles, lors des essais en mode grille avec combustible industriel

	Humidité du combustible (%)	Température moyenne (°C) à 100 mm de la grille
Combustible de référence	11	816
Combustible industriel	37	579

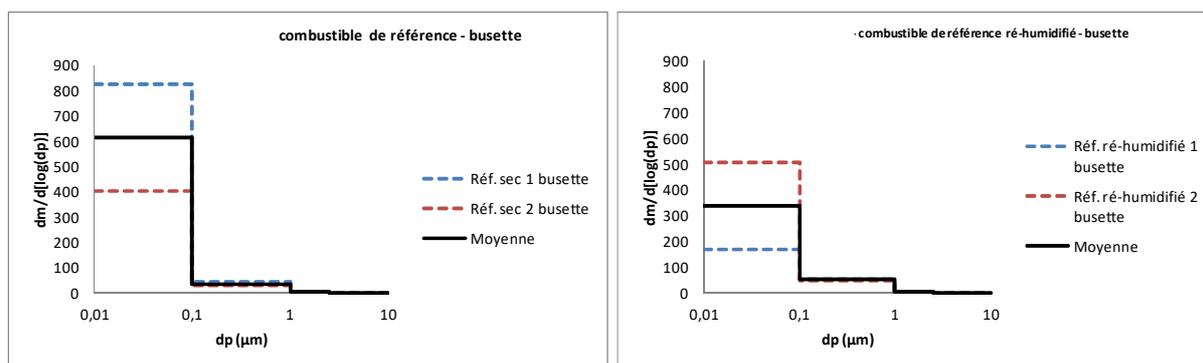


Figure 166 - Concentration totale en PM<sub>2,5</sub> (à gauche) et concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (à droite) pour le combustible de référence sec (Essai 1) ou ré-humidifié (Essai 3) lors des essais en mode « busette » de la 1<sup>ère</sup> campagne

Le Tableau 116 montre que la température moyenne à l'endroit des prélèvements était plus faible pour le combustible de référence ré-humidifié (542°C) que pour le combustible de référence sec (846°C), la différence de température entre les deux conditions d'essais étant significative ( $\Delta T = 304^{\circ}C$ ).

Tableau 116 - Température moyenne au point de prélèvements, lors des essais en mode busette avec le combustible de référence broyé à 4 mm

	Humidité du combustible (%)	Température moyenne (°C) à 100 mm de la grille
Combustible de référence	11	846
Combustible industriel	35	542

De plus, la comparaison des profils de température le long du réacteur en mode « busette » et en mode « grille » montre que ceux-ci sont semblables lorsque les combustibles, broyés à la même granulométrie, présentent des humidités similaires (cf. Figure 167).

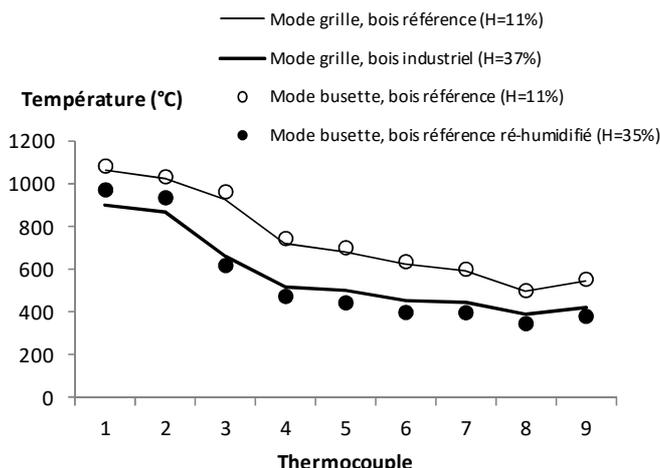


Figure 167 - Comparaison des profils de températures le long du réacteur en modes grille et busette pour les différents combustibles broyés à 4 mm

L'ensemble des observations, menées sur les résultats des essais avec combustible de référence, évolue donc dans le même sens, celui d'une diminution de la concentration en PM<sub>2.5</sub> lorsque la température de combustion diminue, en lien avec une élévation de l'humidité du combustible (cf. Figure 168).

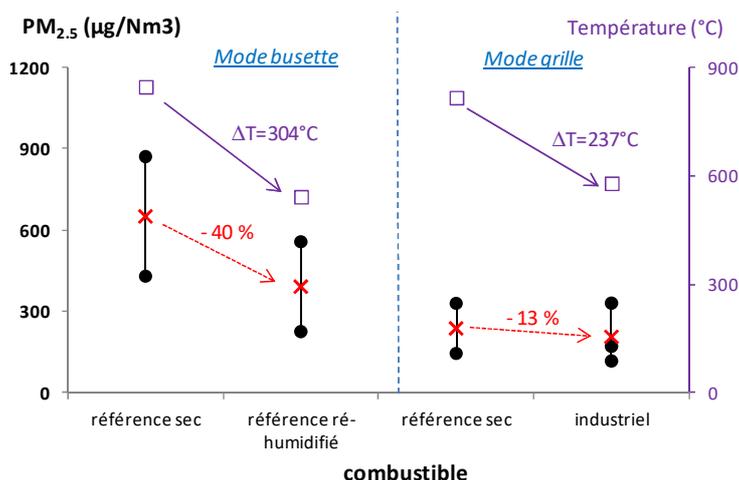


Figure 168 - Évolution comparée de la concentration en PM<sub>2.5</sub> et de la température du lieu de prélèvement

Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'analyse des teneurs en ions inorganiques hydrosolubles contenus dans les PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion a été réalisée par chromatographie ionique. Les résultats obtenus pour les trois triplicats sont donnés dans le Tableau 117. La Figure 169 présente les concentrations en ions hydrosolubles totaux pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules : PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>.

Tableau 117 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/Nm<sup>3</sup>), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer pour les biocombustibles de référence et industriel

Étage (µm)	Réplicat 1						Réplicat 2							
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
> 2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,30	< LD	< LD	< LD	< LD
1 - 2.5	< LD	< LD	1,89	1,11	< LD	< LD	1,33	< LD	< LD	1,18	1,68	0,56	< LD	0,89
0,1 - 1	0,85	< LD	33,35	1,78	2,48	0,77	19,04	0,28	< LD	12,11	1,32	1,42	< LD	7,70
< 0,1	2,00	< LD	81,65	2,35	6,70	1,27	60,35	0,59	< LD	31,04	1,26	3,02	0,94	20,95
Étage (µm)	Réplicat 3													
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							
	> 2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD							
	1 - 2.5	< LD	< LD	0,66	1,02	< LD	< LD	0,73						
	0,1 - 1	0,19	< LD	9,21	0,84	1,33	0,43	5,82						
< 0,1	0,35	< LD	18,49	1,06	2,58	0,62	12,16							

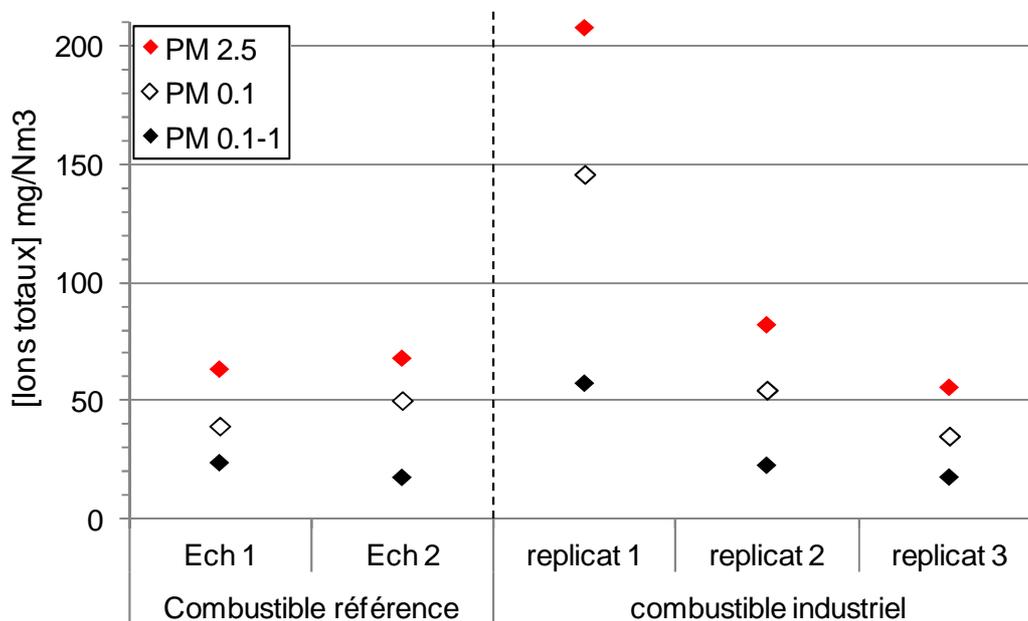
LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148).

Magnésium (Mg<sup>2+</sup>) et phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) recherchés dans chaque échantillon mais jamais détectés.

Pour le combustible industriel, les concentrations en ions hydrosolubles totaux dans les  $PM_{2.5}$  sont comprises entre 56 et 217  $mg/Nm^3$  selon le réplicat, avec une moyenne de 119  $mg/Nm^3$ , ce qui représente 58 % de la masse totale des  $PM_{2.5}$ . Pour le combustible de référence, la part des ions hydrosolubles dans les  $PM_{2.5}$  n'était que de 28 %. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à cette différence :

- la température de combustion plus basse, avec le combustible industriel (plus humide), pourrait favoriser la formation ou la condensation d'espèces ioniques hydrosolubles ;
- la teneur cumulée plus importante en espèces cationiques  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  du combustible industriel pourrait expliquer cette proportion plus importante d'ions dans les  $PM_{2.5}$  ;
- comme la formation des suies requiert des températures élevées, celles-ci se seraient davantage formées avec le combustible sec, augmentant ainsi la proportion massique de suies au détriment de celle des espèces ioniques.

Pour les deux combustibles, les deux tiers de la masse des espèces ioniques se trouvent dans la fraction ultrafine  $PM_{0.1}$ . La fraction  $PM_{0.1-1}$  contient entre un quart et un tiers de la masse des ions hydrosolubles. Au total, la fraction submicronique  $PM_1$  (somme des fractions  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ ) rassemble de 90 à 100 % de la masse en ions dans les  $PM_{2.5}$ .



**Figure 169 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les  $PM_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion, ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules,  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$  pour les deux biocombustibles (référence et industriel)**

Au niveau de la composition chimique en ions inorganiques hydrosolubles dans ces échantillons, ces derniers sont constitués essentiellement de potassium ( $K^+$ ), sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) et chlorures ( $Cl^-$ ), qui représentent à eux seuls 95 % en masse des ions mesurés. Les ions  $K^+/SO_4^{2-}$  et  $K^+/Cl^-$  sont fortement corrélés, avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,99 et 0,97 (cf. Figure 170). Ainsi ces éléments sont probablement sous la forme de sels particuliers  $K_2SO_4$  et  $KCl$ .

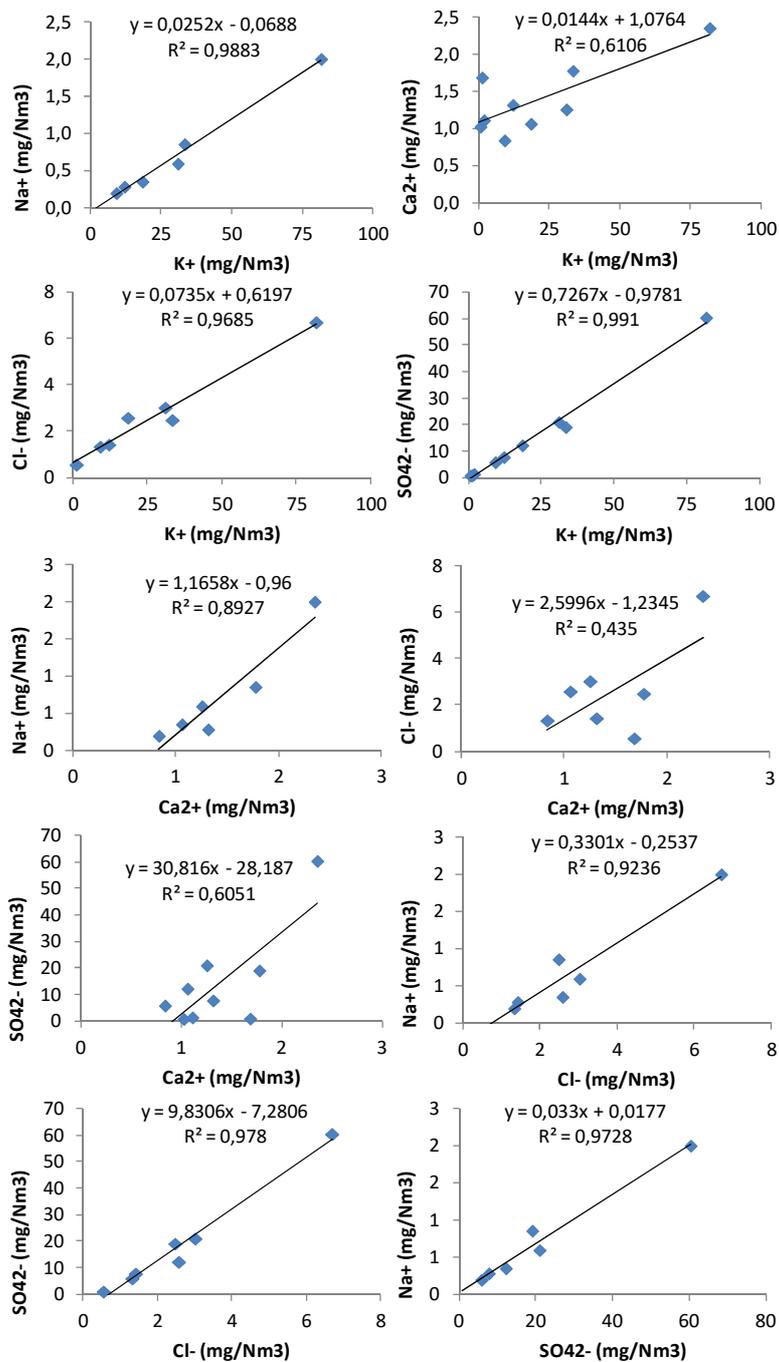
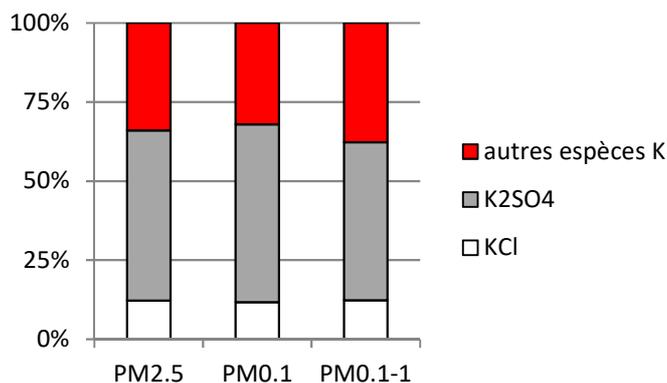


Figure 170 - Corrélations linéaires entre espèces ioniques contenues dans les  $PM_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion

La Figure 171 présente la composition (spéciation) pour ces deux espèces ioniques (en % massique) contenues dans les  $PM_{2.5}$  et dans les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules :  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$ . On suppose ici que tout le Cl<sup>-</sup> est sous forme KCl et tout le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sous forme K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La part des « autres espèces K » est déduite à partir de la concentration en potassium restante.



**Figure 171 - Distribution (% massique) des espèces de potassium dans les PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer lors de la combustion du combustible industriel**

On constate que la distribution massique des espèces potassiques est semblable quelle que soit la fraction granulométrique : le sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) représente au moins 50 % en masse et le chlorure de potassium (KCl) environ 12 %. Une distribution similaire était observée pour le combustible de référence (cf. Figure 134, page 166).

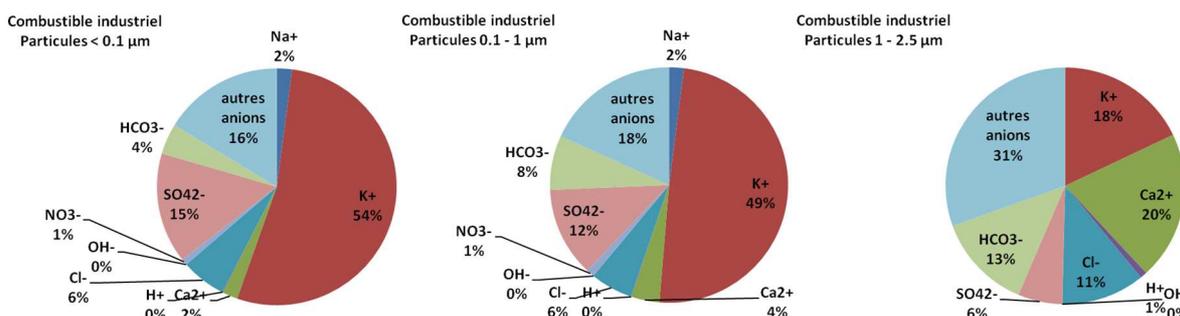
Connaissant les concentrations en ions par chromatographie ionique et le pH, il est possible de calculer les concentrations en anions bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et hydroxyles (OH<sup>-</sup>) et la concentration en protons (H<sup>+</sup>), en tenant compte de l'équilibre des solutions d'extraction aqueuses avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique (400 ppm) et de leur électroneutralité. L'estimation des concentrations de ces espèces additionnelles ne permet pas de boucler la balance ionique des charges électriques : un déficit en anions, de 16 % jusqu'à 31 % selon les fractions granulométriques (cf. Figure 172), persiste. Ce déficit pourrait provenir d'espèces anioniques non analysées.

La Figure 172 permet également de constater que la distribution des ions est similaire pour les fractions les plus fines PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Par contre, la fraction super-micronique PM<sub>1-2.5</sub> présente une composition différente, dominée par les ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) et hydrogencarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ces derniers pourraient résulter de la solubilisation, dans la solution d'extraction aqueuse, de calcite (CaCO<sub>3</sub>). Cette espèce avait en effet été identifiée, par diffraction des rayons X, dans les cendres issues de la combustion du bois de référence (Livrabte L5a). Or la calcite n'est pas considérée comme une espèce parmi les plus volatiles. Elle est plutôt associée aux cendres. On peut donc supposer que la fraction la plus grossière des PM<sub>2.5</sub>, comprenant les particules de taille entre 1 et 2,5 µm, contient non seulement des agrégats de particules submicroniques (issues de conversions gaz/particule) mais aussi des cendres volantes de quelques microns.

En résumé, la présence des 2/3 de la masse des espèces ioniques hydrosolubles dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> suggère que ces espèces nanoparticulaires se sont formées majoritairement par réaction et nucléation d'espèces gazeuses. La composition chimique des ions particulaires, dominée par K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup>, permet de supposer que ces espèces gazeuses réactives pourraient être notamment : KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl. On peut également imaginer que ces espèces gazeuses auraient pu se condenser sur des nanoparticules pré-existantes (car formées en amont), telles que des nanoparticules de suie.

Par ailleurs, la composition similaire en espèces ioniques, trouvée dans le mode d'accumulation PM<sub>0.1-1</sub>, est cohérente avec un grossissement ultérieur des particules ultrafines formées par agrégation, c'est-à-dire par un processus physique qui ne modifie pas la composition chimique des particules.

La composition enrichie en calcium de la fraction grossière PM<sub>1-2.5</sub> pourrait résulter de la présence de cendres volantes de taille micronique.



**Figure 172 - Balance ionique des ions inorganiques hydrosolubles pour 3 fractions granulométriques des PM<sub>2.5</sub> obtenues avec le combustible industriel**

Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des PM<sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). Ces analyses nous renseignent sur les teneurs en métaux contenus dans les échantillons. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 118.

**Tableau 118 - Concentrations en métaux déterminées par ICP-AES (en rouge) et ICP-MS (en bleu) des particules collectées sur le pilote de laboratoire par impaction, pour le combustible industriel (mode « grille »)**

Étage (µm)	Réplicat 1			Réplicat 2			Réplicat 3				
	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1		
mg/Nm <sup>3</sup>											
<b>K</b>	0,32	7,43	18,65	0,17	2,24	5,85	0,06	2,00	3,90		
<b>Al</b>	< LD	< LD	80,64	< LD	< LD	54,36	< LD	< LD	< LD		
<b>Ca</b>	158,14	99,13	168,84	166,28	79,25	75,08	120,58	97,75	83,80		
<b>Fe</b>	< LD	< LD	110,86	15,18	11,39	5,29	6,80	25,18	14,83		
<b>Mg</b>	25,95	44,08	26,81	26,02	21,70	18,30	18,37	14,60	20,66		
<b>Na</b>	< LD	1,23	323,62	< LD	< LD	6,19	< LD	< LD	< LD		
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Cr</b>	23,97	384,58	860,70	7,84	74,82	141,69	3,12	57,04	81,08	
	<b>Cu</b>	0,36	4,41	10,99	0,25	1,32	3,34	0,13	1,35	1,38	
	<b>Mn</b>	10,67	16,21	33,94	13,40	10,99	14,46	9,80	12,10	11,83	
	<b>Mo</b>	0,15	1,85	4,12	0,08	0,30	0,50	0,00	0,17	0,30	
	<b>Ni</b>	1,35	1,69	4,78	0,65	0,54	3,37	1,46	0,30	0,71	
	<b>Pb</b>	2,67	32,87	80,34	1,22	8,46	22,15	0,64	7,61	15,48	
	<b>Rb</b>	0,62	10,48	23,85	0,45	3,71	9,14	0,27	3,53	6,59	
	<b>Ti</b>	0,82	0,72	0,89	1,23	0,49	0,37	0,55	0,45	0,54	
	<b>V</b>	0,81	0,57	1,32	1,59	0,47	0,48	0,47	0,30	0,61	
	<b>Zn</b>	0,04	0,10	0,18	0,02	0,03	0,06	0,01	0,02	0,03	
	ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	41,99	192,04	475,10	3,92	48,36	168,32	0,17	50,82	163,70
		<b>Ba</b>	2916,16	2097,10	4442,41	1872,12	2774,64	1812,65	1976,58	1681,49	1550,80
<b>Cd</b>		15,44	57,71	151,84	18,83	55,70	122,85	9,72	68,45	134,92	
<b>Co</b>		3,04	32,59	103,32	23,34	22,32	57,66	11,23	20,05	33,82	
<b>Sb</b>		< LD	61,71	147,28	< LD	13,89	37,77	< LD	1,21	30,30	
<b>Sr</b>		818,72	723,28	887,23	1228,10	487,30	366,12	547,12	450,67	537,69	

LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150).

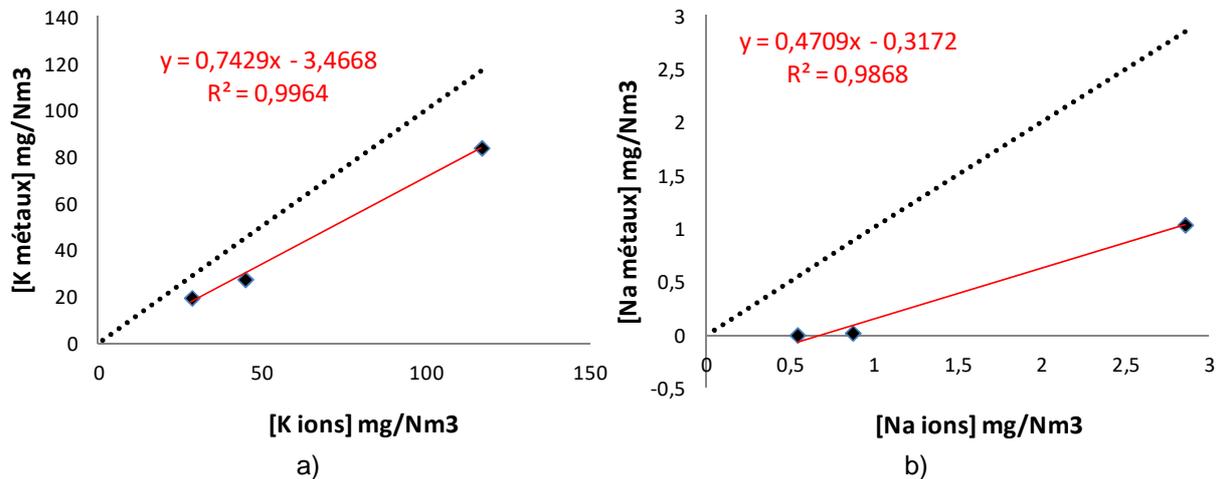
Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les éléments K, Na, Mg et Ca ont été dosés dans les particules prélevées par deux protocoles différents :

- soit une minéralisation par attaque acide et dosage par ICP-AES des éléments ;
- soit une extraction aqueuse et dosage par CI (chromatographie ionique) des ions.

On peut supposer que les deux protocoles conduisent à des résultats corrélés si l'élément est analysé avec une sensibilité comparable par les deux techniques et si cet élément est majoritairement soluble dans l'eau. En effet, le protocole d'analyse par ICP-AES permet d'analyser les éléments insérés dans des espèces solubles ou insolubles, tandis que le protocole d'analyse des ions ne permet de doser que les éléments insérés dans des espèces ioniques hydrosolubles.

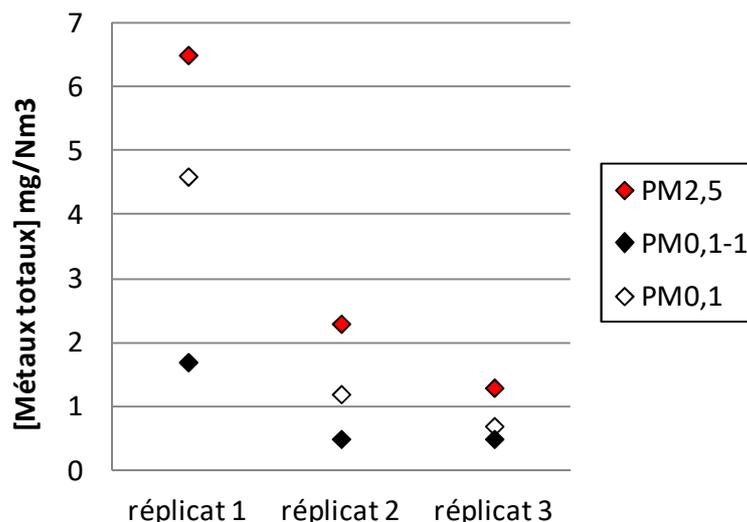
On constate que les résultats des dosages de K et Na par les deux techniques sont parfaitement corrélés, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 (cf. Figure 173). De plus, les concentrations en K et Na mesurées par CI sont supérieures à celles mesurées par ICP-AES (meilleure sensibilité de la technique). Ainsi, on peut supposer que tout le potassium et le sodium se trouvent sous forme hydrosoluble dans les particules. Pour Ca et Mg, les résultats des analyses par les deux protocoles ne sont pas corrélés, laissant supposer que le calcium et le magnésium sont en partie insérés dans des espèces insolubles dans l'eau.



**Figure 173 - Comparaison des concentrations (mg/Nm<sup>3</sup>) en potassium (a) et sodium (b) obtenues par le protocole de mesure des ions (dosage par Cl) et par le protocole de mesure des métaux (dosage par ICP-AES) dans les échantillons de particules fines collectées au sein du pilote de laboratoire**

Les teneurs en K, Ca et Na ont déjà été étudiées lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les PM<sub>2.5</sub> et sont donc exclues des données relatives aux métaux.

La Figure 174 présente les concentrations totales en métaux (non ioniques) pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au sein de la colonne de combustion, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules : PM<sub>0.1</sub> (particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules majoritairement comprises entre 100 nm et 1 µm).



**Figure 174 - Concentrations massiques en métaux totaux contenus dans les PM<sub>2.5</sub>, ainsi que dans les deux fractions granulométriques les plus fines de ces particules PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> pour les trois réplicats avec le combustible industriel**

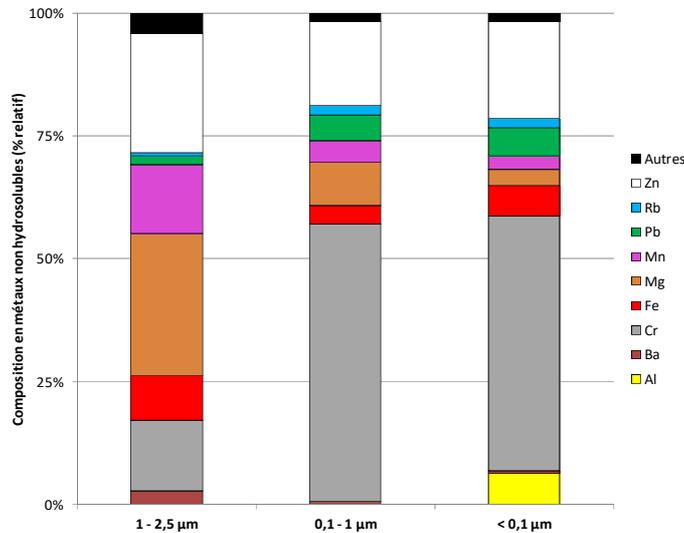
Les concentrations en métaux dans les PM<sub>2.5</sub> sont comprises entre 1,3 et 6,5 mg/Nm<sup>3</sup> avec une moyenne de 3,4 mg/Nm<sup>3</sup> ce qui représente 1,6 % des émissions de PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion. Par ailleurs, les métaux sont retrouvés essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>, qui constituent en moyenne 90 % de la masse en métaux dans les PM<sub>2.5</sub>. De plus, quel que soit l'essai considéré, les concentrations en métaux sont supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> par rapport à la fraction fine PM<sub>0.1-1</sub> (cf. Figure 174). Ces observations sont similaires à celles effectuées avec le combustible de référence (cf. Figure 137, page 170).

Au niveau de la composition en métaux (non ioniques) dans les échantillons, ces derniers sont constitués (cf. Tableau 118, page 204) principalement :

- d'éléments représentant au moins 1 % en masse relative des métaux non ioniques analysés, pour au moins l'une des trois fractions granulométriques prélevées : Al (max. 6,5 % dans PM<sub>0.1</sub>), Ba (max. 3 % dans PM<sub>1-2.5</sub>), Cr (max. 56 % dans PM<sub>0.1-1</sub>), Fe (max. 9 % dans PM<sub>1-2.5</sub>), Mg (max. 29 % dans PM<sub>1-2.5</sub>), Mn (max. 14 % dans PM<sub>1-2.5</sub>), Pb (max. 6 % dans PM<sub>0.1</sub>), Rb (max. 2 % dans PM<sub>0.1-1</sub>), Zn (max. 24 % dans PM<sub>1-2.5</sub>) ;

- d'éléments à l'état de traces tels que As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Sb, Sr, Ti, V (< 1 % en masse relative des métaux non ioniques analysés).

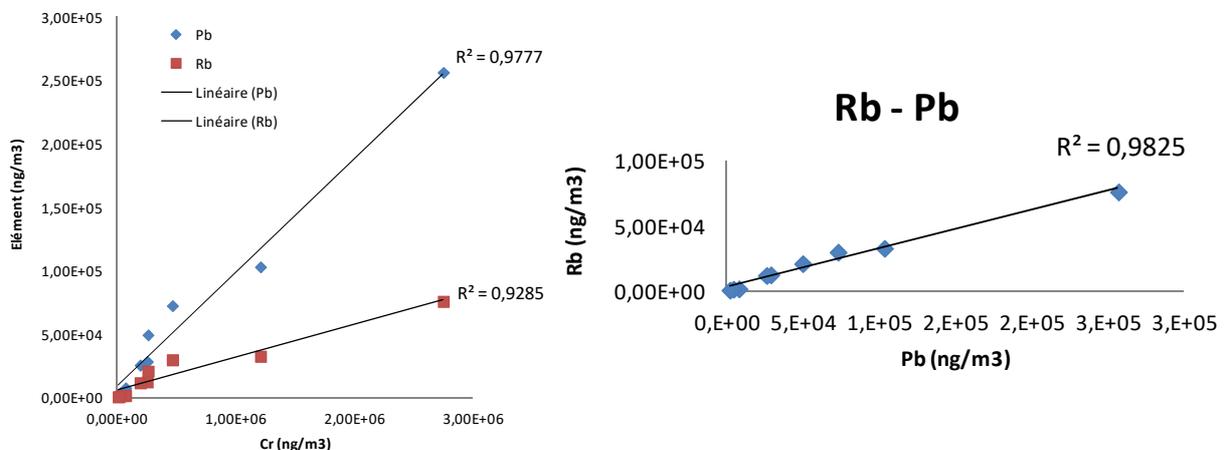
La Figure 175 présente les compositions chimiques moyennes en métaux (non ioniques), pour les éléments > 1 % en masse relative, obtenues pour les PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion.



**Figure 175 - Composition chimique moyenne en métaux non ioniques (% relatif) pour les PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec le combustible industriel**

La distribution relative des métaux non ioniques n'est pas la même selon la fraction granulométrique des particules considérée : la fraction la plus grossière (1 - 2,5 µm) contient environ 3 fois plus de Mg que les autres. Les fractions les plus fines (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>) ont des distributions similaires, dans lesquelles Cr et Zn sont les éléments les plus abondants. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés lors de la combustion du combustible de référence (cf. Figure 138, page 171).

Enfin certains éléments sont relativement bien corrélés, notamment Sr/Ti et Pb/Cr/Rb (cf. Figure 176 et Figure 177). Ces mêmes corrélations avaient déjà été observées avec le combustible de référence (cf. Figure 140, page 172). La corrélation Sr/Ti (assez bien corrélée aussi avec Ca) met en œuvre des éléments assez réfractaires, dont la volatilisation requiert des températures élevées (au-delà de 1300°C pour Sr et Ca et jusqu'à plus de 3000°C pour Ti). On peut supposer que ces éléments proviennent d'une source commune, peut-être des cendres volantes entraînées par l'écoulement. Par contre, la corrélation Pb/Cr/Rb regroupe des éléments de volatilité différente : le Rb, métal alcalin, est gazeux à 690°C tandis que le Cr est réfractaire (volatilisation au-delà 2671°C). L'origine de cette corrélation est plus difficile à établir.



**Figure 176 - Corrélation des métaux Cr-Pb-Rb dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec la biomasse industrielle**

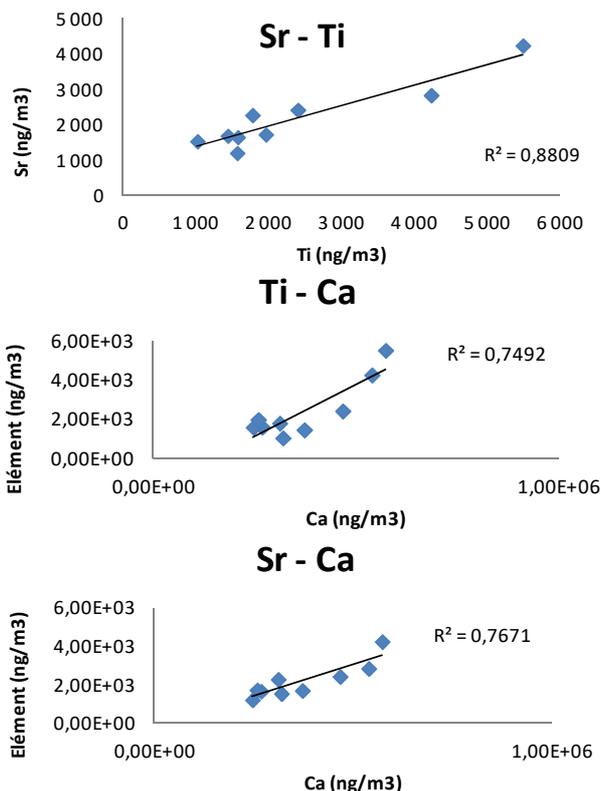


Figure 177 - Corrélation des métaux Sr-Ti-Ca dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au sein de la colonne de combustion avec la biomasse industrielle

Teneurs et composition en EC/OC

Le Tableau 119 présente les concentrations en carbone élémentaire, organique et total des particules prélevées au-dessus du foyer, pour le combustible industriel.

Tableau 119 - Teneurs en EC et OC des PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> prélevées au-dessus du foyer pour le combustible industriel

	mg/Nm <sup>3</sup>	Réplicat 1	Réplicat 2	Réplicat 3	Moyenne	%
PM <sub>2.5</sub>	[TC]	48,4	38,9	37,9	41,8	100
	[EC]	33,5	27,1	24,1	28,2	67
	[OC]	14,9	11,8	13,8	13,6	33
	OC/EC	0,44	0,44	0,57	0,48	
PM <sub>0.1-1</sub>	[TC]	14,9	12,7	12,4	13,3	100
	[EC]	9,8	9,1	7,1	8,6	65
	[OC]	5,1	3,6	5,3	4,7	35
	OC/EC	0,52	0,40	0,75	0,55	
PM <sub>0.1</sub>	[TC]	33,5	26,2	25,5	28,5	100
	[EC]	23,7	18	17	19,6	69
	[OC]	9,8	8,2	8,5	8,9	31
	OC/EC	0,41	0,46	0,50	0,45	

En moyenne, la concentration en carbone total dans les PM<sub>2.5</sub> est d'environ 40 mg/Nm<sup>3</sup> (soit 20 % en masse des PM<sub>2.5</sub>), dont presque 70 % est constitué de carbone élémentaire. Les teneurs en carbone élémentaire sont supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> par rapport à la fraction PM<sub>0.1-1</sub> et sont imputable à des suies (hypothèse confirmée par des observations microscopiques, cf. Figure 181, page 210).

Teneurs et composition en HAP

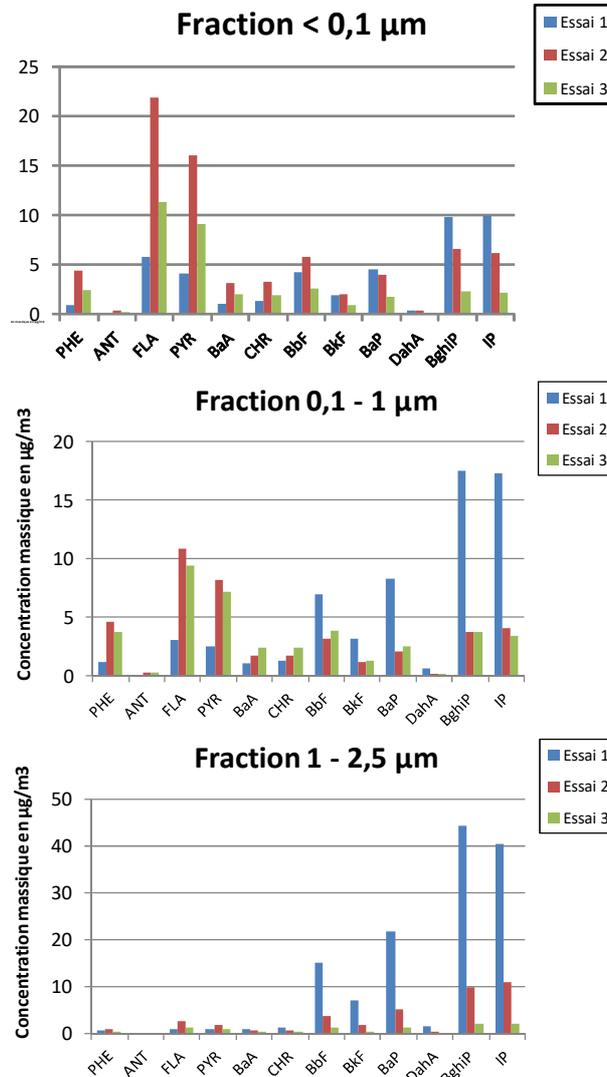
Chaque filtre a fait l'objet de deux extractions successives, et les extraits ont été analysés séparément. Les teneurs en HAP ont été mesurées pour les trois fractions granulométriques : < 0,1 µm (PM<sub>0.1</sub>), entre 0,1 et 1 µm (PM<sub>0.1-1</sub>), entre 1 et 2,5 µm (PM<sub>1-2.5</sub>). Les teneurs en HAP les plus volatils (naphtalène, acénaphthène et fluorène) étaient faibles et/ou non reproductibles et les résultats ne sont pas présentés ici. Chaque filtre a été extrait deux fois, et les masses détectées ont été additionnées. Le blanc terrain a été soustrait, sa valeur n'excédant pas 20 % des concentrations mesurées, pour les teneurs les plus faibles. En raison de prélèvements non simultanés sur les filtres en téflon et en fibres de quartz, et de la forte variabilité des

masses mesurées d'un essai à l'autre, les concentrations n'ont pu être exprimées par rapport à la masse de particules prélevées mais seulement par filtre et par volume exprimé en Nm<sup>3</sup> d'air.

Les concentrations massiques obtenues avec le combustible industriel pour les trois réplicats, dans les trois fractions granulométriques, sont présentées dans le Tableau 120 et sur la Figure 178.

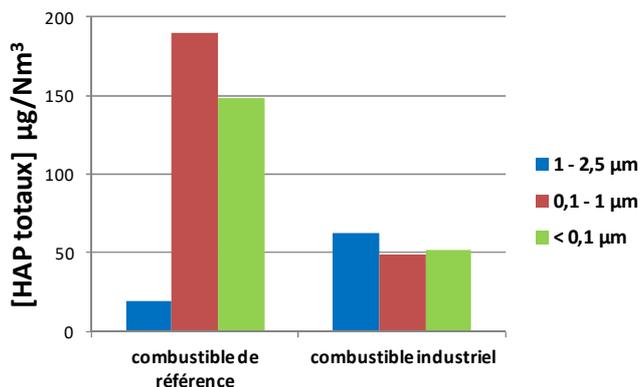
**Tableau 120 - Concentrations massiques en HAP (en µg/Nm<sup>3</sup>), obtenues pour le combustible industriel dans les trois fractions granulométriques**

	Réplicat 1			Réplicat 2			Réplicat 3		
	< 0,1 µm	0,1-1 µm	1-2,5 µm	< 0,1 µm	0,1-1 µm	1-2,5 µm	< 0,1 µm	0,1-1 µm	1-2,5 µm
PHE	0,99	1,17	0,68	0,11	0,09	0,08	0,03	0,02	0,00
ANT	0,09	0,10	0,09	4,41	4,68	1,12	2,47	3,81	0,45
FLA	5,77	3,09	1,07	0,34	0,26	0,12	0,24	0,32	0,04
PYR	4,10	2,50	0,95	21,89	10,81	2,60	11,32	9,40	1,30
BaA	1,15	1,11	1,10	16,04	8,15	1,89	9,12	7,18	1,04
CHR	1,31	1,31	1,21	3,20	1,74	0,78	2,08	2,39	0,53
BbF	4,24	6,94	15,21	3,26	1,80	0,76	1,98	2,40	0,53
BkF	1,92	3,19	7,08	5,76	3,24	3,85	2,66	3,92	1,26
BaP	4,62	8,31	21,77	2,08	1,23	1,81	0,92	1,29	0,51
dBahA	0,42	0,69	1,59	3,94	2,13	5,34	1,74	2,48	1,33
BghiP	9,80	17,58	44,34	0,34	0,18	0,37	0,16	0,24	0,11
IP	9,94	17,26	40,38	6,66	3,72	10,00	2,30	3,71	2,25



**Figure 178 - Concentrations en HAP sur les trois étages de collecte pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au de la colonne de combustion pour le biocombustibles industriel**

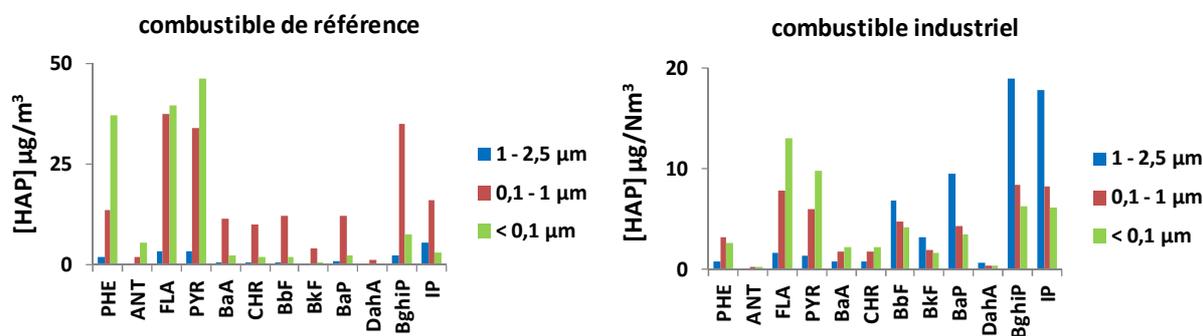
Les résultats présentent des disparités plus ou moins fortes selon les répliqués, mais la tendance et les composés majoritaires sont globalement reproductibles. On observe des concentrations totales en HAP semblables quelle que soit la fraction granulométrique. Ce n'était pas le cas pour le combustible de référence, pour lequel les HAP étaient principalement concentrés dans la fraction submicronique,  $PM_{0.1}$  et  $PM_{0.1-1}$  (cf. Figure 179). De plus, les concentrations en HAP totaux submicroniques étaient bien plus élevées.



**Figure 179 - Concentrations massiques (en  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) en HAP totaux des fractions  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{0.1-1}$  et  $PM_{0.1}$  collectées au sein de la colonne de combustion pour le combustible de référence et le combustible industriel**

Pour le combustible de référence, certains HAP légers (à 3 ou 4 cycles) sont abondants dans les fractions submicroniques (inférieures à  $1\ \mu\text{m}$ ) : un HAP à 3 cycles, le phénanthrène (PHE), et deux HAP à 4 cycles, le fluoranthène (FLA) et le pyrène (PYR). Les HAP intermédiaires (à 4 ou 5 cycles) sont peu présents. Les HAP les plus lourds (à 6 cycles), benzo(ghi)pérylène (BghiP) et indéno(1,2,3,c,d)pyrène (IP), sont présents dans les particules de taille comprise entre  $0,1$  et  $1\ \mu\text{m}$ .

Pour le combustible industriel, les HAP légers à 4 cycles (FLA et PYR) sont présents également en quantités importantes dans les fractions submicroniques, mais pas le HAP le plus léger à 3 cycles (PHE). Les HAP intermédiaires, notamment le benzo(a)pyrène (BaP), et les HAP lourds (BghiP et IP) sont présents en quantités notables dans la fraction supermicronique ( $> 1\ \mu\text{m}$ ), la plus grossière (cf Figure 180).



**Figure 180 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{0.1-1}$  et  $PM_{0.1}$  collectées au sein de la colonne de combustion pour le combustible de référence et le combustible industriel**

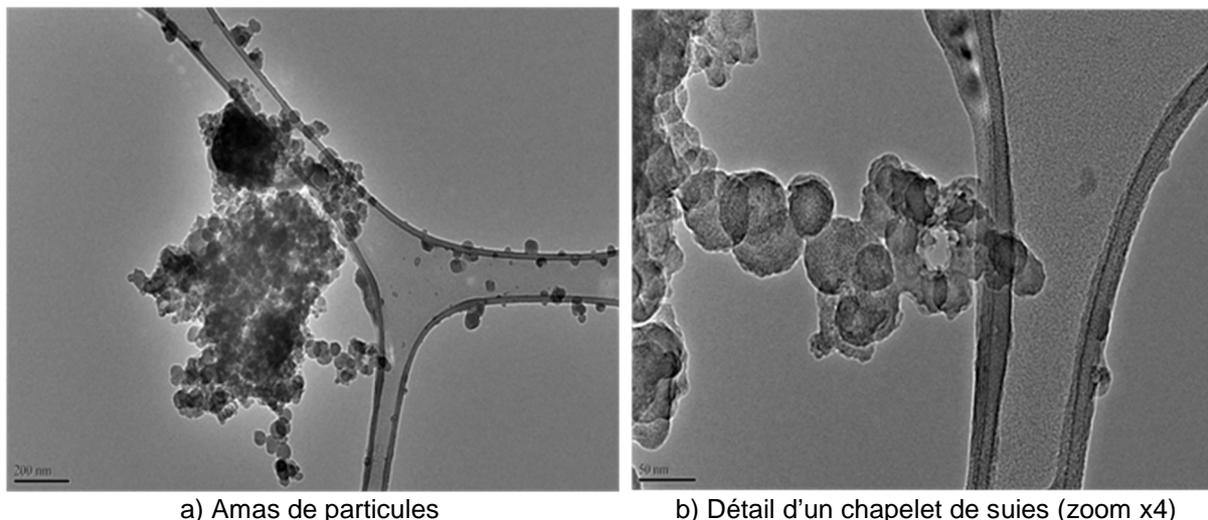
Ces observations sont cohérentes avec l'influence de la température sur la formation des HAP. En effet, les concentrations en HAP sont maximales aux alentours de  $900^\circ\text{C}$ , dans une région où les vitesses de formation et de destruction des HAP s'équilibrent. Aux températures plus élevées, les réactions de disparition des HAP (en faveur de la formation de suies) prédominent. Les températures trop faibles sont, quant à elles, peu propices aux réactions radicalaires de formation. Ainsi, pour le combustible de référence (sec), la température moyenne des prélèvements de particules ( $816^\circ\text{C}$ ) est proche de la température optimale ( $900^\circ\text{C}$ ), tandis que, pour le combustible industriel, la température des prélèvements est beaucoup plus basse ( $579^\circ\text{C}$ ). On observe donc des concentrations en HAP totaux 3 à 4 fois plus élevées pour le combustible de référence (dans la plage optimale de température), correspondant surtout à des HAP légers présents dans les fractions granulométriques les plus fines, ce qui est cohérent avec une formation récente. Pour le combustible industriel, au contraire, la combustion s'opérant à des températures moins élevées, moins de HAP sont formés et des phénomènes de condensation et de coagulation (en faveur de HAP à nombre de cycles plus élevé et de particules de plus grande taille) sont favorisés.

#### Observation par microscopie électronique à transmission

Les observations au microscope électronique à transmission (MET) ont été effectuées sur des prélèvements de particules ultrafines ( $PM_{0.1}$ ) issues de la combustion de la biomasse industrielle dans le pilote de laboratoire. Ces prélèvements sont effectués par impaction de très courte durée (30 secondes) sur des grilles en cuivre pour MET, recouvertes d'un film polymère vinylique, troué, en Formvar®. Le carbone et

l'oxygène (C et O), présents dans la membrane, ainsi que le cuivre (Cu), présent dans la grille qui supporte la membrane, sont systématiquement détectés par l'analyse EDS dans tous les spectres. Si ces éléments ne sont pas présents majoritairement dans les particules, alors il est difficile de distinguer s'ils proviennent des supports de collecte ou des particules elles-mêmes. Par contre, si les particules sont majoritairement composées de carbone, alors l'intensité de la raie du carbone sur le spectre EDS augmente significativement. Par la suite, si le carbone n'est pas mentionné dans les éléments détectés par EDS, cela signifiera qu'il n'a pas pu être discriminé du bruit de fond dû au support de collecte.

La Figure 181 montre quelques particules représentatives des observations. Sur la Figure 181a (cliché de gauche), on observe deux amas de particules adjacents, l'un d'environ 300 nm de diamètre assez sombre (situé en haut) et l'autre environ 3 fois plus gros et plus clair (situé en-dessous du premier), et plusieurs particules isolées de petite taille. Les deux amas de particules se situent dans l'un des trous de la membrane en Formvar®, tandis que les particules individualisées sont directement impactées sur les filaments de la membrane.



**Figure 181 - Observation au MET de particules constitutives des PM<sub>0.1</sub> prélevées au sein de la colonne de combustion avec le combustible industriel**

L'analyse EDS de l'amas le plus sombre (en haut du cliché) permet d'identifier les éléments K, Na, S, Cl, Al et Cr. Les éléments K, Na, S et Cl pouvant former des espèces volatiles dans les flammes, on peut supposer que ces dernières ont été vaporisées pendant la combustion, puis condensées par abaissement de la température le long du réacteur, jusqu'à former des sels particuliers de type  $K_2SO_4$ , NaCl et KCl. La présence des métaux Al et Cr pourrait être liée aux matériaux réfractaires constitutifs du réacteur ou de la sonde de prélèvement.

L'amas de particules plus clair et plus volumineux (au centre du cliché) montre également une morphologie assez hétérogène. Il est constitué de particules sphériques d'environ 50 nm de diamètre, qui pourraient correspondre à de la suie. Cette hypothèse est cohérente avec l'analyse EDS du centre de l'amas qui révèle une forte concentration en carbone. Elle est également confirmée par l'analyse EDS du chapelet de particules, en périphérie de l'amas, montré en zoom sur la Figure 181b (à droite). Ce chapelet est constitué par quelques dizaines de particules sphériques de 30 à 50 nm de diamètre riches en carbone.

Cependant l'aspect de conglomérat et le volume important de l'amas de particules de la Figure 181a ne correspond pas à la morphologie typique des suies, plutôt sous forme de chapelets isolés. L'analyse EDS montre, en effet, que cet amas contient aussi d'autres éléments : on retrouve les mêmes éléments volatils (K, Na, S, Cl) que pour l'agglomérat sombre, ainsi que Ca et Si. Le calcium peut notamment conduire à la formation de calcite  $CaCO_3$ . Le silicium peut provenir des matériaux réfractaires. Les sels de métaux alcalins ( $K_2SO_4$ , NaCl et KCl) et la calcite  $CaCO_3$  pourraient favoriser l'agglomération des particules de suie, en se condensant et en s'adsorbant sur leur surface. Les amas hétérogènes observés seraient donc un mélange de suies, de sels ioniques et d'espèces contenant des métaux.

L'aspect très compact de ces agglomérats suggère que l'échantillonnage a été effectué dans une zone de concentration élevée en particules et de forte turbulence (ces deux conditions favorisant le contact entre les particules). Ces conditions sont effectivement trouvées à ce niveau du réacteur. On ne peut toutefois pas exclure que de tels amas puissent se former lors du prélèvement, par agglomération des particules les unes avec les autres sur le support de collecte. Cependant, la durée très courte du prélèvement a été choisie pour limiter cet artéfact potentiel.

### A.5.3.3. Caractérisation des cendres volantes

Pour chaque essai de combustion, les cendres issues des systèmes de traitements des fumées (cyclones primaire et secondaire, cf. Figure 66, page 101) ont été échantillonnées.

#### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des cendres de cyclones primaire et secondaire a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 121. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des cendres, les extractions ont été réalisées en triplicat. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation (CV) en moyenne inférieurs à 25 % excepté pour le  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{NO}_3^-$  où les CV atteignent les 35 - 50 % pour certains échantillons (cf. Tableau 121).

**Tableau 121 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/g de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les essais réalisés sur grille avec le biocombustible industriel**

	Cyclone primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
$\text{Na}^+$	0,79	0,67	0,60	0,69	0,10	14	1,45	1,47	1,55	1,49	0,05	4
$\text{NH}_4^+$	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
$\text{K}^+$	31,85	30,91	30,33	31,03	0,77	2	< LD	60,60	< LD	/	/	/
$\text{Mg}^{2+}$	0,61	0,79	< LD	0,70	0,13	19	< LD	< LD	< LD	/	/	/
$\text{Ca}^{2+}$	82,35	67,92	52,13	67,47	15,15	22	39,67	52,66	38,64	43,66	7,81	18
$\text{Cl}^-$	1,63	1,25	1,01	1,30	0,31	24	4,36	4,44	4,83	4,54	0,25	5
$\text{NO}_3^-$	< LD	< LD	0,11	/	/	/	1,97	< LD	0,95	1,46	0,72	49
$\text{PO}_4^{3-}$	3	1,98	1,50	2,16	0,77	36	20,34	18,73	21,03	20,03	1,18	6
$\text{SO}_4^{2-}$	9,69	9,98	9,94	9,87	0,15	2	27,99	24,59	26,35	26,31	1,70	6

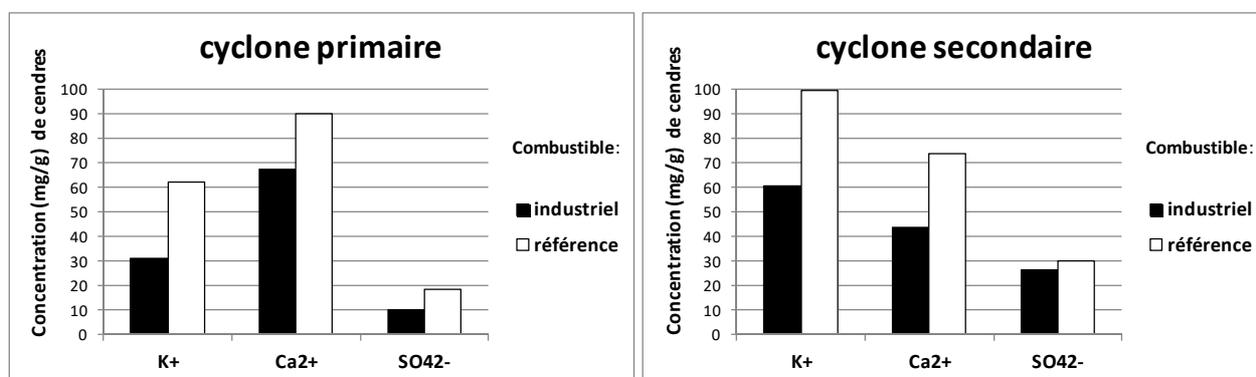
LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148).

Ext = Extraction

Pour le biocombustible industriel, les ions hydrosolubles représentent en moyenne 11 % (cyclone primaire) et 10 % (cyclone secondaire) de la masse des cendres, soit une part un peu moins importante que pour le biocombustible de référence 17 % (cyclone primaire) et 21 % (cyclone secondaire), cf. Tableau 102, page 184. Pour les deux biocombustibles, ces échantillons de cendres sont constitués essentiellement de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), de potassium ( $\text{K}^+$ ) et de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Concernant les cendres issues du cyclone secondaire, on retrouve également des phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en quantité importante.

Nous pouvons également noter que la balance ionique n'est pas respectée ( $\Sigma_{\text{cations}} > \Sigma_{\text{anions}}$ ). Les cendres contiennent donc d'autres espèces anioniques, comme par exemple des hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) ou des carbonates ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ).

La Figure 182 présente les concentrations en calcium, potassium et sulfates (espèces majoritaires, qui représentent de 80 à 99 % en masse des ions mesurés) contenues dans les différents échantillons de cendres de cyclones primaire et secondaire.



**Figure 182 - Concentrations en mg/g de cendres en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  contenues dans les cendres issues des cyclones primaire (à gauche) et secondaire (à droite) pour les biocombustibles de référence et industriel**

On note une différence de composition significative selon le cyclone primaire ou secondaire considéré, c'est-à-dire selon la taille des particules de cendres d'environ 100-200  $\mu\text{m}$  pour le cyclone primaire et 20  $\mu\text{m}$  pour le cyclone secondaire :

- les cendres issues du cyclone secondaire sont enrichies en éléments volatils ( $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$ ) ;
- les éléments peu volatils ( $Ca^{2+}$ ) se trouvent en plus grande proportion dans les cendres issues du cyclone primaire.

Par contre, on ne note pas de différence significative de composition chimique en ions inorganiques hydrosolubles entre les cendres pour les différents biocombustibles.

#### Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des cendres de cyclones primaire et secondaire a été réalisée par ICP-AES pour les éléments suivants : Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr et Zn. Les éléments mineurs et traces n'ont pu être dosés par ICP-MS en raison des nombreuses interférences isobariques liées aux concentrations élevées en éléments majeurs tels que le Ca ou le K qui représentent à eux deux entre 24 et 30 % de la composition des cendres volantes. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 122.

**Tableau 122 - Concentrations en métaux (mg/g de cendres), déterminées par ICP-AES, contenues dans les cendres volantes issues des cyclones primaire et secondaire pour les essais sur grille réalisés avec le biocombustible industriel**

	Cyclone Primaire						Cyclone secondaire					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Al	3,59	4,19	2,83	3,54	0,68	16	3,35	2,46	3,43	3,08	0,54	14
Ba	0,78	0,86	0,82	0,82	0,04	4	0,52	0,52	0,49	0,51	0,02	3
Fe	10,79	12,91	7,88	10,53	2,53	20	6,18	5,92	4,86	5,66	0,70	10
K	28,93	31,77	25,91	28,87	2,93	8	46,57	47,16	39,62	44,45	4,20	8
K non hydrosoluble	/	/	/	0	/	/	/	/	/	/	/	/
Mn	7,49	8,34	8,37	8,07	0,50	5	5,39	4,40	4,36	4,72	0,59	10
Na	0,82	0,74	0,00	0,52	0,45	165	1,33	0,86	0,00	0,73	0,67	112
Ni	3,07	3,59	1,23	2,63	1,24	38	1,28	1,21	0,31	0,94	0,54	47
Pb	0,42	0,49	0,84	0,58	0,22	31	0,61	0,25	0,98	0,61	0,37	49
Sr	0,67	0,73	0,62	0,68	0,06	7	0,83	0,90	0,91	0,88	0,05	4
Zn	0,00	0,00	0,00	0	0	/	0,17	0,05	0,00	0,07	0,09	129
Ca	186,65	215,66	214,19	205,50	16,34	6	232,95	246,96	262,43	247,45	14,75	5
Ca non hydrosoluble	/	/	/	138,03	/	/	/	/	/	203,79	/	/
Mg	42,50	47,10	43,43	44,34	2,43	4	46,34	47,06	44,14	45,85	1,52	3

Ext = Extraction

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les valeurs de Ca et K non hydrosoluble sont déduites des concentrations mesurées par chromatographie ionique.

De même que pour l'analyse des ions hydrosolubles inorganiques, les extractions pour l'analyse de métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité de la composition des échantillons de cendres. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation (CV) en moyenne inférieurs à 20 % excepté pour le Ni et le Pb où les CV atteignent les 30 - 50 % et le Na pour lequel l'un des triplicats présente une concentration nulle induisant un CV très élevé (> 100 %).

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI). Les cations  $Mg^{2+}$  et  $Na^+$  étant présents en plus petites quantités (comparativement à  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ ) n'ont pas pu être dosés par chromatographie ionique pour tous les échantillons. Le Tableau 123 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques, pour les cendres de combustion issues des essais avec le combustible industriel et le combustible de référence, ainsi que leur proportion hydrosoluble (rapport entre la concentration mesurée par CI et par ICP-AES).

Théoriquement, les teneurs mesurées par ICP-AES devraient être supérieures ou égales aux teneurs mesurées par CI, si les performances analytiques des techniques étaient les mêmes. En pratique, celles-ci varient selon les éléments et leurs teneurs. Ainsi, on constate que pour les métaux alcalins (Na et K), les teneurs mesurées par CI sont supérieures à celles par ICP-AES, suggérant que Na et K présents dans ces cendres sont totalement solubles, donc probablement sous forme de sels. On observe également que les teneurs en métaux alcalins sont environ 2 fois supérieures dans les cendres du cyclone secondaire, de plus petite taille (environ 20  $\mu m$ , cf. Figure 144, page 175) que celles du cyclone primaire (environ 200  $\mu m$ , cf. Figure 143, page 175), indiquant que ces sels de métaux alcalins pourraient être condensés sur les cendres les plus fines.

Les métaux alcalino-terreux (Ca et Mg), au contraire, sont peu solubles dans l'eau, suggérant que ces éléments se trouvent plutôt insérés dans des espèces de type oxydes ou carbonates. De telles observations avaient été effectuées par diffraction des rayons X sur les cendres issues de la combustion du bois de référence, et avaient montré la présence de CaO et CaCO<sub>3</sub> cristallisés (cf. Annexe A.5.2.3, page 178).

**Tableau 123 - Teneurs en K, Ca, Na et Mg mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES pour les deux combustibles**

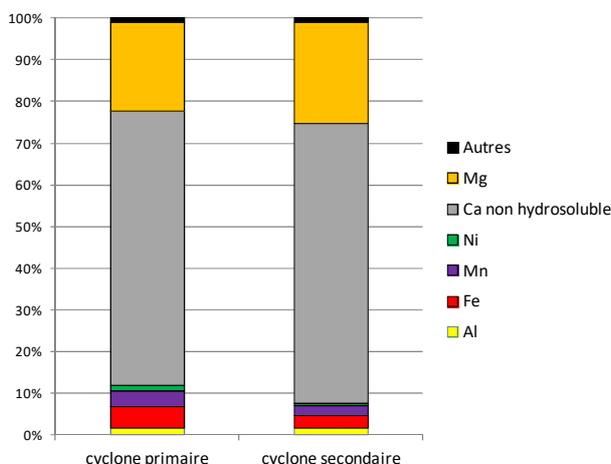
		K				Ca			
		CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble
Combustible industriel	CP	31,0	28,9	0,9	100	67,5	205,5	3,0	33
	CS	60,6	44,4	0,7	100	43,7	247,4	5,7	18
Combustible de référence	CP	62,1	78,2	1,3	79	90,0	216,6	2,4	42
	CS	99,4	131,8	1,3	75	73,6	244,1	3,3	30
		Na				Mg			
		CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES / CI	% hydrosoluble
Combustible industriel	CP	0,69	0,52	0,75	100	0,7	44,4	63	0
	CS	1,49	0,73	0,49	100	< LD	45,8	/	0

Étant donné que les métaux alcalins Na et K peuvent être considérés comme totalement hydrosolubles, leurs concentrations dans les échantillons de cendres sont comptabilisées dans la fraction des ions et ne sont donc pas prises en compte dans la fraction des métaux. Pour le calcium, partiellement hydrosoluble, seule la fraction insoluble est comptabilisée dans les métaux.

La somme des concentrations en éléments Al, Ba, Ca insoluble, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr et Zn analysés (dénommée « métaux ») totalise en moyenne 21 % (cyclone primaire) et 19 % (cyclone secondaire) de la composition des cendres. De plus, au niveau de la composition en métaux dans les cendres, ces dernières sont constituées :

- des éléments majeurs (représentant plus de 4 % en masse par élément des métaux totaux émis) Ca insoluble et Mg, totalisant à eux deux 87 % (cyclone primaire) et 91 % (cyclone secondaire) de la masse des métaux analysés ;
- des éléments mineurs (représentant entre 0,3 et 4 % en masse par élément des métaux totaux émis) Fe, Mn, Al, totalisant à eux trois 11 % (cyclone primaire) et 7 % (cyclone secondaire) de la masse des métaux analysés ;
- des éléments à l'état de traces, par ordre décroissant, Ni, Ba, Sr, Pb, Zn (< 0,3 % en masse par élément des métaux émis).

La Figure 183 présente la composition chimique moyenne en métaux (pour les éléments > 0,3 % en masse) des échantillons de cendres des cyclones primaire et secondaire pour le combustible industriel.



**Figure 183 - Composition massique (%) en métaux (non ioniques) contenus dans les cendres des cyclones primaire et secondaire pour le combustible industriel**

On ne note pas de différence significative de composition chimique en métaux entre les cendres des deux cyclones. Ces compositions sont par ailleurs similaires à celles trouvées pour le combustible de référence (cf. Figure 156, page 190).

#### A.5.4. Analyses physico-chimiques des prélèvements sur pilote industriel

Le pilote industriel, ainsi que son principe de fonctionnement et l'instrumentation associée sont décrits en détail dans l'Annexe A.1.5, page 71. Les points de prélèvements des particules fines et ultrafines sont illustrés sur la Figure 39, page 74, pour la collecte à haute température (au-dessus du foyer de combustion) et sur la Figure 40, page 75, pour le prélèvement en sortie d'échangeur (cercle rouge) et l'analyse de fumées (cercle bleu). Pour rappel, la chaîne métrologique utilisée lors de l'étude paramétrique (cf. Chapitre II, page 24) pour le prélèvement, le conditionnement et la mesure de particules comporte :

- la sonde FPS-4000 « revampée » pour le prélèvement à haute température et conditionnement ;
- la sonde FPS-4000 pour le prélèvement en sortie d'échangeur thermique et conditionnement ;
- cyclone de coupure PM2.5 en aval de la sonde de prélèvement ;
- TEOM, ELPI (configuration 12 étages) et PPS pour la mesure dynamique d'aérosols.

Les échantillons recueillis sur pilote industriel pour les analyses physico-chimiques correspondent à la campagne d'essais menée dans le cadre de l'étude paramétrique présentée dans le Chapitre II, page 24. Pour rappel, le plan d'essais de cette campagne est donné dans les Tableaux 27 et 28, page 86. Sur l'ensemble de ces essais, les tests qui ont fait l'objet de l'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques correspondent aux points 7, 8 et 9 (cf. Tableau 27) ou encore aux jours 4, 5 et 6 (cf. Tableau 28). Les résultats concernant les paramètres de fonctionnement, ainsi que les concentrations en nombre et massique de particules fines et ultrafines obtenus lors de cette campagne d'essais sur pilote industriel sont présentés en détail dans l'Annexe A.2, page 86.

Afin de fixer un référentiel pour les résultats des analyses physico-chimiques et les essais associés, le Tableau 124 indique la nomenclature qui sera utilisée par la suite, en fonction des points/jours du plan d'essais, de l'humidité du combustible et le fonctionnement ou non du dispositif de recirculation des fumées.

**Tableau 124 - Nomenclature des essais correspondant aux échantillons prélevés sur pilote industriel pour caractérisation physico-chimique**

Essais	Point*	Jour**	Combustible	Taux d'humidité du combustible (% sur brut)	Recirculation des fumées
1	7	4	« Bois 1 »	31	non
2	8	5	« Bois 2 »	42	non
3	9	6	« Bois 2 »	42	20 %

\* cf. Tableau 27, page 86

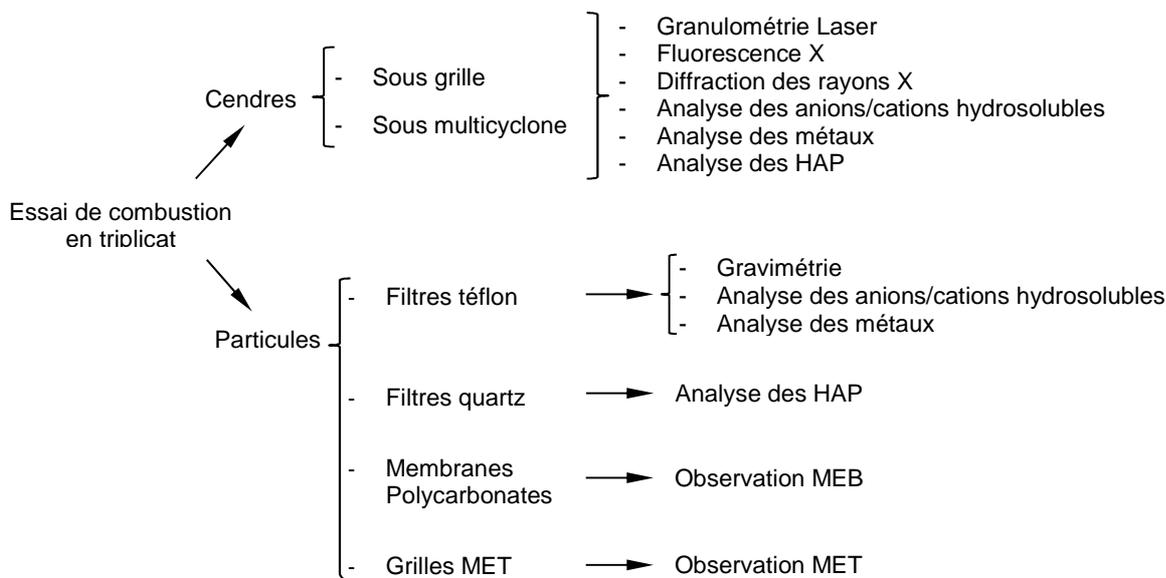
\*\* cf. Tableau 28, page 87

Comme pour les campagnes d'essais sur pilote de laboratoire, deux types de prélèvements différents sont réalisés pour chaque essai sur pilote de laboratoire, comme suit :

- prélèvements des matières solides en vrac, échantillonnées dans le lieu de stockage (combustible) ou de collecte (cendres sous grille et sous multicyclone) ;
- prélèvements isocinétiques de particules en simultané au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur à l'aide des systèmes de prélèvements haute température (cf. plus haut) connectés à des impacteurs en cascade trois étages pour la collecte des particules sur filtres.

Les prélèvements simultanés (au-dessus du foyer et à la sortie de l'échangeur) d'aérosols pour analyses ont été donc effectués à l'aide de deux ELPI à trois étages (cf. Figure 21, page 62 et Figure 117, page 145). En ce qui concerne les supports de collecte et les méthodes d'analyse, ceux-ci sont présentés dans l'Annexe A.5.1, page 145.

La Figure 184 résume les échantillonnages de cendres et particules fines PM<sub>2.5</sub> réalisés pour chaque essai de combustion ainsi que les analyses physico-chimiques associées.



**Figure 184 - Schéma récapitulatif des échantillonnages et des analyses de cendres et particules pour chaque essai de combustion sur pilote industriel**

**A.5.4.1. Caractérisation du combustible**

Répartition granulométrique

Les deux combustibles utilisés sont de type P16, dont la distribution granulométrique (cf. Figure 53, page 88) respecte les critères définis par la normalisation européenne CEN/TS 14961 pour la classe granulométrique P16, à savoir :

- au moins 80 % de la distribution granulométrique en masse, mesurée par tamisage selon la norme européenne CEN/TS 15149, comprise entre 3,15 mm et 16 mm ;
- une fraction massique de fines (éléments passant au travers d'un tamis de 1 mm) inférieure à 5 % ;
- une fraction massique grossière (éléments retenus par un tamis de 45 mm) inférieure à 1 %.

Pouvoir calorifique et analyses immédiate et élémentaire

Les résultats d'analyses élémentaires C, H, O, N, S et Cl réalisées sur les plaquettes forestières « bois 1 » et « bois 2 » sont présentés dans le Tableau 125. Les deux combustibles présentent des différences de composition chimique. Le « bois 2 » présente un taux d'humidité légèrement plus élevé, un taux de cendres cinq fois supérieur et des teneurs en soufre et chlore respectivement de deux à dix fois plus importantes que celles du « bois 1 ». En revanche, les teneurs en C, H, O et N ainsi que le PCS et PCI des deux combustibles (valeurs exprimées sur sec) sont du même ordre de grandeur.

**Tableau 125 - Caractérisation (analyses réalisées par SOCOR) des deux biocombustibles**

Caractéristiques (valeurs sur sec)	« Bois 1 »*	« Bois 2 »
Taux d'humidité (%)	31,0	41,6
Taux de cendres à 815 °C (%)	0,9	4,7
Pouvoir calorifique supérieur PCS (kJ/kg)	19 464	18 451
Pouvoir calorifique inférieur PCI (kJ/kg)	18 321	17 312
Carbone total (%)	49,4	48,0
Hydrogène total (%)	5,5	5,5
Azote total (%)	< 0,3	< 0,3
Oxygène total (%)	44,0	41,0
Soufre total (mg/kg)	633	1294
Chlore total (mg/kg)	47	473

\* Le « bois1 » correspond au gisement de combustible utilisé lors des essais de validation des lignes métrologiques (cf. Tableau 22, page 81) et de l'étude paramétrique sur pilote de laboratoire (combustible sec, cf. Tableau 30, page 88). Les différences entre les valeurs affichées sont dues notamment aux endroits (dans le silo de stockage) et moments de prélèvement, ainsi qu'aux délais différents entre la collecte et l'analyse.

**Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles**

L'étude de la fraction hydrosoluble des deux biocombustibles a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 126. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons, les extractions ont été réalisées en triplicat. De façon générale, les combustibles sont relativement homogènes avec des coefficients de variation inférieurs à 17 %. De plus, le combustible « bois 2 » présente des teneurs en ions inorganiques hydrosolubles environ cinq fois supérieures à celles du combustible « bois 1 », avec des concentrations respectives de 5,0 et 1,2 mg/g de combustible sec.

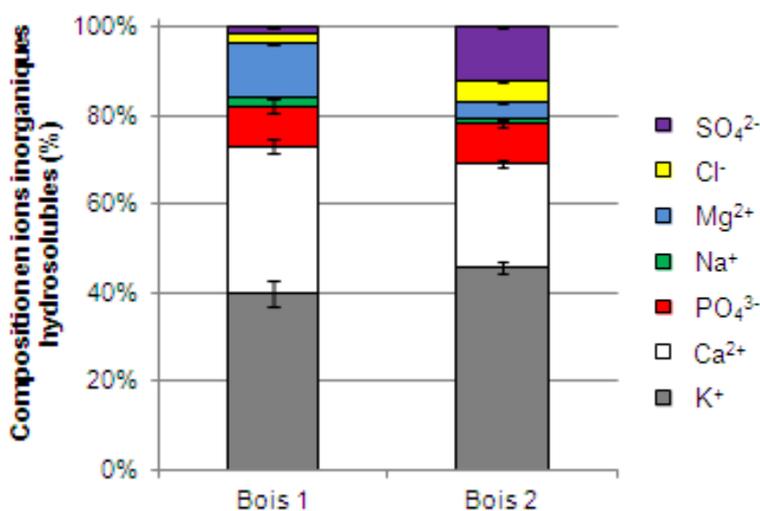
**Tableau 126 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g sec de combustible), déterminées par chromatographie ionique**

	« bois 1 »						« bois 2 »					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	27,8	20,8	23,7	24,1	3,5	14,6	53,5	60,2	70,8	61,5	8,7	14,2
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD#	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>K<sup>+</sup></b>	477,6	483,8	424,6	462,0	32,5	7,0	2280,1	2345,4	2225,9	2283,8	59,8	2,6
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	143,9	145,4	140,5	143,3	2,5	1,7	160,7	174,8	164,7	166,7	7,3	4,3
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	373,8	407,1	373,3	384,7	19,4	5,0	1197,1	1190,9	1119,0	1169,0	43,4	3,7
<b>Cl<sup>-</sup></b>	24,7	24,4	22,6	23,9	1,1	4,8	245,8	235,3	243,2	241,4	5,5	2,3
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	111,3	115,9	83,7	103,6	17,4	16,8	406,2	421,1	501,5	442,9	51,2	11,6
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	14,8	15,3	16,4	15,5	0,8	5,4	611,6	613,6	611,7	612,3	1,1	0,2

\* Ext = Extraction

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

La Figure 185 présente la composition chimique moyenne en ions inorganiques hydrosolubles contenus dans les deux biocombustibles. Ainsi, on peut constater que les deux combustibles sont constitués majoritairement de potassium et de calcium, qui représentent à eux deux plus de 70 % de la masse en ions hydrosolubles mesurés. Ils contiennent également dans une moindre mesure des ions phosphates, chlorures, sulfates, sodium et magnésium en proportions variables suivant le combustible considéré. Le « bois 1 » contient, par exemple, comme espèces minoritaires le magnésium et les phosphates, qui représentent respectivement 9 et 12 % des ions mesurés. Le « bois 2 » est constitué de phosphates et de sulfates comme espèces minoritaires avec des proportions relatives respectives de 9 et 12 %.



**Figure 185 - Composition chimique moyenne (en %) en ions inorganiques hydrosolubles**

Enfin, on peut également noter que la balance ionique n'est pas respectée (cf. Tableau 126). En effet, la concentration totale en anions est respectivement de 4,3 et 33,5 x 10<sup>-6</sup> eq/g pour le « bois 1 » et le « bois 2 », contre 43,8 et 74,8 x 10<sup>-6</sup> eq/g pour les cations. Ainsi, les combustibles contiennent probablement d'autres anions tels que des hydroxydes (OH<sup>-</sup>), des carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ou encore des espèces anioniques organiques provenant de la matrice de l'échantillon (issus de la cellulose, de l'hémicellulose ou encore de la lignine). Néanmoins, une différence de 30 x 10<sup>-6</sup> eq/g est observée pour les deux types de bois. Ceux ne sont donc pas ces anions non dosés qui différencient le « bois 1 » du « bois 2 ».

Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des combustibles utilisés a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na et Si) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 127. De même que pour l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles, les extractions pour l'analyse des métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle l'hétérogénéité des échantillons. Les combustibles sont relativement homogènes avec des coefficients de variation n'excédant pas 30 %, excepté pour les teneurs en silicium ( $55 < CV < 85$  %) et les teneurs en Fe dans le « bois 1 » ( $CV = 68$  %).

**Tableau 127 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$  de combustible sec), déterminées par ICP-AES et ICP-MS**

	« Bois 1 »						« Bois 2 »					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K	390,9	379,3	371,2	<b>380,5</b>	9,9	2,6	2101,5	2006,7	2098,0	<b>2068,7</b>	53,8	2,6
Na	20,9	19,5	20,5	<b>20,3</b>	0,7	3,5	53,0	50,5	52,2	<b>51,9</b>	1,3	2,4
Ca total	1610,6	1425,4	1790,4	<b>1608,8</b>	182,5	11,3	11493,1	6575,2	9553,3	<b>9207,2</b>	2477,1	26,9
Ca <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	<b>1224,1</b>	/	/	/	/	/	<b>8038,2</b>	/	/
Mg total	192,7	206,3	209,6	<b>202,9</b>	9,0	4,4	613,8	540,2	600,5	<b>584,8</b>	39,2	6,7
Mg <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	<b>59,6</b>	/	/	/	/	/	<b>418,1</b>	/	/
Al	84,1	72,2	102,9	<b>86,4</b>	15,5	17,9	69,9	40,9	53,0	<b>54,6</b>	14,6	26,7
Fe	70,3	63,7	196,5	<b>110,2</b>	74,8	67,9	53,2	36,9	46,4	<b>45,5</b>	8,2	18,0
Si	79,1	387,0	751,9	<b>406,0</b>	336,8	83,0	534,0	316,7	154,8	<b>335,2</b>	190,3	56,8
As	0,3	0,3	0,3	<b>0,3</b>	0,0	10,2	0,4	0,4	0,3	<b>0,4</b>	0,0	10,5
Ba	19,9	18,3	25,0	<b>21,1</b>	3,5	16,5	3,7	2,6	3,6	<b>3,3</b>	0,6	17,8
Cd	0,7	0,5	0,7	<b>0,6</b>	0,1	21,7	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	6,4
Co	0,5	0,4	0,6	<b>0,5</b>	0,1	21,7	0,1	0,1	0,1	<b>0,1</b>	0,0	14,8
Cr	7,1	7,8	9,3	<b>8,0</b>	1,1	14,1	6,7	7,0	7,0	<b>6,9</b>	0,2	2,9
Cu	2,2	2,1	2,4	<b>2,2</b>	0,2	7,0	2,3	2,1	2,6	<b>2,3</b>	0,3	11,8
La	0,3	0,2	0,4	<b>0,3</b>	0,1	30,4	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	10,7
Mn	52,7	57,1	63,1	<b>57,6</b>	5,2	9,0	7,5	5,7	8,1	<b>7,1</b>	1,2	17,4
Mo	0,1	0,2	0,3	<b>0,2</b>	0,1	32,9	0,3	0,2	0,3	<b>0,3</b>	0,0	9,7
Ni	2,5	1,6	2,8	<b>2,3</b>	0,6	27,8	1,0	0,8	1,0	<b>0,9</b>	0,2	17,7
Pb	4,2	3,8	3,3	<b>3,8</b>	0,5	12,5	0,7	0,6	0,8	<b>0,7</b>	0,1	15,1
Rb	1,5	1,4	1,6	<b>1,5</b>	0,1	7,8	7,6	6,7	8,5	<b>7,6</b>	0,9	12,3
Sb	0,2	0,1	0,2	<b>0,2</b>	0,0	20,3	0,1	0,0	0,1	<b>0,1</b>	0,0	32,8
Sr	4,8	4,2	5,5	<b>4,8</b>	0,7	13,5	39,2	31,8	43,0	<b>38,0</b>	5,6	14,9
Ti	22,9	17,5	30,0	<b>23,5</b>	6,3	26,8	6,4	5,1	6,8	<b>6,1</b>	0,9	14,9
V	1,2	1,1	1,2	<b>1,2</b>	0,0	4,1	1,1	1,2	1,1	<b>1,1</b>	0,1	6,0
Zn	7,4	6,6	9,3	<b>7,8</b>	1,3	17,3	20,1	17,0	19,6	<b>18,9</b>	1,7	8,9

\* Ext = extraction

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les valeurs de Ca et Mg non hydrosoluble sont déduites des concentrations mesurées par chromatographie ionique (cf. Tableau 126)

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Le Tableau 128 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques dans les deux types de bois ainsi que la proportion hydrosoluble évaluée pour chaque élément.

**Tableau 128 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées par chromatographie ionique (CI) et par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément**

	« bois 1 »				« bois 2 »			
	CI ( $\mu\text{g/g}$ sur sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sur sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI ( $\mu\text{g/g}$ sur sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sur sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	462	380,5	0,8	<b>100</b>	2283,8	2068,7	0,9	<b>100</b>
Na	24,1	20,3	0,8	<b>100</b>	61,5	51,9	0,8	<b>100</b>
Mg	143,3	202,9	1,4	<b>71</b>	166,7	584,8	3,5	<b>29</b>
Ca	384,7	1608,8	4,2	<b>24</b>	1169	9207,2	7,9	<b>13</b>

Les teneurs en K et Na sont du même ordre de grandeur pour les deux techniques employées, avec des concentrations mesurées plus importantes par chromatographie ionique. La chromatographie ionique est

une méthode plus sensible que l'ICP-AES pour l'analyse de ces deux éléments (cf. Annexe A.5.1.2, page 146). Cela signifie donc que la totalité de potassium et sodium se trouve sous forme hydrosoluble.

Par ailleurs, les teneurs en magnésium sont légèrement inférieures (facteur 1,5 à 3,5) et celles en calcium très inférieures (facteur 4 à 8) lors de l'analyse par chromatographie ionique (cf. Tableau 128). Ainsi tout le magnésium et le calcium ne se trouve pas sous forme hydrosoluble. De plus, la proportion hydrosoluble estimée pour ces deux éléments varie suivant le combustible considéré (« bois 1 » ou « bois 2 ») avec des proportions respectives de 71 et 29 % pour Mg et de 24 et 13 % pour Ca. Les composés constituant les deux types de bois sont donc a priori différents.

Les éléments suivants : K, Na, Ca<sub>hydrosoluble</sub> et Mg<sub>hydrosoluble</sub> ont déjà été étudiés lors de l'étude de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les combustibles et sont donc sortis du jeu de données pour étudier la composition chimique en métaux. Tout d'abord, le combustible « bois 2 » présente des teneurs en métaux quatre à cinq fois supérieures à celles du « bois 1 » avec des concentrations respectives de 9,0 et 2,0 mg/g de combustible sec. Ces concentrations suivent donc les mêmes tendances que celles observées lors de l'analyse des ions inorganiques et sont donc probablement liées à la nature même du combustible.

La Figure 186 présente la composition chimique moyenne en métaux contenus dans les deux biocombustibles. Au niveau de la composition en métaux, celle-ci est différente selon le combustible considéré. Les deux combustibles, « bois 1 » et « bois 2 », sont constitués majoritairement de calcium non hydrosoluble (respectivement 61 et 90 %) et contiennent dans une moindre mesure du silicium (respectivement 20 et 4 %). Par ailleurs, le « bois 1 » contient également de l'aluminium, du fer, du baryum et du manganèse en tant qu'éléments mineurs, c'est-à-dire représentant entre 1 et 5 % en masse par élément des métaux totaux. Enfin, les deux combustibles contiennent également de nombreux éléments à l'état de traces (< 1 % en masse par élément des métaux totaux contenus dans le combustible) tels que As, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn (classés dans « Autres » sur la Figure 186).

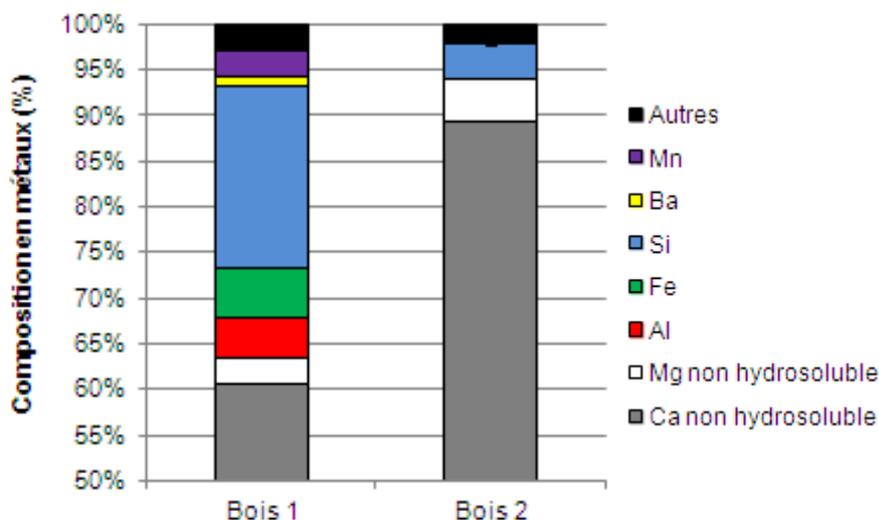


Figure 186 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux

#### A.5.4.2. Caractérisation des particules fines PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique

La caractérisation physico-chimique des particules fines (PM<sub>2.5</sub>) émises lors de la combustion du bois en amont et en aval de l'échangeur thermique du pilote industriel permet de mettre en évidence :

- d'une part, une éventuelle évolution de la composition physico-chimique des PM<sub>2.5</sub> au sein de l'installation ;
- d'autre part, d'éventuelles différences de composition en fonction des paramètres étudiés (nature du combustible et recirculation des fumées).

#### Concentration massique des PM<sub>2.5</sub> et répartition granulométrique

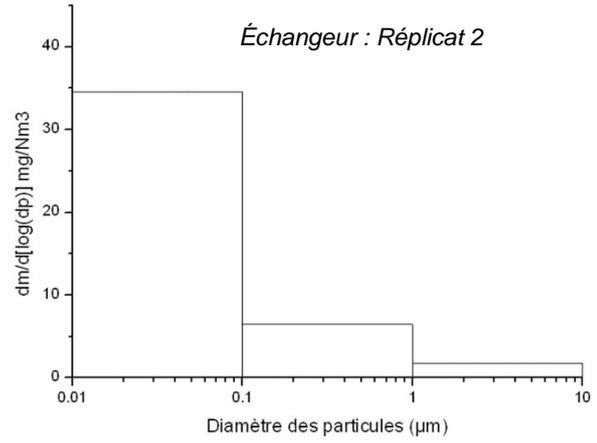
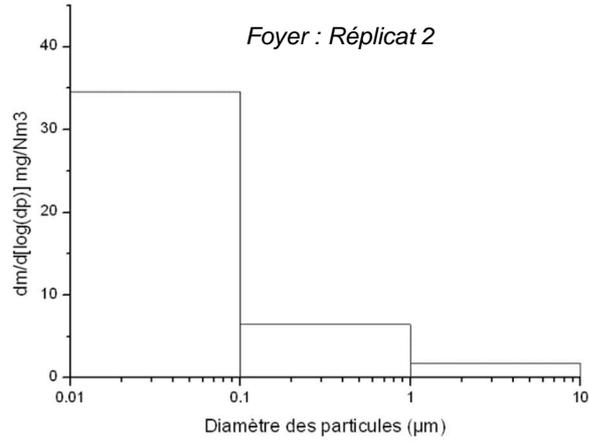
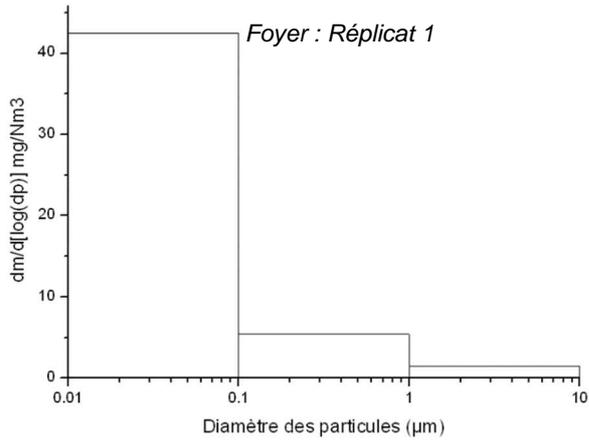
Les concentrations massiques ainsi que les distributions granulométriques des particules collectées<sup>6</sup> au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique sont présentées dans leur intégralité, pour chaque essai, dans le Tableau 129 et la Figure 187. On se doit de mentionner ici, que suite à des contraintes techniques, il n'y a pas eu de réplicat lors de l'essai 1, à la sortie de l'échangeur.

<sup>6</sup> Prélèvement réalisés avec l'LPI à trois étages. Les résultats obtenus à l'aide de l'ELPI 12 étages, TEOM et PPS sont donnés dans l'Annexe A.2.3, page 78.

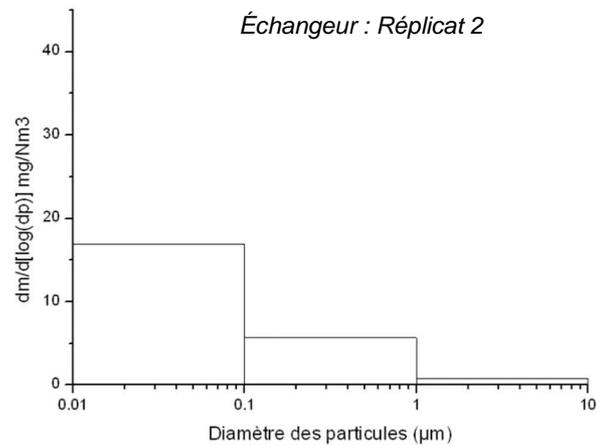
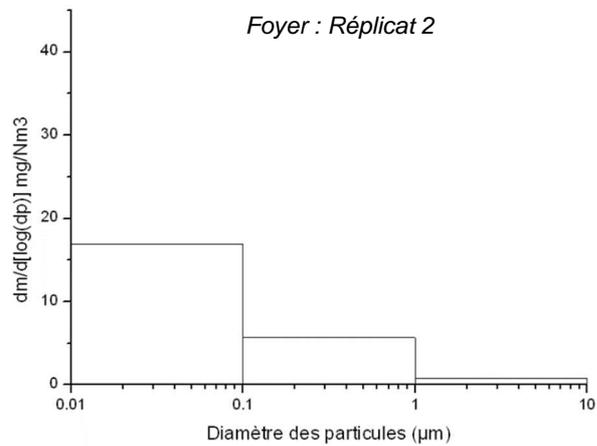
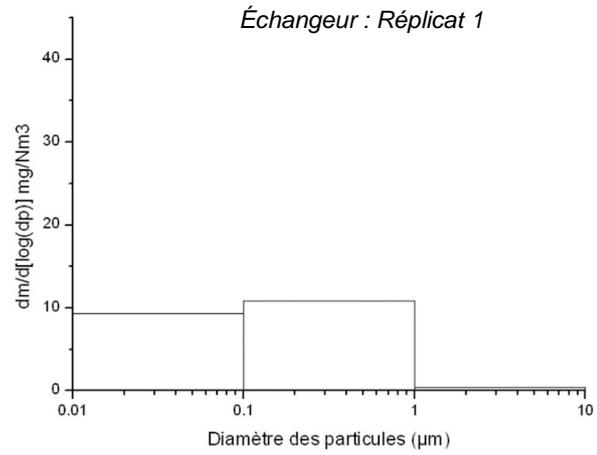
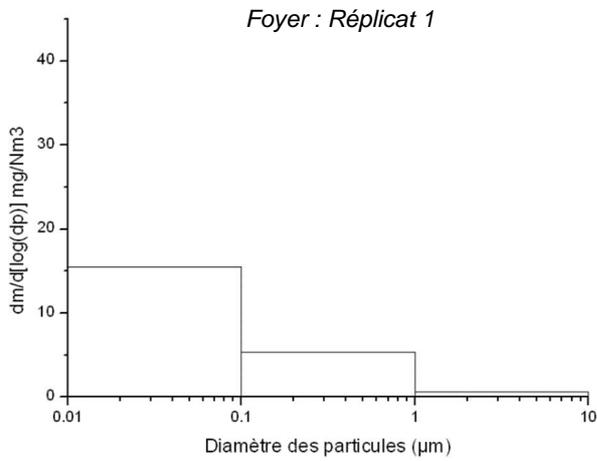
**Tableau 129 - Quantité de particules, collectée sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % et en mg/Nm<sup>3</sup>), au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique du pilote industriel**

<b>Essai 1</b>							
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> * particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,3	0,17	/	/	/
PM <sub>1</sub>	1	0,04	3,0	1,50	/	/	/
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,15	10,9	5,41	/	/	/
Backup	<0,1	1,15	85,7	42,47	/	/	/
<i>Total</i>		<i>1,35</i>	<i>100,0</i>	<i>49,55</i>			
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,3	0,15	0,01	2,0	0,23
PM <sub>1</sub>	1	0,06	4,1	1,76	0,01	3,1	0,36
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,22	15,0	6,45	0,09	23,4	2,71
Backup	<0,1	1,16	80,5	34,52	0,26	71,5	8,28
<i>Total</i>		<i>1,44</i>	<i>100,0</i>	<i>42,88</i>	<i>0,37</i>	<i>100,0</i>	<i>11,58</i>
<b>Essai 2</b>							
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,2	0,04	0,01	0,8	0,17
PM <sub>1</sub>	1	0,02	2,9	0,62	0,01	2,0	0,45
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,14	24,9	5,36	0,32	52,3	10,86
Backup	<0,1	0,42	72,1	15,53	0,27	44,8	9,30
<i>Total</i>		<i>0,58</i>	<i>100,0</i>	<i>21,55</i>	<i>0,61</i>	<i>100,0</i>	<i>21,09</i>
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,4	0,09	0,01	1,2	0,29
PM <sub>1</sub>	1	0,02	3,6	0,84	0,01	1,8	0,44
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,15	24,2	5,70	0,36	50,2	12,38
Backup	<0,1	0,44	71,8	16,90	0,34	46,9	11,57
<i>Total</i>		<i>0,62</i>	<i>100,0</i>	<i>23,52</i>	<i>0,72</i>	<i>100,0</i>	<i>24,67</i>
<b>Essai 3</b>							
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,0	0,0	0,00	0,1	0,03
PM <sub>1</sub>	1	0,05	6,0	1,75	0,02	1,7	0,54
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,22	27,2	8,00	0,53	57,2	18,34
Backup	<0,1	0,55	66,8	19,62	0,38	41,0	13,16
<i>Total</i>		<i>0,82</i>	<i>100,0</i>	<i>29,37</i>	<i>0,93</i>	<i>100,0</i>	<i>32,07</i>
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER			ECHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> particules (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>10</sub>	10	0,00	0,1	0,01	0,01	1,5	0,49
PM <sub>1</sub>	1	0,02	3,4	0,66	0,02	1,8	0,59
PM <sub>0,1</sub>	0,1	0,11	21,4	4,10	0,46	46,7	15,45
Backup	<0,1	0,39	75,1	14,38	0,49	50,0	16,54
<i>Total</i>		<i>0,51</i>	<i>100,0</i>	<i>19,16</i>	<i>0,99</i>	<i>100,0</i>	<i>33,07</i>

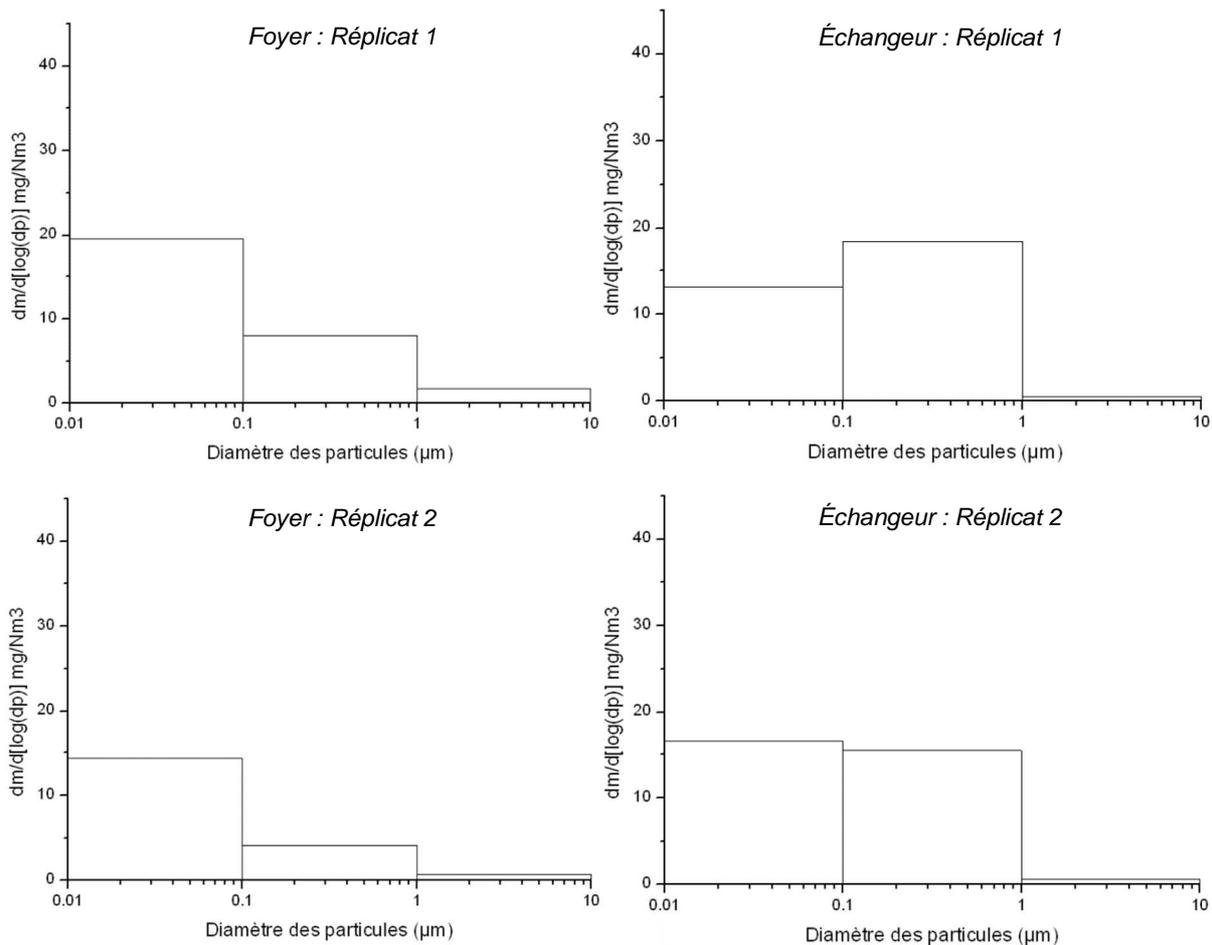
\*d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique



**a) Essai 1**



**b) Essai 2**



c) Essai 3

**Figure 187 - Distributions granulométriques massiques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique du pilote industriel**

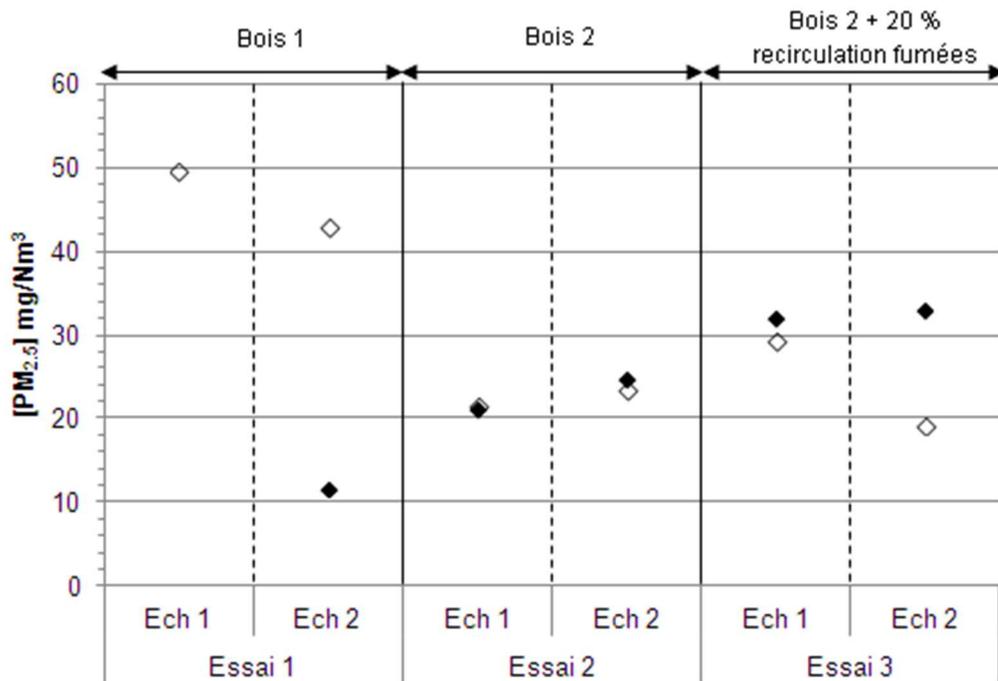
Les concentrations mesurées sont comprises entre 15 et 50 mg/Nm<sup>3</sup> au-dessus du foyer de combustion et entre 10 et 35 mg/Nm<sup>3</sup> au niveau de l'échangeur. De plus, ces concentrations présentent un profil différent suivant l'essai considéré et plus particulièrement suivant le combustible étudié.

En effet, les concentrations en PM<sub>2.5</sub> au niveau du foyer de combustion sont en moyenne deux fois plus importantes lors de la combustion du « bois 1 » que lors de celle du « bois 2 » (respectivement 46 et 24 mg/Nm<sup>3</sup>). A l'inverse, les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées en sortie d'échangeur sont plus importantes lors de la combustion du « bois 2 » que pour celle du « bois 1 » (respectivement 28 et 11 mg/Nm<sup>3</sup>). De plus, lors de la combustion du « bois 1 », les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées au niveau du foyer de combustion sont très largement supérieures à celles mesurées en sortie d'échangeur alors que lors de la combustion du « bois 2 », ces concentrations sont du même ordre de grandeur aux deux points de mesures (cf. Figure 188).

Au niveau du foyer de combustion, les distributions granulométriques présentent le même profil quels que soient l'échantillon et l'essai de combustion considérés. Plus de 60 % de la masse des particules est constituée de particules ultrafines, c'est-à-dire inférieures à 100 nm (diamètre théorique). Cette part atteint les 80 % lors de la combustion du « bois 1 » (cf. Figure 187a, page 221).

En sortie d'échangeur, le profil des distributions granulométriques est différent suivant le combustible utilisé. Lors de la combustion du « bois 1 », celui-ci est similaire à celui obtenu au niveau du foyer de combustion avec une part légèrement plus importante de particules comprises entre 100 nm et 1 µm (PM<sub>0.1-1</sub>). En effet, 70 % de la masse des particules est constituée de particules ultrafines (PM<sub>0.1</sub>) et 25 % de PM<sub>0.1-1</sub>. Lors de la combustion du « bois 2 », les particules contribuent de manière équivalente aux deux fractions les plus fines à savoir PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> avec plus de 90 % de la masse des particules inférieure à 1 µm.

Dans les deux cas, la proportion de PM<sub>0.1-1</sub> augmente entre le foyer et l'échangeur traduisant le grossissement des particules formées au sein de l'installation.



**Figure 188 - Concentrations massiques en PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion (blanc) et en sortie d'échangeur thermique (noir) pour les deux répliquats (Ech. 1 et 2) des 3 essais de combustion**

#### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des prélèvements de PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 130.

La Figure 189, page 224, présente les concentrations en ions hydrosolubles totaux mesurées dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour chaque essai, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules : PM<sub>0.1</sub> (diamètre de particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules avec des diamètres majoritairement compris entre 100 nm et 1 µm).

Les concentrations en ions hydrosolubles totaux sont comprises entre 5 et 30 mg/Nm<sup>3</sup> et présentent un profil différent suivant l'essai considéré. En effet, les concentrations mesurées au niveau du foyer et en sortie d'échangeur lors de la combustion du « bois 1 » sont dix à vingt fois inférieures à celles mesurées lors de la combustion du « bois 2 ». L'essai avec la mise en place du recyclage des fumées (essai 3) présente également des concentrations plus élevées en ions totaux que l'essai 2. Ceci peut être lié d'une part, à la composition des particules ré-introduites dans le foyer de combustion et d'autre part, à l'humidité des fumées recyclées (vapeur d'eau) susceptible de favoriser la condensation des espèces inorganiques hydrosolubles.

De plus, quel que soit l'essai considéré, les concentrations mesurées sont en moyenne 1,5 fois supérieures en sortie d'échangeur qu'au niveau du foyer de combustion. Par ailleurs, les espèces ioniques hydrosolubles sont retrouvées essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> qui constituent plus de 96 % de la masse en ions des PM<sub>2.5</sub>.

Enfin, dans le cas de la combustion du « bois 2 » (essais n°2 et 3), les concentrations en ions sont supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> au niveau du foyer de combustion. À l'inverse, ces concentrations sont supérieures dans la fraction fine PM<sub>0.1-1</sub> en sortie d'échangeur (cf. Figure 189, page 224) ; ce qui est en accord avec les distributions granulométriques massiques déterminées pour ces essais (cf. Figure 187, page 221).

Au niveau de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les échantillons, ces derniers sont constitués essentiellement de potassium (K<sup>+</sup>), de sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et de chlorures (Cl<sup>-</sup>), qui représentent à eux seuls plus de 90 % en masse des ions mesurés. La Figure 190, page 224, présente les concentrations pour ces trois espèces ioniques contenues sur les étages de collecte les plus fins PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> au niveau du foyer et en sortie d'échangeur pour chaque essai de combustion.

**Tableau 130 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/Nm<sup>3</sup>), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour chaque étage de collecte**

<b>Essai 1</b>																	
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> * (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/	/	/	/	/
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/	/	/	/	/
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,15	< LD	/	/	/	/	/	/	/	/
Backup	<0,1	< LD	< LD	0,38	< LD	< LD	< LD	< LD	0,40	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	0,22	< LD	< LD	< LD	< LD	0,21	< LD	< LD	0,70	< LD	< LD	< LD	< LD	0,85
Backup	<0,1	< LD	< LD	1,38	< LD	< LD	0,19	< LD	1,56	< LD	< LD	2,26	< LD	< LD	0,24	< LD	2,61
<b>Essai 2</b>																	
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	1,04	< LD	< LD	0,16	< LD	0,85	< LD	< LD	4,64	< LD	< LD	1,02	< LD	4,48
Backup	<0,1	< LD	< LD	4,79	< LD	< LD	1,42	< LD	3,94	< LD	< LD	3,09	< LD	< LD	0,98	< LD	3,04
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,11
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	1,05	< LD	< LD	0,23	< LD	1,38	< LD	< LD	5,23	< LD	< LD	0,97	< LD	4,62
Backup	<0,1	< LD	< LD	4,15	< LD	< LD	1,11	< LD	4,02	< LD	< LD	3,14	< LD	< LD	0,78	< LD	3,03
<b>Essai 3</b>																	
<i>Réplikat n°1</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	0,21	< LD	0,26	< LD	< LD	0,21	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,12
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	3,11	< LD	< LD	0,51	0,11	2,70	< LD	< LD	9,14	< LD	< LD	1,67	< LD	8,78
Backup	<0,1	< LD	< LD	9,45	< LD	< LD	2,00	< LD	7,28	< LD	< LD	5,82	< LD	< LD	1,39	< LD	4,67
<i>Réplikat n°2</i>		FOYER							ÉCHANGEUR								
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>10</sub>	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PM <sub>1</sub>	1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,17	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,14
PM <sub>0,1</sub>	0,1	< LD	< LD	1,15	< LD	< LD	0,24	< LD	1,34	< LD	< LD	6,44	< LD	< LD	1,11	< LD	5,67
Backup	<0,1	< LD	< LD	4,59	< LD	< LD	1,23	< LD	4,28	< LD	< LD	5,38	< LD	< LD	1,26	< LD	3,97

d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 80)

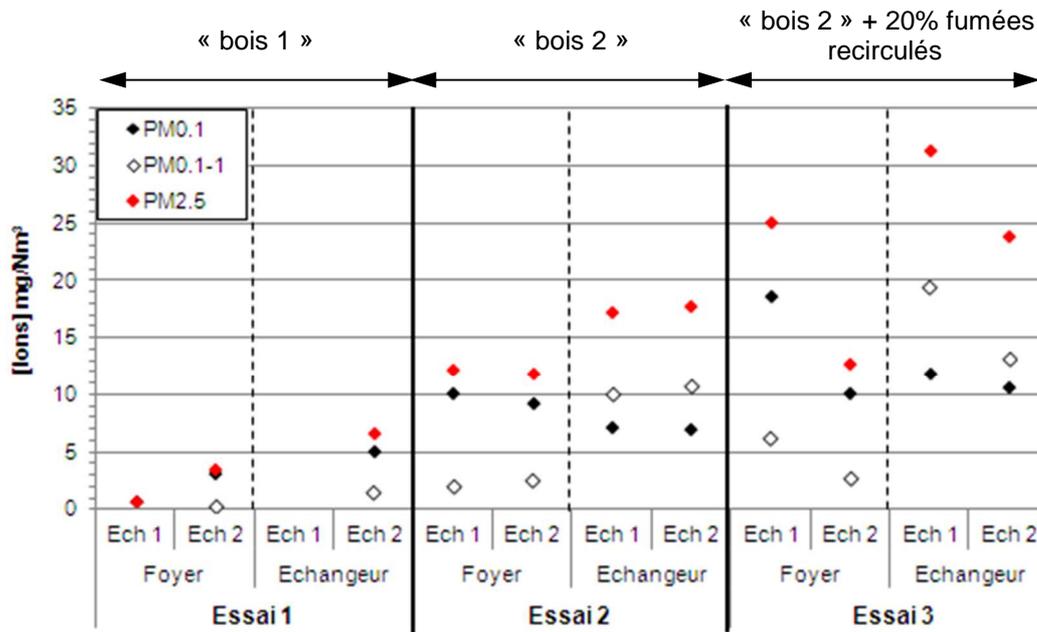


Figure 189 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les particules fines et ultrafines collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour les deux réplicats (Ech. 1 et 2)

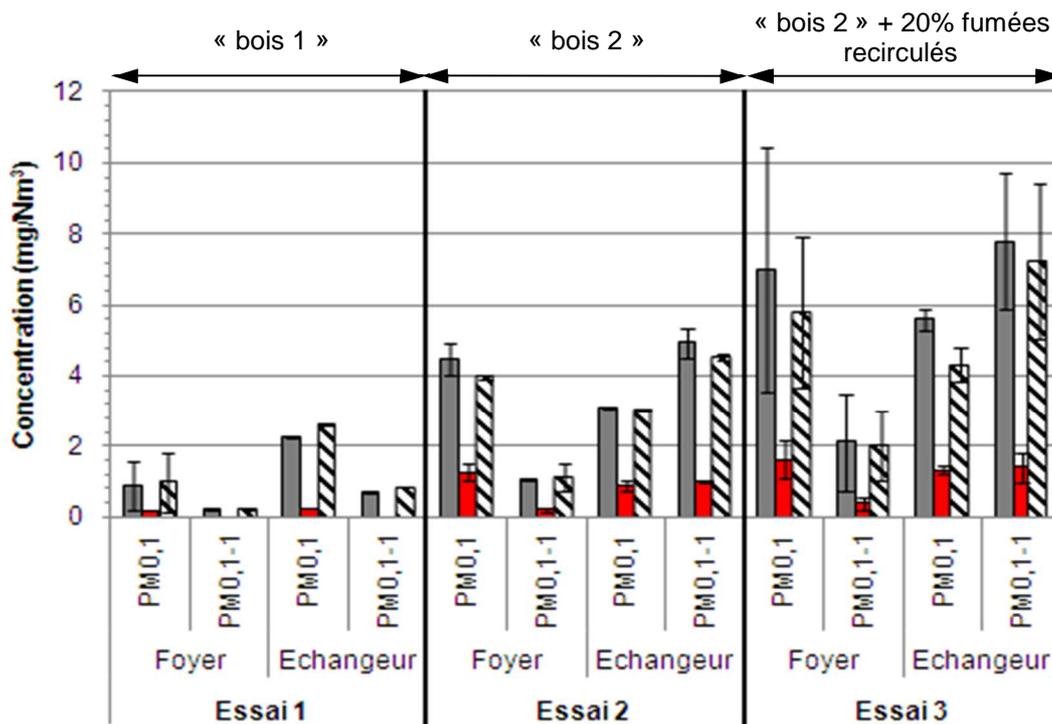


Figure 190 - Concentrations moyennes en K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup>, contenues sur les étages PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> des échantillons collectés au niveau du foyer et en sortie d'échangeur

En termes de composition chimique, on ne note pas de différence significative entre les différents combustibles et les différents essais (cf. Figure 190).

Une classification hiérarchique ascendante, CHA, a été effectuée selon les paramètres suivants :

- méthode de Ward ;
- distance euclidienne au carré ;
- données standardisées ;
- individus : 21 échantillons = 3 essais × 2 points de mesure (foyer et échangeur) × 2 fractions granulométriques × 2 réplicats (mais il n'y a pas de point de mesures pour l'essai 1, réplicat 1 au niveau de l'échangeur) ;

- variables : teneurs en  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$  ( $mg/Nm^3$ ).

Quatre classes ont ainsi été définie en fonction de l'essai réalisé (1, 2 ou 3) ; du point de prélèvement (F - foyer ou E - sortie échangeur) ; du réplicat (1 ou 2) et enfin de la fraction granulométrique (F - fraction fine  $PM_{0.1-1}$  ou UF - fraction ultrafine  $PM_{0.1}$ ). Le Tableau 131 reprend les teneurs moyennes en  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$  pour chaque classe définie. Il est à noter que les teneurs en  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$  sont inférieures aux limites de détection pour l'individu 1F1F (cf. Figure 191) qui n'est donc pas présenté dans la classification.

Tableau 131 - Teneurs en  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$  (en  $mg/Nm^3$ ) par classe définie dans la CHA

Classe	$Cl^-$	$K^+$	$SO_4^{2-}$
1	0,12	0,85	0,94
2	0,63	2,90	2,85
3	1,19	5,13	4,46
4	1,84	9,30	8,03

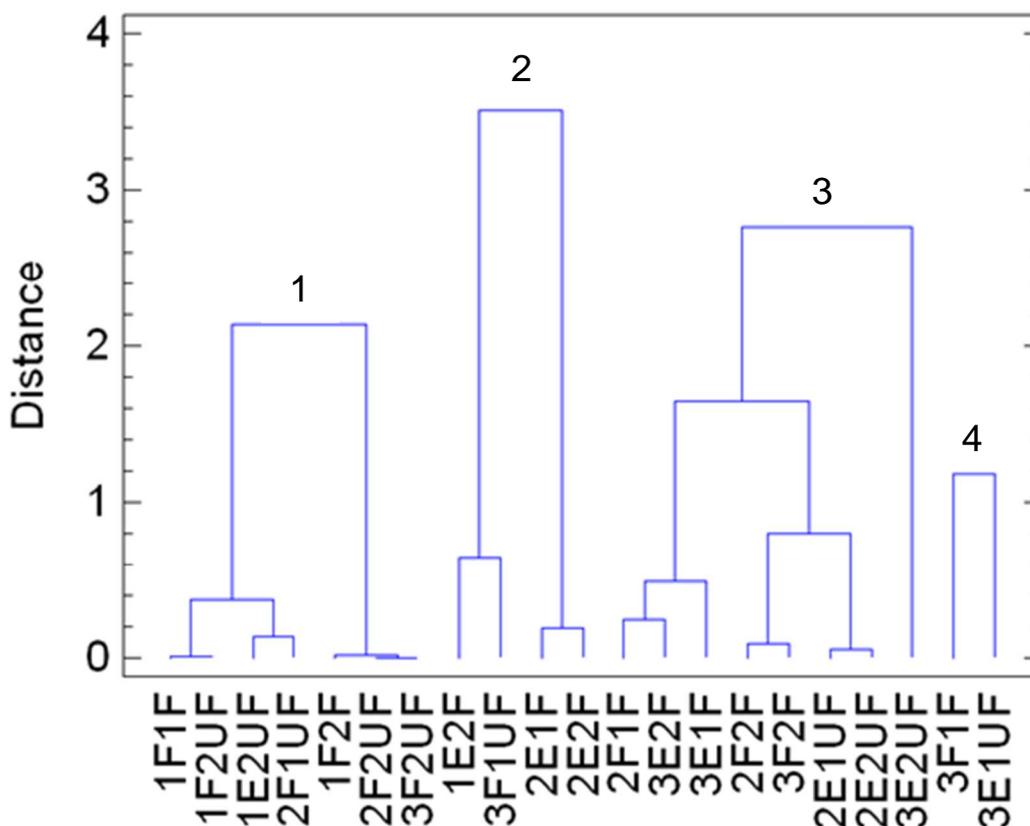


Figure 191 - Classement des échantillons collectés au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, en fonction de leur composition en ions inorganiques hydrosolubles par classification hiérarchique ascendante

Selon la CHA (cf. Figure 191), aucune différence (en termes de composition chimique) n'est mise en évidence, non plus. En effet, quelle que soit la concentration totale en ions hydrosolubles inorganiques, les ions potassium et sulfates y contribuent à 80 - 90 % avec un ratio  $K^+/SO_4^{2-}$  compris entre 0,9 et 1,2. De plus, on ne note pas non plus de différence significative de composition chimique en ions inorganiques hydrosolubles selon la taille des particules ( $PM_{0.1}$  ou  $PM_{0.1-1}$ ) ou fonction du point de mesure : au niveau du foyer de combustion ou en sortie d'échangeur. Ainsi les échantillons semblent constitués des mêmes sels particulières, probablement  $K_2SO_4$  et  $KCl$ . En effet, les ions  $K^+/SO_4^{2-}$  sont fortement corrélés ( $r^2 = 0,97$ ) ainsi que les ions  $K^+/Cl^-$  ( $r^2 = 0,87$ ). L'ensemble des droites de corrélation et les coefficients associés est présenté sur la Figure 192.

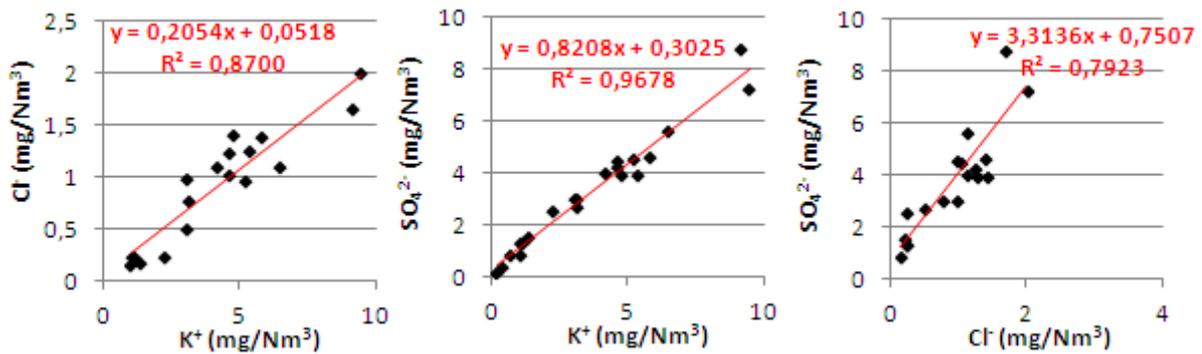


Figure 192 - Droites de corrélation et coefficients associés entre deux espèces ioniques (en mg/Nm³), contenues dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur

Teneurs et composition en métaux

En ce qui concerne le dosage des métaux dans les aérosols, l'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 132.

Tableau 132 - Concentrations en métaux déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur

Essai 1									
Réplicat 1									
Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	0,1	449,9	/	/	/	/
	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/
	<b>Ca</b>	39,9	86,0	84,9	105,0	/	/	/	/
	<b>Fe</b>	34,6	63,0	< LD	122,8	/	/	/	/
	<b>Mg</b>	< LD	6,8	3,6	< LD	/	/	/	/
	<b>Na</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/
	<b>Cr</b>	4,1	5,9	7,6	63,3	/	/	/	/
	<b>Cu</b>	1,9	0,9	1,9	12,6	/	/	/	/
	<b>Mn</b>	< LD	< LD	3,9	9,9	/	/	/	/
	<b>Pb</b>	< LD	5,3	16,3	187,6	/	/	/	/
	<b>Zn</b>	< LD	< LD	< LD	62,4	/	/	/	/
	ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	< LD	< LD	505,7	/	/	/
<b>Ba</b>		< LD	< LD	< LD	4381,2	/	/	/	/
<b>Cd</b>		43,7	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/
<b>Co</b>		< LD	< LD	< LD	< LD	/	/	/	/
<b>La</b>		21,3	31,8	26,7	13,7	/	/	/	/
<b>Mo</b>		171,1	251,7	282,3	< LD	/	/	/	/
<b>Ni</b>		1435,8	1745,4	788,0	< LD	/	/	/	/
<b>Rb</b>		37,8	143,4	420,6	3985,5	/	/	/	/
<b>Sb</b>		< LD	104,8	147,5	995,6	/	/	/	/
<b>Sr</b>		234,8	257,7	183,9	257,1	/	/	/	/
<b>Ti</b>		< LD	1319,6	< LD	3012,7	/	/	/	/
<b>V</b>	1035,8	961,7	779,7	< LD	/	/	/	/	
Réplicat 2									
Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD	< LD	165,6	1412,2	< LD	< LD	643,9	1863,0
	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Ca</b>	9,3	119,5	157,4	109,8	71,8	35,2	76,7	107,9
	<b>Fe</b>	24,8	37,8	62,1	59,1	69,7	53,3	75,5	111,0
	<b>Mg</b>	< LD	14,0	19,7	< LD	< LD	4,3	9,1	21,5
	<b>Na</b>	< LD	< LD	< LD	24,8	< LD	< LD	< LD	38,6
	<b>Cr</b>	1,7	3,1	8,0	25,9	4,4	6,7	10,8	28,5
	<b>Cu</b>	1,4	1,0	2,0	5,4	3,6	0,7	3,6	12,3
	<b>Mn</b>	< LD	5,8	8,5	20,8	< LD	2,3	7,8	16,9
	<b>Pb</b>	< LD	3,0	18,4	131,7	< LD	2,2	26,5	79,4
	<b>Zn</b>	< LD	< LD	12,7	66,5	< LD	< LD	61,3	166,0

ng/Nm <sup>3</sup>	As	< LD	< LD	133,0	701,7	< LD	< LD	303,6	881,2
	Ba	< LD	< LD	< LD	11471,4	< LD	< LD	< LD	5306,0
	Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	140,0	319,2
	Co	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	219,3
	La	< LD	14,0	19,2	15,3	4,7	12,9	12,1	31,1
	Mo	76,4	114,6	337,8	< LD	153,8	590,6	961,4	3763,7
	Ni	< LD	736,6	1149,9	< LD	735,1	3674,3	6071,7	14773,2
	Rb	< LD	146,2	923,7	6004,2	< LD	109,8	2563,3	6945,7
	Sb	< LD	101,9	214,7	953,3	< LD	235,9	889,7	2046,1
	Sr	< LD	522,1	610,2	664,8	< LD	145,8	283,0	536,6
	Ti	< LD	< LD	1312,3	8466,6	1040,7	< LD	1975,5	12651,0
V	451,4	585,5	703,3	763,9	870,1	862,3	906,3	961,0	

**Essai 2**
*Réplikat 1*

Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	K	< LD	< LD	913,8	3736,7	< LD	< LD	3439,2	2599,6
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Ca	9,9	39,7	51,1	< LD	< LD	7,6	16,2	102,6
	Fe	< LD	59,4	< LD	< LD	62,8	74,9	50,7	89,8
	Mg	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,3	3,3	< LD
	Na	< LD	< LD	< LD	98,8	< LD	< LD	< LD	< LD
	Cr	1,8	5,8	71,7	275,5	3,4	3,1	3,2	18,6
	Cu	1,5	0,8	3,6	25,2	< LD	2,3	2,1	2,8
	Mn	< LD	< LD	< LD	2,4	< LD	< LD	< LD	6,6
	Pb	< LD	2,1	32,3	135,5	< LD	< LD	21,2	20,6
	Zn	< LD	< LD	< LD	148,6	< LD	< LD	31,6	27,3
	As	< LD	< LD	< LD	306,1	< LD	< LD	208,6	234,7
	Ba	< LD	< LD	7124,9	1095,6	< LD	< LD	< LD	980,1
	Cd	< LD	< LD	192,6	830,0	58,4	< LD	39,2	< LD
ng/Nm <sup>3</sup>	Co	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	126,5
	La	6,4	6,6	7,4	7,0	< LD	< LD	84,0	13,9
	Mo	108,5	144,3	546,6	< LD	202,1	205,9	654,2	< LD
	Ni	< LD	1233,3	< LD	< LD	985,9	757,1	1497,8	14564,3
	Rb	< LD	238,3	5236,4	21602,6	< LD	148,0	6810,0	5572,6
	Sb	< LD	81,2	84,9	< LD	71,7	< LD	653,7	721,0
	Sr	476,4	209,5	479,8	391,5	< LD	< LD	215,9	464,0
	Ti	1807,7	< LD	1404,6	1985,7	1568,8	1515,3	1027,0	1711,0
	V	625,6	615,3	658,5	< LD	413,8	504,0	406,1	< LD

*Réplikat 2*

Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	K	< LD	97,2	1127,0	3601,4	< LD	< LD	4163,7	2803,5
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Ca	< LD	43,0	43,7	76,8	< LD	< LD	17,2	< LD
	Fe	< LD	< LD	< LD	88,4	54,3	50,8	< LD	< LD
	Mg	< LD	4,0	5,4	21,4	< LD	< LD	< LD	< LD
	Na	< LD	< LD	< LD	58,4	< LD	< LD	< LD	< LD
	Cr	3,8	6,2	45,3	159,6	4,2	3,6	2,9	3,2
	Cu	< LD	< LD	2,8	11,8	< LD	< LD	2,1	2,1
	Mn	< LD	< LD	< LD	2,6	< LD	< LD	< LD	1,5
	Pb	< LD	1,1	11,0	35,8	< LD	< LD	10,7	9,0
	Zn	< LD	< LD	< LD	37,6	< LD	< LD	24,8	25,2
ng/Nm <sup>3</sup>	As	< LD	< LD	< LD	343,5	< LD	< LD	327,8	312,4
	Ba	< LD	< LD	< LD	1045,5	< LD	< LD	< LD	1408,5
	Cd	< LD	< LD	77,0	< LD	< LD	< LD	61,4	< LD
	Co	< LD	< LD	< LD	88,1	< LD	< LD	< LD	< LD
	La	< LD	< LD	< LD	16,5	< LD	< LD	< LD	< LD
	Mo	91,2	126,7	560,8	3749,2	317,9	154,3	655,1	< LD
	Ni	< LD	< LD	< LD	< LD	1239,5	< LD	< LD	< LD
	Rb	< LD	361,1	5195,1	18918,0	< LD	201,0	7244,2	5511,4
	Sb	< LD	< LD	289,2	176,6	< LD	< LD	144,2	193,7
	Sr	< LD	174,7	288,5	807,8	< LD	< LD	< LD	< LD
Ti	< LD	3504,5	1258,4	4718,6	3942,4	1257,8	< LD	3534,8	
V	540,3	517,7	550,0	< LD	358,1	462,1	338,2	< LD	

**Essai 3***Réplikat 1*

Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD	148,1	1738,4	5539,9	< LD	101,9	5345,8	4008,9
	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Ca</b>	< LD	110,8	99,2	70,6	< LD	< LD	15,7	< LD
	<b>Fe</b>	< LD	64,9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	27,5
	<b>Mg</b>	< LD	21,1	24,1	26,7	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Na</b>	< LD	< LD	< LD	145,1	< LD	< LD	77,0	59,9
	<b>Cr</b>	1,3	4,5	17,8	53,6	2,7	1,1	5,0	9,3
	<b>Cu</b>	< LD	< LD	3,3	14,1	< LD	< LD	2,5	2,7
	<b>Mn</b>	< LD	3,2	3,0	2,8	< LD	< LD	< LD	4,4
	<b>Pb</b>	< LD	1,8	8,5	23,7	< LD	< LD	4,9	6,1
	<b>Zn</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	21,0	26,8
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	< LD	< LD	341,3	< LD	< LD	150,4	317,3
	<b>Ba</b>	< LD	< LD	< LD	985,2	< LD	< LD	< LD	259,7
	<b>Cd</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Co</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>La</b>	< LD	9,5	7,8	11,0	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Mo</b>	47,7	94,9	371,7	< LD	167,9	112,9	893,8	< LD
	<b>Ni</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1908,7	< LD
	<b>Rb</b>	< LD	555,2	4991,4	17328,2	< LD	269,3	9751,0	8747,0
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	68,9	< LD	< LD	< LD	122,2	284,6
	<b>Sr</b>	< LD	1105,7	1207,2	5966,8	< LD	< LD	153,2	296,4
	<b>Ti</b>	2140,9	2227,5	1173,2	2193,9	< LD	< LD	< LD	1452,8
<b>V</b>	222,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	284,5	< LD	

*Réplikat 2*

Étage d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	PM <sub>10</sub> 10	PM <sub>1</sub> 1	PM <sub>0,1</sub> 0,1	Backup < 0,1	
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>	< LD	< LD	984,1	3478,2	< LD	< LD	3416,0	5473,6
	<b>Al</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Ca</b>	25,3	66,6	79,0	113,6	26,0	36,0	87,6	< LD
	<b>Fe</b>	< LD	90,7	< LD	< LD	< LD	54,6	53,9	< LD
	<b>Mg</b>	4,7	12,0	14,6	< LD	3,7	6,1	12,4	< LD
	<b>Na</b>	< LD	< LD	< LD	101,5	< LD	< LD	73,5	101,7
	<b>Cr</b>	0,8	3,0	11,4	37,1	1,8	2,5	1,3	< LD
	<b>Cu</b>	0,8	< LD	1,9	9,1	< LD	< LD	2,9	2,0
	<b>Mn</b>	< LD	< LD	< LD	4,4	< LD	< LD	2,6	< LD
	<b>Pb</b>	< LD	< LD	2,8	9,3	< LD	< LD	5,6	6,3
	<b>Zn</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	26,9	24,0
ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	< LD	< LD	185,3	< LD	< LD	< LD	292,3
	<b>Ba</b>	< LD	< LD	< LD	696,1	< LD	< LD	< LD	266,6
	<b>Cd</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	40,8	< LD	77,8	< LD
	<b>Co</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>La</b>	< LD	< LD	< LD	16,1	< LD	< LD	6,3	< LD
	<b>Mo</b>	< LD	145,6	344,4	< LD	232,8	319,5	1547,7	< LD
	<b>Ni</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	1165,0	1687,1	1766,5	< LD
	<b>Rb</b>	< LD	272,0	3019,0	11859,5	< LD	255,4	6912,6	10579,1
	<b>Sb</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	148,1	< LD
	<b>Sr</b>	< LD	307,9	503,8	657,5	< LD	< LD	164,5	175,3
	<b>Ti</b>	< LD	< LD	< LD	1446,2	< LD	< LD	2887,7	< LD
<b>V</b>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	

d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. On peut observer que :

- le sodium et le magnésium sont présents en faibles concentrations (< 100 µg/Nm<sup>3</sup>) et ne sont donc pas détectables par chromatographie ionique ;
- le potassium est dosé par deux techniques et les résultats sont tout à fait en concordance avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,88 (cf. Figure 193). De plus, les concentrations en

potassium mesurées par chromatographie ionique sont légèrement supérieures à celles mesurées par ICP-AES (meilleure sensibilité de la technique). Ainsi, tout le potassium se trouve sous forme hydrosoluble ;

- le calcium n'est détecté que par ICP-AES bien que les concentrations mesurées soient largement supérieures à celles détectables par chromatographie ionique. Ainsi, le calcium présent dans les PM<sub>2.5</sub> n'est pas associé à des particules à caractère hydrosoluble.

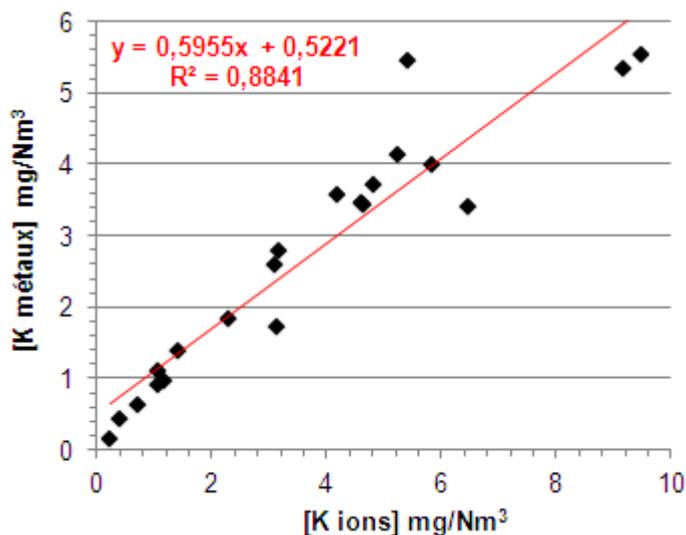


Figure 193 - Comparaison des résultats obtenus pour l'analyse du potassium par les deux techniques analytiques employées : la chromatographie ionique et l'ICP-AES, dans les échantillons de particules fines collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur

La Figure 194 présente les concentrations totales en métaux (non ioniques) mesurées dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules PM<sub>0.1</sub> (diamètre de particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules avec un diamètre compris entre 100 nm et 1 µm), pour chaque essai. Les concentrations en métaux sont comprises entre 200 et 1200 µg/Nm³ et les éléments métalliques sont retrouvés essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> avec plus de 75 % de leur masse répartie entre ces deux fractions.

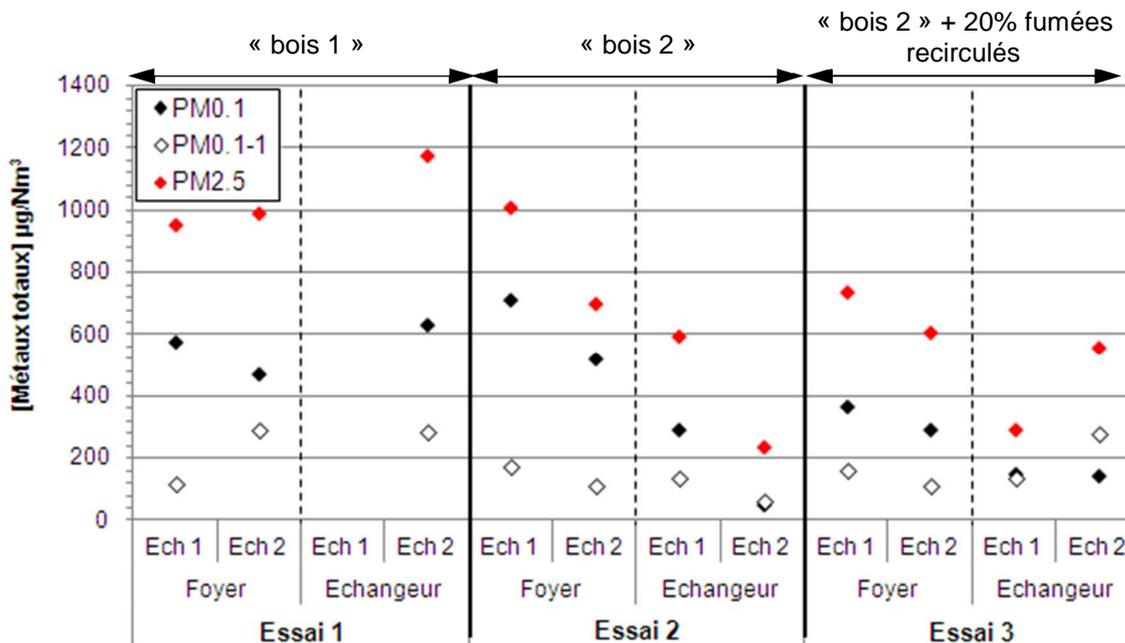


Figure 194 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour les deux réplicats (Ech. 1 et 2)

Par ailleurs, quel que soit l'essai considéré ou le point de mesure (Foyer ou Echangeur), les concentrations en métaux sont supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> par rapport à la fraction fine PM<sub>0.1-1</sub>. De plus, les concentrations en métaux présentent un profil différent suivant le combustible considéré. En effet lors de la combustion du « bois 1 », les concentrations sont du même ordre de grandeur au dessus du foyer de

combustion et en sortie d'échangeur thermique. En revanche, lors de la combustion du « bois 2 », les concentrations en sortie d'échangeur sont inférieures d'un facteur 1,5 à 3 par rapport à celles mesurées au dessus du foyer de combustion.

Au niveau de la composition en métaux dans les échantillons, ces derniers sont constitués de (cf. Tableau 132) :

- éléments majeurs (représentant plus de 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Ca (≈ 33 %), Na (≈ 30 %), Fe (≈ 22 %), Zn (≈ 19 %), Cr (≈ 12 %), Pb (≈ 11 %) et Mg (≈ 6 %) ;
- éléments mineurs (représentant entre 1 et 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Rb (≈ 4 %), Cu (≈ 2 %), Mn (≈ 2 %), Ni (≈ 1,7 %) et Ti (≈ 1,2 %) ;
- éléments à l'état de traces tels que As, Cd, Co, Mo, Sb, Sr et V (< 1 % en masse des métaux émis).

Les Figures 195 et 196 présentent les compositions chimiques moyennes en métaux (pour les éléments > 2 % en masse) obtenues pour les PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour chaque essai.

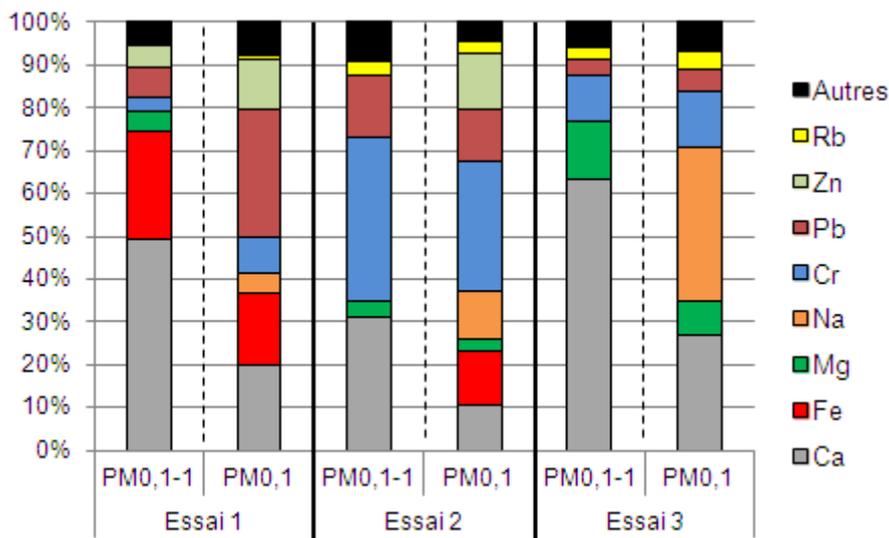


Figure 195 - Teneur moyenne en métaux (%) pour les PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées au-dessus du foyer

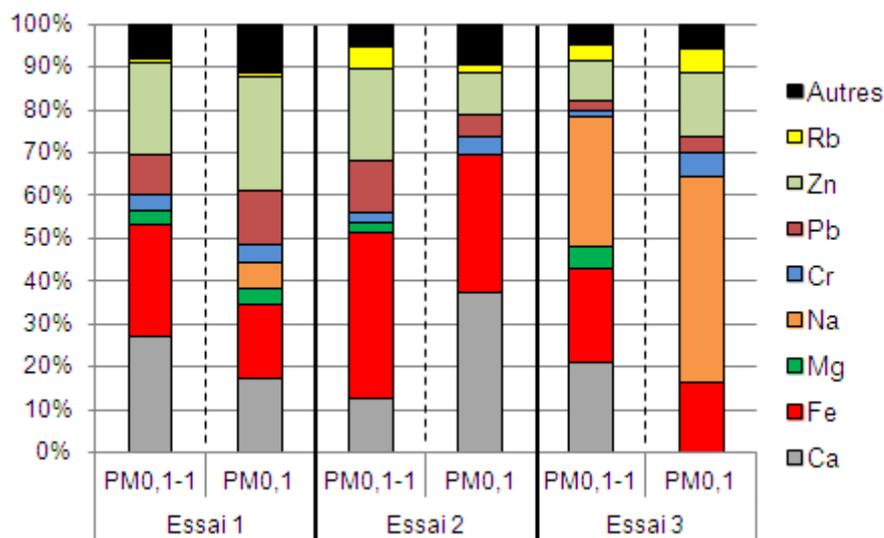


Figure 196 - Composition chimique moyenne en métaux (%) pour les PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> collectées en sortie d'échangeur thermique

Les compositions chimiques moyennes semblent donc présenter des profils différents selon le point de prélèvement (Foyer ou Échangeur) et les essais. Il est toutefois difficile de tirer des conclusions au vu des concentrations très faibles mesurées dans les échantillons pour l'ensemble des éléments (< 100 µg/Nm<sup>3</sup>). Celles-ci sont souvent proches des limites de quantification de l'appareil de mesure.

Une classification hiérarchique ascendante, CHA, a été effectuée selon les paramètres suivants :

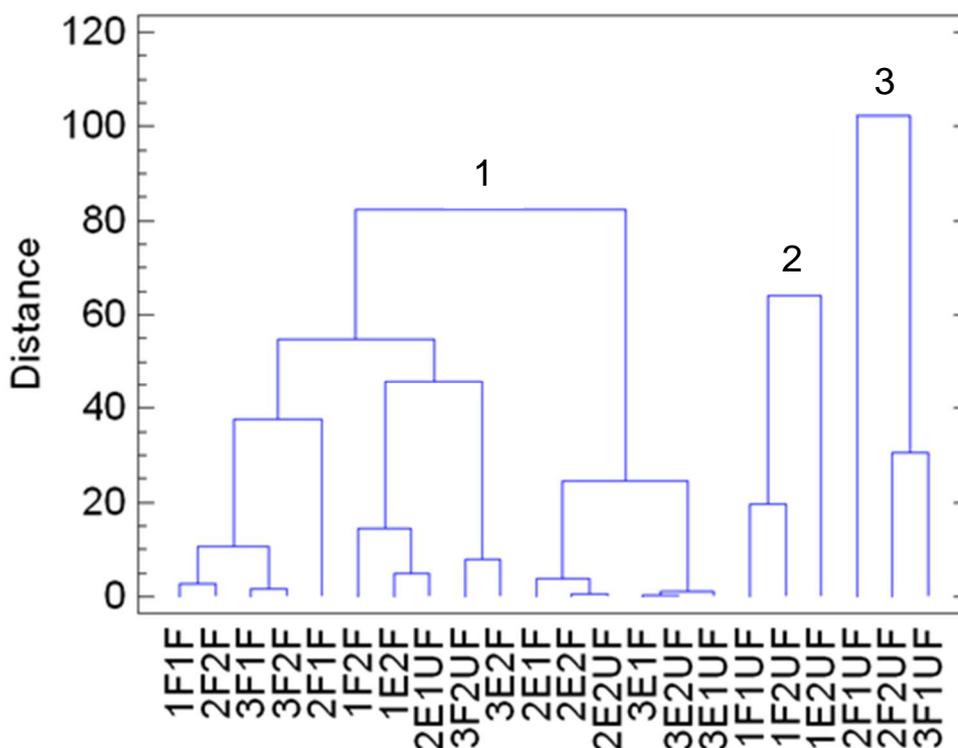
- méthode de Ward ;
- distance euclidienne au carré ;

- données standardisées ;
- individus : 22 échantillons = 3 essais × 2 points de mesure (foyer et échangeur) × 2 fractions granulométriques × 2 réplicats (mais il n'y a pas de point de mesures pour l'essai 1, réplicat 1 au niveau de l'échangeur) ;
- variables : teneurs en Ca, Fe, Mg, Na, Pb, Zn, Ba, Cr, et Rb ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ).

Trois classes ont ainsi été définie en fonction de l'essai réalisé (1, 2 ou 3) ; du point de prélèvement (F - foyer ou E - sortie échangeur) ; du réplicat (1 ou 2) et enfin de la fraction granulométrique (F - fraction fine  $\text{PM}_{0.1-1}$  ou UF - fraction ultrafine  $\text{PM}_{0.1}$ ). Le Tableau 133 reprend les teneurs moyennes en ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) pour chaque élément et pou chaque classe définie.

**Tableau 133 - Teneurs en métaux (en  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) par classe définie dans la CHA**

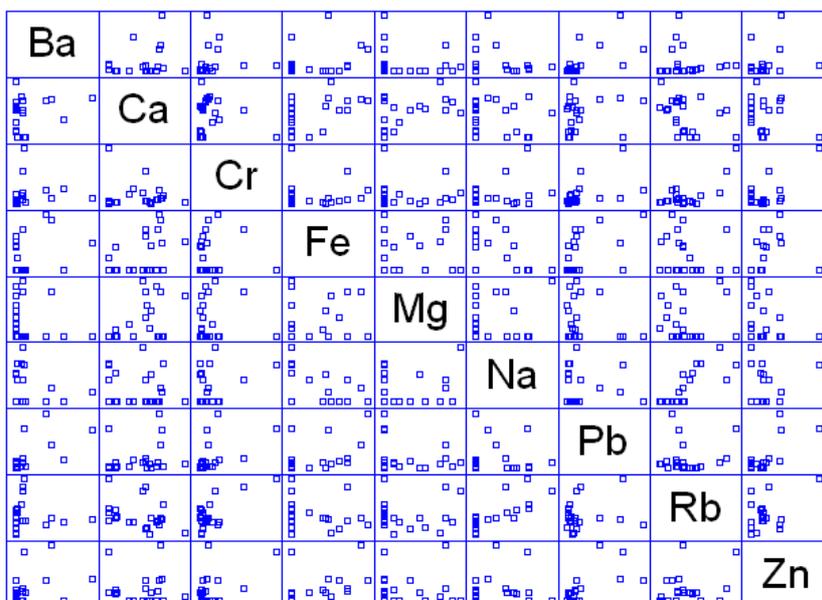
Classe	Ba	Ca	Cr	Fe	Mg	Na	Pb	Rb	Zn
1	0,7	59,1	15,8	22,5	5,8	25,8	13,1	6,0	17,6
2	7,1	107,6	39,2	97,6	7,2	21,1	132,9	5,6	98,3
3	1,0	49,2	162,9	29,5	16,0	100,8	65,0	19,3	62,1



**Figure 197 - Classement des échantillons collectés au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, en fonction de leur composition en métaux, par classification hiérarchique ascendante**

La CHA ainsi établie (cf. Figure 197) ne permet pas non plus de mettre en évidence de différence significative de composition chimique en métaux selon la taille des particules considérées ( $\text{PM}_{0.1}$  ou  $\text{PM}_{0.1-1}$ ), fonction du point de mesure ou fonction de l'essai.

Enfin certains éléments semblent présenter des comportements similaires, c'est le cas notamment du Ca/Mg et Ca/Fe qui sont relativement corrélés. Par ailleurs, d'autres éléments tels que Rb/Na semblent également présenter un comportement similaire (cf. Figure 198). Ces différences de comportement peuvent probablement s'expliquer par rapport à la volatilité des éléments.



**Figure 198 - Graphe de corrélation entre deux éléments contenus dans les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour chaque essai, déterminé par l'analyse statistique à plusieurs variables**

### Teneurs et composition en HAP

L'étude des concentrations en HAP a été réalisée par HPLC/Fluorimétrie. L'ensemble des résultats est présenté dans les Tableaux 134 et 135, page 233.

Chaque filtre a fait l'objet de trois extractions successives par fluide pressurisé, et chaque extrait a été analysé séparément. Les concentrations ont été calculées en tenant compte des deux premières extractions et après soustraction du blanc.

Les concentrations en HAP totaux dans les  $PM_{2.5}$  varient entre 50 et 500  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  au-dessus du foyer de combustion, et entre 0,3 et 1  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  en sortie de l'échangeur (cf. Figure 199, page 234). Cette différence très importante entre les deux points de prélèvement peut probablement s'expliquer par le mode de formation de ces polluants, qui ne sont pas simplement préexistants dans la biomasse et relargués lors de la combustion comme c'est le cas pour les métaux et les ions, mais directement formés dans la flamme. Ainsi, en fonction de la hauteur et/ou de la stabilité de celle-ci, le premier point de prélèvement peut être plus ou moins chargé en particules, ce qui explique probablement aussi le manque de reproductibilité observé sur l'essai 1 au-dessus du foyer. Les prélèvements réalisés en sortie d'échangeur présentent également une forte variabilité, tant en termes de niveaux de concentration que de répartition dans les différentes tranches granulométriques : la cause est plus difficile à cerner mais pourrait être liée soit à des dépôts de suies (contenant une part plus ou moins grande des HAP ciblés) dans le conduit entre la flamme et la sortie de l'échangeur, soit à des phénomènes de condensation/agglomération importants des HAP particulaires qui passeraient alors dans la tranche granulométrique supérieure à 2,5  $\mu\text{m}$ . On remarque tout de même qu'entre les différents essais, les concentrations moyennes totales en HAP ont globalement tendance à diminuer, tant au-dessus du foyer de combustion qu'à la sortie de l'échangeur, cette tendance étant la moins marquée pour les particules les plus fines ( $PM_{0.1}$ ).

La Figure 200, page 235, présente les contributions relatives de chaque HAP aux différentes tranches granulométriques pour les 3 essais de combustion et 2 réplicats au-dessus du foyer de combustion et à la sortie de l'échangeur. Quelle que soit la tranche granulométrique, les particules présentes en sortie d'échangeur contiennent majoritairement (à environ 80 %) des HAP semi-volatils (jusqu'à 4 cycles aromatiques, soit du phénanthrène – PHE – au chrysène – CHR). Au-dessus du foyer, la situation est plus contrastée : dans la tranche 1-2,5  $\mu\text{m}$ , ce sont les HAP lourds (du benzo(b)fluoranthène – BbF – à l'indéno-1,2,3-c,d-pyrène – IP) qui dominent avec des contributions représentant plus de 50 % pour l'essai 1 et jusqu'à près de 95 % pour l'essai 3 avec recirculation des fumées ; pour les particules plus fines, cette même tendance n'est observée que dans la tranche 0,1-1  $\mu\text{m}$  pour l'essai 3 (~70 % de contribution des HAP lourds). Pour les deux autres essais de cette fraction intermédiaire ainsi que pour l'ensemble des essais de la fraction ultrafine, ce sont les HAP semi-volatils qui sont prédominants.

**Tableau 134 - Concentrations en HAP (en µg/Nm³) au-dessus du foyer, déterminées par HPLC/Fluorimétrie**

<b>PM<sub>2,5</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	23,5	4,4	125,6	150,4	19,0	14,9	21,8	10,5	28,5	1,7	46,1	44,1	<b>490,5</b>
	18,2	3,0	81,8	87,5	8,1	6,1	7,6	3,6	10,5	0,6	19,7	17,6	<b>264,3</b>
Essai 2	21,8	3,9	17,5	19,2	2,3	2,0	3,9	1,7	4,5	0,3	8,0	7,7	<b>92,8</b>
	21,6	4,3	16,5	15,1	2,8	2,4	4,6	2,0	5,4	0,4	8,2	6,7	<b>89,9</b>
Essai 3	7,4	1,0	3,0	2,1	0,9	0,9	7,1	3,0	9,6	0,8	17,3	13,8	<b>66,8</b>
	6,2	0,9	2,6	1,7	0,8	0,7	5,3	2,3	7,2	0,6	12,6	6,8	<b>47,7</b>

<b>PM<sub>1-2,5</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	2,4	0,4	7,2	7,9	1,7	1,4	3,5	1,7	5,2	0,4	10,3	7,9	<b>49,9</b>
	1,3	0,2	3,8	4,0	0,9	0,8	2,5	1,1	3,6	0,2	6,4	6,4	<b>31,2</b>
Essai 2	0,9	0,1	1,0	1,0	0,3	0,3	2,1	0,9	2,7	0,2	5,2	5,0	<b>19,7</b>
	0,9	0,2	0,7	0,6	0,4	0,4	2,5	1,1	3,4	0,2	5,4	4,6	<b>20,4</b>
Essai 3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	4,8	2,0	6,8	0,6	12,4	10,1	<b>37,8</b>
	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,4	1,4	4,7	0,4	8,9	4,8	<b>24,7</b>

<b>PM<sub>0,1-1</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	8,6	1,6	33,8	40,2	6,0	4,3	6,0	3,0	8,2	0,5	13,2	12,2	<b>137,8</b>
	6,6	1,1	24,1	25,2	2,4	1,7	2,0	1,0	2,8	0,2	5,6	5,0	<b>77,7</b>
Essai 2	7,7	1,5	7,0	7,5	0,9	0,8	1,3	0,5	1,3	0,1	2,3	2,2	<b>33,3</b>
	9,7	1,9	7,1	6,4	1,1	1,0	1,4	0,6	1,5	0,1	2,3	1,8	<b>34,8</b>
Essai 3	2,0	0,3	0,7	0,5	0,3	0,2	1,6	0,7	2,1	0,2	3,9	3,1	<b>15,6</b>
	1,6	0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	1,3	0,6	1,8	0,1	3,0	1,6	<b>11,7</b>

<b>PM<sub>0,1</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	12,5	2,4	84,5	102,3	11,3	9,2	12,2	5,8	15,1	0,8	22,6	24,0	<b>302,8</b>
	10,4	1,8	53,9	58,3	4,8	3,6	3,1	1,5	4,1	0,2	7,6	6,2	<b>155,4</b>
Essai 2	13,1	2,3	9,5	10,7	1,0	0,9	0,6	0,3	0,5	0,0	0,5	0,4	<b>39,8</b>
	11,1	2,3	8,7	8,0	1,3	1,1	0,7	0,3	0,5	0,0	0,5	0,4	<b>34,8</b>
Essai 3	4,9	0,6	2,2	1,5	0,5	0,4	0,7	0,3	0,7	0,0	1,0	0,6	<b>13,4</b>
	4,1	0,6	2,0	1,2	0,5	0,4	0,5	0,3	0,6	0,0	0,7	0,4	<b>11,3</b>

**Tableau 135 - Concentrations en HAP (en ng/Nm³) en sortie de l'échangeur, déterminées par HPLC/Fluorimétrie**

<b>PM<sub>2,5</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	275,5	7,5	342,2	312,6	16,0	18,9	42,4	11,0	2,9	0,0	15,6	0,0	1044,7
	325,7	8,8	269,2	188,4	36,7	30,9	37,1	14,6	2,5	0,0	7,7	0,0	921,6
Essai 2	95,4	7,8	94,6	64,7	11,9	9,9	20,6	5,0	1,4	0,0	0,0	8,7	320,1
	198,8	10,6	191,3	127,9	13,5	5,4	27,0	9,5	18,6	1,6	40,5	4,3	648,9
Essai 3	143,0	8,1	109,5	62,3	12,3	4,4	13,6	5,6	4,6	0,0	10,1	0,0	373,6

<b>PM<sub>1-2,5</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	34,4	1,0	26,9	28,8	2,5	2,5	3,9	1,4	0,7	0,0	0,0	0,0	102,0
	143,0	4,3	101,2	74,0	17,8	12,3	9,8	4,3	1,7	0,0	0,0	0,0	368,3
Essai 2	15,0	1,5	9,1	10,9	1,9	0,5	4,8	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,8
	111,5	4,2	96,9	54,0	6,0	1,8	3,8	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	279,6
Essai 3	36,7	1,9	16,7	9,4	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	65,7

<b>PM<sub>0,1-1</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	141,1	3,1	140,8	131,3	5,7	5,9	19,6	4,8	2,0	0,0	8,1	0,0	462,5
	59,9	1,3	46,0	22,8	7,2	6,6	12,4	4,9	0,8	0,0	4,9	0,0	166,8
Essai 2	22,8	2,8	13,3	11,9	3,4	2,8	7,3	2,1	1,4	0,0	0,0	0,0	67,9
	28,9	1,8	17,0	13,9	1,8	0,9	5,2	1,1	1,2	0,0	0,0	0,0	71,9
Essai 3	33,8	2,1	19,2	10,5	1,5	0,9	3,5	1,4	0,5	0,0	1,8	0,0	75,4

<b>PM<sub>0,1</sub></b>	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	dBahA	BghiP	IP	<b>Σ HAP</b>
Essai 1	100,0	3,4	174,5	152,5	7,8	10,6	18,9	4,8	0,2	0,0	7,5	0,0	480,2
	122,8	3,3	122,0	91,7	11,7	12,0	14,9	5,3	0,0	0,0	2,9	0,0	386,5
Essai 2	57,7	3,5	72,1	41,9	6,5	6,7	8,4	1,9	0,0	0,0	0,0	8,7	207,4
	58,4	4,5	77,4	60,0	5,7	2,8	17,9	7,0	17,4	1,6	40,5	4,3	297,4
Essai 3	72,5	4,0	73,6	42,4	10,1	3,4	10,1	4,0	4,1	0,0	8,3	0,0	232,6

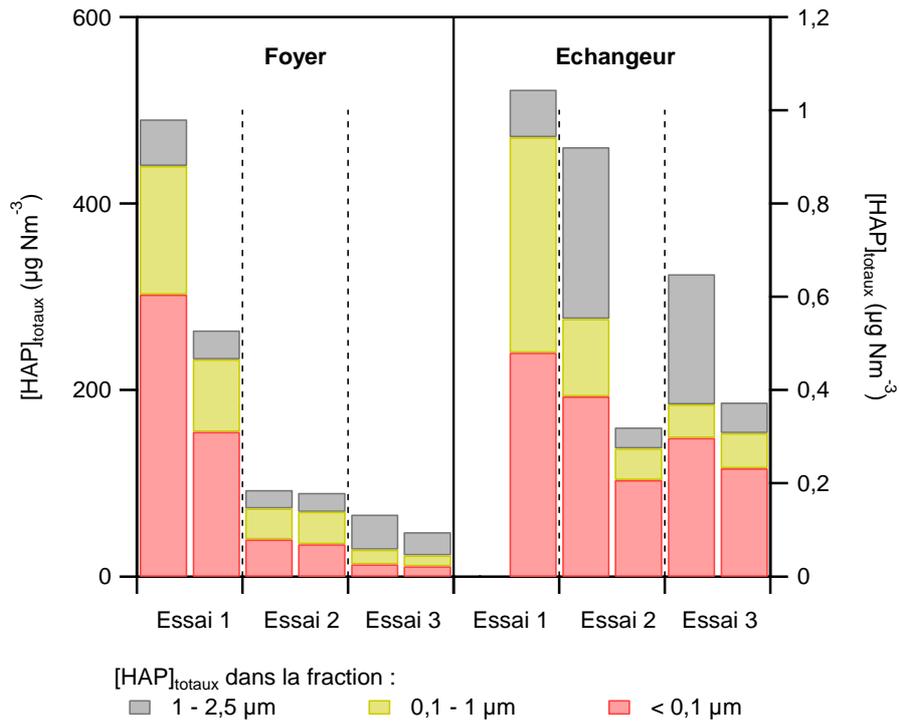
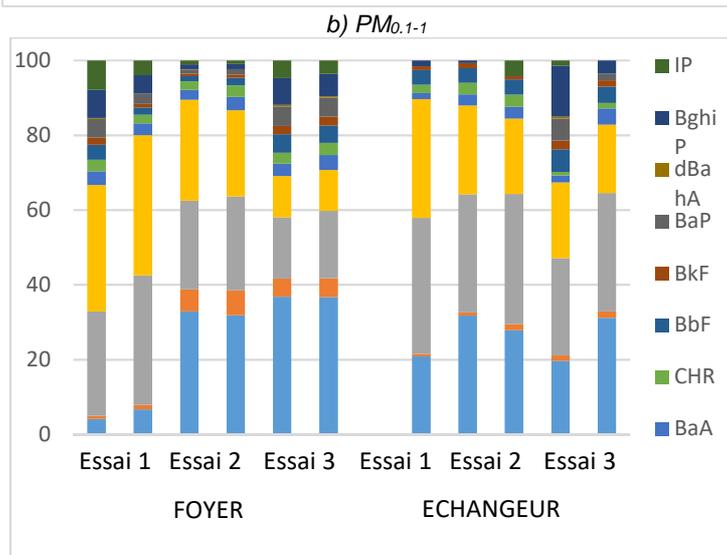
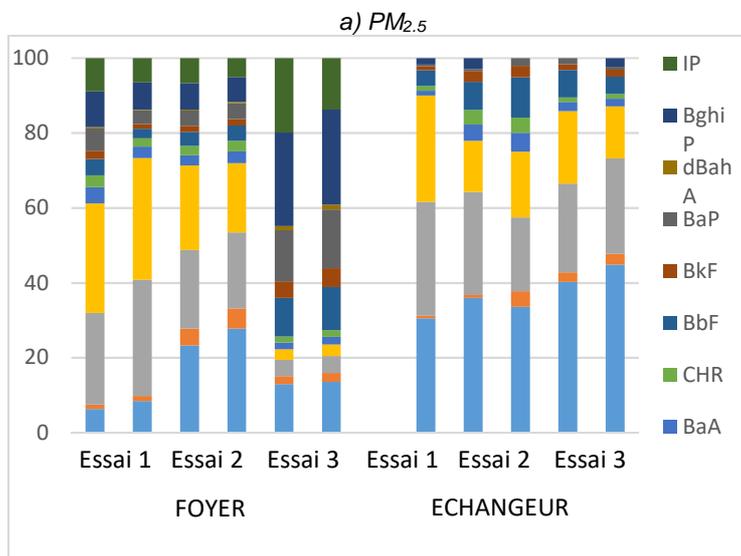
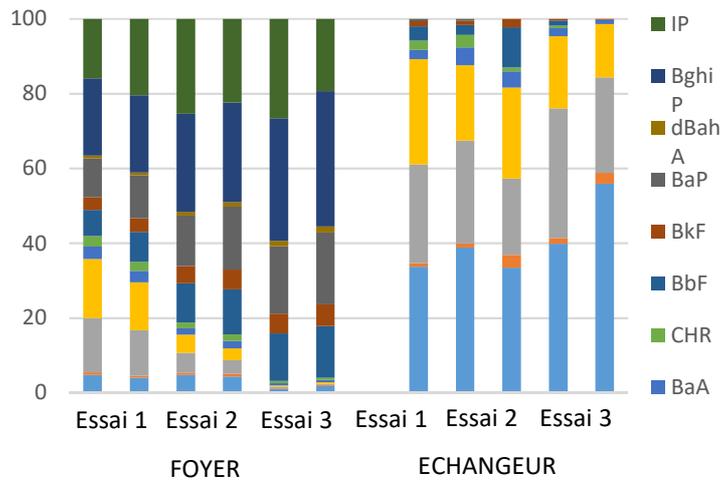


Figure 199 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion (échelle de gauche) et en sortie d'échangeur thermique (échelle de droite)



c) PM<sub>0.1</sub>

Figure 200 - Contributions relatives de chaque HAP ciblé par rapport à la masse totale en HAP totaux, pour chaque fraction granulométrique

### Morphologie des PM<sub>2,5</sub>

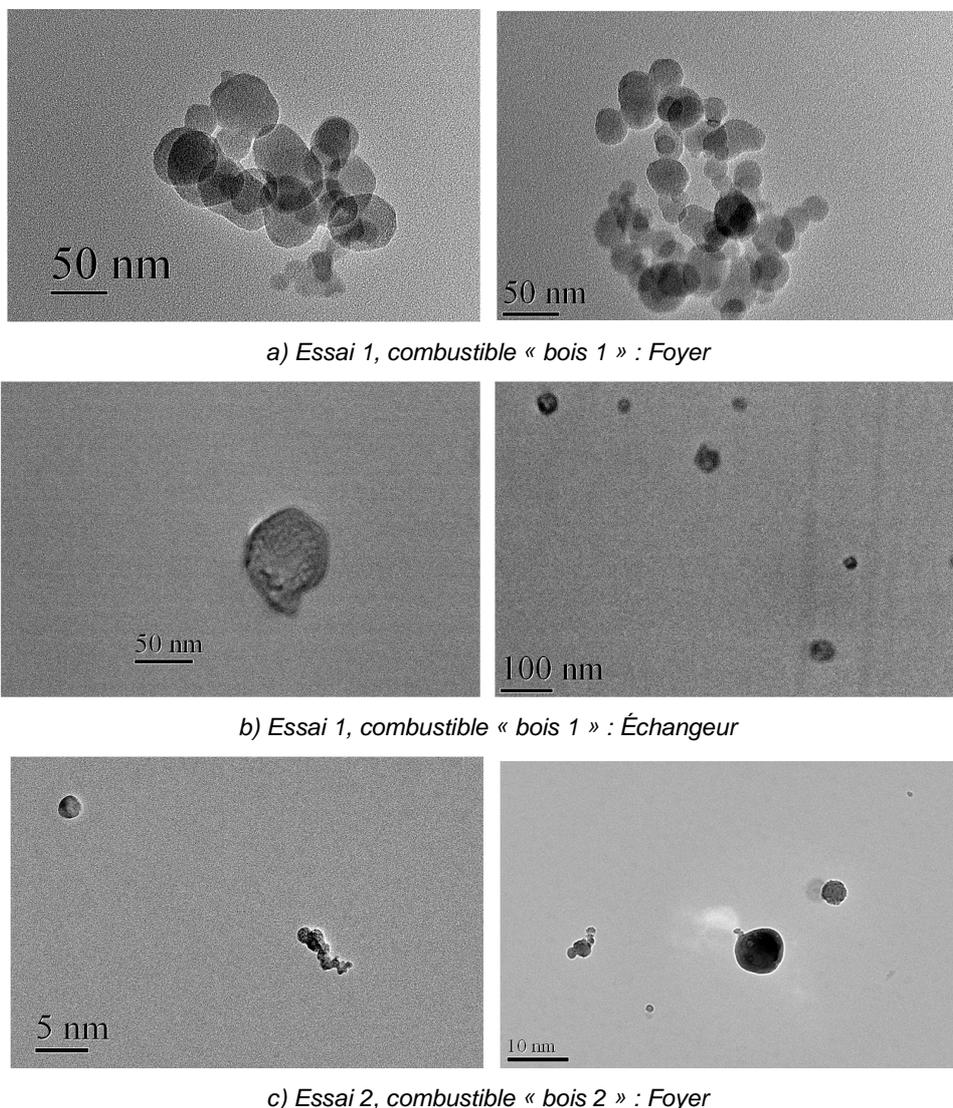
Pour chaque essai, les particules fines PM<sub>2,5</sub> ont été collectées sur des supports adaptés à leur observation par microscopie électronique : au MET (Microscope Electronique à Transmission) pour les particules les plus fines PM<sub>0,1</sub> et au MEB (Microscope Electronique à Balayage) pour les particules PM<sub>0,1-1</sub>, c'est à dire la majorité ayant un diamètre compris entre 100 nm et 1 µm. De plus, ces observations sont couplées, dans les deux cas, à un analyseur EDS qui permet de renseigner sur les principaux éléments constituant les particules, de façon qualitative.

Ces observations morphologiques ont été réalisées pour quatre échantillons :

- Essai 1, combustion du « bois 1 », prélèvement réalisé au-dessus du foyer de combustion ;
- Essai 1, combustion du « bois 1 », prélèvement réalisé en sortie d'échangeur thermique ;
- Essai 2, combustion du « bois 2 », prélèvement réalisé au-dessus du foyer de combustion ;
- Essai 2, combustion du « bois 2 », prélèvement réalisé en sortie d'échangeur thermique.

Il s'agit donc ici de comparer la morphologie des particules constituant les particules fines en fonction du combustible considéré et au sein même de l'installation (foyer ou échangeur).

La Figure 201 ci-dessous présente les images représentatives des échantillons observés au MET.



**Figure 201 - Images MET de particules ultrafines PM<sub>0,1</sub>, typiquement observées dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur lors des essais de combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » (Essais 1 et 2)**

Les particules observées présentent des caractéristiques différentes suivant l'échantillon considéré. Tout d'abord, au niveau du foyer de combustion, les PM<sub>0,1</sub> issues de la combustion du « bois 1 » (cf. Figure 201a) présentent une abondance relative très importante de particules de suies. Ces particules de suies, pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres, consistent en l'agglomération de petites sphères de carbone hautement organisées (graphitisation), caractéristiques des particules émises à haute température. À

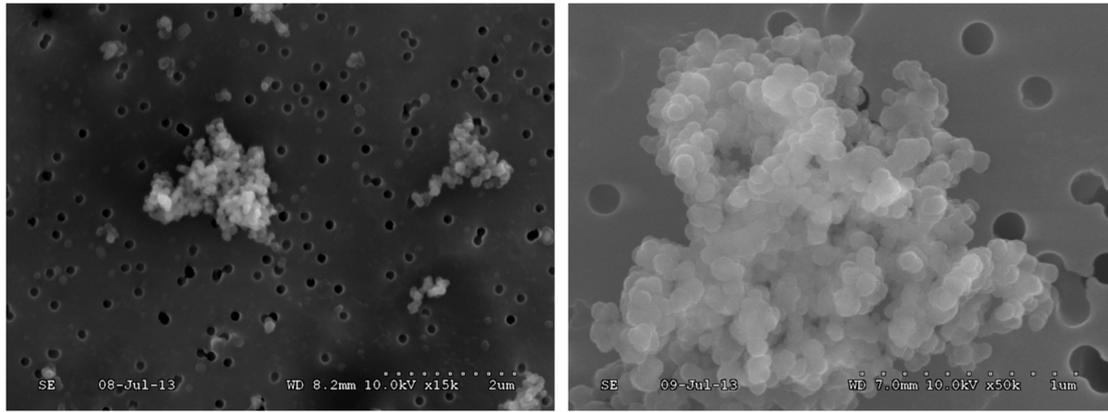
l'inverse, les  $PM_{0.1}$  issues de la combustion du « bois 2 » (cf. Figure 201c) présentent des particules de morphologie différente. On retrouve quelques particules de suies mais atteignant seulement quelques dizaines de nanomètres. Par ailleurs, on note une abondance relative importante de particules de forme homogène, plutôt sphériques, qui semblent être constituées d'une part d'éléments volatils (K, Cl, S) qui se volatilisent rapidement sous le faisceau du microscope et d'éléments métalliques (Fe, Cr). Ces derniers pourraient provenir des matériaux du four (par exemple de la grille en fonte à 30 % de chrome) ou des outils de broyage du bois. Enfin, au niveau de l'échangeur, lors de la combustion du « bois 1 » (cf. Figure 201b), seules des particules de forme homogène sont observées. Ces dernières se volatilisent très rapidement sous l'échauffement du faisceau du microscope et ne laissent ensuite qu'une tâche résiduelle correspondant initialement à la particule observée. Il semblerait que ces particules soient constituées d'éléments tels que K, S et Cl et correspondraient alors aux sels particuliers identifiés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles.

La Figure 202, page 238, présente les images représentatives des échantillons observés au MEB. Ainsi, pour les quatre échantillons observés, les particules se trouvent majoritairement sous la forme d'agglomérats de quelques  $\mu m$  constitués de particules de forme homogène dont la taille varie suivant l'essai considéré :

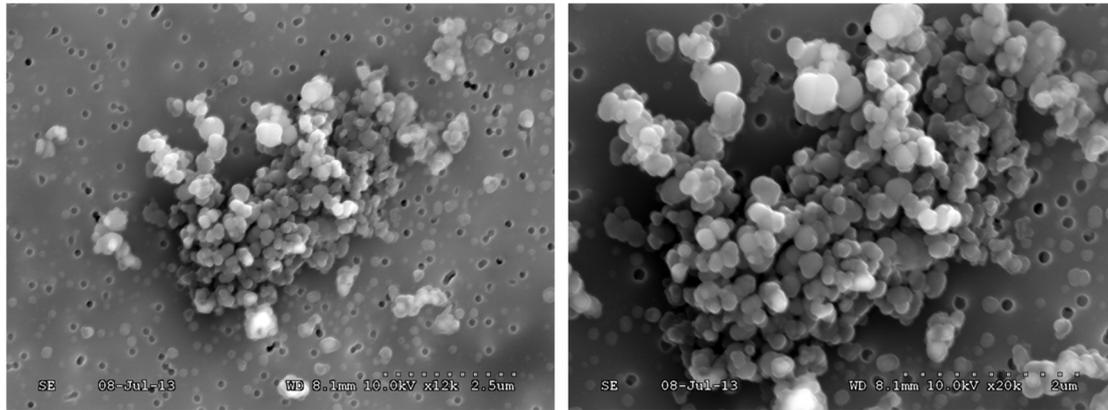
- au niveau du foyer : quelques dizaines de nanomètres (< 150 nm) pour la combustion du « bois 1 » (cf. Figure 202a) à quelques centaines de nanomètres (< 300 nm) pour la combustion du « bois 2 » (cf. Figure 202c) ;
- au niveau de l'échangeur : quelques centaines de nanomètres (300 - 500 nm) lors de la combustion des deux combustibles (cf. Figure 202b et d).

On trouve également dans chaque échantillon des particules individualisées.

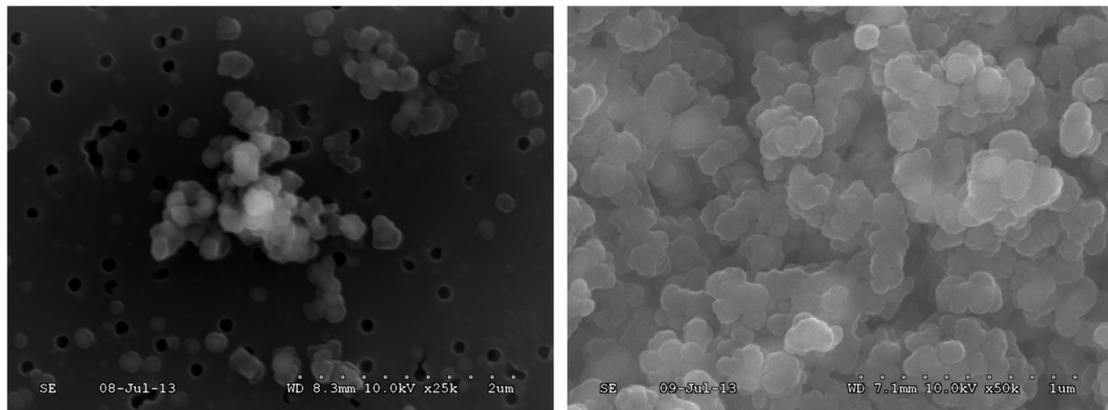
Au niveau du foyer de combustion, la forme homogène voire sphérique des particules est caractéristique des particules générées par des procédés à haute température par conversion gaz/particules, tel que celui utilisé lors de la combustion du bois. Par ailleurs, en sortie d'échangeur thermique ces particules ont grossi et présentent des formes plutôt cristallisées (formes cubiques). Ceci est d'autant plus marqué lors de la combustion du « bois 2 ». Ainsi les particules formées au niveau du foyer de combustion semblent grossir par condensation et cristalliser au cours de la diminution de température au niveau des échangeurs thermiques. Enfin, l'analyse EDS de quelques particules caractéristiques nous révèle systématiquement la présence de S et de K comme composés majoritaires. Ces particules constituent donc très probablement les sels particuliers  $K_2SO_4$  mis en évidence lors de la l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles dans les  $PM_{2.5}$ .



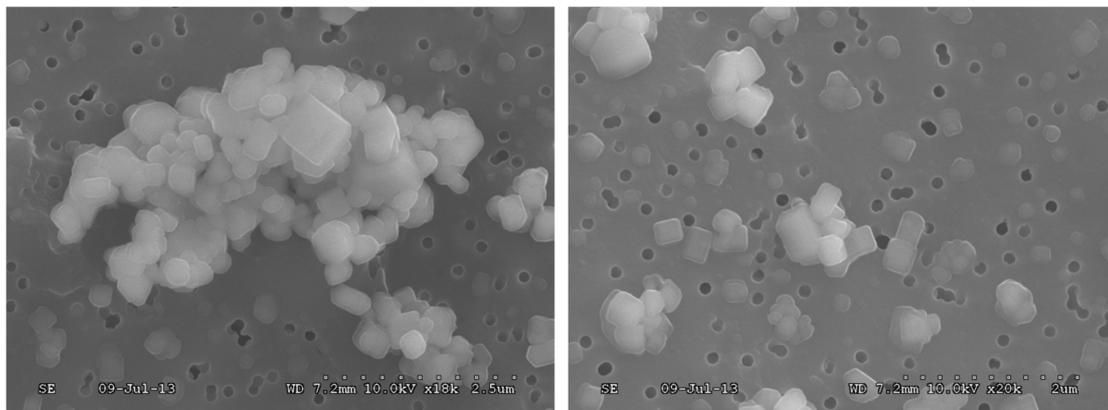
a) Essai 1, combustible « bois 1 » : Foyer



b) Essai 1, combustible « bois 1 » : Échangeur



c) Essai 2, combustible « bois 2 » : Foyer



d) Essai 2, combustible « bois 2 » : Échangeur

**Figure 202 - Images MEB (détecteurs d'électrons secondaires) de particules fines PM0.1-1, typiquement observées dans les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur lors des essais de combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » (Essais 1 et 2)**

### A.5.4.3. Caractérisation des cendres sous grille et sous multicyclone

#### Répartition granulométrique en volume

Les Figures 203 et 204 présentent les distributions granulométriques en volume, déterminées par granulométrie laser, respectivement des cendres sous grille et sous multicyclones collectées pour chaque combustible utilisé.

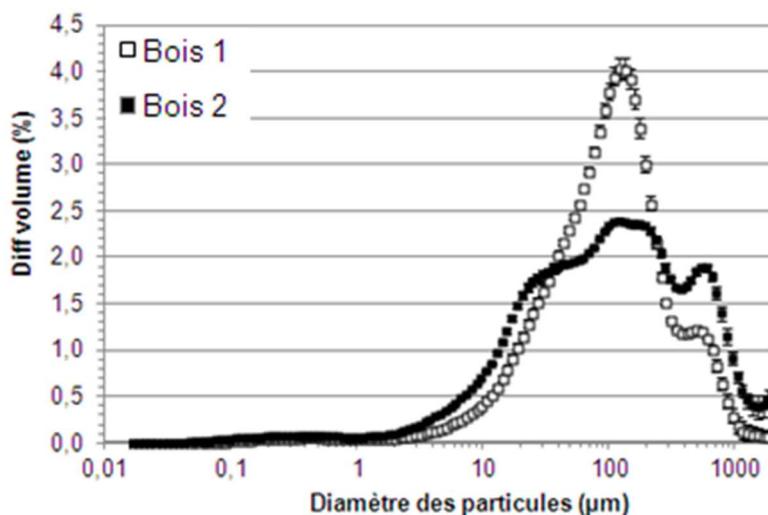


Figure 203 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres sous grille issues de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

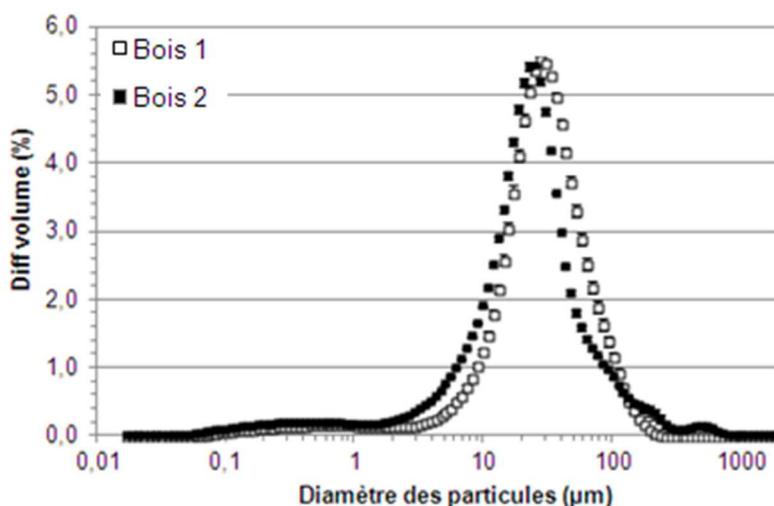


Figure 204 - Distribution granulométrique en volume (moyenne sur 3 mesures), déterminée par granulométrie laser, des cendres sous multicyclone issues de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

Les distributions granulométriques présentent des profils distincts pour les cendres sous grille et sous multicyclones. Au niveau des cendres sous grille, les répartitions sont différentes selon le combustible considéré. Elles présentent deux modes principaux à 100 - 200 µm et vers 600 µm. Lors de la combustion du « bois 2 », un troisième mode plus fin vers 20 µm est également présent. Au niveau des cendres sous multicyclones, les deux répartitions sont uni-modales avec un mode principal à 20 µm pour la combustion du « bois 2 » et à 30 µm pour la combustion du « bois 1 ».

La combustion du « bois 2 » semble donc produire des cendres volantes plus fines que celles issues de la combustion du « bois 1 ». Ceci pourrait être lié notamment à son taux d'humidité plus important qui pourrait entraîner une fragmentation plus importante du combustible lors de la combustion.

#### Composition élémentaire des cendres (analyse semi-quantitative)

La composition élémentaire moyenne des cendres sous grille et sous multicyclone collectées lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » est donnée dans le Tableau 136, où seuls les éléments majoritaires (> 1 %) sont reportés. On note une différence de composition chimique significative selon l'origine des cendres : sous grille ou sous multicyclones. Elle concerne notamment :

- le carbone (C) : les cendres sous grille contiennent globalement plus de C que celles sous multicyclone ;

- le silicium (Si) : les cendres sous grille sont enrichies quatre à cinq fois en élément réfractaire (Si) par rapport à celles sous multicyclone ;
- le P, S et Cl : les cendres sous multicyclone sont enrichies respectivement 1,5 à 3 fois et 5 à 7 fois en éléments volatils P et S. Le chlore n'est quantifié que dans les cendres sous multicyclone.

À l'inverse, les éléments de volatilité intermédiaire (Mg, K et Ca) se répartissent de façon équivalente entre les cendres sous grille et sous multicyclone.

**Tableau 136 - Teneurs élémentaires massiques (%), déterminées par fluorescence X, dans les cendres sous grille et sous multicyclone**

	Cendres sous grille		Cendres sous multicyclone	
	« Bois 1 »	« Bois 2 »	« Bois 1 »	« Bois 2 »
C	5,7	20,9	4,8	3,4
O	41,6	32,4	41,8	42,7
Mg	2,5	2,5	2,5	3,3
Si	11,1	4,9	2,1	1,3
P	0,7	1,8	2,0	2,7
S	0,2	0,4	1,5	1,9
Cl	< 0,1	< 0,1	4,1	0,9
K	5,4	8,4	8,8	6,6
Ca	28,7	26,6	30,1	35,3
Fe	1,7	0,7	0,8	0,6
Reste	2,5	1,4	1,5	1,1

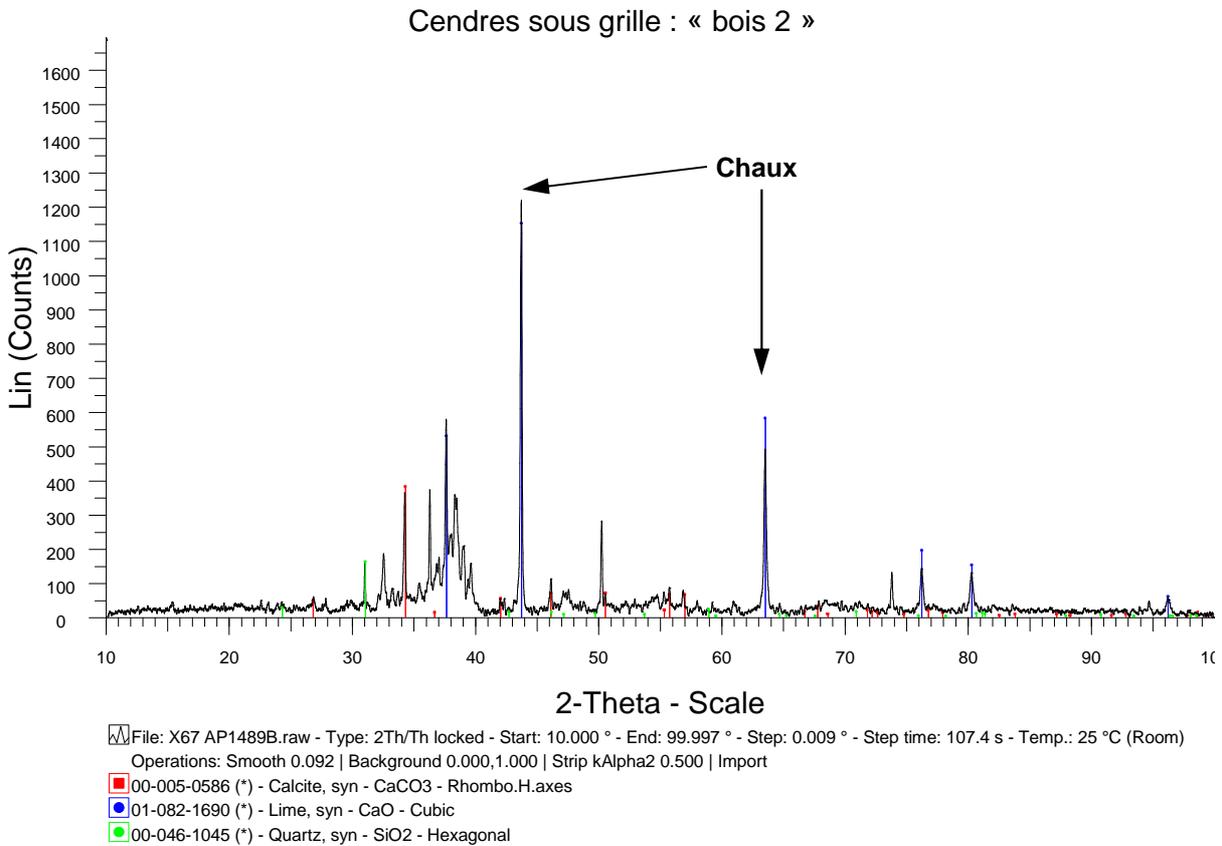
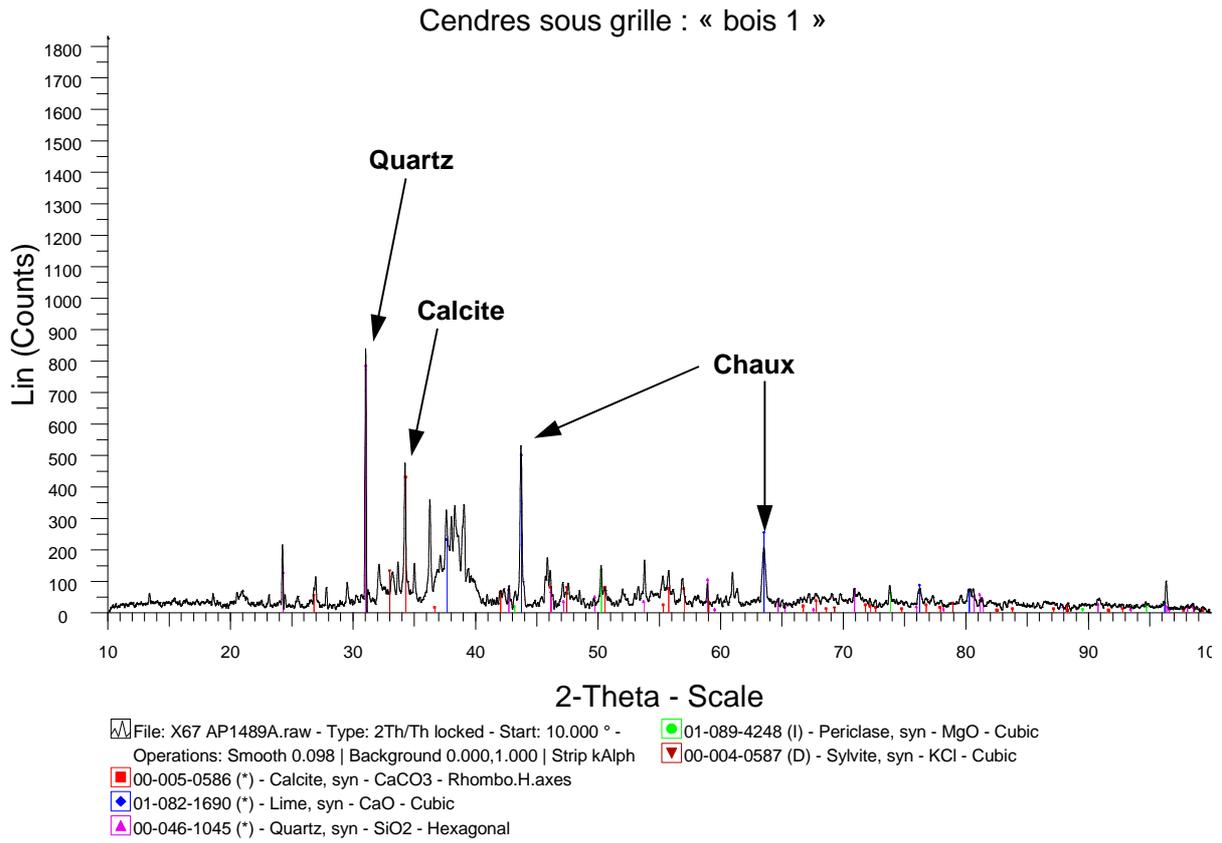
Par ailleurs, on ne note pas de différence significative de la composition chimique des cendres suivant le combustible considéré (« bois 1 » ou « bois 2 »), excepté pour le carbone et le silicium. En effet, lors de la combustion du « bois 2 », les cendres sous grille sont enrichies très fortement en carbone, pouvant traduire une combustion incomplète. Ce taux de carbone peut également être lié à la teneur en cendres initiale dans le combustible (0,9 % dans le « bois 1 » et 4,7 % dans le « bois 2 », valeurs sur sec). Toutefois, il convient de préciser que les cendres sous grille sont le cumul de plusieurs heures de fonctionnement, y compris la phase de démarrage dans le cas de la combustion du « bois 2 », ce qui peut justifier des teneurs en carbone aussi élevées. En ce qui concerne les proportions en silicium, celles-ci semblent cohérentes avec les proportions en silicium retrouvées dans les combustibles lors de l'analyse des métaux (cf. Figure 185, page 216). Le silicium représentait 20 % de la composition en métaux pour le « bois 1 » et 4 % pour le « bois 2 ».

Enfin, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les différents éléments constituant les échantillons étant donné le faible nombre d'échantillons de même origine (deux échantillons de cendres sous grille et deux échantillons de cendres sous multicyclone).

### Analyse minéralogique

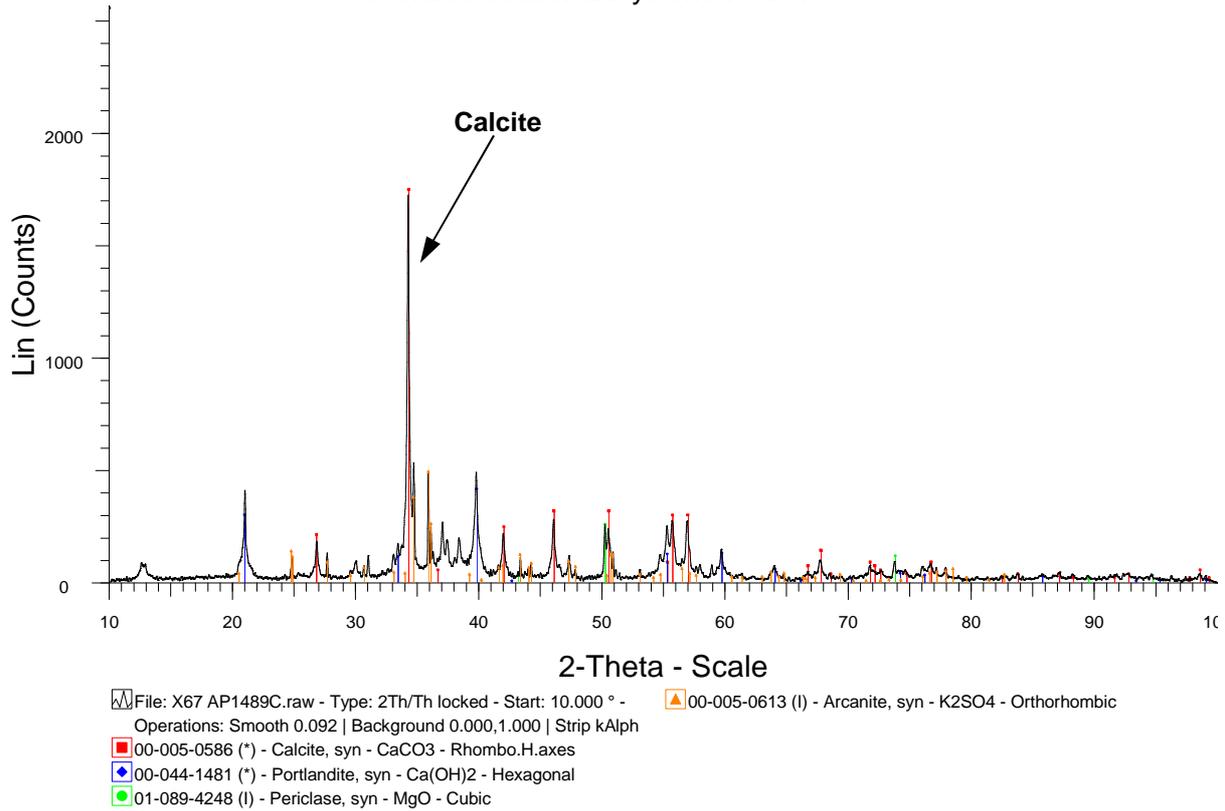
Les analyses minéralogiques des cendres sous grille et sous multicyclones prélevées lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 » sont illustrées sur les Figures 205 et 206, pages 241 - 242.

Les composés cristallisés identifiés par DRX sont en accord avec la composition élémentaire déterminée par fluorescence X (cf. Tableau 136). Dans les cendres sous multicyclones, on trouve notamment de l'arcanite ( $K_2SO_4$ ), de la portlandite  $Ca(OH)_2$ , de la periclase MgO associés à de la calcite  $CaCO_3$  lors de la combustion du « bois 1 » et à de la chaux CaO lors de la combustion du « bois 2 ». Concernant les cendres sous grille, celles-ci diffractent peu mais on identifie la présence de calcite, de chaux ainsi que du quartz  $SiO_2$  dans le cas de la combustion du « bois 1 ».



**Figure 205 - Diffractogrammes obtenus pour les cendres sous grille lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »**

Cendres sous multicyclone : « bois 1 »



Cendres sous multicyclone : « bois 2 »

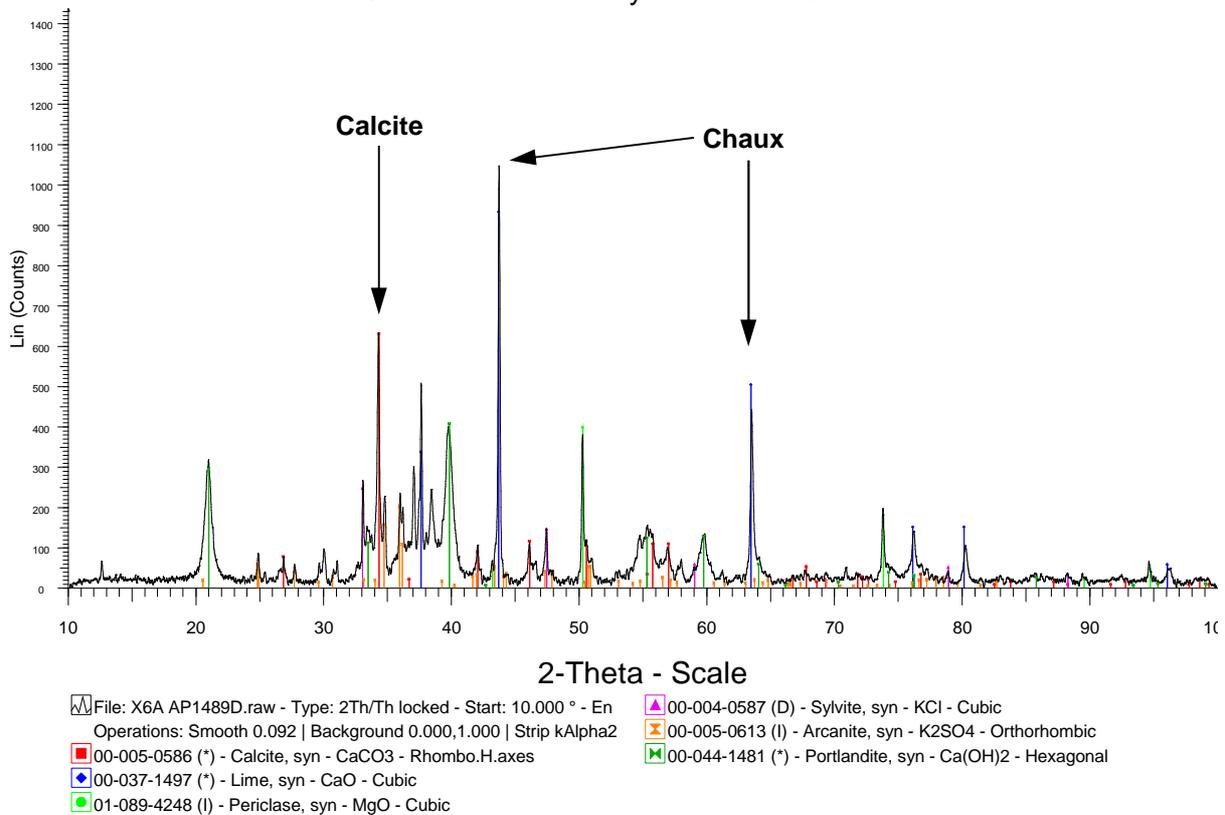


Figure 206 - Diffractogrammes obtenus pour les cendres sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

**Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles**

L'étude de la fraction hydrosoluble des cendres sous grille et sous multicyclones a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 137. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des cendres, les extractions ont été réalisées en triplicat. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation (CV) en moyenne inférieurs à 15 % excepté pour le calcium Ca<sup>2+</sup> où le CV atteint 20 - 25 %.

Les ions hydrosolubles représentent en moyenne 16 à 25 % de la composition des cendres. De plus, ces échantillons sont constitués essentiellement de calcium (Ca<sup>2+</sup>), de potassium (K<sup>+</sup>) et de sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Les cendres sous multicyclones contiennent également des ions chlorures et nitrates en faible proportion. Ces résultats sont en accord avec l'identification de chaux CaO, de calcite CaCO<sub>3</sub> et de portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> dans les échantillons de cendres par DRX (cf. Figures 205 et 206, pages 241 - 242).

On peut cependant noter que la balance ionique n'est pas respectée ( $\Sigma_{\text{cations}} > \Sigma_{\text{anions}}$ ). Les cendres contiennent donc d'autres espèces anioniques, comme par exemple des hydroxyles (OH<sup>-</sup>) ou des carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), en accord avec l'identification des composés faite par DRX.

**Tableau 137 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (mg/g de cendres), déterminées par chromatographie ionique, contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »**

<b>Cendres sous grille</b>												
	« bois1 »						« bois 2 »					
	*Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	37,73	38,39	42,53	39,55	2,60	6,58	37,76	50,48	47,22	45,16	6,61	14,63
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	119,10	175,81	101,10	132,00	38,99	29,53	105,26	106,05	123,73	111,68	10,44	9,35
Cl <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,15	9,17	9,07	9,13	0,05	0,55	7,05	8,17	6,32	7,18	0,93	12,93

<b>Cendres sous multicyclone</b>												
	« bois1 »						« bois 2 »					
	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	48,45	41,18	39,99	43,21	4,58	10,60	45,94	46,46	54,98	49,13	5,07	10,33
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	98,30	148,16	117,75	121,41	25,13	20,70	153,46	118,04	189,99	153,83	35,98	23,39
Cl <sup>-</sup>	5,77	4,72	5,35	5,28	0,53	10,00	8,07	8,04	8,01	8,04	0,03	0,38
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,23	0,36	0,26	0,28	0,07	24,72	0,29	0,28	0,32	0,30	0,02	5,80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37,33	37,73	38,14	37,73	0,40	1,06	47,05	46,90	45,99	46,65	0,58	1,23

\* Ext = Extraction

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

La Figure 207 présente les concentrations en calcium, potassium et sulfates (espèces majoritaires, représentant plus de 90 % en masse des ions hydrosolubles totaux mesurés) contenues dans les différents échantillons de cendres. On note les mêmes tendances que celles observées lors de l'analyse de la composition élémentaire des cendres par fluorescence X (cf. Tableau 136) à savoir :

- des cendres de multicyclones enrichies en éléments volatils (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ;
- des éléments de volatilité intermédiaire (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) se répartissant de façon équivalente entre les cendres sous grille et sous multicyclone.

Par contre, on ne note pas de différence significative de la composition en ions inorganiques hydrosolubles entre les cendres issues de la combustion du « bois 1 » et celles issues de la combustion du « bois 2 ».

Enfin, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre les différents éléments constituant les échantillons étant donné le faible nombre d'échantillons de même origine.

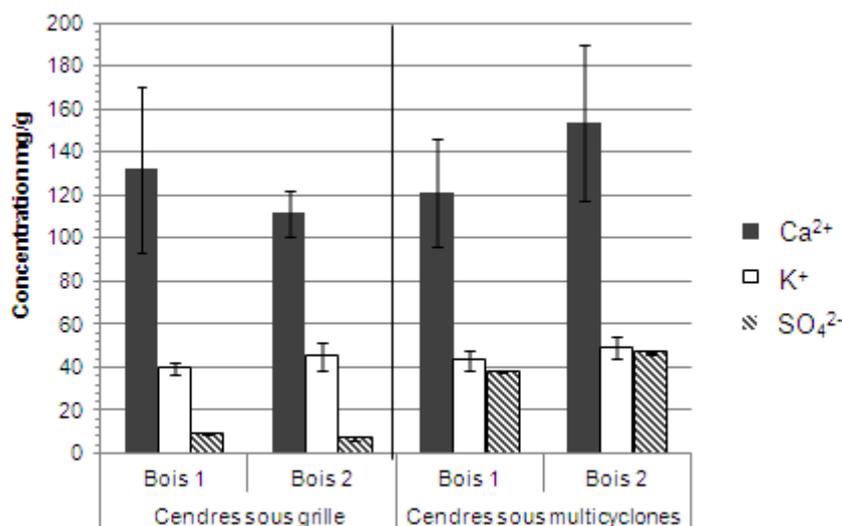


Figure 207 - Concentrations en mg/g de cendres en Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

### Teneurs et composition en métaux

Les concentrations en métaux des cendres sous grille et sous multicyclone, déterminées par ICP-AES, sont réportées dans le Tableau 138. Les éléments mineurs et traces n'ont pu être dosés par ICP-MS en raison des nombreuses interférences isobariques liées aux concentrations élevées en éléments majeurs tels que Ca et K qui représentent à eux deux plus de 85 % de la composition des cendres volantes en métaux.

Tableau 138 - Concentrations en métaux (mg/g de cendres), déterminées par ICP-AES, contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

Cendres sous grille												
	« bois 1 »						« bois 2 »					
	*Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K <sub>total</sub>	103,10	127,99	93,93	108,34	17,63	16,3	70,42	50,96	113,10	78,16	31,79	40,7
K <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	72,79	/	/	/	/	/	33,00	/	/
Ca <sub>total</sub>	221,54	320,23	351,93	297,90	68,00	22,8	145,19	111,82	255,62	170,88	75,26	44,0
Ca <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	165,90	/	/	/	/	/	59,20	/	/
Al	4,79	5,84	4,26	4,96	0,80	16,2	2,79	4,28	4,22	3,77	0,84	22,4
Ba	0,85	0,64	0,75	0,74	0,11	14,2	0,36	0,50	0,61	0,49	0,12	25,0
Fe	6,74	5,39	5,02	5,72	0,91	15,9	4,05	2,97	5,31	4,11	1,17	28,5
Mn	2,31	1,57	1,82	1,90	0,38	20,0	0,69	1,36	1,65	1,23	0,49	39,9
Na	3,36	3,65	2,87	3,29	0,39	12,0	2,55	1,60	3,54	2,57	0,97	37,8
Pb	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Sr	3,94	3,97	4,36	4,09	0,24	5,8	1,58	1,05	2,91	1,85	0,96	51,9
Zn	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	24,6	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,9
Mg	26,23	36,37	36,77	33,12	5,98	18,0	14,57	12,56	30,77	19,30	9,99	51,7

Cendres sous multicyclone												
	« bois 1 »						« bois 2 »					
	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K <sub>total</sub>	74,13	74,86	80,27	76,42	3,35	4,4	96,37	94,96	99,32	96,88	2,22	2,3
K <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	33,21	/	/	/	/	/	47,75	/	/
Ca <sub>total</sub>	229,70	252,62	245,40	242,57	11,72	4,8	284,61	220,01	133,32	212,65	75,91	35,7
Ca <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	121,16	/	/	/	/	/	58,82	/	/
Al	3,12	4,80	3,65	3,86	0,86	22,3	3,32	1,90	2,01	2,41	0,79	32,9
Ba	0,86	1,01	1,12	0,99	0,13	13,2	0,40	0,38	0,39	0,39	0,01	2,3
Fe	8,15	9,07	9,60	8,94	0,73	8,2	6,87	6,47	5,65	6,33	0,62	9,8
Mn	2,98	3,53	3,98	3,50	0,50	14,4	1,12	1,08	1,11	1,11	0,02	1,8
Na	3,23	3,22	3,41	3,28	0,11	3,3	4,19	4,10	4,35	4,21	0,13	3,0
Pb	0,51	0,60	0,66	0,59	0,07	12,5	0,18	0,19	0,20	0,19	0,01	6,6
Sr	2,19	2,17	2,02	2,13	0,09	4,4	3,83	3,80	3,67	3,76	0,08	2,2
Zn	0,53	0,63	0,66	0,61	0,06	10,7	0,37	0,38	0,39	0,38	0,01	3,0
Mg	22,59	24,87	23,11	23,52	1,20	5,1	31,92	24,45	22,06	26,14	5,14	19,7

\* Ext = Extraction

<sup>#</sup> LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les valeurs de Ca et K non hydrosoluble sont déduites des concentrations mesurées par chromatographie ionique (cf. Tableau 137).

De même que pour l'analyse des ions hydrosolubles inorganiques, les extractions pour l'analyse des métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte d'une éventuelle hétérogénéité de la composition des échantillons de cendres. Les échantillons sont relativement homogènes avec des coefficients de variation en moyenne inférieurs à 30 % excepté l'échantillon de cendres sous grille lors de la combustion du « bois 2 » où les CV de certains éléments (Mg, Ca et K) atteignent 50 %. Cet échantillon est donc beaucoup plus hétérogène.

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Le Tableau 139 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques pour les cendres de combustion issues des deux types de bois (respectivement cendres sous grille et sous multicyclones) ainsi que la proportion hydrosoluble évaluée pour chaque élément.

Les teneurs en Na et Mg ne sont pas mesurées par chromatographie ionique (inférieures aux limites de détection). Par ailleurs, les teneurs en potassium et en calcium sont inférieures d'un facteur 2 à 3 lors de l'analyse par chromatographie ionique (cf. Tableau 139). La proportion hydrosoluble de ces deux éléments a donc pu être estimée. Elle est comprise entre 36 et 58 % pour le K et entre 44 et 72 % pour le Ca suivant les échantillons. De plus, cette proportion varie d'un combustible à l'autre. Excepté le cas du potassium dans les cendres sous multicyclone, la combustion du « bois 2 » conduit à la formation de cendres contenant des proportions hydrosolubles de K et Ca en moyenne 1,5 supérieures à celles issues de la combustion du « bois 1 ». Les composés constituant les cendres issues des deux types de bois sont donc différents, ce qui avait déjà été mis en évidence par l'analyse de ces échantillons par DRX (cf. Figures 205 et 206, pages 241 - 242). En effet, les cendres issues de la combustion du « bois 1 » contiennent par exemple de la calcite  $\text{CaCO}_3$  alors que celles issues de la combustion du « bois 2 » contiennent de la chaux  $\text{CaO}$ .

**Tableau 139 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble pour chaque élément dans les cendres**

<b>Cendres sous grille</b>								
	« bois1 »				« bois 2 »			
	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	39,6	108,3	2,7	<b>36,5</b>	45,2	78,2	1,7	<b>57,8</b>
Na	< LD	3,3	/	/	< LD	2,6	/	/
Mg	< LD	33,1	/	/	< LD	19,3	/	/
Ca	132,0	297,9	2,3	<b>44,3</b>	111,7	170,9	1,5	<b>65,4</b>

<b>Cendres sous multicyclone</b>								
	« bois1 »				« bois 2 »			
	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI (mg/g)	ICP-AES (mg/g)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	43,2	76,4	1,8	<b>56,5</b>	49,1	96,9	2,0	<b>50,7</b>
Na	< LD	3,3	/	/	< LD	4,2	/	/
Mg	< LD	23,5	/	/	< LD	26,1	/	/
Ca	121,4	242,6	2,0	<b>50,1</b>	153,8	212,7	1,4	<b>72,3</b>

Les teneurs en métaux représentent des proportions différentes de la composition des cendres sous grille et sous multicyclones suivant le combustible considéré. Dans le cas de la combustion du « bois 1 », les métaux représentent respectivement 29,3 % et 20,2 % des cendres sous grille et sous multicyclones alors que lors de la combustion du « bois 2 », ces proportions sont respectivement de l'ordre de 12,6 % et 15,2 %.

De plus, au niveau de la composition en métaux (non ioniques) dans les échantillons de cendres, ces derniers sont constitués d'éléments :

- majeurs (représentant plus de 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Ca ( $\approx$  51 %), K ( $\approx$  25 %) et Mg ( $\approx$  14 %) ;
- mineurs (représentant entre 1 et 5 % en masse par élément des métaux totaux émis) tels que Fe ( $\approx$  3,5 %), Al ( $\approx$  2 %), Na ( $\approx$  2 %) et Sr ( $\approx$  1,6 %) ;
- à l'état de traces tels que Ba, Mn, Pb et Zn ( $<$  1 % en masse des métaux émis).

La Figure 208 présente la composition chimique moyenne en métaux (pour les éléments  $>$  1 % en masse) des échantillons de cendres sous grille et sous multicyclones lors de la combustion des deux types de bois.

En termes de composition chimique sur ces principaux éléments, on ne note pas de différence significative pour un même combustible entre le point de prélèvement (sous grille ou sous multicyclone). Ces conclusions sont tout à fait en accord avec celles obtenues lors de l'analyse élémentaire des échantillons de cendres par fluorescence X, à savoir les éléments de volatilité intermédiaire (Mg, K et Ca) se répartissent de façon équivalente entre les cendres sous grille et sous multicyclone. Il semblerait néanmoins qu'il y ait une différence de composition chimique selon le combustible considéré. Les cendres issues de la combustion

du « bois 1 » semblent contenir en proportion plus de calcium et moins de potassium que les cendres issues de la combustion du « bois 2 ».

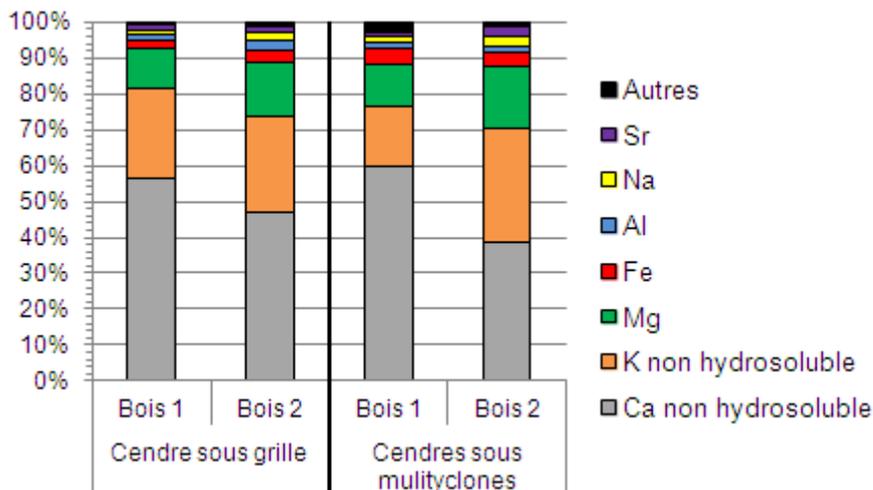


Figure 208 - Composition chimique moyenne (en %) en métaux contenus dans les cendres sous grille et sous multicyclone lors de la combustion du « bois 1 » et du « bois 2 »

Enfin, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre les différents éléments constituant les échantillons étant donné le faible nombre d'échantillons de même origine.

### A.5.5. Analyses physico-chimiques des prélèvements sur sites industriels

Les deux installations industrielles étudiées dans le cadre de ce projet sont décrites dans l'Annexe A.4, page 128. De même, les lignes métrologiques, les points de prélèvement ainsi que les résultats concernant les concentrations en nombre et en masse de particules fines et ultrafines y sont présentés en détail, pour les deux sites industriels. On tient de rappeler ici que les prélèvements d'aérosols pour analyses physico-chimiques ont été effectués à l'aide de deux impacteurs en cascade à trois étages (de même que pour le pilote industriel (cf. Annexe A.5.4, page 214) connectés sur une des 6 voies des sondes de prélèvement. En ce qui concerne les différents matériels et méthodes utilisés pour la caractérisation des particules fines et ultrafines, ceux-ci sont traités en détail dans l'Annexe A.5.1, page 145.

Deux types de prélèvements différents ont été réalisés pour chaque installation :

- prélèvements des matières solides en vrac, échantillonnées dans le lieu de stockage (combustibles) ;
- prélèvements isocinétiques de particules fines, au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur ;

Par souci d'adaptation aux contraintes analytiques, les particules ont été collectées sur différents types de supports : des filtres en téflon ou en fibres de quartz, permettant les analyses respectives de la matière inorganique (métaux, ions majeurs) et carbonée (EC, OC, HAP). Les particules ont été collectées pendant des durées variables, allant de 15 à 45 minutes, à un débit de 30 L/min environ (le débit étant mesuré au début et à la fin du prélèvement), en sortie des systèmes de prélèvement à haute température. Ces temps de collecte ont été ajustés afin de recueillir une quantité de matière suffisante pour les analyses, sans perte de charge trop importante lors du prélèvement, ni saturation des filtres. Afin de garantir la représentativité des mesures, trois échantillonnages de particules ont été effectués, à raison d'environ un échantillonnage par demi-journée de campagne. Chaque échantillon a été analysé séparément, permettant le calcul d'une valeur moyenne et d'un écart-type (n = 3) pour chaque paramètre mesuré.

Les échantillonnages de particules fines PM<sub>2.5</sub> réalisés, ainsi que les analyses physico-chimiques associées pour chaque site industriel sont résumés sur la Figure 209.

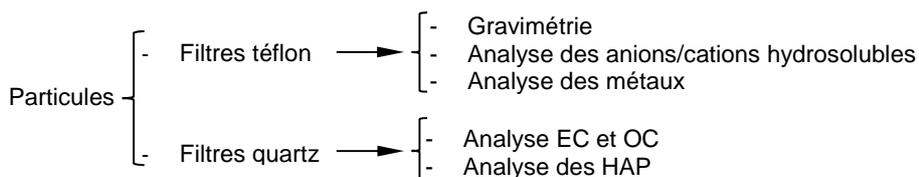


Figure 209 - Récapitulatif des échantillonnages et des analyses de particules, réalisés sur sites industriels

**A.5.5.1. Analyses des échantillons issus de la chaudière n°1**

Pour rappel, les mesures réalisées sur la chaudière n°1 ont pour objectif de déterminer les caractéristiques des particules produites par la combustion de bois en conditions industrielles, en deux points de l'installation (cf. Figure 95, page 130) :

- en sortie du foyer de combustion (au-dessus de la voûte) ;
- en sortie de l'échangeur (avant le traitement des fumées).

La campagne d'essais s'est déroulée pendant 5 jours (cf. Tableau 71, page 133). Les prélèvements de particules pour caractérisation physico-chimique ont été réalisés du deuxième au quatrième jour, comme indiqué dans le Tableau 140, ci-dessous.

**Tableau 140 - Prélèvements de particules pour analyses, réalisés sur la chaudière n°1**

N° de réplikat	Désignation de l'échantillon	Jour	Point*	Durée (min)	Allure moyenne chaudière (%)	Air neuf moyenne (%)	Température sortie foyer (°C)	Température sortie échangeurs (°C)
E1	E1-T	2	-	30	74	45	558	187
	E1-Q1	2	-	30	76	45	574	189
	E1-Q2	2	-	30	75	47	588	188
E2	E2-T	3	3	15	97	43	637	201
	E2-Q1	3	3	20	98	48	639	201
	E2-Q2	3	3	25	97	44	606	202
E3	E3-T	3	5	15	86	47	555	192
	E3-Q1	3	5	25	87	46	540	192
	E3-Q2	3	5	25	87	44	560	192
F1	F1-T	4	7	30	78	41	604	200
	F1-Q1	4	7	30	76	46	581	195
	F1-Q2	4	8	30	73	45	609	193
F2	F2-T	4	9	25	77	45	524	179
	F2-Q1	4	9	25	78	45	561	198
	F2-Q2	4	9	25	69	42	556	192
F3	F3-T	4	9	25	63	43	560	175
	F3-Q1	4	10	25	62	38	564	181
	F3-Q2	4	10	25	63	41	587	176

\* Cf. Tableau 71, page 133.

**Nomenclature** : E - échangeur ; F- foyer ; T - filtre téflon ; Q - filtre quartz.

Les mesures et prélèvements ont été réalisés en triplicat, pendant le fonctionnement normal de la chaudière. En raison d'un problème technique (colmatage de la sonde de prélèvement au foyer), les prélèvements n'ont pas pu être effectués simultanément en sortie de foyer et en sortie des échangeurs. Trois échantillonnages ont donc d'abord été effectués en sortie d'échangeurs (réplicats E1 à E3), puis trois autres en sortie de foyer (réplicats F1 à F3).

**A.5.5.1.1. Caractérisation du biocombustible****Pouvoir calorifique et analyses immédiate et élémentaire**

Deux échantillons de biomasse ont été prélevés, le troisième (« biomasse 1 ») et le quatrième (« biomasse 2 ») jours d'essais, afin caractériser la variabilité du biocombustible. Par ailleurs, une analyse du combustible utilisé lors du quatrième jour d'essais (point 8 dans le Tableau 71, page 133) a été réalisée en parallèle. Ces résultats sont discutés dans l'Annexe A.4.2.1, page 128.

Les résultats en termes d'analyses élémentaire et immédiate, ainsi que le pouvoir calorifique, réalisées sur les deux échantillons de biocombustible sont présentés dans le Tableau 141.

Les deux échantillons de combustible présentent des compositions chimiques très semblables. De plus ces compositions sont très proches de l'échantillon analysé précédemment (cf. Tableau 68, page 131). En revanche, la « biomasse 2 » contient un peu plus de soufre que la « biomasse 1 » et l'échantillon précédent (cf. Tableau 68, page 131). En ce qui concerne le taux de chlore, la « biomasse 1 » présente une valeur supérieure par rapport à la « biomasse 2 ». À ce niveau, on se doit de noter certaines différences (notamment les teneurs en azote et chlore) constatées entre les résultats affichés dans le Tableau 141 et le Tableau 68 (page 131). Ceci est dû, outre la variabilité du combustible, au fait que l'échantillon précédent et les échantillons présentés ici ont été analysés par des organismes.

**Tableau 141 - Caractérisation du biocombustible alimentant la chaudière n°1**

Caractéristiques (valeurs sur sec)	« biomasse 1 »	« biomasse 2 »
Taux d'humidité (%)	45,5	45,6
Taux de cendres à 815 °C (%)	0,3	0,2
Pouvoir calorifique supérieur PCS (kJ/kg)	19 724	19 883
Pouvoir calorifique inférieur PCI (kJ/kg)	18 489	18 652
Carbone total (%)	49,7	49,8
Hydrogène total (%)	6,0	6,0
Azote total (%)	< 0,3	< 0,3
Oxygène total (%)	44,0	44,0
Soufre total (mg/kg)	228	384
Chlore total (mg/kg)	64	< 20

### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des deux échantillons de biocombustible a été réalisée par chromatographie ionique. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons, les extractions ont été réalisées en triplicat. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 142.

De façon générale, les ions hydrosolubles analysés ne représentent qu'une faible part du combustible, entre 0,5 mg/kg pour la « biomasse 1 » et 3,6 mg/kg pour la « biomasse 2 ». Le cation majoritaire dans les deux échantillons est le calcium (Ca<sup>2+</sup>), suivi du potassium (K<sup>+</sup>). Aucun anion n'a pu être quantifié en raison de teneurs inférieures aux limites de détection.

**Tableau 142 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g de combustible sec) déterminées par chromatographie ionique dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1**

µg/g	« biomasse 1 »						« biomasse 2 »					
	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Na <sup>+</sup>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
K <sup>+</sup>	631	1063	< LD	564	535	95	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Mg <sup>2+</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca <sup>2+</sup>	5743	2545	856	3048	2482	81	617	462	419	499	104	21
Cl <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/

\* Ext = Extraction

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

### Teneurs et composition en métaux

Les extractions pour l'analyse des métaux (minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité des échantillons. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 143.

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Le Tableau 144 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques ainsi que la proportion hydrosoluble de chaque élément (évaluée comme le rapport de la concentration mesurée par Cl sur celle mesurée par ICP-AES).

Seules les teneurs en K et Ca ont pu être mesurées à la fois par les deux techniques. La chromatographie ionique étant une méthode plus sensible que l'ICP-AES pour l'analyse de ces deux éléments, les teneurs obtenues par Cl, pour la « biomasse 1 », sont supérieures à celles mesurées par ICP-AES. On en déduit que K et Ca sont 100 % hydrosolubles pour cet échantillon. Au contraire, pour l'échantillon de « biomasse 2 », seul Ca est mesuré par les deux techniques et les teneurs comparées indiquent une très faible solubilité dans l'eau.

Les deux échantillons de biomasse ont donc des teneurs en K et Ca différentes, ainsi que des proportions en Ca<sup>2+</sup> ionique hydrosoluble qui varient d'un échantillon à l'autre.

**Tableau 143 - Concentrations en métaux (µg/g sec de combustible) déterminées par ICP-AES dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1**

µg/g sur sec	« biomasse 1 »						« biomasse 2 »					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K	466	763	410	546	155	28	485	698	90	424	252	59
K <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	0	0	0	485	698	90	424	252	59
Na	< LD#	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Ca total	520	1157	1385	1021	366	36	2863	2486	3381	2910	367	13
Ca <sub>non hydrosoluble</sub>	/	/	/	0	/	/	/	/	/	2411	/	/
Mg total	98	292	35	142	109	77	533	230	160	308	162	53
Al	< LD	< LD	29	/	/	/	< LD	53	73	63	10	16
Fe	191	11	64	89	76	85	59	51	121	77	31	40
Si	< LD	< LD	< LD									
As												
Ba	< LD	7,3	< LD	/	/	/	< LD	13	12	12,5	1	8
Mn	97	128	105	110	13	12	136	137	161	145	12	8
Ni	53	28	15	32	16	50	< LD	6	< LD	/	/	/
Pb	179	< LD	< LD	/	/	/	243	7	< LD	125	118	94
Sr	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/
Zn	< LD	< LD	< LD	/	/	/	< LD	< LD	< LD	/	/	/

\* Ext = Extraction

#LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

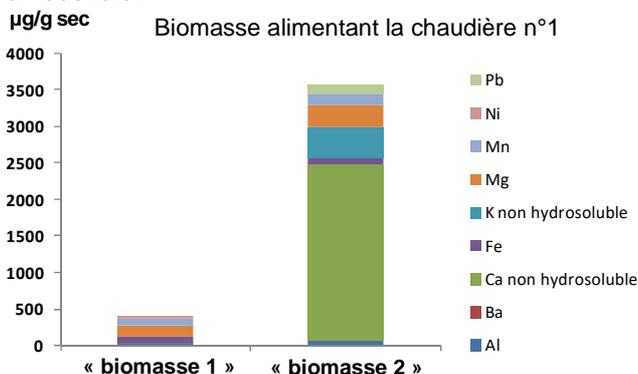
Les valeurs de Ca et K non hydrosoluble sont déduites des concentrations mesurées par chromatographie ionique (cf. Tableau 142).

**Tableau 144 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et évaluation de la proportion hydrosoluble de chaque élément dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1**

	« biomasse 1 »				« biomasse 2 »			
	CI (µg/g sec)	ICP-AES (µg/g sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble	CI (µg/g sec)	ICP-AES (µg/g sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	564	546	1,0	100	< LD	< LD	/	/
Na	< LD	< LD	/	/	< LD	< LD	/	/
Mg	< LD	142	/	0	< LD	< LD	/	/
Ca	3048	1021	0,3	100	499	2910	5,8	17

Pour étudier la composition chimique en métaux du biocombustible, seules les concentrations « non hydrosolubles » de K et Ca sont considérées. Parmi les éléments recherchés, certains n'ont pas été détectés en quantités suffisantes pour être mesurés : Na, Si, Sr, Zn. Les éléments quantifiés sont : Al, Ba, Ca non hydrosoluble, Fe, K non hydrosoluble, Mg, Mn, Ni et Pb.

La Figure 210 montre que la concentration totale en métaux est environ 10 fois supérieure pour la « biomasse 2 » (3566 mg/kg sec) par rapport à la « biomasse 1 » (373 mg/kg sec). Ces concentrations suivent les mêmes tendances que celles observées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles (concentration totale en ions environ 7 fois plus élevée pour la « biomasse 2 ») et sont donc probablement liées à la nature même du combustible.



**Figure 210 - Composition chimique moyenne en métaux (en µg/g sur sec) contenus dans le biocombustible alimentant la chaudière n°1**

Au niveau de la composition en métaux, celle-ci est différente selon l'échantillon considéré. La « biomasse 2 », la plus riche en métaux, contient une part très importante de Ca et K non hydrosolubles. Les autres métaux sont communs aux deux échantillons et comprennent, par ordre décroissant des teneurs : Mg, Mn, Fe, Al, Pb, Ni et Ba.

**A.5.5.1.2. Caractérisation des particules fines PM<sub>2.5</sub>, au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, pour la chaudière n°1**

**Concentration massique des PM<sub>2.5</sub> et répartition granulométrique (par LPI 3 étages)**

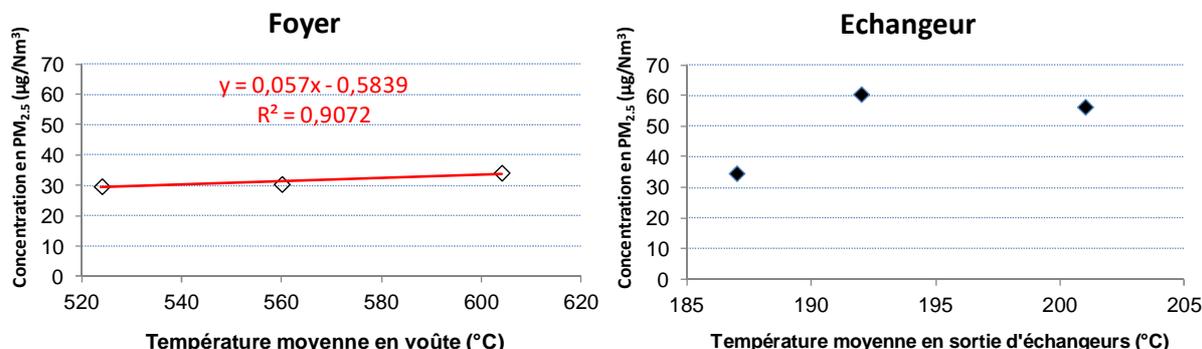
Les concentrations massiques ainsi que les distributions granulométriques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique sont présentées dans leur intégralité dans le Tableau 145.

**Tableau 145 - Masses de particules, collectées sur chaque étage de l'impacteur en cascade (en mg, en % massique et en mg/Nm<sup>3</sup>), au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°1**

<b>Réplicat n°1</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> * (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,001	0,1	0,03	0,000	0,0	0,00
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,041	2,3	0,80	0,059	3,4	1,16
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	1,245	71,3	24,39	1,058	59,8	20,73
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,459	26,3	8,99	0,651	36,8	12,75
<i>Total</i>		<i>1,745</i>	<i>100</i>	<i>34,20</i>	<i>1,768</i>	<i>100</i>	<i>34,64</i>
<b>Réplicat n°2</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,004	0,5	0,16	0,002	0,1	0,07
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,032	4,3	1,27	0,031	2,1	1,21
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,501	66,2	19,68	1,139	79,5	44,78
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,219	29,0	8,62	0,262	18,3	10,31
<i>Total</i>		<i>0,756</i>	<i>100</i>	<i>29,73</i>	<i>1,434</i>	<i>100</i>	<i>56,36</i>
<b>Réplicat n°3</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,009	1,2	0,37	0,002	0,1	0,07
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,027	3,6	1,09	0,034	2,3	1,37
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,448	59,9	18,26	0,977	65,8	39,80
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,264	35,3	10,75	0,473	31,8	19,26
<i>Total</i>		<i>0,748</i>	<i>100</i>	<i>30,47</i>	<i>1,485</i>	<i>100</i>	<i>60,50</i>
<b>Moyenne</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	d <sub>ae</sub> (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,005	0,6	0,18	0,001	0,1	0,04
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,033	3,3	1,05	0,041	2,5	1,25
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,731	66,0	20,78	1,058	69,5	35,10
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,314	30,0	9,45	0,462	27,9	14,11
<i>Total</i>		<i>1,083</i>	<i>100</i>	<i>31,47</i>	<i>1,562</i>	<i>100</i>	<i>50,50</i>

\*d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

La Figure 211 présente les concentrations massiques totales en PM<sub>2.5</sub> collectées en triplicat au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, en fonction des prises de température des fumées les plus proches disponibles (« en entrée de foyer » et « en sortie d'échangeur », voir aussi la Figure 94, page 129).



**Figure 211 - Concentrations massiques en PM<sub>2.5</sub> au-dessus du foyer (blanc) et en sortie d'échangeur thermique (noir) des trois réplicats, pour la chaudière n°1, en fonction de la température en voûte et en sortie d'échangeur**

Les concentrations en PM<sub>2.5</sub> mesurées sont, sur la moyenne des 3 réplicats, de :

- $31,5 \pm 2,4 \text{ mg/Nm}^3$  au-dessus du foyer de combustion où la température avoisine  $563 \pm 40 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- $50,5 \pm 13,9 \text{ mg/Nm}^3$  en sortie d'échangeur où la température est de  $193 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$ .

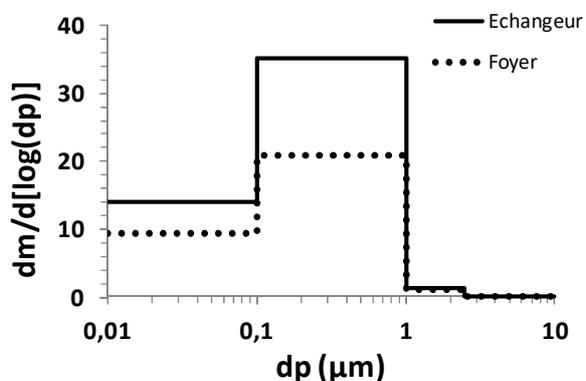
Ces résultats se trouvent dans un bon accord avec les valeurs obtenus avec le TEOM et le PPS (cf. Tableau 67, page 126).

Cependant, comme les prélèvements de particules n'ont pas été effectués simultanément au foyer et en sortie d'échangeurs, on ne peut pas superposer ces mesures deux à deux. Cependant, on observe que les concentrations en  $\text{PM}_{2.5}$  en sortie d'échangeur peuvent être jusqu'à 2 fois supérieures à celles au-dessus du foyer.

Les concentrations en  $\text{PM}_{2.5}$  au-dessus du foyer montrent une faible variabilité (coefficient de variation de 7,6 %), en cohérence avec la faible variabilité de la température (coefficient de variation de 7,1 %). On observe en effet une tendance à une corrélation linéaire positive entre la concentration en  $\text{PM}_{2.5}$  et la température, qui indique un faible taux d'augmentation d'environ  $+ 5,7 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$  pour une élévation de température de  $+ 100^\circ\text{C}$ . Toutefois, cette corrélation n'est calculée ici que pour 3 points de données.

Les concentrations en  $\text{PM}_{2.5}$  en sortie d'échangeurs sont au contraire assez variables (coefficient de variation de 27,5 %), mais cette variabilité ne s'explique pas par celle de la température qui demeure faible (coefficient de variation de 3,6 %). On peut supposer que d'autres paramètres, telle que l'humidité des fumées, pourraient influencer cette variabilité des concentrations.

Les distributions granulométriques moyennes obtenues pour les particules collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur sont présentées sur la Figure 212.



**Figure 212 - Distributions granulométriques massiques moyennes des  $\text{PM}_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1**

Que ce soit au-dessus du foyer ou en sortie d'échangeurs, les particules collectées sont à plus de 95 % en masse submicroniques (inférieures en taille à  $1 \text{ } \mu\text{m}$ ). Les particules les plus représentées sont les  $\text{PM}_{0.1-1}$  (de taille comprise entre  $0,1$  et  $1 \text{ } \mu\text{m}$ ) qui représentent de  $66 \% \pm 6 \%$  à  $70 \% \pm 10 \%$  de la masse des  $\text{PM}_{2.5}$ , respectivement au-dessus du foyer et en sortie d'échangeurs. Les particules ultrafines  $\text{PM}_{0.1}$  constituent quant à elles  $30 \% \pm 5 \%$  et  $28 \% \pm 10 \%$ , respectivement au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur.

En moyenne, la proportion de  $\text{PM}_{0.1-1}$  augmente légèrement entre le foyer et la sortie de l'échangeur, tandis que celle des  $\text{PM}_{0.1}$  diminue, ce qui pourrait traduire un léger grossissement des particules formées au sein de l'installation. Toutefois, ces écarts sont peu significatifs vis-à-vis des écart-types associés.

Il apparait donc clairement que :

- les particules collectées relèvent majoritairement du mode d'accumulation (particules submicroniques avec une prédominance des  $\text{PM}_{0.1-1}$ ) ;
- les processus d'accumulation se poursuivent entre le foyer et la sortie d'échangeur, puisque la masse des particules augmente en moyenne de 60 %.

### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des prélèvements de  $\text{PM}_{2.5}$  au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 146.

La Figure 213 présente les concentrations en ions hydrosolubles totaux mesurées dans les  $\text{PM}_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeurs, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules :  $\text{PM}_{0.1}$  (particules  $< 100 \text{ nm}$ ) et  $\text{PM}_{0.1-1}$  (particules majoritairement comprises entre  $100 \text{ nm}$  et  $1 \text{ } \mu\text{m}$ ).

Les concentrations en ions hydrosolubles totaux dans les PM<sub>2.5</sub> sont comprises en moyenne entre 20 et 35 mg/Nm<sup>3</sup> respectivement au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur. Les concentrations mesurées sont en moyenne 1,75 fois supérieures en sortie d'échangeur qu'au niveau du foyer de combustion. Par ailleurs, les espèces ioniques hydrosolubles sont retrouvées essentiellement dans la fraction PM<sub>0.1-1</sub> qui constitue environ 70 % de la masse en ions des PM<sub>2.5</sub>.

**Tableau 146 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/Nm<sup>3</sup>), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, pour chaque étage de collecte, sur la chaudière n°1**

Réplicat n°1 d <sub>ae</sub> * (µm)	FOYER							ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
> 2,5	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	13,89	< LD	< LD
1 - 2,5	< LD	< LD	16,09	< LD	< LD	< LD	< LD	19,14	< LD	< LD	16,36	< LD	< LD	< LD	< LD	15,93
0,1 - 1	9,25	< LD	498,09	< LD	2,88	9,33	5,54	614,36	16,54	< LD	772,13	< LD	< LD	70,36	< LD	699,85
< 0,1	3,21	< LD	125,93	< LD	13,87	11,49	10,51	123,36	5,48	< LD	180,61	< LD	14,75	30,29	< LD	138,88

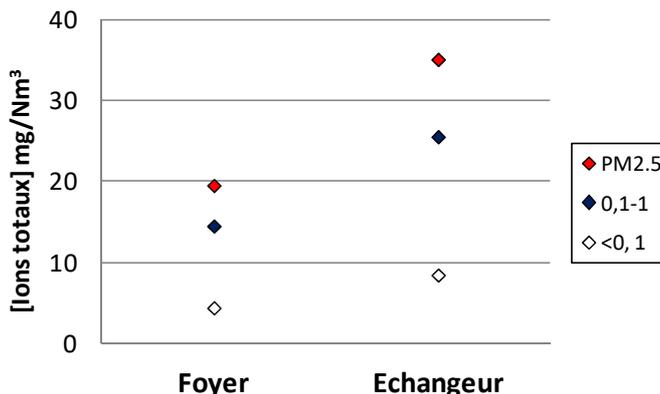
Réplicat n°2 d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER							ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
> 2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
1 - 2,5	< LD	< LD	11,73	< LD	< LD	< LD	< LD	14,28	< LD	< LD	21,00	< LD	25,99	< LD	< LD	16,68
0,1 - 1	4,93	< LD	274,83	< LD	< LD	< LD	5,92	296,53	7,36	< LD	383,27	< LD	8,35	19,06	< LD	263,64
< 0,1	1,83	< LD	59,96	< LD	2,70	< LD	< LD	61,44	4,52	< LD	216,92	< LD	13,68	14,97	< LD	132,15

Réplicat n°3 d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER							ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
> 2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	3,84	< LD	1,46	< LD	< LD	< LD
1 - 2,5	< LD	< LD	9,37	< LD	< LD	< LD	< LD	12,91	< LD	< LD	22,84	< LD	< LD	< LD	11,54	24,02
0,1 - 1	3,70	< LD	210,40	< LD	< LD	< LD	< LD	230,86	17,94	< LD	767,94	< LD	< LD	45,74	< LD	652,99
< 0,1	2,85	< LD	100,19	< LD	28,40	< LD	< LD	111,11	6,25	< LD	245,47	< LD	6,83	28,75	17,58	181,73

\*d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)



**Figure 213 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique pour la chaudière n°1**

Au niveau de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les échantillons, ces derniers sont constitués essentiellement de potassium (K<sup>+</sup>), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et chlorures (Cl<sup>-</sup>), qui représentent à eux seuls 60 % à 67 % en masse des ions mesurés dans les PM<sub>2.5</sub>, respectivement au-dessus du foyer et en sortie d'échangeurs. Potassium et sulfate sont parfaitement corrélés pour tous les échantillons (cf. Figure 214). Le rapport molaire K<sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 2 suggère la formation possible de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ainsi que d'autres espèces potassiques. La Figure 215 présente les concentrations estimées en espèces ioniques potassiques, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et KCl, contenues dans les PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur.

Au-dessus du foyer, le sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est l'espèce potassique majoritaire dans les PM<sub>2.5</sub>, les PM<sub>0.1-1</sub> et les PM<sub>0.1</sub>. Lorsque la température diminue, en sortie des échangeurs, le sulfate de potassium reste majoritaire, mais du chlorure de potassium KCl se forme aussi. La proportion de KCl atteint jusqu'à 13 % en masse des particules ultrafines.

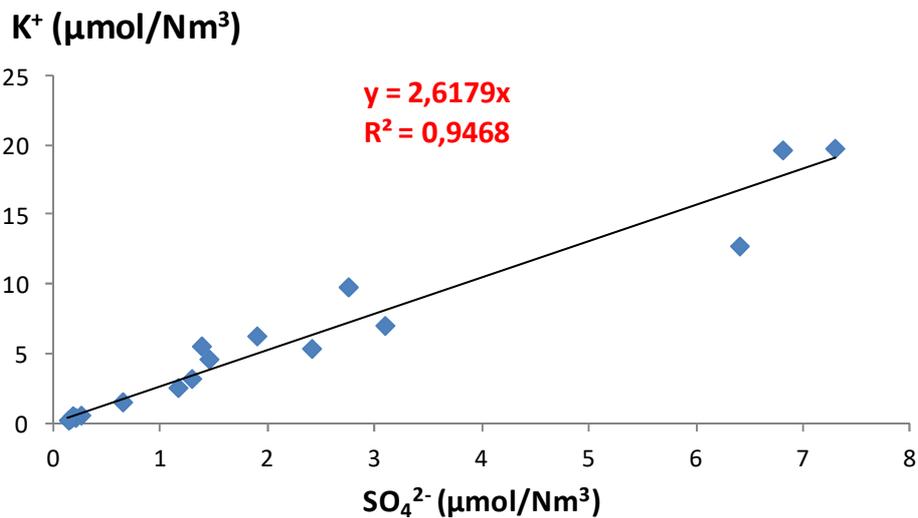


Figure 214 - Corrélation linéaire entre le cation potassium et l'anion sulfate (en µmol/Nm³) pour les échantillons de PM<sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1

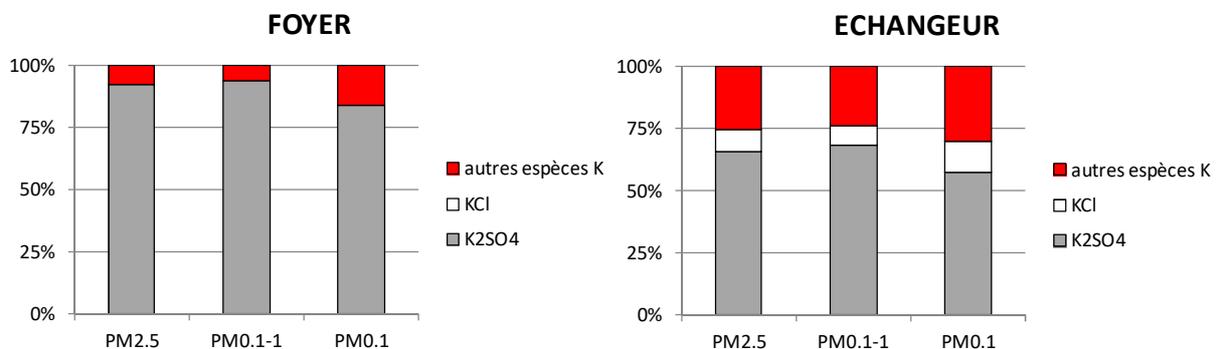


Figure 215 - : Concentrations moyennes en espèces ioniques potassiques, contenues dans les particules fines et ultrafines des échantillons collectés au niveau du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1

Ces observations suggèrent que la formation des particules potassiques pourrait être initiée à haute température par la nucléation de sulfate de potassium (comme l'atteste la présence de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les particules ultrafines PM<sub>0.1</sub> du foyer), qui coaguleraient ensuite pour former des particules de sulfate de potassium de plus grande taille (comme le montre la présence de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les PM<sub>0.1-1</sub> du foyer). Puis, avec la diminution de température au niveau de l'échangeur, les espèces ioniques tels que le sulfate de potassium et le chlorure de potassium KCl pourraient se condenser sur les particules de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pré-existantes (comme le suggère, d'une part, l'augmentation de la concentration en ions en sortie d'échangeurs et, d'autre part, la présence simultanée de KCl et de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en sortie d'échangeurs). Des observations et considérations théoriques similaires ont été effectuées par Wiinikka *et al.* [44].

**Teneurs et composition en métaux**

La composition moyenne élémentaire des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeurs a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 147.

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI).

Tableau 147 - : Concentrations en métaux, déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour chaque étage de collecte sur la chaudière n°1

Réplicat 1		FOYER				ÉCHANGEUR			
d <sub>ae</sub> (µm)		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>
	<b>K</b>								
	<b>Al</b>	12,5	2,81	13,35	28,65	< LD	< LD	< LD	< LD
	<b>Ca</b>								
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>Fe</b>	< LD	< LD	26,56	26,56	15,26	2,63	40,33	58,22
	<b>Mg</b>	4,68	2,94	2,39	10,01	2,06	3,73	17,97	23,76
	<b>Na</b>								

	Ba	< LD	1,36	0,7	2,06	< LD	1,13	1,12	2,25
	Cr	8,71	555,5	193,4	757,6	0,52	1,61	3,67	57,98
	Cu	0,01	0,39	0,2	0,6	0,17	3,27	2,51	5,95
	Mn	0,34	5,61	6,44	12,38	0,66	6,4	4,91	11,97
	Mo	0,02	0,96	0,85	1,83	0,12	0,1	0,67	0,89
	Ni	0,03	0,86	3,04	3,95	0,52	0,24	2,47	3,23
	Pb	0,22	6,45	2,44	9,11	0,35	6,64	3,6	10,59
	Rb	0,39	12,56	3,85	16,8	0,79	15,02	7,22	23,03
	Zn	< LD	6,39	3,27	9,66	0,44	28,87	15,92	45,23
ng/Nm <sup>3</sup>	As	< LD	181	60	241	2	162	88	252
	Cd	9	369	177	555	12	112	103	227
	Co	< LD	17	47	64	3	5	44	53
	Sb	< LD	80	48	128	35	83	59	177
	Sr	18	148	132	299	11	66	97	175
	Ti	< LD	208	593	801	< LD	53	220	273
	V	5	67	81	153	8	12	84	104

*Réplikat 2*

d <sub>ae</sub> (µm)		FOYER				ÉCHANGEUR			
		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>
	<b>K</b>								
	Al	< LD	< LD	19,47	19,47	< LD	< LD	10,01	10,01
	Ca								
	Fe	14,35	< LD	12,2	26,55	16,56	< LD	24,83	41,39
	Mg	< LD	3,93	5,68	9,61	< LD	< LD	8,85	8,85
	Na								
µg/Nm <sup>3</sup>	Ba	< LD	0,61	0,23	0,84	< LD	4,27	0,75	5,02
	Cr	10,64	439,42	113,59	563,65	< LD	2,61	< LD	2,61
	Cu	< LD	0,25	< LD	0,25	0,05	7,99	0,44	8,48
	Mn	0,26	2,56	1,32	4,14	0,33	19,99	6,05	26,37
	Mo	< LD	0,63	0,26	0,89	0,02	0,51	0,19	0,72
	Ni	0,04	0,52	0,6	1,16	< LD	0,25	0,69	0,94
	Pb	0,14	3,15	0,95	4,25	0,39	24,32	4,56	29,27
	Rb	0,35	9,04	2,53	11,92	0,52	29,14	5,39	35,05
	Zn	1,59	6,75	0,74	9,09	< LD	96,16	16,69	112,85
	ng/Nm <sup>3</sup>	As	1	96	26	124	< LD	618	134
Cd		8	76	30	115	23	778	164	964
Co		< LD	6	6	12	< LD	17	8	25
Sb		< LD	40	11	51	< LD	310	44	355
Sr		< LD	61	44	104	< LD	383	113	496
Ti		< LD	51	254	305	< LD	760	182	942
V		7	45	30	81	4	35	20	59

*Réplikat 3*

d <sub>ae</sub> (µm)		FOYER				ÉCHANGEUR			
		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>
	<b>K</b>								
	Al	4,55	2,43	< LD	6,98	< LD	3,07	< LD	3,07
	Ca								
	Fe	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	9,86	9,86
	Mg	3,3	4,92	0,17	8,39	9,18	5,36	1,63	16,17
	Na								
µg/Nm <sup>3</sup>	Ba	< LD	0,38	0,23	0,61	< LD	2,7	0,94	3,64
	Cr	9,06	302,49	114,87	426,42	< LD	2,64	< LD	2,64
	Cu	< LD	0,12	< LD	0,12	0,09	5,92	0,8	6,81
	Mn	0,01	2,41	1,03	3,45	0,29	13,79	4,42	18,5
	Mo	< LD	0,38	0,27	0,65	< LD	0,2	0,13	0,33
	Ni	< LD	0,17	0,65	0,82	0,01	0,26	0,61	0,88
	Pb	0,1	1,99	0,9	2,99	0,43	14,59	5,01	20,03
	Rb	0,29	6,97	2,96	10,22	0,65	21,99	6,97	29,61
	Zn	< LD	3,87	1,86	5,73	0	57,99	16,11	74,1
	ng/Nm <sup>3</sup>	As	< LD	76	28	104	6	485	145
Cd		3	50	31	84	13	365	117	495
Co		< LD	4	5	9	< LD	10	5	15
Sb		< LD	25	19	44	< LD	254	163	417
Sr		< LD	32	24	57	< LD	249	121	370
Ti		< LD	11	< LD	11	< LD	110	646	756
V		2	38	28	68	11	32	19	63

Moyenne		FOYER				ÉCHANGEUR				
d <sub>ae</sub> (µm)		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	
µg/Nm <sup>3</sup>	<b>K</b>									
	<b>Al</b>	5,68	1,75	10,94	18,37	< LD	1,02	3,36	4,38	
	<b>Ca</b>									
	<b>Fe</b>	4,79	< LD	12,92	17,71	10,61	0,88	25	36,49	
	<b>Mg</b>	2,66	3,93	2,75	9,34	3,75	3,03	9,49	16,27	
	<b>Na</b>									
	<b>Ba</b>	< LD	0,78	0,39	1,17	< LD	2,7	0,94	3,64	
	<b>Cr</b>	9,47	432,48	140,62	582,57	0,17	2,29	1,22	3,68	
	<b>Cu</b>	0	0,25	0,07	0,32	0,1	5,73	1,25	7,08	
	<b>Mn</b>	0,2	3,52	2,93	6,65	0,42	13,39	5,13	18,94	
	<b>Mo</b>	0,01	0,66	0,46	1,13	0,05	0,27	0,33	0,65	
	<b>Ni</b>	0,02	0,53	1,43	1,98	0,17	0,25	1,26	1,68	
	<b>Pb</b>	0,16	3,86	1,43	5,45	0,39	15,18	4,39	19,96	
	<b>Rb</b>	0,34	9,52	3,11	12,97	0,66	22,05	6,53	29,24	
	<b>Zn</b>	0,53	5,67	1,96	8,16					
	ng/Nm <sup>3</sup>	<b>As</b>	< LD	118	38	156	3	422	122	547
		<b>Cd</b>	7	165	79	251	16	418	128	562
<b>Co</b>		< LD	9	19	28	1	11	19	31	
<b>Sb</b>		< LD	48	26	74	12	216	89	317	
<b>Sr</b>		6	80	67	153	4	233	110	347	
<b>Ti</b>		< LD	90	282	372	< LD	308	349	657	
<b>V</b>		5	50	46	101	8	26	41	75	

\* d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Pour K, Na et Ca, on observe que les teneurs mesurées par ICP-AES sont inférieures à celles mesurées par Cl, indiquant que ces éléments sont totalement sous forme cationique hydrosoluble dans les particules prélevées, aussi bien au foyer qu'en sortie d'échangeur. Ces éléments font donc partie de la fraction ionique des particules.

Pour Mg, qui n'avait pas été détecté par Cl, on peut conclure que cet élément est non hydrosoluble. Il peut donc être comptabilisé dans la fraction métallique des particules.

Comme précisé ci-avant, K, Na et Ca ont déjà été étudiés, lors de l'analyse de la composition en ions inorganiques hydrosolubles dans les PM<sub>2.5</sub>, et ont été trouvés hydrosolubles à 100 %. Ces éléments sont donc sortis du jeu de données des métaux, car ils sont déjà comptabilisés dans les données relatives aux ions.

La Figure 216 présente les concentrations totales en métaux (non ioniques hydrosolubles) mesurées dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeurs, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules PM<sub>0.1</sub> (particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules majoritairement comprises entre 100 nm et 1 µm), pour chaque essai.

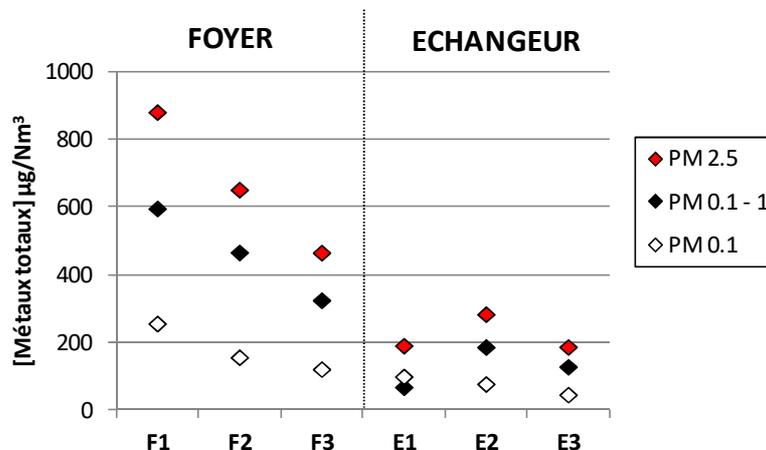


Figure 216 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules fines et ultrafines, collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1

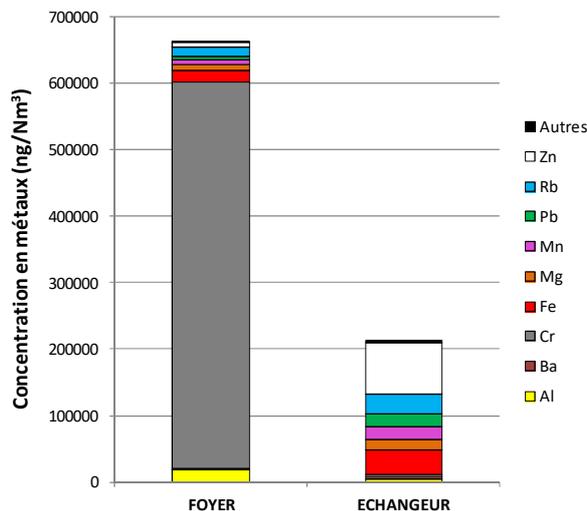
La concentration en métaux totaux est 3 fois plus élevée au foyer, en moyenne 667 ± 208 µg/Nm<sup>3</sup>, comparativement à la sortie des échangeurs, en moyenne 222 ± 55 µg/Nm<sup>3</sup>. Les éléments métalliques sont retrouvés essentiellement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> avec plus de

90 % de leur masse répartie entre ces deux fractions (cf. Figure 216). Par ailleurs, les concentrations en métaux sont supérieures dans la fraction fine  $PM_{0.1-1}$  par rapport à la fraction ultrafine  $PM_{0.1}$ .

En considérant les métaux dont les teneurs sont supérieures à  $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , on constate que les particules  $PM_{2.5}$  sont constituées en moyenne, par ordre décroissant, des éléments :

- au-dessus du foyer :  $\text{Cr} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Rb} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Ba}$  ;
- en sortie d'échangeur :  $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Rb} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Cr} > \text{Ba}$ .

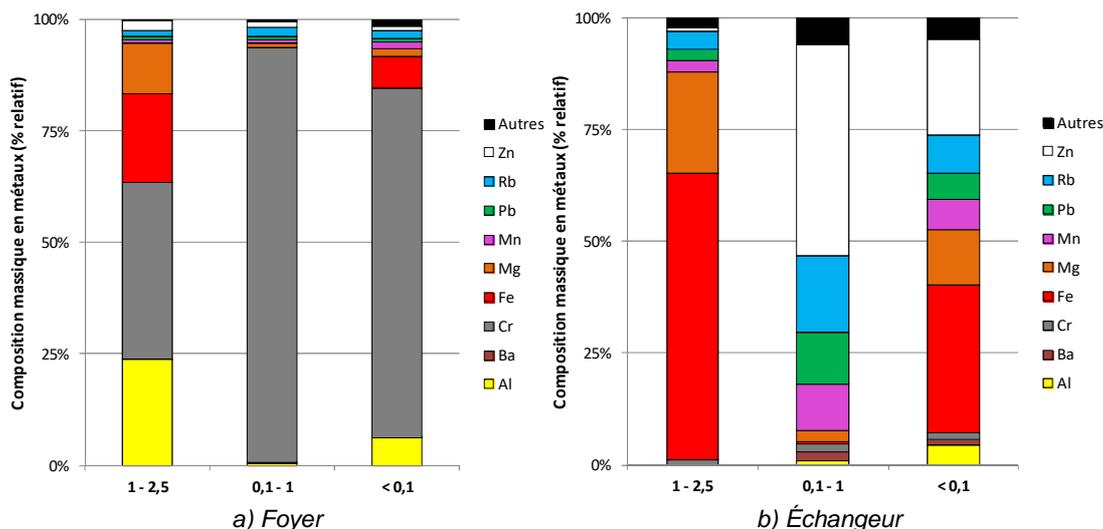
La Figure 217 présente la composition chimique moyenne en métaux des  $PM_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, ainsi que la distribution de chaque élément entre ces deux points. Il apparaît clairement une contribution très importante du chrome (Cr) et dans une moindre mesure de l'aluminium (Al) au-dessus du foyer et du zinc (Zn) en sortie d'échangeur.



**Figure 217 - Composition chimique moyenne en métaux ( $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ) pour les  $PM_{2.5}$  collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1**

La Figure 218 présente la composition chimique moyenne en métaux (% relatif) en fonction de la taille des particules, au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur.

Concernant le foyer (cf. Figure 218a), on constate que le chrome (Cr) est majoritairement présent dans les fractions les plus fines ( $< 1 \mu\text{m}$ ), ce qui laisse à penser que le Cr est présent sous forme d'espèces ayant subi une conversion de la phase gazeuse vers la phase condensée. On observe également la présence plus importante de fer (Fe) et de magnésium (Mg) dans la fraction la plus grossière (1 - 2,5  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 218 - Composition chimique moyenne en métaux (% relatif) pour les  $PM_{1-2.5}$ ,  $PM_{0.1-1}$  et  $PM_{0.1}$  collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1**

Concernant la sortie des échangeurs (cf. Figure 218b), on peut observer la quasi-absence de chrome (Cr). Le zinc (Zn), dont la concentration est 10 fois plus importante en sortie d'échangeurs, est présent dans les fractions les plus fines ( $< 1 \mu\text{m}$ ), en cohérence avec le caractère volatil de cet élément. D'autres éléments présents notablement dans les fractions les plus fines (Fe, Pb, Mn, Rb) sont en moyenne 2 à 3,5 fois plus

concentrés en sortie d'échangeurs qu'au foyer. Enfin, comme pour le foyer, on constate à nouveau la présence plus importante de fer (Fe) et de magnésium (Mg) dans la fraction la plus grossière (1 - 2,5 µm).

La présence de chrome dans les particules de foyer pourrait être liée aux matériaux utilisés dans la chambre de combustion (briques réfractaires, grille). L'enrichissement en zinc (mais aussi en plomb) des particules en sortie d'échangeurs indique la condensation d'espèces métalliques volatiles, due à l'abaissement de température. Enfin, la présence de fer et de magnésium dans les particules les plus grossières pourrait provenir de cendres volantes, issues de la combustion de la biomasse.

**Teneurs et composition en EC/OC**

Le Tableau 148 présente les concentrations en carbone élémentaire, organique et total des particules prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur. En moyenne, la concentration en carbone total dans les PM<sub>2.5</sub> est faible, environ 2 mg/Nm<sup>3</sup> (6 % en masse des PM<sub>2.5</sub>) au-dessus du foyer et 3 mg/Nm<sup>3</sup> (6 % en masse des PM<sub>2.5</sub>) en sortie d'échangeurs. Cette fraction carbonée des PM<sub>2.5</sub> est constituée presque en totalité de carbone organique.

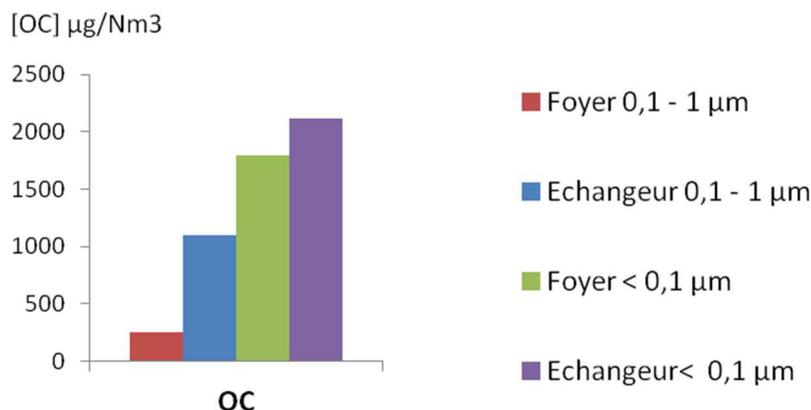
Les teneurs en carbone élémentaire étant quasiment nulles, on peut supposer l'absence de suies.

**Tableau 148 - Teneurs moyennes en EC, OC et TC des PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1**

		Foyer		Échangeur	
		mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%
PM <sub>2.5</sub>	[EC]*	0	0	0,06 ± 0,13	2
	[OC]*	2,04 ± 0,57	100	3,21 ± 0,99	98
	[TC]*	2,04 ± 0,92	100	3,27 ± 1,19	100
PM <sub>0.1-1</sub>	[EC]	0	0	0,01 ± 0,01	1
	[OC]	0,25 ± 0,05	100	1,09 ± 0,06	99
	[TC]	0,25 ± 0,12	100	1,10 ± 0,57	100
PM <sub>0.1</sub>	[EC]	0	0	0,05 ± 0,13	2
	[OC]	1,79 ± 0,50	100	2,12 ± 0,99	98
	[TC]	1,79 ± 0,91	100	2,17 ± 1,05	100

\* Les teneurs en EC, OC et TC dans les PM<sub>2.5</sub> ne prennent pas en compte le carbone éventuellement contenu dans la fraction la plus grossière PM<sub>1-2.5</sub>, qui n'a pas été analysée pour ces paramètres. Elles sont obtenues en sommant les teneurs respectivement en EC, OC et TC des deux fractions granulométriques les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Elles sont donc potentiellement sous-estimées.

De plus, les concentrations en carbone organique les plus élevées sont observées pour les particules ultrafines, PM<sub>0.1</sub>, (cf. Figure 219) et qu'elles augmentent lorsque la température diminue en sortie d'échangeur. On peut supposer que ce carbone organique correspond à la condensation de composés organiques volatils à la surface de particules ultrafines pré-existantes. Les particules ultrafines offrent, en effet, la plus grande surface spécifique et sont donc propices aux phénomènes de condensation à leur surface.



**Figure 219 - Concentrations en carbone organique (OC) dans les PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub>, au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1**

### Teneurs et composition en HAP

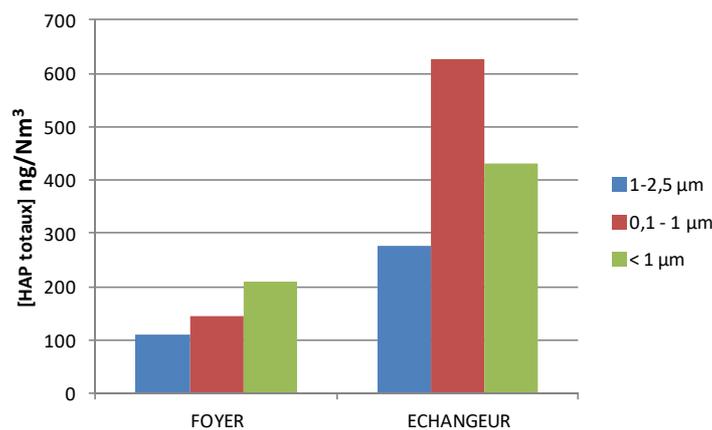
Pour le dosage des HAP, chaque filtre a fait l'objet de deux extractions successives, les extraits ont été analysés séparément et les masses détectées ont été additionnées. Les teneurs en HAP ont été mesurées pour les trois fractions granulométriques : < 0,1 µm (PM<sub>0.1</sub>), entre 0,1 et 1 µm (PM<sub>0.1-1</sub>) et entre 1 et 2,5 µm (PM<sub>1-2.5</sub>). Le blanc terrain a été soustrait. Les concentrations massiques ainsi obtenues pour les trois réplicats, dans les trois fractions granulométriques, sont présentées dans le Tableau 149.

**Tableau 149 - Concentrations en HAP au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1, déterminées par HPLC/Fluorimétrie**

Prélèvements <b>FOYER</b>		masse totale récupérée sur les 3 étages (en µg/ Nm <sup>3</sup> )				18,272				18,071					
		Réplicat 1				Réplicat 2				Réplicat 3					
		concentration en ng/Nm <sup>3</sup>				concentration en ng/Nm <sup>3</sup>				concentration en ng/Nm <sup>3</sup>					
		en µg/ g				en µg/ g				en µg/ g					
		1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>		
naphthalène	29,22	34,70	42,16	106,08	3,15	24,57	18,46	34,15	77,18	4,22	23,14	28,86	25,12	77,12	4,27
acénaphthène	1,71	3,85	3,45	9,01	0,27	2,94	3,99	3,27	10,19	0,96	4,52	5,59	3,71	13,82	0,76
fluorène	24,44	4,83	3,80	33,07	0,98	7,68	11,97	5,21	24,86	1,36	11,72	15,62	7,89	35,24	1,95
phénanthrène	11,21	18,73	17,03	46,97	1,39	14,46	23,10	18,94	56,49	3,09	20,84	37,39	28,70	86,92	4,81
anthracène	0,52	0,65	1,09	2,26	0,07	1,23	1,08	1,56	3,87	0,21	2,70	3,21	3,50	9,41	0,52
fluoranthène	10,40	23,34	32,73	66,47	1,97	2,89	6,28	10,33	19,50	1,07	2,57	8,40	16,71	27,68	1,53
pyrène	10,84	19,91	30,69	61,43	1,82	2,32	5,73	6,84	14,88	0,81	2,85	5,78	15,08	23,71	1,31
benzo[a]anthracène	2,69	4,81	24,09	31,59	0,94	0,42	1,62	3,11	5,15	0,28	0,82	2,11	11,60	14,52	0,80
chrysène	4,96	16,20	51,23	72,39	2,15	1,28	4,95	22,11	28,34	1,55	0,88	3,42	15,70	19,99	1,11
benzo[b]fluoranthène	8,26	24,18	34,08	66,52	1,97	4,06	13,14	47,48	64,67	3,54	1,86	8,20	29,82	39,87	2,21
benzo[k]fluoranthène	2,84	5,46	10,71	19,02	0,56	1,22	3,95	11,27	16,44	0,90	0,35	2,18	8,68	11,22	0,62
benzo[a]pyrène	1,43	0,93	3,04	5,40	0,16	0,40	0,19	0,79	1,38	0,08	0,34	0,45	1,98	2,76	0,15
dibenz[ah]anthracène	0,26	0,17	0,36	0,78	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
benzo[ghi]pérylène	28,83	17,28	12,03	58,14	1,72	14,67	10,31	4,12	29,10	1,59	16,40	12,32	10,69	39,42	2,18
indéno[1,2,3-c,d]pyrène	8,94	9,55	8,31	26,80	0,79	7,63	6,45	2,45	16,52	0,90	5,72	4,74	4,15	14,61	0,81
Prélèvements <b>ECHANGEUR</b>		masse totale récupérée sur les 3 étages (en µg/ Nm <sup>3</sup> )				56,367				60,428					
		Réplicat 1				Réplicat 2				Réplicat 3					
		concentration en ng/Nm <sup>3</sup>				concentration en ng/Nm <sup>3</sup>				concentration en ng/Nm <sup>3</sup>					
		en µg/ g				en µg/ g				en µg/ g					
		1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2,5</sub>		
naphthalène	66,18	108,44	58,71	233,33	6,74	55,65	24,39	65,34	145,38	2,58	43,59	122,81	71,66	238,06	3,94
acénaphthène	1,86	2,80	3,40	8,07	0,23	-0,76	0,26	1,59	1,09	0,02	0,70	2,24	2,08	5,02	0,08
fluorène	6,37	5,49	3,79	15,66	0,45	0,46	7,39	0,58	8,40	0,15	4,74	6,71	2,56	14,01	0,23
phénanthrène	30,16	59,03	29,83	119,02	3,44	7,66	31,11	5,08	43,86	0,78	20,67	31,41	16,98	69,06	1,14
anthracène	2,56	4,13	2,53	9,22	0,27	0,24	0,90	0,08	1,21	0,02	2,01	2,61	2,54	7,16	0,12
fluoranthène	41,57	99,79	52,69	194,05	5,60	8,91	29,76	21,20	59,87	1,06	11,93	25,78	18,10	55,80	0,92
pyrène	57,81	122,95	95,68	276,43	7,98	9,65	41,90	30,74	82,28	1,46	12,40	28,33	24,49	65,22	1,08
benzo[a]anthracène	5,26	17,47	30,47	53,20	1,54	2,33	5,59	26,94	34,87	0,62	2,73	9,98	33,24	45,94	0,76
chrysène	5,80	17,54	32,42	55,77	1,61	2,52	6,04	30,35	38,90	0,69	1,95	11,76	34,45	48,16	0,80
benzo[b]fluoranthène	15,47	63,39	46,87	125,74	3,63	3,59	17,24	16,33	37,15	0,66	3,96	25,23	19,90	49,09	0,81
benzo[k]fluoranthène	4,41	18,38	15,02	37,81	1,09	1,18	4,52	4,81	10,51	0,19	1,20	6,80	6,23	14,22	0,24
benzo[a]pyrène	14,94	79,07	49,72	143,74	4,15	1,70	11,50	11,67	24,86	0,44	3,79	19,54	16,37	39,70	0,66
dibenz[ah]anthracène	1,15	3,65	1,81	6,61	0,19	0,00	0,00	0,28	0,28	0,01	0,00	0,76	0,32	1,08	0,02
benzo[ghi]pérylène	230,60	412,29	185,59	828,48	23,92	24,18	68,48	44,84	137,50	2,44	27,08	81,30	49,59	157,98	2,61
indéno[1,2,3-c,d]pyrène	70,12	174,50	78,76	323,38	9,33	9,49	26,97	18,09	54,56	0,97	11,90	43,06	29,09	84,05	1,39

Les résultats présentent des disparités plus ou moins fortes selon les réplicats, mais la tendance et les composés majoritaires sont globalement reproductibles d'un échantillon à l'autre.

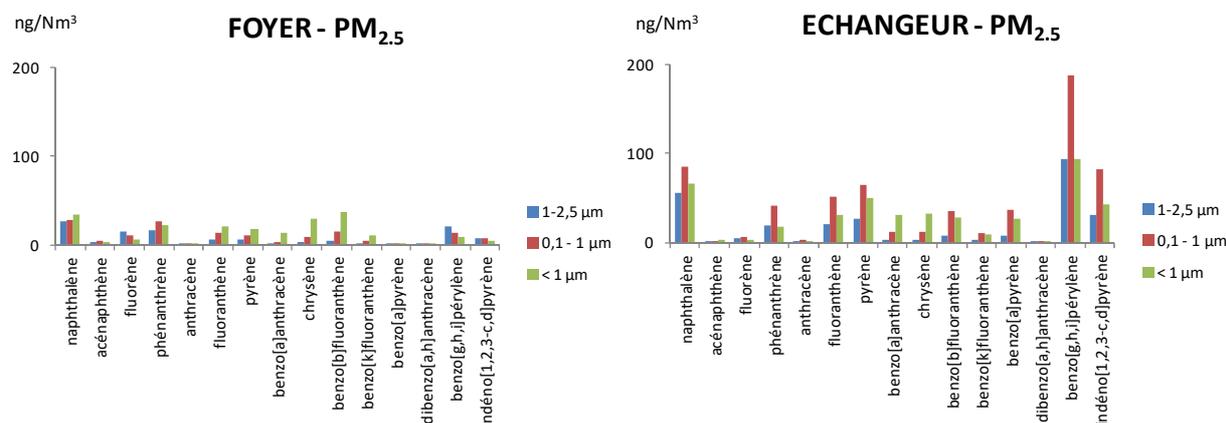
Sur la Figure 220, on observe des concentrations totales en HAP principalement concentrées dans la fraction submicronique (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>) et, en moyenne, 3 fois plus élevées en sortie d'échangeurs (1,34 µg/Nm<sup>3</sup>) qu'au-dessus du foyer (0,46 µg/Nm<sup>3</sup>).



**Figure 220 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°1**

La Figure 221 montre la spéciation des HAP des échantillons collectés. Ainsi, au-dessus du foyer, les HAP les plus représentés, bien qu'en concentrations très faibles, sont le naphthalène (2 cycles aromatiques), le chrysène (4 cycles aromatiques) et le benzo[b]fluoranthène (5 cycles dont 4 aromatiques).

En sortie d'échangeur, ce sont surtout les HAP les plus lourds, à 6 cycles (dont 5 aromatiques), qui sont les mieux représentés : benzo[ghi]pérylène et indéno[1,2,3-c,d]pyrène.



**Figure 221 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques PM<sub>1-2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°1**

Ces observations sont cohérentes avec l'influence de la température sur la formation des HAP. En effet, les températures relativement élevées au-dessus du foyer favorisent les espèces volatiles de HAP, à nombre de cycles peu élevé, au détriment des espèces condensées qui ne sont détectées qu'en faibles concentrations. Le naphthalène, qui est volatil, se retrouve néanmoins échantillonné sur le filtre en raison d'un artéfact bien connu d'adsorption possible de composés gazeux sur les filtres en fibres de quartz ou les particules déjà collectées.

En sortie d'échangeur, la diminution de température favorise la formation d'espèces particulières à nombre de cycles plus élevé, moins volatiles, ce qui contribue à augmenter les concentrations massiques en HAP totaux.

La présence de HAP en plus grandes concentrations dans la fraction 0,1 - 1 µm pourrait être en lien avec les plus fortes concentrations en particules dans cette fraction. On peut supposer que les HAP se condensent en surface des particules pré-existantes, ce qui est corroboré par l'observation du naphthalène.

**A.5.5.2. Analyses des échantillons issus de la chaudière n°2**

Cette partie porte sur les résultats d'analyses physico-chimiques concernant la caractérisation du combustible utilisé, des particules fines PM<sub>2.5</sub> prélevées en deux points (au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, cf. Figure 106, page 137) de la chaufferie biomasse de 20 MW<sub>th</sub> équipée d'une chaudière de type spreader-stoker. Le descriptif de l'installation, ainsi que les résultats concernant les concentrations de particules en nombre et en masse ont été présentés en détail dans l'Annexe A.4.3, page 136.

Les prélèvements de particules pour caractérisation physico-chimique ont été réalisés du deuxième au quatrième jour, comme indiqué dans le Tableau 150, ci-dessous.

**Tableau 150 - Prélèvements de particules pour analyses, réalisées sur la chaudière n°2**

N° de réplikat	Désignation de l'échantillon	Jour	Point*	Durée (min)	Température au-dessus du foyer (°C)	Température dans la zone des échangeurs (°C)	Différence de température entre les deux points (°C)
1	F1-T E1-T	2	3	20	673	529	144
	F1-Q1 E1-Q1	2	4	29	671	529	142
	F1-Q2 E1-Q2	3	5	45	671	532	139
2	F2-T E2-T	3	6	45	657	499	158
	F2-Q1 E2-Q1	3	-	45	658	501	157
	F2-Q2 E2-Q2	3	-	45	669	529	140
3	F3-T E3-T	4	-	45	664	517	147
	F3-Q1 E3-Q1	4	7	45	669	520	149
	F3-Q2 E3-Q2	4	8	45	669	519	150

\* Cf. Tableau 77, page 140.

**Nomenclature** : E - échangeur ; F- foyer ; T - filtre téflon ; Q - filtre quartz.

#### A.5.5.2.1. Caractérisation du biocombustible

##### Pouvoir calorifique et analyses immédiate et élémentaire

Plusieurs échantillons de combustible ont été prélevés au cours de cette campagne d'essais. Les caractéristiques du combustible prélevé les jours 1, 2 et 3 ont déjà été discutées dans l'Annexe A.4.3.1, page 136, comme suit :

- aspect visuel cf. Figure 109, page 138 ;
- granulométrie cf. Figure 108, page 138 ;
- pouvoir calorifique et analyses immédiate et élémentaire cf. Tableau 74, page 139.

Un cinquième échantillon a été prélevé le quatrième jour de la campagne d'essais. Ses principales propriétés sont listées dans le Tableau 151, ci-dessous. On peut constater que les caractéristiques de ce biocombustible sont relativement proches de celles du combustible utilisé dans la chaudière n°1, excepté le taux de cendres qui est ici supérieur.

**Tableau 151 - Caractérisation du biocombustible alimentant la chaudière n°2**

Caractéristiques (valeurs sur sec)	Échantillon collecté le 4 <sup>ème</sup> jour
Taux d'humidité (%)	46,5
Taux de cendres à 815 °C (%)	1,5
Pouvoir calorifique supérieur PCS (kJ/kg)	19 808
Pouvoir calorifique inférieur PCI (kJ/kg)	18 581
Carbone total (%)	50,2
Hydrogène total (%)	6,0
Azote total (%)	< 0,3
Oxygène total (%)	42,3
Soufre total (mg/kg)	452
Chlore total (mg/kg)	30

##### Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble de l'échantillon de biocombustible a été réalisée par chromatographie ionique. Afin de rendre compte de l'éventuelle hétérogénéité de l'échantillon, les extractions ont été réalisées en triplicat. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 152. De façon générale, les ions hydrosolubles analysés ne représentent qu'une faible part du combustible, totalisant 4,5 mg/kg. Le cation majoritaire dans les deux échantillons est le calcium (Ca<sup>2+</sup>), suivi du potassium (K<sup>+</sup>). Aucun anion n'a pu être quantifié en raison de teneurs inférieures aux limites de détection.

**Tableau 152 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/g de combustible sec) déterminées par chromatographie ionique dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2**

µg/g	Échantillon de biomasse collecté le 4 <sup>ème</sup> jour d'essai					
	*Ext 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
<b>Na<sup>+</sup></b>	82	77	83	81	3	4 %
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	/	/	/
<b>K<sup>+</sup></b>	619	518	742	627	112	18 %
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	63	52	118	78	35	45 %
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	7443	2944	843	3743	3372	90 %
<b>Cl<sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	< LD	< LD	< LD	/	/	/

\* Ext = Extraction

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)

##### Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des biocombustibles utilisés a été déterminée par ICP-AES pour les éléments : Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Zn. Les extractions pour l'analyse des métaux

(minéralisations acides) ont été réalisées en triplicat afin de rendre compte de l'éventuelle l'hétérogénéité des échantillons. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 153.

**Tableau 153 - Concentrations en métaux ( $\mu\text{g/g}$  de combustible sec) déterminées par ICP-AES dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2**

Unité : $\mu\text{g/g}$ sec	Échantillon de biomasse collecté le 4 <sup>ème</sup> jour d'essai					
	Ext* 1	Ext 2	Ext 3	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
K	465	307	416	396	66	17
K hydrosoluble	/	/	/	627	/	/
K non hydrosoluble	/	/	/	0	/	/
Na <sub>total</sub>	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	< LD		
Na hydrosoluble	/	/	/	81	/	/
Na non hydrosoluble	/	/	/	0	/	/
Ca <sub>total</sub>	2986	2353	3892	3077	631	21
Ca hydrosoluble	/	/	/	3743	/	/
Ca non hydrosoluble	/	/	/	0	/	/
Mg <sub>total</sub>	814	631	463	636	143	22
Mg hydrosoluble	/	/	/	78	/	/
Mg non hydrosoluble	/	/	/	558	/	/
Al	191	78	253	174	72	41
Fe	363	355	455	391	45	12
Si	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/
Ba	16	15	16	15,5	0,4	3
Mn	217	185	202	201	13	6
Ni	< LD	6	53	30	24	80
Pb	27	109	116	84	41	49
Sr	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	/	/

\* Ext = Extraction

<sup>#</sup> LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique.

Les valeurs de Na, Ca, K et Mg non hydrosoluble sont déduites des concentrations en éléments hydrosolubles mesurées par chromatographie ionique (cf. Tableau 152).

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique. Le Tableau 154 reprend pour ces éléments les teneurs mesurées par les deux techniques ainsi que la proportion hydrosoluble de chaque élément (évaluée comme le rapport de la concentration mesurée par CI sur celle mesurée par ICP-AES). La chromatographie ionique étant une méthode plus sensible que l'ICP-AES pour l'analyse des éléments alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Ca, Mg), les teneurs obtenues par CI, peuvent être supérieures à celles mesurées par ICP-AES. C'est le cas pour Na, K et Ca qui sont trouvés 100 % hydrosolubles dans la biomasse, au contraire de Mg qui montre une très faible solubilité dans l'eau.

**Tableau 154 - Teneurs en K, Na, Mg et Ca mesurées lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI) et lors de l'analyse des métaux par ICP-AES et proportion hydrosoluble de chaque élément dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2**

	biomasse collectée le 4 <sup>ème</sup> jour d'essai			
	CI ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES ( $\mu\text{g/g}$ sec)	ICP-AES/CI	% hydrosoluble
K	627	396	1,6	100 %
Na	81	> LD	/	100 %
Mg	78	636	8,2	12 %
Ca	3743	3077	0,8	100 %

Pour étudier la composition chimique en métaux du biocombustible, seule la concentration « non hydrosoluble » de Mg est considérée. Parmi les éléments recherchés, certains n'ont pas été détectés en quantités suffisantes pour être mesurés : Na, Si, Sr, Zn. Les éléments quantifiés sont : Al, Ba, Fe, Mg non hydrosoluble, Mn, Ni et Pb (cf. Figure 222). L'échantillon étudié contient une fraction massique importante de Mg non hydrosoluble (38 % des métaux) et de Fe (27 % des métaux). Les autres métaux sont, par ordre décroissant des teneurs : Mn > Al > Pb > Ni > Ba.

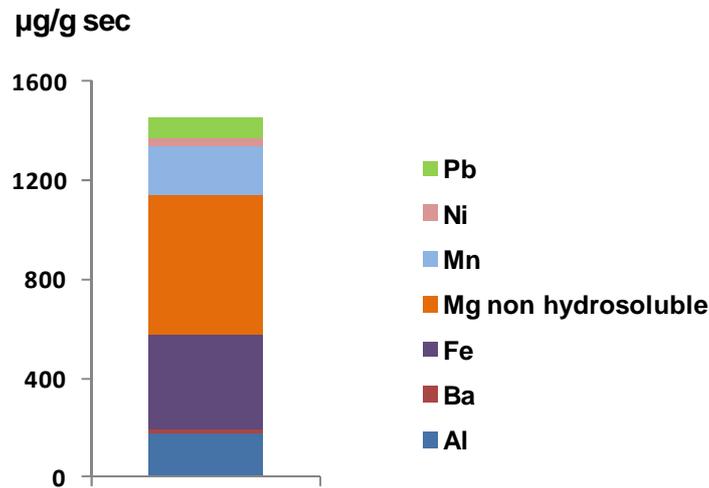


Figure 222 - Composition chimique moyenne en métaux contenus dans le biocombustible alimentant la chaudière n°2 (échantillon collecté le 4<sup>ème</sup> jour d'essais)

A.5.5.2.2. Caractérisation des particules fines  $PM_{2,5}$ , au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique, pour la chaudière n°2

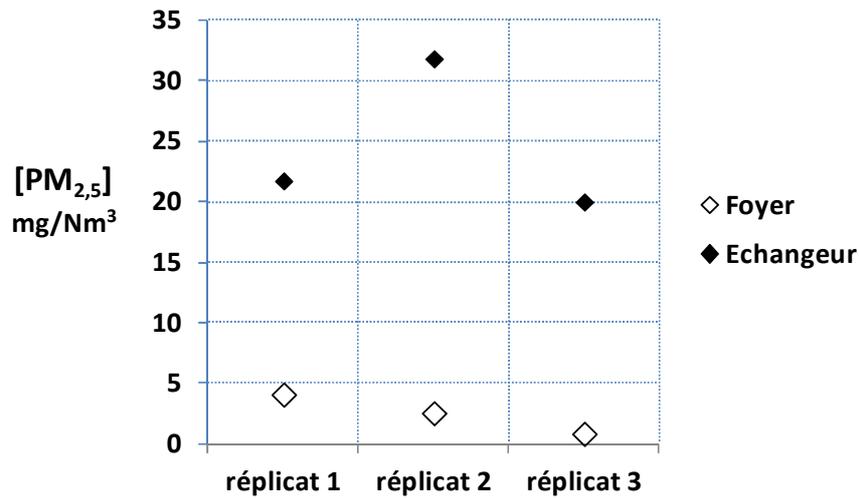
#### Concentration massique des $PM_{2,5}$ et répartition granulométrique (par LPI 3 étages)

Les concentrations massiques ainsi que les distributions granulométriques des particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique sont présentées dans le Tableau 155. La Figure 223 présente les concentrations totales en  $PM_{2,5}$  mesurées simultanément au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour chaque réplicat.

Tableau 155 - Masses de particules, collectées sur chaque étage de l'impacteur en cascade, au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2

<b>Réplicat n°1</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	$d_{ae}$ (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,013	10,5	0,43	0,011	1,8	0,39
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,012	9,7	0,40	0,017	2,8	0,62
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,003	2,1	0,09	0,344	56,2	12,23
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,097	77,7	3,20	0,239	39,1	8,52
<b>Total</b>		<b>0,124</b>	<b>100</b>	<b>4,12</b>	<b>0,611</b>	<b>100</b>	<b>21,76</b>
<b>Réplicat n°2</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	$d_{ae}$ (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,007	4,7	0,12	0,006	0,4	0,12
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,019	13,6	0,35	0,019	1,2	0,39
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,006	4,5	0,12	0,263	16,5	5,25
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,109	77,2	1,99	1,308	81,9	26,08
<b>Total</b>		<b>0,142</b>	<b>100</b>	<b>2,58</b>	<b>1,596</b>	<b>100</b>	<b>31,84</b>
<b>Réplicat n°3</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	$d_{ae}$ (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,007	11,9	0,11	0,005	0,4	0,08
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,004	7,1	0,06	0,026	2,3	0,46
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,015	26,2	0,23	0,432	39,0	7,81
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,031	54,8	0,49	0,646	58,3	11,66
<b>Total</b>		<b>0,056</b>	<b>100</b>	<b>0,89</b>	<b>1,108</b>	<b>100</b>	<b>20,01</b>
<b>Moyenne</b>		FOYER			ÉCHANGEUR		
Étage	$d_{ae}$ (µm)	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )	masse (mg)	m (%)	m (mg/Nm <sup>3</sup> )
PM <sub>&gt;2,5</sub>	> 2,5	0,009	8,7	0,22	0,007	0,8	0,20
PM <sub>1-2,5</sub>	1 - 2,5	0,012	10,7	0,27	0,021	2,0	0,49
PM <sub>0,1-1</sub>	0,1 - 1	0,008	5,7	0,15	0,346	34,4	8,43
PM <sub>0,1</sub>	<0,1	0,079	74,9	1,89	0,731	62,8	15,42
<b>Total</b>		<b>0,107</b>	<b>100</b>	<b>2,53</b>	<b>1,105</b>	<b>100</b>	<b>24,54</b>

<sup>\*</sup> $d_{ae}$  = diamètre aérodynamique



**Figure 223 - Concentrations massiques en PM<sub>2,5</sub>, mesurées simultanément au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique en triplicat, pour la chaudière n°2**

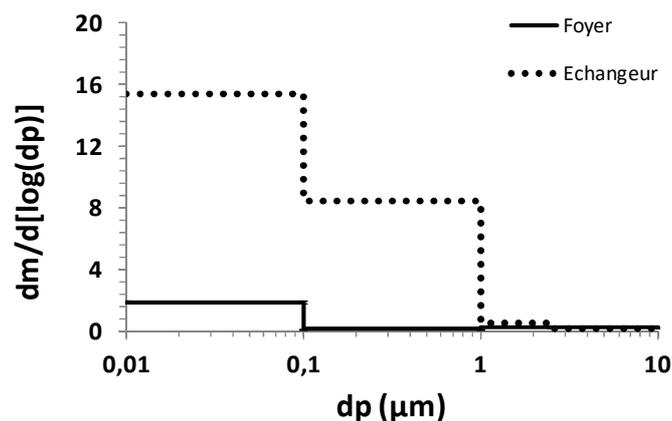
Les concentrations en PM<sub>2,5</sub> mesurées sont, en moyenne des 3 réplicats, de  $2,5 \pm 1,6$  mg/Nm<sup>3</sup> au-dessus du foyer de combustion et de  $24,5 \pm 6,4$  mg/Nm<sup>3</sup> en sortie d'échangeur. On peut noter que les concentrations au-dessus du foyer sont particulièrement basses. La température moyenne au-dessus du foyer est de 665°C (moyenne de F1-T, F2-T et F3-T) et celle en sortie d'échangeurs est de 515°C (moyenne de E1-T, E2-T et E3-T). On constate donc qu'une diminution de la température d'environ 150°C s'accompagne d'une augmentation significative des concentrations en PM<sub>2,5</sub>, puisque les concentrations en PM<sub>2,5</sub> en sortie d'échangeur sont environ 10 fois plus élevées qu'au-dessus du foyer.

Par ailleurs, les concentrations en aérosols ainsi déterminées (cf. Tableau 155, ci-dessus) se trouvent dans un bon accord avec les valeurs obtenues avec le TEOM et le PPS (cf. Tableau 78, page 140).

Les distributions granulométriques moyennes obtenues pour les particules collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur sont présentées sur la Figure 224. Au niveau du foyer de combustion, où les concentrations en particules mesurées sont très basses, seules les particules ultrafines PM<sub>0,1</sub> sont détectées.

En sortie d'échangeur, où les concentrations en particules sont 10 fois plus élevées, les particules ultrafines restent majoritaires (60 % ± 21 %) mais on observe aussi la fraction PM<sub>0,1-1</sub>. Les particules submicroniques (somme des PM<sub>0,1</sub> et des PM<sub>0,1-1</sub>) représentent plus de 95 % en masse des PM<sub>2,5</sub>.

Il apparaît donc clairement que les particules collectées relèvent majoritairement des modes de nucléation (majorité de particules ultrafines) et d'accumulation (particules submicroniques). Les deux processus se poursuivent entre le foyer et la sortie d'échangeur, puisque la masse de particules augmente d'un facteur 10.



**Figure 224 - Distributions granulométriques massiques moyennes des PM<sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2**

Teneurs et composition en ions inorganiques hydrosolubles

L'étude de la fraction hydrosoluble des prélèvements de PM<sub>2,5</sub> au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur a été réalisée par chromatographie ionique. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 156.

La Figure 225 présente les concentrations en ions hydrosolubles totaux mesurées dans les PM<sub>2,5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur pour chaque essai, ainsi que pour les deux

fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules : PM<sub>0.1</sub> (particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules majoritairement comprises entre 100 nm et 1 µm).

**Tableau 156 - Concentrations en ions inorganiques hydrosolubles (µg/Nm<sup>3</sup>), déterminées par chromatographie ionique, pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2**

Réplikat n°1 d <sub>ae</sub> * (µm)	FOYER									ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1 - 2,5	< LD <sup>#</sup>	< LD	< LD	< LD	0,06	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	0,1	< LD	0,09	< LD	< LD	< LD	0,24
0,1 - 1	< LD	< LD	0,09	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	0,24	< LD	4,26	< LD	< LD	0,41	< LD	0,25	5,24
< 0,1	< LD	< LD	0,13	0,42	1,24	< LD	< LD	< LD	< LD	0,17	< LD	2,32	0,49	0,47	0,49	< LD	< LD	2,74

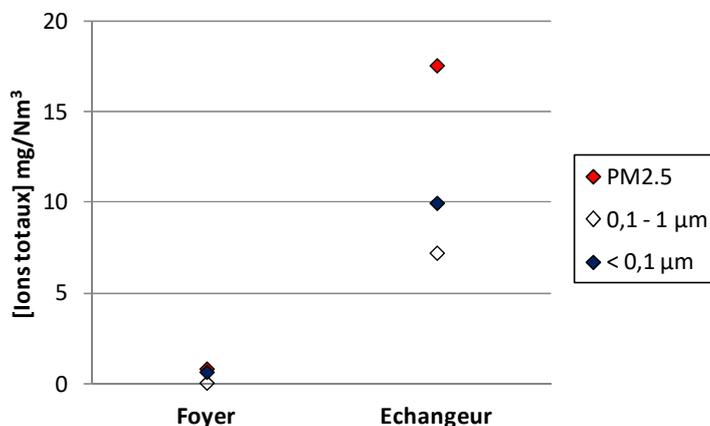
  

Réplikat n°2 d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER									ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1 - 2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,11	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	0,2
0,1 - 1	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,07	< LD	1,75	< LD	< LD	0,13	< LD	< LD	2,29
< 0,1	< LD	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,21	< LD	5,18	< LD	< LD	0,28	< LD	< LD	6,93

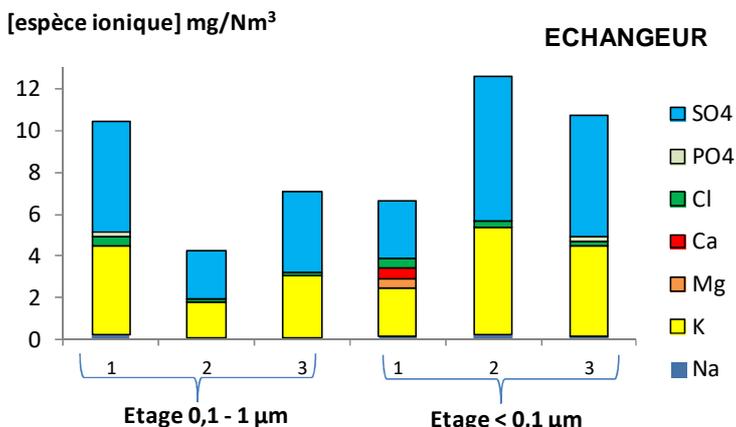
Réplikat n°3 d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER									ÉCHANGEUR								
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1 - 2,5	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,19
0,1 - 1	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,13	< LD	2,96	< LD	< LD	0,13	< LD	< LD	3,86
< 0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	0,2	< LD	4,27	< LD	< LD	0,25	< LD	0,17	5,83

\* d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique  
 # LD = Limites de détection (cf. Tableau 80, page 148)



**Figure 225 - Concentrations massiques en ions hydrosolubles totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2**

Les concentrations en ions hydrosolubles totaux sont en moyenne de 0,85 ± 1,16 mg/Nm<sup>3</sup> au-dessus du foyer et de 17,6 ± 0,5 mg/Nm<sup>3</sup> en sortie d'échangeur. Les ions constituent en moyenne 34 % de la masse des PM<sub>2.5</sub> au foyer et 72 % en sortie d'échangeur.



**Figure 226 - Concentrations moyennes en espèces ioniques, contenues dans les PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> des échantillons collectés en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2 (les numéros 1, 2 et 3 font référence aux trois réplicats réalisés)**

Compte-tenu des très faibles masses de particules collectées au-dessus du foyer, l'analyse des espèces ioniques au foyer s'est avérée trop imprécise et ne sera pas présentée ici. La Figure 226, ci-dessus, présente la distribution des espèces ioniques, mesurées dans les deux fractions granulométriques

massiques les plus importantes (PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub>), en sortie d'échangeur. Les espèces dominantes sont l'anion sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et le cation potassium (K<sup>+</sup>). En superposant l'association de ces deux espèces (cf. Figure 227) sous forme de sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), on peut estimer qu'en sortie d'échangeur les PM<sub>0.1</sub> contiennent en moyenne 57 % en masse de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et les PM<sub>0.1-1</sub> 79 %.

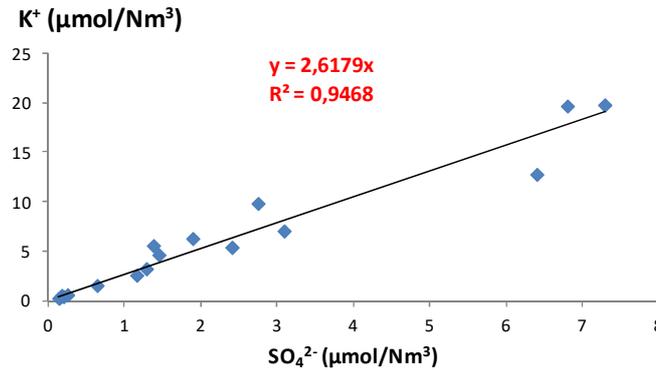


Figure 227 - Corrélation linéaire entre le cation potassium et l'anion sulfate pour les échantillons de PM<sub>2.5</sub> collectées au niveau du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2

Teneurs et composition en métaux

La composition moyenne élémentaire des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeurs a été déterminée par ICP-AES pour les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) et par ICP-MS pour les éléments mineurs et traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, V et Zn). L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 157.

Tableau 157 - Concentrations en métaux, déterminées par ICP-AES (éléments en rouge) et ICP-MS (éléments en bleu), pour les échantillons collectés au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2

Réplicat 1									
d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	
µg/Nm <sup>3</sup>	Ca	18,8	46,34	< LD	65,14	67,3	103,52	< LD	170,82
	K	215,31	172,2	173,59	561,1	299,13	< LD	< LD	299,13
	Mg	23,15	17,45	< LD	40,6	< LD	38,25	< LD	38,25
	Na	184,59	171,59	160,73	516,91	179,07	157,62	94,8	431,49
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Fe	49,87	52,84	< LD	102,71	28,51	89,57	49,56	167,65
	Ba	0,17	2,25	4,12	6,54	0,36	11,74	7,18	19,27
	Cr	2,46	83,57	134,81	220,85	0,53	8,91	4,29	13,73
	Cu	0,04	0,01	0,5	0,56	0,07	1,09	0,84	2
	Mn	1,31	0,05	1,55	2,91	3,55	9,08	3,62	16,26
	Mo	0,02	0,01	0,19	0,21	0,02	0,24	0,13	0,39
	Ni	< LD	< LD	0,51	0,51	< LD	0,29	4,04	4,33
	Pb	0,33	0,1	3,68	4,1	0,32	7	5,54	12,86
	Rb	0,08	0,03	1,1	1,2	0,12	3,07	2,29	5,48
Zn	< LD	< LD	3,3	3,3	1,3	161,25	82,45	245	
ng/Nm <sup>3</sup>	As	< LD	< LD	55	55	273	13100	6775	20148
	Cd	< LD	< LD	7	7	7	147	94	247
	Co	< LD	< LD	33	33	< LD	50	73	123
	Sb	< LD	< LD	60	60	< LD	72	863	935
	Sr	60	231	1552	1843	64	829	831	1724
	Ti	< LD	< LD	2625	2625	< LD	239	3349	3588
	V	114	103	143	360	89	222	185	496
Réplicat 2									
d <sub>ae</sub> (µm)	FOYER				ÉCHANGEUR				
	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2.5</sub>	
µg/Nm <sup>3</sup>	Ca	21,13	20,46	< LD	41,6	32,53	53,36	69,79	155,68
	K	9,93	< LD	< LD	9,93	98,05	< LD	< LD	98,05
	Mg	100,85	101,44	87,3	289,59	12,49	19,57	17,69	49,75
	Na	122	123,22	113,18	358,41	120,85	100,06	45,74	266,65
	Al	32,7	33,56	42,59	108,85	< LD	< LD	< LD	< LD
	Fe	149,49	146,99	240,56	537,05	40,75	12,43	42,23	95,41
	Ba	< LD	< LD	0	0	0,29	2,82	8,69	11,8
	Cr	0,03	0,01	0,13	0,17	0,34	0,49	0,82	1,65
	Cu	2,41	0,11	1,11	3,63	0,06	0,55	2,71	3,32
	Mn	< LD	0	0,03	0,03	3,55	4,22	14,49	22,27

	Mo	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	0,03	0,22	0,26
	Ni	0,16	0,07	1,45	1,68	< LD	< LD	< LD	< LD
	Pb	0,07	0,03	0,62	0,72	0,13	2,28	13,59	16
	Rb	< LD	< LD	0,01	0,01	0,05	1,21	5,86	7,12
	Zn	< LD	< LD	31,97	31,97	3,06	75,11	241,03	319,2
ng/Nm <sup>3</sup>	As	72	432	3122	3626	425	7683	23995	32103
	Cd	< LD	< LD	7	7	4	101	265	370
	Co	2934	27820	343985	374739	< LD	11	37	48
	Sb	22	41	250	313	< LD	702	2999	3701
	Sr	< LD	< LD	7	7	46	168	556	771
	Ti	41	39	59	140	< LD	131	445	576
	V	< LD	< LD	< LD	< LD	49	90	166	305

**Réplicat 3**

d <sub>ae</sub> (µm)		FOYER				ÉCHANGEUR			
		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>
µg/Nm <sup>3</sup>	Ca	29,68	34,48	40,78	104,94	35,62	51,97	51,95	139,54
	K	58,17	103,72	158,58	320,46	93,64	< LD	< LD	93,64
	Mg	5,65	9,81	13,78	29,24	15,84	14,82	6,14	36,8
	Na	82,36	91,39	81,91	255,69	108,92	56,47	62,88	228,28
	Al	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	11,66	< LD	11,66
	Fe	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,5	21,54	28,04
	Ba	0,13	0,95	2,1	3,18	0,28	4,45	9,36	14,09
	Cr	2,78	29,29	107,1	139,16	0,09	0,68	1,53	2,3
	Cu	0,01	0,02	0,04	0,07	0,12	1,26	2,45	38,4
	Mn	0,59	0,19	0,36	1,13	3,01	6,86	33,36	43,03
	Mo	< LD	0	0,01	0,01	0,03	0,07	0,67	0,77
	Ni	0,13	< LD	0,04	0,17	< LD	< LD	< LD	< LD
	Pb	0,02	0,08	0,29	0,39	0,21	4,74	6,2	11,15
	Rb	0,01	0,05	0,12	0,18	0,06	1,93	2,21	4,2
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	3,98	107,34	22,6	333,92	
ng/Nm <sup>3</sup>	As	14	31	47	93	537	10918	21708	33163
	Cd	< LD	1	< LD	2	9	190	367	566
	Co	2780	29285	107096	139162	< LD	15	39	55
	Sb	< LD	< LD	26	26	< LD	1506	4487	5992
	Sr	39	94	242	374	45	303	609	957
	Ti	< LD	< LD	77	77	< LD	112	24	136
	V	32	30	45	106	41	95	144	281

**Moyenne**

d <sub>ae</sub> (µm)		FOYER				ÉCHANGEUR			
		1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>	1 - 2,5	0,1 - 1	< 0,1	PM <sub>2,5</sub>
µg/Nm <sup>3</sup>	Ca	23,2	33,76	13,59	70,56	45,15	69,61	40,58	155,35
	K	94,47	91,97	110,72	297,16	163,6	< LD	< LD	163,6
	Mg	43,22	42,9	33,69	119,81	9,44	24,21	7,94	41,6
	Na	129,65	128,74	118,62	377	136,28	104,72	67,81	308,81
	Al	10,9	11,19	14,2	36,28	< LD	3,88	< LD	3,88
	Fe	64,46	66,61	80,19	213,25	23,09	36,17	37,78	97,03
	Ba	0,1	1,06	2,07	3,24	0,31	6,34	8,41	15,05
	Cr	1,76	37,62	80,68	120,06	0,32	3,36	2,21	5,89
	Cu	0,82	0,05	0,55	1,42	0,08	0,97	1,99	3,05
	Mn	0,63	0,08	0,65	1,36	3,4	6,72	17,16	27,28
	Mo	0,01	0	0,06	0,07	0,02	0,11	0,34	0,48
	Ni	0,09	0,02	0,67	0,78	< LD	0,1	1,35	1,44
	Pb	0,14	0,07	1,53	1,74	0,22	4,67	8,45	13,34
	Rb	0,03	0,02	0,41	0,46	0,08	2,07	3,45	5,6
Zn	< LD	< LD	11,76	11,76	2,78	114,56	182,03	299,37	
ng/Nm <sup>3</sup>	As	29	155	1074	1258	411	10567	17493	28471
	Cd	< LD	< LD	5	5	6	146	242	394
	Co	978	9273	114680	124931	< LD	25	50	75
	Sb	7	14	112	133	< LD	760	2783	3543
	Sr	33	108	600	741	52	433	666	1151
	Ti	14	13	921	947	< LD	161	1273	1434
	V	49	44	63	155	59	136	165	360

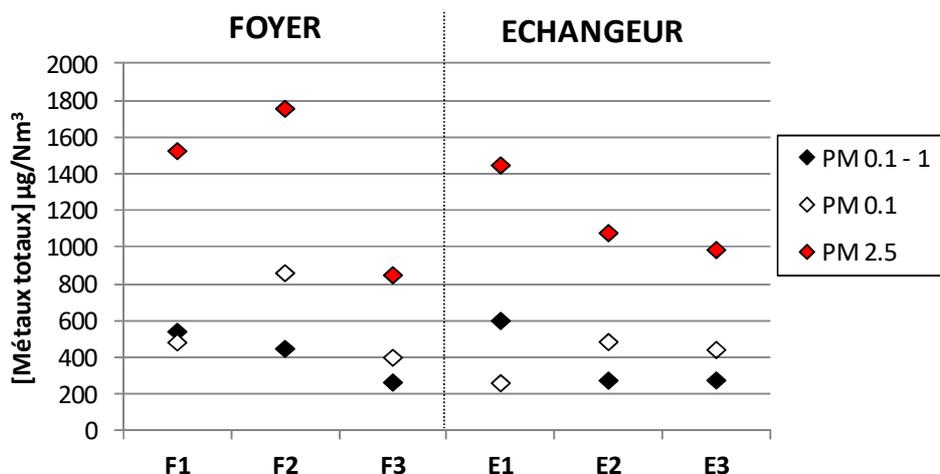
 \* d<sub>ae</sub> = diamètre aérodynamique

# LD = Limites de détection (cf. Tableau 81, page 150)

Les valeurs surlignées en gris correspondent aux éléments également dosés par chromatographie ionique. Les valeurs pour Ca, K, Mg et Na correspondent à la fraction non hydrosoluble de ces éléments, calculée par différence entre la mesure par ICP-AES à laquelle on soustrait celle par chromatographie ionique.

Les éléments K, Mg, Na et Ca ont également été dosés lors de l'analyse des ions inorganiques hydrosolubles par chromatographie ionique (CI). On constate que les concentrations mesurées par ICP-AES sont supérieures à celles déterminées par CI, pour tous les éléments. Cela indique que ces éléments sont présents dans différentes espèces, certaines d'entre elles étant hydrosolubles (dosées par CI) et d'autres insolubles dans l'eau (mesurées par différence entre la concentration totale dosée par ICP-AES et la concentration hydrosoluble dosée par CI). Les solubilités les plus faibles sont trouvées pour Ca et Mg, dont au moins 2/3 de la masse est insoluble dans l'eau, tant au foyer qu'à l'échangeur. La solubilité la plus forte est observée pour K, totalement hydrosoluble à l'échangeur.

La Figure 228 présente les concentrations totales en métaux (non ioniques) mesurées dans les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, ainsi que pour les deux fractions granulométriques les plus fines constituant ces particules PM<sub>0.1</sub> (particules < 100 nm) et PM<sub>0.1-1</sub> (particules majoritairement comprises entre 100 nm et 1 µm), pour chaque essai. Les concentrations en métaux totaux dans les PM<sub>2.5</sub> varient entre 855 et 1762 µg/Nm<sup>3</sup> et les éléments métalliques sont retrouvés majoritairement dans les fractions les plus fines des échantillons PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub> avec environ 70 % de leur masse répartie entre ces deux fractions. Pour la plupart des échantillons, les concentrations en métaux sont supérieures dans la fraction ultrafine PM<sub>0.1</sub> par rapport à la fraction fine PM<sub>0.1-1</sub>.



**Figure 228 - Concentrations massiques en métaux totaux (non ioniques) contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2**

On peut noter des concentrations en métaux plus élevées dans le réplicat n°2 relatif aux particules prélevées au-dessus du foyer (cf. Figure 228, réplicat F2). Il pourrait s'agir d'une contamination car l'aluminium se trouve en concentrations anormalement élevées, dans toutes les fractions granulométriques de cet échantillon.

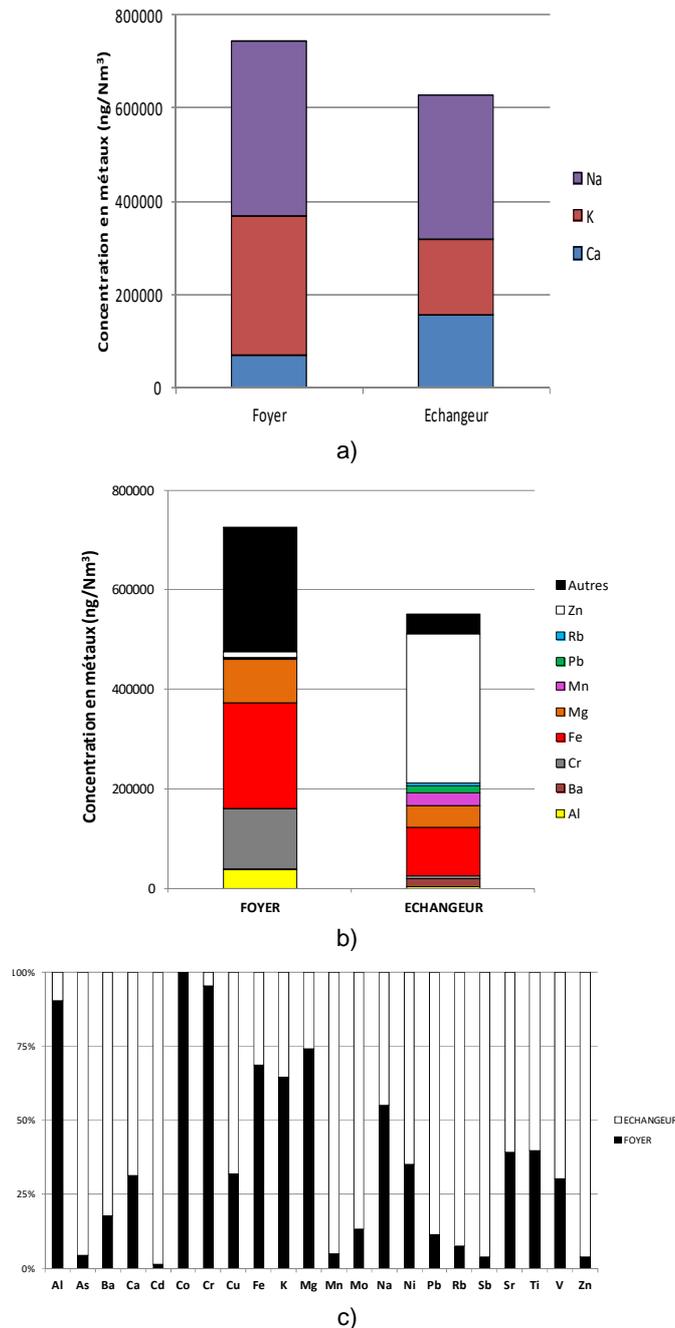
La Figure 229 présente la composition chimique moyenne en métaux des PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur, ainsi que la distribution de chaque élément entre ces deux points. Les éléments Na, K et Ca contribuent en moyenne à 55 % de la masse des métaux, tant au foyer qu'à l'échangeur (cf. Figure 229a).

En considérant les métaux autres que Na, K et Ca et dont les teneurs sont supérieures à 1 µg/Nm<sup>3</sup>, on constate que les métaux dans les PM<sub>2.5</sub> sont, par ordre décroissant (cf. Figure 229b) :

- au-dessus du foyer : Fe > Co > Cr > Cu > Mg > Al > Zn > Ba > Pb > Mn > Rb ;
- en sortie du surchauffeur : Zn > Fe > Mg > As > Mn > Ba > Pb > Cr > Rb > Al > Sb > Cu.

Néanmoins, concernant les mesures au foyer, les masses très faibles collectées ne permettent pas d'analyser avec précision ces métaux.

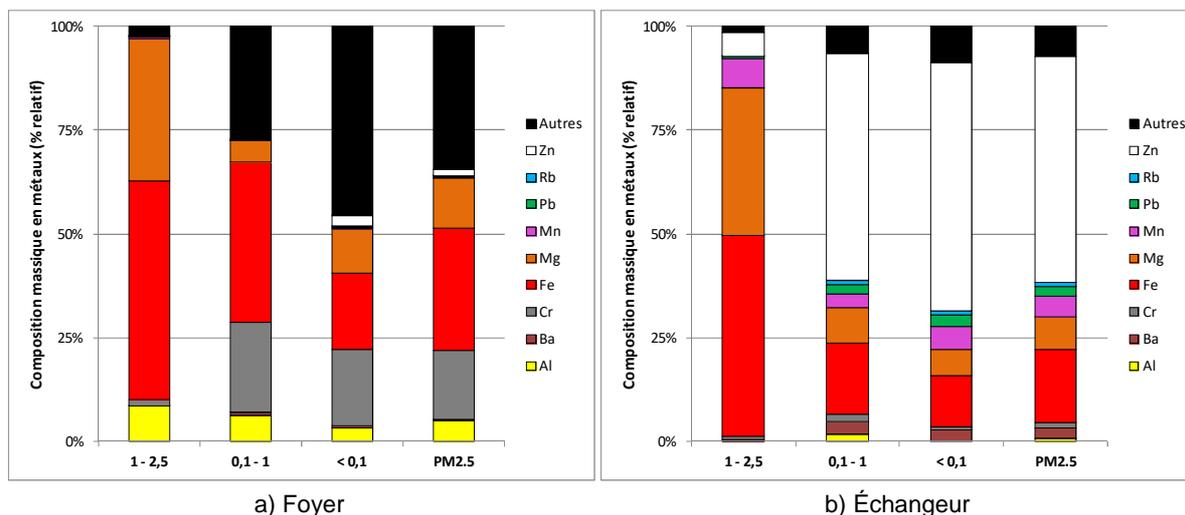
Sur la Figure 229c, on note l'abondance relative importante (> 75 % en masse) de Al, Co, Cr au-dessus du foyer et de As, Ba, Cd, Mn, Mo, Pb, Rb, Sb, Zn en sortie du surchauffeur.



**Figure 229 - Composition chimique moyenne en métaux (ng/Nm<sup>3</sup>) pour les PM<sub>2.5</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2**

La Figure 230 présente la composition chimique moyenne en métaux (% relatif) en fonction de la taille des particules, au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur. Concernant le foyer (cf. Figure 230a), on constate que fer (Fe), magnésium (Mg) et Cr (chrome) sont des éléments majoritaires. Fe et Mg sont particulièrement présents dans les particules grossières (1 - 2,5 µm) tandis que Cr est présent dans les fractions les plus fines (< 1 µm). On peut penser que le Cr est présent sous forme d'espèces ayant subi une conversion de la phase gazeuse vers la phase condensée, tandis que le fer (Fe) et de magnésium (Mg) pourraient provenir de cendres volantes.

En ce qui concerne le point de prélèvement en sortie du surchauffeur (cf. Figure 230b), on peut observer la quasi-absence de chrome (Cr). Le zinc (Zn), dont la concentration est 25 fois plus importante en sortie d'échangeur, est présent dans les fractions les plus fines (< 1 µm), en cohérence avec le caractère volatil de cet élément. D'autres éléments présents notablement dans les fractions les plus fines (Pb, Mn, Rb) sont en moyenne 7 à 20 fois plus concentrés en sortie d'échangeur qu'au foyer. Enfin, comme pour le foyer, on constate à nouveau la présence plus importante de fer (Fe) et de magnésium (Mg) dans la fraction la plus grossière (1 - 2,5 µm).



**Figure 230 - Composition chimique moyenne en métaux (% relatif) pour les PM<sub>1-2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2**

La présence de chrome dans les particules de foyer pourrait être liée aux matériaux utilisés dans la chambre de combustion (briques réfractaires, grille). L'enrichissement en zinc (et aussi en plomb) des particules en sortie d'échangeurs indique la condensation d'espèces métalliques volatiles, due à l'abaissement de température. Enfin, la présence de fer et de magnésium dans les particules les plus grossières pourrait provenir de cendres volantes, issues de la combustion de la biomasse.

**Teneurs et composition en EC/OC**

Le Tableau 158 présente les concentrations en carbone élémentaire, organique et total des particules prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur, pour la chaudière n°2.

En moyenne, la concentration en carbone total dans les PM<sub>2.5</sub> est faible, environ 1 mg/Nm<sup>3</sup> (~ 50 % en masse des PM<sub>2.5</sub>, mais cette proportion est imprécise car la masse des PM<sub>2.5</sub> est très faible au foyer) et 2 mg/Nm<sup>3</sup> en sortie d'échangeur (~ 8 % en masse des PM<sub>2.5</sub>). Cette fraction carbonée des PM<sub>2.5</sub> est constituée uniquement de carbone organique. On ne détecte pas de carbone élémentaire ; on suppose donc qu'il n'y a pas de formation de suies. Cette hypothèse est confirmée par les observations microscopiques des particules ultrafines (cf. page 272).

**Tableau 158 - Teneurs moyennes en EC, OC et TC des PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur pour la chaudière n°2**

		Foyer		Échangeur	
		mg/Nm <sup>3</sup>	%	mg/Nm <sup>3</sup>	%
PM <sub>2.5</sub>	[EC]*	0	0	0	0
	[OC]*	1,44 ± 0,06	100	2,05 ± 0,10	100
	[TC]*	1,44 ± 0,06	100	2,05 ± 0,10	100
PM <sub>0.1-1</sub>	[EC]	0	0	0	0
	[OC]	0,18 ± 0,04	100	0,27 ± 0,02	100
	[TC]	0,18 ± 0,04	100	0,27 ± 0,02	100
PM <sub>0.1</sub>	[EC]	0	0	0	0
	[OC]	1,26 ± 0,05	100	1,78 ± 0,10	100
	[TC]	1,26 ± 0,05	100	1,78 ± 0,10	100

\* Les teneurs en EC, OC et TC dans les PM<sub>2.5</sub> ne prennent pas en compte le carbone éventuellement contenu dans la fraction la plus grossière PM<sub>1-2.5</sub>, qui n'a pas été analysée pour ces paramètres. Elles sont obtenues en sommant les teneurs respectivement en EC, OC et TC des deux fractions granulométriques les plus fines, PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>. Elles sont donc potentiellement sous-estimées.

De plus, les concentrations en carbone organique les plus élevées sont observées pour les particules ultrafines, PM<sub>0.1</sub>, (cf. Figure 231) et qu'elles augmentent lorsque la température diminue en sortie d'échangeur. On peut supposer que ce carbone organique correspond à la condensation de composés organiques volatils à la surface de particules ultrafines pré-existantes. Les particules ultrafines offrent, en effet, la plus grande surface spécifique et sont donc propices aux phénomènes de condensation à leur

surface. Les observations microscopiques de particules ultrafines (cf. page 272) confirment l'absence de particules organiques (seules des particules inorganiques sont observées) et corroborent donc l'hypothèse de condensation de composés organiques semi-volatils en surface.

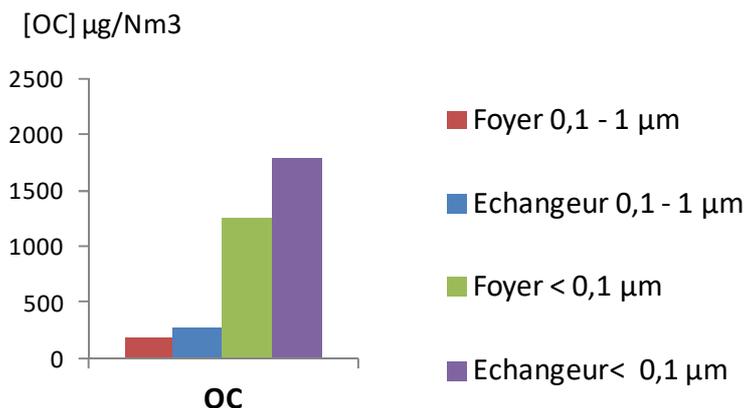


Figure 231 - Concentrations en carbone organique (OC) dans les PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub>, au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2

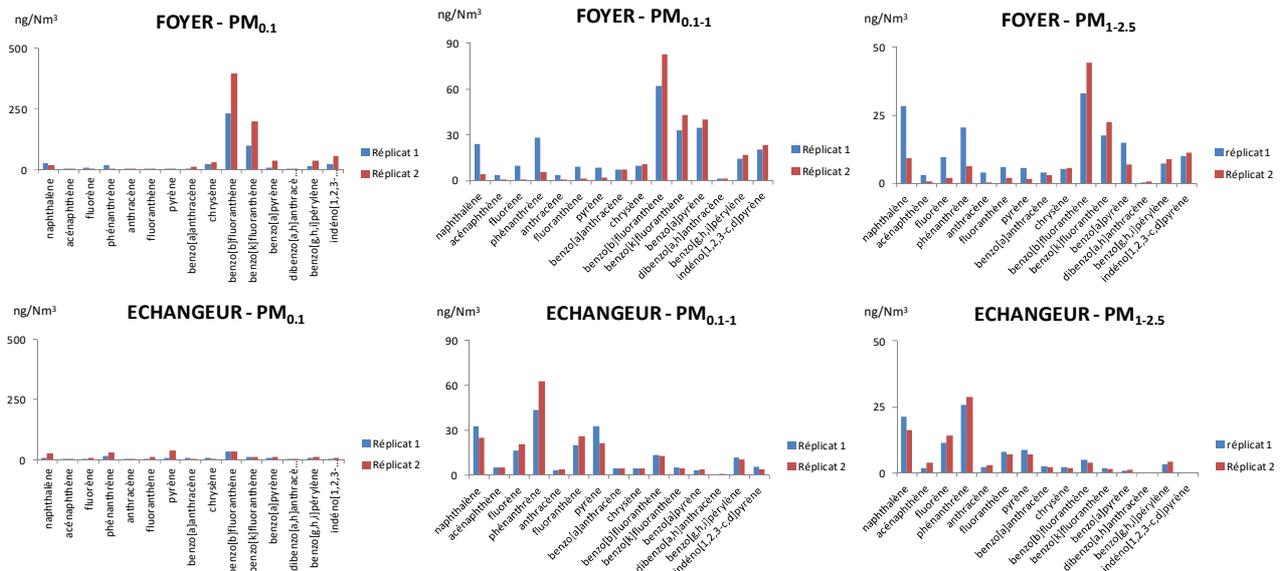
Teneurs et composition en HAP

Pour le dosage des HAP, chaque filtre a fait l'objet de deux extractions successives, les extraits ont été analysés séparément et les masses détectées ont été additionnées. Les teneurs en HAP ont été mesurées pour les trois fractions granulométriques : < 0,1 µm (PM<sub>0.1</sub>), entre 0,1 et 1 µm (PM<sub>0.1-1</sub>) et entre 1 et 2,5 µm (PM<sub>1-2.5</sub>). Le blanc terrain a été soustrait.

Les concentrations massiques ainsi obtenues pour les trois réplicats, dans les trois fractions granulométriques, sont présentées dans le Tableau 159 et sur la Figure 232. Les résultats présentent des disparités plus ou moins fortes selon les réplicats, mais la tendance et les composés majoritaires sont globalement reproductibles d'un échantillon à l'autre.

Tableau 159 - Concentrations en HAP au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur de la chaudière n°2, déterminées par HPLC/Fluorimétrie

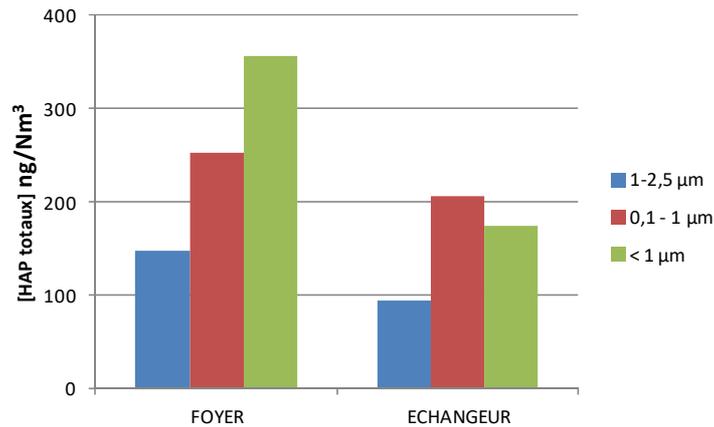
Prélèvements	FOYER				ECHANGEUR									
	masse totale récupérée sur les 3 étages (en mg/ Nm³)				masse totale récupérée sur les 3 étages (en mg/ Nm³)									
	2,463				2,463									
	0,783				0,783									
	Réplicat 1				Réplicat 2				Réplicat 3					
	concentration en ng/Nm³				concentration en ng/Nm³				concentration en ng/Nm³					
	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2.5</sub>	1 - 2,5 µm	0,1 - 1 µm	< 0,1 µm	PM <sub>2.5</sub>		
naphthalène	28,56	23,63	25,45	77,64	31,53	9,24	4,33	17,29	30,87	12,53	19,04	6,00	25,04	31,97
acénaphthène	3,15	3,66	2,76	9,57	3,88	0,82	0,18	0,83	1,83	0,74	0,98	0,93	1,91	2,44
fluorène	9,58	9,46	8,27	27,32	11,09	1,96	0,57	0,65	3,17	1,29	2,58	0,45	3,03	3,87
phénanthrène	20,59	27,89	18,74	67,23	27,30	6,36	5,55	5,11	17,01	6,91	12,58	4,43	17,01	21,72
anthracène	4,04	3,56	3,75	11,35	4,61	0,23	0,06	0,76	1,06	0,43	1,22	0,50	1,72	2,20
fluoranthrène	6,01	9,01	4,69	19,71	8,00	1,90	1,34	0,97	4,21	1,71	4,00	1,42	5,42	6,92
pyrène	5,50	8,63	4,44	18,58	7,54	1,80	2,04	2,00	5,83	2,37	4,42	2,22	6,64	8,47
benzo[a]anthracène	3,97	7,15	4,96	16,08	6,53	3,16	7,26	9,82	20,24	8,22	2,55	6,53	9,08	11,59
chrysène	5,19	9,78	21,86	36,82	14,95	5,61	10,53	29,70	45,85	18,62	3,54	16,58	20,12	25,68
benzo[b]fluoranthrène	33,18	61,97	231,46	326,61	132,62	44,22	82,56	395,93	522,71	212,25	57,46	311,89	369,35	471,49
benzo[k]fluoranthrène	17,36	32,63	99,11	149,10	60,54	22,40	43,09	198,38	263,88	107,15	28,97	148,04	177,01	225,95
benzo[a]pyrène	14,96	34,50	8,47	57,93	23,52	7,12	40,09	35,41	82,62	33,55	39,02	20,05	59,07	75,41
dibenzo[a,h]anthracène	0,45	1,12	0,63	2,20	0,89	0,82	1,36	1,92	4,10	1,66	1,41	2,16	3,57	4,55
benzo[g,h,i]pérylène	7,32	14,31	15,15	36,77	14,93	9,09	16,46	35,35	60,90	24,73	22,33	41,65	63,98	81,67
indeno[1,2,3-c,d]pyrène	9,99	20,00	23,10	53,09	21,56	11,10	23,28	54,56	88,93	36,11	29,06	64,18	93,24	119,03



**Figure 232 - Spéciation des HAP en fonction de la taille des particules, prélevées au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2**

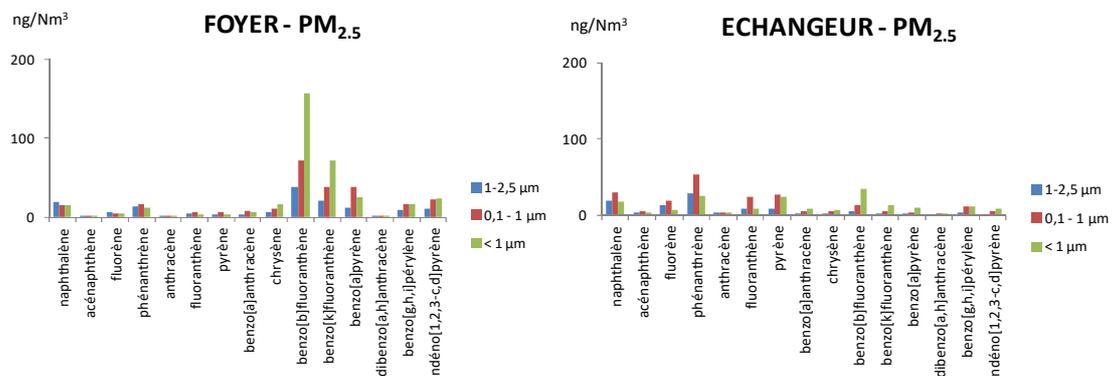
Sur la Figure 233, on observe des concentrations totales en HAP principalement concentrées dans la fraction submicronique (PM<sub>0.1</sub> et PM<sub>0.1-1</sub>) et, en moyenne, 50 % plus élevées au-dessus du foyer (0,76 µg/Nm<sup>3</sup>) qu'en sortie d'échangeurs (0,48 µg/Nm<sup>3</sup>).

Par rapport aux concentrations massiques en PM<sub>2.5</sub>, les HAP contribuent pour 419 µg/g au-dessus du foyer (où les concentrations en PM<sub>2.5</sub> sont très faibles, de l'ordre de 2 mg/Nm<sup>3</sup>) et pour 15 µg/g en sortie des échangeurs (où les concentrations en PM<sub>2.5</sub> sont plus élevées, de l'ordre de 32 mg/Nm<sup>3</sup>).



**Figure 233 - Concentrations massiques en HAP totaux contenus dans les particules collectées au-dessus du foyer de combustion et en sortie d'échangeur thermique de la chaudière n°2**

Au-dessus du foyer, le HAP le plus représenté est le benzo[b]fluoranthène, à 5 cycles (cf. Figure 234). En sortie d'échangeurs, on ne détecte pas d'espèces de HAP dominantes.



**Figure 234 - Spéciation des HAP selon les trois fractions granulométriques PM<sub>1-2.5</sub>, PM<sub>0.1-1</sub> et PM<sub>0.1</sub> collectées au-dessus du foyer et en sortie du surchauffeur de la chaudière n°2**

On peut remarquer que les concentrations en HAP totaux évoluent de façon opposée aux concentrations en carbone organique (OC) :

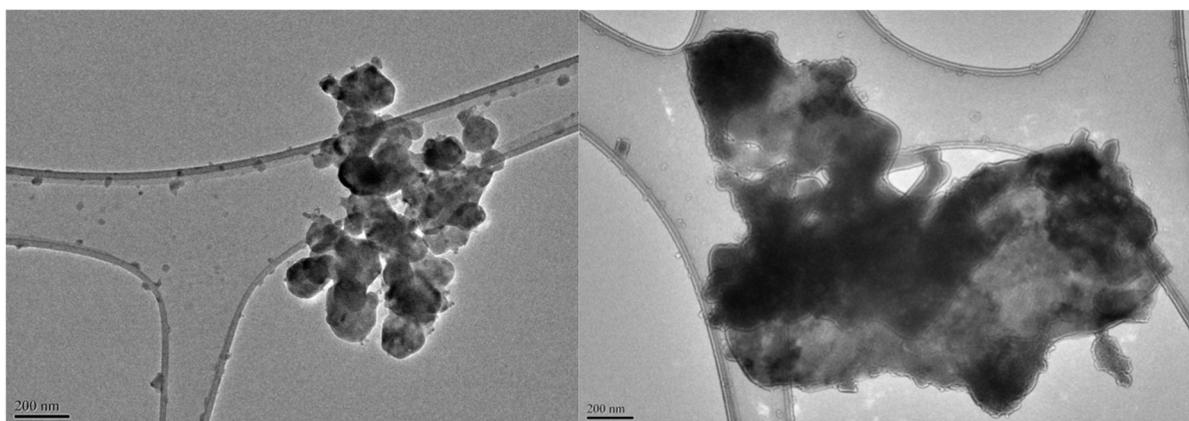
- au-dessus du foyer, les concentrations en HAP sont plus importantes tandis que les concentrations en OC sont faibles ;
- en sortie des échangeurs, c'est le contraire.

### Observation par microscopie électronique à transmission des $PM_{2.5}$

Les observations au microscope électronique à transmission (MET) ont été effectuées sur des prélèvements de particules ultrafines ( $PM_{0.1}$ ), au-dessus du foyer et en sortie d'échangeur. Ces prélèvements ont été réalisés par impaction de très courte durée (30 secondes) sur des grilles en cuivre pour MET, recouvertes d'un film polymère vinylique, troué, en Formvar®. Le carbone et l'oxygène (C et O), présents dans la membrane, ainsi que le cuivre (Cu), présent dans la grille qui supporte la membrane, sont systématiquement détectés par l'analyse EDS dans tous les spectres.

Des observations microscopiques par MET couplé à des analyses EDS (spectrométrie de dispersion d'énergie de rayons X) ont été menés sur des échantillons prélevés au foyer et à l'échangeur pour la fraction ultrafine des particules ( $PM_{0.1}$ ).

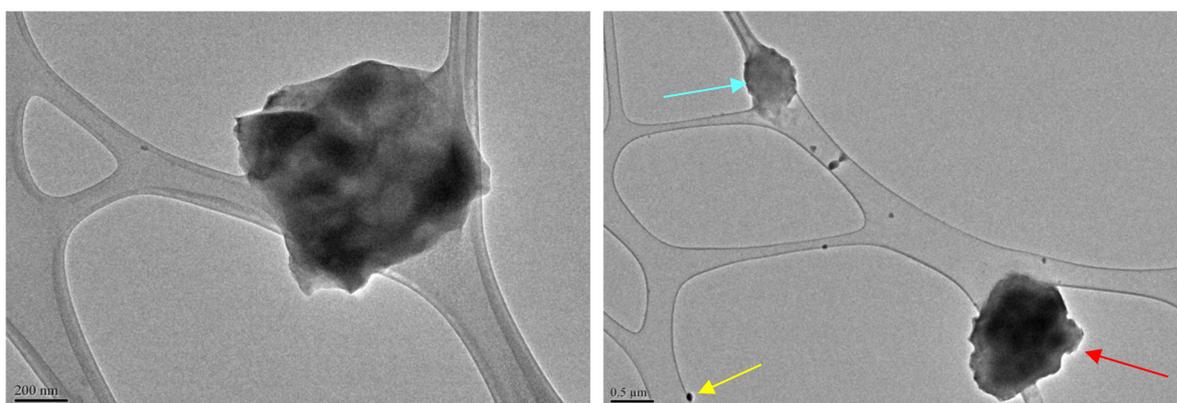
Les clichés présentés sur les Figures 235 et 236 correspondent à l'observation des particules ultrafines collectées, respectivement, au-dessus du foyer ( $T > 670^{\circ}C$ ) et en sortie d'échangeur ( $T < 520^{\circ}C$ ), pour la chaudière spreader-stoker. Comme on peut l'observer sur les différentes photos, l'échantillon est hétérogène dans l'aspect, la taille et la nature des particules collectées.



a) Agrégat de sels de  $K_2SO_4$  et  $Na_2SO_4$

b) Amas contenant des métaux

**Figure 235 - Clichés obtenus par MET sur les prélèvements de particules ultrafines  $PM_{0.1}$ , réalisés au-dessus du foyer de la chaudière n°2**



a) Particules de type  $Ca_3(PO_4)_2$  et/ou  $Mg_3(PO_4)_2$

b) Particules de type  $Ca_3(PO_4)_2$  (flèche bleu clair),  $K_2SO_4$  (flèche jaune) et  $SiO_2$  (flèche rouge)

**Figure 236 - Clichés obtenus par MET sur les prélèvements de particules ultrafines  $PM_{0.1}$ , réalisés en aval du surchauffeur de la chaudière n°2**

Sur la Figure 235a, on observe un agrégat de particules en forme de grappe, composé de particules homogènes et sphériques d'environ 80 à 100 nm de diamètre. L'analyse EDS révèle la présence d'une forte concentration en  $K^+$  et  $SO_4^{2-}$ , et en plus faible proportion de  $Na^+$ . On en déduit que ces particules sphériques sont des sels de type  $K_2SO_4$  et  $Na_2SO_4$ , obtenu par des phénomènes de nucléation (conversion de la phase gazeuse vers une phase condensée), puis de condensation en surface et enfin d'agglomération. L'existence

de sels condensés au foyer et de forme sphérique avait déjà été observée lors des essais sur le pilote industriel (cf. Annexe A.2, page 86), avec le bois le plus humide (à 42 % d'humidité). De plus, on a également noté, sur d'autres photos correspondantes à des sels particuliers, la présence d'éléments tels que Cr et Zn. Ces espèces se sont fixées ou adsorbées sur les sels préexistants et proviennent probablement de l'installation en elle-même (constitution de la grille, briques réfractaires, etc.).

La Figure 235b est un cliché montrant un amas d'espèces métalliques, assez volumineux, contenant principalement Al, Ca, Fe, Mn mais aussi K, P, Na et Mg. L'élément le plus représenté sur certains clichés est le Cr, sous forme de particules sphériques. Ces éléments peuvent provenir de la fragmentation du combustible en espèces condensées peu volatiles ou des matériaux constitutifs de la chaudière elle-même (réfractaires). Des espèces volatiles, vaporisées sous l'effet des très hautes températures dans le foyer, peuvent contribuer à la croissance de cet amas, par réaction chimique de surface.

On peut remarquer l'absence de particules de suie, observées au niveau du foyer sur le pilote industriel (cf. Annexe A.2, page 86) et qui sont issues de la transformation des HAP sous l'effet des très hautes températures. On peut supposer qu'il y a, au sein de cette chaudière, des conditions de combustion très favorables et que la majorité du carbone et de l'hydrogène du combustible est sous forme de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O constituant les fumées.

Sur la Figure 236a, on observe une particule isolée et cubique d'environ 800 nm, contenant Ca, Mg et P en quantités majoritaires et K, S et Cl en quantités minoritaires. Il pourrait donc s'agir d'espèces particulières de phosphate de calcium, telles que Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, et/ou de magnésium, telles que Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sur lesquelles pourraient se condenser des sels de type sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et/ou chlorure de potassium (KCl). L'aspect cubique de cette particule suggère un phénomène de croissance par cristallisation, induite par le gradient de température négatif entre le foyer et la sortie de l'échangeur ( $\Delta T \approx 150^\circ\text{C}$ ). Mais cette particule peut aussi provenir de la fragmentation thermique des constituants du bois, en particulier de la fraction la plus fine des cendres volantes.

La particule sombre de taille micronique, signalée en bas à droite de la Figure 236b par une flèche rouge, est attribuée à un oxyde de silicium, de type SiO<sub>2</sub>, provenant probablement de la biomasse. La particule signalée par une flèche bleu clair, en haut à gauche sur la Figure 236b, correspond à un phosphate de calcium, comme la particule d la Figure 236a. Compte-tenu des grandissements différents des clichés montrés sur la Figure 236a et b, leurs dimensions sont comparables, autour de 600 nm. Enfin, la petite particule sphérique individuelle, d'environ 70 à 80 nm de diamètre, signalée par une flèche jaune en bas à gauche de la Figure 236b, a été identifiée par analyse EDS comme un sel de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quasi-pur. De nombreuses autres particules, similaires d'aspect, peuvent être observées sur la Figure 236b. On peut supposer que ces sels se sont formés par condensation sur les filaments en Formvar® du support de collecte, sous l'effet du gradient thermique négatif entre le foyer la sortie d'échangeur. Ces sels sont également observés au-dessus du foyer sous forme d'agrégats de particules individuelles, comme sur la Figure 235a.

Pour conclure, aucune particule de suie n'a été observée au niveau du foyer ou au niveau de l'échangeur, ce qui suppose de bonnes conditions de combustion. Les mêmes types de particules ont été observées, au niveau du foyer ou au niveau de l'échangeur, c'est-à-dire :

- des sels sulfatés K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> principalement ;
- des sels phosphatés de calcium et/ou de magnésium ;
- de la chaux CaO ;
- des éléments métalliques issus de la fragmentation du combustible ou de l'usure des matériaux réfractaires (ou éventuellement du système de prélèvement) tels que Cr (uniquement au foyer), Fe, Al, Si et Mn (en traces).

La différence la plus notable concerne la taille des particules, qui est majoritairement plus petite au foyer qu'à l'échangeur. Ce résultat attendu confirme que les étapes dominantes au foyer sont la nucléation, suivi de la coagulation, l'agglomération et la croissance des nucléi. À la sortie de l'échangeur, la condensation et l'agrégation de sels inorganiques particuliers est privilégiée.

## Bibliographie

- [1] I. Obernberger, T. Brunner and G. Bärnthaler, "Chemical properties of solid biofuels - significance and impact," *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, pp. 973-982, 2006.
- [2] H. Wiinikka and R. Gebart, "Experimental investigations of the influence from different operating conditions on the particle emissions from a small-scale pellets combustor," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, pp. 645-652, 2004.
- [3] L. S. Johansson, C. Tullin, B. Leckner et P. Sjövall, «Particle emissions from biomass combustion in small combustors,» *Biomass Bioenergy*, vol. 25, p. 435, 2003.
- [4] J. Pagels, M. Strand, J. Rissler, A. Szpila, A. Gudmundsson, M. Bohgard, L. Lillieblad, M. Sanati et E. Swietlicki, «Characteristics of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, pp. 1043 - 1059, 2003.
- [5] O. Sippula, J. Hokkinen, H. Puustinen, P. Yli-Pirila et J. Jokiniemi, «Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers,» *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 4855-4864, 2009.
- [6] A. Wierzbicka, L. Lillieblad, J. Pagels, M. Strand, A. Gudmundsson, A. Gharibi, E. Swietlicki, M. Sanati et M. Bohgard, «Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels,» *Atmospheric Environment*, vol. 39, n° 11, pp. 139 - 150, 2005.
- [7] A. Williams, J. Jones, L. Ma et M. Pourkashanian, «Pollutants from the combustion of solid biomass fuels,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, pp. 113-137, 2012.
- [8] M. Bashir, P. Jensen, F. Frandsen, S. Wedel, K. Dam-Johansen, J. Wadenbäck and S. Pedersen, "Ash transformation and deposit build-up during biomass suspension and grate firing: Full-scale experimental studies," *Fuel Processing Technology*, vol. 97, pp. 93-106, 2012.
- [9] S. Jimenez and J. Ballester, "Influence of operating conditions and the role of sulfur in the formation of aerosols from biomass combustion," *Combustion and Flame*, vol. 140, pp. 346-358, 2005.
- [10] T. Brunner, J. Fluch, I. Obernberger et R. Warnecke, «Investigations of aerosol formation pathways during MSW combustion based on high-temperature impactor measurements,» *Fuel Processing Technology*, vol. 105, pp. 154-160, 2013.
- [11] L. Johansson, C. Tullin, B. Leckner et P. Sjövall, «Particle emissions from biomass combustion in small combustors,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, pp. 435-446, 2003.
- [12] M. Jöller, T. Brunner et I. Obernberger, «Modeling of aerosol formation during biomass combustion for various furnace and boiler types,» *Fuel Processing Technology*, vol. 88, n° 11 - 12, pp. 1136 - 1147, 2007.
- [13] K. Christensen, M. Stenholm et H. Livbjerg, «The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO<sub>2</sub> in straw-fired boilers,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, pp. 421-444, 1998.
- [14] B. Miller, D. Dugwell et R. Kandiyoti, «Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor,» *Fuel*, vol. 81, pp. 159-171, 2002.
- [15] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu and N. Lapa, "Use of chemical fractionation to understand partitioning of biomass ash constituents during co-firing in fluidized bed combustion," *Fuel*, vol. 101, pp. 215-227, 2012.
- [16] B. M. Jenkins, R. R. Bakker and J. B. Wei, "On the properties of washed straw," *Biomass and Bioenergy*, vol. 10, no. 4, pp. 177-200, 1996.
- [17] L. Deng, T. Zhang and D. Che, "Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass," *Fuel Processing Technology*, vol. 106, pp. 712-720, February 2013.
- [18] R. Singh and A. Shukla, "A review on methods of flue gas cleaning from combustion of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 854-864, January 2014.
- [19] P. Van-Hulle, Caractérisation des aérosols émis par la combustion des hydrocarbures, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2002.
- [20] H. Wiinikka, R. Gebart, C. Boman, D. Bostrom, A. Nordin et M. Ohman, «High-temperature aerosol formation in wood pellets flames : Spatially resolved measurements,» *Combustion and Flame*, vol. 147, n° 14, pp. 278 - 293, 2006.
- [21] Th. Nussbaumer et J. Good, *Technique de combustion*, ITEBE bio e-train, Éd., 2006.
- [22] D. Venturini, C. Borello, D. Iossa, F. Lentini et Rispoli, «Modeling of multiphase combustion and deposit

- formation in a biomass-fed furnace,» *Energy*, vol. 35, n° 17, pp. 3008 - 3021, 2010.
- [23] M. Jöller, *Modelling of aerosol formation and behavior in fixed-bed biomass combustion systems - Influencing aerosol formation and behavior in furnaces and boilers. PhD Thesis*, Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems, Graz University of Technology, 2007.
- [24] J. Keltz, T. Brunner, I. Obernherger, P. Jalaya et M. R. Hirvonen, «PM emissions from old and modern combustion systems and their health effects,» chez *Proceedings of the European Biomass Conference*, Lyon, France, 2010.
- [25] O. Sippula, *Fine particle formation and emission in biomass combustion. PhD thesis*, Department of Environmental Science, University of Eastern Finland, 2010.
- [26] I. Obernberger, T. Brunner and G. Bärnthaler, "Fine particulate emissions from modern Austrian small-scale biomass combustion plants," in *Proceedings of the 15th European Biomass Conference & Exhibition*, Berlin, Germany, 2005.
- [27] M. Strand, M. Bohgard, E. Swietlicki, A. Gharibi and M. Sanati, "Laboratory and field test of a sampling method for characterization of combustion aerosols at high temperature," *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, no. 8, pp. 757-765, 2004.
- [28] T. Brunner, *Aerosols and coarse fly ashes in fixed-bed biomass combustion. PhD thesis*, Graz University of Technology, Austria, 2006.
- [29] X. Chaucherie, M. Taralunga, I. Fraboulet, O. Le Bihan, D. Ledur, A. Pons et E. Fiani, «Mesures Automatisées des Particules en Emissions Canalisées (MAPEC),» Rapport final, Convention ADEME 07-74-C0079, 2011.
- [30] A. Baron and K. Willeke, *Aerosol measurement : principles, techniques and applications*, John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [31] P. Mikkonen, E. Lamminen and J. Ojanen, "Stack sampling with dilution for fine particle measurement," in *Proceedings of AAAR*, Anaheim, USA, 2003.
- [32] X. Chaucherie, F. Gautier, I. Fraboulet, O. Le Bihan, F. Gouriou et E. Fiani, «Aerosol size distribution determination from stack emissions: the case of a cement plant,» 2007.
- [33] M. Besch, "Assessment of a novel in-line particulate matter sensor with respect to OBD and emissions control applications," in *Proceedings of the ASME 2011 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, Morgantown, USA, 2011.
- [34] G. Andrews, A. Clarke, N. Rojas et T. Sale, «Diesel Particle Size Distribution: The Conversion Of Particle Number Size Distribution To Mass Distribution,» 2001.
- [35] V. Niemelä, E. Lamminen et A. Laitinen, «A Novel Method for Particle Sampling and Size-Classified Electrical Charge Measurement at Power Plant Environment,» chez *11th International Conference on Electrostatic Precipitation*.
- [36] Eurachem/CITAG Guide : Quantifying Uncertainty in analytical measurement, 2nd éd., 2000.
- [37] R. Tsai et L. J. Liang, «Correlation for thermophoretic deposition of aerosol particles onto cold plates,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 32, pp. 473-487, 2001.
- [38] N. Gauchet et J. Vendel, «Modelling of the aerosol collection efficiency by drops-influence of the distance between the drops,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 31, pp. 41-42, 2000.
- [39] H. Paqueton et J. Ruste, «Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement, Mesures-Analyses,» *Les Techniques de l'ingénieur*, 2006.
- [40] A. Worobiec, J. de Hoog, J. Osan, I. Szaloki, C. Ro et R. Van Grieken, «Thermal stability of beam sensitive atmospheric aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature,» *Spectrochimica Acta B58*, pp. 479-496, 2003.
- [41] J. Schibler, D. Moore et B. De Borja, «Setting meaningful detection and quantification limits for chromatography methods,» *Dionex Corporation*, 2007.
- [42] G. Mirivel, *Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé. Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1, 2009.
- [43] M. Karlik et B. Jouffrey, «Étude des métaux par microscope électronique en transmission (MET) : Microscopie, échantillons et diffraction,» *Les techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [44] H. Wiinikka and R. Gebart, "The influence of air distribution rate on particle emissions in fixed bed combustion of biomass," *Combustion Science and Technology*, vol. 177, pp. 1747-1766, 2005.

## L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique -, nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

## LES COLLECTIONS DE L'ADEME



### FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



### CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



### ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



### EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



### HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.