



## DIOXSOLVE

Mai  
2024

Recherche d'indicateurs à la  
formation des dioxines/furanes  
issues de suies de chaufferies  
industrielles biomasse

Les chaudières industrielles à combustible solide de type biomasse peuvent être des sources d'émissions de dioxines/furanes. Les concentrations dans les fumées sont réglementairement limitées à 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> iTEQ à 6% d'oxygène mais les valeurs usuellement mesurées restent de l'ordre de quelques millièmes de nanogrammes. A ce jour, les acteurs de la filière bois-énergie ne parviennent pas à identifier de manière claire les facteurs expliquant un dépassement des teneurs en dioxines/furanes par rapport à la valeur réglementaire, pourtant observé (non fréquemment) sur certaines installations biomasse. Il existe des solutions secondaires de réduction des dioxines/furanes utilisées dans les unités d'incinérations mais elles ne sont pas adaptées au fonctionnement d'une installation biomasse à cause de contraintes liées à la variabilité du combustible ou aux variations de charge.

L'objectif du projet DIOXSOLVE consiste à identifier les mécanismes en jeu favorisant la formation de dioxines/furanes par une étude de l'influence de la température des gaz d'un côté et de l'influence de la teneur en chlore et cuivre du combustible d'un autre côté. Différentes expériences ont été menées à l'échelle laboratoire, accompagnées d'essais en chaudières pilote. Ce projet est mené par trois acteurs complémentaires de la filière bois-énergie :

- **COMPTE-R** : fabricant d'installations biomasses et agissant en coordinateur du projet
- **LERMAB** : laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois
- **RAGT** : société de recherche et de conseil en valorisation énergétique de la biomasse

Une meilleure connaissance des mécanismes limitant le relargage des dioxines/furanes en phase gazeuse a pour objectif d'identifier des solutions primaires de réduction de ces rejets, notamment en limitant le phénomène de relargage de ces polluants des cendres vers la phase gazeuse.

Les précédentes études expérimentales menées sur les dioxines/furanes dans les cendres ont mis en évidence qu'il était nécessaire de partir sur les cendres d'un même site pour y réaliser un plan d'expériences complet. Deux types de campagnes de prélèvement ont été menées :

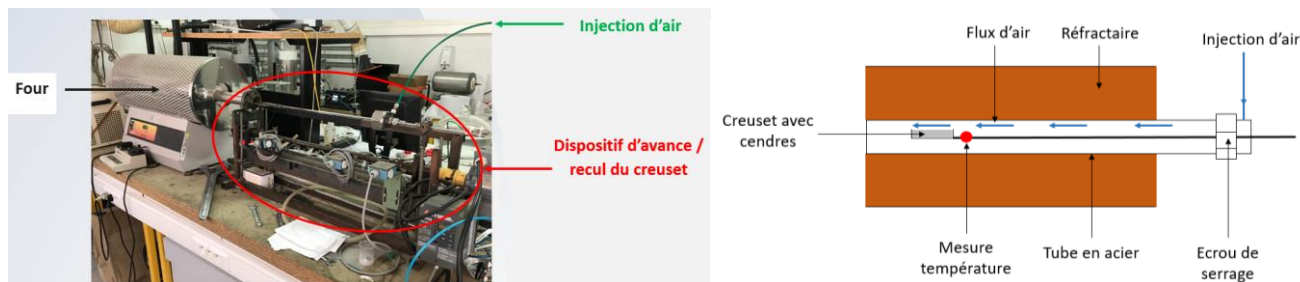
- D'une part une grande quantité de cendres a été prélevée au niveau de l'échangeur pour y faire une matrice d'expériences visant à mesurer l'impact de la température et l'influence de la présence d'éléments chimiques inhibiteurs ou catalytiques. Ces cendres ont été envoyées au LERMAB pour la réalisation de 6 premières campagnes d'essais à l'échelle laboratoire.
- D'autre part, une seconde campagne de prélèvement sur différentes zones favorables à l'accumulation de cendres, issues de plusieurs chaufferies biomasse (du foyer de combustion jusqu'aux équipements de filtration) a été menée afin d'y réaliser un bilan matière par installation prélevée.

Pour la seconde campagne de prélèvement, 9 sites ont été choisis selon les critères de sélection suivants :

- Teneurs en dioxines/furane mesurées supérieures aux valeurs limites d'émission ou proches ou sujettes à un risque de dépassement
- Puissance de la chaudière et la géométrie induite
- Les conditions d'exploitation
- La provenance et la qualité de la biomasse (plaquette forestière ou SSD)
- Les zones géographiques où les installations sont implantées

Les analyses des teneurs en dioxines/furanes dans les cendres mettent en avant un enrichissement de cette dernière au fur et à mesure que l'on avance vers la sortie de l'installation, allant dans le pire des cas jusqu'à des taux de plusieurs milliers de ng/kg. L'échangeur de chaleur semble constituer une zone favorable à cet enrichissement des cendres en dioxines.

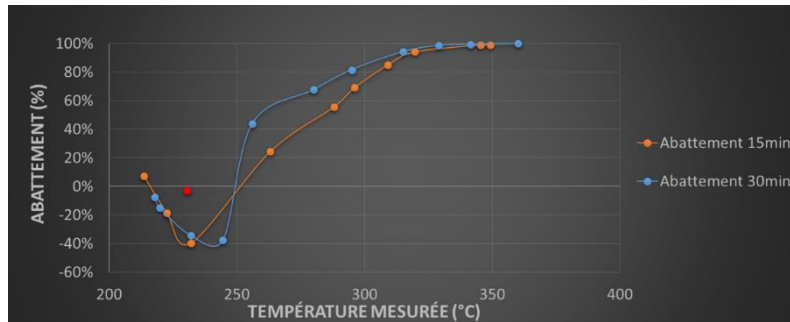
Lors de la **première campagne de prélèvement**, quatre lots de cendres provenant d'installations différentes ont été utilisés. Les trois premières campagnes d'essais des trois premiers lots de cendres ont révélé une **teneur en dioxines trop faible** ne permettant pas un traitement des résultats. Le **quatrième lot** possède une teneur en dioxines suffisamment élevée, ce qui a permis de réaliser **3 campagnes d'essais** (4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> campagne). Les différents essais utilisant ces cendres ont été réalisés dans un four tubulaire permettant de monter à très haute température les échantillons de cendres placés dans un creuset en acier. Le même protocole a été respecté sur l'ensemble des essais (injection d'air, position thermocouple, quantité de cendres introduite). Le creuset reste dans le four à haute température pendant 15 ou 30 minutes suivant les essais. Les cendres sont ensuite pesées à la fin de l'essai afin de déterminer la perte de masse puis elles sont envoyées au laboratoire d'analyses de dioxines. Le **dispositif expérimental** des essais effectués est présenté sur la photo et le schéma ci-dessous.



Tout l'objet de ces manipulations est de comparer la masse de dioxine avant et après la période de chauffe. La donnée récupérée en sortie est l'abattement de la masse des dioxines par kg de cendres. Lorsqu'un abattement est observé, cela peut être à la suite de plusieurs phénomènes : un relargage des dioxines dans les fumées ou une destruction des dioxines dans les cendres. Même si elle apporte un début d'explication, elle ne permet pas d'éclaircir complètement la compréhension des phénomènes en jeu. De même, elle ne permet pas de capter l'information d'une éventuelle création de nouvelles molécules de dioxines.

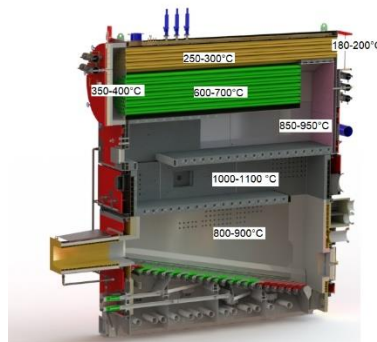
La 4<sup>ème</sup> campagne d'essais a donc consisté en quatre essais avec un temps de séjour de 30 minutes. Cette campagne a permis de mettre en évidence un abattement en dioxines dans les cendres de 44% à 273°C, de 81% à 302°C, de 98% à 335°C et de 100% à 375°C.

La 5<sup>ème</sup> campagne d'essais s'est attachée à étudier l'influence de la température et du temps de séjour : 22 essais ont été réalisés ; à savoir 11 essais avec un temps de séjour de 15 minutes et 11 essais avec un temps de séjour de 30 minutes. Les 11 essais ont été effectués avec une température de traitement similaire (1 à 6% de différence entre les essais de 15 et 30 minutes). Le graphique ci-dessous montrent les résultats d'abattement en dioxines de ces essais en fonction de la température de traitement. Le point rouge correspond à un essai de 15 minutes avec une mauvaise stabilisation de la température mesurée.

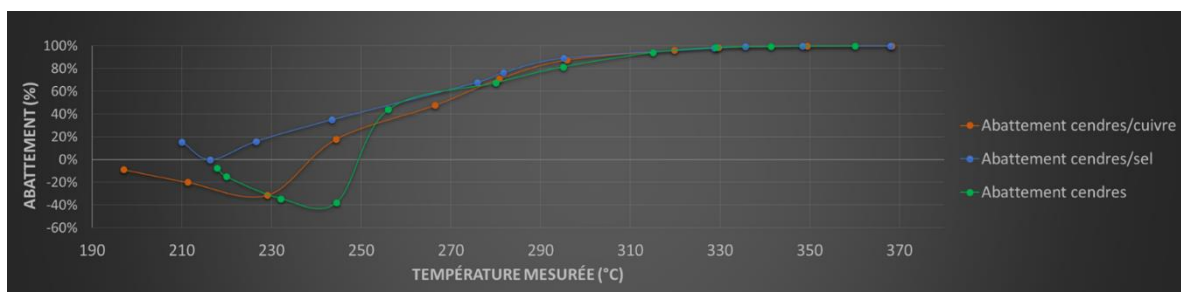


D'après ces résultats, un **relargage des dioxines** semble s'opérer entre 210 et 250°C de manière similaire entre les deux temps de séjour différents. Entre 256 et 315°C, l'abattement en dioxines des essais de 30 minutes est de moyenne **plus élevée de 13%** que celui des essais de 15 minutes ; avec une différence importante de 20% pour l'essai à 260°C environ. Le temps de séjour semble donc avoir un **impact significatif** entre ces températures mais le **facteur influençant** l'abattement en dioxines reste **principalement la température de traitement**. A partir de 320°C, l'abattement en dioxines est total pour les deux temps de séjour.

Le schéma ci-dessous nous donne les estimations des niveaux de température pour une chaudière de type foyer co-courant à deux parcours de tube de fumées. La zone où les gaz de combustion sont inférieurs à 250°C se situent à la sortie du second parcours de tubes de fumées.

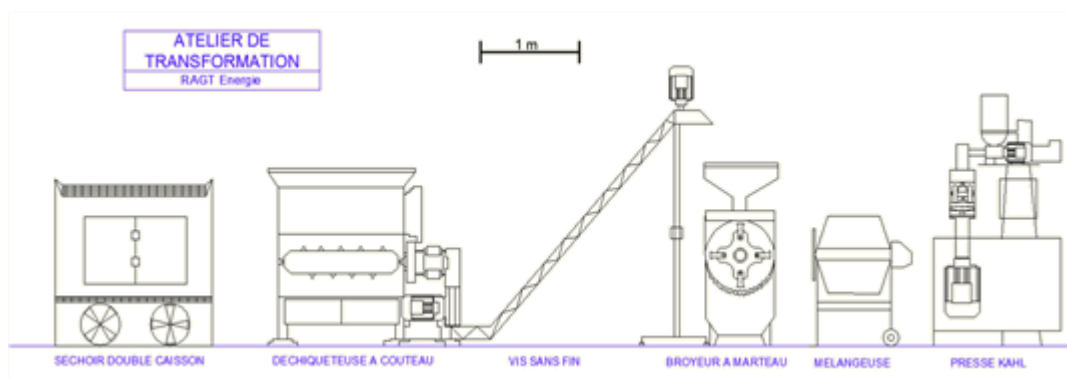


La 6<sup>ème</sup> campagne d'essais s'est axée sur l'influence des teneurs en chlore et en cuivre avec les mêmes cendres que celles utilisées précédemment. Initialement, les cendres utilisées avaient une teneur en chlore de 0,55% et une teneur en cuivre de 0,06%. Un échantillon de ces cendres brutes a été prélevé pour y ajoutant du sel pour ainsi obtenir une teneur en chlore de 4,55%. Un autre échantillon de ces cendres brutes a été prélevé en y ajoutant de la poudre de cuivre pour ainsi obtenir une teneur en cuivre de 0,16%. Lors de cette campagne, **11 essais sur chaque échantillon** ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles des essais de 30 minutes de la campagne précédente. Le graphique ci-dessous présente les résultats **d'abattement en dioxines** de ces essais en fonction de la température de traitement.



D'après ces résultats, un **relargage des dioxines** semble s'opérer entre 200 et 250°C sauf pour les essais avec ajout de sel. Ce relargage s'observe **jusque 240°C** pour les essais avec ajout de **cuivre** et **jusque 250°C** pour les essais avec **cendres brutes**. La différence la plus remarquable se situe à **240°C** où l'abattement en dioxines est de **35%** pour l'essai avec **sel**, **18%** pour l'essai avec **cuivre** et **-38%** pour l'essai avec **cendres brutes**. Entre 280 et 320°C, l'abattement en dioxines des essais avec **sel** est de moyenne **plus élevée de 3%** que celui des essais avec **cuivre**, et de moyenne **plus élevée de 7%** que celui des essais avec **cendres brutes**. A partir de 330°C, l'abattement en dioxines est total (99%) pour les trois types d'essais.

Dans le cadre des lots de travail 4 et 5, **cinq lots de granulés de chêne** ont été produits par le laboratoire RAGT Energie selon leur process de transformation schématisé ci-après.



Leur **formulation** découle de données bibliographiques et de retours d'expérience du LERMAB et de COMPTE-R sur les relevés effectués en chaufferie. L'objectif étant **d'étudier l'influence** d'un maximum de **paramètres** sur les **émissions de dioxines/furanes**, leurs concentrations en **chlore** (1ère cause identifiée d'émissions de dioxines/furanes) sont variables, et certains contiennent un agent supposé **catalyseur** (cuivre en poudre) ou **inhibiteur** de dioxines (produit commercial liquide, non nommé ici, disponible pour être ajouté aux déchets pour les incinérateurs). La concentration en chlore du combustible est modifiée par ajout de **typha**. C'est une biomasse semblable au roseau (voir photo ci-dessous) qui pousse en milieu humide et concentre le chlore du sel marin.

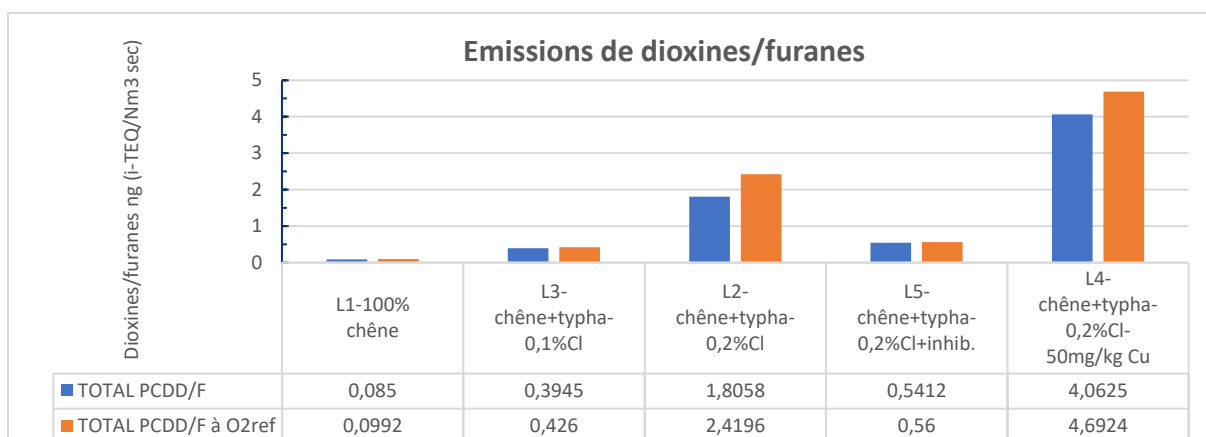


Les lots produits sont les suivants :

- Granulés 100% chêne, le lot témoin ;
- Granulés avec 0,1% de chlore ;
- Granulés avec 0,2 % de chlore ;
- Granulés avec 0,2% de chlore et un catalyseur (50mg de Cuivre/kg) ;
- Granulés avec 0,2% de chlore et un produit commercial inhibiteur (proportions données par le fournisseur).

Chacun de ces cinq lots de granulés a fait l'objet d'un essai en combustion sur **chaudière pilote de 25kW**, avec analyses des **émissions atmosphériques** en continue et analyses des **cendres**. Les valeurs d'émissions en dioxines/furanes mesurées au cours de chacun de ces essais semblent confirmer que :

- Les émissions de dioxines/furanes **augmentent** avec la **concentration de chlore** du combustible ;
- La présence de **cuivre** dans le combustible **augmente** les **émissions** de dioxines/furanes, pour un taux de chlore donné ;
- L'ajout d'un **agent inhibiteur réduit** considérablement les émissions de dioxines/furanes pour un taux de chlore donné.



Les résultats des **concentrations** des dioxines/furanes dans les **cendres** de l'essai avec 0,2% de Chlore (lot 2) montrent que ce sont principalement les zones de la chaudière au niveau des **échangeurs**, ou de leur entrée, qui ont les **plus fortes teneurs**. Cela corrobore les résultats des autres lots de travail de Compte-R et du Lermab et confirme le choix d'avoir priorisé le travail sur les **cendres volantes** et les **zones plus froides** des chaudières.

Ces expériences de combustion conduisent à des **résultats encourageants** sur la compréhension des émissions de dioxines/furanes, mais le **nombre d'essais** reste **très limité**. Ils ne suffisent pas à **expliquer** complètement les **phénomènes de formation** de ces polluants ou à déduire des enseignements robustes et généralisables sur les **méthodes de réductions** qui pourraient être mises en place. En effet, étant donné le peu d'essais réalisés et le contexte assez différent des cas réels (chaudière domestique 25kW versus chaufferies industrielles), les **tendances** observées ne peuvent pas être validées avec certitude. La poursuite du projet, avec cette fois des essais de combustion en **chaudières industrielles** ainsi que des **essais de formulation plus poussés**, pourrait permettre une **compréhension** plus complète des phénomènes étudiés.

#### En conclusion :

- Un **enrichissement** des cendres en dioxines/furanes est observé au fur et à mesure que l'on avance vers la sortie des installations.
- L'**échangeur** de chaleur constituerait une **zone favorable** à cet enrichissement en dioxines/furanes
- Les **relargages** de dioxines/furanes à partir de cendres de chaufferies semblent s'opérer majoritairement **entre 200 et 250°C** et le temps de séjour (15 et 30 minutes) semble avoir peu d'incidence
- **Au-delà de 250°C**, il se produit un **abattement** des dioxines/furanes dans les cendres qui semble être favorisé par le **temps de séjour** (+13% entre 15 et 30 minutes).
- L'**abattement** des dioxines/furanes dans les cendres est **total** à partir de **300 à 320°C**
- Les émissions de dioxines/furanes **augmentent** fortement avec la concentration en **Chlore et en Cuivre** du combustible
- Les analyses de dioxines/furanes dans les **cendres** des essais sur **chaudière pilote** confirment les mesures sur équipement **industriel** : les dioxines/furanes sont **concentrées** dans les cendres volantes au niveau des **échangeurs**

## RÉSUMÉ

Les dioxines/furanes sont mesurées dans les émissions de chaufferies industrielles à combustible solides depuis des années pour les installations supérieures à 20 MW thermique. Le décret du 3 août 2018 a renforcé et généralisé les contrôles de ces dioxines/furanes sur les installations industrielles à combustible solides pour des puissances comprises entre 1 et 20 MW.

Face à une recrudescence d'installations ne pouvant garantir la valeur limite d'émissions en dioxines/furanes inférieures à 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> iTEQ depuis quelques années, les différents acteurs de la filière biomasse (laboratoires, constructeurs, organismes de contrôles) se retrouvent à ce jour sans explication exhaustive sur les indicateurs favorisant la formation de dioxines/furanes en phase gazeuse. Le projet DIOXSOLVE a ainsi été mis en œuvre afin d'avancer sur la compréhension des causes de la formation des dioxines/furanes.

Des expériences simples ont été menées sur les cendres prélevées dans des chaufferies industrielles biomasse ciblées dans lesquelles l'intervalle de température favorable à la formation de dioxines/furanes a pu être identifié. En complément, des mesures sur une chaudière pilote de quelques dizaines de kilowatts ont permis de compléter le projet en testant des combustibles formulés spécifiquement avec différents teneurs en chlore.

La poursuite du projet à l'échelle industrielle permettrait de valider les observations et résultats issus de ces expériences menées pendant le projet DIOXSOLVE et ainsi de mettre en place des outils de prévention permettant de limiter les émissions de dioxines/furanes.

### ADEME

20, avenue du Grésillé  
BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01  
Numéro de contrat : 2203D0045

Étude réalisée par COMPTE-R/ LERMAB/ RAGT pour ce projet  
DIOXSOLVE par l'ADEME

Projet de recherche coordonné par : COMPTE-R

### CITATION DE CE RAPPORT

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.