



HAL
open science

Etude de l'impact de la nature et de la préparation du combustible utilisé par des appareils domestiques de chauffage au bois sur la pollution atmosphérique particulaire

Guillaume Schmidt

► **To cite this version:**

Guillaume Schmidt. Etude de l'impact de la nature et de la préparation du combustible utilisé par des appareils domestiques de chauffage au bois sur la pollution atmosphérique particulaire. Génie chimique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2018. Français. NNT : . tel-02537164

HAL Id: tel-02537164

<https://theses.hal.science/tel-02537164>

Submitted on 8 Apr 2020

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

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

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences Chimiques – ED222
Laboratoire Gestion des Risques et Environnement

THÈSE présentée par :
Guillaume SCHMIDT

soutenue le : **13 Décembre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Haute-Alsace**

Discipline/ Spécialité : **Génie des Procédés**

**Etude de l'impact de la nature et de la
préparation du combustible utilisé par
des appareils domestiques de
chauffage au bois sur la pollution
atmosphérique particulaire**

THÈSE dirigée par :

TROUVE Gwenaëlle

Professeur, UHA

RAPPORTEURS :

ROGAUME Yann
COUSIN Renaud

Professeur, ENSTIB
Professeur, ULCO

AUTRES MEMBRES DU JURY :

MILLET Maurice
CAZIER Fabrice
LE DREFF-LORIMIER Céline
LEYSSENS Gontrand
SCHÖNNENBECK Cornelius

Professeur, UNISTRA
Docteur, ULCO
Docteur, CSTB
MCF, UHA
MCF, UHA

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-François Brillhac, Directeur du GRE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Mes remerciements s'adressent également bien entendu à mes encadrants et directrice de thèse MM. Cornelius Schönnenbeck et Gontrand Leyssens et Mme Gwenaëlle Trouvé pour leur encadrement, leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré au long de ces trois années.

Je tiens également à remercier l'ensemble des partenaires associés à ce travail de thèse sans qui il n'aurait jamais vu le jour, à savoir Mme Florence Proharam de l'ADEME, Mme Elodie Faivre et M. Yann Denance de la société Inovalp, MM. Stéphane Labbé et Fabien Balay de la société Lorflam, M. Noël Adam de la société Agrivalor, Mme Céline Le-Dreff du CSTB, ainsi que le laboratoire du CCM composé de MM. Paul Genevray et Fabrice Cazier et Mmes Coralie Vandebilcke et Dorothee Dewaele pour leur investissement, leur aide et leurs conseils.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur sympathie, leurs conseils, leur bonne humeur et leur aide précieuse. Je souhaite également remercier M. Jérôme Egler pour son aide et pour l'investissement dont il a fait preuve lors de son stage.

Je ne peux terminer ces remerciements sans quelques mots pour mes collègues et amis thésards. Merci à Julie Schobing, Driss Laraqui, Léo-Paul Gautherot, Marc Berger et Guillaume Moser pour cette bonne ambiance, cette cohésion de groupe et votre sympathie. Une mention spéciale à Guillaume et Marc, mes colocataires de bureau, sans qui les sonorités auraient été tout autres. Guillaume, tu as su être présent, m'aider, me conseiller et surtout m'écouter dans les bons mais surtout les pires moments de ma vie et je ne t'en remercierai jamais assez. Je suis heureux d'être encore là pour te dire que je n'ai pas gagné un ami, mais un frère. Merci pour tout !

La vida, a veces, no nos perdona y persiste en nos obliga a tomar decisiones muy difíciles. Casi me reuní con ti en varias veces, pero el destino decidió lo contrario. Lo prometido es deuda, terminé mi tesis para ti y tu sacrificio...

Cometí un error irreparable que hoy me sirve constantemente de lección, pero nunca puedo perdonarme a mí. Serás grabado para siempre en mi cuerpo y en mi mente. Espero que el tiempo pueda borrar mis cicatrices y que algún día finalmente estarás orgulloso de mí.

Sommaire général

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE GENERAL.....	9
LISTE DES COMMUNICATIONS	15
NOMENCLATURE	19
LISTE DES FIGURES	23
LISTE DES TABLEAUX	29
LISTE DES ANNEXES.....	35
INTRODUCTION GENERALE	39

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... 43

I) LE BOIS ENERGIE	45
1) LE BOIS : UNE ENERGIE RENOUVELABLE	45
2) LA COMBUSTION DU BOIS ET SES APPAREILS DE COMBUSTION A L'ECHELLE DOMESTIQUE	47
A- <i>Description des étapes de combustion du bois</i>	48
B- <i>Foyer ouvert</i>	50
C- <i>Foyer fermé ou insert</i>	50
D- <i>Poêles</i>	51
E- <i>Piano de cuisson</i>	52
F- <i>Chaudières</i>	52
G- <i>Systèmes de post-traitement des fumées</i>	53
3) REGLEMENTATIONS ENVIRONNEMENTALES ET LABEL.....	56
4) CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DU BOIS	58
A- <i>Essences de bois et mise en forme</i>	58
B- <i>Composition chimique et paramètres de combustion du bois</i>	59
II) LES EMISSIONS ISSUES DE LA COMBUSTION DE LA BIOMASSE	64
1) GENERALITES.....	64
2) SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES DES VALEURS A L'EMISSION DES PRINCIPAUX POLLUANTS.....	65
A- <i>Monoxyde de carbone</i>	66
B- <i>Oxydes d'azote (NOx)</i>	69
C- <i>Oxydes de soufre (SOx)</i>	71
D- <i>Aérosols et particules</i>	71
E- <i>Composés Organiques Volatils Totaux Non Méthaniques (COVTNM)</i>	82
F- <i>Spéciation de composés organiques et traceurs de combustion</i>	85
III) INFLUENCE DU LAVAGE DE LA BIOMASSE	97
1) IMPACT DU LAVAGE SUR LA PART MINERALE DU BOIS	97
2) IMPACT DU LAVAGE SUR LES EXTRACTIBLES ORGANIQUES DU BOIS	101
3) IMPACT DU LAVAGE SUR LA REACTIVITE ET LES EFFETS CATALYTIQUES LORS DE LA COMBUSTION.....	104
IV) CONCLUSION	108

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES.....	109
I) CARACTERISATION DES COMBUSTIBLES.....	111
1) CARACTERISATION IMMEDIATE DE LA BIOMASSE.....	112
A- <i>Taux d'humidité (Hr)</i>	112
B- <i>Taux de cendres (K)</i>	113
C- <i>Analyse élémentaire (CHONS)</i>	113
D- <i>Pouvoirs calorifiques</i>	114
E- <i>Taux d'écorce du combustible bûche</i>	115
2) ANALYSES INORGANIQUES.....	115
3) ANALYSE DE LA REACTIVITE PAR THERMOGRAVIMETRIE (ATG) ET MODELISATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES BIOMASSES	116
A- <i>Méthode</i>	116
B- <i>Modèle cinétique</i>	116
II) PREPARATION DES COMBUSTIBLES	122
1) ETUDES PRELIMINAIRES A L'ECHELLE DE LA SCIURE	122
A- <i>Protocole de lavage</i>	122
B- <i>Techniques analytiques</i>	124
C- <i>Modèles cinétiques</i>	124
2) PRODUCTION DES GRANULES	128
A- <i>Séchage</i>	128
B- <i>Lavage</i>	129
C- <i>Broyage et compactage</i>	131
3) PREPARATION DES COMBUSTIBLES BUCHES	132
III) DESCRIPTIFS DE LA PLATEFORME DE COMBUSTION	133
1) PLATEFORME DE COMBUSTION	133
2) PROTOCOLES D'ESSAIS.....	136
A- <i>Poêle à granulés</i>	136
B- <i>Insert bûches</i>	136
IV) CARACTERISATION DES EMISSIONS PROVENANT DE LA COMBUSTION DU BOIS.....	138
1) MESURES GAZEUSES EN CONTINU	138
2) PARTICULES.....	139
A- <i>Mesure des émissions de particules en masse</i>	139
B- <i>Mesure des émissions de particules en nombre</i>	139
3) SPECIATION DES COMPOSES ORGANIQUES	144
A- <i>HAP, méthoxyphénols et traceurs de combustion</i>	144
B- <i>Aldéhydes/cétones et BTEXT</i>	145
4) CENDRES.....	146
V) ANNEXES.....	147

CHAPITRE 3 : LAVAGE DU COMBUSTIBLE SCIURE, CARACTERISATION DES ECHANGES ET MODELISATION..... 151

I)	CARACTERISATION ET LAVAGE DES COMBUSTIBLES	153
II)	CARACTERISATION DES FRACTIONS MINERALES DES BIOMASSES BRUTES ET LAVEES	154
1)	INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DU SECHAGE	154
2)	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	161
3)	MODELISATION	164
III)	CARACTERISATION DES FRACTIONS ORGANIQUES TOTALES EXTRAITES	169
1)	INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE ET DU SECHAGE	169
2)	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	171
IV)	ETUDE DE LA REACTIVITE THERMIQUE DES BIOMASSES BRUTES ET LAVEES.....	172
1)	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	172
2)	MODELISATION	176
V)	CONCLUSIONS	179
VI)	ANNEXES.....	180

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA COMBUSTION DE GRANULES BRUTS ET LAVES . 185

I)	CARACTERISATION DES COMBUSTIBLES.....	187
II)	INFLUENCE DU LAVAGE SUR LES TESTS DE COMBUSTION	190
1)	PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA PLATEFORME DE COMBUSTION.....	190
2)	MONOXYDE DE CARBONE	191
3)	OXYDES D'AZOTE ET DE SOUFRE	192
4)	COVT ET COVTNM	193
5)	EMISSIONS PARTICULAIRES ET COMPOSITION DES CENDRES.....	194
A-	<i>Emissions de particules en masse (TSP)</i>	<i>194</i>
B-	<i>Emissions particulaires en nombre</i>	<i>196</i>
C-	<i>Composition minérale des cendres de grille.....</i>	<i>200</i>
6)	SPECIATION DE COMPOSES ORGANIQUES ET TRACEURS DE COMBUSTION	202
A-	<i>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....</i>	<i>202</i>
B-	<i>Composés organiques volatils mono-aromatiques (BTEXT).....</i>	<i>208</i>
C-	<i>Méthoxyphénols</i>	<i>210</i>
D-	<i>Aldéhydes et cétones.....</i>	<i>212</i>
7)	RECAPITULATIFS.....	214
III)	CONCLUSIONS	215

CHAPITRE 5 : PRETRAITEMENTS ET COMBUSTION DE LA BUCHE.....	217
I) CARACTERISATION DES COMBUSTIBLES.....	219
II) INFLUENCE DES PRETRAITEMENTS DES COMBUSTIBLES SUR LES TESTS DE COMBUSTION	221
1) PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA PLATEFORME DE COMBUSTION.....	222
2) MONOXYDE DE CARBONE	224
3) OXYDES D'AZOTE ET DE SOUFRE.....	227
4) COVT ET COVTNM	229
5) EMISSIONS PARTICULAIRES.....	231
A- Emissions de particules totales en masse (TSP)	231
B- Emissions de particules en nombre	234
6) SPECIATION DE COMPOSES ORGANIQUES ET TRACEURS DE COMBUSTION	238
A- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	238
B- Composés Organiques Volatils mono-aromatiques (BTEXT).....	244
C- Méthoxyphénols	246
D- Aldéhydes et cétones.....	249
7) RECAPITULATIFS.....	251
III) CONCLUSIONS	253
IV) ANNEXES.....	255
CONCLUSION GENERALE	261
BIBLIOGRAPHIE.....	267

Liste des communications

LISTE DES PRESENTATIONS

Communications orales

- COM-O1 : G. Schmidt, G. Leysens, G. Trouvé, C. Schönnenbeck, F. Cazier, S. Labbé, Y. Denance, C. Le Dreff-Lorimier. 2nd International Conference on Atmospheric Dust - 12 au 17 Juin 2016 – Italie
- COM-O2 : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leysens, C. Schönnenbeck, P. Genevray, F. Cazier, D. Dewaele, S. Labbé, Y. Denance, C. Le Dreff-Lorimier, N. Adam. Journée Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA) - 2 et 3 Février 2017 - Villeneuve d'Ascq
- COM-O3 : G. Schmidt, G. Leysens, G. Trouvé, V. Tschamber, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, S. Labbé, F. Balay, Y. Denance, E. Faivre, C. Le Dreff-Lorimier, N. Adam. 3^{ème} Colloque international francophone en Environnement et Santé (CES) – 23 au 25 Octobre 2017 – Dunkerque
- COM-O4 : G. Schmidt, G. Leysens, G. Trouvé, V. Tschamber, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, S. Labbé, F. Balay, Y. Denance, E. Faivre, C. Le Dreff-Lorimier, et N. Adam. Journées thématiques combustion de biocarburants, de la biomasse et de ses dérivés - 7 et 8 Novembre 2017 – Villeneuve d'Ascq
- COM-O5 : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leysens, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, C. Le Dreff-Lorimier. Congrès Français sur les Aérosols (CFA) – 30 et 31 Janvier 2018 - Paris

Communications par affiches

- COM-A1 : G. Trouvé, V. Tschamber, G. Leysens, G. Schmidt, S. Labbé, P. Genevray, J.L. Jaffrezo, C. Le Dreff-Lorimier. 2nd International Conference on Atmospheric Dust - 12 au 17 Juin 2016 – Italie
- COM-A2 : G. Schmidt, G. Leysens, G. Trouvé, V. Tschamber, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, S. Labbé, F. Balay, Y. Denance, E. Faivre, C. Le Dreff-Lorimier, N. Adam. European Aerosol Conference (EAC) – 4 au 9 Septembre 2016 – Tours
- COM-A3 : P. Genevray, G. Schmidt, F. Cazier, D. Dewaele, C. Vandenbilcke, G. Leysens, G. Trouvé, V. Tschamber, C. Schönnenbeck, , S. Labbé, F. Balay, Y. Denance, E. Faivre, C. Le Dreff-Lorimier, N. Adam. European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE) – 12 au 15 Juin 2017 – Suède
- COM-A4 : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leysens, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, C. Le Dreff-Lorimier. Congrès Français sur les Aérosols (CFA) – 30 et 31 Janvier 2018 - Paris

LISTE DES PUBLICATIONS

- ALC1 : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leyssens, C. Schönnenbeck, P. Genevray, F. Cazier, D. Dewaele, C. Vandebilcke, E. Faivre, Y. Denance, C. Le Dreff-Lorimier, Wood washing: Influence on gaseous and particulate emissions during wood combustion in a domestic pellet stove, *Fuel Process. Technol.* 174 (2018) 104–117. doi : 10.1016/j.fuproc.2018.02.020.
- ALC2 : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leyssens, C. Schönnenbeck, A. Brillard, M. E. Oyla, D. Dewaele, F. Cazier, Influence and modelling of wood washing on mineral, organic and thermal properties for three biomasses (beech, oak and fir), *Journal of the Energy Institute*. (Submitted 21 Sept. 2018)
- ALC3 : A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, G. Schmidt, G. Trouvé, F. Battin-Leclerc, Development of a detailed kinetic model for the combustion of biomass, *Fuel*, 242 (2019) 756-774. doi : 10.1016/j.fuel.2019.01.093
- ACT : G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leyssens, C. Schönnenbeck, F. Cazier, D. Dewaele, P. Genevray, S. Labbé, Y. Denance, C. Le Dreff-Lorimier, N. Adam, Effect of wood pre-treatment on operating conditions and PM emissions during combustion at laboratory scale, *Proscience*. (2016) 100–105. doi:10.14644/dust.2016.016.

Nomenclature

AA : Absorption Atomique

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BTEXT : Acronymes regroupant les molécules de Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes et Triméthylbenzène

CI : Chromatographie Ionique à détecteur conductimétrique

COT : Carbone Organique Total

COV : Composés Organiques Volatils

COVT : Composés Organiques Volatils Totaux

COVTNM : Composés Organiques Volatils Totaux Non Méthaniques

DTG : Analyse Thermique Différentielle

ELPI : Impacteur Electrique Basse Pression

FET : Facteur Equivalent Toxique

FPS : Fine Particle Sampler

GC/MS : Chromatographie Phase Gaz équipée d'un détecteur de Masse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HCm : Hydrocarbures Méthaniques

HCT : Hydrocarbures Totaux

HCTnm : Hydrocarbures Totaux Non Méthaniques

HPLC/UV : Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à un détecteur Ultraviolet

ICP/OES : Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif

LOQ : Limite De Quantification

mg/kgbs : Unité en mg par kg de bois sec

ND : Non Déterminé

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

PIC : Produits de Combustion Incomplète

PM_x : Particules fines de diamètre inférieur ou égal à x µm

PM_{x-y} : Particules fines de diamètre compris entre x et y µm

PPM : Partie Par Million

TSP : Particules Totales en Suspension

Liste des figures

Figure I- 1 : Consommation d'énergie primaire par type d'énergie en France en 2015 (total de 256,7 Mtep) [2]	45
Figure I- 2 : Production primaire d'énergies renouvelables par filière en France en 2015 (total de 23,0 Mtep) [2]	45
Figure I- 3 : Consommation primaire d'énergies renouvelables pour la production de chaleur en France en 2015 (Total de 12,3 Mtep ou 143,3 TWh) [2]	46
Figure I- 4 : Consommation primaire de biomasse solide par utilisation en France en 2015 (Total de 9,5 Mtep) [2]	46
Figure I- 5 : Cycle du carbone de la combustion du bois [4]	46
Figure I- 6 : Estimation des émissions de CO ₂ totales pour la production de 1 MWh de chaleur de différents combustibles [5]	47
Figure I- 7 : Evolution des ventes d'appareils de chauffage domestique au bois en France [2]	48
Figure I- 8 : Evolution des émissions de CO, lors de la combustion d'une bûche de charme dans poêle à bûche [12]	49
Figure I- 9 : Evolution des émissions de polluants selon les critères Flamme Verte [1]	57
Figure I- 10 : Coupe transversale d'un arbre [44]	59
Figure I- 11 : Schéma général de la composition du bois [46]	60
Figure I- 12 : Formule chimique de la cellulose [47]	60
Figure I- 13 : Structures d'hémicelluloses [48]	60
Figure I- 14 : Schéma simplifié de la lignine [50]	61
Figure I- 15 : Evolution des émissions de CO lors d'un essai de combustion de bûches de charme dans un poêle à bûche [12]	65
Figure I- 16 : Mécanisme de formation des particules dues à la combustion du bois [83]	73
Figure I- 17 : Répartition en masse des PM ₁₀ émises par la combustion de poêles à granulés [19]	74
Figure I- 18 : Répartition granulométrique en nombre des PM ₁₀ émises par la combustion dans un poêle à bûche [12]	77
Figure I- 19 : Composition de la matière particulaire [104]	80
Figure I- 20 : Répartition massique des constituants des PM ₁ émises par la combustion de biomasse [105]	81
Figure I- 21 : Mécanisme de formation des HAP de Bittner-Howard (gauche) et de Frenklach (droite) [10]	86
Figure I- 22 : Synthèse des principaux deshydrates de cellulose à partir de la cellulose et de l'hémicellulose [121]	91
Figure I- 23 : Relation entre les ratios OC/EC et K ⁺ /lévoglucosan [107]	93
Figure I- 24 : Variations du nss-K ⁺ et des PM _{2,5} [129]	94
Figure I- 25 : Structure chimique générale des méthoxyphénols [118]	96
Figure I- 26 : Mécanisme du clivage des liaisons glycosidiques en l'absence (a) et en présence de potassium (b) [146]	106
Figure II- 1 : Caractérisation primaire de la biomasse	111
Figure II- 2 : Schéma du lavage du bois à l'échelle laboratoire	123
Figure II- 3 : Dispositif de lavage de biomasse à l'échelle laboratoire	124
Figure II- 4 : Schéma des étapes de préparation des combustibles	128
Figure II- 5 : Dispositif de séchage de la biomasse	129
Figure II- 6 : Pilote de lavage de la biomasse	130
Figure II- 7 : Présentation du panier du pilote de lavage	131
Figure II- 8 : Presse à granulés KAHL modèle 14-175	132
Figure II- 9 : Poêle à granulés Hoben H5 Signature Color Steel	134
Figure II- 10 : Présentation de la plateforme de combustion bûches	135
Figure II- 11 : Evolution de la température lors d'un essai de combustion de bûches de charme (Insert XP68-IN)	137
Figure II- 12 : Evolution de la masse de bois et du CO lors d'un essai de combustion de bûches de charme (Insert XP68-IN)	137

Figure II- 13 : Schéma de l'ELPI avec étage de filtration [162]	140
Figure II- 14 : Schéma du chargeur de l'ELPI [162]	141
Figure II- 15 : Plateaux d'impaction et de collection constitutifs d'un étage [163]	141
Figure II- 16 : Schéma du FPS [164]	143
Figure III- 1 : Conductivité des eaux de lavage du chêne	155
Figure III- 2 : Conductivité des eaux de lavage du hêtre	156
Figure III- 3 : Conductivité des eaux de lavage du sapin.....	156
Figure III- 4 : Influence du séchage et de la granulométrie du chêne sur l'extraction minérale.....	157
Figure III- 5 : Influence du séchage et de la granulométrie du hêtre sur l'extraction minérale.....	158
Figure III- 6 : Influence du séchage et de la granulométrie du sapin sur l'extraction minérale	158
Figure III- 7 : Détermination du coefficient de compensation dans le cas d'un filtrat de hêtre.....	162
Figure III- 8 : Evolution de la conductivité compensée de chaque cycle de lavage du chêne en fonction de la température	163
Figure III- 9 : Logarithme de la conductivité du hêtre en fonction du temps de lavage.....	165
Figure III- 10 : Logarithme de la conductivité du hêtre en fonction du logarithme du temps de lavage	165
Figure III- 11 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du hêtre brut	167
Figure III- 12: Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du hêtre	168
Figure III- 13 : Evolution du COT extrait en fonction du temps de lavage pour le chêne	170
Figure III- 14 : Superposition des thermogrammes du hêtre brut et lavé.....	173
Figure III- 15 : Vitesses de dévolatilisation de la cellulose du hêtre	173
Figure III- 16 : Vitesses d'oxydation du résidu carboné du hêtre	174
Figure III- 17 : Superposition des thermogrammes du chêne brut et lavé.....	174
Figure III- 18 : Vitesses de dévolatilisation de la cellulose du chêne.....	175
Figure III- 19 : Modélisation thermogravimétrique du hêtre brut	176
Figure III- 20 : Modélisation thermogravimétrique du hêtre lavé 96h.....	176
Figure IV- 1 : Distribution granulométrique en taille de la combustion du hêtre	198
Figure IV- 2 : Distribution granulométrique en taille de la combustion des résineux.....	199
Figure IV- 3 : Distribution granulométrique en taille de la combustion du chêne	199
Figure IV- 4 : Profils des émissions de HAP totaux selon l'essence des granulés	203
Figure IV- 5 : Répartition des HAP totaux dans les différentes phases	204
Figure IV- 6 : Diagrammes des émissions de HAP totaux selon le nombre de cycles aromatiques ($\mu\text{g} \cdot \text{MJ}^{-1}$)	205
Figure IV- 7 : Diagrammes des émissions de HAP totaux selon le nombre de cycles aromatiques (μg (Eq. B[a]P). MJ^{-1})	207
Figure IV- 8 : Profils des émissions des BTEXT selon l'essence des granulés.....	209
Figure IV- 9 : Répartition du phénol dans les différentes phases.....	211
Figure IV- 10 : Profils des émissions des aldéhydes et cétones selon l'essence des granulés.....	213
Figure V- 1 : Evolution des teneurs en CO et HCnm lors de la combustion de bûches de charme brut lot 2	224
Figure V- 2 : Influence du lessivage sur la distribution granulométrique en taille de la combustion du charme lot 1 lors d'une charge nominale	237
Figure V- 3 : Influence de l'écorçage sur la distribution granulométrique en taille de la combustion du charme lot 2 lors d'une charge nominale.....	237
Figure V- 4 : Profils des émissions de HAP totaux selon l'essence et la phase de combustion (LOQ de $1 \mu\text{g}/\text{MJ}$)	240

Figure V- 5 : Profils des émissions des BTEXT selon l'essence et la phase de combustion.....	245
Figure V- 6 : Profils des émissions de méthoxyphénols totaux selon l'essence et la phase de combustion (LOQ de 3 µg/MJ)	248
Figure V- 7 : Profils des émissions des aldéhydes et cétones selon l'essence et la phase de combustion	250

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Récapitulatif des exigences législatives sur les appareils de combustion au bois [35–37]	56
Tableau I- 2 : Evolution des valeurs fixées pour les appareils indépendants en fonction du classement Flamme Verte [40,41]	57
Tableau I- 3 : Valeurs chimiques relatives à certaines essences de bois.....	61
Tableau I- 4 : Valeurs physiques et composition minérales des cendres relatives à certaines essences de bois .	63
Tableau I- 5 : Valeurs à l'émission en CO.....	68
Tableau I- 6 : Valeurs à l'émission en NOx (eq. NO ₂).....	70
Tableau I- 7 : Valeurs à l'émission en TSP.....	76
Tableau I- 8 : Valeurs à l'émission en nombre en PM _{2,5}	79
Tableau I- 9 : Composition minérale des PM _{2,5}	81
Tableau I- 10 : Valeurs à l'émission en COVTNM (eq. CH ₄)	84
Tableau I- 11 : Valeurs à l'émission en HAP totaux	88
Tableau I- 12 : Valeurs à l'émission en BTEX	90
Tableau I- 13 : Valeurs à l'émission en deshydromonosaccharides [96,118,122–124].....	92
Tableau I- 14 : Composition ionique moyenne de l'eau de mer [128]	94
Tableau I- 15 : Ratios caractéristiques entre certains HAP [96,118,122–124,130–134]	95
Tableau I- 16 : Valeurs à l'émission des méthoxyphénols [96,101,118,122–124,135]	96
Tableau I- 17 : Effets du solvant sur la déminéralisation de la paille de riz [138]	98
Tableau I- 18 : Taux de cendres et rendement de déminéralisation à l'eau déminéralisée de la paille de riz à différentes températures [139].....	98
Tableau I- 19 : Rendements d'extraction de la paille de riz et du bois de pin [140]	99
Tableau I- 20 : Taux de cendres et rendements d'extraction de la paille de riz et du bois de pin [141].....	100
Tableau I- 21 : Taux d'extractibles et teneurs en phénols et tannins totaux extraits de différentes parties d'un érable rouge [143,144].....	103
Tableau I- 22 : Taux d'extractibles et teneurs en polyphénols des écorces de différentes essences avec une extraction à l'eau chaude [142].....	103
Tableau I- 23 : Effets du solvant sur la composition élémentaire de la paille de riz [138]	104
Tableau I- 24 : Synthèse des résultats obtenus en thermogravimétrie sur l'influence des espèces minérales sur la dégradation thermique de tissus cellulosiques de bois de peuplier [145]	105
Tableau II- 1 : Proportions d'extractibles, d'hémicellulose, de cellulose et de lignine dans les biomasses considérées	118
Tableau II- 2 : Fractions des constituants des biomasses considérées.....	118
Tableau II- 3 : Proportions massiques des volatils de chaque constituant des biomasses considérées	119
Tableau II- 4 : Conductivités molaires ioniques à 20°C utilisées.....	125
Tableau II- 5 : Données techniques du poêle Hoben H5 Signature Color Steel.....	133
Tableau II- 6 : Données techniques de l'insert Lorflam XP68-IN	133
Tableau II- 7 : Caractéristiques des baies analytiques utilisées.....	138
Tableau II- 8 : Diamètres aérodynamiques de coupure des différents étages de l'ELPI	140
Tableau II- 9 : Valeurs des facteurs équivalents toxiques [21]	145

Tableau III- 1 : Caractérisation des plaquettes de biomasse brutes.....	153
Tableau III- 2 : Analyse des éléments minéraux des biomasses brutes (incertitude de ± 1 mg/kgbs par élément)	154
Tableau III- 3 : Analyses par chromatographie ionique des eaux de lavage des biomasses (incertitude de ± 4 mg/kgbs par élément)	159
Tableau III- 4 : Analyses par ICP des eaux de lavage des biomasses (incertitude de ± 4 mg/kgbs par élément) .	160
Tableau III- 5 : Variation des éléments extraits observée suite au lavage de biomasse par rapport à la biomasse brute (résultats ICP).....	161
Tableau III- 6 : Coefficient de compensation de température de chaque biomasse.....	162
Tableau III- 7 : Influence de la température de lavage sur la conductivité	163
Tableau III- 8 : Comparaison des conductivités mesurées et calculées des essais de lavage à 4 mm sur brut ...	164
Tableau III- 9 : Evolution de la conductivité du hêtre sur 256 heures de lavage.....	164
Tableau III- 10 : Constantes cinétiques de chaque essence	166
Tableau III- 11 : Constantes cinétiques de chaque essence dans le cas du lavage de plaquettes	166
Tableau III- 12 : Constantes cinétiques de chaque essence dans le cas de l'influence de la température	166
Tableau III- 13 : Constantes cinétiques des modèles appliqués aux cycles de lavage sur une semaine	168
Tableau III- 14 : COT extrait au bout de 24 heures de lavage.....	169
Tableau III- 15 : COT extrait sur les différents cycles de lavage des biomasses brutes broyées à 4 mm (incertitudes de 30 mg/kgbs)	170
Tableau III- 16 : Influence de la température de lavage sur le COT	171
Tableau III- 17 : Constantes cinétiques des essences brutes et lavées 96 heures obtenues par le modèle EIPR177	
Tableau IV- 1 : Propriétés physiques et chimiques des biomasses granulées brutes et lavées	188
Tableau IV- 2 : Analyses inorganiques des bois utilisés pour les tests de combustion (incertitude de ± 1 mg/kgbs par élément).....	189
Tableau IV- 3 : Variation observée de la composition minérale des bois après lavage.....	189
Tableau IV- 4 : Valeurs moyennes des paramètres de combustion	190
Tableau IV- 5 : Facteurs d'émission en CO	191
Tableau IV- 6 : Facteurs d'émission en NOx et en SOx	193
Tableau IV- 7 : Facteurs d'émission des TSP pour les granulés	194
Tableau IV- 8 : Facteurs d'émissions des PM _{2,5} et répartitions	197
Tableau IV- 9 : Composition des cendres de grille issues de la combustion (incertitude de ± 1 mg/kgbs par élément)	201
Tableau IV- 10: Diminution de la teneur en minéraux des cendres de grille liée au lavage.....	201
Tableau IV- 11 : Estimations des émissions minérales	201
Tableau IV- 12 : Facteurs d'émission en HAP totaux.....	204
Tableau IV- 13 : Facteurs d'émission en BTEXT	208
Tableau IV- 14 : Facteurs d'émission en méthoxyphénols	210
Tableau IV- 15 : Facteurs d'émission en aldéhydes et cétones	212
Tableau IV- 16 : Evolution des facteurs d'émission suite au lavage des granulés	214
Tableau V- 1 : Propriétés physiques et chimiques des combustibles.....	220
Tableau V- 2 : Analyses minérales des combustibles (incertitude de ± 1 mg/kgbs par élément)	220
Tableau V- 3 : Planning des campagnes de mesures.....	221
Tableau V- 4 : Valeurs moyennes des paramètres de combustion lors des charges nominales	222
Tableau V- 5 : Facteurs d'émission en CO (Incetitude de mesure de 100 mg.MJ ⁻¹).....	226
Tableau V- 6 : Facteurs d'émission en NO (Incetitude de mesure de 10 mg.MJ-1)	227
Tableau V- 7 : Facteurs d'émission en SO2 (Incetitude de mesure de 50 mg.MJ-1)	228

Tableau V- 8 : Facteurs d'émission en COVTNM exprimés en équivalent CH ₄ (Incertitude de mesure de 5 mg.MJ ⁻¹)	230
Tableau V- 9 : Facteurs d'émission des TSP normées.....	231
Tableau V- 10 : Facteurs d'émission des TSP non normées	232
Tableau V- 11 : Facteurs d'émissions en nombre des PM _{2,5}	235
Tableau V- 12 : Répartition granulométrique des PM _{2,5} en nombre.....	236
Tableau V- 13 : Facteurs d'émission totaux des HAP (LOQ de 1 µg/MJ)	241
Tableau V- 14: Evolution des facteurs d'émission suite aux prétraitements des bûches	252

Liste des annexes

Annexe II- 1 : Calcul du rendement de combustion selon la norme NF EN 13240 [14]	147
Annexe II- 2 : Calcul de la puissance calorifique totale selon la norme NF EN 13240 [14]	149
Annexe III- 1 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du chêne brut	180
Annexe III- 2 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du sapin brut	180
Annexe III- 3 : Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du chêne	181
Annexe III- 4 : Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du sapin	181
Annexe III- 5 : Vitesses d'oxydation du résidu carboné du chêne	182
Annexe III- 6 : Superposition des thermogrammes du sapin brut et lavé	182
Annexe III- 7 : Modélisation thermogravimétrique du sapin brut.....	183
Annexe III- 8 : Modélisation thermogravimétrique du sapin lavé 96h	183
Annexe III- 9 : Modélisation thermogravimétrique du chêne brut	184
Annexe III- 10 : Modélisation thermogravimétrique du chêne lavé 96h.....	184
Annexe V- 1 : Facteurs d'émission en COVT exprimés en équivalent CH4 (Incertitude de mesure de 5 mg.MJ-1)	255
Annexe V- 2 : Répartitions des HAP totaux dans les différentes phases.....	256
Annexe V- 3 : Facteurs d'émission des BTEXT	257
Annexe V- 4 : Facteurs d'émission des méthoxyphénols totaux.....	258
Annexe V- 5 : Répartitions des méthoxyphénols totaux dans les différentes phases.....	259
Annexe V- 6 : Facteurs d'émission des aldéhydes et cétones	260

Introduction générale

Le présent travail, en appui au projet CORTEA PREPABOIS financé par l'ADEME, a pour objectif d'étudier l'influence de la nature du combustible bois et de sa préparation sur les facteurs d'émissions des polluants gazeux et des particules fines ($PM_{2.5}$) générées par des appareils de chauffage domestique de nouvelle génération en conditions réelles de fonctionnement. En effet, ces dernières années, les fabricants d'appareil de chauffage domestique au bois ont fortement optimisé les conditions de combustion, via le développement de nouvelles technologies, en vue d'être en mesure de respecter les futures réglementations européennes envisagées pour 2022 [1]. L'étude de l'influence de la nature du combustible et de sa mise en œuvre sur les émissions polluantes n'a quant à elle reçu que peu d'attention. Afin d'accroître les performances environnementales de ces installations, nous visons à établir des relations entre les propriétés du combustible biomasse utilisé (essence, taille, composition chimique, taux d'humidité, taux de cendres, etc...) et les facteurs d'émission des polluants gazeux et particulaires générés lors de sa combustion.

Les essais menés dans le cadre de la thèse se dérouleront à différentes échelles : la sciure, le granulé et la bûche. Pour chacune de ces échelles, l'impact du lessivage (encore appelé lavage) et/ou du séchage du combustible, de sa composition physico-chimique, de son essence et de la présence d'écorce sera étudié. Les mesures réalisées à l'échelle de la sciure par analyse thermogravimétrique auront pour objectif de mettre en évidence le plus nettement possible les différences de comportement thermique observées entre chacun des combustibles. Les essais menés sur un poêle à granulés viseront ensuite à établir les relations entre les propriétés du combustible et les émissions polluantes générées, tout en s'affranchissant des problèmes d'hétérogénéité du combustible et de variabilité des paramètres de fonctionnement d'un insert bûche. Enfin, la validité de ces observations sera évaluée à l'échelle d'un insert à bûches. Ainsi, les effets d'un traitement du combustible seront étudiés de l'échelle de la sciure jusqu'à une échelle réelle de fonctionnement.

Que ce soit sur le poêle à granulés ou l'insert à bûches, les essais se dérouleront suivant des scénarios retenus pour représenter les conditions réelles d'utilisation des appareils chez les particuliers. Les mesures prendront ainsi en compte la totalité d'un cycle de combustion en incluant la phase d'allumage, de mise en régime et d'extinction en ce qui concerne l'insert à bûches. Or, ces phases sont peu étudiées du fait qu'elles sont actuellement écartées des mesures réglementaires (où seule une phase de régime stabilisé est prise en compte).

Le résultat final attendu de ce travail de recherche lié au bois-énergie est donc la mise en évidence de l'impact de la préparation du combustible et de ses caractéristiques physico-chimiques sur les émissions polluantes gazeuses et particulaires (particulièrement les $PM_{2.5}$), en conditions réelles de fonctionnement, toutes phases de combustion confondues. Les résultats obtenus contribueront à améliorer les technologies des foyers de combustions biomasse (bûche et granulé), à l'échelle du particulier, pour en limiter les émissions (particulaires et gazeuses). Les fabricants sont fortement impliqués dans ce projet, car ils estiment qu'il existe actuellement peu d'inventaire d'émissions en conditions réelles et avec différents types de combustibles. Cela est dû, au nombre, à la complexité et au coût des équipements qu'il faut mettre en œuvre pour arriver à ces résultats. Cette étude constitue un réel apport de connaissances nouvelles dans ce domaine et l'acquisition de l'ensemble de ces données sur la totalité de la combustion incluant les phases d'inflammation, de combustion homogène et de fin de combustion, constitue un atout permettant aux industriels d'investiguer de nouvelles pistes d'optimisation des appareils en prenant en compte les phases les plus polluantes de leur utilisation.

Le manuscrit comportera un premier chapitre de synthèse bibliographique et un deuxième exposant les différents appareils et méthodologies utilisés. La présentation des résultats

expérimentaux sera ensuite développée en trois chapitres. Un premier chapitre de résultats sera consacré à la déminéralisation du bois à l'échelle de la sciure. La combustion de granulés fabriqués à partir de sciure brute et lavée sera ensuite étudiée dans un deuxième chapitre. Pour finir, le dernier et cinquième chapitre exposera les résultats des essais de combustion du combustible bûche ayant subi différents traitements (lavage et écorçage) dans un insert en conditions réelles d'utilisation.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I) Le bois énergie

1) Le bois : une énergie renouvelable

Le bois est considéré comme une énergie renouvelable dans la mesure où les quantités prélevées restent inférieures à l'accroissement naturel, ce qui permet d'accroître le capital forestier et donc de préserver la ressource, à la différence des énergies fossiles comme le pétrole. Concrètement, pour chaque arbre abattu, à minima un arbre doit être replanté. De nos jours, la part des énergies renouvelables s'est stabilisée en France après une nette augmentation entre 2011 et 2013 passant de 7,5 à 9,4% des consommations primaires d'énergie [2]. En 2015, les énergies renouvelables représentent la quatrième source d'énergie derrière le nucléaire (42,3%), les produits pétroliers (30,1%) et le gaz (14,2%) comme le montre la Figure I- 1 ci-dessous.

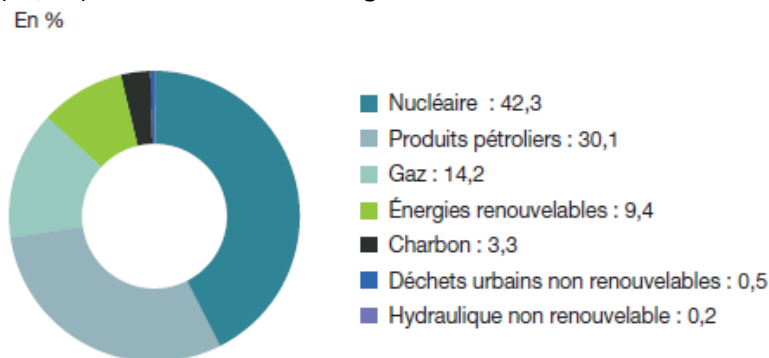
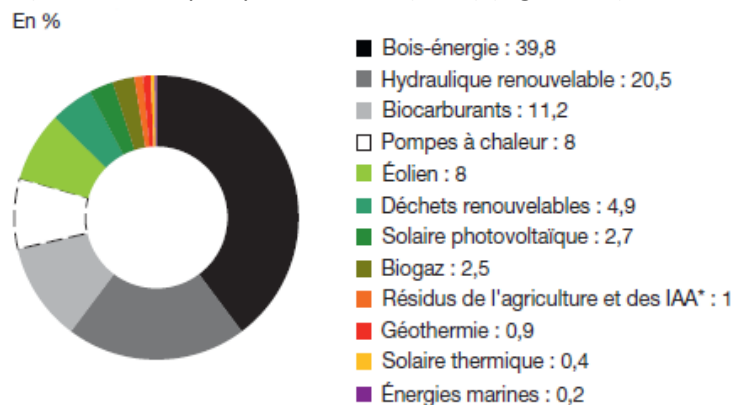


Figure I- 1 : Consommation d'énergie primaire par type d'énergie en France en 2015 (total de 256,7 Mtep) [2]

La filière bois-énergie est la source majoritaire de la production primaire d'énergie renouvelable en France en 2015 avec une part de 39,8%. Suivent ensuite, l'hydraulique renouvelable (20,5%), les biocarburants (11,2%) ou alors les pompes à chaleur (8,0%) (Figure I- 2) [2].



* IAA : industries agroalimentaires.

Figure I- 2 : Production primaire d'énergies renouvelables par filière en France en 2015 (total de 23,0 Mtep) [2]

En termes de consommation des énergies renouvelables pour la production de chaleur, la filière bois-énergie représente près de 75% de la consommation totale comme le montre la Figure I- 3 ci-après [2].

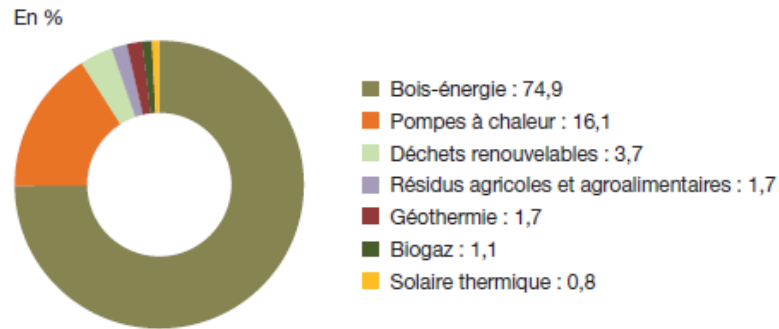


Figure I- 3 : Consommation primaire d'énergies renouvelables pour la production de chaleur en France en 2015 (Total de 12,3 Mtep ou 143,3 TWh) [2]

La biomasse solide telle que le bois-énergie (sous toutes ses formes : bûche, granulés, plaquettes, sciure) a comme utilité première la production de chaleur. En effet, 95% de la biomasse solide consommée est destinée à produire de la chaleur comme indiqué sur la Figure I- 4.

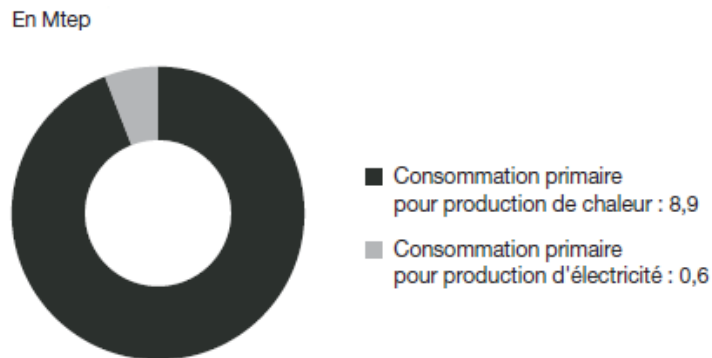


Figure I- 4 : Consommation primaire de biomasse solide par utilisation en France en 2015 (Total de 9,5 Mtep) [2]

De plus, outre son caractère renouvelable, la production et la consommation d'énergie via la filière bois-énergie au travers de la combustion de biomasse, présente à première vue un bilan carbone neutre. En effet, le dioxyde de carbone (CO_2) émis lors de la combustion est réabsorbé par la végétation pour sa croissance et ainsi de suite (Figure I- 5) [3,4].

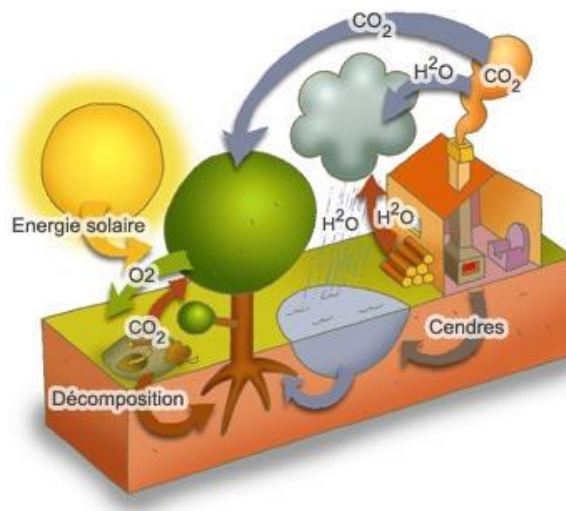


Figure I- 5 : Cycle du carbone de la combustion du bois [4]

Néanmoins, la production, la transformation ou encore le transport du bois sont des facteurs à prendre en compte dans le bilan carbone. La Figure I- 6 présente des estimations des émissions de CO₂ pour produire 1 MWh de chaleur en comparant des énergies renouvelables avec des énergies fossiles (gaz naturel et fioul). Il apparaît clairement que sur un bilan carbone total, en prenant en compte toutes les étapes intermédiaires à la combustion de biomasse, cette dernière reste 10 fois moins émettrice en CO₂ que la combustion d'énergies fossiles (Figure I- 6) [5]. De plus, les émissions de CO₂ de la filière bois peuvent être limitées en travaillant en circuit court, c'est-à-dire en limitant au maximum les étapes de transport de biomasse en se fournissant localement.

A l'échelle du particulier, les cendres peuvent également faire l'objet d'une valorisation. En effet celles-ci étant riches en minéraux, elles peuvent être épandues dans les jardins et ainsi servir d'engrais (Figure I- 5). De ce fait, les minéraux servant à la bonne croissance de la biomasse retournent à la terre. Dans le cas des industriels, ils ne peuvent faire réaliser l'épandage sur des terres agricoles sans analyse préalable des métaux et éléments traces métalliques et organiques contenus dans les cendres [6]. Si les valeurs seuils sont dépassées, les cendres partiront alors en installation de stockage de déchets dangereux.

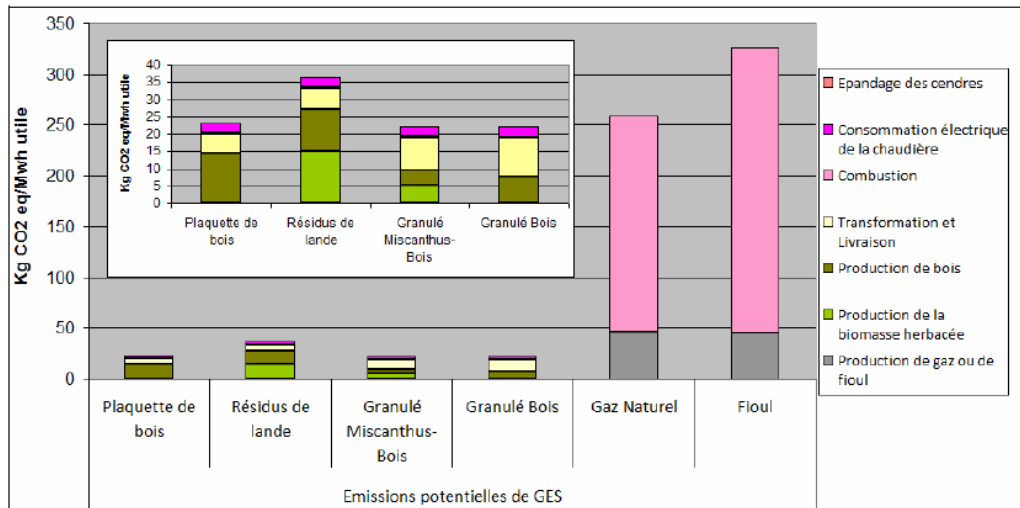


Figure I- 6 : Estimation des émissions de CO₂ totales pour la production de 1 MWh de chaleur de différents combustibles [5]

2) La combustion du bois et ses appareils de combustion à l'échelle domestique

Le chauffage au bois domestique est très présent dans les foyers français. En 2013, plus de 7 millions de ménages français se chauffait au bois [7]. En 2012, le combustible bois utilisé par les ménages est pour 95% sous forme de bûche, 3% sous forme de granulés et 2% pour les autres combustibles, comme la brique, la bûche densifiée, les plaquettes ou encore le bois de réemploi [7]. Il existe de nombreux types d'appareils de chauffage au bois. A l'échelle domestique, il y a dans un premier temps, les appareils à foyer ouvert et fermé (insert, poêles, chaudières). A la différence des foyers ouverts, les inserts les plus récents peuvent avoir une régulation du débit d'air. L'injection de cet air dans le foyer peut se faire en un seul point (sous grille au niveau des bûches) ou en

plusieurs points (air sous grille, à l'arrière du foyer en partie haute, au niveau du vitrage, ...). On trouve ensuite de plus en plus de poêles, que ce soit à bûches ou à granulés. Le poêle à granulés présente un avantage non négligeable, à savoir une alimentation automatique du foyer en bois grâce à une vis sans fin. La chaudière est également un appareil de chauffage au bois-énergie. Que ce soit une chaudière à bûches, granulés ou plaquettes, la chaudière permet de chauffer une habitation par l'intermédiaire d'un réseau de distribution et des émetteurs [8]. Pour finir, le dernier moyen de chauffage pour le bois énergie à l'échelle domestique est le piano de cuisson (ou cuisinière).

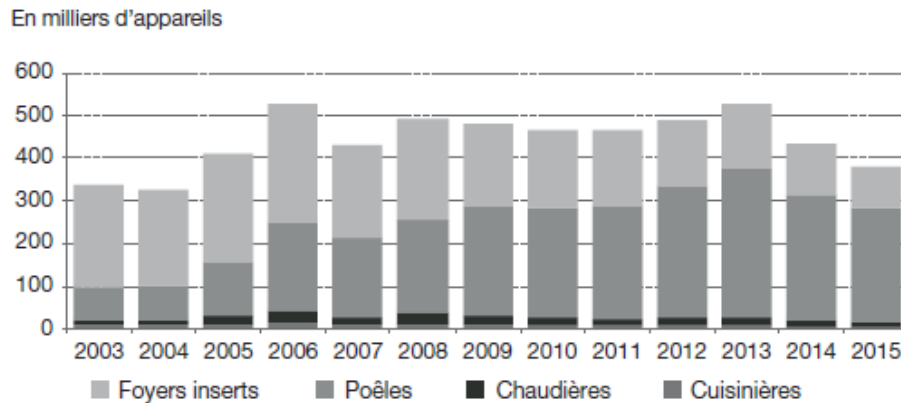


Figure I- 7 : Evolution des ventes d'appareils de chauffage domestique au bois en France [2]

Comme le montre la Figure I- 7, avec un marché annuel français de l'ordre de 400 000 appareils, les deux types d'appareils de chauffage au bois les plus vendus ces quinze dernières années sont les inserts et poêles (bûches et granulés confondus). Depuis 2007 la tendance s'est inversée, et les ventes de poêles ont progressivement pris le dessus sur les ventes d'inserts. Les ventes d'insert ne représentent plus que 25% des ventes en 2015 alors qu'elles étaient de 75% au début des années 2000. A partir de début 2000, l'Etat met en place un crédit d'impôt lors de l'acquisition d'un appareil domestique de combustion afin de substituer les énergies fossiles par des énergies renouvelables mais également pour renouveler le parc d'appareils vieillissants. Celui-ci atteint 40% en 2005 et même 50% l'année suivante, d'où la forte augmentation des ventes d'appareils de chauffage domestique au bois ces années-là (Figure I- 7) [9]. Les poêles, devenu entre-temps plus esthétiques et performants, et dans le cas du poêle à granulés, plus pratique du fait de l'automatisation de l'alimentation en combustible, confirment bien l'inversion des ventes constatée précédemment, autour de l'année 2008. Il faut également noter une amélioration significative des performances des inserts bûches grâce à la mise en place en France du label Flamme Verte en 2000. Avant d'entamer un descriptif détaillé des différents types d'appareils domestiques de combustion au bois, il est nécessaire de détailler le procédé de combustion afin de permettre une meilleure compréhension de ce qui suivra.

A- Description des étapes de combustion du bois

La combustion correspond à une oxydation des composés du bois afin de produire de la chaleur à partir de l'exothermicité de la réaction. La combustion peut se décomposer en 3 phases successives que sont le séchage du combustible, la combustion des gaz de pyrolyse (combustion dite homogène) et pour finir la combustion du charbon (combustion dite hétérogène ou lente) [10]. Ces différentes phases sont expliquées ci-après et schématisées en Figure I- 8 au travers de l'évolution des émissions

de CO et d'hydrocarbures totaux (HC ou CxHy) lors de la combustion d'une bûche de charme dans un poêle étanche doté d'une double arrivée d'air. En effet, le CO et les hydrocarbures sont des bons indicateurs de suivi de combustion incomplète [10,11]. Les émissions de CO et HC sont importantes lors des 3 premières minutes de combustion, correspondant conjointement aux phases de séchage et de dévolatilisation (début de pyrolyse) du combustible. Il apparaît très clairement que la phase de combustion homogène est la phase où les émissions de CO et HC sont à leur minimum. Une augmentation du CO et HC est également constatée en fin de charge normée (environ 45 min), lors de la phase de combustion hétérogène. Le CO et les HC montrent donc des évolutions de tendance identiques sur l'ensemble des 3 phases.

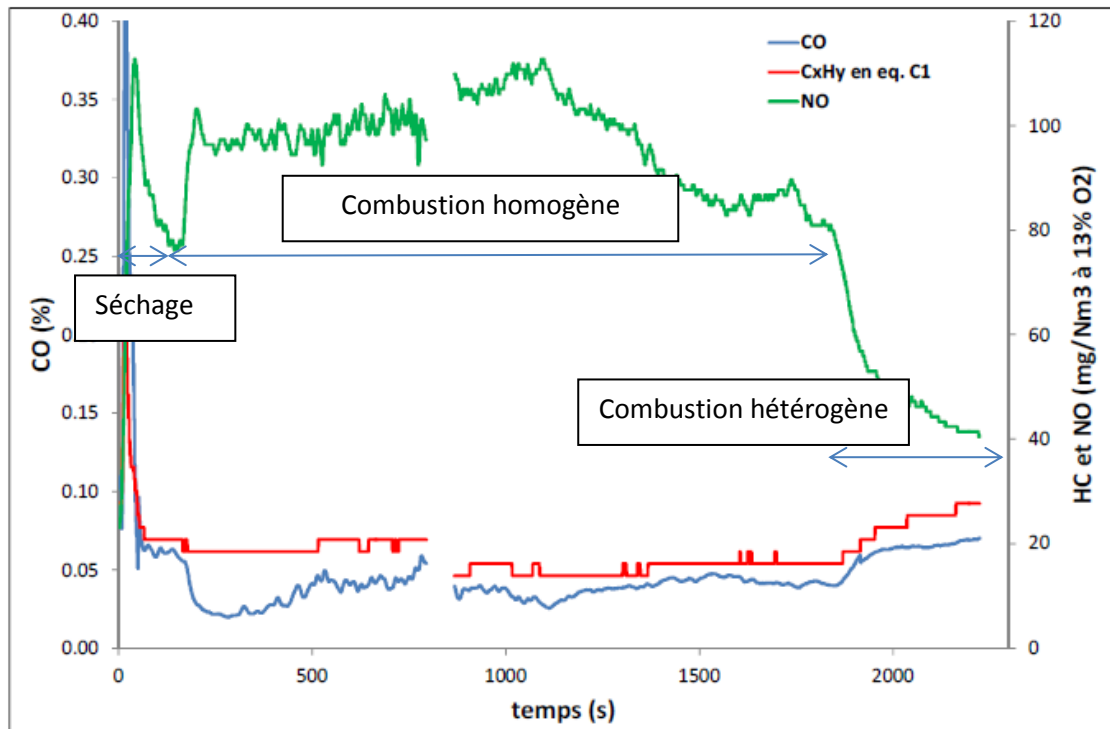


Figure I- 8 : Evolution des émissions de CO, lors de la combustion d'une bûche de charme dans un poêle à bûche [12]

1- Séchage du combustible

La phase de séchage du combustible est comme son nom l'indique la phase où l'humidité contenue dans le bois se vaporise sous l'effet de la chaleur. Cette étape étant endothermique, elle explique pourquoi un bois présentant un taux d'humidité très élevé (>60%) détériorera fortement la combustion car la température minimale nécessaire à la combustion ne pourra être maintenue [13]. La phase de séchage du combustible est en général réalisée avant que la température du combustible n'atteigne 250°C [14].

2- Combustion homogène

La phase de pyrolyse se produit entre 250 et 800°C. Durant cette étape, le bois se dégrade thermiquement et ses composants émettent alors des produits gazeux. Ces gaz réagissent alors avec l'oxygène de l'air en phase homogène et brûlent [10,14].

3- Combustion hétérogène

La phase d'oxydation ou de combustion hétérogène se situe sur une gamme de température allant de 800 à 1100°C. Le bois ayant libéré ses composants sous forme gazeuse lors de l'étape de pyrolyse, la structure carbonée restante, appelée carbone fixe, va alors entrer en incandescence et produire des braises. Lors de cette étape, l'oxygène de l'air n'est plus accaparé par la phase de combustion homogène et peut donc se diffuser dans le charbon afin d'oxyder le carbone fixe [10,13,14].

B- Foyer ouvert

La cheminée à foyer ouvert présente un foyer de combustion ouvert avec un seul apport d'air. Le foyer ouvert n'est qu'une transposition du feu de camp à l'intérieur d'une habitation. Ce type de foyer est déconseillé comme moyen de chauffage principal. En effet, ce dernier présente des rendements de combustion très faibles, à savoir 15% maximum en moyenne et des émissions polluantes très élevées [8]. Le rendement de combustion étant le rapport entre la quantité de chaleur potentiellement dégagée par le combustible sur la quantité de chaleur réellement produite. Le combustible le plus couramment utilisé est sous forme de bûches ou de briquettes.

C- Foyer fermé ou insert

Le foyer fermé, ou insert, de par son nom indique que le foyer de combustion est fermé généralement par l'intermédiaire d'une vitre à la différence du foyer ouvert. Une régulation du débit d'air est donc possible. La puissance nominale de ces appareils varie de 5 à 25kW (la puissance nominale étant la puissance obtenue dans les meilleures conditions d'utilisation en laboratoire) et la chaleur dégagée est diffusée par convection et rayonnement. Plusieurs améliorations ont permis d'optimiser ces appareils dont le rendement était de l'ordre de 30 à 40%, telles que [8] :

- Une seconde arrivée d'air provenant soit de la vitre, dès les années 1996, soit à l'arrière de la chambre de combustion, dès les années 2000. Ces arrivées secondaires permettent une post-combustion (ou double combustion), c'est-à-dire une oxydation des gaz de pyrolyse. Grâce à ce système, les rendements énergétiques des appareils de combustion ont fortement progressé atteignant ainsi jusqu'à 85%. Il faut néanmoins préciser que initialement, l'arrivée d'air au niveau de la vitre avait purement un but esthétique et pratique afin d'éviter un encrassement de la vitre.
- Certains appareils possèdent une triple arrivée d'air permettant alors un étagement plus important de la combustion dans la chambre, conduisant ainsi à une oxydation quasi-totale des gaz de combustion.
- L'ajout de matériaux réfractaires ou isolants comme des briques ou des plaques de vermiculite à l'arrière de la chambre de combustion afin de diffuser de la chaleur plus longtemps du fait du manque d'inertie de l'acier.
- Les inserts sont devenus étanches dès 2012 pour s'adapter à l'évolution des réglementations thermiques des habitations en France avec le passage de la RT 2005 à la RT 2012. Les appareils puisent directement l'air à l'extérieur via un conduit et non plus

dans la pièce de l'habitation. Cette canalisation des débits d'air et des positions d'injection est bénéfique à la combustion.

Il existe également des inserts bouilleurs encore appelés inserts hydrauliques qui sont reliés à un circuit d'eau afin de chauffer soit un réseau de chauffage par l'intermédiaire de radiateurs, soit l'eau chaude sanitaire [15]. Ce type d'appareil n'est pas labellisé Flamme Verte. Ce système a pour conséquence le refroidissement de la température de foyer de par la présence de double paroi eau assurant l'extraction de la puissance thermique. Il en résulte donc une combustion qui sera incomplète, et qui générera une perte de rendement, un encrassement du conduit, des émissions supérieures en particules, et parfois un bistrage de la chambre de combustion (mélange de suie détrempeée qui s'oxyde au contact de l'air et forme une croûte compacte) [16].

D- Poêles

Le poêle se distingue principalement des inserts sur un critère esthétique. En effet, le poêle, qu'il soit alimenté en combustible bûche ou granulé, a sa chambre de combustion et son conduit d'évacuation apparent dans l'habitation et n'est donc pas encastré à la différence des inserts. Les améliorations technologiques sur ces appareils sont exactement les mêmes que celles sur les inserts bûches précédemment expliquées [8].

Les poêles à bûches actuels ont des puissances variant de 5 à 25kW et des rendements moyens se situant entre 70 et 85%. La chaleur dégagée par la combustion des bûches se diffuse par convection et rayonnement [8].

Les poêles à granulés actuels ont des puissances variant de 5 à 25kW et des rendements moyens se situant entre 75 et 90%. La chaleur dégagée par la combustion des granulés se diffuse par convection et rayonnement [8]. Le poêle à granulés présente de nombreux avantages : l'alimentation en combustible est automatique du fait d'une alimentation en combustible par une vis sans fin. Une programmation et une modulation de puissance sont également réalisables grâce au système électronique et un thermostat d'ambiance. De plus, du fait de la densification du combustible par le processus de granulation, les performances énergétiques et les émissions polluantes sont améliorées [8,17,18]. Néanmoins, ce mode de chauffage nécessite une alimentation électrique. Les poêles à granulés sont équipés d'un ventilateur pour l'extraction des fumées permettant de régler l'excès d'air, dans la chambre de combustion, par rapport à la masse de combustible présente. Cet excès d'air est caractérisé par la grandeur λ et représente le ratio air/combustible. Si ce ratio vaut 1 alors la combustion s'effectue à la stœchiométrie, s'il est supérieur à 1, alors la combustion s'effectue en excès d'air. A titre d'exemple, pour un poêle à granulés de puissance égale à 6kW [19], la valeur de λ vaut 7 alors que dans le cas d'un insert bûche de 13kW, cette dernière est proche de 3 [20].

Il existe également des appareils mixtes bûches/granulés qui couplent les caractéristiques de ces deux types d'appareils et offrent donc la possibilité de passer d'un combustible à un autre. Néanmoins à ce jour, ces appareils présentent en plus des prix prohibitifs, des dimensions assez encombrantes pour un poêle [21].

E- Piano de cuisson

Le piano de cuisson encore appelé cuisinière est également un appareil de combustion de biomasse à l'échelle domestique. En 2011, le piano de cuisson ne représentait que 2% des ventes annuelles d'appareils de chauffage domestique au bois en France [3].

En plus d'être un dispositif permettant la cuisson, le piano de cuisson est également un moyen de chauffage au bois [22]. La cuisinière est équipée d'un foyer, et grâce à des plaques en fonte et à un four, elle permet également la cuisson des aliments. Il existe également des cuisinières à bouilleur ou « cuisinières chaudières », qui sont équipées d'un bouilleur permettant ainsi le raccordement de cette dernière à un réseau de chauffage centrale ou encore un ballon d'eau chaude. Les cuisinières bois sont généralement conçues en acier ou en fonte et leur foyer est la plupart du temps revêtu de briques réfractaires [23]. Le combustible d'intérêt est la bûche, même si progressivement, les cuisinières alimentées en granulés voient le jour. Le piano de cuisson présente un rendement compris entre 50 et 85% [22–24]. Ce mode de chauffage au bois n'est pas le plus répandu, historiquement largement utilisé dans la campagne pour la cuisine, il a progressivement été remplacé par les cuisinières au gaz et électrique et par le chauffage central [23].

F- Chaudières

La chaudière à bois permet de chauffer une habitation par un réseau de distribution et des émetteurs (radiateurs). La chaudière domestique ne représentait, en 2011, que 4% des ventes annuelles d'appareils de chauffage domestique au bois en France [3]. Les émissions sont réglementées par la norme NF EN 303-5 relative aux chaudières spéciales pour combustibles solides, à chargement manuel et automatique de puissance utile inférieure ou égale à 500kW [25]. Elle existe sous plusieurs déclinaisons : à chargement manuel ou automatique.

Dans un premier temps, la chaudière à bois manuelle qui est alimentée par le combustible bûche. Elle présente une puissance variant de 20 à 100kW et nécessite d'être alimentée 1 à 3 fois par jour [8,26]. Néanmoins, son rendement est variable car il dépend du mode de combustion.

Les différents modes de combustion présents sur les chaudières sont les suivants [8,27] :

- Les chaudières à combustion montante dont le rendement est de 55%. Ce mode de combustion enflamme simultanément toute la charge de combustible sans distinction des phases de combustion. Cela explique le rendement faible de ce mode de combustion.
- Les chaudières à combustion horizontale et à tirage naturel dont le rendement est de 60%. Ce mode de combustion permet le développement des flammes au travers et au-dessus de la grille de support du bois. Cela permet de distinguer les phases de séchage et de combustion du bois.
- Les chaudières à combustion inversée et à tirage naturel dont le rendement est de 65%. Ce mode de combustion permet le développement des flammes au travers de la grille de support du bois. Cela permet le séchage du combustible hors de la zone de combustion du bois.

- Les chaudières turbo à combustion inversée et à tirage forcé dont le rendement est supérieur à 70%. Ce mode de combustion est similaire au précédent à l'exception d'un ventilateur qui est ajouté afin de forcer le tirage.

Il existe également des chaudières automatiques. Ces dernières peuvent être alimentées en granulés et qui sont donc autonome du fait de l'alimentation automatique en granulés (autonomie jusqu'à à un an). Le mode de combustion est majoritairement la combustion inversée et à tirage forcé. Ces chaudières ont des rendements supérieurs à 90% et des puissance variant de 8 à 50kW [8,26]. Il existe également les chaudières automatiques à plaquettes qui présentent des rendements compris entre 70 et 85% pour des puissances allant de 20 à 100kW. Ces chaudières ont une autonomie en combustible de quelques mois [8].

G- Systèmes de post-traitement des fumées

Initialement, les systèmes de traitement secondaire (ou post-traitement) ont été développés afin de réduire les concentrations en particules fines contenues dans les fumées. Le champ d'application s'est ensuite élargi à quelques gaz comme le CO ou encore les NOx. Les principales techniques de traitement des fumées d'appareils de combustion domestique de biomasse sont énumérées ci-après et complètent ainsi les améliorations caractéristiques des appareils expliquées ci-dessus (étanchéité des appareils, systèmes de post-combustion, régulation des débits, ...). Le principe, les avantages et inconvénients ainsi que l'efficacité de chacune des techniques seront présentés [28].

1- Filtres électrostatiques

Les filtres électrostatiques reposent sur un principe très simple. Grâce à une électrode haute tension, les particules sont chargées électriquement, puis à l'aide d'un champ électrique, ces dernières peuvent ainsi être captées. Les électrofiltres peuvent aussi bien se placer en sortie de cheminée que dans le conduit lui-même. Il existe actuellement sur le marché de nombreuses techniques commercialisées par Ruegg et Spartherm. L'électrofiltre le plus couramment cité est le Zumikron de Rüegg [28]. Le système Airbox est un autre type de filtre électrostatique commercialisé par la société Spartherm qui n'est lui compatible qu'avec des appareils de chauffage domestique de la marque Spartherm [29].

Les avantages de cette technique sont les suivants [28–30] :

- haute efficacité de réduction sur les particules en nombre (entre 75 et 90%),
- fonctionne sur les PM de faible diamètre ($PM_{0,1}$),
- faible perte de charge.

Les principaux inconvénients sont les suivants [28–30] :

- utilisation de courant à haute tension,

- aucune efficacité sur la partie condensable des particules,
- aucune efficacité lors des phases de démarrage et d'arrêt,
- pour certains : efficacité limitée sur les particules en masse,
- sensible aux variations de débit,
- encrassement,
- nécessité d'un entretien par un professionnel agréé
- ne résiste pas à un feu de cheminée.

2- Filtres catalytiques

L'objectif principal des filtres catalytiques est la réduction du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote [31]. Pour ce faire, un catalyseur (par exemple le palladium ou le cuivre) est déposé sur un support (souvent en céramique ou acier inoxydable) qui est ensuite installé au conduit d'évacuation des fumées. L'efficacité du catalyseur dépend bien évidemment de la température de travail. En début de combustion, le filtre catalytique est donc by-passé le temps que ce dernier chauffe : sachant que la majorité des polluants sont émis durant la phase d'allumage, l'efficacité de cette technique est donc limitée. Néanmoins, dans certains systèmes, une résistance chauffe la surface catalytique afin de ne pas négliger la phase d'allumage [28]. Le système ØCO de chez Fondis ou encore Ofenkatalysator de chez Morecat GmbH sont des exemples de filtres catalytiques.

Les avantages de la technique sont les suivants [28–30] :

- élimination des polluants gazeux par réaction chimique d'oxydation – 92% dans le cas du CO et 50% dans le cas des HCT,
- pas d'alimentation électrique requise (si pas de préchauffage),
- efficacité sur les particules fines (filtration / dégradation chimique et thermique) avec une réduction de 50% des TSP,
- réduction jusqu'à 74% des HAP.

Les inconvénients sont les suivants [28–30] :

- température d'activation élevées (>350°C donc pas compatible avec les poêles à granulés),
- génère des pertes de charge,
- nettoyage régulier pour régénération catalytique,
- renouvellement du catalyseur (tous les 2 à 5 ans).

3- Filtres céramiques et filtres à bain d'huile

Ces techniques sont encore à ce jour très peu développées. Concernant les filtres céramiques, il s'agit uniquement d'une céramique poreuse séparant les particules de la fumée. Les filtres à bain d'huile consistent quant à eux à faire passer les fumées dans un bain d'huile où les particules vont s'y accumuler. Un système de pompe permet ensuite de diriger le contenu vers un filtre afin de séparer

les particules. Il existe très peu de données sur ces techniques et aucun test en laboratoire quant à l'efficacité. Néanmoins, il paraît évident que ces systèmes créent des pertes de charges [28]. Ces techniques n'étant à ce jour qu'en phase de test, nous n'avons pas plus d'informations sur leur efficacité ou encore les tailles des fractions de particules séparées.

4- Echangeurs-condenseurs

Le principe d'un tel système est de réduire la température des fumées afin de partiellement condenser la vapeur d'eau contenue dans les fumées. On peut ainsi récupérer la chaleur cédée et la transférer au chauffage central d'une part (nécessité de la présence d'un circuit hydraulique : chaudière). D'autre part, la concentration particulaire est réduite grâce à la vapeur d'eau condensée qui assure le lavage des fumées.

Le principal avantage, outre la réduction particulaire, est bien évidemment l'augmentation de l'efficacité du système de chauffage grâce au transfert calorifique ainsi obtenu.

L'inconvénient majeur réside dans la compatibilité de la technique de réduction avec les appareils de combustion. En effet, s'il n'y a pas de système hydraulique sur l'appareil de combustion, ce système n'a aucun intérêt. On peut également noter les points suivants [28–30] :

- l'efficacité de séparation dépend du taux de condensation,
- nécessite un entretien régulier,
- évacuation de la matière particulaire accumulée.

5- Laveurs

Le principe du laveur repose sur la brumisation de l'eau : on crée de fines gouttelettes d'eau sur lesquelles les particules vont s'adsorber. Plus les gouttelettes sont petites, plus l'efficacité est élevée sur les particules fines. Les particules s'accumulant, il est alors nécessaire de les filtrer ou de les laisser décanter.

Les avantages de la technique sont nombreux :

- haute efficacité potentielle,
- il peut être combiné à un condenseur.

Concernant les inconvénients, il faut avoir une alimentation d'eau et une évacuation des eaux usées. Il faut également prévoir une pompe afin de vider l'eau et éliminer la matière particulaire accumulée.

6- Conduits de cheminées

Les conduits de cheminées sont également de plus en plus performants. Actuellement divers sortes de conduits existent, comme les conduits triple parois, isolés en laine de roche, permettant ainsi d'améliorer le rendement de l'appareil [32]. En effet, ce système amène l'air et évacue les fumées dans un même conduit, ce qui a pour avantage de fournir de l'air plus chaud à l'appareil de

combustion sans pour autant condenser les fumées dans le conduit du fait de la bonne isolation de ce dernier (évitant ainsi le phénomène de bistrage).

3) Réglementations environnementales et label

La législation française impose aux fabricants d'appareils de chauffage domestiques au bois des critères énergétiques et environnementaux au travers des rendements et émissions de CO des appareils. Ces critères sont définis selon les normes NF EN 13229/A2 [33] et NF EN 13240/A2 [34] relatives aux exigences et méthodes d'essai sur les combustibles solides respectivement des foyers ouverts et inserts pour la première et des poêles à bûches pour la seconde. Il en est de même pour la norme NF EN 14785 [35] relative aux essais sur les poêles à granulés. Ces exigences sont récapitulées dans le Tableau I- 1 ci-dessous. Selon les normes précédentes, les émissions de CO doivent être normalisées à 13% d'O₂. Toutes les valeurs mesurées à l'émission des appareils de combustion à usage domestique sont ainsi normalisées à 13% d'O₂.

Dans le cas des pianos de cuisson, les émissions sont réglementées par la norme NF EN 12815 relative aux cuisinières domestiques à combustible solide [36]. Il est stipulé que les émissions de monoxyde de carbone doivent être inférieures à 0,3% dans les fumées (normalisé à 13% d'O₂).

Concernant les chaudières domestiques au bois, ces dernières doivent présenter des valeurs d'émissions en CO inférieures à 700 mg/Nm³ (soit 0,06 %) dans le cas des chaudières manuelles et inférieures à 500 mg/Nm³ (soit 0,04 %) dans le cas des chaudières automatiques pour les appareils de classe 5 [37]. Ces valeurs sont exprimées à 10% d'O₂ en accord avec la norme EN 303-5.

Appareils	Normes	Classe	Rendement (%)	CO (% à 13% d'O ₂)
Foyers et inserts	NF EN 13229	1	>70	<0,3
		2	60<x<70	0,3<y<1
Poêles à bûches	NF EN 13240	1	>70	<0,3
		2	60<x<70	0,3<y<1
Poêles à granulés	NF EN 14785	-	>75	<0,04

Tableau I- 1 : Récapitulatif des exigences législatives sur les appareils de combustion au bois [33–35]

Le type d'appareil de combustion domestique a une importance primordiale sur le caractère écologique de la filière bois-énergie. En effet, selon la génération des appareils et l'utilisation de ces derniers, les émissions gazeuses et particulaires ainsi que le rendement énergétique peuvent varier énormément. Une grande majorité des fabricants d'appareils domestiques ont ainsi décidé, avec l'appui de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), de lancer le Label Flamme Verte en 2000. Géré par le Syndicat des Énergies Renouvelables (SER), le label Flamme Verte labellise les appareils indépendants de chauffage au bois. Historiquement, seuls les rendements, les émissions de CO et de particules fines étaient suivis. Face à l'évolution permanente des performances environnementales des appareils de combustion, le label Flamme Verte a évolué progressivement au cours du temps en proposant des classes de plus en plus sélectives. De nos jours, plusieurs catégories du label existent : depuis le 1er Janvier 2015, le label flamme verte 4 étoiles a été supprimé et ne reste à ce jour, que les classes 5, 6 et 7 étoiles [38]. Les exigences en fonction du classement sont répertoriées dans le Tableau I- 2 ci-dessous. A partir de 2019, deux nouveaux polluants feront partie des critères Flamme Verte, les Composés Organiques Volatils (COV) et les

oxydes d'azote (NOx), mais à ce jour, leurs valeurs limites ne sont pas encore connues [39]. Ces exigences supplémentaires permettront d'améliorer une fois de plus la qualité des émissions gazeuses issues des appareils de combustion domestiques labellisés. En comparaison avec les valeurs d'avant création du label Flamme Verte (Tableau I- 2), on constate une nette amélioration quant au caractère écologique de la combustion du bois en milieu domestique.

Classe	Avant 2000		Depuis 2015		
	/		5*****	6*****	7*****
Rendement (%)	Bois bûche	Maximum 40	>70	>75	>75
	Granulés		>85	>87	>90
Emissions de monoxyde de carbone (CO en %)	Bois bûche	>1	0,3	0,15	0,12
	Granulés		0,04	0,03	0,02
Emissions de particules fines (mg/Nm ³ à 13% d'O ₂)	Bois bûche	500	90	50	40
	Granulés		90	40	30

Tableau I- 2 : Evolution des valeurs fixées pour les appareils indépendants en fonction du classement Flamme Verte [40,41]

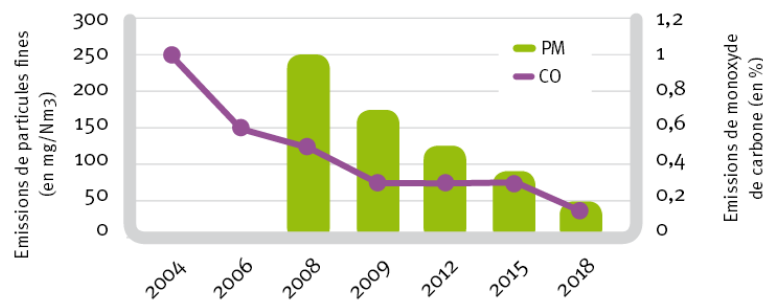


Figure I- 9 : Evolution des émissions de polluants selon les critères Flamme Verte [1]

Grâce à ce label, une diminution significative des polluants émis ces dernières années est escomptée comme le montre la Figure I- 9 ci-dessus. Il faut cependant noter qu'en aucun cas ces valeurs représentent la réalité des émissions de polluants dans l'atmosphère, mais la diminution imposée par le label Flamme Verte afin d'être certifié. Le label Flamme Verte permet à l'utilisateur de comparer les appareils de chauffage au bois domestique afin d'avoir un appareil présentant un bon rendement énergétique ainsi que des émissions de polluants modérées et ceci en appliquant les recommandations des fabricants pour les conditions de combustion. En effet, les valeurs annoncées par le fabricant sont obtenues dans des conditions expérimentales normatives et ne représentent donc pas la réalité lorsqu'un usager utilise son appareil de chauffage. L'usager n'utilisera pas forcément le combustible préconisé par le fabricant, ni au taux d'humidité idéal de celui-ci. De plus, le particulier ne rechargera pas en combustible son appareil à des intervalles précis ou encore avec une dépression fixe. Il faut noter que lors des essais menés par le fabricant, les phases dites d'allumage et d'extinction ne sont pas prises en compte. Toutes ces différences entre les conditions du particulier et du fabricant conduisent donc à des valeurs à l'émission très différentes. Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, l'étude relative à l'insert bûches sera réalisée en conditions réelles d'utilisation afin d'étudier la réalité des émissions du chauffage domestique au bois.

4) Caractéristiques et propriétés du bois

Le bois est à la base un végétal vivant dont les propriétés sont variables en fonction de son espèce et de son terroir (nature du sol, climat, ...). En effet, sa composition varie d'une essence à une autre, et même entre différents échantillons d'une même essence. De plus, outre sa composition élémentaire (Teneur en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) le bois est également caractérisé par son taux de cendres, son taux d'humidité ainsi que son pouvoir calorifique supérieur (PCS) et inférieur (PCI). La géométrie de l'échantillon influe également sur certaines propriétés de l'échantillon, principalement comme vu précédemment lors de la présentation des poêles à granulés, la densification de la biomasse due à la granulation [8,17,18].

A- Essences de bois et mise en forme

Il existe différentes espèces de bois classées en tant que résineux ou feuillus. La distinction entre les feuillus et résineux se fait principalement grâce aux feuilles. En effet, les feuillus possèdent des feuilles qui tombent en hiver alors que les résineux possèdent des feuilles sous forme d'aiguilles qui se renouvellent régulièrement au cours du temps. Le résineux est donc feuillé tout au long de l'année. L'appellation « résineux » regroupe le pin, le sapin ou l'épicéa. Tandis que les feuillus regroupe le charme, le chêne ou encore le hêtre par exemple.

Le bois, après abattage et transformation (tronçonnage, fendage), est ensuite conditionné sous différentes formes : la bûche, la plaquette ou la sciure de bois (résidus de bois ayant été broyés ou déchets de scierie). Cette dernière peut également subir une valorisation par le compactage et permet la fabrication de combustibles compactés comme le granulé, la bûche densifiée ou la brique. Le combustible compacté quelle que soit sa forme, de par son taux de compression important, ralentit la combustion par la limitation de l'accès à l'oxygène. La combustion se fera donc de l'extérieur vers l'intérieur avant l'ouverture du combustible sous l'effet de la chaleur [42]. Le combustible compacté sous forme de granulé, de par son faible diamètre, s'ouvrira plus rapidement qu'une brique ou une bûche densifiée sous l'effet de la chaleur, ce qui lui permettra un meilleur accès à l'oxygène environnant. Le moment où se déroulent ces étapes de conditionnement influent donc sur les propriétés de l'échantillon (taux d'humidité, taux d'écorce, lavage lors du stockage en forêt...) induisant des compositions élémentaires et chimiques différentes. De plus, comme le montre la Figure I- 10, une branche d'arbre est composée de différentes parties ayant des compositions chimiques différentes laissant donc apparaître l'hétérogénéité d'une bûche et plus généralement du bois quel que soit son conditionnement. Un arbre est donc composé de [43,44] :

- La moelle qui est le point central de l'arbre
- Le cœur aussi appelé duramen qui est constitué des vieilles cellules. C'est la partie morte de l'arbre
- L'aubier : c'est le bois actif de l'arbre par lequel monte la sève brute des racines jusqu'aux feuilles
- Le cambium qui est une mince couche de cellules servant à produire le liber d'un côté et l'aubier de l'autre
- Le liber (ou phloème ou encore nommé écorce interne) qui est la partie où la sève nutritive descend des feuilles jusqu'aux différentes parties de l'arbre
- L'écorce extérieure sert surtout de protection à l'arbre. Elle protège l'arbre des agressions extérieures telles que les maladies, les insectes, les animaux ...

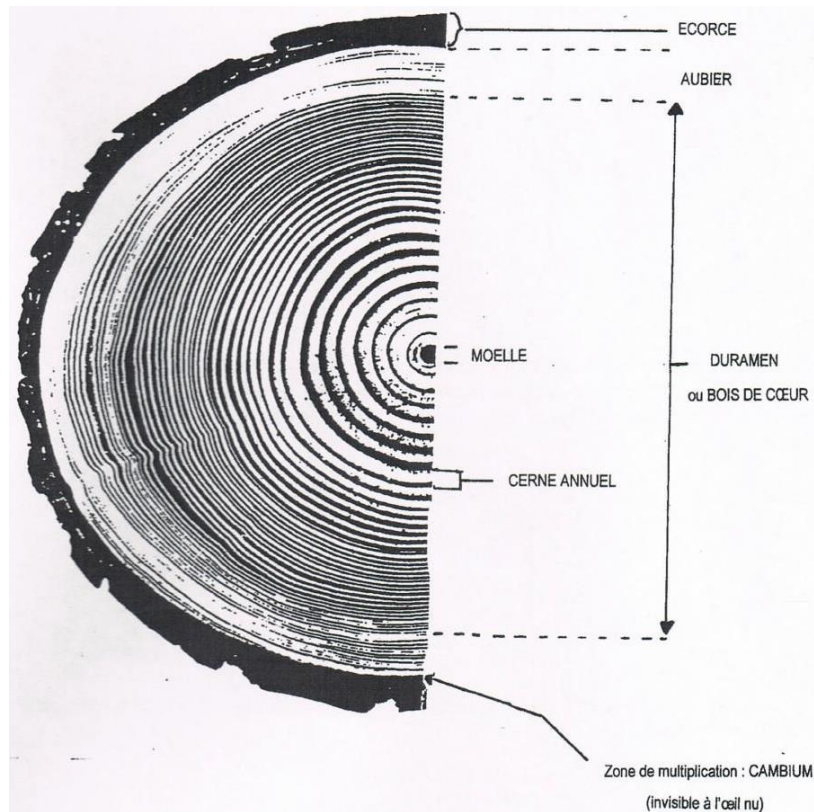


Figure I- 10 : Coupe transversale d'un arbre [44]

B- Composition chimique et paramètres de combustion du bois

Lors de la caractérisation du bois, il faut différencier les paramètres intrinsèques du bois des paramètres de combustion. En effet, ces premiers regroupent les propriétés propres du bois que sont sa composition en polymères, son analyse élémentaire (les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) et sa composition minérale. Les paramètres de combustion sont variables car ils dépendent du taux d'humidité, des pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur, et également du taux de cendres.

1- Paramètres intrinsèques du bois

Globalement, la composition du bois peut être divisée en deux catégories : les substances de poids moléculaires élevés et les substances de faibles poids moléculaires. Dans le premier groupe se retrouvent respectivement les holocelluloses (cellulose et hémicellulose) et la lignine et dans le second, les extraits organiques et les espèces minérales (Figure I- 11). Afin de caractériser au mieux un échantillon de bois, une analyse élémentaire est systématiquement réalisée pour connaître les proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote de la biomasse utilisée. En moyenne, le bois est constitué de 45 à 49% de carbone, de 5 à 6% d'hydrogène, de 41 à 44% d'oxygène et de 0,1 à 0,3% d'azote [45]. Bien évidemment, les proportions diffèrent selon les espèces de bois.

Le Tableau I- 3 récapitule la composition chimique de différentes essences de bois avec les pourcentages respectifs des polymères, des minéraux ainsi que les analyses élémentaires.

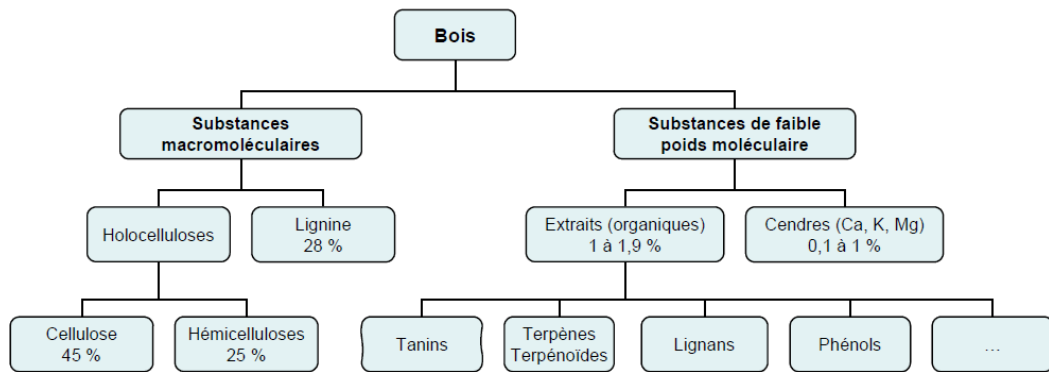


Figure I- 11 : Schéma général de la composition du bois [46]

La cellulose est le principal élément structural des parois cellulaires des végétaux, c'est un polysaccharide composé d'unités glucose pouvant atteindre un degré de polymérisation de 1500 (Figure I- 12) qui représente environ 45% de la composition du bois [46].

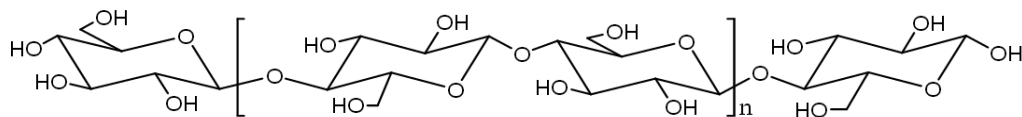
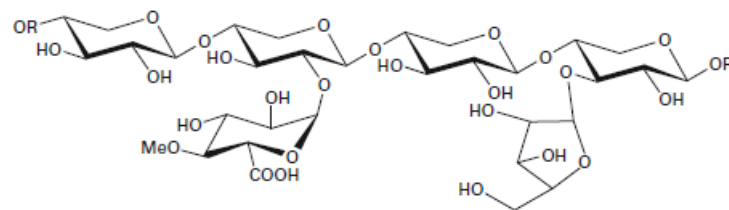
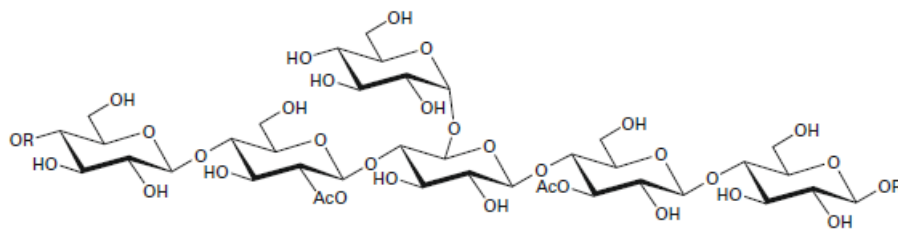


Figure I- 12 : Formule chimique de la cellulose [47]

L'hémicellulose (Figure I- 13) est également un des composés structuraux du bois. Cet hétéro-polysaccharide est composé de plusieurs unités, à savoir, le glucose, le mannose, le xylose, le galactose et l'arabinose. Ces unités sont variables en fonction des espèces de bois. Pour le bois, le degré de polymérisation se situe entre 50 et 250 qui représente environ 25% de la composition du bois [48].



a) structure d'hémicelluloses à longue chaîne de type xylane (bois de feuillus)



b) structure d'hémicelluloses à longue chaîne de type glucomannane (bois de résineux)

Figure I- 13 : Structures d'hémicelluloses [48]

La lignine (Figure I- 14), le second composé majoritairement présent dans le bois (28% en moyenne), est un polymère tridimensionnel biosynthétisé à partir des trois alcools phénoliques précurseurs suivants : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. La lignine permet d'assurer la rigidité des parois cellulaires du bois [49].

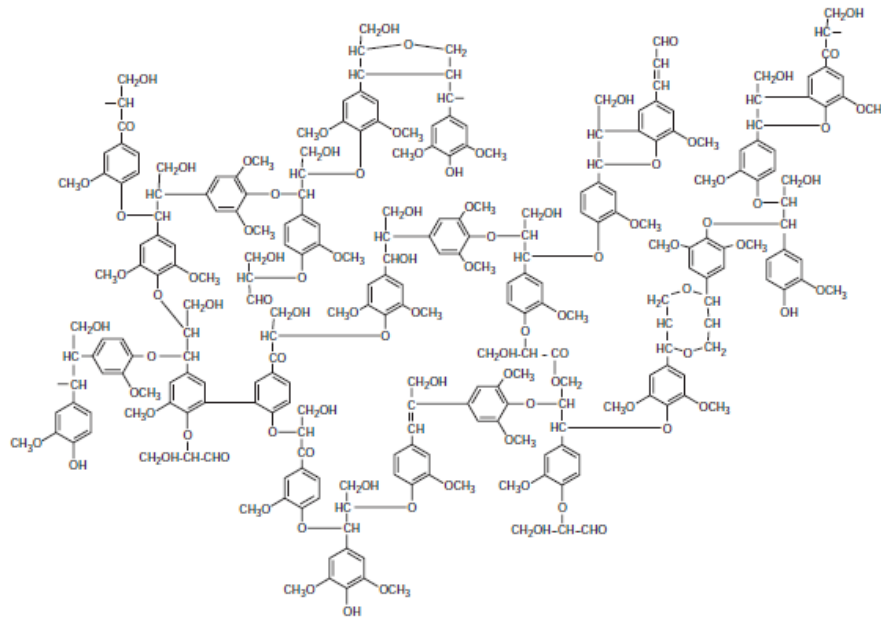


Figure I- 14 : Schéma simplifié de la lignine [50]

Les proportions moyennes dans le bois annoncées pour ces trois polymères sont en bonne adéquation avec les différentes essences énumérées ci-après (Tableau I- 3).

	Chêne	Hêtre	Pin	Epicéa	Sapin
Cellulose (%)	44,80	49,00	47,00	42,00	43,00
Hémicellulose (%)	19,60	22,00	27,50	26,50	28,00
Lignine (%)	28,80	24,00	25,00	28,60	27,50
Carbone (%)	48,0	49,69	46,0	51,09	50,72
Hydrogène (%)	5,4	6,07	6,2	5,54	5,99
Oxygène (%)	44,0	43,81	47,3	42,27	42,49
Azote (%)	0,35	0,41	0,5	0,12	0,27
Soufre (%)	0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01
Références	[51–54]	[55–58]	[58–61]	[62–65]	[58,66,67]

Tableau I- 3 : Valeurs chimiques relatives à certaines essences de bois

Des extraits organiques, plus communément appelés les extractibles du bois, qui sont des molécules de faible poids moléculaire sont également présents dans la biomasse (Figure I- 11). Le terme « extractibles » vient du fait que ces molécules sont solubles dans divers solvants organiques et dans l'eau et peuvent donc par conséquent être extraites du bois. En moyenne, et en accord avec la Figure I- 11, la matière extractible représente 2 à 5% dans le cas des résineux, 3 à 8% dans le cas des feuillus et 2 à 25% dans l'écorce [68,69]. Le taux d'extractibles d'une biomasse peut donc largement être impacté par le taux d'écorce qu'elle contient étant donnée la haute teneur en extractibles organiques de cette dernière. Les extractibles se regroupent en trois grandes catégories que sont [68,70] :

- Les terpènes et terpénoïdes,
- Les cires et graisses,
- Les composés phénoliques (phénols simples, tanins, ...).

Les extractibles du bois seront étudiés plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre, où les effets du lavage du bois et de la biomasse en général seront décrits.

2- Paramètres du combustible bois

Outre la composition chimique du bois, en amont de la combustion il faut également s'intéresser à d'autres paramètres comme le taux de cendres, le taux d'humidité, le PCS et le PCI. Le Tableau I- 4 récapitule des valeurs issues de la littérature et correspondantes à des moyennes des grandeurs citées précédemment en fonction des différentes essences de bois.

L'humidité du combustible est également un critère à prendre en compte. Le taux d'humidité sur brut varie entre 10 et 55% en moyenne après opération de mise en forme. Le taux d'humidité des granulés est généralement proche des 10% qui est la valeur résiduelle après toutes les opérations de séchage et granulation. En effet, la compression chauffe le bois (80°C environ) et sèche donc le combustible avec une perte moyenne de 5%. En revanche, pour les bûches et les plaquettes, l'humidité est variable et dépendante des conditions de stockage. Dans le cas du chauffage domestique, un bois sec, pour lequel les foyers ont été optimisés, possède une humidité de l'ordre de 10 à 15%, même si par définition un bois sec est un bois ayant une humidité inférieure à 20% [71]. Il faut également noter que les performances énergétiques se détériorent avec l'augmentation du taux d'humidité du bois lors de la combustion dues à une diminution de son pouvoir calorifique (25% inférieur pour un bois à 35% d'humidité comparé à un bois à 20% d'humidité) [71].

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie dégagée par une unité de masse ou de volume de bois. Sa valeur dépend très peu de l'essence du bois, même si on note une différence entre feuillus (PCS de 18500 kJ/kg) et résineux (PCS de 19500 kJ/kg) [45]. En général, les valeurs de PCI sont calculées à partir du PCS qui est mesuré en laboratoire. La différence entre le PCS et le PCI réside dans le fait que dans le premier cas on considère que la vapeur d'eau dégagée par la combustion est condensée et son énergie récupérée, à la différence du PCI. On peut également corriger le PCI par rapport au taux de cendres, dans ce cas, on parle de PCI pur. Le PCI pur et sec représente alors la part strictement combustible du bois quelle que soit sa mise en forme.

Le taux de cendres, comme expliqué précédemment représente la part minérale restante après combustion. En moyenne, un bois contient entre 0,2 et 1% en masse de cendres [45].

Le Tableau I- 4 ci-dessous résume les différents paramètres de combustion ainsi que la composition minérale des cendres pour différentes biomasses. Hormis le taux d'humidité qui est variable selon l'exposition et le mode de stockage, les taux de cendres sont en accord avec les valeurs moyennes précédemment citées. Les pouvoirs calorifiques varient en conséquence du taux d'humidité.

Les minéraux initialement présents dans la biomasse sont en majorité retrouvés dans les résidus solides de combustion. Les résidus de combustions se divisent en deux catégories : les éléments incombustibles du bois (les cendres qui sont composées d'espèces minérales) et les éléments combustibles du bois n'ayant pas brûlés (les imbrulés de combustion). Concernant les cendres, les principaux minéraux régulièrement présents sont : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O [72]. Les minéraux majoritairement présents dans les cendres sont comme l'indique le

Tableau I- 4, le calcium et le potassium, avec en moyenne 40% pour la part du calcium et 15% pour le potassium. La silice est également présente à hauteur de 15% dans les cendres. Les constituants des cendres sont des paramètres à prendre en compte afin d'évaluer les tendances à la corrosion et l'encrassement des systèmes de combustion. De plus, la composition des cendres d'une essence indique les composés susceptibles d'être retrouvés en phase particulaire. Il est à noter également que certains minéraux, comme le potassium ou le calcium par exemple, sont des précurseurs d'aérosols. En effet, lors de la combustion, ils favorisent par nucléation ou condensation la formation de nouvelles particules [73,74].

	Chêne	Hêtre	Pin	Epicéa	Sapin
Humidité (% brut)	9,7	5,9	7,3	13	9,5
PCS (J/g)	20010	19507	18700	20070	19670
PCI (J/g)	18973	17547	16900	18850	18360
Cendres (% sur sec)	1,65	1,01	1,3	0,96	0,50
Al ₂ O ₃ (% cendres)	0,90	7,00	6,2	1,03	2,83
CaO (% cendres)	65	26,10	26,2	42,20	37,08
Fe ₂ O ₃ (% cendres)	0,50	1,40	21,6	0,78	4,24
K ₂ O (% cendres)	9,9	23,50	11,5	7,30	17,00
MgO (% cendres)	8,3	9,20	4,3	2,40	5,86
Na ₂ O (% cendres)	0,80	1,80	2,5	0,23	3,16
P ₂ O ₅ (% cendres)	7,5	/	4,2	2,84	1,86
SiO ₂ (% cendres)	2,3	20,0	20,9	8,5	12,26
Références	[51–54]	[55–58]	[58–61]	[62–65]	[58,66,67]

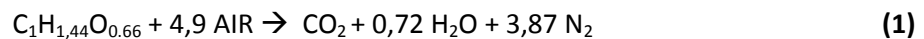
Tableau I- 4 : Valeurs physiques et composition minérales des cendres relatives à certaines essences de bois

II) Les émissions issues de la combustion de la biomasse

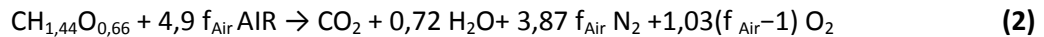
1) Généralités

A partir de la composition élémentaire de l'échantillon, l'équation de combustion du bois peut être établie avec les coefficients stœchiométriques correspondants. Pour ce calcul, la part de l'azote est souvent négligée et les concentrations massiques arrondies à 50% pour le carbone, 6% pour l'hydrogène et 44% pour l'oxygène, ce qui conduit à la formulation suivante pour une mole de bois : $C_1H_{1,44}O_{0,66}$ [6]. D'où une masse molaire de 24g/mol et donc une quantité de 41,67 moles par kilogramme de bois.

Une mole d'air contenant 0,21 mole de dioxygène et 0,79 mole de diazote, on en déduit donc que 4,76 moles d'air contiennent 1 mole de dioxygène et 3,76 moles de diazote. En sachant que le coefficient stœchiométrique est égal à 1,03, l'équation de combustion à la stœchiométrie d'une mole de bois est donc la suivante :



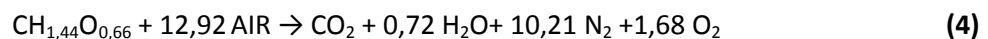
Or, la combustion s'effectue en excès d'air, avec f_{air} le facteur d'air. L'équation de combustion devient alors la suivante :



Sachant que dans les fumées sèches, la proportion d' O_2 est calculée pour être égale au rapport suivant afin d'exprimer les émissions de polluants à 13% d' O_2 :

$$\frac{\text{mole } O_2 \text{ de l'excès d'air}}{\text{mole des gaz présents dans les fumées sèches}} = 0,13 \quad \text{soit} : \frac{1,03(f-1)}{1+3,87f+1,03(f-1)} = 0,13 \quad (3)$$

La proportion d' O_2 étant fixée à 13% selon les normes NF EN 13229, 13240 et 14785 relatives aux exigences et méthodes d'essai sur les combustibles solides respectivement des inserts et des poêles. On trouve ainsi $f_{\text{Air}} = 2,63$ et donc l'équation de combustion d'une mole de bois suivante correspondant à un excès d'air :



Contrairement aux combustibles fossiles, la biomasse est considérée comme un combustible à faible impact carbone. Néanmoins, sa combustion émet un certain nombre de polluants solides et gazeux. Cela est majoritairement dû au fait que la combustion de biomasse soit une combustion incomplète, mais la composition initiale de la biomasse et le type d'installation de combustion joue également un rôle. En effet, dans le cas de la combustion de biomasse, il s'agit globalement d'une réaction hétérogène gaz/solide qui inclut des étapes de pyrolyse ainsi que de la combustion homogène des gaz de pyrolyse non prémélangés avec l'air qui à l'inverse des combustions

homogènes gaz/gaz prémélangés sont beaucoup plus émettrices en composés imbrulés du fait d'une combustion incomplète. Les polluants principalement émis sont le monoxyde de carbone (CO), les particules fines (PM) et les hydrocarbures totaux (HCT). Il y a jusqu'à un facteur 100 qui intervient entre une combustion homogène et une combustion hétérogène sur les émissions de ces produits de combustion incomplète [75,76]. D'autres polluants en quantité inférieure comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les Composés Organiques Volatils (COV), les oxydes d'azote (NOx), les oxydes de soufre (SOx), ainsi que les métaux sont aussi régulièrement surveillés.

2) Synthèse bibliographiques des valeurs à l'émission des principaux polluants

Dans un même appareil de combustion, beaucoup de paramètres peuvent influencer les conditions de combustion comme le taux d'humidité, le taux d'écorce ou l'essence du combustible utilisé. Les conditions de combustion sont également différentes selon l'appareil utilisé au travers par exemple du nombre d'entrées d'air de l'appareil, de la présence de système de post-traitement des fumées ou encore la puissance nominale de l'appareil. Ensuite, les facteurs d'émission diffèrent également si l'essai est réalisé dans des conditions normatives ou non. En effet, les essais normatifs ne prennent pas en compte les phases d'allumage et d'extinction de l'appareil [33], mais uniquement les phases dites nominales. La Figure I- 15 ci-dessous concerne la combustion de bûches de charme dans un insert fermé XP-54IN du fabricant Lorflam. Il apparaît que les phases nominales sont les moins émettrices en terme de produits de combustion incomplète au travers de l'évolution des émissions de CO. Il est à noter que la phase d'extinction est très émettrice en CO. De plus, les essais normatifs sont réalisés dans des conditions de tirage régulé et constant à 12Pa, ce qui n'est pas le cas ici.

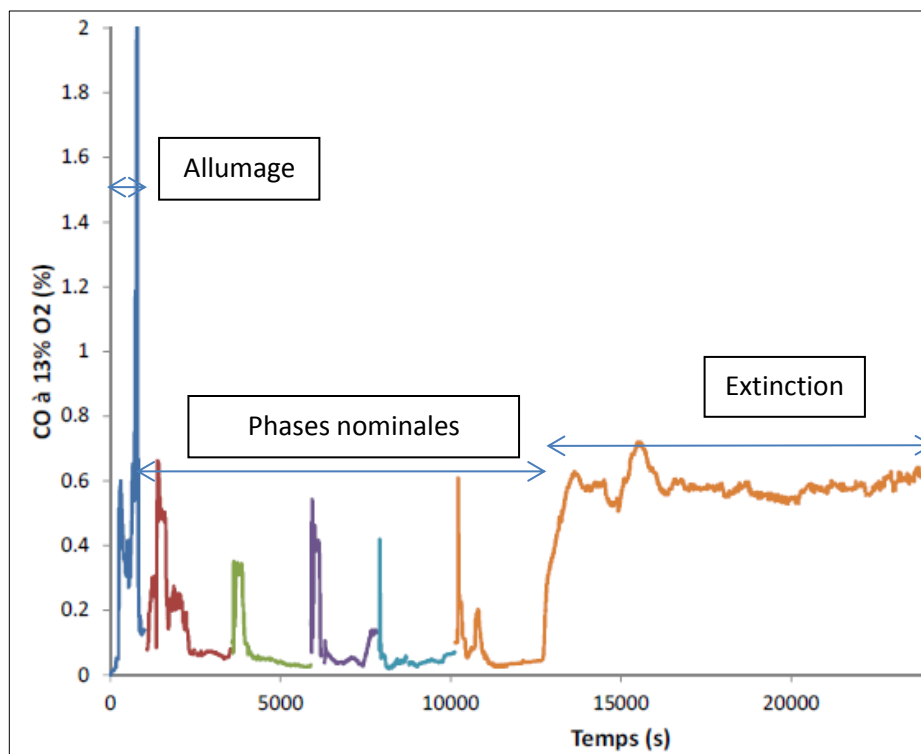


Figure I- 15 : Evolution des émissions de CO lors d'un essai de combustion de bûches de charme dans un poêle à bûche [12]

Les émissions dues à la combustion de biomasse dans des appareils domestiques sont fortement impactées par 4 paramètres dépendant les uns des autres que sont [10] : la teneur en dioxygène et la règle des 3T (temps de séjour, température et turbulence).

La teneur en dioxygène provient de l'air ambiant, ainsi une forte injection d'air conduira à une forte injection de diazote et donc à une chute de la température du foyer. Les débits et injections d'air doivent donc être parfaitement maîtrisés.

Le temps de séjour est le temps de présence des gaz dans la chambre de combustion. Il ne faut ni un temps de séjour trop faible pour que les molécules aient le temps de réagir ensemble, ni un temps de séjour trop élevé qui conduira à une baisse de la température de la chambre de combustion. Ce temps de séjour est dimensionné lors de la conception de l'appareil de combustion.

La température du foyer, dépendante des 2 facteurs précédents mais aussi des matériaux utilisés pour la conception des appareils de combustion est un paramètre important. Une température élevée assurera des réactions complètes (aux environs de 900°C) et donc des émissions moindres en PIC (Produits de Combustion Incomplète) comme les COV et les HAP.

La turbulence est caractéristique du mélange : une turbulence élevée permettra une rencontre plus aisée entre les molécules de gaz et de dioxygène et donc une meilleure oxydation. Ce réglage se fait uniquement lors de la conception de l'appareil avec la maîtrise des vitesses de gaz.

Le rendement de combustion de l'appareil est également lié mathématiquement aux émissions de PIC comme le CO ou les hydrocarbures. Plus le rendement de l'appareil sera élevé, plus les émissions de CO et d'hydrocarbures seront basses [33].

Les valeurs suivantes résument les concentrations des émissions relevées dans la littérature, d'une part en phase gazeuse, et d'autre part en phase particulaire. Certains polluants comme les NO_x, les SO_x, ou encore les concentrations de particules en nombre, ne font pas encore l'objet d'un suivi réglementaire à l'échelle domestique. Les NO_x, comme vu précédemment, feront néanmoins partis des critères de labellisation flamme verte dès 2019. Ces composés non réglementés sont néanmoins suivis pour des raisons de pollution de l'air et ainsi d'impacts sanitaires.

A- Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est le principal composé issu d'une combustion incomplète émis lors de la combustion de biomasse qui provient de l'oxydation du carbone du combustible. Différentes valeurs à l'émission sont récapitulées dans le Tableau I- 5 ci-dessous selon plusieurs critères comme le type d'appareil, l'essence utilisée, la génération de l'appareil (nombre d'arrivées d'air) ou encore les conditions de combustions (réelles ou normatives). L'étude menée par Ozgen et al. [77] permet de comparer dans un premier temps l'influence des conditions de combustion dans un insert bûche. En effet, une bûche de hêtre émettra a minima deux fois plus de CO en étant dans des conditions réelles d'utilisation (tirage naturel). De plus, à conditions équivalentes (combustion dans un même insert et en tirage naturel) mais en comparaison de deux essences différentes, une bûche de chêne émet jusqu'à trois fois plus de CO qu'une bûche de hêtre. Le chêne est un bois très dur, cela limite

son accès à l'oxygène et entretient une combustion plus lente, favorisant la production de produits de combustion incomplète comme le monoxyde de carbone [78]. L'optimisation des appareils de combustion, par le biais d'une double arrivée d'air, permet de voir l'amélioration des émissions de CO au travers de la combustion de bûches d'épicéa dans des poêles à bûches. En effet, un facteur deux intervient de nouveau sur les facteurs d'émission. En comparaison avec les émissions de CO par la combustion des bûches, les facteurs d'émissions du CO sur la combustion des granulés sont largement inférieurs du fait d'une meilleure combustion qui est majoritairement due au mode de combustion d'un granulé [8,17,18]. En effet, pour rappel, le combustible compressé, au contact de la flamme et en présence d'un apport d'air par un ventilateur, éclate permettant un meilleur accès à l'air par la sciure le composant et donc une meilleure combustion. Le fait qu'il s'agisse d'un combustible divisé présente un meilleur accès à l'air.

Brandelet [10] a étudié l'influence du taux d'humidité et de l'écorce sur les émissions de CO provenant d'un poêle à bûche. La combustion étant fortement dégradée par un taux d'humidité important (ici 28%), il n'est donc pas étonnant de retrouver des valeurs à l'émission supérieures d'un facteur 3 à 4 en comparaison avec la combustion de ce même combustible sec (humidité de 12%). En revanche, la présence ou non d'écorce ne semble pas impacter les émissions de monoxyde de carbone au vu des valeurs similaires à l'émission pour les deux biomasses.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (g CO/MJ)	FE (g CO/kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	1-3	Bûches de bouleau, épicéa et aulne	10,1-17,5	1,5-6,25	28-120	/	Normatives	[79]
Insert	9	Bûches de bouleau, épicéa et pin	8-23	2,4-3,6	45,6-68,4	/	Normatives	[80]
Insert	11	Bûche de hêtre	9,5	2,8-3,7	46,2-61,1	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	1,4	23,1		Normatives	
		Bûche de chêne	10	5,5-6,7	89,1-109		Réelles	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre	9,5	6,1	101	Primaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	3,9	64,4		Normatives	
		Bûche d'épicéa	9,3	6,8-7,5	115-127		Réelles	
		Bûche d'épicéa	9,3	3,4	57,5		Normatives	
Poêle à bûche	8	Bûche de hêtre	9,5	3,2-10	52,8-165	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	2,6	42,9		Normatives	
		Bûche d'épicéa	9,3	1,6-12	27-203		Réelles	
		Bûche d'épicéa	9,3	1,7	28,7		Normatives	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre*	12	1,8	24,5	Primaire et secondaire	Normatives	[10]
		Bûche de hêtre*	28	6,6	91,1		Normatives	
		Bûche de hêtre	28	6,0	81,4		Normatives	
		Ecorce de hêtre	12	5,8	78,3		Normatives	
Poêle à granulés	8	Granulés résineux	6,8	0,64	11,2	Primaire et secondaire	Normatives après une heure de stabilisation	[77]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	0,12	2,3	/	Normatives	[19]
Poêle à granulés	6	Granulés résineux	7,6	0,03	0,63	/	Normatives	[51]

* Combustible sans écorce

Tableau I- 5 : Valeurs à l'émission en CO

B- Oxydes d'azote (NOx)

Les oxydes d'azotes (NOx) regroupent majoritairement deux produits que sont le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) et en moindre mesure le protoxyde d'azote (N₂O) mais en combustion, la majorité des NOx sont émis sous forme de NO [10]. Le monoxyde d'azote est également un produit de combustion incomplète qui peut être formé selon trois mécanismes différents :

- Le NO thermique
- Le NO précoce (prompt NO)
- Le NO du combustible

Le NO thermique est issu de la recombinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air ambiant à haute température (plus de 1000°C), ce mécanisme n'intervient donc pas dans le cas de la combustion de biomasse dans des appareils domestiques du fait des températures inférieures dans le foyer (aux environs de 500-600°C) [10]. Le prompt NO est formé par combinaison chimique du diazote de l'air avec des radicaux hydrocarbonés du combustible qui se recombinent avec le dioxygène de l'air [10,81]. Ce mécanisme nécessite une forte présence de radicaux, ce qui n'est pas le cas dans la combustion de biomasse, il n'est donc pas majoritaire. Le NO du combustible provient de l'oxydation de l'azote initialement présent dans la biomasse et c'est donc le principal mécanisme qui régit la formation de NOx dans le cas de la combustion de biomasse. L'analyse élémentaire de la biomasse a précédemment montré que l'azote n'est présent qu'à hauteur de 0,5 à 1%, les émissions de NOx ne seront donc par conséquent pas très élevées à l'échelle domestique.

Il est important de souligner que d'un point de vue réglementaire, le suivi des NOx n'est pas encore imposé à l'échelle domestique. Néanmoins, la plupart des études mesure tout de même ces émissions au vu de l'importance de ces composés dans la pollution photo-oxydante, car ce sont des précurseurs d'ozone troposphérique [81]. Les facteurs d'émissions des NOx sont récapitulés ci-dessous (Tableau I- 6), selon plusieurs critères comme le type d'appareil, l'essence utilisée, la génération de l'appareil (nombre d'arrivées d'air) ou encore les conditions de combustions (réelles ou normatives). Les émissions de NOx étant majoritairement dues à l'azote initialement présent dans le combustible en faible teneur (inférieur à 0,5% en masse), il est donc tout à fait cohérent, que peu importe l'appareil de combustion, l'essence ou encore les conditions de combustions utilisés, les valeurs mesurées soient similaires. En moyenne, 1g/kgbs de NOx équivalent NO₂ sont émis dans le cas de la combustion du bois.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (g NO _x /MJ)	FE (g NO _x /kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	1-3	Bûches de bouleau, épicéa et aulne	10,1-17,5	0,03-0,06	0,5-1,1	/	Normatives	[79]
Insert	9	Bûches de bouleau, épicéa et pin	8-23	0,05	0,95	/	Normatives	[80]
Insert	11	Bûche de hêtre	9,5	0,11	1,8	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche de chêne	10	0,12	1,9		Réelles	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre	9,5	0,10	1,7	Primaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	0,11	1,8		Normatives	
		Bûche d'épicéa	9,3	0,07	1,2		Réelles	
		Bûche d'épicéa	9,3	0,08	1,4		Normatives	
Poêle à bûche	8	Bûche de hêtre	9,5	0,11	1,8	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche d'épicéa	9,3	0,14	2,4		Réelles	
		Bûche d'épicéa	9,3	0,06	1,0		Normatives	
Poêle à granulés	8	Granulés résineux	6,8	0,10	1,8	Primaire et secondaire	Normatives après une heure de stabilisation	[77]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	0,06	1,1	/	Normatives	[19]
Poêle à granulés	6	Granulés résineux	7,6	0,09	1,6	/	Normatives	[51]

Tableau I-6 : Valeurs à l'émission en NO_x (eq. NO₂)

C- Oxydes de soufre (SOx)

Les oxydes de soufre (SOx) ne sont pas réglementés à l'échelle domestique. Ce sont des produits exclusivement dus à la l'oxydation du soufre initialement présent dans le combustible. Les SOx ne sont pas régulièrement suivis dans les études lors de la combustion du bois. En effet, comme l'a montré le CITEPA [82], les émissions de SO₂ dues à la combustion du bois ne représentent seulement que 3,5% des émissions totales de SO₂ dues à la combustion en France en 2015. Comme vu lors de l'analyse élémentaire du bois, ce dernier ne contient que très peu de soufre, en moyenne 0,01 à 0,02%. Au maximum, la combustion d'un kilogramme de biomasse, quelles que soient les conditions expérimentales, ne pourra donc émettre que 0,4 gramme de soufre exprimé en équivalent SO₂. Néanmoins, dans le bois, le soufre est très peu présent sous forme de composés organiques mais majoritairement présent sous forme de sels, il sera donc plus couramment émis sous forme particulaire que gazeuse lors de la combustion [11,83].

D- Aérosols et particules

Le terme « aérosol » a été inventé par l'Allemand Schmauss en 1920 et désigne historiquement « la suspension, dans un milieu gazeux (air, dans la plupart des cas), de particules liquides, solides ou les deux, présentant une vitesse limite de chute négligeable. Dans l'air, dans les conditions normales, cela correspond à des particules de dimensions comprises entre quelques fractions de nanomètre et 100 µm. En toute rigueur, l'aérosol est un système diphasique formé par des particules et le gaz porteur, mais dans la pratique, aérosol est souvent synonyme de particule » [84]. De nos jours, l'aérosol est défini comme un système triphasique car la fraction gazeuse condensable des aérosols est désormais considérée.

Les particules (PM pour Particle Matter) sont un ensemble très hétérogène de composés du fait de la diversité de leur composition chimique, de leur état (solide, gazeuse et liquide) et de leur taille (caractérisée notamment par leur diamètre aérodynamique) [85]. Une particule n'étant pas sphérique, des approximations sont faites afin de pouvoir différencier les particules selon leur diamètre aérodynamique. Le diamètre aérodynamique correspond au diamètre d'une sphère ayant la même vitesse de chute que la particule (à l'équilibre et sous l'effet de la gravité) et une masse volumique de 1000 kg.m⁻³. Il ne faut pas confondre le diamètre aérodynamique avec le diamètre de Stokes, ce dernier étant également le diamètre d'une sphère ayant la même vitesse de chute (à l'équilibre et sous l'effet de la gravité) mais ayant la même masse volumique apparente que la particule [86]. Ainsi les particules peuvent être différenciées comme suit :

- Les Particules Totales en Suspension (TSP) qui regroupent toutes les particules de diamètre inférieur à 50-100 µm. Au-delà de ces diamètres, en considérant le diamètre aérodynamique, l'attraction terrestre agit, et il s'agit alors de poussières et non plus de particules,
- Les PM₁₀ qui sont les particules de diamètre inférieur à 10 µm,
- Les PM_{2,5} qui sont les particules de diamètre inférieur à 2,5 µm dites particules fines,
- Les PM₁ qui sont les particules de diamètre inférieur à 1 µm, dites particules submicroniques,
- Les PM_{0,1} qui sont les particules de diamètre inférieur à 0,1 µm (100 nm) appelées particules ultrafines ou nanoparticules.

Les particules sont des polluants très suivis dans le domaine de la combustion. Les TSP émises par la combustion du bois en France représentent 67% des émissions totales de TSP dues à la combustion pour l'année 2015, tout comme les $PM_{2.5}$ et les PM_1 [82]. Au niveau national pour l'année 2015, toutes catégories d'émissions confondues, la combustion des appareils de chauffage domestiques contribue à hauteur de 10% des émissions de TSP, 28% des émissions des PM_{10} , 44% des émissions des $PM_{2.5}$ et 63% des émissions des PM_1 [85]. La combustion de biomasse dans des appareils de chauffage domestique augmente considérablement les émissions particulaires en période hivernale, provoquant des pics de pollutions, comme par exemple dans la Vallée de l'Arve [87,88]. Il y a donc une réelle importance à surveiller et à optimiser les émissions provenant des appareils de chauffage au bois domestique, d'autant plus que les particules fines ont un effet néfaste sur l'Homme car elles peuvent pénétrer dans les voies respiratoires jusqu'à atteindre les alvéoles pulmonaires [87].

Il faut différencier deux types de particules, les particules primaires qui sont émises à la sortie de la chambre de combustion et les particules secondaires qui sont des particules primaires ayant subi des recombinaisons dans l'atmosphère [10]. Il existe deux types de particules primaires :

- les particules provenant de la combustion incomplète (suie, particules organiques volatiles, particules carbonées de type charbon),
- les particules issues de la matière minérale contenue dans le combustible (envolée de cendres).

Sippula et al. [83] a décrit le mécanisme de formation des particules primaires dues à la combustion de biomasse (Figure I- 16). Les particules provenant de la combustion incomplète sont formées comme suit : le combustible après pyrolyse va émettre des composés volatils qui seront coupés en de plus petites molécules. Ces dernières vont réagir avec les gaz et autres composés hydrocarbonés. Progressivement des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) se forment par recombinaison. Une agglomération en surface de ces molécules conduira à une particule composée d'agglomérats de petites particules [89]. Concernant la formation des particules minérales, il existe trois types de mécanismes [10,83,90,91] :

- la condensation et la nucléation (hétérogène ou homogène) formant des particules submicroniques ($PM_{0.1-1}$),
- la condensation hétérogène de vapeurs inorganiques formant des particules submicroniques et des particules plus grosses (PM_{1-10}),
- la fragmentation durant la combustion de la biomasse qui forme des particules plus grosses (PM_{1-10}).

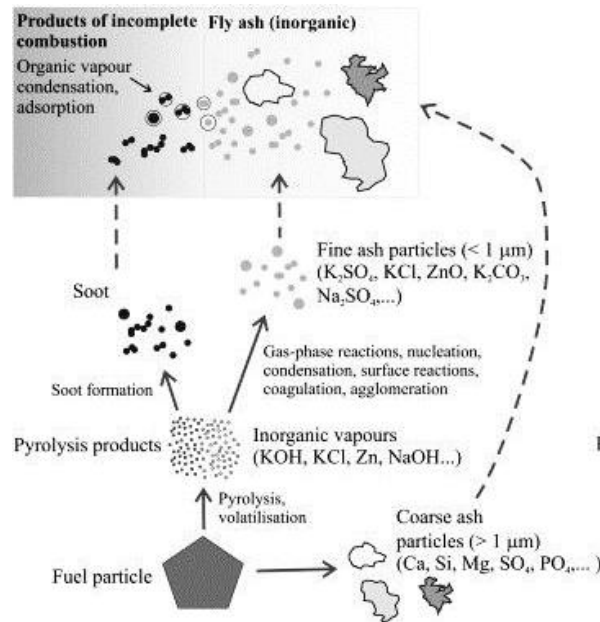


Figure I- 16 : Mécanisme de formation des particules dues à la combustion du bois [83]

1- Emissions de particules en masse

Les TSP sont communément mesurées soit par méthode gravimétrique (en accord avec la norme DIN Certco [92]) soit par un analyseur de poussière en temps réel comme le TEOM [93]. Dans le premier cas il s'agit de la différence de masse de particules impactée sur un filtre sur un delta de temps défini (30 min en excluant les 3 premières minutes du début de la charge nominale, qui sont pourtant très émettrices de particules), alors que dans le deuxième cas, ce principe de mesure est réalisable en instantané. Sur le même principe que la mesure des TSP par gravimétrie, il est également possible, par le biais d'un impacteur manuel, de collecter les particules en fonction de leur diamètre [94]. Il est ainsi possible d'obtenir la répartition en masse des particules émises. Les conclusions suivantes sur les émissions de TSP s'appliquent également aux fractions massiques de particules. A titre d'exemple, en termes de répartition massique des émissions issues d'un insert fermé lors de la combustion de bûches de hêtre, les valeurs suivantes sont obtenues (en % de $\text{PM}_{2,5}$) [95] :

- 3,7 de $\text{PM}_{0,1}$
- 66,8% de $\text{PM}_{0,1-1}$
- 29,5% de $\text{PM}_{1-2,5}$

Les PM_1 sont donc majoritairement émises lors de la combustion de biomasse. Elles représentent, en masse, plus de 70% des particules émises. Cela se confirme aussi lors de la combustion de granulés de résineux dans différents poêles à granulés. En effet, la répartition en masse (Figure I- 17) montre bien la prédominance des PM_1 lors des émissions dues à la combustion.

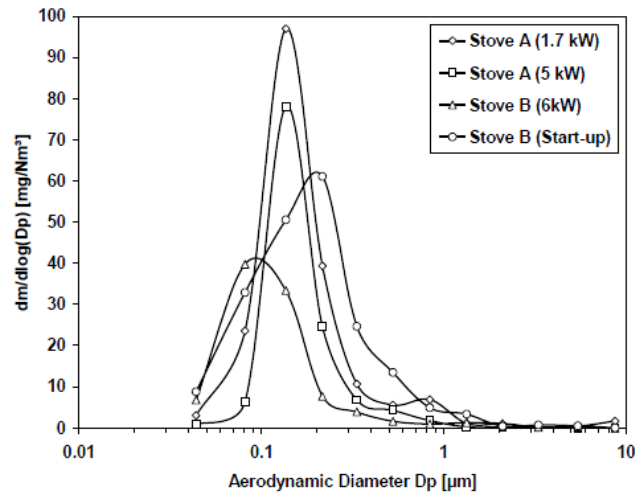


Figure I- 17 : Répartition en masse des PM_{10} émises par la combustion de poêles à granulés [19]

Les facteurs d'émission des TSP sont récapitulés dans le Tableau I- 7 ci-dessous selon plusieurs critères comme le type d'appareil, l'essence utilisée, la génération de l'appareil (nombre d'arrivées d'air) ou encore les conditions de combustions (réelles ou normatives). La présentation du mécanisme de formation des particules (Figure I- 16) montre que la composition minérale de la biomasse influe sur la formation et les émissions de particules. Il est donc tout à fait logique de retrouver cette variation en fonction de l'essence de bois utilisée lors des tests de combustion. En effet, la combustion de chêne dans un poêle à bûche d'ancienne génération montre des émissions en TSP inférieures de 40% en comparaison avec la combustion d'une bûche de hêtre dans les mêmes conditions [77] (Tableau I- 7). Fine et al. [96] ont également montré qu'en moyenne, les feuillus émettent 40% de particules en moins en comparaison avec la combustion de résineux. Ensuite, quels que soient l'essence utilisée ou l'appareil de combustion, il apparaît clairement que les mesures de TSP normatives sont a minima inférieures d'un facteur 3 en comparaison avec les mesures de TSP dans des conditions réelles. Les phases d'allumage et d'extinction étant régulièrement considérées comme les phases les plus émettrices, cette différence est donc cohérente, d'autant plus que les 3 premières minutes de combustion des charges nominales sont écartées des mesures réglementaires. De nouveau, dues à la densification de la biomasse qui engendre une meilleure combustion, les émissions de TSP provenant de la combustion de granulés sont inférieures d'un facteur 2 en comparaison avec les émissions normées des inserts ou poêles à bûche.

Les émissions de particules sont également influencées par la température de la chambre de combustion. En effet, à plus faible température, la combustion se retrouve limitée et conduit ainsi à la formations d'imbrulés comme les suies [10]. Cette baisse de température se ressent également lorsque l'alimentation en combustible est discontinuée comme dans le cas des bûches où les 3 phases de combustion de ces dernières interviennent [10]. Dans le cas d'une alimentation en combustible régulière et donc automatique, comme dans le cas d'un poêle à granulés, les particules émises sont principalement dues à des envolées de cendres [97].

L'étude de Brandelet [10] sur l'influence du taux d'humidité et de l'écorce sur les émissions de TSP provenant d'un poêle à bûche donne des résultats cohérents. En effet, la combustion étant fortement dégradée par un taux d'humidité important (ici 28%), un facteur 40 intervient alors en comparaison avec la combustion de ce même bois sec (humidité de 12%). La présence ou non d'écorce impacte également fortement les émissions de TSP. Le combustible sans écorce émet 2 à 3

fois moins que son homologue avec écorce. L'écorce étant très riche en minéraux, il n'est donc pas étonnant d'observer de telles variations.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (mg TSP/MJ)	FE (mg TSP/kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	9	Buches de bouleau, épicéa et pin	8-23	110-140	2090-2660	/	Normatives	[80]
Insert	11	Bûche de hêtre	9,5	150	2475	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	40	660		Normative	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre	9,5	170	2805	Primaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	43	710		Normatives	
		Bûche de chêne	10	104	1685		Réelles	
Poêle à bûche	8	Bûche de hêtre	9,5	183	3020	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	55	908		Normatives	
		Bûche d'épicéa	9,3	188	3177		Réelles	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre*	12	2	24	Primaire et secondaire	Normatives	[10]
		Bûche de hêtre*	28	68	924		Normatives	
		Bûche de hêtre	28	176	2376		Normatives	
		Ecorce de hêtre	12	487	6624		Normatives	
Poêle à granulés	8	Granulés résineux	6,8	67	1173	Primaire et secondaire	Normatives après une heure de stabilisation	[77]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	16-23	308-443	/	Normatives	[19]
Poêle à granulés	6	Granulés résineux	7,6	8	150	/	Normatives	[51]

* Combustible sans écorce

Tableau I- 7 : Valeurs à l'émission en TSP

2- Emissions de particules en nombre

La mesure des particules en nombre par unité de volume est réalisable au moyen d'analyseurs comme l'ELPI (Impacteur Electrique Basse Pression) [98]. Les particules sont chargées électriquement par un chargeur Corona unipolaire puis s'impactent selon leurs diamètres sur différents plateaux. Elles sont ensuite comptées électriquement lors de l'impaction par des électromètres. Cette méthode n'est pas réglementaire pour les émissions de foyers domestiques, mais il n'est pas rare de trouver des répartitions ou concentrations de particules en nombre dans les études sur la combustion de biomasse [99–102]. Comme en masse, la répartition granulométrique en nombre des particules (Figure I- 18) montre que les PM_{10} sont largement prédominantes lors de la combustion de biomasse [99]. Les études menées par Tschamber et al. [12,101] sur la combustion de bûches de charme dans un poêle à bûche sur 8 charges nominales a par ailleurs démontré qu'à minima, 99% des $PM_{2.5}$ émises, sont en réalité des PM_{10} (Figure I- 18).

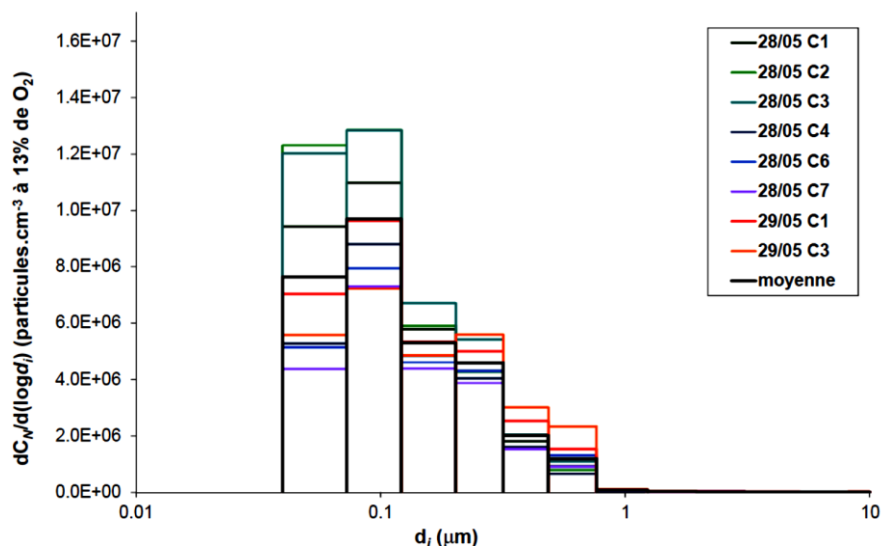


Figure I- 18 : Répartition granulométrique en nombre des PM_{10} émises par la combustion dans un poêle à bûche [12]

Le Tableau I- 8 ci-après présente des valeurs à l'émission des concentrations en nombre en $PM_{2.5}$. La valeur moyenne observée est de l'ordre de 10^{14} particules émises par kilogramme de bois brûlé. Etonnement, même si jusqu'à présent les facteurs d'émission de la combustion de granulés sont inférieurs à ceux de la bûche, dans le cas des émissions de PM en nombre, la tendance s'inverse. En effet, la combustion de granulés émet autant, voire dans certains cas 4 à 10 fois plus que la bûche. Cela est principalement dû à la formation, plus importante dans le cas des granulés, de particules fines par la condensation des métaux/sels volatils pendant la combustion (Figure I- 16). La chute de nouveaux granulés dans le cendrier d'un poêle à granulés sur le tas de cendres des combustibles déjà en combustion provoque également des envolées de cendres de par la collision entre ces deux éléments.

Le taux d'humidité du combustible impacte également les émissions de particules en nombre. Le projet Qualicomb [103] a effectivement mis en avant qu'une bûche humide (28%) émettra en moyenne 30% de plus de PM_{10} en nombre en comparaison avec la combustion d'une bûche sèche (12% d'humidité). L'humidité dégrade les conditions de combustion. Par voie de conséquence, il est

observé une augmentation en nombre de la concentration en $PM_{1.}$. De plus, l'humidité affecte la répartition granulométrique en nombre. En effet, dans le cas de bûches sèches, les $PM_{0.1}$ représentent en moyenne 90% en nombre des PM_{10} émises alors que dans le cas des bûches humides, les $PM_{0.1}$ ne représentent qu'en moyenne 68% en nombre des PM_{10} . Etonnement, en nombre, la bûche écorcée émet deux fois plus de $PM_{2.5}$ que la bûche avec écorce malgré l'appauvrissement du combustible en matière minérale.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (10^{14} /MJ)	FE (10^{14} /kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	1-3	Bûches de bouleau, épicéa et aulne	10,1-17,5	0,41-0,61	8-12	/	Normatives	[79]
Insert	9	Bûches de bouleau, épicéa et pin	8-23	0,24-0,25	4,6-4,8	/	Normatives	[80]
Insert	7	Bûche de hêtre	9,3	0,033	0,60	Primaire et secondaire	Normatives	[101]
Poêle à bûches	6	Bûche de charme	13,5	0,046	0,84	Primaire et secondaire	Normatives	[101]
Poêle à bûches	6	Bûche de hêtre*	12	0,19	2,6	Primaire et secondaire	Normatives	[10,103]
		Bûche de hêtre*	28	0,25	3,4		Normatives	
		Bûche de hêtre	28	0,12	1,9		Normatives	
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	0,44-2,1	8,5-40,4	/	Normatives	[19]

* *Combustible sans écorce*

Tableau I- 8 : Valeurs à l'émission en nombre en PM_{2,5}

3- Composition de la matière particulaire

La matière particulaire se décompose en deux catégories, d'une part les particules minérales (métaux, sels, ...), d'autre part les particules organiques. Ces dernières étant subdivisées en eux autres sous-catégories, à savoir le carbone élémentaire (principalement les suies ; d'acronyme EC) et le carbone organique (OC) qui regroupe toutes les familles de composés organiques s'adsorbant à la surface des particules telles que les HAP ou encore les phénols par exemple (Figure I- 19). Le carbone élémentaire représente entre 0,5 et 30% de la masse des PM₁₀ et le carbone organique entre 2 et 20% en fonction des différentes phase de combustion et du combustible utilisé [51]. Dans cette partie, seule la part minérale des particules sera étudiée. Les facteurs d'émission de certaines familles de composés organiques telles que les HAP, phénols ou les sucres seront détaillés ultérieurement au travers respectivement des parties spéciation de COV et traceurs de combustion.

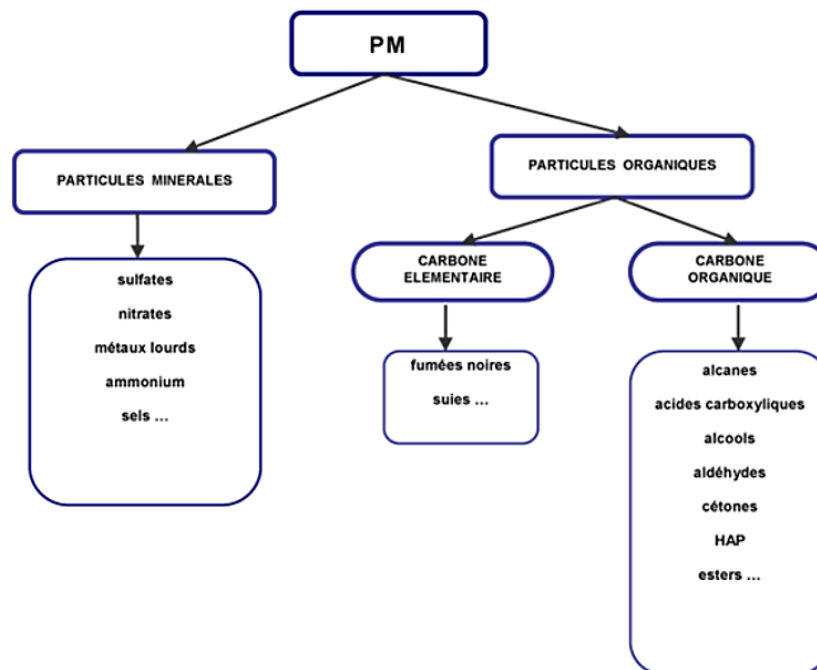


Figure I- 19 : Composition de la matière particulaire [104]

Comme vu précédemment, des minéraux sont initialement présents dans la biomasse. Lors de la combustion, ces derniers sont en partie émis à l'atmosphère et, une fois la combustion terminée, les minéraux non émis sont présents dans les résidus de combustion. Bien que les résidus de la combustion puissent servir d'engrais de par leur composition minérale, une partie des minéraux se retrouve tout de même sous forme d'aérosol (Tableau I- 9). Il est donc primordial de contrôler et de réduire les émissions particulaires issues des appareils domestiques de chauffage au bois pour réduire ces émissions, d'autant plus qu'à l'échelle domestique, ces dernières ne font l'objet d'aucune réglementation.

La littérature révèle ainsi des facteurs d'émission des espèces minérales émises à l'atmosphère lors de la combustion de biomasse dans des appareils de chauffage domestique. Ces dernières sont récapitulées dans le Tableau I- 9 ci-dessous. Ces émissions dépendent principalement de la composition minérale initiale de la biomasse, les résultats sont donc présentés sans distinction de

l'appareil de combustion domestique utilisé. Au vu des facteurs d'émission présentés, il apparaît que le potassium, les sulfates, les chlorures et dépendant des cas, le calcium, le sodium et les phosphates sont les éléments minéraux majoritairement émis. La répartition massique des PM₁ de plusieurs biomasses [105] représentée en Figure I- 20 (W pour granulés de pin, P pour granulés de tourbe, WP pour granulés de tourbe et d'écorce de pin, WG pour granulés d'herbe et S pour granulés de paille) permet effectivement de confirmer ces propos. En effet, il est montré que la part minérale représente 50 à 80% en masse des PM₁ et effectivement, les éléments cités précédemment sont prédominants au vu des répartitions de la spéciation minérale. Certains composés comme par exemple le potassium ou les sulfates (par formation d'acide sulfurique) étant responsables de corrosion ou de pluie acide, il y a donc un intérêt majeur à réduire la part minérale des particules émises afin de minimiser les effets néfastes dus à ces émissions.

Unités (mg/kg)	Paille de riz [106]	Chêne [107]	Hêtre [107]	Bouleau épicéa et aulne [79]
K ⁺	46,9	51	16,2	109,24
Ca ²⁺	0,07	27,8	18,9	0,81
Mg ²⁺	0,01	4,3	2,1	0,22
NH ₄ ⁺	10,6	14,4	2,8	/
Na ⁺	0,78	54	40	0,71
SO ₄ ²⁻	18,2	16,8	8,2	48,82
NO ₃ ⁻	8,7	17,1	7,1	/
NO ₂ ⁻	/	/	/	/
PO ₄ ³⁻	1,2	58	34,8	/
F ⁻	/	/	/	/
Cl ⁻	45,8	17,1	13,0	7,89
Fe	/	/	/	1,46
Pb	/	/	/	0,01
Zn	/	/	/	10,83
Cu	/	/	/	0,23
Al	/	/	/	6,15
Somme	132	261	143	187

Tableau I- 9 : Composition minérale des PM_{2,5}

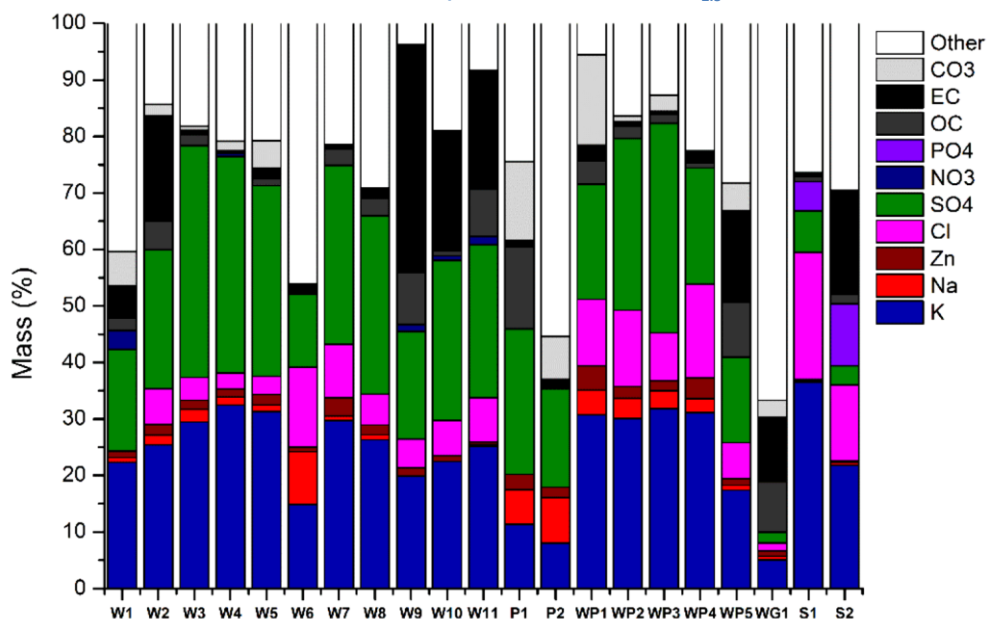


Figure I- 20 : Répartition massique des constituants des PM₁ émises par la combustion de biomasse [105]

E- Composés Organiques Volatils Totaux Non Méthaniques (COVTNM)

Un Composé Organique Volatil (COV) est défini comme « tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais sont exclus les oxydes de carbones et les carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. ». Cette définition est complétée par un critère physique à savoir la pression de vapeur saturante qui est supérieure à 10 Pa à la température de 20°C et à la pression atmosphériques [108]. Le terme COVTNM regroupe donc tous les composés organiques volatils à l'exclusion du méthane. Les COVTNM rassemblent donc plusieurs familles de composés organiques comme les hydrocarbures ou encore les HAP.

Les COV formés par la combustion du bois sont principalement émis durant les phases où il y a une oxydation incomplète des gaz de pyrolyse [10]. La pyrolyse produit des radicaux hydrocarbonés qui vont ensuite se recombiner et/ou s'oxyder en partie pour former les COV. Ainsi, les paramètres principaux qui influenceront sur les émissions de COV sont donc la température du foyer, le facteur d'air et bien entendu la nature même du combustible. En effet, une température élevée favorisera l'oxydation des hydrocarbures réduisant donc la formation de COV. De plus, une forte teneur en dioxygène en présence avec les COV déplacera l'équilibre favorisant ainsi la production de dioxyde de carbone et d'eau.

Afin de permettre des comparaisons entre les valeurs mesurées, les COVT sont exprimés en équivalent méthane (Eq. CH₄) selon la relation suivante ci-après. Bien évidemment, cette formule est valable quelle que soit les unités de concentration utilisées.

$$[\text{Eq. CH}_4] = [\text{Eq. Carbone}] \times M_{\text{CH}_4}/M_{\text{C}} \quad (5)$$

Avec : [Eq. CH₄] : Concentration en COV exprimée en équivalent méthane
 [Eq. Carbone] : Concentration en COV exprimée en équivalent carbone
 M_{CH₄} et M_C : les masses molaires respectivement du méthane et du carbone en g/mol

Les facteurs d'émissions des COVTNM sont récapitulés ci-après (Tableau I- 10), selon plusieurs critères comme le type d'appareil, l'essence utilisée, la génération de l'appareil (nombre d'arrivées d'air) ou encore les conditions de combustions (réelles ou normatives). Le premier constat concernant les émissions de COVTNM est qu'un poêle à granulés émet en moyenne 100 fois moins lors de la combustion en comparaison avec le combustible bûche. En effet, le mode de combustion des granulés explique les émissions inférieures de composés imbrulés de combustion tels que les COVTNM du fait d'un meilleur accès à l'oxygène par le combustible. La génération de l'appareil due à la présence de système de postcombustion permet de mettre en avant les progrès réalisés sur les appareils de combustion domestiques, où dans le cas du poêle à bûche, une diminution de 20 à 50% peut être observée. De nouveau, les conditions de combustion et l'essence utilisée sont également des facteurs à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Les conditions réelles présentent des facteurs d'émissions jusqu'à 50% supérieurs en comparaison avec les conditions de laboratoire. De plus, la combustion dans un même appareil de deux essences différentes comme le

hêtre et l'épicéa montrent des variations des facteurs d'émission passant de 3,5g/kg dans le cas de l'épicéa à 5,7g/kg pour le hêtre lors de la combustion dans un poêle à bûche [77].

De nouveau, le taux d'humidité du combustible impacte les émissions de COVTNM. En effet, un combustible humide aura pour conséquence la dégradation des conditions de combustion due à l'abaissement de la température du foyer. Les émissions d'une bûche sèche sont donc 7 fois inférieures à celle d'une bûche humide, passant de 0,8g/kg dans le premier cas à 5,8g/kg dans le second. L'eau formée pendant la phase de séchage permet également un entrainement à la vapeur des COVTNM lors de la phase de dévolatilisation du bois. En conséquence, ce phénomène favorise l'augmentation des émissions de COVTNM.

Concernant l'influence de l'écorce, il paraît surprenant que les émissions de COVTNM soient inférieures en présence de cette dernière. Brandelet [10] a émis l'hypothèse que comme dans le cas de la combustion d'une bûche avec écorce, les essais de combustion durent plus longtemps, alors les gaz de pyrolyse sont émis plus lentement favorisant ainsi des réactions plus complètes.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (g COVTNM/MJ)	FE (g COVTNM/kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	1-3	Bûches de bouleau, épicéa et aulne	10,1-17,5	0,13-0,88	2,5-17,3	/	Normatives	[79]
Insert	11	Bûche de hêtre	9,5	0,403	6,7	Primaire et secondaire	Réelles	[77]
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre	9,5	0,345	5,7	Primaire	Réelles	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	0,290	4,8		Normatives	
		Bûche d'épicéa	9,3	0,206	3,5		Réelles	
Poêle à bûche	8	Bûche d'épicéa	9,3	0,221	3,7	Primaire et secondaire	Normatives	[77]
		Bûche de hêtre	9,5	0,249	4,1		Réelles	
		Bûche de hêtre	9,5	0,162	2,7		Normatives	
Poêle à bûche	6	Bûche d'épicéa	9,3	0,190	3,2	Primaire et secondaire	Réelles	[10]
		Bûche d'épicéa	9,3	0,155	2,6		Normatives	
		Bûche de hêtre ¹	12	0,058	0,8		Normatives	
		Bûche de hêtre ¹	28	0,420	5,8		Normatives	
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre	28	0,059	0,8	Primaire et secondaire	Normatives	[10]
		Ecorce de hêtre	12	0,176	2,4		Normatives	
Poêle à granulés	8	Granulés résineux	6,8	1,5*	26,3*	Primaire et secondaire	Normatives après une heure de stabilisation	[77]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	3,2-5,3*	62-102*	/	Normatives	[19]
Poêle à granulés	6	Granulés résineux	7,6	3,6*	68*	/	Normatives	[51]

* FE exprimés en mg/MJ et mg/kg

¹ Combustible sans écorce

Tableau I- 10 : Valeurs à l'émission en COVTNM (eq. CH₄)

F- Spéciation de composés organiques et traceurs de combustion

Différentes familles organiques sont régulièrement suivies dans le cas de la combustion du bois. Parmi celles-ci, on retrouve les HAP, les BTEX ainsi que les traceurs de la combustion de biomasse comme les deshydrimonosaccharides ou encore les méthoxyphénols.

1- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont des structures composées a minima de deux cycles aromatiques. Il existe donc plusieurs centaines de composés répondant à la définition d'un HAP. Néanmoins, la famille des HAP étudiés se limite le plus généralement aux nomenclatures suivantes :

- 4 HAP pour le protocole Aarhus (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène et indéno(1,2,3-cd)pyrène) appelés HAP CEE-NU,
- 8 HAP (4 HAP CEENU + fluoranthène, benzo(a)anthracène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène) pour la norme relative aux ICPE (Installation Classées pour la Protection de l'Environnement), appelés HAP ICPE,
- 16 HAP (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène et indéno(1,2,3-cd)pyrène, fluoranthène, benzo(a)anthracène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène, naphthalène, 2-méthylnaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène et chrysène) correspondants aux HAP déclarés prioritaires selon l'US EPA (Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis), appelés HAP EPA.

Bien qu'émis en faible quantité lors de la combustion de biomasse, les HAP sont régulièrement suivis de par leurs effets cancérigènes et mutagènes sur l'Homme [109]. La combustion de biomasse et plus généralement le secteur résidentiel contribuait à hauteur de 65% des émissions totales des 4 HAP CEENU en 2015 en France [110].

Plusieurs mécanismes de formation des HAP existent dont notamment les mécanismes de Bittner-Howard [111] ou les mécanismes de Frenklach [112] (Figure I- 21). De manière synthétique, les radicaux hydrocarbonés précurseurs de COV peuvent réagir entre eux pour former de l'acétylène ou du benzène qui par recombinaison conduisent à la formation de HAP [10]. Le benzène et l'acétylène sont donc les précurseurs de formation de HAP. Les HAP résultants des COVTNM, les facteurs influençant leur formation lors de la combustion de biomasse sont donc sensiblement les mêmes, à savoir la température, la concentration en dioxygène et bien entendu la nature même du combustible ainsi que son taux d'humidité.

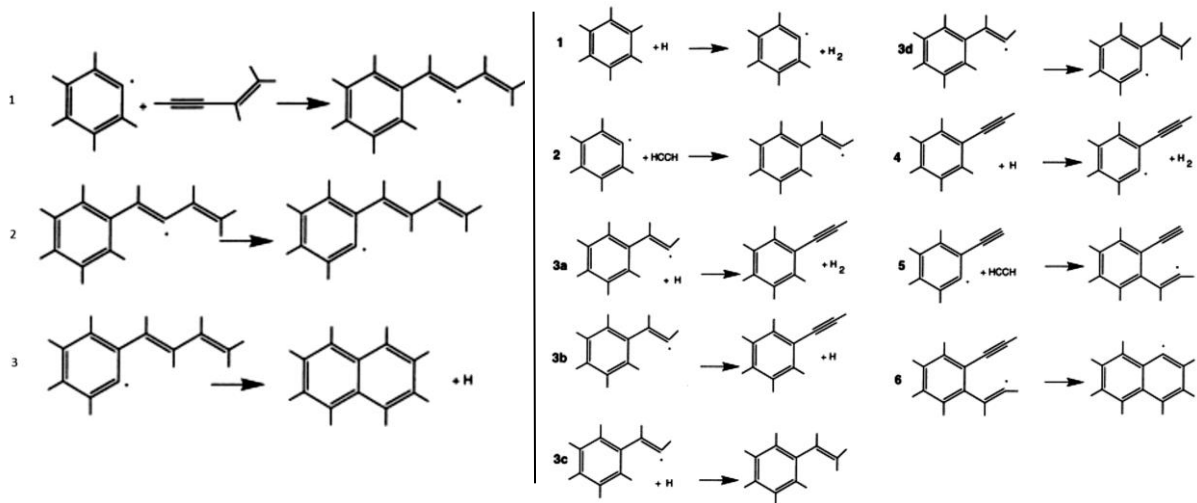


Figure I- 21 : Mécanisme de formation des HAP de Bittner-Howard (gauche) et de Frenklach (droite) [10]

Les HAP sont des précurseurs de formation des suies (Figure I- 16), ils sont donc présents sous forme gazeuse et particulaire. De manière générale, les HAP légers, composés de 2 à 3 cycles aromatiques, sont principalement présents sous forme gazeuse, alors que les HAP lourds (5 cycles aromatiques et plus) se retrouvent sous forme particulaire [113,114]. A noter tout de même, que les HAP constitués de 4 cycles aromatiques, considérés comme des HAP de poids moléculaire intermédiaire, sont présents aussi bien sous forme particulaire que gazeuse [115]. Ces informations se vérifient lors de l'étude de Tschamber et al. [101] où les facteurs d'émissions en HAP ont été déterminés en phase particulaire et gazeuse pour la combustion de bois bûche dans un poêle et un insert.

Les facteurs d'émissions des HAP totaux (HAP particulaires et gazeux) sont récapitulés ci-dessous (Tableau I- 11), selon plusieurs critères comme le type d'appareil, l'essence utilisée, la génération de l'appareil (nombre d'arrivées d'air). Le premier constat concernant les émissions de HAP est qu'un poêle à granulés émet en moyenne 10 à 20 fois moins lors de la combustion en comparaison avec le combustible bûche. En effet, le meilleur accès à l'oxygène par le combustible granulé et donc ses meilleures performances de combustion expliquent les émissions inférieures de composés imbrulés de combustion tels que les HAP. La génération de l'appareil, due à la présence de système de postcombustion, ne permet pas de conclure quant aux émissions de HAP. En effet, dans le cas du poêle à bûche, les facteurs d'émissions des HAP diminuent d'un facteur 2 pour la combustion des bûches d'épicéa, alors qu'ils augmentent d'un facteur 2 dans le cas de la combustion du hêtre. Néanmoins cela met de nouveau en évidence l'influence de l'essence du combustible sur les émissions. L'influence de l'essence du combustible se retrouve également au sein d'un même appareil de combustion, où comme dans le cas de la combustion de bûches de hêtre et de chêne dans un insert, un facteur 3 apparaît sur les émissions de HAP. Dans le cas du poêle à bûche doté du système de postcombustion, l'influence de l'allumage peut être mise en avant. En effet, selon le combustible, un mauvais allumage des bûches pour la mise en régime de l'appareil montre que les émissions peuvent augmenter d'un facteur 2 dans le cas du hêtre et d'un facteur 8 dans le cas de l'épicéa. Cela permet de mettre en évidence la variabilité des émissions dues au combustible bûche.

Les conclusions sur l'influence du taux d'humidité sont les mêmes que précédemment pour les COVTNM. L'humidité du combustible impact les émissions en dégradant les conditions de combustion due à l'abaissement de la température du foyer. Les émissions d'une bûche sèche sont

donc 3 fois inférieures à celle d'une bûche humide, passant de 2400µg/kg dans le premier cas à 6600µg/kg dans le second.

La présence d'écorce influence également les émissions de HAP [10]. L'écorce augmente d'un facteur 8 les émissions de HAP provenant de la combustion d'une bûche de hêtre. Cette augmentation est probablement due à la forte teneur en minéraux de l'écorce qui par l'augmentation des particules émises lors de la présence de cette dernière, favorisent alors la formation de HAP.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (µg HAP/MJ)	FE (µg HAP/kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	7	Bûche de hêtre	9,3	305	5521	Primaire et secondaire	Normatives	[101]
Insert	11	Bûche de hêtre Bûche de chêne	9,5 10	35* 98*	578* 1586*	Primaire et secondaire	Normatives	[77]
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre Bûche d'épicéa	9,5 9,3	226* 345*	3728* 5834*	Primaire	Normatives Normatives	[77]
Poêle à bûche	8	Bûche de hêtre Bûche de hêtre Bûche d'épicéa Bûche d'épicéa Bûche de chêne	9,5 9,5 9,3 9,3 10	753* ² 377* 1758* ² 209* 184*	12427* ² 6215* 29709* ² 3524* 2983*	Primaire et secondaire	Normatives Normatives Normatives Normatives Normatives	[77]
Poêle à buches	6	Bûche de charme	13,5	130	2340	Primaire et secondaire	Normatives	[101]
Poêle à bûche	6	Bûche de hêtre ¹ Bûche de hêtre ¹ Bûche de hêtre Ecorce de hêtre	12 28 28 12	174 478 4000 1765	2400 6600 54000 24000	Primaire et secondaire	Normatives Normatives Normatives Normatives	[10]
Poêle à granulés	8	Granulés résineux	6,8	12*	210*	Primaire et secondaire	Normatives après une heure de stabilisation	[77]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	≥ 5,1 - ≥ 9,5	≥ 99 - ≥ 182	/	Normatives	[19]

* 4 HAP CEENU

¹ Combustible sans écorce

² Difficultés pour l'allumage

Tableau I- 11 : Valeurs à l'émission en HAP totaux

2- BTEX

Les BTEX, acronyme de Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes sont des composés aromatiques monocycliques résultants de la combustion incomplète de la biomasse. Dues à leurs tensions de vapeurs très élevées (de 1 à 13 kPa à 25°C), ces composés sont donc par définition très volatils et donc présents sous forme gazeuse. Ils sont de plus très toxiques et cancérigènes pour l'Homme [116]. Néanmoins, ils ne sont pas régulièrement suivis dans le cas de la combustion de biomasse. Ces composés différant du benzène par des ramifications de chaînes carbonées, leurs mécanismes de formation lors de la combustion de biomasse rejoint donc celui des COVTNM. Etant des COVTNM, les principaux paramètres influençant la formation des BTEX sont donc de nouveau la température du foyer, la teneur en dioxygène et la nature du combustible.

Le Tableau I- 12 ci-après récapitule quelques valeurs à l'émission en BTEX. Ces valeurs ne permettent pas de conclure quant à la génération des appareils ou à l'essence utilisée, néanmoins une comparaison entre le combustible bûche et granulé est possible. En effet, un facteur 100 peut être mis en évidence entre les deux combustibles. De nouveau, de par le meilleur accès du combustible à l'oxygène, le granulé présente des facteurs d'émission inférieurs.

Appareils	Puissance (kW)	Combustible	Humidité (%)	FE (mg BTEX/MJ)	FE (mg BTEX/kg)	Arrivées d'air (si précisé)	Conditions expérimentales	Ref.
Insert	9	Buches de bouleau, épicéa et pin	8-23	24	458	/	Normative	[80]
Insert	1-3	Bûches de bouleau, épicéa et aulne	10,1-17,5	17	330	/	Normative	[79]
Poêle à buches	6	Bûche de bouleau	10-18	15	285	Primaire	Normative	[117]
Poêle à granulés	5-6	Granulés résineux	7,7-8,2	0,28	5,4	/	Normative	[19]

Tableau I- 12 : Valeurs à l'émission en BTEX

3- Les traceurs et indicateurs de la combustion du bois

Afin d'estimer la part des polluants émis dans l'atmosphère issue de la combustion de biomasse par rapport à l'ensemble des émissions atmosphériques polluantes, des traceurs sont définis. Selon Pissot [118], un traceur est réellement spécifique de la combustion de biomasse si celui-ci répond aux critères suivants :

- être émis dans l'atmosphère dans des quantités satisfaisantes pour permettre la détection,
- être spécifique à la combustion de biomasse
- être stable dans l'atmosphère.

A ce jour, les traceurs utilisés sont les deshydrémonosaccharides, le potassium, les rapports de concentrations à l'émissions de certains HAP particulières spécifiques [118] ou encore d'autres composés comme les méthoxyphénols.

A. Deshydrémonosaccharides

Les deshydrémonosaccharides proviennent de la dégradation thermique des holocelluloses (la cellulose et l'hémicellulose) à des températures supérieures à 300°C [119]. Les composés majoritairement émis par cette réaction sont le lévoglucosan et ses isomères, le mannosan et le galactosan (Figure I- 22). De par leurs pressions de vapeur saturante très faibles [119], ces composés se retrouvent uniquement en phase particulaire, dans la part organique des PM_{2,5} [120]. Selon Pissot, le lévoglucosan est un composé stable qui même après dix jours, ne montre aucune décroissance en terme de concentration [118]. Il répond donc effectivement parfaitement aux critères d'un traceur spécifique de la combustion de biomasse. Etant caractéristiques de la combustion de biomasse, ces traceurs peuvent surestimer la part provenant du secteur tertiaire du fait de la contribution des feux de forêt.

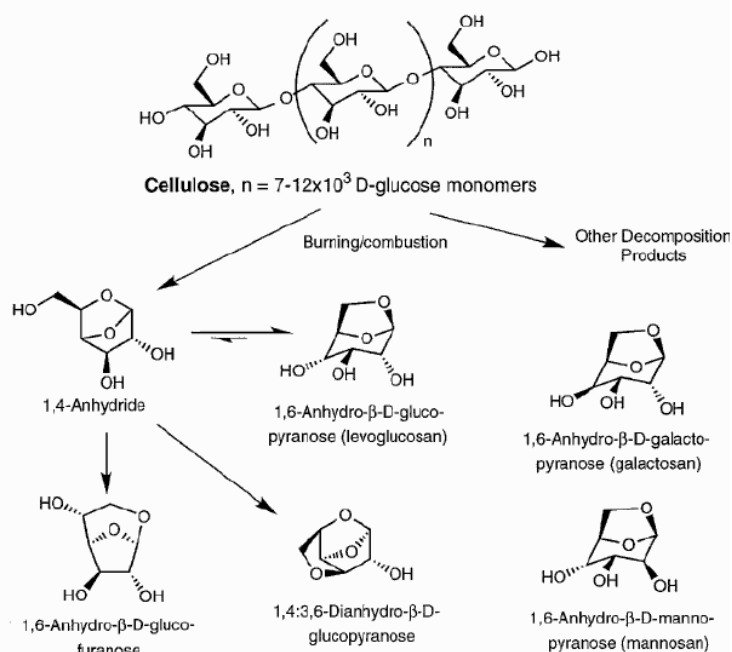


Figure I- 22 : Synthèse des principaux deshydrémonosaccharides à partir de la cellulose et de l'hémicellulose [121]

Le Tableau I- 13 ci-après présente les facteurs d'émission et les pourcentages de chacun des traceurs pour des bois durs (feuillus) et tendres (résineux). Ces valeurs sont moyennées sur différents appareils de combustion. Comme le montre le Tableau I- 13, le lévoglucosan est le monosaccharide le plus abondamment émis par la combustion de biomasse, il représente à lui seul, en moyenne 86% en masse des deshydrémonosaccharides. Ce chiffre explique le fait que ce dernier soit le plus couramment utilisé en tant que traceur. Le facteur d'émission du lévoglucosan est globalement supérieur de 40% dans le cas de la combustion des bois durs en comparaison avec la combustion des bois tendres.

	Bois durs		Bois tendres	
	FE (mg/kg)	%sucres	FE (mg/kg)	%sucres
Lévoglucosan	531	93	377	80
Mannosan	29	5	87	17
Galactosan	16	2	22	3

Tableau I- 13 : Valeurs à l'émission en deshydrémonosaccharides [96,118,122–124]

Grâce aux études de Fine [122], il a été montré que le lévoglucosan représente 13,6% du carbone organique émis lors de la combustion pour les bois durs. A partir de cette étude, il est donc possible, à l'inverse, d'estimer la contribution de la combustion du bois en carbone organique selon la relation suivante [125] :

$$[OC_{\text{biomasse}}] = [\text{Lévoglucosan}] * 7,35 \quad (6)$$

Avec :

- $[OC_{\text{biomasse}}]$, la concentration en carbone organique due à la combustion de biomasse (en ng/m^3),
- $[\text{Lévoglucosan}]$, la concentration en lévoglucosan (en ng/m^3),
- 7,35 le facteur empirique résultant de la mesure du carbone organique et du lévoglucosan suite aux études de Fine [122].

Ce facteur de 7,35 est d'ailleurs très largement utilisé pour les études européennes et les programmes de la surveillance de la qualité de l'air en France (LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air et les AASQA : Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air). En effet, en divisant la concentration en carbone organique ainsi calculée par la concentration en carbone organique total, la part due à la combustion de biomasse est obtenue [114].

Certaines études, comme celle de Calvo [107], tentent d'utiliser le ratio OC/EC (Carbone Organique/Carbone Élémentaire) en fonction du ratio K^+ /Lévoglucosan afin non seulement de caractériser les émissions comme provenant de la combustion de biomasse, mais également afin de différencier le type d'appareil de combustion. En effet, le potassium est également un composé utilisé pour tracer la combustion de biomasse, du fait des teneurs non négligeables en potassium dans les particules (20 à 30% massique) comme vu précédemment [79,105–107]. La Figure I- 23 montre donc qu'en fonction de ces ratios, des tendances apparaissent, permettant ainsi de différencier l'appareil domestique de chauffage au bois à l'origine des émissions.

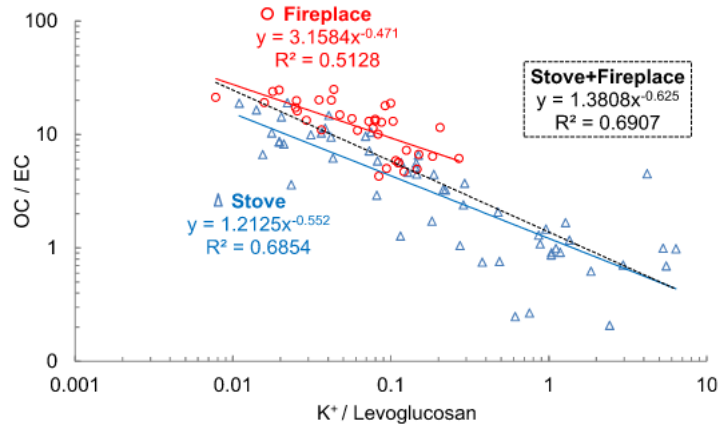


Figure I- 23 : Relation entre les ratios OC/EC et K^+ /lévoglucosan [107]

B. Potassium

Certaines études utilisent le potassium sous sa forme ionique comme traceur de la combustion de biomasse. Le potassium est un des principaux éléments présent dans la fraction minérale des particules émises par la combustion de biomasse [79,105–107]. En tant que tel, le potassium n'est pas spécifique à la biomasse car une autre source en émet également : les océans. Néanmoins la part du potassium non due aux émissions provenant de la mer ($nss-K^+$, acronyme de Non-Sea-Salt potassium), et donc provenant de la combustion de biomasse, peut être calculée par la relation suivante [126] :

$$[nss-K^+] = [K^+] - 0,0355 * [Na^+] \quad (7)$$

Avec :

- $[nss-K^+]$ la concentration particulaire en potassium autre que le potassium marin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $[K^+]$ la concentration particulaire totale en potassium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $[Na^+]$ la concentration particulaire en sodium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- 0,0355 le facteur de concentration entre le potassium et le sodium dans la mer.

Ce facteur de 0,0355 est calculé à partir des concentrations salines en eau de mer. En effet, le sodium particulaire est considéré comme uniquement dû aux émissions marines [127]. De ce fait, Morales [127] a estimé que les émissions salines de potassium et de sodium gardaient la même proportionnalité que leurs concentrations respectives dans l'eau de mer. En outre, en se référant au Tableau I- 14 ci-dessous, le ratio $[K^+]/[Na^+]$ est égal à 0,0336 en concentrations dans l'eau de mer. Ce facteur diffère légèrement du 0,0355 précédemment énoncé, mais selon l'année, l'incertitude de mesure, et le lieu de prélèvement, ces facteurs sont donc considérés comme étant équivalents. A partir des mesures du sodium et du potassium particulaires dans l'atmosphère, il est donc possible de déterminer la concentration particulaire en potassium émis par la combustion de biomasse.

Eléments	Concentrations (g/L)
Cl ⁻	21,40
Na ⁺	11,60
SO ₄ ²⁻	3,06
Mg ²⁺	1,295
Ca ²⁺	0,416
K ⁺	0,390
HCO ₃ ⁻	0,145
Br ⁻	0,066
Sr ²⁺	0,027
B ³⁺	0,013
F ⁻	0,001
Total	38,772

Tableau I- 14 : Composition ionique moyenne de l'eau de mer [128]

Cao et al. [129] ont mesuré les teneurs en PM_{2.5} et en potassium dans l'air ambiant dans la plaine de Sanjiang située au nord-est de la Chine. Cette étude englobe une période de combustion de biomasse intensive. En étudiant les variations de concentrations en nss-K⁺ dues à la combustion de biomasse, calculées par la relation précédente, et les variations de concentrations en PM_{2.5}, la Figure I- 24a montre effectivement une bonne corrélation entre les fluctuations des deux entités, la période de combustion de biomasse correspondant à la partie grisée. En traçant les concentrations en nss-K en fonction des concentrations en PM_{2.5} (Figure I- 24b) pour la période de combustion (droite bleue), la linéarité obtenue justifie l'utilisation du nss-K en tant que traceur de combustion. D'autant plus, que les concentrations en nss-K en fonction des concentrations en PM_{2.5} hors période de combustion (droite noire) sont nulles, confirmant ainsi l'absence de sources contributrices en potassium autre que les océans.

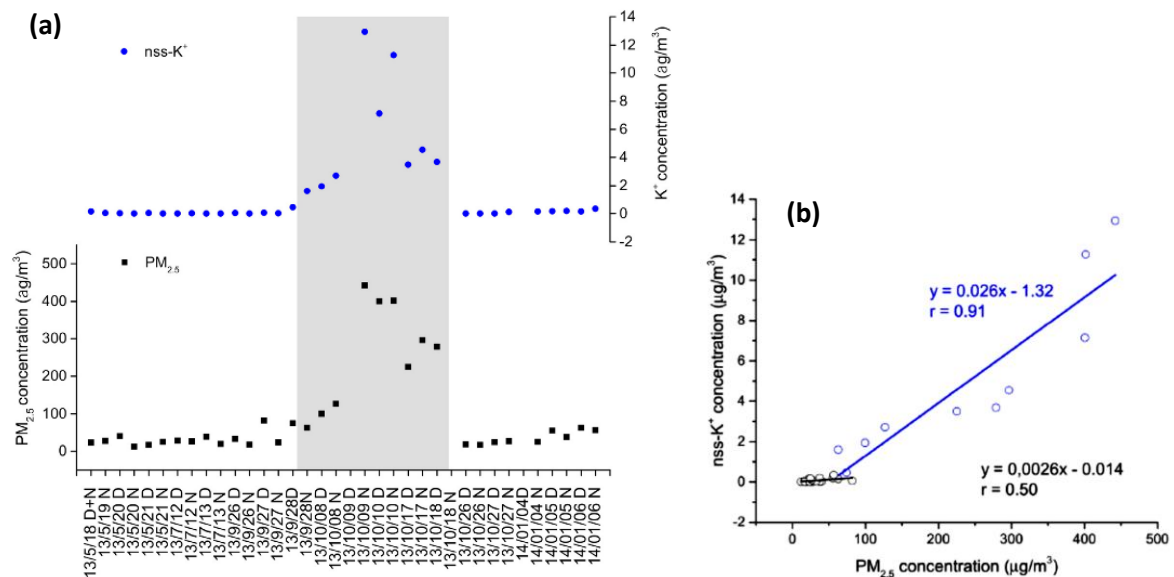


Figure I- 24 : Variations du nss-K⁺ et des PM_{2.5} [129]

C. Utilisation des rapports des concentrations à l'émission de certains HAP spécifiques

L'utilisation des facteurs d'émissions des HAP, et non sous forme de ratios, permet de caractériser les HAP en tant qu'indicateur de combustion. En revanche, l'utilisation des ratios de HAP particuliers permet ainsi de se servir des HAP comme traceur de suivi de la combustion de biomasse. Pissot [118] a rassemblé des données issues de la littérature sur les émissions de HAP particuliers des principales sources émettrices dans l'atmosphère (combustion de bois et trafic routier) afin de mettre en évidence des ratios caractéristiques de la combustion de biomasse. Le Tableau I- 15 récapitule ces différents ratios. Le premier constat est que ces ratios sont relativement proches qu'il s'agisse de bois durs ou tendres, ils peuvent donc être attribués au bois en général sans distinction de catégorie. Parmi ces ratios, les ratios $B[g,h,i]P/Cor$, $B[g,h,i]P/IP$, et $IP/(IP+B[g,h,i]P)$ montrent un réel intérêt. Dans le cas des ratio $B[g,h,i]P/Cor$ et $B[g,h,i]P/IP$, la combustion du bois présente des valeurs inférieures à 1 alors que dans le cas des émissions véhiculaires, les valeurs sont a minima égales à 1,4. De même que pour le ratio $IP/(IP+B[g,h,i]P)$, la biomasse présente un ratio supérieur à 0,60 alors que ce dernier n'est que de 0,29 au maximum pour les émissions véhiculaires. Par la différence obtenue entre les émissions dues à la biomasse et les émissions véhiculaires, ces ratios peuvent être considérés comme spécifiques à la combustion de biomasse et donc être utilisés en tant que traceur de cette dernière.

	Combustion du bois		Emissions véhiculaires					
	Durs	Tendres	Essence	Diesel	Tunnel routier			
$B[g,h,i]P/Cor$	0,4	0,4	1,4	4,3	36	/	2,9	2,7
$B[g,h,i]P/IP$	0,6	0,6	23	10	2,9	3,3	2,4	/
$B[k]F/IP$	1,2	1,3	6,4	4,3	/	0,5	1,3	/
$Chr/B[e]P$	2,9	3,3	1,2	1,9	3,9	1,1	2,5	/
$B[a]A/B[a]P$	1,4	1,6	1,7	1,0	7,3	1,1	1,1	0,4
$B[b]F/Cor$	0,6	0,8	0,4	2,6	153	/	3,7	2,2
$B[a]A/(B[a]A+Chr)$	0,35	0,25	0,57	0,33	0,39	0,47	0,38	0,46
$IP/(IP+B[g,h,i]P)$	0,61	0,64	0,04	0,09	0,26	0,23	0,29	/

Tableau I- 15 : Ratios caractéristiques entre certains HAP [96,118,122–124,130–134]

Avec :

- $B[g,h,i]P$: Benzo[g,h,i]Pérylène
- Cor : Coronène
- IP : Indéno[1,2,3-c,d]Pyrène
- Chr : Chrysène
- $B[k]F$: Benzo[k]Fluranthène
- $B[a]A$: Benzo[a]Anthracène
- $B[a]P$: Benzo[a]Pyrène
- $B[b]F$: Benzo[b]Fluranthène

D. Méthoxyphénols

Les méthoxyphénols (Figure I- 25) sont des composés organiques semi-volatils monocycliques, émis à la fois en phase gazeuse et particulaire présents dans la fraction PM_{2.5} lors de la thermo-dégradation de la lignine [118,135]. Les facteurs influençant les émissions des méthoxyphénols lors de la combustion rejoindront donc ceux précédemment cités pour les émissions de COVTNM. Les méthoxyphénols les plus couramment mesurés sont le guaiacol et le syringol. Selon Simpson et al. [136], la présence des méthoxyphénols est uniquement due à la combustion de biomasse, néanmoins ces derniers semblent se dégrader rapidement dans l'atmosphère [118]. Selon Simoneit et Elias [137], les méthoxyphénols pourraient se transformer en catéchol (Benzène-1,2-diol) ou en acide hydrobenzoïque après émission atmosphérique. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les faibles concentrations en méthoxyphénols mesurées dans l'air ambiant. Mis à part en période intensive de combustion, les méthoxyphénols semblent donc être plutôt des indicateurs que des traceurs à proprement parler de la combustion de biomasse.

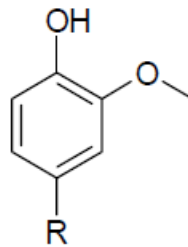


Figure I- 25 : Structure chimique générale des méthoxyphénols [118]

Au vu des rares données à l'émission disponibles sur les méthoxyphénols et de la similitude des valeurs selon les appareils de combustion utilisés, le Tableau I- 16 ci-dessous rassemble les facteurs d'émission sans distinction de ces derniers. Très peu de commentaires peuvent être émis à l'exception que les méthoxyphénols sont majoritairement présents en phase gazeuse et que le syringol semble être émis en quantité plus importante que le guaiacol que ce soit pour des bois durs ou tendres.

mg/kg	Bois durs		Bois tendres		Bois durs	Bois tendres
	Gazeuse	Particulaire	Gazeuse	Particulaire	Particulaire	Particulaire
Guaiacol	177,5	0,12	279,0	0,36	0,42 à 1,00	0,44 à 1,04
Syringol	342,0	2,11	/	/	2,67 à 16,96	0,11 à 0,44

Tableau I- 16 : Valeurs à l'émission des méthoxyphénols [96,101,118,122-124,135]

III) Influence du lavage de la biomasse

Le lavage du combustible est une technique dite primaire de réduction des polluants émis par la combustion de biomasse. Les techniques primaires regroupent, par exemple, l'optimisation des conditions de combustion (caractéristiques du combustibles, isolation des chambres de combustion, positionnement et réglage des arrivées d'air, comme vu précédemment) et plus particulièrement dans notre cas, le traitement du combustible. Les techniques primaires interviennent donc en complément des techniques secondaires. Ces dernières consistent, pour rappel, à traiter les émissions, donc en aval de la combustion alors que les techniques primaires s'appliquent en amont de la combustion.

Afin de conditionner le combustible, parmi l'ensemble des procédés, il est possible de lui faire subir des cycles de lavage. En effet, le lavage permet de déminéraliser le bois, diminuant ainsi la quantité de matière susceptible de s'adsorber sur les particules. Il favorise également l'extraction de certains composés organiques, les extractibles du bois. Le but est donc de constater les effets du lavage de la biomasse sur les minéraux et les composés organiques et ensuite de conclure quant à l'impact du lavage sur la réactivité du bois durant un traitement thermique. Néanmoins, à ce jour, les études portant sur le lessivage du bois et sa réactivité restent rares.

1) Impact du lavage sur la part minérale du bois

Jiang et al. [138] ont étudié la déminéralisation de la paille de riz en fonction de différentes nature de lixiviat [138]. Pour ce faire, les échantillons ont été immergés dans les différents solvants sous agitation magnétique à température ambiante pendant 2 heures, le ratio utilisé étant de 10mL de solvant par gramme de biomasse. Les échantillons ont ensuite été rincés à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre et séchés. Les analyses minérales de la biomasse ainsi traitée et les rendements d'extraction correspondants sont récapitulés dans le Tableau I- 17 ci-après. Le premier constat est la diminution du taux de cendres du combustible qui s'élève à 35% dans le cas du lavage à l'eau et à 50% en moyenne pour les autres solvants. Cette diminution est cohérente avec les rendements d'extraction observée pour les 6 composés étudiés. Le lavage à l'acide chlorhydrique présente des efficacités de déminéralisation assez remarquables, à savoir entre 80 et 100% d'efficacité pour le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium et le fer et 40% dans le cas du soufre. Néanmoins, quel que soit le solvant utilisé, le potassium qui est l'élément le plus abondamment présent dans la biomasse présente des rendements d'extraction supérieurs à 80%.

Deng et al. [139] ont également étudié la déminéralisation de la paille de riz à l'eau déminéralisée à diverses températures de 30, 60 et 90°C. Pour ce faire, 12,5 grammes de biomasse ont été immergés dans 1L d'eau déminéralisée pendant 3 heures dans un bain thermostaté puis séchés. Les résultats de cette étude sont disponibles dans le Tableau I- 18 ci-dessous. Plus la température de lavage de la biomasse augmente, plus le taux de cendres de cette dernière diminue.

	Taux de cendres (%)	Composition paille de riz (mg/kg)						Rendement d'extraction (%)					
		K	Na	Ca	Mg	Fe	S	K	Na	Ca	Mg	Fe	S
Brut	14,77	27147,7	333,9	4884,8	2721,7	461,3	1600	–	–	–	–	–	-
Eau	9,85	4792,9	65,6	4050,2	1810,8	200,2	1500	82	80	17	34	57	6
CH ₃ COOH	7,82	152,6	61,6	3818,7	236,4	211,2	1500	99	82	22	91	54	6
HCl	7,28	73,0	39,7	101,8	22,3	109,2	1000	100	88	98	99	76	38
H ₂ SO ₄	7,98	67,7	38,4	208,7	38,8	145,4	1100	100	89	96	99	69	31
HNO ₃	6,69	72,7	50,9	154,7	24,2	140,9	1100	100	85	97	99	70	31
H ₃ PO ₄	7,73	84,9	46,0	1840,2	34,5	194,4	1200	100	86	62	99	58	25

Tableau I- 17 : Effets du solvant sur la déminéralisation de la paille de riz [138]

%	Taux de cendres	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	S
BRUT	12,53	/	/	/	/	/	/	/	/
30°C	11,5	~0	19	23	76	87	62	73	89
60°C	10,33	~0	9	25	70	87	49	79	95
90°C	8,76	15	1	27	71	88	33	56	89

Tableau I- 18 : Taux de cendres et rendement de déminéralisation à l'eau déminéralisée de la paille de riz à différentes températures [139]

Néanmoins sur les éléments analysés, la température de lavage ne montre pas de rendements d'extractions sensiblement différents en comparaison avec le lavage effectué à 30°C. En étudiant de plus près les résultats du lavage à 30°C, celui se rapprochant le plus d'un lavage à température ambiante, il peut être constaté que le potassium peut être extrait à hauteur de 90%. D'autres éléments comme le soufre, le chlore, le phosphore ou le sodium peuvent également être extraits d'environ 70% de la biomasse.

De plus, il est intéressant de noter que l'étude portant sur la température de lavage [139] et l'étude portant sur l'influence du solvant [138] sont tout à fait cohérentes en comparant les rendements d'extraction du lavage à l'eau à 30°C d'un côté, et les rendements d'extraction du lavage à l'eau à température ambiante de la seconde étude. Seul le soufre montre des valeurs d'extraction en opposition avec 89% dans le premier cas et 6% dans le second. Cette différence peut probablement s'expliquer par le protocole de déminéralisation différent des deux études.

Yu et al. [140] ont également étudié la déminéralisation de la paille de riz et du pin à l'eau déminéralisée. 20 grammes de biomasse ont été mis en contact à température ambiante avec de l'eau déminéralisée avec un ratio de 20mL/g. Dans le cas du pin, l'agitation a été effectuée en continu par agitation magnétique pendant 2 heures alors que dans le cas de la paille de riz, il s'agissait d'une agitation manuelle de 2 minutes toutes les 30 minutes sur une durée totale de 6 heures dû à la viscosité du mélange. Les échantillons ont ensuite été séchés pour analyse. Les rendements d'extraction des principaux ions analysés sont répertoriés dans le Tableau I- 19 ci-dessous. Les ordres de grandeurs concernant la paille de riz, aux différences expérimentales près, sont identiques aux études précédentes. Le bois de pin semble suivre également la même tendance de déminéralisation. Néanmoins, il est intéressant de souligner que suite au lavage, dans le cas de la paille de riz le taux de cendres passe de 18,48 à 15,74% alors que dans le cas du pin, il passe de 0,20 à 0,12%. Le taux de cendres diminue donc de 20% dans le cas de la paille de riz, alors qu'il diminue de près de 50% pour le sapin. Il faut tout de même nuancer ces valeurs dû au fait que la paille de riz brute contient en moyenne 25mg des 4 éléments analysés pour un gramme de biomasse, alors que le bois de pin n'en contient que 0,80mg.

%	Na	K	Mg	Ca
Paille de riz	61	79	65	0
Pin	50	68	43	32

Tableau I- 19 : Rendements d'extraction de la paille de riz et du bois de pin [140]

Une étude portant sur la lixiviation de la biomasse et en particulier la paille de riz et le pin a également été menée par Dayton et al. [141]. Concernant le protocole de lavage, la paille de riz est trempée dans l'eau puis filtrée pendant deux cycles avant d'être séchée. Aucune indication n'est donnée quant au rapport masse sur volume. Le pin est broyé et 50g sont plongés dans 500mL d'eau déminéralisée. Les résultats de déminéralisation de ces deux biomasses sont disponibles dans le Tableau I- 20 ci-dessus. De nouveau une diminution du taux de cendres est constatée, de l'ordre de 10% suite au lavage des deux biomasses. Aux erreurs expérimentales près, et certainement par des contaminations, certains rendements de déminéralisation sont négatifs. Néanmoins, les rendements d'extraction, que ce soit pour la paille de riz ou pour le pin, montrent des valeurs assez similaires aux études précédentes.

%	Taux de cendres		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
	Brut	Lixivié									
Paille de riz	20,87	17,89	-6	-42	-2	44	90	90	76	68	100
Pin	4,51	4,05	-4	12	29	49	17	78	46	44	/

Le signe – caractérise une augmentation

Tableau I- 20 : Taux de cendres et rendements d'extraction de la paille de riz et du bois de pin [141]

En conclusion sur la déminéralisation de la biomasse à l'eau déminéralisée, il apparaît que certains composés comme le potassium, le sodium, le chlore et le soufre semblent facilement extractibles à hauteur de 70 à 100%. Étant extraits du combustible, l'abaissement significatif de ces composés devrait en théorie se répercuter sur les émissions particulières lors de la combustion de bois au préalable traité. Outre la composition minérale, le lavage du bois impacte également la part organique comme le montre la partie suivante.

2) Impact du lavage sur les extractibles organiques du bois

Les données de la littérature étant rares sur le sujet, cette partie sera uniquement axée sur les composés phénoliques qui ont fait l'objet de quelques études [70,142–144]. Comme vu lors de la présentation du bois, ce dernier contient des molécules organiques dites « extractibles du bois » du fait de leur solubilité dans différents solvants. Pour rappel, la matière extractible représente en moyenne 2 à 5% dans le cas des résineux, 3 à 8% dans le cas des feuillus et 2 à 25% dans l'écorce [68,69]. Les extractibles se regroupent en trois grandes catégories que sont [68,70] :

- Les terpènes et terpénoïdes,
- Les cires et graisses,
- Les composés phénoliques (phénols simples, tanins, ...).

Royer et al. [142–144] ont étudié le lavage à l'eau chaude et à l'éthanol de plusieurs écorces d'essences et plusieurs parties d'un érable rouge. Pour ce faire, les échantillons de biomasse ont été broyés et 15 grammes de chaque échantillon sont mis sous agitation pendant 24 heures à température ambiante avec un volume de 150mL de solvant dans le cas de l'éthanol. La biomasse est ensuite rincée avec 75mL d'éthanol et le filtrat subit une évaporation avant analyses. Concernant l'extraction à l'eau chaude, les mêmes ratios masse sur volume sont engagés, mais l'extraction est réalisée sous reflux pendant une heure. Après filtration, les filtrats sont analysés. Cette même étude a également été réalisée sur l'écorce de différentes essences de biomasse.

Les résultats des taux d'extractibles dont les teneurs en phénols et tannins totaux extraits de l'érable rouge sont résumés dans le Tableau I- 21. De même, les résultats relatifs aux taux d'extractibles et les teneurs en phénols totaux extraits des différentes écorces sont récapitulés dans le Tableau I- 22. Le premier constat est que quelle que soit la partie de l'arbre considérée (tronc, écorce, branche...), le traitement à l'eau chaude permet l'extraction de 2 à 4 fois plus d'extractibles organiques en comparaison avec le traitement à l'éthanol. Il apparaît également clairement que l'écorce est très riche en matière organique extractible avec en moyenne un taux d'extractible de 20%. Néanmoins ce chiffre diffère selon l'essence de bois de l'écorce. En effet, l'écorce de bouleau jaune ne contient que 7% d'extractibles organiques alors que l'écorce de pin gris en contient jusqu'à 5 fois plus. Le taux de phénols totaux extractibles est également plus important dans les écorces comme le montre le Tableau I- 21 et le Tableau I- 22, où un facteur 2 à 4 peut être constaté en comparaison avec le bois de branche. Cette observation est similaire dans le cas des taux de tannins totaux extraits.

Le lavage de biomasse permet donc d'un côté la déminéralisation de celle-ci, et d'un autre, l'extraction de composés organiques extractibles tels que des phénols et des tannins. La partie suivante vise donc à mettre en évidence quels effets et quelles modifications le lavage de la biomasse peut engendrer sur ses paramètres de combustion.

	Extractibles (%)		Teneurs en phénols totaux extraits*		Teneurs en tannins totaux extraits*	
	Eau chaude	Ethanol	Eau chaude	Ethanol	Eau chaude	Ethanol
Branches entières	14,5	4,4	115,1	196,5	47,0	132,5
Bois de branches	7,2	2	101,1	124,8	36,8	61,5
Ecorce de branches	23,7	6,8	267,2	232,4	140,2	133,0
Ecorce de tronc	21,2	12,5	323,6	494,3	194,6	307,4
Brindilles entières	16,3	4,7	236,5	188,5	118,7	116,2

*exprimés en mg équivalent acide gallique par gramme de biomasse sèche

Tableau I- 21 : Taux d'extractibles et teneurs en phénols et tannins totaux extraits de différentes parties d'un érable rouge [143,144]

Essences	Extractibles (%)	Phénols totaux*
Erable rouge	21.2	323.6
Bouleau jaune	7	309.1
Sapin baumier	28.9	182.1
Pin gris	34.2	232.6
Epinette noire	12.7	404.3
Peuplier faux tremble	14	113.5
Thé noir	-	162.9
Canneberge	-	527.2
Brocoli	-	106.1

*exprimés en mg équivalent acide gallique par gramme de biomasse sèche

Tableau I- 22 : Taux d'extractibles et teneurs en polyphénols des écorces de différentes essences avec une extraction à l'eau chaude [142]

3) Impact du lavage sur la réactivité et les effets catalytiques lors de la combustion

Le lavage permet d'extraire des composés organiques et minéraux de la biomasse. La première des conséquences directes est donc une variation de la composition élémentaire de la biomasse lavée en carbone, hydrogène, azote et oxygène. Les études montrent systématiquement une augmentation de 1 à 2% des teneurs en carbone et hydrogène [138–141]. Cette augmentation n'est que mathématiquement vraie. Le lavage entraîne l'extraction de composés organiques et donc la diminution de la teneur en composés carbonés. Néanmoins, combinés avec la perte de minéraux, les répartitions massiques des éléments des biomasses lavées changent, laissant donc apparaître une augmentation du taux de carbone. Le Tableau I- 23 résume par exemple les analyses élémentaires de la paille de riz suite aux lavages en fonction de différents solvants issus de l'étude menée par Jiang précédemment citée [138]. Les variations des teneurs en carbone et oxygène apparaissent donc clairement.

% massique	Carbone	Hydrogène	Azote	Oxygène
Brut	38,23	4,88	1,02	34,16
Eau	39,95	5,27	0,76	36,78
CH ₃ COOH	41,42	5,33	0,81	37,75
HCl	41,46	5,34	0,79	38,82
H ₂ SO ₄	41,22	5,79	0,9	37,65
HNO ₃	41,35	5,71	0,87	39,11
H ₃ PO ₄	40,63	5,62	0,83	38,34

Tableau I- 23 : Effets du solvant sur la composition élémentaire de la paille de riz [138]

L'augmentation de la teneur en carbone des échantillons a une influence directe sur la réactivité thermique des échantillons, par exemple l'augmentation de leur pouvoir calorifique. En effet, en reprenant l'étude de Dayton et al. [141] citée précédemment, le PCS des échantillons prétraités augmentent de 1 à 10% par rapport à leur homologue de référence. Cette augmentation n'est également que purement mathématique, car la perte de carbone par l'extraction implique une diminution du pouvoir calorifique.

Eom et al. [145] ont étudié l'influence d'éléments inorganiques (K, Mg et Ca) sur la dégradation thermique de la biomasse (fraction cellulosique du bois de peuplier) par pyrolyse en thermogravimétrie. Pour ce faire, des échantillons de biomasses brutes et imprégnées de ces éléments par des sels chlorés (KCl, MgCl₂ et CaCl₂) à hauteur de 0,05 à 1% en masse ont été analysés par thermogravimétrie sous azote à une rampe de température de 10°C/min jusqu'à 700°C. Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le Tableau I- 24 ci-après. Il en résulte que plus le taux de potassium augmente, plus la température maximale de décomposition de la cellulose diminue (environ 30°C), tout comme sa vitesse maximale de dégradation. De plus, avec l'augmentation des teneurs en potassium, le taux de résidus carbonés double diminuant ainsi le taux de composés volatils. L'absence de potassium a donc pour conséquence l'augmentation du taux de volatils lors de la pyrolyse. A l'exception de la variation du taux de résidus carbonés, toutes les observations précédentes sont également vérifiées dans le cas du calcium. A l'inverse, dans le cas du magnésium,

	Concentration en élément (ppm)	Taux de composés volatils (% masse)	Résidus carbonés (% masse)	Vitesse de dégradation max. (% masse/°C)	Température à V_{max} (°C)
Potassium					
Brut	2,6	89,5	10,5	1,21	367
0,05-KCl	577,8	87,3	12,7	1,05	360
0,1-KCl	812,6	86,7	13,3	1,06	357
0,5-KCl	3014,2	82,7	17,3	1,17	335
1,0-KCl	7192,2	80,4	19,6	1,18	333
Magnésium					
Brut	12,8	89,5	10,5	1,21	367
0,05-MgCl ₂	530,7	85,5	14,5	1,23	370
0,1-MgCl ₂	783,5	83,4	16,6	1,26	372
0,5-MgCl ₂	2952,4	89	11	1,46	363
1,0-MgCl ₂	5608,6	88,4	11,6	1,43	359
Calcium					
Brut	131,8	89,5	10,5	1,21	367
0,05-CaCl ₂	1004,7	98	2	1,54	359
0,1-CaCl ₂	1374,6	97,3	2,7	1,37	365
0,5-CaCl ₂	4200	94,2	5,8	1,25	361
1,0-CaCl ₂	8480,1	90,2	9,8	1,05	352

Tableau I- 24 : Synthèse des résultats obtenus en thermogravimétrie sur l'influence des espèces minérales sur la dégradation thermique de tissus cellulosiques de bois de peuplier [145]

plus le taux de ce dernier augmente dans la biomasse, plus la vitesse maximale de dégradation de la cellulose augmente. En complément de la pyrolyse par thermogravimétrie, un pyrolyseur couplé à un chromatographe équipé d'un détecteur de masse est utilisé afin de quantifier les composés organiques émis. Comme attendu et en accord avec le taux de volatils observé en thermogravimétrie, les effets du calcium et du magnésium sont insignifiants au contraire de ceux du potassium. L'appauvrissement en potassium de la biomasse conduit dans un premier temps à une diminution des émissions d'acide acétique, d'acétol, de butane-1,4-dial, de cyclopentènes et de phénols et méthoxyphénols (guaiacol, syringol, 4-éthényl-2-méthoxyphénol (4-vinyl-guaiacol) ou encore 4-éthényl-2,6-diméthoxyphénol (4-vinyl-syringol)). Dans un second temps, les émissions de lévoglucosan sont augmentées drastiquement (un facteur 10 intervient entre la biomasse brute et les biomasses imprégnées). Il est donc évident que les minéraux ont des rôles de catalyseurs/inhibiteurs lors des réactions de combustion et de pyrolyse et que le lavage de biomasse influera celles-ci suite à l'extraction minérale. Eom et al. insiste également sur le fait que la présence de potassium catalyse les réactions de combustion en fragmentant les unités de glucose des polymères de la biomasse, ce que confirment Nishimura et al. [146]. Nishimura et al. ont étudié le rôle du potassium lors de la pyrolyse de la cellulose. Ils ont pour cela imprégné de la cellulose avec du carbonate de potassium de 0 à 14,7% en masse. Les échantillons sont ensuite pyrolysés à 1000°C/min jusqu'à 300 ou 1000°C sous azote. Les gaz émis sont alors échantillonnés et analysés par chromatographie gazeuse. Nishimura et al. ont alors proposé le mécanisme de clivage des liaisons glycosidiques de la cellulose illustré en Figure I- 26 pour expliquer la diminution du taux de lévoglucosan en présence de potassium. De la présence du potassium, il en résulte donc une diminution des émissions de lévoglucosan en faveur de molécules de plus faible poids moléculaire (des composés à 6 carbones dérivant de la lignine, incluant le phénol, le guaiacol et le syringol) comme constaté précédemment par Eom et al. [145].

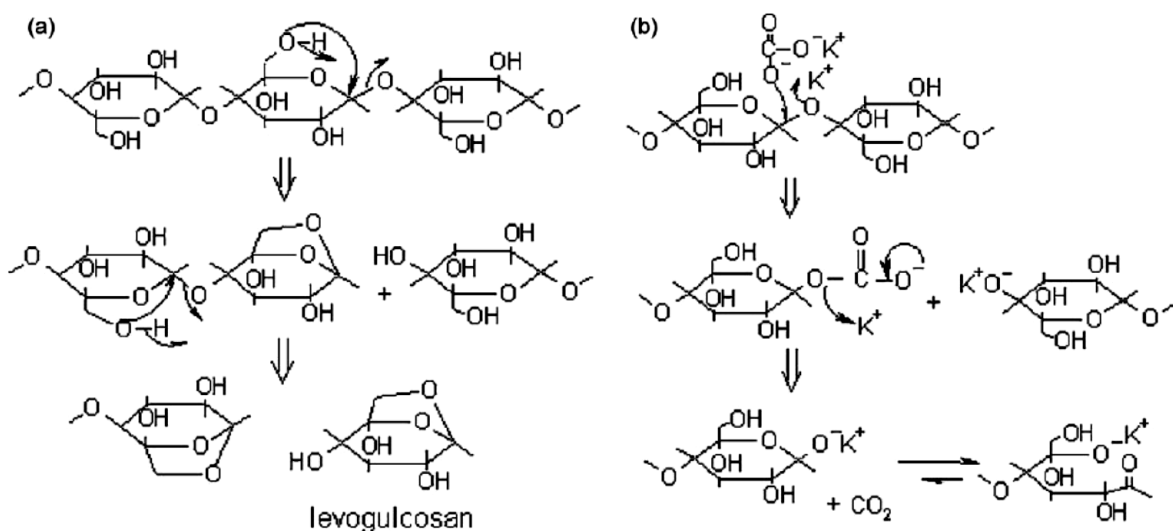


Figure I- 26 : Mécanisme du clivage des liaisons glycosidiques en l'absence (a) et en présence de potassium (b) [146]

Les tests de combustion de biomasse déminéralisée dans les appareils de chauffage domestique sont très rares dans la littérature. Néanmoins, Ravichandran et Corscadden [147] ont effectué ce genre de tests. Après lavage de quatre types de biomasse (Paille d'orge, roseau, paille de blé et du panic érigé (millet vivace)) avec un ratio de 8kg de biomasse pour 600L d'eau déminéralisée pendant

24 heures et séchage, les biomasses brutes et prétraitées ont ensuite été compactées sous forme de briquettes. La déminéralisation conduit dans un premier temps à une réduction de 90% des teneurs en chlore et en potassium. Les tests de combustion ont ensuite été réalisés dans un insert bûche de puissance nominale égale à 6,4kW. Les résultats montrent des diminutions significatives de 2 polluants que sont le monoxyde de carbone et les TSP. En effet, ces deux composés sont réduits d'un facteur 2 pour chaque essence suite à la déminéralisation. La déminéralisation des biomasses contribue à une augmentation des PCI et en conséquence, les énergies formées par les échantillons lavés sont plus importantes et une augmentation de la température des fumées est observée. Le rôle inhibiteur des minéraux peut donc être mis en évidence lors de tests de combustion : la déminéralisation de la biomasse, et en particulier l'extraction du potassium et du chlore, conduit à la diminution d'un facteur 2 des émissions de CO et de TSP. Jeguirim et al. [148] confirment l'influence du potassium sur les émissions particulaires. En effet, ils ont réalisé différents granulés constitués soit de résidus alimentaires seuls (Marc de raisins, déchets de tomates, ou résidus de production d'huile d'olive) soit d'un mélange des résidus alimentaires avec de la sciure de pin. Tous ces granulés ont des teneurs en minéraux élevées, notamment en potassium (entre 1 et 30g/kg) et en chlore (entre 1 et 6g/kg). L'étude porte alors sur la combustion de ces granulés dans un bruleur domestique de 12kW afin de mettre en évidence des relations entre les teneurs minérales des granulés, des cendres de grilles et des particules émises. Il ressort ainsi de cette étude que plus le ratio molaire K/Si est élevé, plus les émissions de PM₁ augmentent et qu'à l'inverse, si ce ratio est faible, le potassium serait retenu par le silicium et présent dans les cendres de grille. Il est également expliqué que la diminution des teneurs en chlore et en soufre des cendres de grille est attribuée aux émissions de SO₂, NaCl, KCl mais aussi à la part minérale des cendres volantes émises.

IV) Conclusion

Les émissions de polluants générées par la combustion de biomasse à l'échelle domestique restent une problématique majeure d'un point de vue environnemental. Même si une nette diminution a pu être constatée de par les efforts des industriels au travers de la conception d'appareils de chauffage de plus en plus performants aussi bien d'un point de vue énergétique qu'environnemental. Les appareils récents étant de par leurs conceptions déjà fortement optimisés, il faut donc se tourner vers des solutions techniques telles que les systèmes de post-traitement des fumées ou des solutions comportementales. Dans notre cas nous avons choisi d'étudier le traitement du combustible par lavage afin d'améliorer les performances environnementales des appareils de combustion.

L'exposition du combustible à l'eau semble être prometteuse. En effet, la déminéralisation de ce dernier permet de réduire la composition minérale de la biomasse, diminuant ainsi la part minérale et les émissions de particules durant la combustion. De plus, l'eau extrayant des composés organiques de la biomasse, elle permet également de limiter les émissions de certains composés organiques volatils du fait de la réduction des teneurs en carbone par l'appauvrissement en composés organiques du bois. A contrario, la diminution des teneurs en potassium de la biomasse, par des effets inhibiteurs, semble augmenter le taux de volatils émis diminuant ainsi le taux du résidu carboné. L'objectif à terme est donc d'étudier la lixiviation naturelle du bois par son exposition aux intempéries climatiques avant son utilisation en tant que combustible par le particulier. D'un côté, les émissions polluantes pourraient être réduites naturellement et très simplement, et d'un autre côté, les composés lixiviés, au lieu d'être émis dans l'atmosphère, retournerait directement à la terre pour la bonne croissance des végétaux.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I) Caractérisation des combustibles

Avant tout essai, chaque biomasse utilisée est caractérisée : cette caractérisation regroupe le taux d'humidité (Hr), le taux de cendres (K), l'analyse élémentaire (CHONS), ainsi que les Pouvoirs Calorifiques Supérieur et Inférieur (respectivement PCS et PCI). Dans le cas du combustible bûches, le taux d'écorce est également mesuré. L'étude reposant en partie sur l'influence du lavage de la biomasse sur la qualité de sa combustion, des analyses thermogravimétriques et des mesures des inorganiques contenus dans cette biomasse ont été effectuées pour compléter les données précédentes.

Afin de déterminer les paramètres décrits précédemment, la biomasse reçue à l'état de plaquette P40 (de diamètre moyen $D_{50} \leq 40$ mm) est préalablement broyée au moyen d'un broyeur à couteaux Retsch modèle SM300. Dans le cas de la biomasse reçue sous forme de bûches, l'écorce et le bois sont séparés. Avant broyage du bois bûche, ce dernier est découpé à la hache afin d'obtenir des plaquettes pour faciliter son introduction dans le broyeur. Les combustibles (plaquettes et écorce) sont alors réduits à l'état de sciure (de diamètre moyen $D_{50} \leq 4$ mm). Cette étape est primordiale et permet d'homogénéiser la biomasse et d'en contrôler la granulométrie. Le taux d'humidité est mesuré sur l'échantillon brut broyé, tandis que les autres paramètres sont mesurés sur un échantillon sec broyé. Le déroulement de la caractérisation est schématisé au travers de la Figure II- 1.

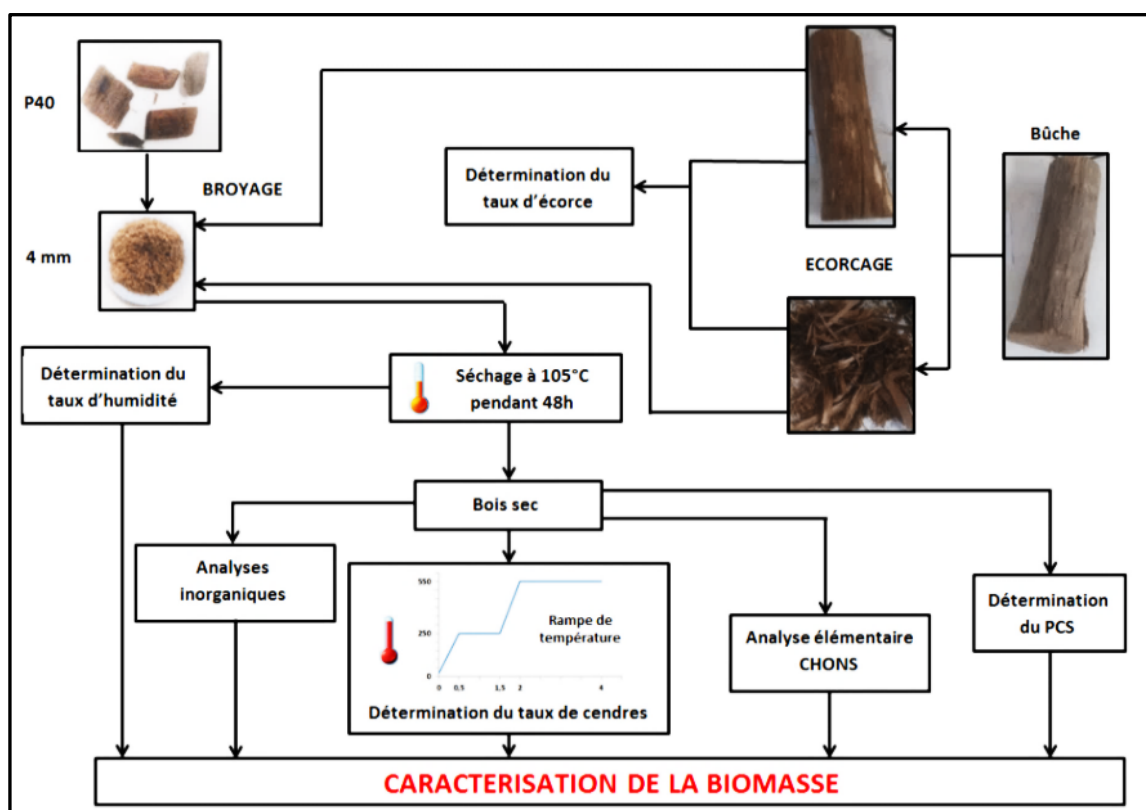


Figure II- 1 : Caractérisation primaire de la biomasse

1) Caractérisation immédiate de la biomasse

A- Taux d'humidité (Hr)

Le taux d'humidité a été mesuré suivant le protocole de la norme EN 14774 [149]. Un bécher est placé durant 1 heure à 105 °C en étuve puis refroidi pendant 30 minutes dans un dessiccateur avant d'être pesé. Cette étape est communément appelée le conditionnement et permet de déterminer précisément la masse du contenant sec. Une masse déterminée de l'échantillon à analyser (de l'ordre de 100 g) est déposée dans le contenant. Puis l'ensemble est maintenu 24 heures à l'étuve à 105 °C. Seules les masses engagées ont été augmentées par rapport aux préconisations (la masse d'un échantillon préconisée dans ce texte normatif est de 1 g), afin d'obtenir une précision supérieure sur le taux d'humidité. Après refroidissement pendant 30 minutes au dessiccateur, le bécher est de nouveau pesé. Ce passage en étuve est répété par tranches de 24 heures, jusqu'à obtention d'une masse constante. Le taux d'humidité sur brut est alors calculé de la manière suivante :

$$Hr = \frac{M_b - M_s}{M_b} 100 \quad (8)$$

Hr : taux d'humidité sur brut (%)

Mb : masse de bois brut (g)

Ms : masse de bois sec (g)

La norme préconise le calcul de Hr rapporté à la masse sèche, mais le calcul rapporté à la masse brute est plus représentatif de la réalité. En effet, cela permet des comparaisons plus aisées avec la littérature.

B- Taux de cendres (K)

Le taux de cendres a été mesuré par application de la norme EN 14775 [150]. Un creuset est placé dans un four à moufle Nabertherm P330 à 550 °C pendant 1 heure, puis refroidi 15 minutes sur plaque acier et enfin pesé pour déterminer sa masse à vide. De nouveau, et pour des raisons de précision, les masses engagées sont trois fois supérieures à la masse préconisée dans la norme. Une masse déterminée de l'échantillon sec (environ 3 g) est introduite dans le creuset taré. L'échantillon est introduit dans le four et soumis à la rampe de température suivante : une montée en 30 minutes jusqu'à 250 °C, un palier d'une heure à 250 °C, une seconde montée en 30 minutes jusque 550 °C, puis un palier de 2 heures à cette température. L'échantillon est ensuite refroidi pendant 15 minutes sur plaque en acier puis pesé. Le taux de cendres sur sec est calculé comme suit :

$$K = \frac{M_c}{M_s} 100 \quad (9)$$

K : taux de cendres sur sec (%)

M_c : masse de cendres obtenues (g)

M_s : masse de bois sec initialement introduite (g)

Lorsque l'échantillon analysé n'est pas une biomasse mais un résidu de combustion, ce protocole permet de déterminer le taux d'imbrulés contenus dans l'échantillon selon la formule suivante :

$$TI = 100 - K \quad (10)$$

TI : taux matière imbrulée sur résidu sec (%)

K : taux de cendres sur résidu sec (%)

C- Analyse élémentaire (CHONS)

Ces analyses permettent de déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre d'un échantillon. L'analyse élémentaire est effectuée à l'aide d'un analyseur de marque Thermo Fisher Scientific modèle Flash 2000. Il est à noter que cet appareil permet la mesure de la concentration en oxygène. Cette valeur obtenue par mesure et non par calcul de la différence (%O = 100 - (%C + %H + %N + %S)) explique que la somme des différents constituants n'atteint pas exactement 100%, d'une part par la présence de la fraction inorganique de l'échantillon et d'autre part du fait des incertitudes expérimentales. Cet analyseur est un chromatographe phase gaz équipé d'un détecteur à conductivité thermique. Une masse déterminée de l'échantillon à analyser (environ 1 mg) est placée dans une capsule en étain et est ensuite introduite dans le réacteur d'oxydation-réduction à très haute température (1000 °C). Pour la mesure du soufre, un catalyseur d'oxydation est ajouté au préalable dans la capsule en étain (environ 1mg de pentoxyde de vanadium). A très

haute température, le carbone, l'azote, l'hydrogène et le soufre se transforment en leurs homologues gazeux respectifs à savoir CO₂, N₂, H₂O et SO₂. Ces gaz sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique avant d'être détectés et quantifiés. La mesure du taux d'oxygène ne peut être faite simultanément : il faut alors placer de nouveau une masse déterminée de l'échantillon dans une capsule. L'échantillon est alors également soumis à une température élevée (950 °C) afin d'être pyrolysé. L'oxygène présent est ensuite converti en CO qui est dosé de la même manière que précédemment.

D- Pouvoirs calorifiques

1- Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS)

La mesure du PCS (défini dans le Chapitre 1) est réalisée conformément à la norme BS EN 14918 [151]. Le pouvoir calorifique supérieur est obtenu au moyen d'une bombe calorimétrique IKA C200. Le principe de fonctionnement de l'appareil peut être résumé de la façon suivante : une masse déterminée de l'échantillon (entre 0,6 et 1 gramme) est placée dans la bombe calorimétrique sous atmosphère d'oxygène à 34 bars. Cette dernière est ensuite placée dans un bain d'eau dont la température est précisément mesurée par une thermistance Pt1000. Une impulsion électrique est envoyée à la bombe permettant l'inflammation de son contenu. L'appareil mesure ensuite la température de l'eau. Le système étant isopéribolique, la différence de température de l'eau entre les états initial et final, corrigée d'une constante du fait de l'isolation dite non parfaite, et l'intervention des constantes de l'appareil, permettent de déterminer la quantité de chaleur dégagée par la masse de l'échantillon initialement introduite.

2- Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

De par sa définition, le PCI, au contraire du PCS, fait abstraction de la chaleur latente dégagée par la condensation de la vapeur d'eau initialement présente ou formée lors de la combustion. Il se calcule donc à partir du PCS de l'échantillon, en tenant compte du taux d'humidité et de la teneur en hydrogène de l'échantillon, afin de soustraire la contribution énergétique apportée par l'eau. L'obtention de la valeur du PCI dite sur pur est ensuite calculée en corrigeant le PCI sur sec par la valeur du taux de cendres. Le calcul du PCI sur pur et sur sec est le suivant :

$$PCI = \left(PCS - Lv \left(\frac{Hr}{100} + \frac{18}{2} \frac{[H]}{100} \right) \right) \frac{100}{100 - K} \quad (11)$$

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur sur pur et sur sec (J/g)

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur sur brut (J/g)

Lv : chaleur latente de vaporisation de l'eau (2486 J/g à 0°C et à pression atmosphérique)

Hr : taux d'humidité sur brut (%)

[H] : teneur en hydrogène du combustible (%)

K : taux de cendres sur brut (%)

E- Taux d'écorce du combustible bûche

A réception du lot de combustible, afin de déterminer le taux d'écorce (T_e) sur brut des bûches, un échantillon de trois bûches est prélevé. Chacune de ces bûches est précisément pesée avant puis après écorçage. Le taux d'écorce massique est alors ensuite calculé comme suit :

$$T_e = \frac{M_c - M_e}{M_c} 100 \quad (12)$$

T_e : taux d'écorce sur brut (%)

M_c : masse de la bûche complète (g)

M_e : masse de la bûche écorcée (g)

Les paramètres à déterminer (Hr, K, PCS, PCI, CHONS, teneurs en minéraux) sont, dans le cas de la bûche, analysés séparément sur la bûche écorcée et sur l'écorce. Connaissant le taux d'écorce sur brut, et dans un souci d'homogénéité des échantillons, les valeurs relatives à la bûche complète sont donc systématiquement recalculées.

2) Analyses inorganiques

L'analyse des éléments minéraux de la biomasse est effectuée en Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Inductif (ICP/OES) de marque Thermo Scientific modèle ICAP 6300 DUO, après une étape préliminaire de minéralisation pour la mise en solution des éléments. Afin de minéraliser correctement l'échantillon, un minéralisateur micro-ondes en système fermé de marque CEM modèle Mars Xpress est utilisé. Une masse déterminée (de l'ordre de 0,2 g) de l'échantillon est introduite dans une bombe prévue à cet effet. Un volume de 3 mL d'acide nitrique puis un volume de 1 mL d'eau oxygénée sont ensuite ajoutés. Les bombes sont ensuite fermées puis placées dans le four à micro-ondes où elles subiront une montée en température de 20 minutes jusqu'à 180 °C puis un palier de 20 minutes à cette température. Après dégazage des bombes, la solution obtenue est diluée à 50 mL à l'eau ultra pure puis filtrée à 0,45 μm avant analyse. L'ICP/OES sera également utilisée ultérieurement, afin de quantifier les minéraux présents dans les eaux résultant des différents lavages.

3) Analyse de la réactivité par thermogravimétrie (ATG) et modélisation de la dégradation thermique des biomasses

A- Méthode

Pour étudier la réactivité thermique des biomasses, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées. Ce type d'analyse consiste à exposer un échantillon de bois, préalablement caractérisé (CHONS, Hr, K...) à une rampe de température sous atmosphère gazeuse contrôlée inerte ou oxydante (azote ou air). A partir de la température ambiante, la montée en température s'effectue, pour notre étude, avec une rampe de 5 °C/min jusqu'à 700°C. La thermobalance utilisée pour cette étude est le modèle Q500 TA Instrument. A l'issue de l'analyse, le résultat obtenu est un thermogramme qui rassemble la perte en masse (TG) et la vitesse de perte de masse (DTG) de l'échantillon, en fonction de la température.

B- Modèle cinétique

Un modèle cinétique est utilisé pour exploiter les données obtenues en ATG, afin de déterminer les paramètres cinétiques (facteur pré exponentiel A et énergie d'activation E_a) associés aux différentes réactions qui apparaissent lors de la dégradation thermique de la biomasse considérée. Dans cette étude, seule la dégradation thermique des matériaux sous atmosphère oxydante sera examinée. Le modèle cinétique EIPR (*Extended Independent Parallel Reaction*) proposé dans cette partie est une version étendue du modèle classique IPR (*Independent Parallel Reaction*) qui a été souvent utilisé pour simuler la dégradation thermique de matériaux lignocellulosiques. L'hypothèse de ce modèle est que les constituants (hémicellulose, cellulose, lignine) de tels matériaux, ainsi que le char qui est formé, se dégradent de manière indépendante. Les dégradations thermiques en ATG sous atmosphère oxydante des biomasses considérées (éventuellement lavées) font en effet apparaître plusieurs pics et/ou épaulements sur les courbes des vitesses des pertes de masse (DTG). Ce modèle EIPR a été préféré à un modèle isoconversionnel, du fait de la complexité des réactions mises en jeu. Dans le cas présenté ici, le modèle EIPR décrit le processus de combustion hétérogène des biomasses et permet de déterminer, par comparaison avec les résultats expérimentaux, les valeurs optimales des paramètres cinétiques associés à la décomposition de chacun des constituants, grâce à une résolution numérique des équations du modèle cinétique effectuée avec le logiciel SCILAB. Une comparaison des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes biomasses considérées dans cette étude sera ensuite réalisée.

Trois réactions distinctes et indépendantes sont considérées pour la dévolatilisation des constituants majoritaires des biomasses qui sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (notés respectivement dans la suite *hmc*, *cls* et *lgn*) [152–156]. Une seule réaction décrit la phase de combustion hétérogène du résidu carboné, appelé *char*, apparaissant à l'issue de la dévolatilisation des trois constituants précédents.

Des modèles cinétiques plus globaux (sans décomposition par polymère) existent qui traitent de la dévolatilisation conjointe des trois polymères comme par exemple le modèle de Friedman [153,155]. Ce dernier consiste à déterminer des énergies d'activation et des facteurs pré-

exponentiels pour des valeurs successives du taux de conversion (avec un pas de 0,05), sans résoudre les équations différentielles du modèle cinétique. En moyennant les différentes valeurs sur la gamme de température, il est alors possible de déterminer un jeu de grandeurs cinétiques (E_a et A) qui est propre à la biomasse considérée sans distinction des polymères. Il n'est alors pas réellement possible de comparer les valeurs obtenues par le modèle de Friedman et le modèle EIPR. De plus, et comme illustré par Popova et al. [153], le modèle de Friedman conduit à des simulations très peu satisfaisantes des courbes TG et DTG, justifiant le choix du modèle EIPR utilisé dans notre étude.

La masse initiale totale de l'échantillon m_{tot} , peut être décomposée de la façon suivante :

$$m_{tot} = m(0) + m_{cendres} + m_{eau} \quad (6)$$

Avec :

m_{tot} : masse totale de l'échantillon, en % massique

$m(0)$: masse initiale totale des constituants majoritaires (hmc , cls , lgn), en % massique

$m_{cendres}$: masse de cendres, en % massique

m_{eau} : masse d'eau de l'échantillon, en % massique (égal à 0 si la modélisation est effectuée à partir de 150 °C)

Les masses ont été exprimées en pourcentages pour pouvoir comparer l'influence du lavage sur les dégradations thermiques des différents matériaux.

La masse de cendres représente la fraction non dégradable thermiquement (à 700°C) de l'échantillon. Chaque constituant (hmc , cls et lgn) contient une fraction de volatils et contribue indépendamment à la formation d'un *char* qui sera, soit dégradé à plus hautes températures dans le cas d'une ATG sous atmosphère oxydante, soit laissé intact et formant, avec les cendres, le résidu d'une ATG sous atmosphère inerte.

La masse initiale $m_i(0)$ de chaque constituant peut être écrite comme une fraction de la masse initiale $m(0)$ de l'échantillon : $m_i(0) = c_i \cdot m(0)$, $i=hmc, cls, lgn$, avec $\sum_i c_i = 1$. Dans la présente étude, ces fractions c_i ont été déterminées pour les matériaux bruts et lavés pendant 96h, en s'appuyant sur le protocole de Van Soest qui détermine les proportions d'extractibles, d'hémicellulose, de cellulose et de lignine de chaque matériau [157]. Ces proportions sont indiquées dans le Tableau II- 1 comme moyennes de trois mesures effectuées pour chaque biomasse. Pour déterminer les proportions d'extractibles, d'hémicellulose, de cellulose et de lignine des trois bois considérés et lavés à 24, 48 ou 72h, dont la mesure expérimentale n'a pas été effectuée par le protocole de Van Soest, une hypothèse d'évolution linéaire de ces proportions par rapport à la durée de lavage a été imposée.

	Extractibles (%)	Hémicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)
Chêne brut	18,8	21,4	45,4	14,4
Chêne lavé 96h	6,8	25,2	54,0	14,0
Hêtre brut	12,2	26,9	27,6	33,3
Hêtre lavé 96h	10,3	25,3	49,8	14,6
Sapin brut	8,0	20,6	43,0	28,4
Sapin lavé 96h	3,8	16,9	50,0	29,3

Tableau II- 1 : Proportions d'extractibles, d'hémicellulose, de cellulose et de lignine dans les biomasses considérées

Puisque seuls trois pics/épaulements de décomposition ont été observés sous atmosphère oxydante, une réaction de décomposition supplémentaire pour les extractibles n'a pas été rajoutée au modèle. Après diverses simulations, la fraction d'extractibles indiquées dans le Tableau II- 1 a été répartie en deux fractions égales ajoutées aux constituants *hmc* et *cls*. Les fractions c_i des constituants de chaque biomasse ainsi déterminées sont indiquées dans le Tableau II- 2.

	Hémicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)
Chêne brut	30,8	54,8	14,4
Chêne lavé 24h	30,2	55,5	14,3
Chêne lavé 48h	29,7	56,1	14,2
Chêne lavé 72h	29,1	56,7	14,1
Chêne lavé 96h	28,6	57,4	14,0
Hêtre brut	33,0	33,7	33,3
Hêtre lavé 24h	32,3	39,0	28,7
Hêtre lavé 48h	31,7	44,3	24,0
Hêtre lavé 72h	31,1	49,6	19,3
Hêtre lavé 96h	30,4	54,9	14,6
Sapin brut	24,6	47,0	28,4
Sapin lavé 24h	23,2	48,2	28,6
Sapin lavé 48h	21,7	49,4	28,9
Sapin lavé 72h	20,2	50,7	29,1
Sapin lavé 96h	18,7	51,9	29,3

Tableau II- 2 : Fractions des constituants des biomasses considérées

A l'instant t de l'ATG, la masse restante $m(t)$ de l'échantillon dans la thermobalance est donnée par :

$$m(t) = \sum_{i=hmc,cls,lgn} m_i(t) = \sum_{i=hmc,cls,lgn} (m_i(0) - m_{vol,i}^e(t) - m_{char,i}^p(t)) \quad (7)$$

Avec :

$m(t)$: masse des composants majeurs de l'échantillon à l'instant t , en % massique

$m_i(0)$: masse initiale du constituant i dans l'échantillon, en % massique

$m_{vol,i}^e(t)$: masse de volatils émis à l'instant t par le constituant i , en % massique

$m_{char,i}^p(t)$: masse de char produite par le constituant i et décomposée à l'instant t , en % massique

Pour chaque constituant, la masse de volatils émis par le constituant i est supposée proportionnelle à la masse de char produit par ce constituant i :

$$\frac{m_{vol,i}^e(t)}{m_{char,i}^p(t)} = \frac{\tau_{vol,i}}{\tau_{char,i}} \quad (8)$$

Avec :

$$\tau_{vol,i} + \tau_{char,i} = 1 \quad (9)$$

$\tau_{vol,i}$: proportion massique de volatils émis par le constituant i

$\tau_{char,i}$: proportion massique de char produit par le constituant i

Ces proportions massiques sont évaluées en analysant les courbes de vitesses de pertes de masses. Dans la présente étude, les proportions massiques suivantes ont été retenues (Tableau II- 3) :

	$\tau_{vol,hmc}$	$\tau_{vol,cls}$	$\tau_{vol,lg}$
Chêne	0,8	0,8	0,6
Hêtre	0,8	0,8	0,6
Sapin	0,8	0,8	0,6

Tableau II- 3 : Proportions massiques des volatils de chaque constituant des biomasses considérées

Sous ces hypothèses, l'équation décrivant l'évolution de la masse de volatils émis par le constituant i est :

$$\frac{dm_{vol,i}^e}{dt}(t) = k_i(T(t))f\left(\frac{m_{vol,i}^e(t)}{m_i(0)\tau_{vol,i}}\right)\frac{1}{\tau_{vol,i}} \quad (10)$$

Avec :

$k_i(T)$: constante de vitesse propre au constituant i

f : fonction de réaction

La constante de vitesse $k_i(T)$ obéit à une loi d'Arrhenius :

$$k_i(T) = A_i \exp\left(\frac{-Ea_i}{R.T}\right) \quad (11)$$

Avec :

A_i : facteur pré-exponentiel, ou facteur de fréquence, du constituant i (s^{-1})

Ea_i : énergie d'activation du constituant i ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits = $8,314$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : température (K)

Dans les ATG effectuées au cours de cette étude, la température T de l'échantillon évolue en fonction du temps selon une rampe de 5 °C/min :

$$T(t) = at + T_0 \quad (12)$$

Avec :

a : rampe de température = 5/60 (K.s⁻¹)

t : temps (s)

T_0 : température initiale = 20+273,15 (K)

Différentes fonctions de réaction sont disponibles, comme le décrit Vyazovkin [158]. Dans la présente étude, deux fonctions de réaction seront testées :

- La fonction du premier ordre (Mampel) :

$$f(\alpha) = 1 - \alpha$$

- La fonction d'Avrami-Erofeev du deuxième ordre :

$$f(\alpha) = 2(1 - \alpha)(\ln(1 - \alpha))^{0.5}$$

Après simulation, il a été retenu que quel que soit le matériau considéré, la fonction de réaction du premier ordre sera toujours utilisée pour modéliser la dégradation thermique de l'hémicellulose, de la lignine et du char (sous atmosphère oxydante). Pour modéliser la dégradation thermique de la cellulose, la fonction d'Avrami-Erofeev d'ordre 2 a été retenue.

La fonction de Prout-Tompkins définie par :

$$f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$$

a également été testée pour la dégradation thermique de la cellulose mais a conduit à des simulations trop peu satisfaisantes.

A l'instant t , la masse de char restant dans le constituant i est la différence entre la masse de char produite et la masse de char consommée :

$$m_{char,i}(t) = m_{char,i}^p(t) - m_{char,i}^c(t) \quad (13)$$

Avec :

$m_{char,i}^c$: masse de char du constituant i consommée à l'instant t (% massique)

Dans le cas d'une ATG sous atmosphère oxydante, la dégradation thermique du char est modélisée selon la réaction ci-dessous :

$$\begin{aligned} \frac{dm_{char,i}^c}{dt}(t) &= k_{comb}(T(t))m_{char,i}(t) \\ &= k_{comb}(T(t))(m_{char,i}^p(t) - m_{char,i}^c(t)) \\ &= k_{comb}(T(t))\left(\frac{\tau_{char,i}}{\tau_{vol,i}}m_{vol,i}^e(t) - m_{char,i}^c(t)\right) \end{aligned} \quad (14)$$

Avec

$k_{comb}(T)$ = constante cinétique exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhénus :

$$k_{comb}(T) = A_{comb} \exp\left(\frac{-Ea_{comb}}{R.T}\right) \quad (15)$$

Pour chaque échantillon, il s'agit donc de résoudre un système couplé de six équations différentielles du premier ordre, soit deux par constituant $i = hmc, cls, lgn$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_{vol,H}^e(t)}{dt} = A_H \exp\left(\frac{-Ea_H}{R(at + T_0)}\right) \left(m_H(0) - \frac{1}{\tau_{vol,H}} m_{vol,H}^e(t)\right) \\ m_{vol,H}^e(0) = 0 \\ \frac{dm_{vol,C}^e(t)}{dt} = A_C \exp\left(\frac{-Ea_C}{R(at + T_0)}\right) f\left(\frac{m_{vol,C}^e(t)}{m_C(0)\tau_{vol,C}}\right) \frac{1}{\tau_{vol,C}} \\ m_{vol,C}^e(0) = 0 \\ \frac{dm_{vol,L}^e(t)}{dt} = A_L \exp\left(\frac{-Ea_L}{R(at + T_0)}\right) \left(m_L(0) - \frac{1}{\tau_{vol,L}} m_{vol,L}^e(t)\right) \\ m_{vol,L}^e(0) = 0 \\ \frac{dm_{char,i}^p(t)}{dt} = A_{comb} \exp\left(\frac{-Ea_{comb}}{R(at + T_0)}\right) \left(\frac{\tau_{char,i}}{\tau_{vol,i}} m_{vol,i}^e(t) - m_{char,i}^p(t)\right) \\ m_{char,i}^p(t) = 0, i = H, C, L \end{array} \right. \quad (16)$$

Dans le cas d'une ATG sous atmosphère oxydante, la variation totale de la masse de l'échantillon à l'instant t s'exprime sous la forme :

$$\frac{dm}{dt}(t) = \sum_{i=hmc,cls,lgn} \left(\frac{dm_{vol,i}^e(t)}{dt} + \frac{dm_{char,i}^p(t)}{dt} \right) \quad (17)$$

Le système (16) est résolu en utilisant la routine ode de SCILAB avec un jeu initial de paramètres cinétiques (A_i, Ea_i), $i=H,C,L,comb$, déterminés par ajustement des courbes expérimentales et simulées. Une erreur est ensuite constituée :

$$erreur = \sum_j \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_{exp}(t_j) - \left(\frac{dm}{dt} \right)_{sim}(t_j) \right)^2 \quad (18)$$

Avec :

$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{exp}(t_j)$ = vitesse de perte de masse à l'instant t_j déterminée expérimentalement (%/s)

$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{sim}(t_j)$ = vitesse de perte de masse à l'instant t_j calculée par la résolution du modèle (16) (%/s)

t_j = instants régulièrement répartis le long de la durée totale de l'analyse thermogravimétrique (s)

Environ 150 instants t_j sont en effet choisis, ce qui permet de réduire les temps de calcul.

La routine datafit de SCILAB permet alors de trouver des paramètres cinétiques optimaux, par minimisation de l'erreur donnée dans la formule (18).

II) Préparation des combustibles

Après avoir abordé les techniques expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation des combustibles, cette partie aborde les protocoles utilisés pour préparer les différents combustibles, en vue d'analyser l'influence de la présence des minéraux contenus dans le bois, l'influence du taux d'écorce, ou encore l'influence de l'essence même du combustible sur la combustion et ses émissions polluantes. Pour cela des objectifs partiels ont été fixés : dans un premier temps, à l'échelle du laboratoire, un protocole lavage a été mis en place afin d'étudier l'influence du lavage sur les teneurs en minéraux. Toujours à la même échelle, un second protocole pour déterminer l'influence du taux d'écorce des bûches de hêtre sur la réactivité thermique a été mis en place. Le but principal de ces travaux étant de tirer des conclusions à l'échelle du particulier en usage réel, il a été nécessaire de développer des protocoles permettant de préparer des combustibles (granulés et bûches) en quantité suffisante pour alimenter un appareil domestique pendant plusieurs heures. Ces protocoles seront présentés en fin de ce paragraphe.

1) Etudes préliminaires à l'échelle de la sciure

A l'échelle du laboratoire, deux études ont été menées. La première s'intéresse à la déminéralisation de la biomasse par lavage à l'eau et la seconde à la réactivité thermique d'une biomasse en fonction de son taux d'écorce initiale. Quelle que soit l'étude, les échantillons de biomasses sont caractérisés afin de suivre l'évolution des paramètres comme le PCS, le taux de cendres, l'analyse élémentaire CHONS ou la réactivité thermique des échantillons au cours du processus de préparation. Pour l'étude du lavage, un protocole a été développé et les échantillons de bois et/ou d'eau résultants ont ensuite été analysés pour déterminer essentiellement les éléments inorganiques.

A- Protocole de lavage

Le protocole expérimental développé pour étudier la déminéralisation de la biomasse est schématisé (Figure II- 2) et illustré (Figure II- 3) ci-dessous. Bien que cette étude ne s'inscrive absolument pas dans le cadre réglementaire du devenir des déchets, le choix du ratio massique eau/biomasse s'est posé et celui-ci a été pris en accord avec la norme EN 12457/2 de Mai 2002 relative aux conditions de lixiviation [35] et correspondent ainsi à une masse de biomasse ramenée à

50 grammes sur sec pour un volume de 500 mL d'eau déminéralisée. Le contenant utilisé pour effectuer les lavages est une cafetière à piston, permettant ainsi une filtration par compression. Cette technique, peu conventionnelle, présente de nombreux avantages contrairement aux différentes techniques de filtration plus communément utilisées, comme les filtrations sous vide ou encore la décantation. La cafetière permet ainsi de séparer le bois et l'eau en l'espace de quelques secondes seulement, tout en n'engendrant aucune perte massique du combustible. Afin de simuler le lavage du combustible, la cafetière, contenant la biomasse d'une granulométrie précise et le bois, est posée sur une table de lixiviation Stuart modèle SSL1 à une vitesse de 145 tours par minute (tr/min). Chaque 24 heures de lavage et pour une durée totale de 96h, la biomasse est séparée par filtration et 500 mL d'eau déminéralisée sont donc remis dans la cafetière laissant alors la biomasse subir quatre cycles de lavage. Plusieurs tests sont réalisés : l'influence de la granulométrie, au travers du lavage de plaquettes (P40) ou de sciure (4 mm), ainsi que l'influence du séchage préalable de la biomasse avant lavage (Figure II- 2). En complément, l'influence de la température de l'eau de lavage est testée. Pour cela, la cafetière est plongée dans un vase à circulation d'eau relié à un bain thermostatique LabWorks modèle Series 2000. L'eau est alors réglée à 5, 20 et 30 °C.

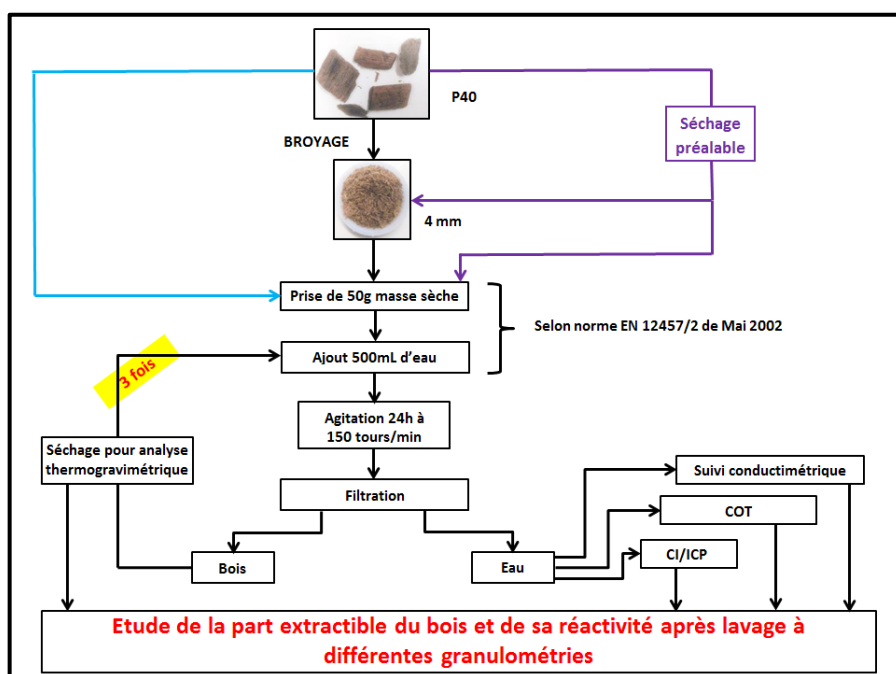


Figure II- 2 : Schéma du lavage du bois à l'échelle laboratoire

B- Techniques analytiques

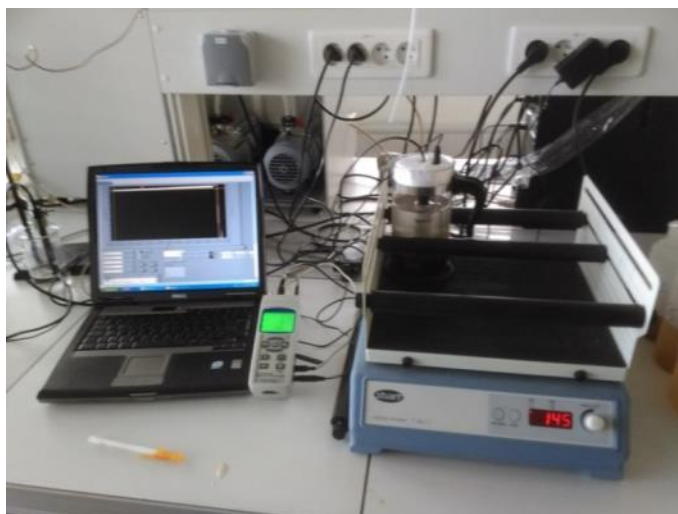


Figure II- 3 : Dispositif de lavage de biomasse à l'échelle laboratoire

D'un point de vue analyse et caractérisation, un suivi conductimétrique en continu de l'eau de lavage est effectué au moyen d'un conductimètre PCE modèle PHD1 (Figure II- 3) permettant l'obtention d'un point de mesure toutes les 5 secondes. Ce conductimètre compense la conductivité par défaut à hauteur de 2%/°C. Chaque eau de lavage est également analysée a posteriori par ICP/OES (comme vu en section 02) et par chromatographie ionique à l'aide d'un détecteur conductimétrique (CI) ThermoScientific modèle ICS-5000+, afin de quantifier et de permettre la spéciation des minéraux présents dans les eaux ainsi transférés de la biomasse. Concernant le bois, qu'il soit brut ou ayant subi des cycles de lavage, il est analysé en accord avec le paragraphe précédemment développé. Des blancs de l'eau déminéralisée sont systématiquement effectués afin de corriger les données expérimentales en conséquence. Un suivi pHmétrique a également été effectué à l'aide du conductimètre au cours du lavage, mais aucune variation n'a été observée.

Afin de quantifier les extraits organiques présents dans les eaux de lavage, une mesure du carbone organique total est effectuée par un analyseur Shimadzu modèle TOC V_{CSN}. Les échantillons sont prélevés par l'intermédiaire d'un capillaire, puis subissent une oxydation totale en présence d'un catalyseur (platine) à une température de 680 °C. Le carbone total (TC) est alors converti en CO₂ puis après séchage et purification de la matrice, le CO₂ est alors quantifié par infrarouge. Une nouvelle prise d'échantillon est de nouveau effectuée, afin de subir une attaque acide permettant ainsi, selon la même méthode, de déterminer le carbone inorganique total (IC) contenu dans l'échantillon. Le carbone organique total (TOC) est alors obtenu en soustrayant le carbone total par le carbone inorganique total.

C- Modèles cinétiques

Dans le but d'étudier au mieux les échanges ioniques entre la biomasse et l'eau, deux modèles cinétiques simples ont été testés, les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre. Pour ce faire, ces modèles ne prennent en compte que la conductivité des eaux de lavages à l'instant t et à l'équilibre. En amont, afin de corrélérer au mieux les analyses minérales des eaux de lavage avec

la conductivité mesurée à l'équilibre, les conductivités théoriques des solutions ont été déterminées par la loi de Kohlrausch.

1- Loi de Kohlrausch

La loi de Kohlrausch permet de déterminer la conductivité ionique d'une solution diluée. Pour un élément i donné, sa conductivité ionique σ_i est proportionnelle à sa concentration C_i dans le milieu. En solution, les conductivités des éléments s'additionnent, la conductivité de la solution est donc déterminée selon l'équation suivante :

$$\sigma = 10 \sum_i |z_i| C_i \lambda_i^\circ \quad (19)$$

Avec :

σ : conductivité totale de la solution ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

$|z_i|$: valeur absolue de la charge de l'élément i

C_i : concentration de l'élément i (mol/m^3)

λ_i° : conductivité molaire ionique limite (à dilution infinie) de l'élément i ($\text{mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$)

La conductivité molaire ionique représentant physiquement l'apport de l'ion considéré à la conductivité électrique de la solution. Cette valeur est dépendante de l'ion (taille et charge) et est fonction de la température et se trouve dans des tables. Les données utilisées sont répertoriées dans le Tableau II- 4 ci-dessous.

($\text{mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$)	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	PO_4^{3-}	Fe^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Zn^{2+}	Cl^-	NO_3^-
λ°	5,955	7,348	5,31	6,1	6,9	5,4	5,01	8	5,28	7,63	7,144

Tableau II- 4 : Conductivités molaires ioniques à 20°C utilisées

Les analyses inorganiques ont été réalisées par deux techniques différentes (ICP/OES et Cl). Dans les cas des éléments communs aux deux techniques, les valeurs obtenues en ICP ont été privilégiées dans les calculs de la loi de Kohlrausch au regard d'une meilleure sensibilité.

2- Cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren

Une cinétique de désorption des minéraux de pseudo-premier ordre est donnée par l'équation développée par Lagergren en 1898 par l'équation suivante [159] :

$$\frac{d\sigma_t}{dt} = k_1(\sigma_e - \sigma_t) \quad (20)$$

Avec :

σ_t : conductivité totale de la solution à l'instant t ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

σ_e : conductivité totale de la solution à l'équilibre ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

k_1 : constante de réaction de pseudo-premier ordre (h^{-1})

L'équation (20) est intégrée de t_0 à t (avec t exprimé en heures) et de σ_e à σ_t afin de la linéariser et de l'écrire sous la forme :

$$\ln(\sigma_e - \sigma_t) = \ln(\sigma_e) - k_1 t \quad (21)$$

L'équation de la droite $\ln(\sigma_e - \sigma_t)$ en fonction de t , tracée à partir des points expérimentaux pour chacun des cycles de lavage d'une biomasse, permet d'extraire la constante k_1 . L'équation (21) est ensuite réarrangée comme suit, afin d'exprimer σ_t en fonction du temps de lavage :

$$\sigma_t = \sigma_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (22)$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, défini par la relation $\sigma_t = 0,5 \sigma_e$ peut être déterminé par l'équation (22) et est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (23)$$

Si à l'inverse, on ne s'intéresse plus à l'augmentation de la conductivité d'un cycle de lavage, mais à la diminution de la conductivité maximale de chaque cycle en fonction du temps de lavage (24, 48, 72 et 96h), l'équation (22) peut être exprimée comme suit :

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-k_1 t) \quad (24)$$

Avec :

σ_0 : conductivité initiale de la solution ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

3- Cinétique de pseudo-second ordre

En suivant la même notation et les mêmes unités que précédemment, une cinétique de désorption de pseudo-second ordre est décrite par l'équation ci-dessous [160] :

$$\frac{d\sigma_t}{dt} = k_2(\sigma_e - \sigma_t)^2 \quad (25)$$

Avec :

k_2 : constante de réaction de pseudo-second ordre ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \mu\text{S}^{-1}$)

L'équation (25) est intégrée de t_0 à t et de σ_e à σ_t afin de la linéariser et de l'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{\sigma_e - \sigma_t} = \frac{1}{\sigma_e} + k_2 t \quad (26)$$

De même que précédemment, l'équation (26) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{t}{\sigma_t} = \frac{t}{\sigma_e} + \frac{1}{k_2 \sigma_e^2} \quad (27)$$

Après détermination de la constante k_2 et de la conductivité finale σ_e , l'équation (27) est ensuite réarrangée comme suit, afin d'exprimer σ_t en fonction du temps de lavage :

$$\sigma_t = \sigma_e - \frac{1}{\frac{1}{\sigma_e} + k_2 t} \quad (28)$$

Comme dans le cas du pseudo-premier ordre, le temps de demi-réaction peut être déterminé à l'aide de la relation $\sigma_t = 0,5 \sigma_e$ et de l'équation (28). Il est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\sigma_e k_2} \quad (29)$$

2) Production des granulés

La biomasse a été livrée au laboratoire sous forme de plaquettes (P40). Ce choix a été fait pour simplifier les opérations ultérieures. Les plaquettes (P40) sont séchées avant toutes opérations de préparation de l'échantillon que ce soit pour le lavage, le broyage et la granulation. Ces trois étapes successives sont nécessaires à la réalisation des granulés de composition souhaitée. Un schéma de toutes les étapes de préparation des combustibles bruts et lavés est disponible au travers de la Figure II- 4 ci-dessous.

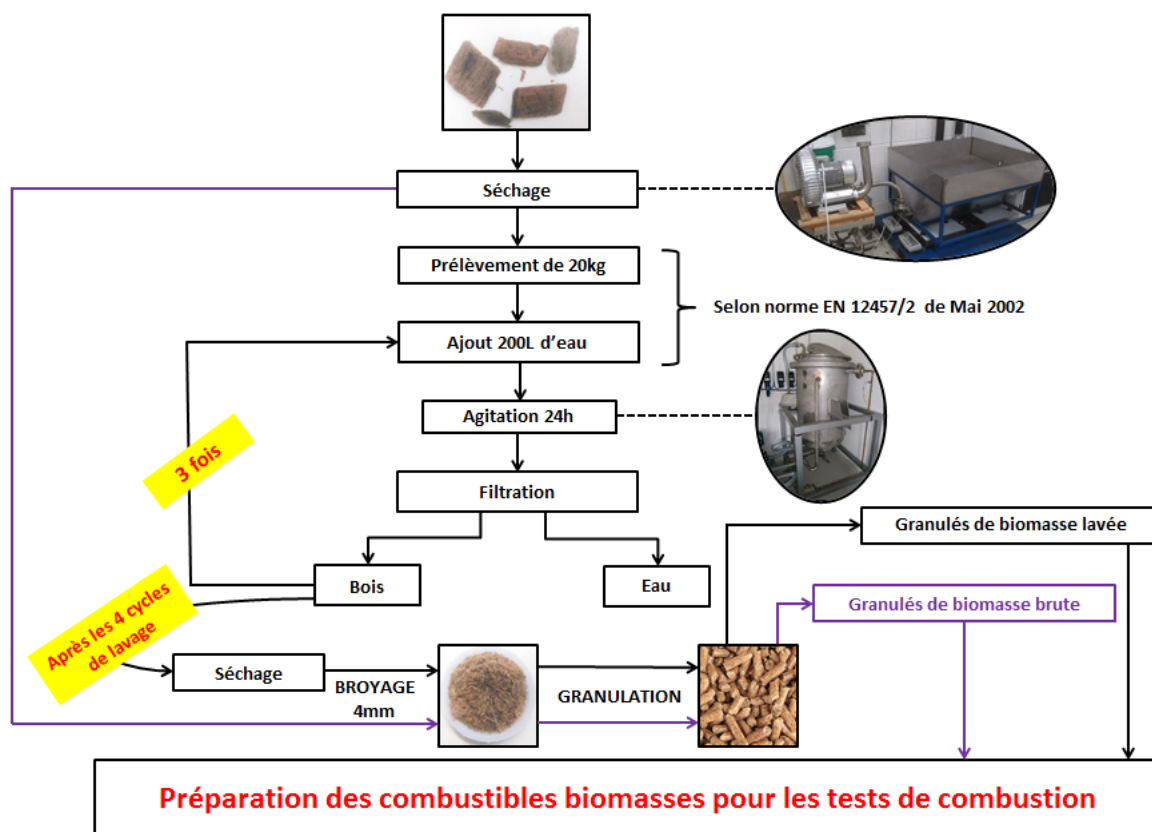


Figure II- 4 : Schéma des étapes de préparation des combustibles

A- Séchage

Compte tenu des quantités de bois utilisées, une table de séchage développée et fabriquée au laboratoire GRE est utilisée. Le dispositif de séchage (Figure II- 5) a trois fonctions importantes. Dans un premier temps, il sert à sécher les lots de biomasse brute (sous forme de plaquettes). Ensuite, il permet de ramener les lots de biomasse après lavage à un taux d'humidité acceptable pour le broyage puis la fabrication des granulés (maximum 20 % d'humidité). Enfin, il permet de suivre la perte en masse en eau du lot tout au long de son processus de séchage et ainsi d'obtenir instantanément un ordre de grandeur du taux d'humidité.

La partie supérieure du séchoir permet d'entreposer la biomasse (brute ou lavée). Il s'agit d'un contenant en inox 316L de dimensions (L x l x h) 100 x 90 x 20 cm de haut. Le fond de ce contenant est découpé dans une tôle perforée.

Le procédé de séchage est assez simple : de l'air chaud circule au travers de la biomasse par l'intermédiaire d'un compresseur à canal latéral. Afin de contrôler la perte en masse lors du séchage, cette table est posée sur deux balances industrielles à plateaux KERN d'une capacité pouvant aller jusqu'à $150,000 \pm 0,005$ kg chacune. Ce module de séchage est également démontable et déplaçable pour les opérations de nettoyage.

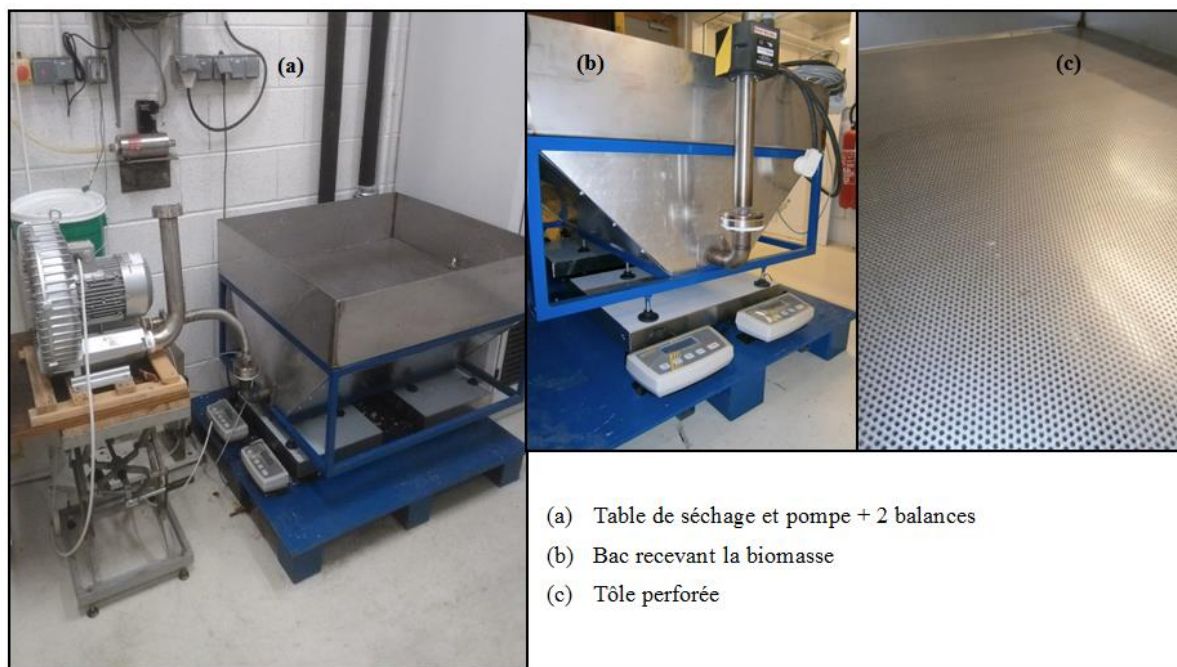


Figure II- 5 : Dispositif de séchage de la biomasse

B- Lavage

A grande échelle, le lavage de la biomasse est effectué à l'aide d'un dispositif conçu et fabriqué au laboratoire (Figure II- 6). En effet, la quantité de biomasse à laver étant importante, il faut de ce fait s'adapter à l'échelle pilote. De plus, afin de garder une homogénéité dans les lots de biomasse et donc dans les granulés qui en découleront par la suite, il faut pouvoir laver chaque biomasse en une seule fois. La cuve du pilote de lavage a une capacité de 288 litres, il est donc possible d'y introduire 20 kg de bois, ainsi que 200 litres d'eau déminéralisée. Cette capacité permet d'être en accord avec le ratio de la norme de lixiviation imposé lors des lavages à l'échelle laboratoire. Tout comme le sécheur, le pilote est réalisé en inox 316L, afin qu'aucune interaction physico-chimique ni aucun échange n'ait lieu avec la biomasse. Pour des raisons techniques, l'agitation est effectuée à l'aide d'un moteur et d'un bras d'agitation.

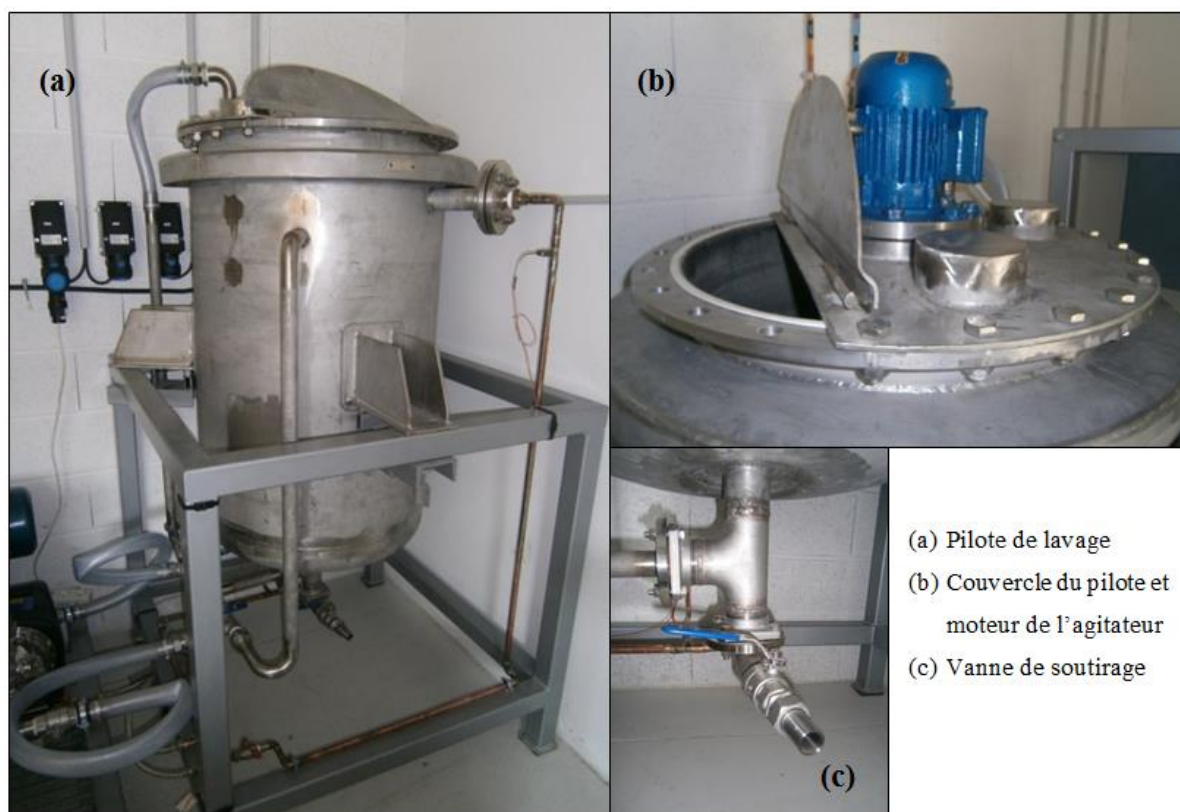


Figure II- 6 : Pilote de lavage de la biomasse

La biomasse sous forme de plaquettes P40 préalablement séchées est déposée dans un panier (Figure II- 7) qui est un cylindre de 70 cm de haut par 55 cm de large, ajusté aux dimensions internes de la cuve de lavage. Toutes les parois du cylindre (fond et couvercle compris) sont entièrement construites en tôle perforée en inox 316L, d'une épaisseur de 2 mm et de 2,5 mm de diamètre de trous (équivalent à un taux de passage de 35% environ). Le couvercle est doté d'une ouverture en son centre prévue pour le passage du bras d'agitation.

Le haut du panier est renforcé par une couronne sur laquelle quatre anneaux de levage ont été fixés, afin de raccorder le panier à un palan à chaîne (Figure II- 7). Ce dispositif facilite les opérations de chargement et de déchargement du réacteur : le panier de biomasse est rempli au niveau du sol, puis hissé jusque dans le réacteur, le tout sans risques et en ne mobilisant qu'un seul expérimentateur. Après lavage, le panier est suspendu au palan au-dessus de la cuve pendant la durée d'égouttage, puis ramené au sol pour être vidé. La base du panier est elle aussi renforcée par une couronne crénelée, permettant de maintenir le panier stable et en position, mais également et surtout d'éviter les phénomènes de flottaison du panier lors de son immersion pour effectuer les lavages (Figure II- 7-c).

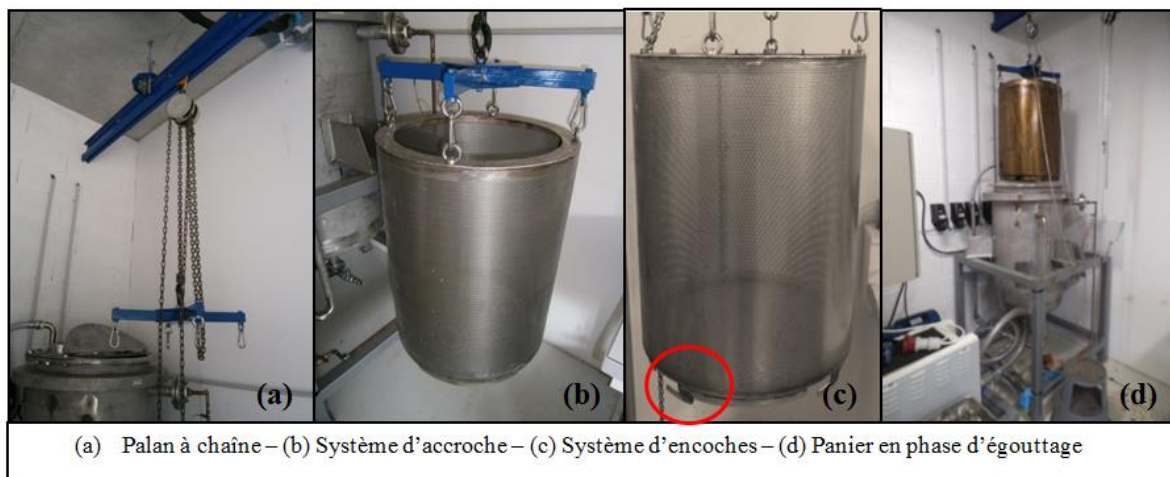


Figure II- 7 : Présentation du panier du pilote de lavage

Concernant le protocole de lavage, le panier contenant les 20 kg de biomasse est inséré dans la cuve qui est ensuite remplie avec 200 litres d'eau déminéralisée. Grâce à l'étude conductimétrique menée sur le lavage de chaque essence à l'échelle laboratoire, le temps d'échange optimal entre la biomasse et l'eau est connu et ainsi appliqué (a minima 6 heures). A la suite du premier cycle de lavage, l'eau est vidangée par l'intermédiaire de la vanne de soutirage (Figure II- 6). 200 litres d'eau déminéralisée sont ensuite réinjectés dans la cuve et le procédé est renouvelé trois fois, afin que la biomasse subisse les quatre cycles de lavage. Une fois le lavage terminé, le panier est alors sorti de la cuve grâce au palan et la biomasse est déposée sur la table de séchage.

C- Broyage et compactage

Une fois le combustible lavé, il est séché jusqu'à un taux d'humidité avoisinant les 20%. Les plaquettes sont ensuite réduites à l'état de sciure grâce au broyeur à couteaux en utilisant un tamis de fond avec des mailles de 4 mm. La sciure est ensuite compactée par une presse à granuler KAHL modèle 14-175 (Figure II- 8). La sciure introduite tombe sur une filière caractérisée par le diamètre et la longueur de ses canaux. Pour notre étude, le diamètre de 6 mm sera constant et deux longueurs de filière seront utilisées (18 et 22 mm) sans pour autant modifier la longueur des granulés. Le taux de compression de la sciure augmente avec l'accroissement de la longueur des canaux. Un axe tournant doté de deux roues striées force le passage de la sciure dans les canaux de compression. En sortie de la filière, deux couteaux rotatifs assurent la découpe des granulés à la longueur souhaitée. Aucun additif n'est ajouté à la sciure, seule l'humidité présente dans la biomasse, le taux de compression et la température de granulation assurent la qualité du granulé.

L'utilisation des filières longue (22 mm) et courte (18 mm) permet de s'adapter à l'essence de bois. La première permet la granulation des bois tendres tels que le sapin et la seconde la granulation du chêne ou du hêtre. Malgré ce changement de filière selon la biomasse utilisée, la granulation de bois durs reste extrêmement compliquée, quoique réalisable. Au final, tous les combustibles, lavés et bruts, ont pu être granulés avec une qualité constante, afin d'effectuer les tests de combustion.



Figure II- 8 : Presse à granulés KAHL modèle 14-175

3) Préparation des combustibles bûches

Différents types de bûches sont utilisés lors des essais de combustion : des bûches de hêtre, de charme, de frêne et des bûches densifiées, ainsi que des planches de sapin pour simuler la combustion de bois de réemploi comme les palettes.

Le bois bûches est fourni par les sociétés Lorflam et EFHA. Pour des questions d'homogénéité, les planches de sapins sont achetées à la société SAUTER Eugène située à Mulhouse. Cette société est spécialisée dans la fabrication de caisses et de palettes.

Les lots de bûches ont été triés dès leur réception, afin de différencier d'une part l'essence, et d'autre part la présence d'écorce ou non. Toutes ces bûches sont calibrées à 33 cm de longueur. Les différents lots de bûches ainsi triées sont stockés dans un abri extérieur sec et ventilé. Afin de tester le lessivage des bûches dans des conditions naturelles, les bûches de charme ont été séparées en deux lots : le premier a été exposé aux intempéries climatiques sur la terrasse du laboratoire pendant une durée de 8 mois avant d'être ramené au même taux d'humidité que le deuxième lot, resté à l'abri, et servant ainsi de référence pour les tests de combustion. Cependant, il est important de garder en tête que nous ne maîtrisons pas l'exposition préalable de ces bûches à la pluie avant leur livraison au laboratoire pour cette étude.

Concernant les planches de sapin, ces dernières étant initialement destinées à la fabrication de palettes EURO, un lot a donc été acheté avant tout traitement physique ou chimique de la part de la société. Les planches faisant 200x14x2,4 cm, elles ont donc été coupées afin d'obtenir une longueur

équivalente aux bûches, soit 33 cm, bien que le calibre (l'épaisseur ici) ne peut être identique à une bûche. De plus, pour simuler au mieux la combustion du bois de réemploi, les planchettes de sapin ont également été séparées en deux lots. A la différence du charme, le lot de planchettes de sapin subissant l'eau n'a pas été exposé aux intempéries climatiques, mais a été immergé dans de l'eau déminéralisée pendant 96h, avec renouvellement de l'eau chaque 24h par soucis de temps.

III) Descriptifs de la plateforme de combustion

Pour réaliser les différents tests de combustion, une plateforme de combustion a été construite au laboratoire GRE, et le Centre Commun de Mesures (CCM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), partenaire du projet, s'est déplacé au laboratoire avec son matériel analytique. Le laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) de l'Université de Haute Alsace (UHA) et le CCM ont donc caractérisé avec complémentarité les émissions générées par la combustion des différents types de biomasses. Cette partie présentera physiquement les plateformes de combustion. Les équipements de mesures seront décrits ultérieurement dans le paragraphe IV).

1) Plateforme de combustion

Les essais de combustion à grande échelle sont réalisés, soit sur un poêle à granulés H5 Signature Color Steel de la société Hoben, soit sur un insert à bûches XP68-IN de la société Lorflam. Les caractéristiques des appareils telles qu'annoncées par les fabricants sont résumées dans le Tableau II- 5 et le Tableau II- 6 ci-après, respectivement pour le poêle à granulés et l'insert bûche.

Performances	Valeurs	Unités
Puissance nominale	6,3	kW
Rendement maximum	92	%
Taux de CO à puissance max.	0,02	%
Consommation granulés max.	1,48	kg/h
Consommation granulés min.	0,33	kg/h

Tableau II- 5 : Données techniques du poêle Hoben H5 Signature Color Steel

Performances	Valeurs	Unités
Puissance nominale	11	kW
Rendement maximum	80,4	%
Taux de CO à puissance max.	0,06	%
Longueur maximale des bûches	50	cm
Classe Flamme Verte	5	étoiles

Tableau II- 6 : Données techniques de l'insert Lorflam XP68-IN

Le poêle à granulés (Figure II- 9) est doté d'un Système de Régulation Intelligente (SRI) qui permet d'ajuster la puissance entre 1,3 et 6,3 kW. Les parois internes de la chambre de combustion sont en acier recouvert de plaques de vermiculite afin de concentrer la chaleur. Les granulés sont stockés dans un réservoir et alimentent le brûleur par l'intermédiaire d'une vis sans fin. Un ventilateur

permet de forcer la circulation d'air au travers du réceptacle à granulés. L'allumage s'effectue automatiquement via une résistance électrique. Les résidus de combustion passent à travers le brûleur et sont récupérés dans un cendrier amovible.



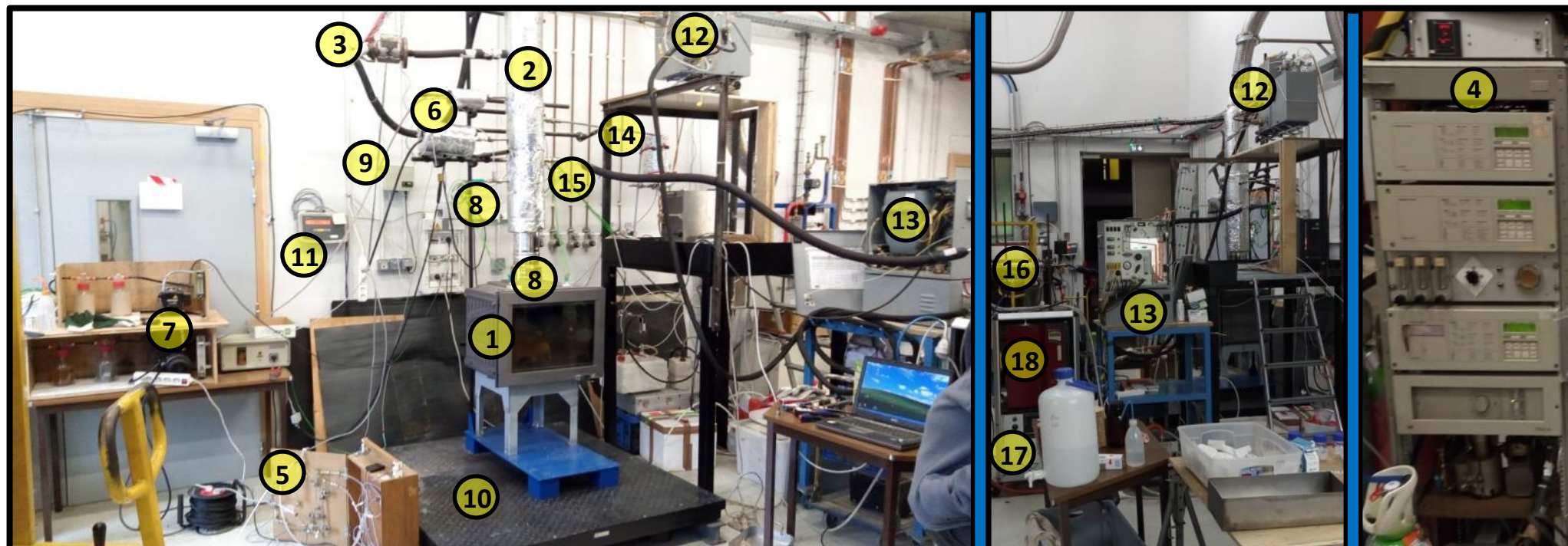
Figure II- 9 : Poêle à granulés Hoben H5 Signature Color Steel

L'insert bûche (Figure II- 10) est composé d'un corps en fonte. Cet insert possède deux arrivées d'air, la première sous la grille où sont déposées les bûches et la seconde à l'arrière de la chambre de combustion, afin de permettre une post-combustion. L'arrivée d'air primaire peut être réglée au moyen d'une manette en façade. Les résidus de combustion (les cendres) passent également au travers d'une grille et peuvent ensuite être récoltés dans un réceptacle amovible.

Dans le cadre des essais, la plateforme utilisée est constituée :

- d'une balance Sartorius modèle Combics 1, pour le suivi de la consommation en combustible (masse maximale tolérée de 1,5 t avec une précision de 50 g)
- de l'un des deux appareils de combustion
- d'un conduit d'évacuation des fumées instrumenté avec différents appareils de mesures (thermocouples, analyseurs O₂, CO, CO₂, NO_x, HCT, ELPI (PM en nombre), TSP en masse, ...)

L'instrumentation du conduit de fumée est complétée par le matériel analytique de l'un des partenaires du projet (le laboratoire CCM de Dunkerque), afin d'effectuer des caractérisations plus fines des émissions (COV, sonde isocinétique, humidité, HAP,...). Un descriptif détaillé de la plateforme de combustion est disponible au travers de la Figure II- 10 ci-après. Le paragraphe IV) sera consacré au descriptif du matériel analytique utilisé lors des essais de combustion.



- 1- Insert bûche Lorflam XP68-IN
- 2- Conduit d'évacuation des fumées instrumenté
- 3- Filtre chaud vers baie d'analyse et prélèvements sur cartouches d'adsorbants
- 4- Baie d'analyse (O₂, CO₂, CO, COVT, COVTNM, SO₂, NO)
- 5- Module de prélèvement sur cartouches (BTEXT, Aldéhydes, cétones)
- 6- Modules TSP
- 7- Pompe pour prélèvement TSP
- 8- Thermocouples
- 9- Capteur de pression

- 10- Balance
- 11- Afficheur de la balance
- 12- Sonde isocinétique (HAP, phénols, deshydromonosaccharides)
- 13- Unité de contrôle de la sonde isocinétique
- 14- Impacteur manuel PM₁₀
- 15- Ligne chauffée vers FPS/ELPI
- 16- Diluteur (FPS)
- 17- Module de commande du FPS
- 18- Impacteur Electronique Basse Pression (ELPI)

Figure II- 10 : Présentation de la plateforme de combustion bûches

2) Protocoles d'essais

A- Poêle à granulés

En amont des essais de combustion, certains paramètres sont imposés au poêle de façon constante, à savoir la puissance demandée et la modulation d'air. Cela est fait dans le but d'étudier la variabilité liée aux différents combustibles et non pas celle liée aux variations du régime de l'appareil de combustion. La puissance de fonctionnement du poêle est donc fixée à 100%. Le paramètre de modulation d'air est fixé à 50%, qui correspond indirectement à la fréquence de rotation du ventilateur du poêle. En effet, le paramètre d'air est réglable sur une plage allant de -99% à +99%. Ces paramètres sont déterminés à partir de la combustion de granulés commerciaux certifiés DIN +, afin d'être en adéquation avec les valeurs à l'émission annoncées par le fabricant en conditions réelles d'utilisation.

Concernant la mesure des émissions, la phase de mise en régime de l'appareil n'est pas considérée, conformément à la norme NF EN 14785 [35]. Le poêle à granulés présente une constance des valeurs à l'émission lors de la combustion, après avoir atteint son point de fonctionnement nominal et c'est donc cette phase qui sera mesurée pour chaque essai. La différenciation des phases de mise en régime et de régime stabilisé se fait grâce au suivi de la température des fumées. En effet, en phase de mise en régime, la température croît jusqu'à atteindre un palier qui correspond à la phase stabilisée. Le palier étant en moyenne atteint au bout de 45 min, la mesure des valeurs à l'émission ne commence qu'à partir de 60 min. Systématiquement, pour chaque test de combustion, le rendement de combustion et la puissance calorifique totale sont calculés selon la norme NF EN 13240 [34]. Le détail des calculs est disponible en Annexe II- 1 et Annexe II- 2.

B- Insert bûches

A la différence du combustible granulé, la combustion dans un insert bûche ne bénéficie pas d'une alimentation automatique en combustible, il n'y a donc pas de phase de régime dite stabilisée, mais une succession de phases dites d'allumage, de mise en régime, nominales et d'extinction (Figure II- 11). Les phases peuvent être différenciées, soit par la température des fumées (Figure II- 11), soit par la masse de bois restante ou encore des teneurs en monoxyde de carbone dans les fumées (Figure II- 12). La phase d'allumage correspond à un départ à froid de l'insert et s'effectue, dans le cas de l'appareil utilisé pour cette étude, avec une masse initiale de combustible de 4,3 kg. L'allumage est dit inversé, c'est-à-dire du haut vers le bas, encore appelé « top and down ». Pour ce faire, deux bûches d'une masse totale de 2,5 à 3 kg sont surmontées d'un empilage de petit bois jusqu'à obtention d'une masse totale de combustible de 4,3 kg. Le tas de petit bois est alors enflammé afin de démarrer le test de combustion. Dans les essais, le protocole suivant a été retenu : le rechargement en combustible de l'insert s'effectue lorsque la réserve de braise est de 500 g. Dès que cette réserve de braises est atteinte, deux bûches d'une masse totale de 2,5 kg sont alors positionnées sur les braises pour passer à la phase suivante qu'est la mise en régime. Cette phase

permet d'accumuler suffisamment d'énergie et ainsi d'avoir une température de foyer suffisante pour les phases nominales qui suivent. Cette opération de rechargement est effectuée trois fois. Lors de la dernière phase nominale, dès que la réserve de braises est atteinte (500 g), la phase d'extinction commence. Cette dernière est ensuite considérée comme terminée dès que visuellement, aucune braise n'est encore en incandescence. Le protocole expérimental décrit ci-dessus suit les préconisations d'essais fournies par le fabricant de l'insert.

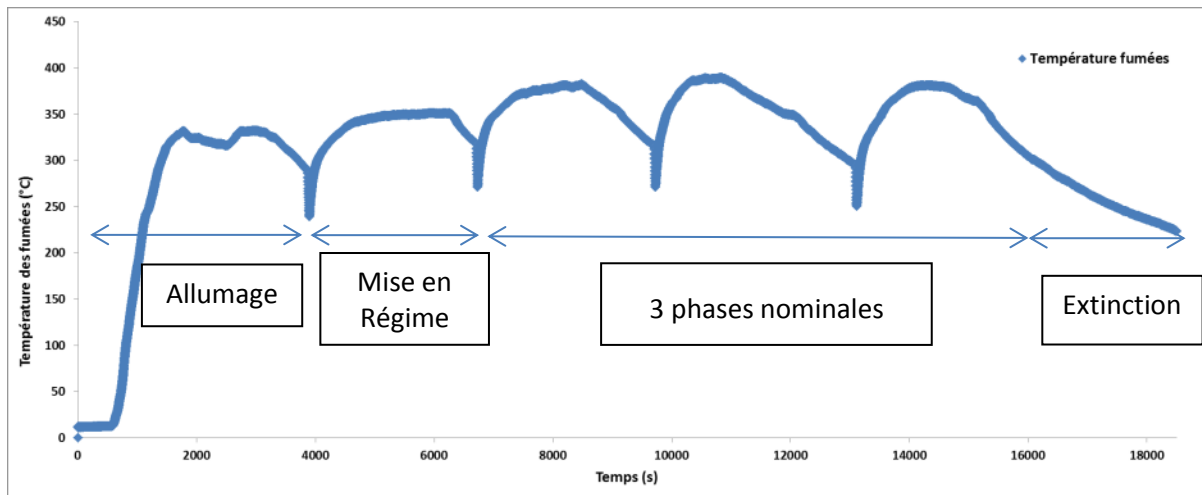


Figure II- 11 : Evolution de la température lors d'un essai de combustion de bûches de charme (Insert XP68-IN)

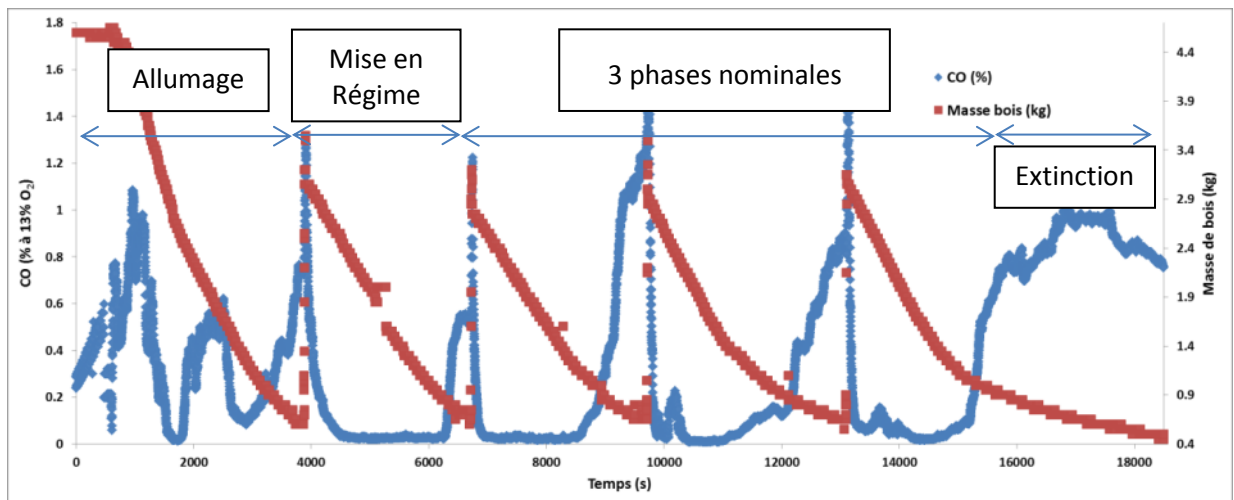


Figure II- 12 : Evolution de la masse de bois et du CO lors d'un essai de combustion de bûches de charme (Insert XP68-IN)

De même que pour les tests de combustion à l'échelle du granulé, le rendement de combustion et la puissance calorifique totale sont calculés selon la norme NF EN 13240 [34] dans le cas de la combustion dans l'insert bûche. Le détail des calculs est disponible en Annexe II- 1 et Annexe II- 2.

IV) Caractérisation des émissions provenant de la combustion du bois

Plusieurs familles de composés de nature différentes sont analysées pendant les tests de combustion. Pour ce faire, plusieurs techniques analytiques sont employées et instrumentent le conduit de fumées. Celles-ci feront l'objet de la suite de ce paragraphe. Les valeurs des concentrations à l'émission obtenues à partir des valeurs mesurées sont, en accord avec les normes NF EN 14785 et NF EN 13229 [33,35], rapportées à 13% d'O₂ pour permettre les comparaisons entre les différents essais.

1) Mesures gazeuses en continu

Les émissions gazeuses des composés suivants sont mesurées par des analyseurs gaz en continu : CO, CO₂, SO₂, NO_x, O₂, COVT et COVM (Composés Organiques Volatils Méthaniques). En fonction du stade de l'étude, ces mesures sont réalisées par l'intermédiaire de deux baies d'analyses différentes, selon que les essais sont caractérisés de manière détaillée (en présence d'un des partenaires du projet) ou de manière quotidienne (sans spéciation des composés organiques). Ces deux baies sont équipées d'analyseurs ayant les mêmes caractéristiques physiques et des réponses similaires. La première baie, qui équipe au quotidien la plateforme du laboratoire GRE, est constituée de deux analyseurs Rosemount NGA 2000 qui mesurent respectivement CO, CO₂, SO₂, O₂ pour le premier et NO et NO₂ pour le second. Un analyseur JUM 109L est également utilisé afin de mesurer les COVT et les COVM. La seconde baie, du Centre Commun de Mesures (CCM), est constituée d'analyseurs Hartmann et Braun de modèle Uras 10P pour le CO et le CO₂, de modèle Uras 10P pour les NO_x et le SO₂, et de modèle Magnox 6 pour O₂. Un analyseur de marque Cosma modèle Graphite 655 complète la baie du CMM pour la mesure des COVT et COVM. Les caractéristiques physiques et les gammes de mesures des deux baies pour chaque composé mesuré sont récapitulées dans le Tableau II- 7 ci-dessous.

	Baie GRE		Baie CCM	
	Gamme utilisée	Détecteur	Gamme utilisée	Détecteur
O ₂	0 - 25 %	Paramagnétique	0 – 21 %	Paramagnétique
CO ₂	0 - 10 %	IR	0 – 20 %	IR
CO	0 - 1 %	IR	0 – 5000 ppm	IR
NO _x	0 – 1000 ppm	IR (NO) /UV (NO ₂)	0 – 1000 ppm	IR (NO _x)
COVT et COVM	0 – 1000 ppm	FID	0 – 1000 ppm	FID
SO ₂	0 – 1000 ppm	UV	0 – 2500 ppm	IR

Tableau II- 7 : Caractéristiques des baies analytiques utilisées

La méthode de détection des analyseurs étant similaire d'une baie à l'autre et plus particulièrement la précision de la mesure (ou d'un ordre de grandeur équivalent) et l'incertitude de mesure de chaque composés étant égale à 1% de la pleine échelle, les mesures effectuées pourront donc être comparées sans crainte d'une quelconque interférence. L'étalonnage des analyseurs est effectué avec des bouteilles étalons certifiées a minima une fois par semaine.

2) Particules

Lors des tests de combustion, les particules sont mesurées en masse (TSP) et en nombre pour la répartition granulométrique (PM_{2.5}).

A- Mesure des émissions de particules en masse

Les TSP sont prélevées par méthode gravimétrique, en accord avec la norme DIN Certco [92]. Cette méthode consiste en un prélèvement de 30 min durant la phase stabilisée de la combustion dans le cas du poêle à granulés. Dans le cas de l'insert bûche, conformément à la norme, le prélèvement commence 3 min après le début d'une charge nominale et cela pour une durée de 30 min. Le débit de prélèvement est fixé à 0,5 Nm³/h. Les prélèvements sont effectués sur des filtres en fibres de verre de borosilicate de 47 mm de diamètre (Whatman modèle EPM 2000 d'efficacité de 99,95 % sur les PM_{0.3}), qui sont au préalable séchés en étuve à 105 °C jusqu'à masse constante pour enlever toute trace d'humidité. Après prélèvements, les filtres sont ensuite de nouveau séchés selon le même protocole puis pesés. La différence de masses obtenues donne alors la masse de TSP prélevées. En ramenant au volume prélevé, la concentration en masse des particules dans les fumées est ainsi calculée.

B- Mesure des émissions de particules en nombre

1- Principe de fonctionnement de l'ELPI

Les émissions de particules en nombre sont mesurées au moyen d'un ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) DEKATI (schématisé en Figure II- 13), permettant la mesure en temps réel et en continu de la concentration et de la distribution en nombre des particules de diamètres compris entre 7 nm et 10 µm [161]. La séparation des particules jusqu'à des diamètres atteignant 7 nm n'est possible que parce que cet analyseur travaille à basse pression. Les particules sont dans un premier temps amenées à l'impacteur, via une pompe situé en aval de l'analyseur à un débit constant de 10 L.min⁻¹. Elles sont alors chargées électriquement au moyen d'un chargeur corona unipolaire. Ensuite, elles sont triées selon leurs diamètres aérodynamiques, au moyen des différents plateaux d'impaction en cascade que compte l'impacteur. Le courant de chaque plateau est mesuré au moyen d'un électromètre qui permet ensuite de remonter aux concentrations et distributions en nombre des particules, en considérant une masse volumique moyenne de 1 g.cm⁻³. Les diamètres de coupure de chaque étage sont donnés dans le Tableau II- 8 ci-dessous (Dae_{50%} étant le diamètre de coupure d'un plateau qui correspond au diamètre aérodynamique pour lequel l'efficacité d'impaction est de 50%). L'étage 13 est en réalité une tête de prélèvement pour les particules de diamètre supérieur à 10 µm et n'est donc pas relié à un électromètre. L'ELPI est équipé, dans le cadre de cette étude, d'un étage de filtration qui permet de descendre jusqu'à des particules de diamètre égal à 7 nm. Pour ce faire, l'étage 12 est alors retiré (Figure II- 13).

Etage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$D_{ae50\%}$ (μm)	0,030	0,060	0,108	0,170	0,260	0,400	0,650	1,000	1,600	2,500	4,400	6,800	9,970

Tableau II- 8 : Diamètres aérodynamiques de coupure des différents étages de l'ELPI

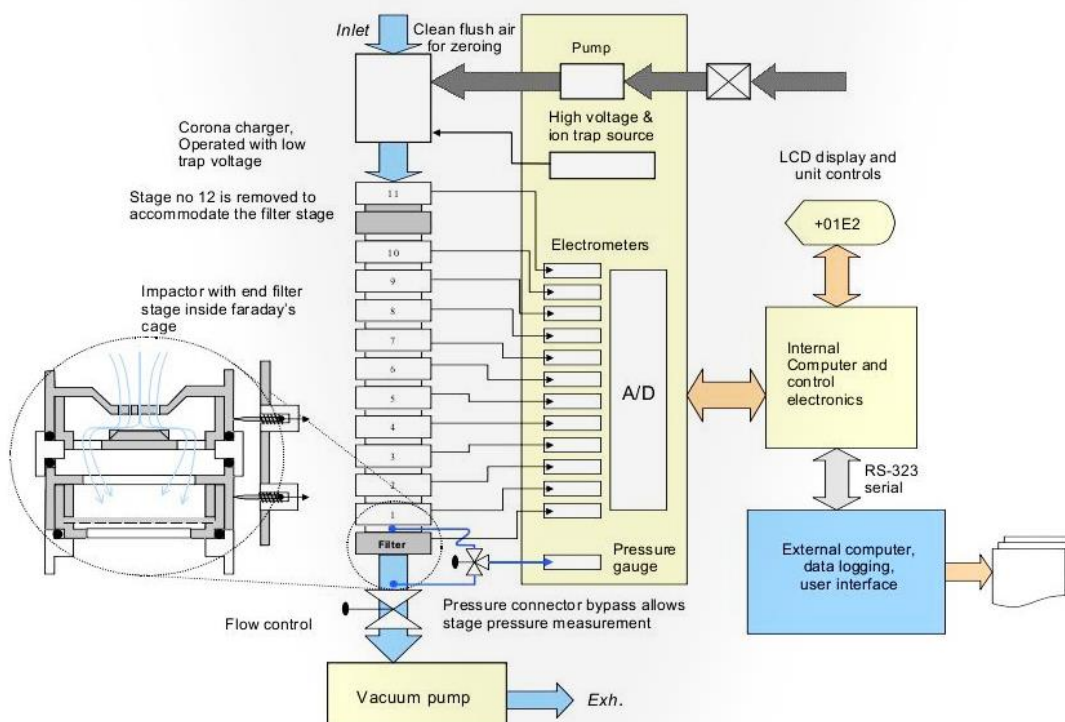


Figure II- 13 : Schéma de l'ELPI avec étage de filtration [162]

2- Description du chargeur de l'ELPI

Le chargeur corona est constitué d'une électrode fine de 5 mm de largeur en forme d'aiguille, centrée sur une deuxième électrode cylindrique externe (Figure II- 14). La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 5 kV. Ceci génère une décharge corona dans la pointe de l'électrode interne. Cette décharge produit des ions positifs, qui se déplacent vers l'électrode externe à cause de la différence de potentiel. L'aérosol, qui traverse l'espace entre les deux électrodes, voit ses particules se charger, suite aux collisions avec les ions en mouvement. Une troisième électrode est positionnée à côté de l'électrode en forme d'aiguille, séparé de cette dernière par une pièce isolante en téflon. La différence de potentiel entre la troisième électrode et l'électrode externe est faible (400 V). L'idée est de retenir les très petites particules grâce à leur grande mobilité électrique.

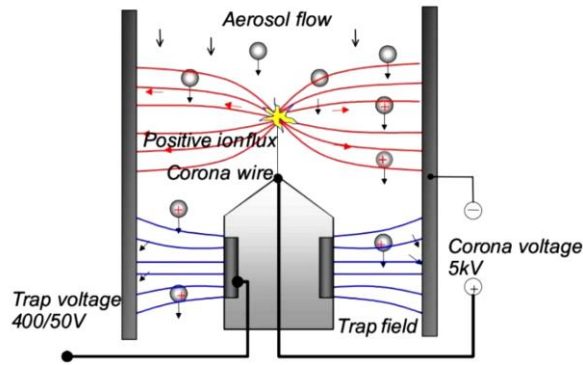


Figure II- 14 : Schéma du chargeur de l'ELPI [162]

3- Impaction et collection des particules par l'ELPI

L'ELPI est constitué d'une cascade d'impacteurs utilisée pour permettre la ségrégation des particules selon leurs diamètres. Chaque étage d'impaction est composé de deux plateaux colinéaires : un plateau d'impaction et un plateau de collection (Figure II- 15). Le plateau d'impaction contient un nombre d'orifices qui varie d'un plateau à un autre. Le plateau de collection est caractérisé par l'efficacité de collection qui définit le diamètre aérodynamique de coupure. Les étages de l'ELPI sont isolés électriquement par des anneaux en téflon pour la mesure de l'intensité par les électromètres.

L'aérosol pénètre à travers les orifices avec une grande vitesse. Les plus grosses particules, qui possèdent une inertie plus importante, se déposent sur les plateaux d'impaction qu'elles ne peuvent pas contourner, tandis que les plus fines sont transportées vers les étages inférieurs (Figure II- 15).

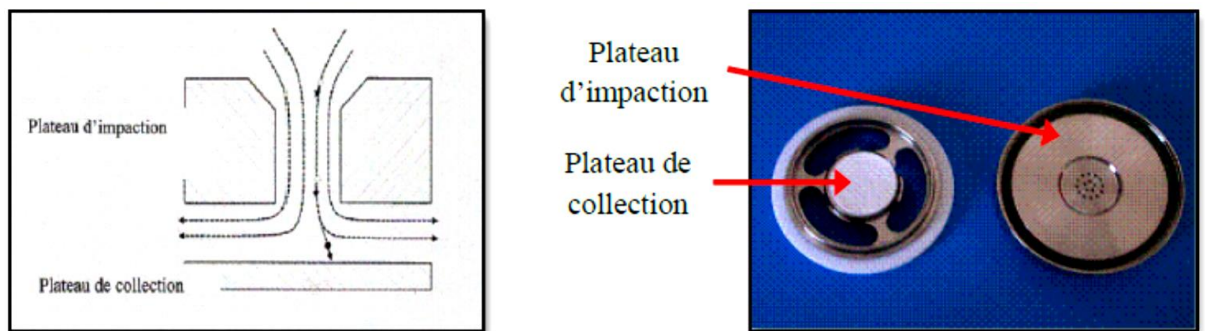


Figure II- 15 : Plateaux d'impaction et de collection constitutifs d'un étage [163]

Le paramètre qui détermine si une particule s'impacte ou pas contre le plateau est le nombre de Stokes, défini comme le rapport entre le temps de relaxation de la particule τ_p et un temps caractéristique de l'impacteur ($d_j/2U$) :

$$St = \frac{\tau_p}{d_j/2U} = \frac{U\rho_0 d_{ae}^2 C_c(d_{ae})}{9\mu_g d_j} \quad (30)$$

Avec :

τ_p : temps de relaxation de la particule

d_j : diamètre de l'orifice

U : vitesse de l'air à la sortie de l'orifice

d_{ae} : diamètre aérodynamique

C_c : coefficient de correction de Cunningham

μ_g : viscosité du gaz

$\rho_0=1000 \text{ kg/m}^3$.

4- Comptage des particules

Les électromètres mesurent l'intensité du courant issue de la décharge électrique des particules collectées sur les plateaux. L'intensité mesurée est ensuite convertie en nombre de particules par unité de volume, selon la formule suivante [161] :

$$N' = \frac{I}{P \cdot n \cdot e \cdot Q} \quad (31)$$

Avec :

N' : concentration en nombre des particules ($1.\text{cm}^{-3}$)

I : intensité du courant mesuré

P : pénétration à travers le chargeur (rapport des courants avant et après le chargeur)

n : nombre moyen de charges par particules

e : charge élémentaire (C)

Q : débit du flux de gaz ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)

Le nombre de particules N s'exprime quant à lui comme suit :

$$N = N'Qt \quad (32)$$

Avec :

N' : concentration en nombre des particules ($1.\text{cm}^{-3}$)

Q : débit du flux de gaz ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)

t : durée de l'expérience (s)

Les distributions en diamètre, en volume ou en masse découlent de la relation précédente et s'expriment donc comme suit :

- En diamètre

$$N' = N d_{ae} \quad (33)$$

- En volume

$$N' = N \frac{\pi \cdot d_{ae}^3}{6} \quad (34)$$

- En masse

$$N' = N \frac{\pi \cdot d_{ae}^3}{6} \rho \quad (35)$$

5- Diluteur

Les concentrations étant assez élevées lors de la combustion de biomasse, un diluteur DEKATI modèle FPS-4000 (FPS pour Fine Particle Sampler) est placé en amont de l'ELPI. Le principe de son fonctionnement consiste en deux étapes de dilution (Figure II- 16). La dilution primaire a lieu par le biais d'un diluteur tubulaire perforé, où l'air de dilution est forcé dans le tube à travers des pores de faibles diamètres dans la paroi du tube. L'étape de dilution secondaire utilise un diluteur de type éjecteur. Le facteur de dilution entre les deux dilutions peut être ajusté en modifiant les quantités d'air de dilution utilisées. Ces débits sont régulés par des électrovannes gérées par l'unité de contrôle du FPS [164], la distribution granulométrique des particules en amont et en aval restant identique.

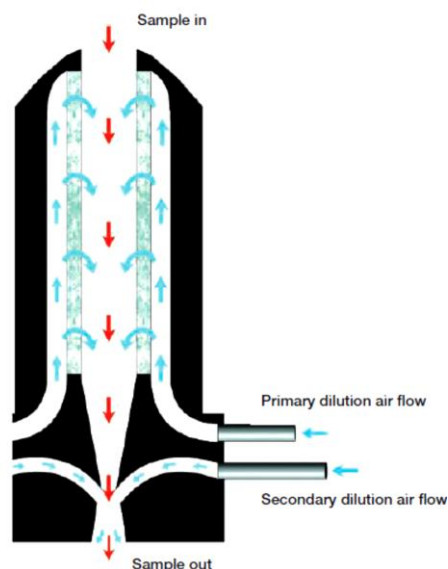


Figure II- 16 : Schéma du FPS [164]

3) Spéciation des composés organiques

A- HAP, méthoxyphénols et traceurs de combustion

Les HAP (16 HAP US-EPA) et les méthoxyphénols (phénol, syringol et guaiacol) sont prélevés dans le conduit à l'aide d'une sonde isocinétique modèle CATECO de chez CleanAir EUROPE. Les molécules sont retenues successivement sur un filtre, puis par l'intermédiaire d'un condenseur, puis sur une résine XAD. L'intérêt d'une telle sonde est d'assurer un prélèvement représentatif des émissions d'aérosols et de particules, du fait de la cinétique de prélèvement identique aux flux analysés. Les composés sont donc quantifiés dans les trois phases d'intérêt à savoir en phase gazeuse, particulaire et condensable, par extraction de respectivement le XAD (phase gazeuse), le filtre et le condensat. Les sucres de combustion sont également présents en phase particulaire, le filtre est donc découpé en deux, afin de permettre l'analyse des sucres d'un côté et la quantification des HAP et des méthoxyphénols de l'autre.

Les composés gazeux et particulaires (la moitié du filtre) sont ensuite extraits a posteriori par soxhlet, avec un mélange de dichlorométhane/acétone (50/50 volume). Après extraction, le solvant est ensuite évaporé dans un vial sous faible flux d'azote jusqu'à un volume final de 1 mL. Les HAP et méthoxyphénols condensables subissent une extraction liquide-liquide et sont également concentrés jusqu'à un volume final de 1 mL. Les extraits concentrés sont ensuite analysés à l'aide d'un chromatographe phase gaz Varian CP-3800 équipé d'un détecteur de masse Varian modèle 1200 (GC/MS). Le mode de détection est alors le mode SIM (Single Ion Monitoring) qui permet la détection d'une masse précise, afin de gagner en sensibilité.

L'autre moitié du filtre est utilisée pour quantifier les traceurs organiques de la combustion de biomasse (lévoglucosan, mannosan et galactosan). Le demi filtre est placé sous ultrasons dans de l'acétate d'éthyle durant une heure. Puis les composés sont dérivés. Les extraits sont ensuite concentrés sous faible flux d'azote, puis analysés par GC/MS comme décrit précédemment.

Les valeurs ainsi obtenues sont ensuite rapportées aux volumes prélevés, afin de déterminer les facteurs d'émission de chaque composé.

Afin d'estimer la toxicité des émissions de HAP par la combustion des biomasses, ces derniers sont convertis en équivalent toxique. L'expression de la toxicité des HAP s'effectue en multipliant la concentration de chaque HAP par le facteur de toxicité correspondant prédéfini par l'INERIS [109]. Ces facteurs sont exprimés en équivalent Benzo[a]pyrène qui est le plus toxique pour l'homme et sont donc estimés en fonction du risque cancérigène, à savoir : 0,001 pour des HAP non cancérigènes ; 0,01 pour un risque faible de cancer ; 0,1 pour un risque moyen de cancer et 1 pour les risques élevés de cancer. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau II- 9 ci-après.

Nombre de cycles	Composés	Valeurs du FET
2	Naphtalène	0,001
3	Acénaphthylène	0,001
3	Acénaphthène	0,001
3	Fluorène	0,001
3	Phénanthrène	0,001
3	Anthracène	0,01
4	Fluoranthène	0,001
4	Pyrène	0,001
4	Benzo[a]anthracène	0,1
4	Chrysène	0,01
5	Benzo[b]fluoranthène	0,1
5	Benzo[k]fluoranthène	0,1
5	Benzo[a]pyrène	1
5	Dibenzo[ah]anthracène	1
6	Benzo[ghi]perylène	0,01
7	Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	0,1

Tableau II- 9 : Valeurs des facteurs équivalents toxiques [109]

B- Aldéhydes/cétones et BTEXT

Concernant le prélèvement des aldéhydes et cétones et des BTEXT, les composés sont retenus sur des cartouches d'adsorbant (Tenax pour les BTEXT, silice imprégnée de DNPH pour les aldéhydes et cétones), par le biais d'un pompage à débit contrôlé dans le conduit de fumées. Les cartouches Tenax subissent une désorption thermique (Thermodésorbeur Turbomatrix Perkin Elmer) et sont analysées par GC/MS (Perkin Elmer Clarus 680). Les cartouches DNPH sont éluées à l'aide d'acétonitrile et sont analysées par HPLC/UV (Waters 2695/PDA 996). De même, les valeurs ainsi obtenues sont ensuite rapportées aux volumes prélevés, afin de déterminer les facteurs d'émission de chaque composé.

Les composés analysés sont donc les BTEXT (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène et Triméthylbenzène) et pour les aldéhydes et cétones les composés d'intérêt sont les suivants : formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, méthacroléine, benzaldéhyde, valéraldéhyde, p-tolualdéhyde, hexaldéhyde, acétone et butanone.

4) Cendres

La totalité des résidus de combustion est récupérée et pesée après chaque essai de combustion. Afin de compléter l'étude sur l'influence du lavage de la biomasse sur la combustion, la composition minérale des cendres résiduelles de combustion a également été analysée par ICP/OES après minéralisation de celles-ci. Le protocole analytique est identique à celui de l'analyse des biomasses, à l'exception que, dans ce cas, la minéralisation s'effectue avec 5 mL d'acide nitrique et 0,5 mL d'acide fluorhydrique. Les résultats sont ensuite exprimés par unité de combustibles brûlés correspondant à la masse totale de cendres présentes. Le taux d'imbrûlés des cendres est également déterminé comme expliqué précédemment (I. 1. B).

V) Annexes

Annexe II- 1 : Calcul du rendement de combustion selon la norme NF EN 13240 [34]

Le rendement est calculé comme suit :

$$\eta = 100 - (q_a + q_b + q_r) \quad (36)$$

η : rendement de combustion (%)

q_a : pourcentage des pertes par chaleur sensible dans les fumées Q_a , rapportée au pouvoir calorifique du combustible d'essai (%)

q_b : pourcentage des pertes par chaleur latente dans les fumées Q_b , rapportée au pouvoir calorifique du combustible d'essai (%)

q_r : pourcentage des pertes par imbrulés solides passant à travers la grille Q_r , rapportée au pouvoir calorifique du combustible d'essai (%)

Les pertes par chaleur sensible dans les fumées Q_a sont calculées comme suit :

$$Q_a = (t_a - t_r) \left(\frac{C_{pmd} \cdot (C - C_r)}{0,536 (CO + CO_2)} + \frac{C_{pmH_2O} \cdot 1,92 \cdot (9H + W)}{100} \right) \quad (37)$$

Q_a : pertes par chaleur sensible dans les fumées, rapportées à l'unité de masse du combustible d'essai (kJ/kg)

t_a : température des fumées (°C)

t_r : température ambiante (°C)

C_{pmd} : chaleur spécifique des fumées sèches, dans des conditions normales, en fonction de la température (kJ/K.m⁻³)

C : teneur en carbone du combustible d'essai (% en masse)

C_r : taux d'imbrulés de combustion ramené à la masse de combustible (% en masse)

CO : teneur en monoxyde de carbone des fumées sèches (% du volume)

CO_2 : teneur en dioxyde de carbone des fumées sèches (% du volume)

C_{pmH_2O} : chaleur spécifique de la vapeur d'eau en conditions normales, en fonction de la température (kJ/ K.m⁻³)

H : teneur en hydrogène du combustible brut (% en masse)

W : taux d'humidité du combustible brut (% en masse)

q_a est ensuite calculé comme suit :

$$q_a = 100 \frac{Q_a}{PCI} \quad (38)$$

PCI : pouvoir calorifique inférieur du combustible (kJ/kg)

Les pertes par chaleur latente dans les fumées Q_b sont calculées comme suit :

$$Q_b = \frac{12644 CO (C - Cr)}{0,536 (CO_2 + CO) 100} \quad (39)$$

Q_b : pertes par chaleur latente dans les fumées, rapportées à l'unité de masse du combustible d'essai (kJ/kg)

q_b est ensuite calculé comme suit :

$$q_b = 100 \frac{Q_b}{PCI} \quad (40)$$

Les pertes par chaleur dans les imbrûlés de combustion Q_r sont calculées comme suit :

$$Q_r = \frac{335 b R}{100} \quad (41)$$

Q_r : pertes de chaleur par imbrûlés solides passant à travers la grille, rapportées à l'unité de masse du combustible d'essai (kJ/kg)

b : quantité de matière combustibles dans les résidus par rapport à la masse des matières résiduelles (% en masse)

R : résidus passant à travers la grille, rapportés à la masse de combustible d'essai brûlé (% en masse)

q_r est ensuite calculé comme suit :

$$q_r = 100 \frac{Q_r}{PCI} \quad (42)$$

Annexe II- 2 : Calcul de la puissance calorifique totale selon la norme NF EN 13240 [34]

La puissance calorifique totale est calculée comme suit :

$$P = \frac{\eta B \text{ PCI}}{100 \times 3600} \quad (43)$$

P : puissance calorifique totale (kW)

η : rendement de combustion (%)

B : masse de combustible d'essai brumé par heure (kg/h)

PCI : pouvoir calorifique inférieur du combustible (kJ/kg)

Chapitre 3 : Lavage du combustible sciure, caractérisation des échanges et modélisation

Ce chapitre, après la caractérisation des combustibles, vise à mettre en évidence les effets du lavage sur trois essences de biomasse différentes que sont le chêne, le hêtre et le sapin. Cette étude sera dans un premier temps réalisée à l'échelle de la sciure, afin de comprendre les mécanismes d'échange des minéraux entre le bois et l'eau. Après avoir interprété les différents échanges régissant le lavage de la biomasse, cette dernière sera granulée et la caractérisation des émissions issues de sa combustion étudiée dans le chapitre suivant.

I) Caractérisation et lavage des combustibles

Avant tout essai, chaque biomasse utilisée est préalablement caractérisée à l'aide de méthodes décrites dans le chapitre précédent : identification de l'essence, taux d'humidité (Hr), taux de cendres (K), analyse élémentaire (CHONS), ainsi que les Pouvoirs Calorifiques Supérieur et Inférieur (respectivement PCS et PCI). L'étude reposant en majeure partie sur l'étude de l'influence du lavage de la biomasse sur la qualité de la combustion, des analyses thermogravimétriques et inorganiques des combustibles complètent également ces données.

Il est important de préciser que la biomasse brute est arrivée au laboratoire sous forme de plaquettes P40 contenues dans deux « big bag » d'environ 1 mètre cube pour chaque essence. Ce choix de conditionnement simplifie les étapes de manipulation et de préparation. A réception, chaque lot de plaquettes est analysé (plus d'une centaine de plaquettes prélevées aléatoirement) et les résultats sont récapitulés dans le Tableau III- 1 et le Tableau III- 2 ci-dessous.

	Chêne	Hêtre	Sapin
Humidité (%) ^a	36,4±0,2	41,4±0,5	24,7±0,4
Taux de cendres (%) ^{b,c}	0,81±0,02	1,4±0,1	0,36±0,05
C (%) ^b	46,3±0,5	46,3±0,6	46,4±0,5
H (%) ^b	5,7±0,1	6,0±0,1	5,7±0,1
N (%) ^b	<0,1	<0,1	<0,1
O (%) ^b	41±3	43,1±0,4	41,0±0,2
S (%) ^b	<0,03	<0,03	<0,03
PCS sur sec (MJ/kg) ^{b,d}	18,7±0,2	19,1±0,2	19,3±0,2
PCI sur sec et pur (MJ/kg) ^{b,d}	17,5±0,2	18,0±0,2	18,0±0,2

^a sur brut ; ^b sur sec ; ^c mesuré à 550°C ; ^d PCS et PCI pour Pouvoirs Calorifiques Supérieur et Inférieur

Tableau III- 1 : Caractérisation des plaquettes de biomasse brutes

De manière générale, ces valeurs sont cohérentes avec celles rencontrées dans la littérature [51–58,66,67]. Seules les valeurs des taux d'humidité sont plus élevées, ce qui est logique puisque cette valeur dépend du temps écoulé entre la réalisation de la mesure et l'abattage en forêt et du broyage. Dans notre cas, la biomasse est fraîchement broyée, ce qui entraîne des taux d'humidité élevés.

Les résultats obtenus pour l'analyse minérale (Tableau III- 2) montrent une variabilité entre les différentes essences de biomasse, ce qui s'explique par le fait que ces dernières puisent leurs minéraux dans le sol. Or, la composition d'un sol dépend de sa localisation géographique et n'est pas constante ce qui renforce alors la variabilité observée. Néanmoins, les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont cohérents avec ceux issus de la littérature [51–58,66,67]. L'ensemble

des éléments mesurés, autres que le silicium, est en moyenne deux fois plus présent dans le hêtre que dans le chêne et le sapin.

mg/kgbs	Chêne	Hêtre	Sapin
Al	13	15	8
Ca	1458	2462	920
Fe	11	17	12
K	658	1285	315
Mg	65	464	87
P	40	53	19
Si	445	36	694
Zn	<3	<3	6
Na	<20	<20	<20
S	63	105	39
TOTAL	2750±10	4440±10	2100±10

Tableau III- 2 : Analyse des éléments minéraux des biomasses brutes (incertitude de ± 1 mg/kgbs par élément)

Les plaquettes ainsi reçues et caractérisées sont ensuite transformées en fonction de l'étude envisagée. Une variabilité d'échantillonnage ayant été constatée au cours de l'étude conductimétrique, et pour écarter tout biais, une caractérisation est systématiquement effectuée sur chaque « batch » prélevé.

II) Caractérisation des fractions minérales des biomasses brutes et lavées

1) Influence de la granulométrie et du séchage

Dans tout processus d'échange, la surface de contact joue un rôle important. Dans notre cas, cela laisse supposer que, plus le combustible bois sera finement divisé, plus la déminéralisation sera rapide et/ou importante. L'étude porte principalement sur le lessivage du bois lors de son exposition à l'eau de pluie en conditions réelles. L'influence de la granulométrie du combustible a donc été étudiée en lavant à l'eau déminéralisée d'une part les biomasses broyées à 4 mm et d'autre part les biomasses sous forme de plaquettes P40 telles que réceptionnées. A la vue des quantités de biomasse à laver, ce processus ne pouvait se faire de façon pérenne que sur le combustible sous forme de plaquettes. D'où la nécessité de connaître l'écart éventuel entre les deux granulométries.

Vu les taux d'humidité élevés des biomasses brutes reçues (de 25 à 40%) et la difficulté que cela entraîne lors de l'opération de broyage, l'influence du séchage du combustible avant toute opération a été étudiée. Pour cela, nous avons comparé les résultats obtenus avec une biomasse broyée après réception et ceux obtenus pour une biomasse séchée directement après réception et avant broyage.

Dans un premier temps, le protocole de lavage de la biomasse a uniquement été testé sur les essences brutes humides broyées à 4 mm. Le suivi conductimétrique de chaque essence pour les

quatre cycles de lavage est disponible au travers des Figure III- 1, Figure III- 2 et Figure III- 3 pour respectivement le chêne, le hêtre et le sapin. De manière générale, les commentaires sont identiques quelle que soit l'essence lavée. Les courbes ont une allure logarithmique indépendamment du cycle de lavage. Un équilibre d'échange s'établit donc entre le bois et l'eau. Cet équilibre est atteint respectivement au bout de 2 heures, 3 heures et 6 heures pour le sapin, le chêne et le hêtre pour chaque cycle de lavage. Les deux premiers cycles de lavage du chêne (24 et 48h) croient légèrement sans atteindre d'équilibre défini. Cette croissance est également constatée, avec une intensité plus modérée, sur les deux derniers cycles de lavage du chêne (72 et 96h) et les trois derniers cycles de lavage du hêtre (48 à 96h). Il y a donc un réel intérêt à renouveler l'eau de lavage, afin de permettre la maximisation des échanges entre la biomasse et l'eau déminéralisée. A chaque renouvellement d'eau, la conductivité maximale atteinte pour le nouveau cycle de lavage décroît par rapport au précédent, confirmant ainsi l'appauvrissement progressif de la biomasse en minéraux. A l'issue des quatre cycles de lavage, un facteur 7 intervient entre les conductivités initiales et finales des eaux de lavage, c'est-à-dire entre la conductivité du premier (24h) et du dernier cycle (96h) de lavage. La conductivité de la dernière solution de lavage étant systématiquement proche de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et cela même si le nombre de cycles de lavage est supérieur à 4, soit 96 heures d'immersion. De plus, à chaque renouvellement d'eau, la conductivité initiale de la solution n'est jamais nulle. En effet, l'eau et donc les minéraux du cycle précédent sont encore présents dans la biomasse. Dès l'ajout d'eau de renouvellement, on assiste alors à un phénomène de dilution instantanée, d'où cette valeur de conductivité non nulle à chaque début de nouveau cycle de lavage.

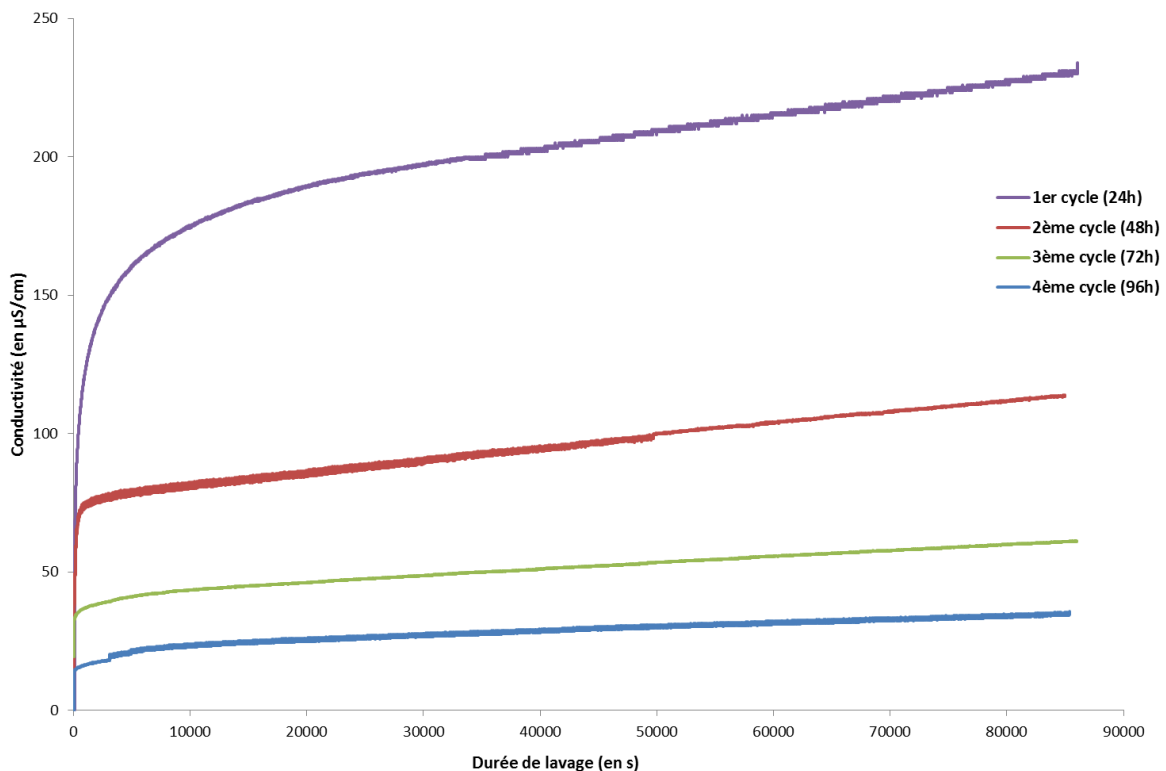


Figure III- 1 : Conductivité des eaux de lavage du chêne

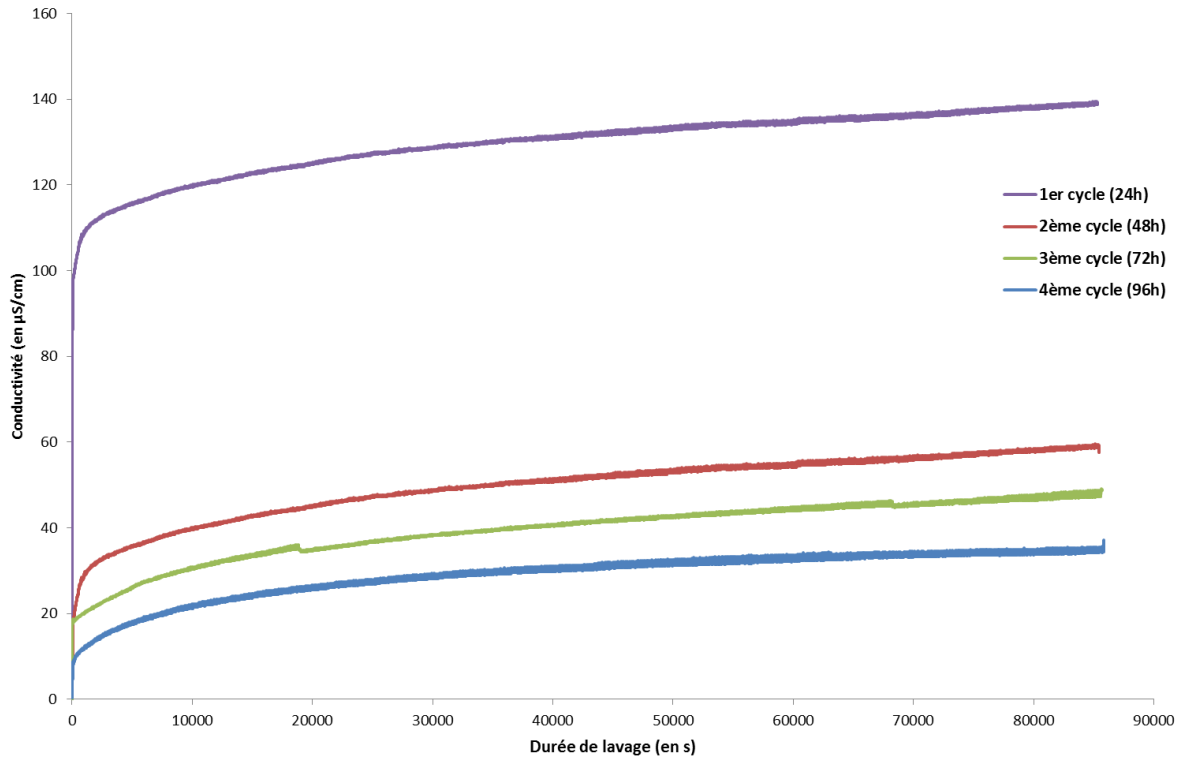


Figure III- 2 : Conductivité des eaux de lavage du hêtre

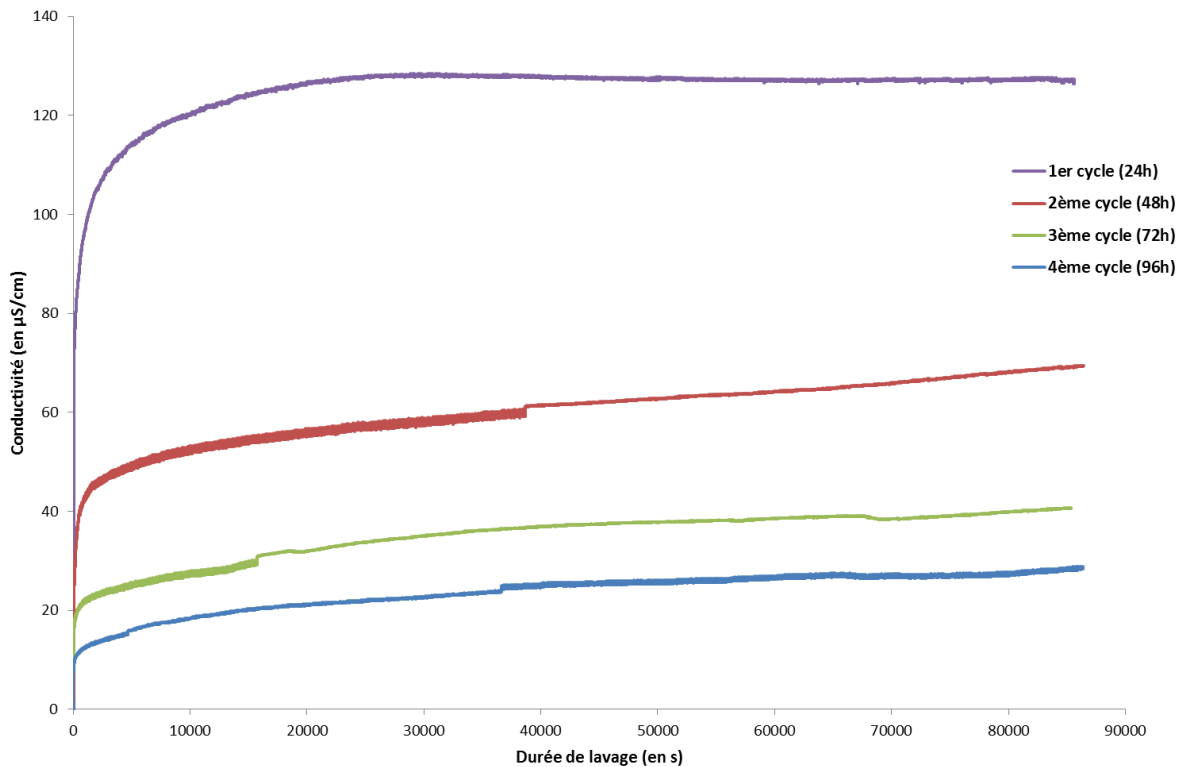


Figure III- 3 : Conductivité des eaux de lavage du sapin

Les tests conductimétriques étant concluants sur les échantillons de biomasses brutes broyées à 4 mm au vu des échanges ioniques constatés, ces essais ont donc ensuite été menés sur de la plaquette P40 humide. Que ce soit pour le lavage des plaquettes ou de la sciure, les essais ont été réalisés sur base humide et sur base sèche. Les allures des courbes obtenues lors du suivi

conductimétrique sont également logarithmiques. Seules les conductivités maximales de chaque essai et de chaque cycle de lavage ont été relevées et sont reportées graphiquement au travers des Figure III- 4, Figure III- 5 et Figure III- 6 correspondant respectivement aux lavages du chêne, du hêtre et du sapin.

De manière générale, un bois sec semble permettre une meilleure extraction des minéraux du fait de l'obtention de valeurs de conductivité des eaux de lavage plus élevées que celles des bois humides. En sachant que la conductivité pour un ion donné est proportionnelle à sa concentration, cette hypothèse est envisageable. Cependant, d'autres paramètres sont également à prendre en compte comme par exemple la conductivité molaire ionique des éléments qui diffère d'un ion à l'autre, ce qui peut faire varier la conductivité totale des eaux selon les espèces en présence, sans pour autant faire varier la concentration totale en minéraux de la solution. Néanmoins, cet écart de conductivité entre un bois brut et un bois séché au préalable n'est significatif que pour le premier cycle de lavage. En effet, à partir du deuxième cycle, bois brut ou bois séché au préalable convergent tous deux vers les mêmes valeurs de conductivité. Le séchage du bois laisse donc supposer qu'une meilleure extraction des minéraux est possible. A l'échelle du bois broyé à 4 mm, la surface d'échange étant plus importante, il est tout à fait cohérent de mesurer une conductivité supérieure à celle mesurée avec les plaquettes.

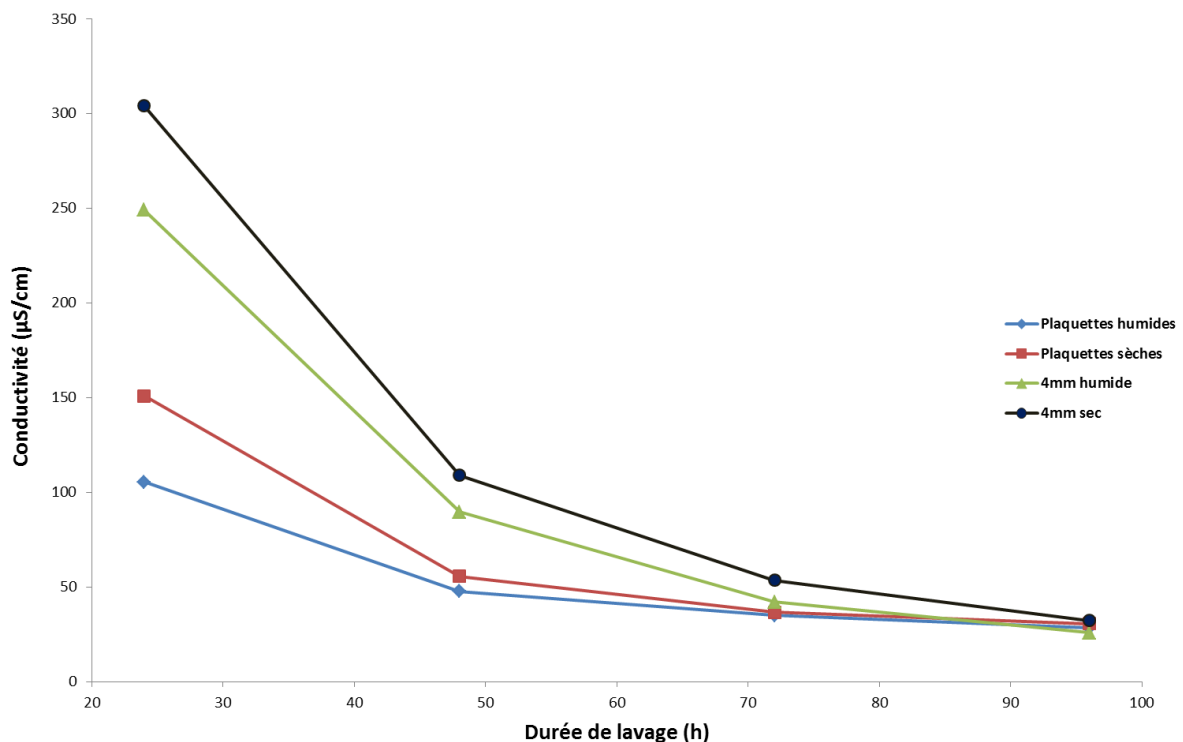


Figure III- 4 : Influence du séchage et de la granulométrie du chêne sur l'extraction minérale

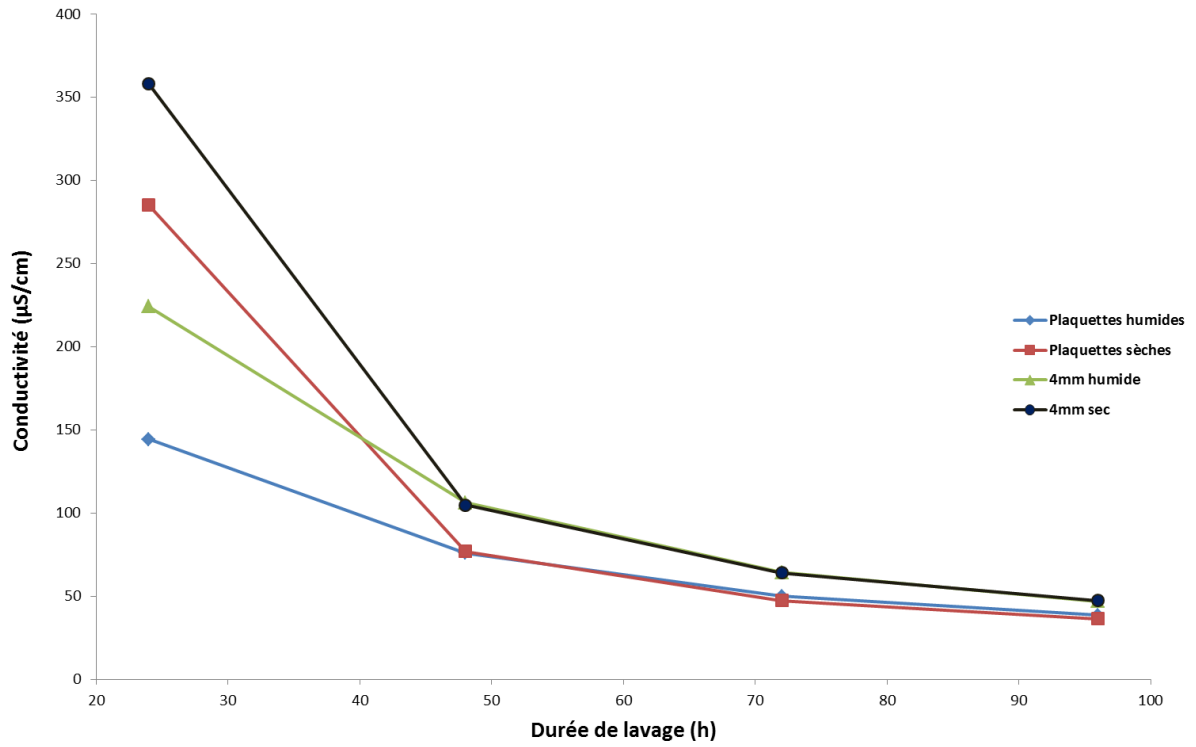


Figure III- 5 : Influence du séchage et de la granulométrie du hêtre sur l'extraction minérale

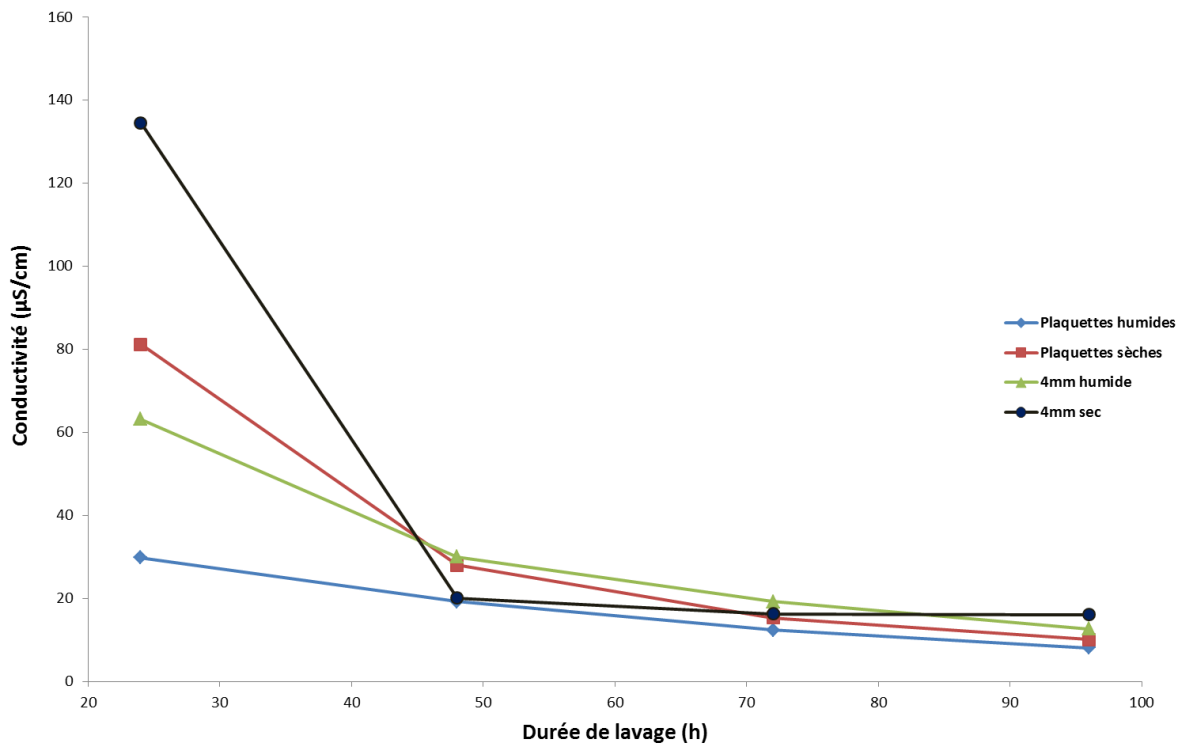


Figure III- 6 : Influence du séchage et de la granulométrie du sapin sur l'extraction minérale

L'ensemble des résultats obtenus (Figure III- 1 à Figure III- 6) prouve le transfert d'espèces ioniques de la biomasse vers l'eau. Cette approche par conductimétrie permet donc dans un premier temps de vérifier que le séchage du bois au préalable n'altère en rien l'extraction des minéraux, mais qu'au contraire, il pourrait même permettre d'obtenir un rendement d'extraction supérieur. La conductimétrie ne permettant pas de différencier les éléments, les échantillons, prélevés à chaque étape, sont analysés en ICP/OES et chromatographie ionique pour spéciation minérale, afin de vérifier cette hypothèse. La biomasse brute (aucun traitement préalable), la biomasse ayant subi les 96 heures de lavage (soit 4 cycles de lavage), ainsi que toutes les eaux de lavages sont analysées par ICP optique et chromatographie ionique. Le Tableau III- 3 et le Tableau III- 4 présentent les masses totales de minéraux extraits. Ces valeurs sont obtenues en sommant les concentrations des éléments des quatre filtrats recueillis puis exprimées par unité de masse. Le Tableau III- 5 récapitule les rendements d'extractions de chaque élément pour les différents tests effectués.

Les résultats obtenus en chromatographie ionique (Tableau III- 3) et en ICP (Tableau III- 4) montrent la fiabilité de ces deux méthodes d'analyse. Ce constat peut être effectué au vu des concentrations similaires dans les filtrats des éléments communs aux deux techniques (Ca, K, Mg, Na). Les teneurs en minéraux mesurées montrent que certains éléments comme le potassium ou le sodium peuvent être totalement éliminés de la biomasse. On assiste également à un abaissement significatif des teneurs de l'ensemble des minéraux suivis (hormis l'aluminium). Ces valeurs sont en très bonne cohérence avec les rendements d'extraction issus de la littérature [138–141].

mg/kgbs	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total extrait
CHÊNE									
Plaquette sèche	10	16	14	65	9	657	8	62	840±40
Plaquette brute	10	18	7	45	10	664	12	97	865±40
4 mm sec	17	44	25	151	15	1228	54	237	1770±40
4 mm brut	11	43	10	101	13	1267	61	372	1880±40
HÊTRE									
Plaquette sèche	8	ND	81	140	4	1473	60	112	1880±40
Plaquette brute	7	ND	45	36	4	1017	22	60	1190±40
4 mm sec	11	ND	85	148	7	1835	117	174	2380±40
4 mm brut	12	ND	40	88	9	1542	43	96	1830±40
SAPIN									
Plaquette sèche	7	ND	0	25	5	332	17	109	500±40
Plaquette brute	5	ND	0	9	5	277	9	75	380±40
4 mm sec	12	ND	0	30	9	476	39	250	820±40
4 mm brut	9	ND	0	9	9	396	15	113	550±40

Tableau III- 3 : Analyses par chromatographie ionique des eaux de lavage des biomasses (incertitude de ±4 mg/kgbs par élément)

En considérant les masses totales de minéraux extraites par essai, aucune variation significative entre un bois brut et un bois préalablement séché n'est constatée dans le cas du lavage du chêne et du sapin. Concernant le hêtre, le rendement d'extraction est supérieur pour une biomasse préalablement séchée. Par contre, en regardant plus en détail élément par élément (Tableau III- 5), le séchage préalable du bois permet pour certains éléments d'en extraire une plus grande quantité, comme par exemple les phosphates ou les sulfates pour le chêne (extraction supérieure de 50%). Dans d'autres cas, c'est la conservation de l'humidité du bois brut qui permet d'en extraire plus,

comme pour l'ion calcium du chêne par exemple (extraction supérieure de 50% également). Ces observations sont identiques avec les résultats obtenus par ICP (Tableau III- 4). Un effet de la granulométrie intervient également lors du lavage. En effet, du fait d'une surface d'échange supérieure pour les bois broyés à 4 mm, il est possible d'extraire jusqu'à deux fois plus de minéraux en masse qu'avec les plaquettes lors des lavages. Dans le milieu naturel, après abattage, le bois sera soumis à cette alternance de périodes humides et sèches en fonction des conditions météorologiques et pourra conduire aux différents phénomènes d'échanges observés.

Ces deux approches qualitative et quantitative confirment donc que les biomasses peuvent être séchées avant d'être broyées sans pour autant altérer l'extraction des minéraux. A l'échelle du pilote, les biomasses seront donc utilisées pour les opérations de lavage après séchage préalable. Bien que les rendements d'extraction soient supérieurs pour un bois broyé à 4 mm, le choix final s'est porté sur les plaquettes P40 pour des contraintes techniques. Ces plaquettes lavées seront ensuite séchées à nouveau et broyées pour la réalisation des granulés. A l'issue des tests à l'échelle laboratoire qui montrent une différence de comportement entre les biomasses lavées ou non, les tests à l'échelle de la plateforme simulant une installation utilisée en conditions réelles vont tenter de compléter et confirmer ces conclusions.

mg/kgbs	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	Total extrait
CHÊNE											
Plaquette sèche	<1	48	1	696	7	7	25	12	13	<1	810±40
Plaquette brute	>1	84	2	694	12	6	17	10	15	<1	840±40
4 mm sec	>1	217	2	1303	52	9	59	29	18	<1	1690±40
4 mm brut	>2	339	5	1335	59	8	37	26	18	<1	1830±40
HÊTRE											
Plaquette sèche	<1	93	<1	1095	49	3	50	67	69	<1	1430±40
Plaquette brute	<1	38	<1	815	15	3	16	51	69	<1	1010±40
4 mm sec	<1	154	<1	1353	99	5	54	73	78	<1	1815±40
4 mm brut	<1	75	<1	1212	32	4	34	59	72	<1	1490±40
SAPIN											
Plaquette sèche	<1	93	<1	279	14	4	<11	29	<6	1	440±40
Plaquette brute	<1	62	<1	236	7	3	<5	28	<6	<1	350±40
4 mm sec	<1	224	<1	389	34	7	<13	53	50	2	775±40
4 mm brut	<1	104	<1	336	13	6	<5	38	48	1	550±40

Tableau III- 4 : Analyses par ICP des eaux de lavage des biomasses (incertitude de ±4 mg/kgbs par élément)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	Total extrait
CHÊNE											
Chêne brut (mg/kg)	27	3247	25	991	136	6	68	158	47	2	/
Plaquette sèche	-1%	-1%	-3%	-70%	-5%	-100%	-36%	-7%	-28%	-3%	-17%
Plaquette brute	-2%	-3%	-10%	-70%	-9%	-93%	-25%	-6%	-32%	-4%	-18%
4 mm sec	-4%	-7%	-6%	-100%	-38%	-100%	-87%	-18%	-39%	-16%	-36%
4 mm brut	-7%	-10%	-20%	-100%	-43%	-100%	-55%	-17%	-39%	-17%	-39%
HÊTRE											
Hêtre brut (mg/kg)	7	2264	8	1223	386	<5	47	115	194	2	/
Plaquette sèche	-5%	-4%	-5%	-90%	-13%	-60%	-100%	-58%	-36%	-4%	-34%
Plaquette brute	-3%	-2%	-3%	-67%	-4%	-60%	-33%	-44%	-36%	-4%	-24%
4 mm sec	-4%	-7%	-6%	-100%	-26%	-100%	-100%	-63%	-40%	-8%	-43%
4 mm brut	-4%	-3%	-8%	-99%	-8%	-70%	-72%	-52%	-37%	-7%	-35%
SAPIN											
Sapin brut (mg/kg)	3	893	6	279	68	<5	18	50	683	5	/
Plaquette sèche	-10%	-10%	-5%	-100%	-20%	-80%	-59%	-58%	-1%	-14%	-22%
Plaquette brute	-11%	-7%	-5%	-85%	-11%	-60%	-25%	-56%	-1%	-8%	-17%
4 mm sec	-10%	-25%	-5%	-100%	-50%	-100%	-71%	-100%	-7%	-41%	-39%
4 mm brut	-9%	-12%	-8%	-100%	-19%	-100%	-26%	-77%	-7%	-15%	-27%

Tableau III- 5 : Variation des éléments extraits observée suite au lavage de biomasse par rapport à la biomasse brute (résultats ICP)

2) Influence de la température

Jusqu'à présent, les tests de lavage de biomasse ont uniquement été réalisés à température ambiante. Néanmoins, le but ultime de ce travail est d'étudier l'influence du lessivage naturel à l'eau de pluie. La température du milieu va donc varier en conséquence. Pour cela, l'influence de la température de lavage a été testée pour différentes températures de 5, 20 et 30 °C, afin de balayer les conditions météorologiques de périodes hivernale ou estivale. Un suivi conductimétrique a été effectué sur l'ensemble des biomasses brutes et broyées à 4 mm, pour caractériser au mieux l'influence de la température de lavage.

Dans un premier temps, pour pouvoir effectuer un comparatif des résultats entre les différentes températures, un coefficient de compensation doit être appliqué. En effet, les conductimètres compensent par défaut la conductivité à hauteur de 2 %/°C avec pour température de référence 25 °C [165]. Cette compensation a pour but de corriger les valeurs de conductivité qui varient, car les conductivités molaires ioniques sont fonction de la température. Néanmoins cette valeur de compensation n'est qu'une approximation et pour réellement déterminer le facteur de compensation en fonction des différentes essences et températures, ce dernier a été déterminé expérimentalement. La conductivité des filtrats a été mesurée à différentes températures et le coefficient de compensation déterminé de façon à avoir une conductivité identique, quelle que soit la température. Comme le montre la Figure III- 7, les valeurs données par l'appareil de mesure (courbe bleue) montrent une décroissance de la conductivité avec la température. Le coefficient de

compensation de 2 %/°C n'est donc pas adapté à cette matrice. Il en est de même lorsqu'il n'y a pas de coefficient de compensation appliqué (courbe rouge). En revanche, en appliquant un coefficient de compensation de 1 %/°C (courbe verte), la conductivité est constante à $\pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ sur le domaine de température étudié. Cette valeur est donc celle qui est retenue dans le cas du hêtre.

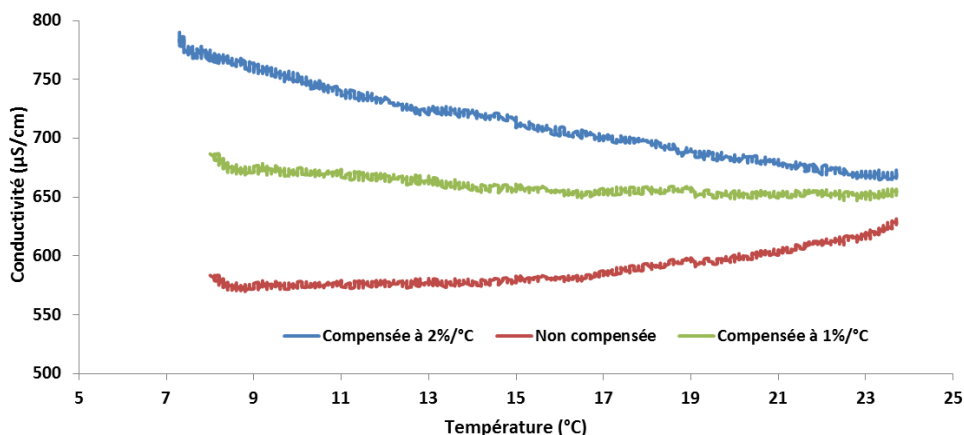


Figure III- 7 : Détermination du coefficient de compensation dans le cas d'un filtrat de hêtre

De la même manière, les coefficients de compensation ont été déterminés pour chaque essence et sont récapitulés dans le Tableau III- 6 ci-après. Il est intéressant de constater que l'expérience montre qu'il faut appliquer un coefficient de compensation nul dans le cas du chêne. Cela peut être dû au fait que selon la température, les ions présents dans les filtrats du chêne forment des sels, réduisant ainsi la valeur de conductivité. Mis en parallèle avec l'augmentation des conductivités molaires ioniques en fonction de la température, il est donc possible que les effets se compensent et laissent alors apparaître un facteur de compensation de la conductivité égal à 0.

%/°C	Sapin	Chêne	Hêtre
Coefficient de compensation	2	0	1

Tableau III- 6 : Coefficient de compensation de température de chaque biomasse

Les valeurs maximales de conductivité, compensée selon le coefficient correspondant (Tableau III- 6), pour chaque essence, à chaque cycle de lavage et chaque température sont récapitulées dans le Tableau III- 7 ci-dessous. Quelle que soit la température, la tendance reste identique, plus les cycles de lavage augmentent, plus la conductivité diminue. En revanche, en comparant la conductivité à chaque cycle en fonction de la température, deux tendances se dessinent, d'un côté le résineux, de l'autre les feuillus. En effet, dans le cas du sapin, la température ne semble pas augmenter l'extraction minérale, mais au contraire la ralentir à partir du troisième cycle. Dans le cas des feuillus, l'augmentation de la température de lavage permet d'extraire jusqu'à deux fois plus dans le cas du chêne, en considérant les conductivités à 5 et 30 °C lors des deux premiers cycles de lavage. La conductivité converge ensuite vers des valeurs similaires sur les deux derniers cycles de lavage. Dans le cas du chêne uniquement, comme le montre la Figure III- 8, la conductivité pour un cycle de lavage donné est proportionnelle à la température.

$\mu\text{S/cm}$	Conductivité compensée			
	5°C	20°C	30°C	
Sapin	1 ^{er} cycle	127±4	136±4	138±4
	2 ^{ème} cycle	68±4	65±4	58±4
	3 ^{ème} cycle	50±4	42±4	35±4
	4 ^{ème} cycle	42±4	34±4	29±4
Chêne	1 ^{er} cycle	156±4	257±40	339±40
	2 ^{ème} cycle	62±4	104±4	133±4
	3 ^{ème} cycle	36±4	50±4	67±4
	4 ^{ème} cycle	27±4	32±4	40±4
Hêtre	1 ^{er} cycle	119±4	146±4	147±4
	2 ^{ème} cycle	70±4	79±4	103±4
	3 ^{ème} cycle	50±4	49±4	57±4
	4 ^{ème} cycle	41±4	39±4	45±4

Tableau III- 7 : Influence de la température de lavage sur la conductivité

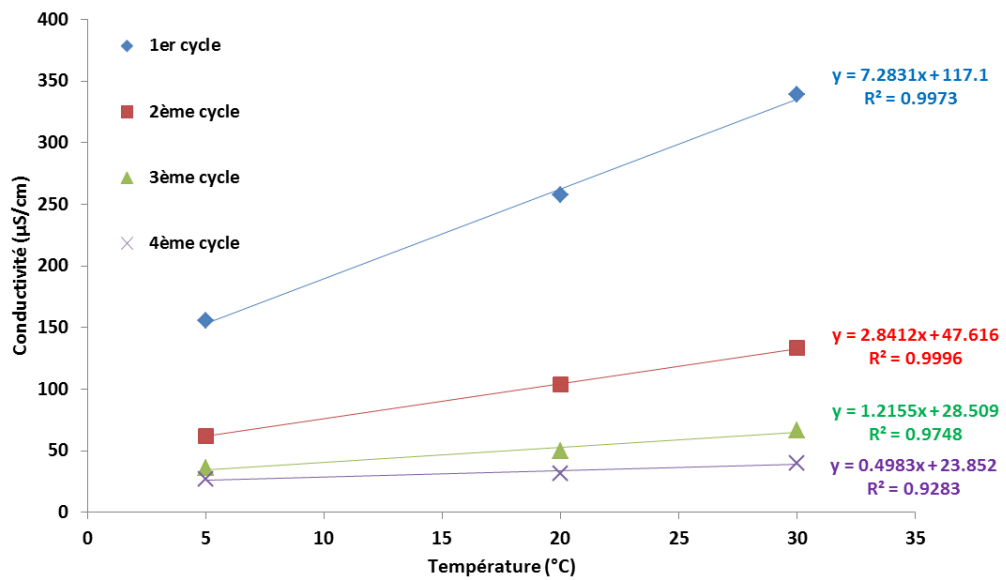


Figure III- 8 : Evolution de la conductivité compensée de chaque cycle de lavage du chêne en fonction de la température

3) Modélisation

Dans un premier temps, à partir des analyses inorganiques des eaux de lavage (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Zn, Cl⁻, SO₄²⁻ et PO₄³⁻) des bois bruts broyés à 4 mm, les conductivités théoriques des filtrats ont été calculées d'après la loi de Kohlrausch (cf. Chapitre 2) et sont reportées dans le Tableau III- 8 ci-dessous. De manière générale, les valeurs mesurées et calculées sont très proches, ce qui indique que les éléments inorganiques analysés sont effectivement ceux qui prédominent. Les valeurs mesurées sont systématiquement supérieures à celles calculées, car d'autres éléments inorganiques sont présents, tout comme certains composés organiques qui peuvent contribuer à la conductivité totale.

Conductivité (μS/cm)	Sapin		Chêne		Hêtre	
	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée
1 ^{er} cycle	61±4	56	247±40	210	158±4	130
2 ^{ème} cycle	28±4	21	87±4	69	56±4	58
3 ^{ème} cycle	17±4	11	40±4	31	47±4	37
4 ^{ème} cycle	10±4	7	24±4	20	35±4	26
TOTAL	116±16	95	397±52	329	296±16	251

Tableau III- 8 : Comparaison des conductivités mesurées et calculées des essais de lavage à 4 mm sur brut

Dans un second temps, un test de lavage a été mené sur le hêtre, non pas sur 96 heures, mais sur 256 heures, afin d'étudier le comportement de la biomasse au-delà des quatre cycles de lavage. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau III- 9 ci-dessous. Ces dix cycles de lavage n'ont pas des durées d'exactement 24 heures, notamment les 5 et 6^{ème} cycles, en raison des horaires d'ouverture du laboratoire le week-end. Néanmoins, comme vu précédemment, la conductivité atteint un équilibre avant 24 heures de lavage et il n'est donc pas dérangeant pour cette étude d'avoir des durées de lavage supérieures. Globalement, au vu de la conductivité mesurée, la majorité des minéraux est extraite sur les quatre premiers cycles de lavage. Au-delà, le phénomène est fortement ralenti.

Temps de lavage (h)	24	48	72	96	115	160	184	208	232	256
Conductivité (à ±4 μS/cm)	153	58	49	34	17	23	15	15	13	14

Tableau III- 9 : Evolution de la conductivité du hêtre sur 256 heures de lavage

Afin de déterminer une tendance globale de ces données, la conductivité sur une échelle logarithmique décimale est tracée en fonction du temps de lavage (Figure III- 9). La non-linéarité des points sur l'ensemble de l'expérience ($r^2=0,80$) montre qu'une cinétique de premier ordre ne peut pas être appliquée. Néanmoins, cette cinétique est applicable sur les cinq premiers cycles de lavage, et plus particulièrement sur les quatre premiers cycles. La Figure III- 10 représente la conductivité en fonction du temps de lavage avec les deux axes en échelle logarithmique. La linéarité des points ($r^2=0,94$) indique qu'un modèle sous la forme $\sigma = at^{-b}$ avec a et b des constantes peut être appliqué sur l'ensemble des dix cycles. En appliquant ce modèle uniquement aux quatre premiers

cycles de lavage, il est possible de prédire la valeur de conductivité des prochains cycles. En effet, les deux courbes modélisées (rouge et bleue) se superposent parfaitement (Figure III- 10).

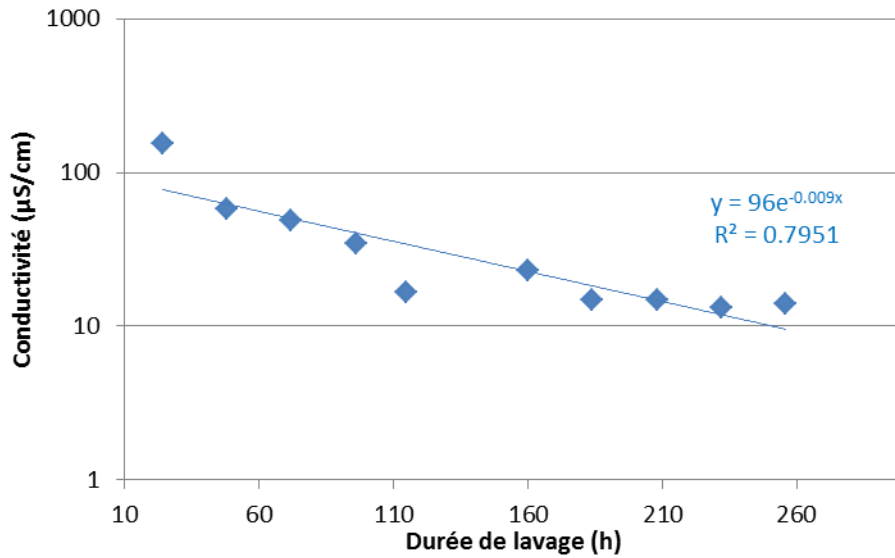


Figure III- 9 : Logarithme de la conductivité du hêtre en fonction du temps de lavage

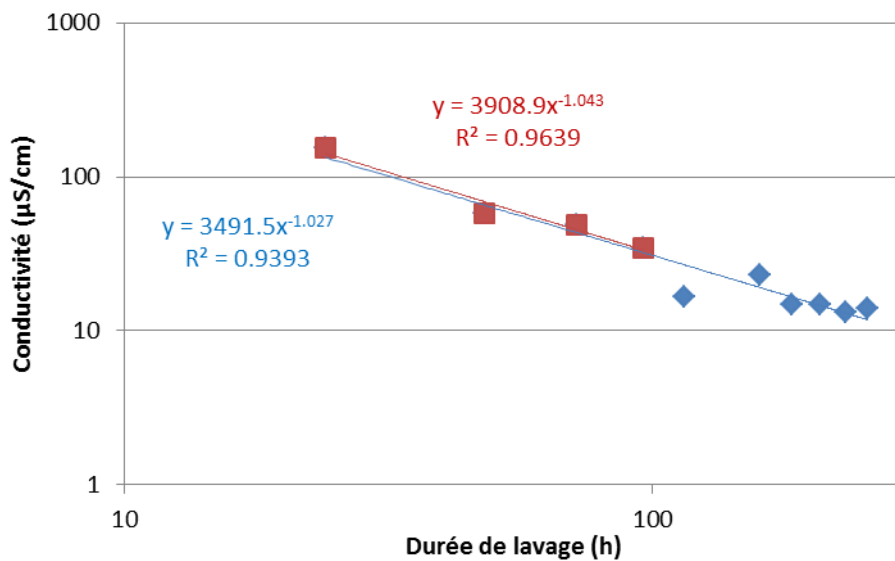


Figure III- 10 : Logarithme de la conductivité du hêtre en fonction du logarithme du temps de lavage

En conclusion, un modèle sous forme de puissance peut être appliqué sur l'ensemble des points, ou uniquement sur les quatre premiers cycles de lavage, permettant ainsi de prédire les valeurs de conductivité à venir. De plus, sur les quatre premiers cycles de lavage, le modèle de pseudo-premier ordre peut être appliqué et permettra ainsi la détermination des constantes (k_1) et temps caractéristiques ($t_{1/2}$) à chaque essence (cf. Chapitre 2). Le Tableau III- 10 récapitule ces valeurs déterminées à partir des données expérimentales et calculées du Tableau III- 8. Concernant l'expression des temps de demi-réaction, la modélisation portant sur l'ensemble des quatre cycles de lavage, il serait plus rigoureux d'exprimer cette valeur en équivalent cycle et non en heure. Les deux unités sont alors indiquées dans le Tableau III- 10 ci-après.

	Sapin		Chêne		Hêtre	
	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée
k_1 (h ⁻¹)	0,025	0,029	0,033	0,033	0,020	0,022
$t_{1/2}$ (h)	28,1	24,2	21,2	21,0	35,4	31,5
$t_{1/2}$ (eq. cycle)	1,2	1,0	0,9	0,9	1,5	1,3

Tableau III- 10 : Constantes cinétiques de chaque essence

De manière générale, les ordres de grandeur de la constante k_1 et des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ sont similaires, indépendamment de l'essence. Il est néanmoins possible de constater qu'au vu des temps de demi-réaction, l'extraction des minéraux est plus rapide dans le cas du chêne en comparaison avec le sapin et le hêtre, le hêtre étant l'essence la plus lente. Les mêmes expériences menées à l'échelle de la plaquette et non pas à une granulométrie moyenne de 4 mm conduisent aux données du Tableau III- 11. Du fait d'une granulométrie supérieure, les temps caractéristiques sont un peu plus élevés que précédemment dans le cas du lavage d'un bois broyé à 4 mm (Tableau III- 10).

	Sapin	Chêne	Hêtre
k_1 (h ⁻¹)	0,018	0,018	0,019
$t_{1/2}$ (h)	38,2	39,0	36,8
$t_{1/2}$ (eq. cycle)	1,6	1,6	1,5

Tableau III- 11 : Constantes cinétiques de chaque essence dans le cas du lavage de plaquettes

Outre l'influence de la granulométrie ou encore du séchage préalable de la biomasse, la température joue également un rôle sur les extractions minérales. A partir des conductivités maximales relevées lors de l'étude de la température, et comme précédemment, il est possible d'appliquer un modèle de pseudo-premier ordre, afin de déterminer les constantes de réaction et temps de demi-réaction de chaque essai de lavage qui sont récapitulées dans le Tableau III- 12 ci-dessous.

	Sapin			Chêne			Hêtre		
	k_1 (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$t_{1/2}$ (eq. cycle)	k_1 (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$t_{1/2}$ (eq. cycle)	k_1 (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$t_{1/2}$ (eq. cycle)
5 °C	0,015	45,9	1,9	0,024	28,7	1,2	0,015	47	2,0
20 °C	0,019	36,2	1,5	0,029	23,8	1,0	0,018	37,5	1,6
30 °C	0,022	32,1	1,3	0,03	23,4	1,0	0,017	40,4	1,7

Tableau III- 12 : Constantes cinétiques de chaque essence dans le cas de l'influence de la température

Même si les lots de biomasses sont différents de l'étude précédente, quelle que soit la température, la tendance reste la même : les ordres de grandeur de la constante k_1 et des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ sont similaires indépendamment de l'essence. Néanmoins, l'extraction des minéraux est plus rapide dans le cas du chêne que pour le sapin et le hêtre à la vue des temps de demi-réaction. De plus, les cinétiques d'extraction s'accroissent en fonction de la température notamment dans le cas du sapin, où le temps de demi-réaction diminue de 30% en augmentant la température de lavage de 25 °C.

En s'intéressant à la cinétique d'extraction de chacun des éléments inorganiques suivis, dans le cas du hêtre par exemple (Figure III- 11), tous, à l'exception du sodium, sont extraits de manière similaire et suivent donc une même tendance. De manière générale, à chaque nouveau cycle de lavage, 50% de chaque élément est extrait par rapport au cycle précédent. Cela se confirme également pour le chêne et le sapin (Annexe III- 1 et Annexe III- 2). Cette tendance est identique à celle suivie par la conductivité totale de chacun des cycles de lavage. A partir des concentrations en éléments inorganiques de chaque cycle de lavage, une cinétique de pseudo-premier ordre peut alors être appliquée à chacun des éléments pour chaque biomasse. Les valeurs des constantes cinétiques étant assez similaires pour chaque élément, ces dernières ont alors été moyennées par biomasse donnant ainsi pour le sapin, le chêne et le hêtre des temps de demi-réaction moyens de respectivement 29,3, 22,2 et 33,6 heures (soit 1,2, 0,9 et 1,4 équivalent cycles de lavage). Ces valeurs sont identiques à celles du Tableau III- 10 relatives à la conductivité montrant une nouvelle fois que les dix éléments inorganiques suivis sont largement prédominants dans leurs contributions à la valeur de conductivité totale mesurée.

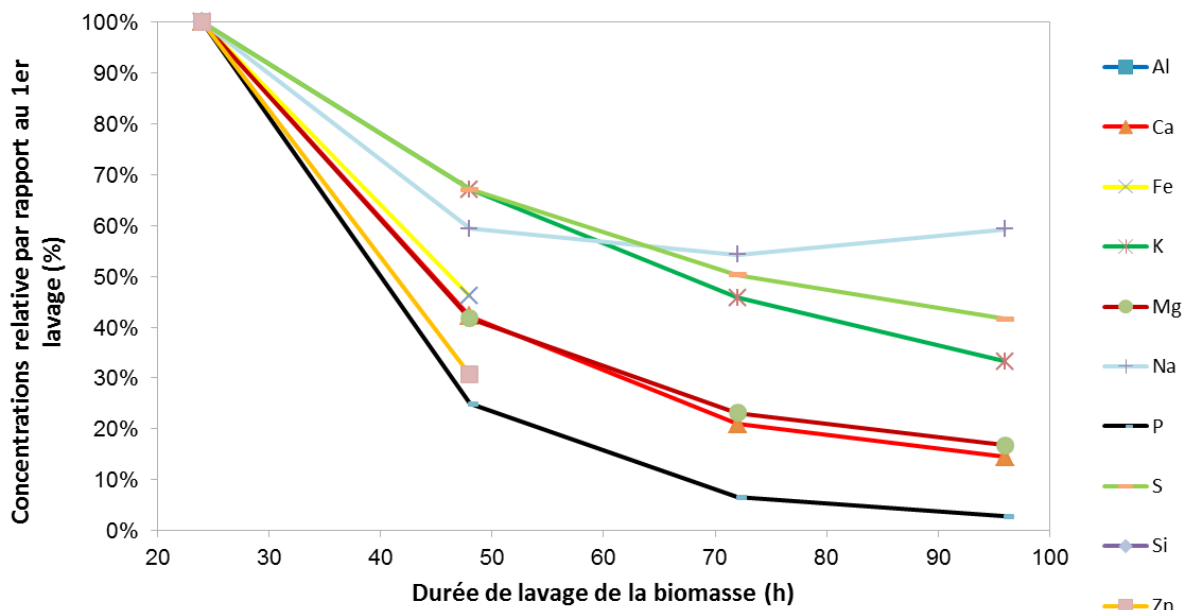


Figure III- 11 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du hêtre brut

Après s'être focalisée sur l'ensemble des cycles de lavage, la modélisation va désormais s'intéresser à l'allure de la conductivité d'un cycle de lavage. Dans un premier temps, pour chaque essence, un unique cycle de lavage d'une durée de 168 heures a été réalisé afin d'étudier l'évolution finale de la conductivité et pouvoir déterminer la valeur de la conductivité à l'équilibre σ_e par les modèles de pseudo-premier et deuxième ordre. Expérimentalement, du bruit était systématiquement présent sur les derniers jours des expériences, la plage de données a donc été limitée aux 130000 premières valeurs. L'allure des courbes est la même, quelle que soit l'essence. Seules les courbes dans le cas du lavage du hêtre sont ici présentées (Figure III- 12). Les courbes relatives au lavage du chêne et du sapin sont données en Annexe III- 3 et Annexe III- 4 respectivement. Il paraît évident qu'un modèle de pseudo-deuxième ordre est plus adapté car il représente mieux la courbe expérimentale même s'il y a une perte d'informations sur les premières minutes, en comparaison avec le modèle de pseudo-premier ordre qui accélère la réaction.

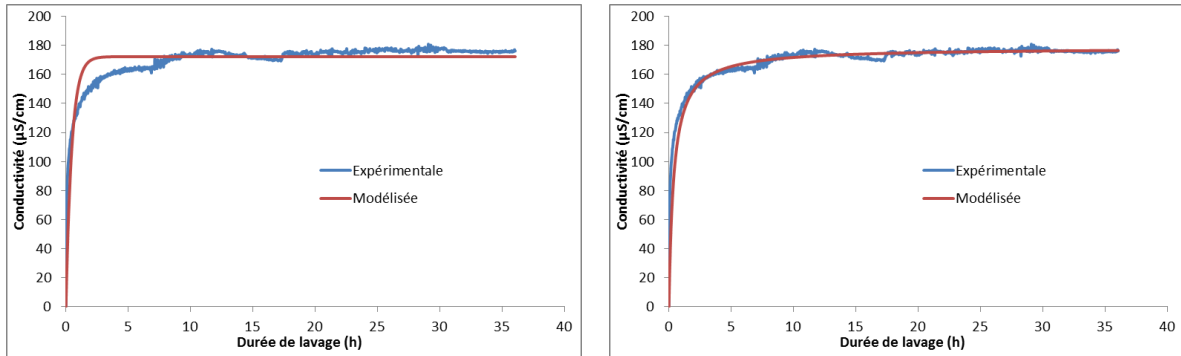


Figure III- 12: Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du hêtre

Les deux modèles ainsi appliqués aux trois essences permettent d'extraire les constantes cinétiques récapitulées dans le Tableau III- 13 ci-après.

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	σ_e ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k_1 (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	σ_e ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	k_2 ($\text{cm}/\mu\text{Sh}$)	$t_{1/2}$ (h)
Sapin	126	5,4	0,13	132	0,019	0,40
Chêne	278	1,2	0,60	293	0,005	0,68
Hêtre	172	2,1	0,33	179	0,014	0,39

Tableau III- 13 : Constantes cinétiques des modèles appliqués aux cycles de lavage sur une semaine

Même si le modèle de pseudo-premier ordre ne représente pas correctement les données expérimentales, les valeurs des temps de demi-réactions restent néanmoins similaires, quel que soit le modèle utilisé. Les cinétiques d'extraction des minéraux sont donc identiques pour le hêtre et le sapin, le chêne présentant une cinétique plus lente.

III) Caractérisation des fractions organiques totales extraites

1) Influence de la granulométrie et du séchage

Le lavage de la biomasse permet d'extraire des minéraux de la biomasse. Mais il favorise également l'extraction de certains composés organiques du bois, notamment les extractibles. L'appauvrissement du bois en ces composés, et donc la perte de molécules carbonées a pour conséquence la diminution du pouvoir calorifique de la biomasse. Afin d'estimer ces pertes, les eaux de lavage ont été analysées pour déterminer le taux de Carbone Organique Total (COT) extrait. Cette étude a été réalisée dans un premier temps dans le cas du lavage des biomasses brutes et séchées, sous forme de plaquettes et broyées à 4 mm uniquement sur le premier cycle de lavage (soit 24 heures d'immersion). Les résultats sont récapitulés dans le Tableau III- 14 ci-dessous. Dans un second temps, l'ensemble des quatre cycles de lavage a été analysé dans le cas des biomasses brutes broyées à 4 mm. Ces données sont récapitulées dans le Tableau III- 15 ci-après. Les unités utilisées (mg/kgbs ou % massique) expriment la teneur en carbone organique extrait par rapport à la masse de bois sèche initialement introduite pour l'essai de lavage.

Essence	COT (mg/kgbs)	COT (% massique)
SAPIN		
Plaquette sèche	625±30	0,06
Plaquette brute	586±30	0,06
4mm sec	1122±30	0,11
4mm brut	975±30	0,10
CHÊNE		
Plaquette sèche	1413±30	0,14
Plaquette brute	1974±30	0,20
4mm sec	4540±30	0,45
4mm brut	8532±30	0,85
HÊTRE		
Plaquette sèche	645±30	0,06
Plaquette brute	269±30	0,03
4mm sec	956±30	0,10
4mm brut	1018±30	0,10

Tableau III- 14 : COT extrait au bout de 24 heures de lavage

Comme montré dans le Tableau III- 14, la granulométrie et le séchage préalable ont une influence sur le taux de COT extrait au bout de 24 heures de lavage. De manière générale et de par une surface d'échange plus grande, le taux de COT extrait est plus important d'un facteur 2 à 4 pour un bois broyé à 4 mm en comparaison avec les plaquettes. Le chêne présente des valeurs de composés organiques extraits jusqu'à 8 fois supérieures aux autres essences. Ce constat peut s'expliquer par le taux important de tanins contenus dans cette essence facilement solubles dans l'eau [166]. Concernant le séchage préalable, il semble ralentir l'extraction des composés organiques dans le cas du chêne. Le sapin et le hêtre ne présentent aucun effet significatif de l'humidité, sauf dans le cas des plaquettes de hêtre, où le séchage augmente l'extraction du COT d'un facteur 2. Néanmoins, pour

réellement conclure quant à un effet du séchage préalable, il serait intéressant d'analyser l'ensemble des filtrats du protocole de lavage.

Les mesures de COT sur l'influence du lavage selon la granulométrie et le séchage des différentes biomasses n'ayant pas pu être réalisées sur l'ensemble des 4 cycles de lavage, mais uniquement sur le premier, des nouvelles expériences ont été effectuées. Comme indiqué, ces analyses concernent l'ensemble des 4 cycles de lavage mais uniquement dans le cas des biomasses brutes broyées à 4 mm. Ces données sont récapitulées dans le Tableau III- 15 ci-après. Les lots de biomasse étant différents de la première étude, les valeurs mesurées varient donc en conséquence.

	Sapin		Chêne		Hêtre	
	mg/kgbs	% massique	mg/kgbs	% massique	mg/kgbs	% massique
1 ^{er} cycle	4292±30	0,43	6606±30	0,66	3180±30	0,32
2 ^{ème} cycle	4044±30	0,40	4061±30	0,41	3771±30	0,38
3 ^{ème} cycle	2312±30	0,23	3119±30	0,31	2880±30	0,29
4 ^{ème} cycle	832±30	0,08	2793±30	0,28	1461±30	0,15
TOTAL	11480±120	1,15	16580±120	1,66	11291±120	1,13

Tableau III- 15 : COT extrait sur les différents cycles de lavage des biomasses brutes broyées à 4 mm (incertitudes de 30 mg/kgbs)

Sur le total des quatre cycles de lavage, les résultats montrent qu'il est possible d'extraire entre 1 et 2% massique de carbone organique. Le chêne est l'essence qui présente le taux de COT extrait le plus élevé, du fait qu'il contient plus d'extractibles, dont majoritairement les tanins [166,167]. Le chêne est également la seule essence qui, lors de l'extraction des composés organiques, suit une loi sous forme de puissance (Figure III- 13). Aucune tendance ne peut être tirée à partir des résultats des autres essences. De manière générale, sachant que l'extraction n'est réalisée qu'à température ambiante, soit 20 °C, ces valeurs sont en accord avec la littérature où la matière extractible du bois représente entre 2 et 8% [68,69].

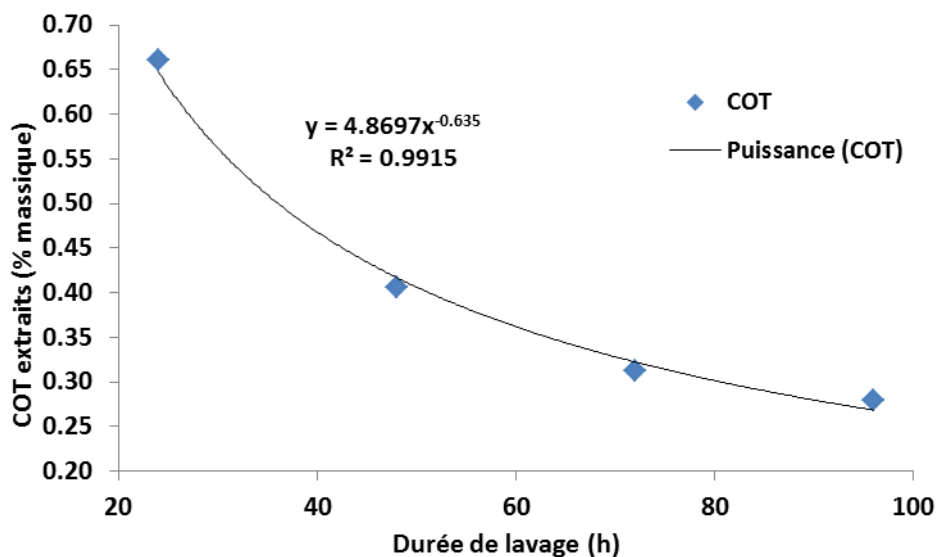


Figure III- 13 : Evolution du COT extrait en fonction du temps de lavage pour le chêne

Les caractérisations organiques du lavage du bois étant étudiées pour l'influence de la granulométrie et du séchage préalable, la partie suivante vise à mettre en évidence l'influence de la température sur les extractibles du bois.

2) Influence de la température

De manière similaire à l'étude conductimétrique, l'influence de la température de lavage a été testée pour différentes températures de 5, 20 et 30 °C, afin de balayer les conditions météorologiques des périodes hivernale et estivale. Le suivi de la part organique extraite a été effectué sur l'ensemble des biomasses brutes broyées à 4 mm, pour caractériser au mieux l'influence de la température de lavage. Les résultats des analyses de COT sont récapitulés dans le Tableau III-16 ci-dessous.

		COT (% massique)		
		5°C	20°C	30°C
Sapin	1 ^{er} cycle	0,31	0,43	0,52
	2 ^{ème} cycle	0,34	0,40	0,23
	3 ^{ème} cycle	0,23	0,23	0,12
	4 ^{ème} cycle	0,45	0,08	0,08
	TOTAL	1,33±0,01	1,15±0,01	0,90±0,01
Chêne	1 ^{er} cycle	0,35	0,66	0,80
	2 ^{ème} cycle	0,26	0,41	0,46
	3 ^{ème} cycle	0,13	0,31	0,19
	4 ^{ème} cycle	0,16	0,28	0,23
	TOTAL	0,90±0,01	1,66±0,01	1,68±0,01
Hêtre	1 ^{er} cycle	0,28	0,32	0,45
	2 ^{ème} cycle	0,23	0,38	0,31
	3 ^{ème} cycle	0,26	0,29	0,43
	4 ^{ème} cycle	0,16	0,15	0,22
	TOTAL	0,93±0,01	1,13±0,01	1,41±0,01

Tableau III- 16 : Influence de la température de lavage sur le COT

Les conclusions sont similaires à celle de l'étude sur l'influence de la température sur la conductivité. En effet, quelle que soit la température, plus le nombre de cycles de lavage augmente, plus le COT extrait diminue. De plus, le résineux et les feuillus montrent des comportements opposés. En effet, dans le cas du sapin, la température ne semble pas augmenter l'extraction du carbone organique, mais au contraire la ralentir à partir du deuxième cycle. Dans le cas des feuillus, l'augmentation de la température de lavage permet d'extraire plus de carbone organique et jusqu'à 2 fois plus dans le cas du chêne, en considérant les valeurs de COT à 5 et 30°C lors des deux premiers cycles de lavage. Le COT converge ensuite vers des valeurs similaires sur les deux derniers cycles de lavage.

IV) Etude de la réactivité thermique des biomasses brutes et lavées

1) Résultats expérimentaux

La Figure III- 14 présente la superposition à la fois des courbes de perte en masse (TG) et de leur dérivée (DTG) du bois de hêtre brut et lavé pour une durée de lavage de 96h correspondant à quatre cycles de lavage. Le choix s'est porté sur l'échantillon lavé 96h, car c'est l'échantillon final du procédé de lavage et également le combustible qui sera introduit dans le poêle à granulés dans le chapitre suivant. Les analyses thermogravimétriques sont, pour rappel, réalisées sous atmosphère oxydante avec une rampe de montée en température de 5 °C/min. Les courbes des vitesses instantanées de perte en masse font apparaître deux pics et un épaulement : entre 200 et 300 °C, l'épaulement sur la gauche du pic principal correspond à la dévolatilisation de l'hémicellulose, entre 300 et 350 °C le pic principal correspond à la dévolatilisation de la cellulose et entre 400 et 500 °C, le deuxième pic correspond à l'oxydation du résidu carboné (également appelé char), la dévolatilisation de la lignine se produisant entre 250 et 450 °C et conduisant à la partie horizontale des courbes dans la zone 350-450 °C [152].

Les courbes des essences lavées et non lavées du hêtre (Figure III- 14) sont très similaires, mais se distinguent par une variation des vitesses maximales instantanées observées pour la dévolatilisation de la cellulose et l'oxydation du résidu carboné. Avec la déminéralisation du bois et notamment l'appauvrissement en potassium de la biomasse, aucune variation significative des températures correspondantes aux vitesses maximales de dégradation des polymères du bois n'est constatée. En revanche, la biomasse lavée présente une vitesse de dévolatilisation de la cellulose 40% plus élevée. Concernant l'oxydation du résidu carboné, le lavage diminue sa vitesse maximale instantanée et déplace d'une vingtaine de degrés Celsius le pic correspondant vers des températures plus élevées.

Pour rappel (Chapitre 1), Eom et al. [145] ont montré que, plus le taux de potassium augmente, plus la température maximale de décomposition de la cellulose diminue (d'environ 30 °C), tout comme sa vitesse maximale de dégradation. De plus, avec l'augmentation des teneurs en potassium, le taux de résidus carbonés double. A l'exception de la variation du taux de résidus carbonés, toutes les observations précédentes sont également vérifiées dans le cas du calcium. A l'inverse, dans le cas du magnésium, plus le taux de ce dernier augmente dans la biomasse, plus la vitesse maximale de dégradation de la cellulose augmente.

L'augmentation de la vitesse maximale de dévolatilisation de la cellulose avec la diminution du taux de potassium est le point le plus cohérent avec l'étude de Eom et al. [145]. Les différences observées dans notre cas, comme la modification du taux de résidus carbonés ou encore le déplacement des pics selon la température, peuvent être attribuées au fait que nous avons travaillé sur un procédé de lavage qui fait varier simultanément les proportions de plusieurs minéraux, contrairement à Eom et al. qui ont fait varier les teneurs en minéraux une à une. De plus, le comportement suite à la déminéralisation doit être propre à chaque essence de biomasse.

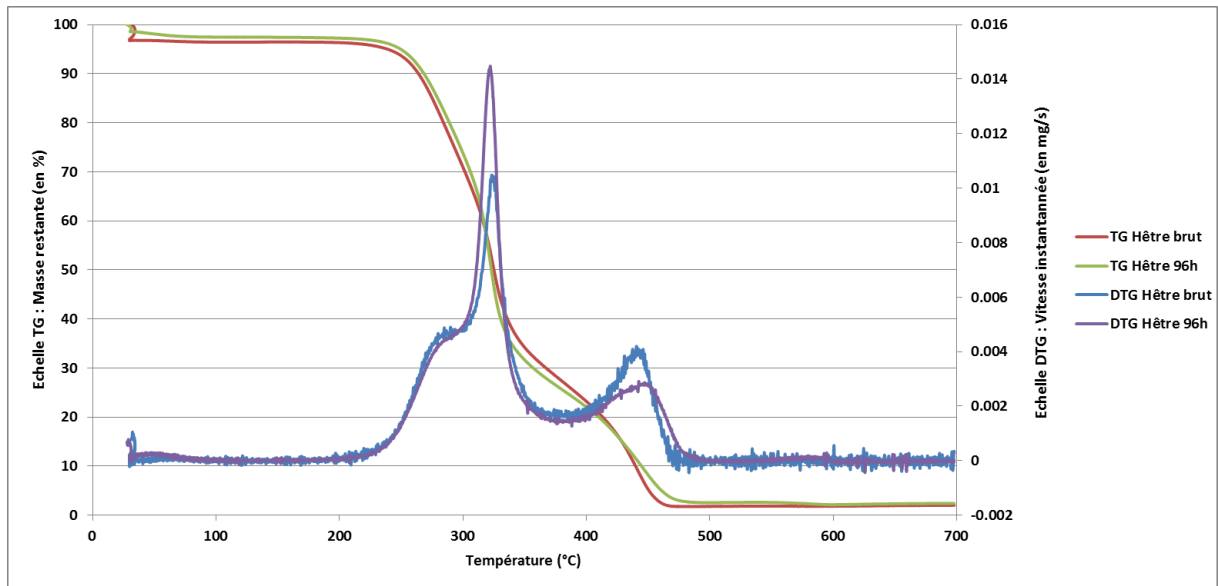


Figure III- 14 : Superposition des thermogrammes du hêtre brut et lavé

Toutes les 24 heures de lavage, un échantillon de bois est prélevé, séché puis analysé par thermogravimétrie sous air, afin de constater si la durée de lavage a une influence sur la réactivité thermique des biomasses. Les vitesses instantanées des pics correspondants ont été relevées pour chaque échantillon prélevé toutes les 24 heures à chaque renouvellement d'eau pour la granulométrie étudiée. Les vitesses maximales instantanées de dévatisation de la cellulose et d'oxydation du résidu carboné ont ensuite été reportées graphiquement en fonction du temps de lavage au travers respectivement des Figure III- 15 et Figure III- 16.

Concernant la dévatisation de la cellulose, une augmentation linéaire de sa vitesse de décomposition en fonction du temps de lavage peut être constatée (Figure III- 15). Le renouvellement à 72h permet une augmentation de la réactivité de 30% environ. Ces données doivent être prises dans leur contexte et devront être confirmées ou non à l'échelle granulé et bûches, car le facteur d'échelle reste important.

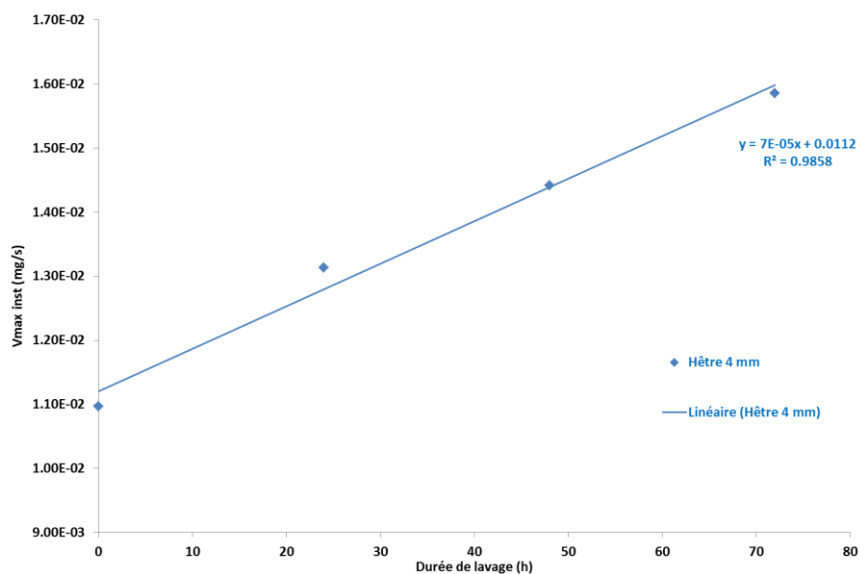


Figure III- 15 : Vitesses de dévatisation de la cellulose du hêtre

La Figure III- 16 donne la variation de la vitesse maximale instantanée d’oxydation du résidu carboné lors des différents renouvellements du lavage au cours du temps. Une baisse linéaire de la vitesse d’oxydation du résidu carboné est observée en fonction du temps de lavage. L’extraction de certains métaux, comme le potassium, qui sont connus pour être des catalyseurs d’oxydation du carbone pourrait permettre d’expliquer la baisse de la vitesse d’oxydation du carbone résiduel dans ce domaine de température.

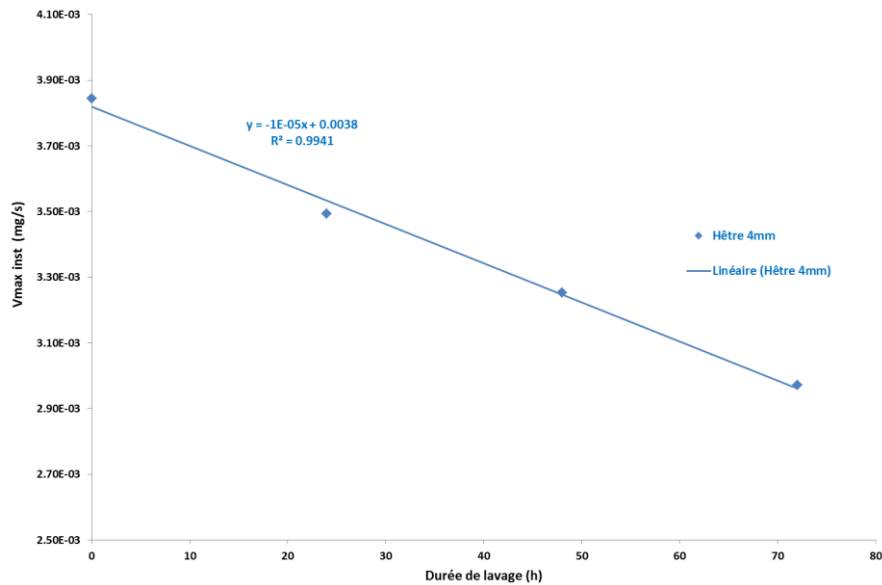


Figure III- 16 : Vitesses d'oxydation du résidu carboné du hêtre

La superposition des thermogrammes du chêne brut et du chêne lavé 96 heures (Figure III- 17) montre une faible différence des résultats, qui en fonction de la variabilité des mesures ne permettent pas de conclure de façon nette. Contrairement au hêtre, l’oxydation du résidu carboné est très légèrement décalée vers les plus basses températures, d’une quinzaine de degrés Celsius.

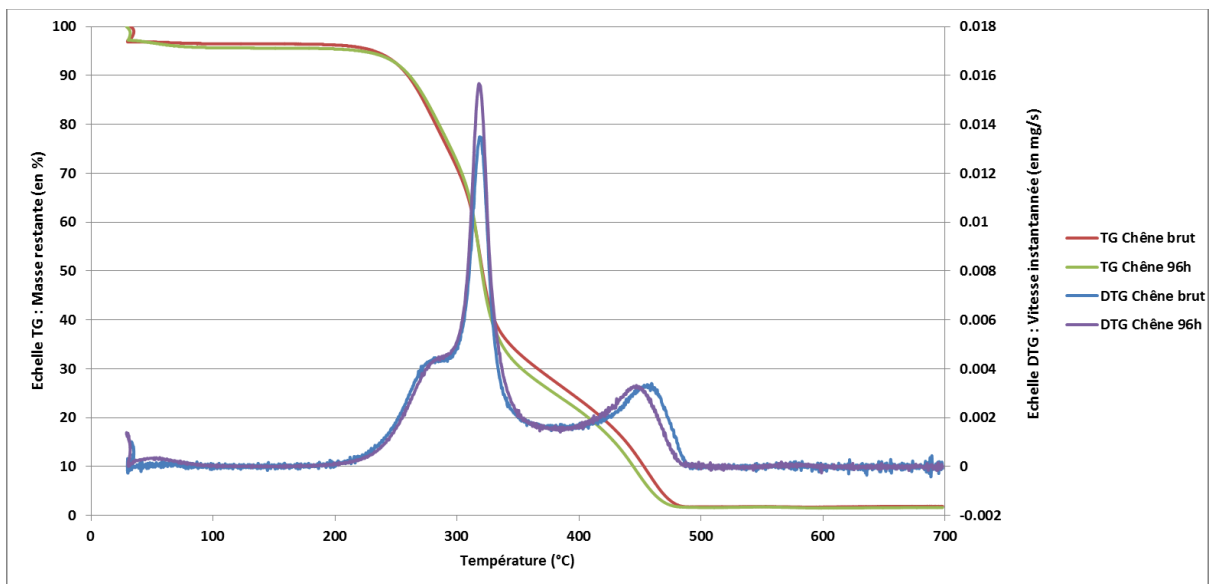


Figure III- 17 : Superposition des thermogrammes du chêne brut et lavé

Les vitesses instantanées des thermogrammes du chêne ont été relevées en fonction du temps de lavage pour la dévolatilisation de la cellulose (Figure III- 18) et l’oxydation du résidu carboné

(Annexe III- 5). De même que pour le hêtre, une linéarité apparaît pour la dévolatilisation de la cellulose. Néanmoins, les vitesses de dévolatilisation de la cellulose décroissent légèrement de 14% avec le temps de lavage, alors que pour le hêtre elles augmentent de 30% environ sur la même durée de renouvellement.

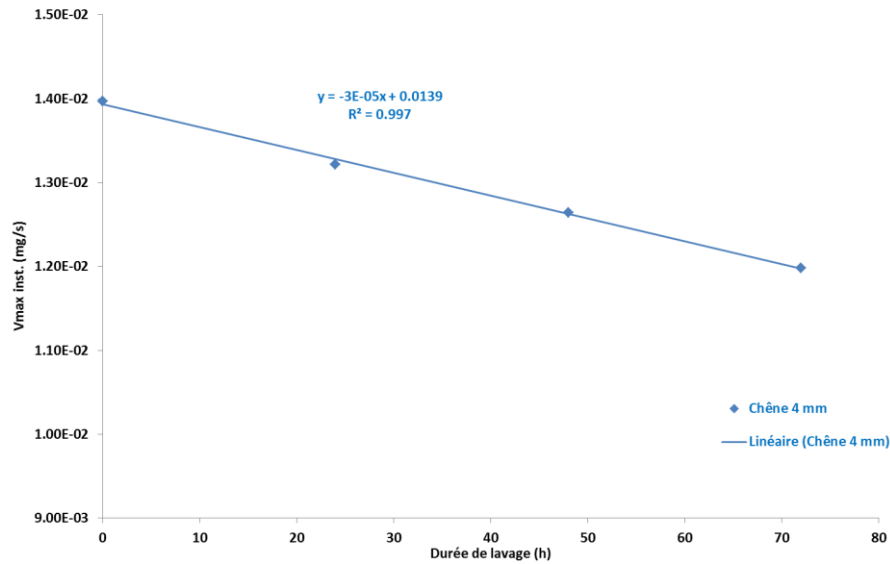


Figure III- 18 : Vitesses de dévolatilisation de la cellulose du chêne

Dans le domaine 400-500 °C, la variabilité des résultats ne permet pas de tirer une tendance, quant à l'influence de la durée de lavage sur la phase d'oxydation du résidu carboné (Annexe III- 5).

Dans le cas du sapin, il n'y a également pas de différence significative sur les courbes TG et DTG pour le bois brut et le bois lavé, comme le montre l'Annexe III- 6.

2) Modélisation

En accord avec le modèle EIPR développé dans le Chapitre 2, les résultats expérimentaux ont pu être simulés par un modèle cinétique. Le modèle utilisé repose sur l'hypothèse que les constituants des matériaux lignocellulosiques se dégradent de manière indépendante. Il décrit les processus de combustion hétérogène des biomasses et permet de déterminer les valeurs optimales des paramètres cinétiques, grâce à une résolution numérique des équations du modèle cinétique effectuée avec le logiciel SCILAB.

Les courbes expérimentales et simulées du hêtre sont données à titre d'exemple en Figure III- 19 et Figure III- 20 pour respectivement le hêtre brut et lavé pendant 96 heures. Les courbes correspondant au sapin et au chêne sont disponibles en Annexe III- 7 à Annexe III- 10.

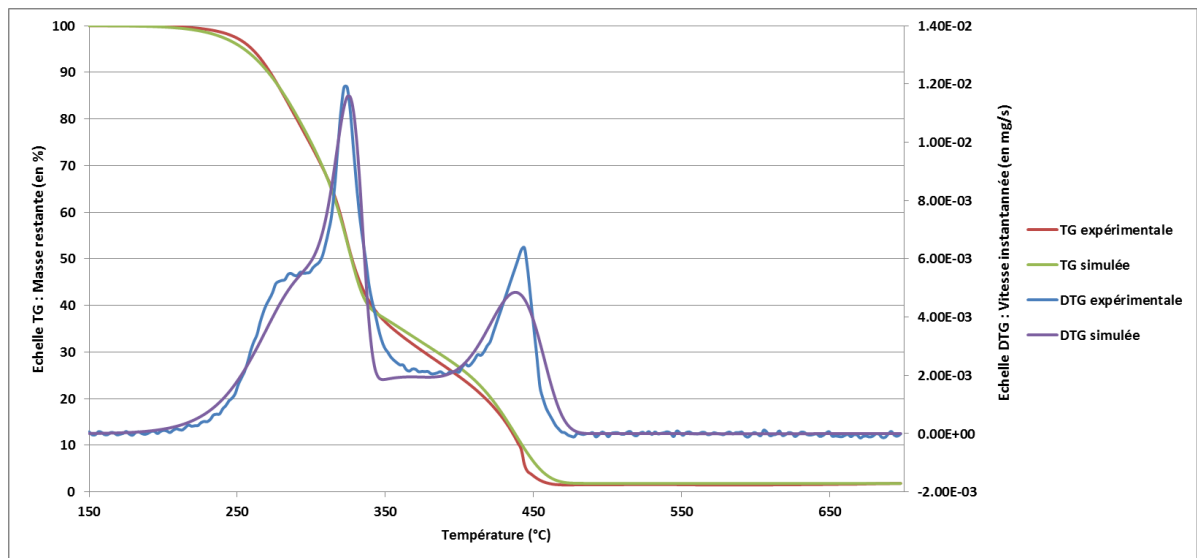


Figure III- 19 : Modélisation thermogravimétrique du hêtre brut

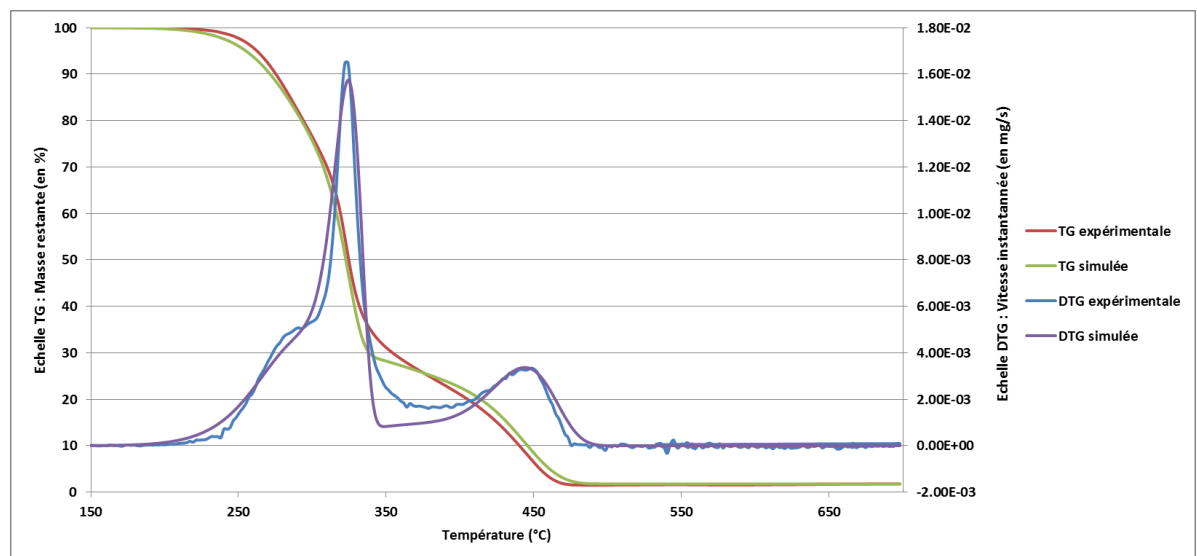


Figure III- 20 : Modélisation thermogravimétrique du hêtre lavé 96h

L'allure des courbes obtenues (Figure III- 19, Figure III- 20 et Annexe III- 7 à Annexe III- 10) est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. L'intensité des pics ou encore l'épaulement

entre les pics de l'hémicellulose et de la cellulose reproduisent de façon satisfaisante le comportement réel observé. Cela se confirme également par l'erreur définie par l'écart maximal entre les courbes DTG expérimentales et simulées qui ne dépasse pas 0,003 mg/s (Tableau III- 17).

Le Tableau III- 17 donne les valeurs optimales des paramètres cinétiques obtenues par le modèle EIPR pour chacun des constituants des trois essences brutes et lavées. Pour chacune des trois espèces que sont le sapin, le chêne et le hêtre, les valeurs optimales des paramètres cinétiques restent inchangées, quelle que soit la période de renouvellement du lavage. Seules les valeurs des bois bruts et des bois lavés pendant quatre cycles (soit 96 heures) sont donc présentées. Le modèle EIPR donne les mêmes valeurs optimales de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (A) et ceci pour les étapes de dévolatilisation des trois polymères du bois et pour l'étape d'oxydation du résidu carboné. La seule exception est le hêtre, où le lavage montre une diminution de 10% de l'énergie d'activation et un facteur pré-exponentiel inférieur d'un facteur 100 dans le cas du résidu carboné. Le hêtre et le sapin présentent des valeurs semblables et se différencient du chêne par les énergies d'activation de la cellulose et de la lignine. En effet, le chêne possède une énergie d'activation inférieure de 10% pour la cellulose et supérieure de 10% dans le cas de la lignine. Néanmoins, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont liés et une compensation peut s'effectuer entre les deux grandeurs, les variations observées dans notre cas ne sont donc pas réellement significatives. De manière générale, les énergies d'activation sont de l'ordre de 150, 110, 80 et 180 kJ/mol pour respectivement la dévolatilisation de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et l'oxydation du résidu carboné.

	Sapin brut	Sapin lavé	Chêne brut	Chêne lavé	Hêtre brut	Hêtre lavé
Ea Cellulose (kJ/mol)	151	150	134	134	148	146
A Cellulose (1/s)	1,3E+11	1,5E+11	9,4E+9	8,8E+9	8,5E+10	8,3E+10
Ea Hémicellulose (kJ/mol)	112	112	109	110	111	111
A Hémicellulose (1/s)	6,9E+07	7,0E+07	7,0E+07	7,4E+07	6,1E+07	7,1E+07
Ea Lignine (kJ/mol)	78	78	92	90	78	78
A Lignine (1/s)	3,6E+03	3,6E+03	3,6E+04	3,7E+04	3,6E+03	3,6E+03
Ea Résidu carboné (kJ/mol)	180	179	183	181	207	180
A Résidu carboné (1/s)	4,5E+10	4,5E+10	4,5E+10	4,2E+10	6,6E+12	4,5E+10
Erreur (mg/s)	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003

Tableau III- 17 : Constantes cinétiques des essences brutes et lavées 96 heures obtenues par le modèle EIPR

Popova et al. [153] ont également appliqué un modèle EIPR pour simuler la dégradation thermique sous air du pin et de l'épicéa. Les énergies d'activation obtenues pour la dévolatilisation de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et l'oxydation du résidu carboné sont respectivement de l'ordre de 140-190, 70-100, 70-85 et 100-115 kJ/mol. Excepté l'énergie d'activation de l'oxydation du résidu carboné, nos résultats sont en bonne cohérence avec ces résultats. La possible compensation avec le facteur pré-exponentiel, la nature et la composition propre de chaque biomasse expliquent la

différence observée sur l'oxydation du résidu carboné [152,153,168–170]. Le lavage de la biomasse n'améliore donc pas, mais n'altère également en rien les propriétés cinétiques des combustibles.

V) Conclusions

Les tests à l'échelle de la sciure ont permis de mettre en évidence les échanges minéraux et organiques qui ont lieu lors du lavage des biomasses. L'impact de différents paramètres (granulométrie, séchage préalable de la biomasse ou température) a ainsi pu être testé. Les résultats ont également montré que la nature même de la biomasse joue un rôle primordial. Il apparaît clairement que le lavage de la biomasse permet, dans un premier temps, d'extraire des minéraux. La déminéralisation peut ainsi atteindre un rendement de 100% selon les éléments, dont notamment le potassium, qui est l'un des minéraux majoritaires du bois. Dans un second temps, le protocole de lavage permet également d'abaisser la teneur en composés extractibles du bois à hauteur de 2% massique. Que ce soit sur la part organique ou la part minérale, l'influence de la granulométrie montre que, plus le combustible est finement divisé, plus les rendements d'extraction augmentent. De même, l'augmentation de la température de lavage permet dans la plupart des cas d'améliorer les rendements d'extraction. En revanche, le séchage du combustible en amont des essais de lavage ne semble pas réellement affecter les extractions organiques contrairement aux extractions minérales. En effet, en séchant le combustible avant lavage, une augmentation des rendements d'extraction des minéraux est constatée, notamment sur le premier cycle de lavage. Cela peut probablement s'expliquer par l'affinité des minéraux avec l'eau, qui lorsqu'ils sont à nouveau au contact d'eau, dans le cas du bois séché, migrent plus facilement en solution, contrairement au bois brut où les minéraux sont déjà en milieu aqueux du fait de l'humidité résiduelle.

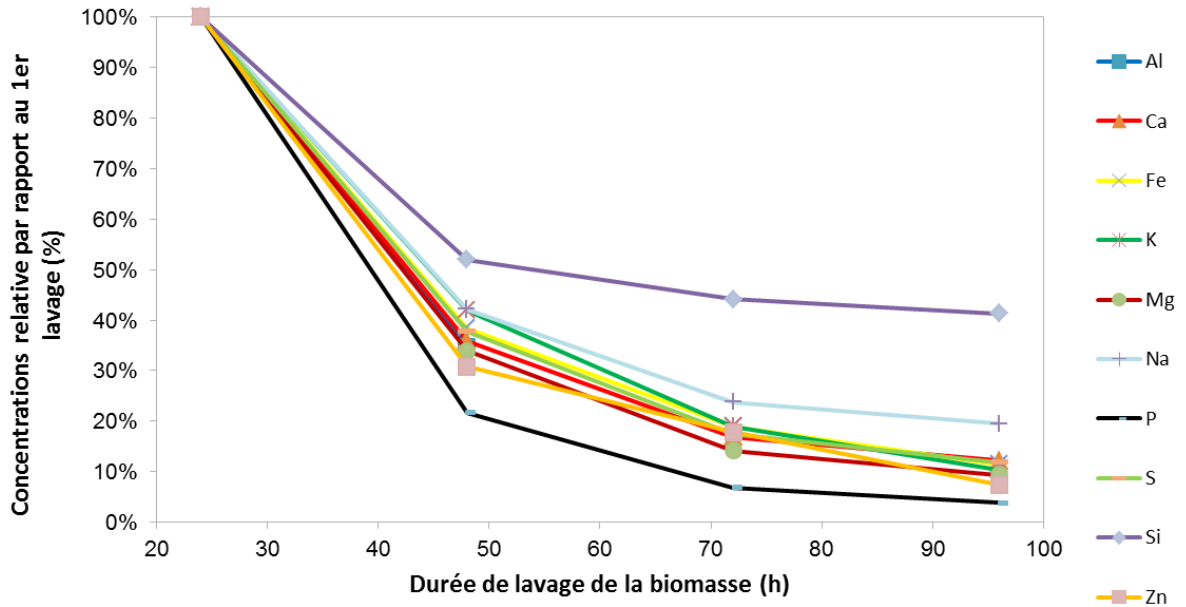
La modélisation du lavage a permis de mettre en évidence que les échanges ioniques entre la biomasse et le milieu aqueux sont régis par des lois cinétiques. Des limitations diffusionnelles apparaissent lors des échanges et montrent ainsi l'importance du renouvellement de l'eau de lavage afin d'augmenter les rendements d'extraction.

Concernant le combustible lavé, outre sa composition minérale, ses propriétés physico-chimiques ne sont pas altérées à l'exception des teneurs en carbone et en hydrogène comme le montrera le chapitre suivant suite à l'extraction des extractibles du bois. Dans le cas de la réactivité thermique, cette dernière est peu modifiée suite au lavage. Des faibles différences répétables apparaissent sur les thermogrammes, mais le modèle EIPR ne permet pas de mettre en évidence ces variations puisqu'il affiche des paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) similaires pour chacun des polymères des biomasses, que le combustible soit brut ou lavé.

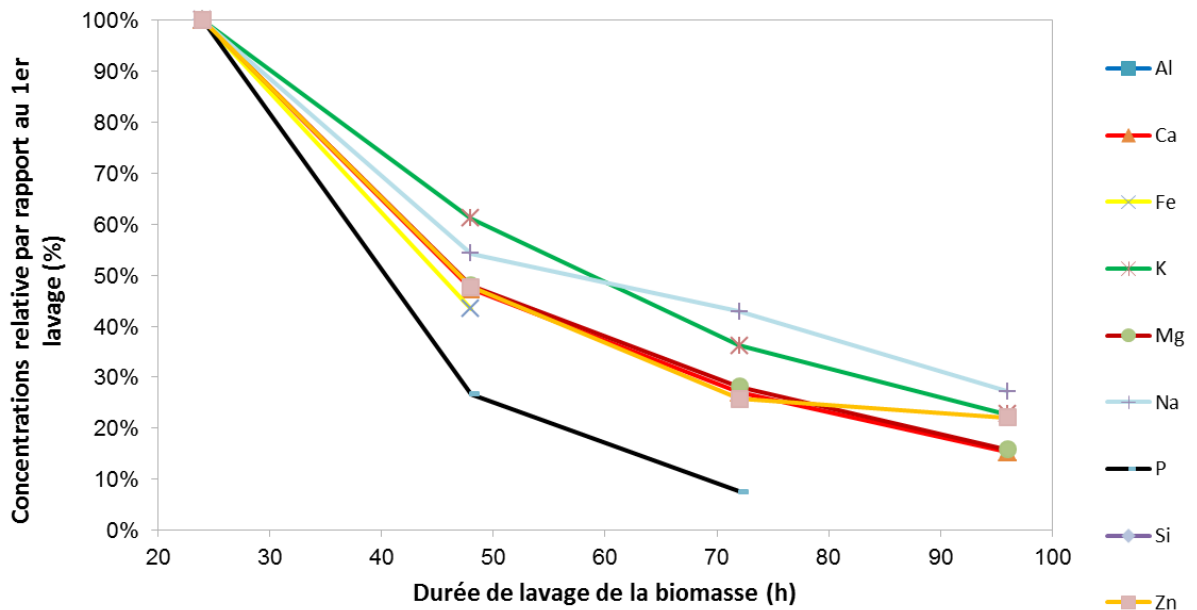
Les effets du lavage de biomasse sur le combustible sciure étant connus, le chapitre suivant vise à observer les différences de comportement thermique en conditions réelles d'utilisation de ce combustible par l'intermédiaire d'un poêle à granulés.

VI) Annexes

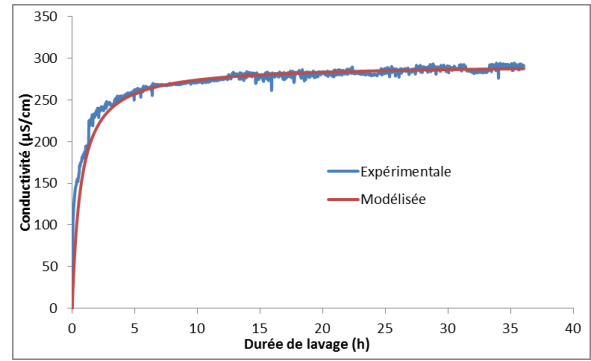
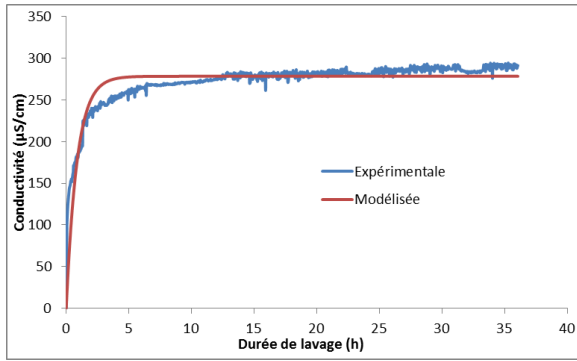
Annexe III- 1 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du chêne brut



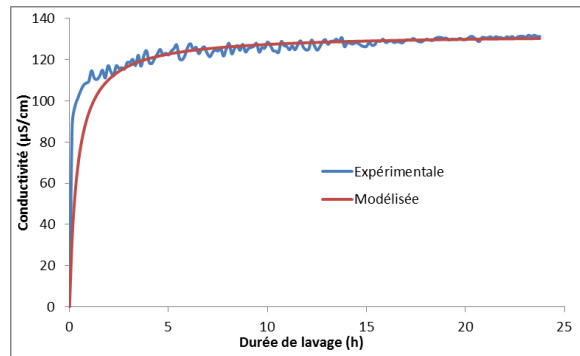
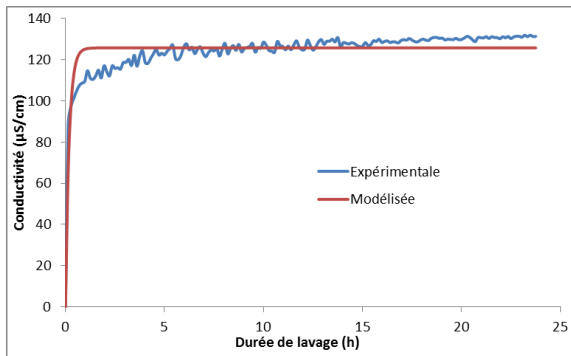
Annexe III- 2 : Cinétique d'extraction des minéraux en fonction du temps de lavage du sapin brut



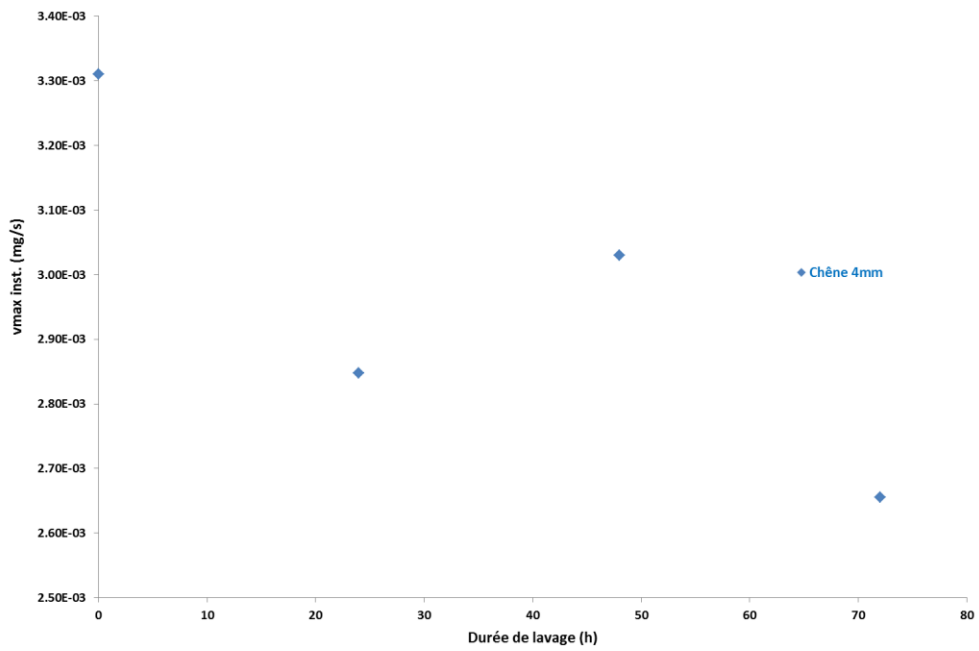
Annexe III- 3: Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du chêne



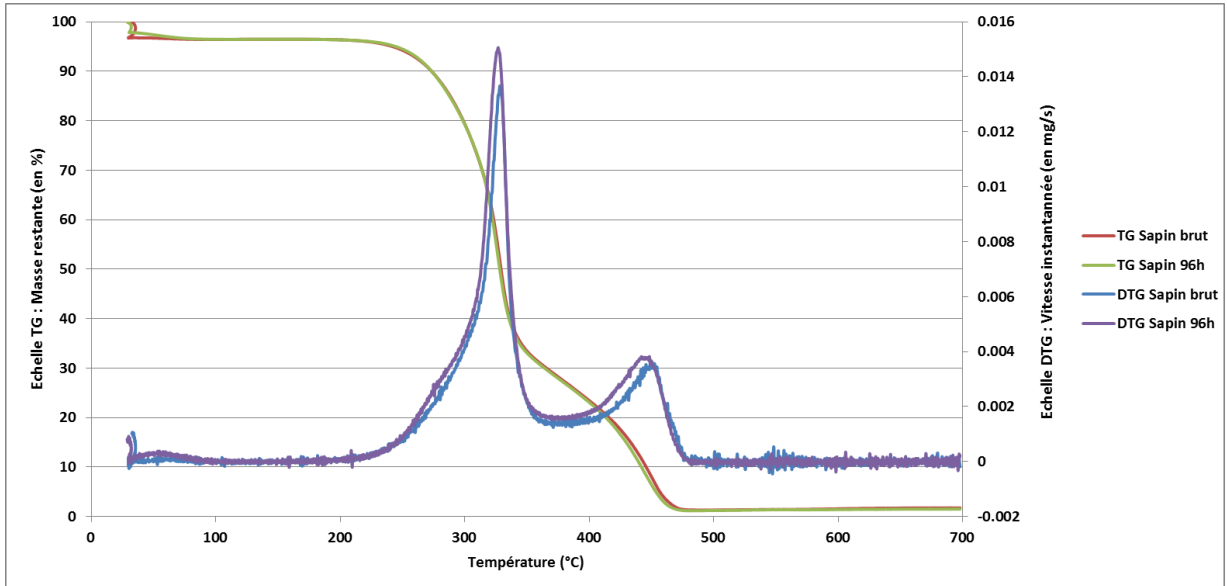
Annexe III- 4: Modélisation d'une cinétique de pseudo-premier (gauche) et second (droite) ordre dans le cas du sapin



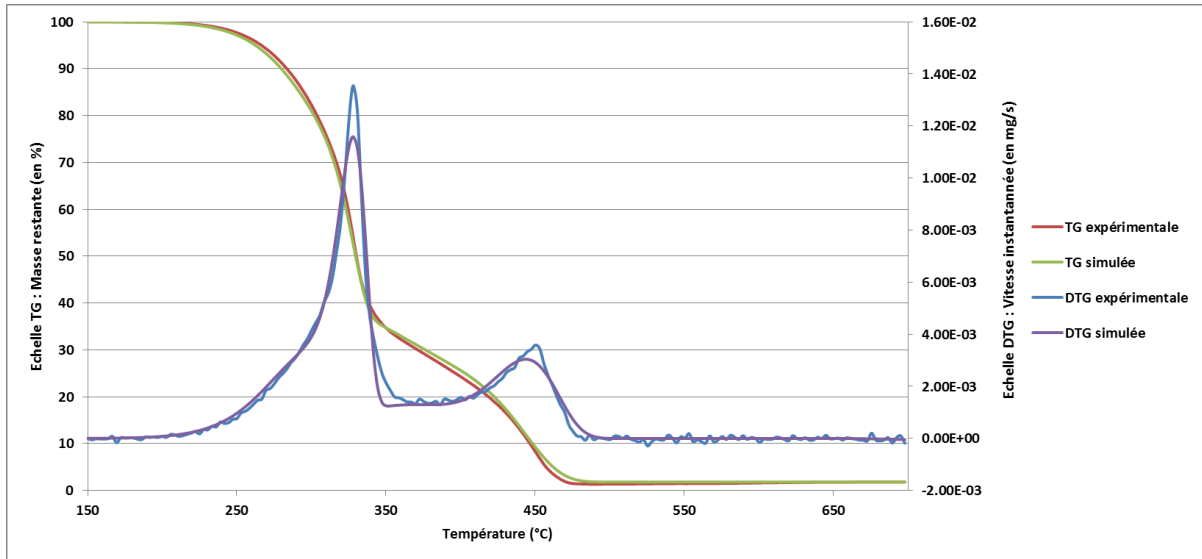
Annexe III- 5 : Vitesses d'oxydation du résidu carboné du chêne



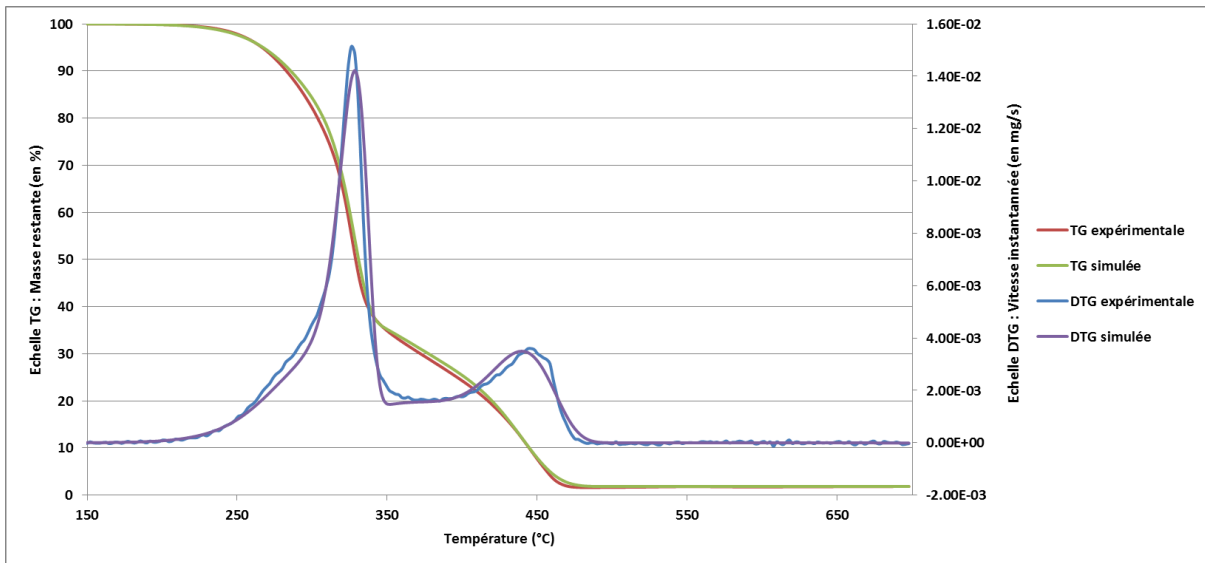
Annexe III- 6 : Superposition des thermogrammes du sapin brut et lavé



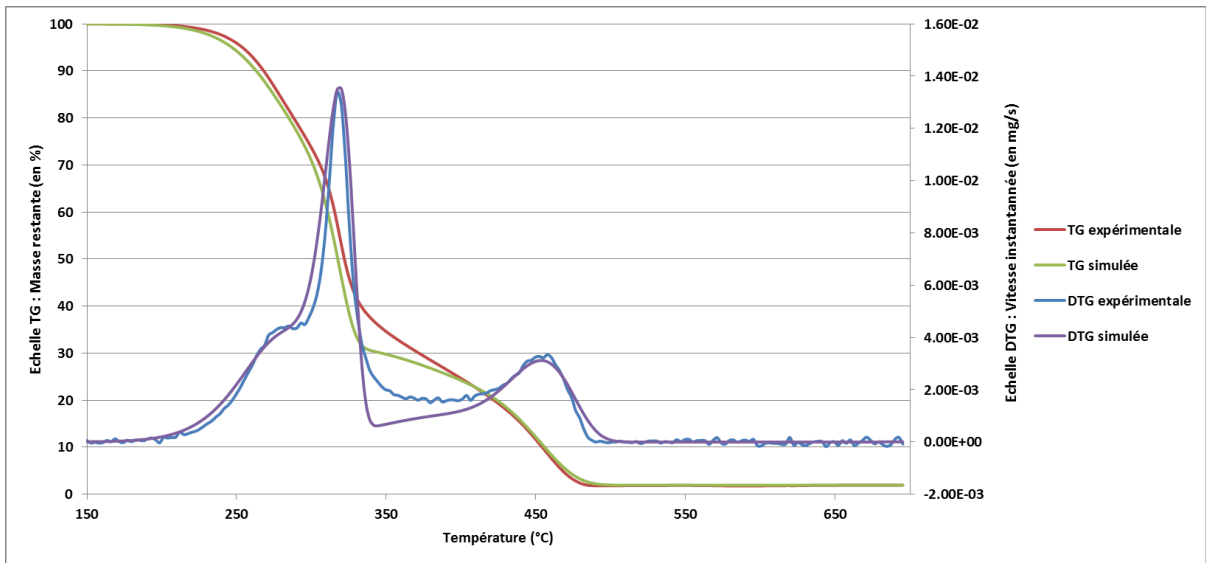
Annexe III- 7 : Modélisation thermogravimétrique du sapin brut



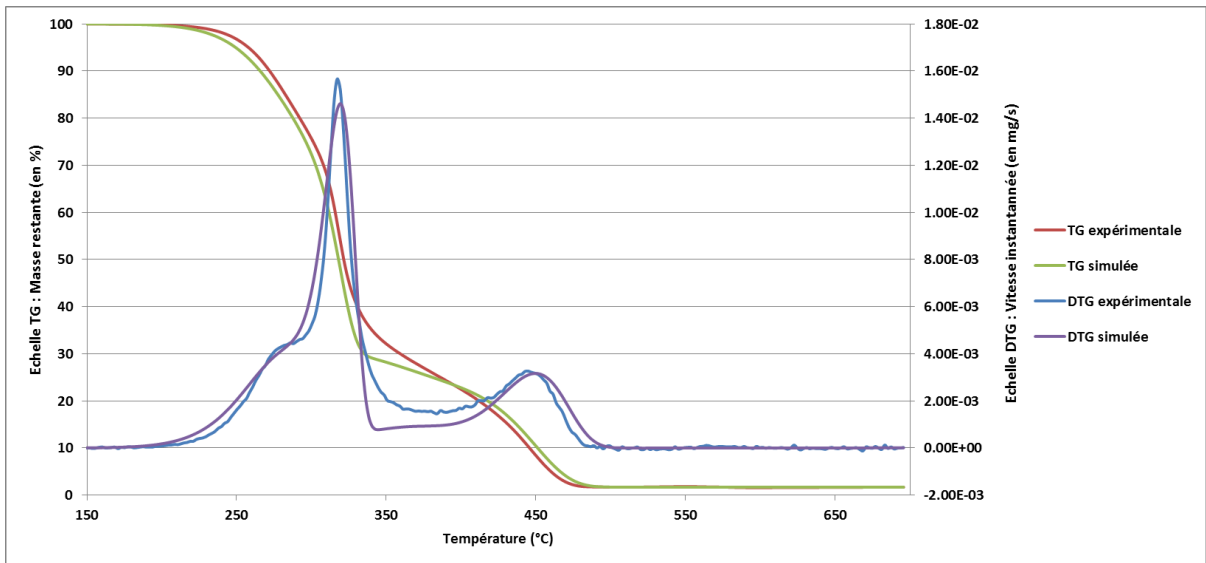
Annexe III- 8 : Modélisation thermogravimétrique du sapin lavé 96h



Annexe III- 9: Modélisation thermogravimétrique du chêne brut



Annexe III- 10 : Modélisation thermogravimétrique du chêne lavé 96h



Chapitre 4 : Etude de la combustion de granulés bruts et lavés

Après la caractérisation des combustibles, ce chapitre vise à mettre en évidence les effets du lavage sur trois essences de biomasse différentes que sont le chêne, le hêtre et le sapin lors de leur combustion. Cette étude s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent, où nous avons dans un premier temps travaillé à l'échelle de la sciure, afin de comprendre les mécanismes d'échange des minéraux entre le bois et l'eau. Les combustibles bruts et lavés seront ici granulés puis introduits dans un poêle, afin d'observer leur comportement thermique en conditions réelles d'utilisation. Les émissions gazeuses et particulaires seront ainsi analysées.

I) Caractérisation des combustibles

L'échelle de la sciure ayant permis de comprendre différents phénomènes régissant les échanges lors du lavage, la biomasse en forme de plaquettes a été lavée puis séchée, broyée et granulée selon le protocole décrit au travers de la Figure II- 4 du chapitre 2. Les granulés sont alors introduits dans un poêle à granulés pour observer l'effet du lavage sur les conditions opératoires et les émissions polluantes. Afin de comparer les valeurs qui seront obtenues suite aux essais de combustion, un granulé de référence certifié DIN Certco est également testé. Le granulé certifié DIN Certco est le plus utilisé pour la production de chaleur domestique. Il est souvent exclusivement constitué de sciure de résineux. En amont de tout test de combustion, la caractérisation physico-chimique des granulés est effectuée et est récapitulée au travers du Tableau IV- 1 ci-après.

Les fractions massiques des différents constituants du bois (polymères lignocellulosiques), déterminées par le protocole de Van Soest [157], sont du même ordre de grandeur pour les biomasses brutes que celles trouvées dans la littérature [171]. Les biomasses brutes ou lavées présentent des valeurs équivalentes montrant ainsi que le lavage n'influe pas sur ces paramètres. Les ratios atomiques O/C et H/C sont proches de 0,7 et 1,5 respectivement, en accord avec le diagramme de Van Krevelen relatif à la biomasse [13,172,173]. Seule une légère diminution du ratio O/C est observée dans le cas du sapin et du chêne lavé. Cela est dû à la dissolution des molécules organiques oxygénées extractibles du bois (méthoxyphénols, acides carboxyliques, tanins...) lors du protocole de lavage [138,174]. En effet, le lavage réduit les ratios d'extractibles pour le sapin et le chêne. Comme le montre le Tableau IV- 1, le taux d'extractibles du chêne est particulièrement impacté par le lavage passant de 19 à 7% massique, soit une diminution relative de 60%. Ce résultat peut s'expliquer par le taux élevé de tanins présents dans le chêne qui sont aisément extractibles [166,167]. Le taux total d'extractibles, déterminés par le protocole de Van Soest [157], est supérieur aux valeurs de COT extraits à l'échelle de la sciure (Cf Chapitre 3). Outre le fait qu'il s'agit de deux protocoles de mesure différents, cette variation s'explique également par le mode d'agitation du procédé de lavage à l'échelle pilote. En effet, l'agitation est réalisée au moyen d'un bras mécanique et permet donc une extraction supérieure.

Ces pertes de molécules organiques, et donc de carbone, ont pour conséquence la diminution des pouvoirs calorifiques des biomasses suite au lavage. D'un autre côté, le lavage retire des éléments non combustibles que sont les minéraux, ce qui, à masse égale, devrait augmenter la valeur des PCI en comparaison avec la biomasse brute. La balance entre éléments organiques et minéraux extraits suite au lavage font que les PCI diminuent dans notre cas. Dans l'étude de Dayton et al. [141], cette balance entre éléments permet une augmentation du PCI suite au lavage de la paille de riz et du pin avec les mêmes proportions eau/biomasse que celles utilisées dans notre étude (Cf Chapitre 1).

Propriétés/Essences	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
Humidité (%) ^a	9,2±0,1	12,2±0,1	13,9±0,1	11,2±0,2	8,5±0,1	8,7±0,2	10,7±0,1
Taux de cendres (%) ^{b,c}	0,3	0,40±0,06	0,30±0,05	0,87±0,03	0,54±0,01	1,1±0,2	0,71±0,03
C (%) ^b	47,1±0,6	46,4±0,5	48,6±0,1	46,3±0,5	47,6±0,4	46,3±0,6	48±1
H (%) ^b	6,1±0,5	5,7±0,1	6,0±0,1	5,7±0,1	6,1±0,1	6,0±0,1	6,0±0,1
N (%) ^b	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
O (%) ^b	47±1	41,0±0,2	41±4	41±3	40±5	43,1±0,4	43,7±0,9
S (%) ^b	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
PCS (MJ.kg ⁻¹) ^{b, d}	18,8±0,2	20,0±0,2	17,3±0,2	18,2±0,2	17,8±0,2	18,6±0,2	17,4±0,2
PCI (MJ.kg ⁻¹) ^{b, e}	17,2±0,2	18,8±0,2	15,7±0,2	17,1±0,2	16,3±0,2	17,5±0,2	15,9±0,2
H/C ^f	1,55	1,47	1,48	1,47	1,53	1,55	1,50
O/C ^f	0,74	0,66	0,63	0,66	0,62	0,69	0,68
Extractibles (%) ^{b,g}	9,8±0,2	8,0±0,2	3,8±0,3	19±1	6,8±0,3	12,2±0,3	10±2
Hémicellulose (%) ^{b,g}	19±3	20,6±0,2	17±1	21±2	25±1	27±1	25±1
Cellulose (%) ^{b,g}	44±3	43±2	50±2	45±6	54±1	40±1	50±2
Lignine (%) ^{b,g}	27,1±0,3	28±2	29±1	14±3	14±1	21±1	15±1
Masse volumique (kg/m ³)	680±20	570±20	580±20	570±20	610±20	570±20	550±20
Dureté (kg) ^f	28±7	27±6	27±3	33±13	41±6	57±13	37±6

^a sur brut ; ^b sur sec ; ^c mesuré à 550°C ; ^d PCS pour Pouvoir Calorifique Supérieur ; ^e PCI pour Pouvoir Calorifique Inférieur ; ^f H/C et O/C sont les ratios atomiques en accord avec Van Krevelen [172] ; ^g la composition chimique est déterminée selon le protocole de Van Soest [157] ; ^h Déterminé par le contrôleur de dureté Kahl

Tableau IV- 1 : Propriétés physiques et chimiques des biomasses granulées brutes et lavées

Concernant le taux de cendres, une diminution est constatée suite au lavage, de 25% dans le cas du sapin et de l'ordre de 35% dans le cas du chêne et du hêtre. Cette baisse s'explique par la déminéralisation de la biomasse. Le Tableau IV- 2 montre que le lavage permet un abaissement significatif de certains minéraux comme le potassium, le sodium, le calcium, le soufre ou encore le phosphore. Les pourcentages d'extraction de chaque élément sont récapitulés au travers du Tableau IV- 3.

mg/kgbs	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	SOMME
Sapin brut	6	1088	8	300	83	4	23	62	20	7	1600±10
Sapin lavé	18	1758	15	121	99	<3	16	77	52	8	2165±10
Chêne brut	10	3338	7	1090	135	4	60	141	26	1	4810±10
Chêne lavé	4	2544	7	307	98	3	21	113	20	2	3120±10
Hêtre brut	5	3015	6	1251	466	<3	48	145	22	2	4960±10
Hêtre lavé	4	2109	3	574	466	<3	27	109	15	2	3310±10

Tableau IV- 2 : Analyses inorganiques des bois utilisés pour les tests de combustion (incertitude de ±1 mg/kgbs par élément)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	SOMME
Sapin	+210%	+62%	+95%	-60%	+20%	0%	-29%	+25%	+153%	0%	+35%
Chêne	-59%	-24%	0%	-72%	-27%	0%	-65%	-20%	-23%	0%	-35%
Hêtre	0%	-30%	-42%	-54%	0%	0%	-44%	-25%	-33%	0%	-33%

Tableau IV- 3 : Variation observée de la composition minérale des bois après lavage

En dehors du rendement d'extraction du calcium, les valeurs présentées pour les autres éléments sont en accord avec la littérature [138–140,175]. En effet, le rendement d'extraction du calcium dépend fortement de sa spéciation chimique, à savoir la nature et la solubilité de chaque sel (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ...) [176]. Il n'est donc pas étonnant de trouver dans la littérature, pour le calcium, des rendements d'extraction variant entre 0 et 32% [138–140]. Néanmoins, les rendements d'extraction du calcium mesurés dans notre étude (20 à 30%) se situent dans les gammes annoncées par la littérature. Cependant, la déminéralisation de la biomasse n'est pas observée dans le cas du lavage du sapin. En effet, les résultats tendent à montrer que le bois s'enrichit pour certains minéraux lors du lavage (Tableau IV- 2 et Tableau IV- 3), ce qui est impossible puisque nous le mettons en contact avec de l'eau déminéralisée d'une conductivité inférieure à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Dans le cas du sapin, vu la faible masse volumique de cette essence, le volume engagé pour la réalisation des granulés est beaucoup plus élevé que pour les bois durs (facteur 2 environ). Il a alors été nécessaire d'utiliser deux « big bag » de plaquettes différents qui ont alors pu engendrer un souci d'homogénéité des lots. Ensuite, le sapin est le bois qui, dans les lots reçus, présente le taux d'écorce le plus élevé. Il est connu que les écorces possèdent des taux de minéraux supérieurs à ceux du reste du bois. Ces deux faits, couplés au fait que l'analyse minérale ne nécessite que quelques milligrammes d'échantillon et n'est donc pas forcément représentative de la taille de l'échantillon initial (quelques centaines de kilogrammes) et des proportions de ses deux fractions solides (bois et écorce) le constituant, créent la variabilité observée sur les teneurs minérales. Dans ces conditions, le pourcentage extrait pour le lavage du sapin à grande échelle est difficilement exploitable. Donc, à l'exception du sapin, la diminution du taux de cendres est en parfaite corrélation avec les rendements globaux d'extraction minérale des biomasses (Tableau IV- 3). Du fait d'un mode d'agitation différent des lavages à l'échelle laboratoire, par agitation mécanique rotative, les pourcentages extraits ont tendance à augmenter sensiblement. A

titre d'exemple pour le chêne, l'extraction des minéraux à l'échelle du pilote est deux fois supérieure à celle réalisée à petite échelle, avec respectivement 35% en moyenne contre 17%.

Néanmoins, outre les teneurs minérales des essences et le taux d'extractibles du bois qui augmentent, les principaux paramètres des combustibles que sont le taux de cendres et le PCI sont en accord avec ceux mesurés à l'échelle de la sciure dans le chapitre précédent.

Les granulés réalisés présentent tous des masses volumiques similaires, de l'ordre 580 kg.m^{-3} contre 680 kg.m^{-3} pour les granulés commerciaux DIN Certco (Tableau IV- 1). Concernant leurs résistances mécaniques, la mesure de la dureté montre que l'ensemble des granulés se situe sur une plage de 30 à 40 kg contrairement aux granulés de hêtre brut qui montrent une dureté supérieure de l'ordre de 60 kg. Les granulés étant réalisés et caractérisés, ils vont désormais être introduits dans le poêle, afin de mesurer les émissions gazeuses et particulaires résultant de la combustion.

II) Influence du lavage sur les tests de combustion

Après la fabrication de granulés des combustibles bruts et lavés, ces derniers sont brûlés dans le poêle à granulés Hoben modèle H5 Signature Color Steel. Après une présentation des paramètres de fonctionnement de la plateforme pour débiter ce paragraphe, les émissions gazeuses et particulaires des principaux polluants mesurées sont résumées et commentées ci-après. Tous les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le granulé de référence DIN Certco.

1) Paramètres de fonctionnement de la plateforme de combustion

Le Tableau IV- 4 ci-après récapitule les valeurs moyennes des paramètres de combustion. Quel que soit le combustible, les températures de fumées relevées pendant les essais sont relativement basses. Elles oscillent entre 162 et 190 °C, alors que dans le cas d'un insert bûche, ces dernières se situent généralement autour de 300 °C. Néanmoins, les températures mesurées sont cohérentes avec les spécifications annoncées par le constructeur. Ces faibles températures s'expliquent par les taux élevés d'oxygène présents dans les fumées (autour de 16 à 17 %), ce qui traduit un fort excès d'air et par conséquent entraînent une dilution et donc le refroidissement des fumées. Ces taux d'oxygène importants sont liés aux valeurs élevées du facteur d'air λ qui varie de 4,5 à 6,2 selon les essences.

		DIN Certco		Sapin		Chêne		Hêtre	
				Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
m^a	(kg.h^{-1})	1,66±0,05	1,45±0,05	1,35±0,05	1,93±0,05	1,53±0,05	1,42±0,05	1,21±0,05	
$T_{\text{fumées}}$	(°C)	189	177	165	165	182	177	163	
O_2	(%)	15,7±0,1	16,8±0,1	17,4±0,1	17,2±0,1	16,3±0,1	16,8±0,1	17,5±0,1	
Facteur d'air	λ	4,8	5	5,9	5,6	4,5	5	6,2	
Rendement	(%)	78,2	77,2	69,7	74,6	75,3	75,5	69,5	
P_{nominale}	(kW)	6,2	5,9	4,1	6,8	5,2	5,2	3,7	

a: Débit de combustible

Tableau IV- 4 : Valeurs moyennes des paramètres de combustion

Pour ce qui est de l'impact du lavage, à l'exception du chêne, les bois lavés présentent des températures de fumées inférieures de 15 °C en moyenne. Ce refroidissement des fumées, dans le cas du sapin et du hêtre, s'explique par l'augmentation du facteur d'air et donc la dilution que cela engendre. A l'inverse, l'augmentation des températures dans le cas du chêne est due à la diminution du facteur d'air. De plus, le lavage de biomasse affecte d'autres paramètres comme le débit massique du combustible avec, pour la combustion de bois lavés à l'exception du chêne, des débits massiques horaires inférieurs de l'ordre de 10 à 20%. Ceci s'explique par une diminution de la masse volumique des combustibles à travers le processus de lavage pour une introduction en débit volumique constant (vis sans fin avec vitesse de rotation constante). Par conséquent, le rendement de combustion et les puissances nominales sont également revus à la baisse.

2) Monoxyde de carbone

Le Tableau IV- 5 ci-dessous récapitule les facteurs d'émission du CO mesurés lors de la combustion des différentes essences. Les valeurs sont relativement élevées dans le cas des biomasses brutes excepté pour les granulés DIN +, combustible utilisé comme référence pour le réglage du poêle. Les essais menés avec les granulés de sapin, de chêne et de hêtre bruts émettent des concentrations en CO 2 à 3 fois supérieures en comparaison à celles mesurées avec les granulés DIN +.

mg.MJ ⁻¹	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
CO	190±20	330±20	225±20	460±20	240±20	520±20	400±20

Tableau IV- 5 : Facteurs d'émission en CO

Les valeurs moyennes relevées pour les granulés DIN+ et de sapin sont respectivement de 190 et 330 mg.MJ⁻¹. En comparaison avec les valeurs moyennes (95-150 mg.MJ⁻¹) obtenues par Boman et al. [19] lors de la combustion de granulés de sapin et d'épicéa dans un poêle à granules américain de 5-6 kW, les facteurs d'émissions mesurés dans notre cas sont supérieurs, mais restent du même ordre de grandeur. Ozgen et al. [77] ont également obtenu des facteurs d'émissions supérieurs avec en moyenne 640 mg.MJ⁻¹ de CO lors de la combustion de résineux dans un poêle à granulés de 8 kW. Les ordres de grandeurs des émissions de CO sont donc cohérents avec la littérature.

Comme démontré par Schmidl et al., la nature de la biomasse granulée influence fortement les émissions polluantes [51]. Cela se constate dans notre cas par la différence des valeurs obtenues entre la combustion de granulés de résineux bruts et la combustion de feuillus bruts. Les émissions de produits de combustion incomplète (PIC) comme le CO ou les HAP dépendent également de l'étagement des arrivées d'air dans la chambre de combustion (primaire et/ou secondaire). Dans notre cas, comme dans la plupart des poêles à granulés, la combustion s'effectue avec des facteurs d'air élevés variant de 4 à 7 [19]. Les facteurs d'air des essences brutes sont du même ordre de grandeur que celui du granulé DIN +, ce dernier ayant servi à paramétrer les réglages initiaux du poêle à granulés qui sont ensuite laissés inchangés pour tous les essais. L'augmentation des teneurs en CO des biomasses brutes ne peut donc pas être attribuée à une modification du facteur d'air. Le comportement de ces granulés peu conventionnels, principalement pour les bois durs comme le

chêne et le hêtre, est probablement différent lors de la combustion conduisant ainsi à des émissions supérieures en CO.

Même si des différences de facteurs d'émission de CO apparaissent entre les biomasses brutes, le lavage permet une nette diminution en CO comprise entre 31 à 51% pour les trois essences étudiées. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Ravichandran et Corscadden [147] où suite au lavage, la combustion de briquettes de biomasse agricoles dans un insert conduit à 50% de réduction en CO. Comme vu dans le Tableau IV- 4, les ratios d'air augmentent pour les bois lavés, à l'exception du chêne. Cette augmentation du ratio d'air ne peut toutefois pas expliquer la réduction de produits de combustion incomplète comme le CO. Le lavage de la biomasse élimine des composés carbonés organiques et minéraux. La réduction de PIC pourrait être reliée à la perte du carbone initialement présent dans les biomasses brutes.

La déminéralisation du bois et, plus particulièrement, l'appauvrissement en potassium (de 54 à 72% selon les essences) peuvent également expliquer cette baisse des facteurs d'émission comme proposé par Nishimura et al. [146] (Cf Chapitre 1). La présence de potassium favorise largement la gazéification de la cellulose, avec une augmentation des espèces gazeuses comme H₂, CO et CO₂. L'ouverture du cycle des liaisons -C-O-C- de la cellulose est accélérée en présence de potassium, émettant alors des molécules carbonées légères. La réduction du potassium des biomasses suite au lavage pourrait minimiser les mécanismes de pyrolyse des polymères du bois, conduisant ainsi à des émissions plus faibles en CO.

3) Oxydes d'azote et de soufre

Le Tableau IV- 6 ci-dessous récapitule les facteurs d'émission des NO_x et des SO_x mesurés lors de la combustion des différentes essences.

En tenant compte de l'écart-type présent sur les valeurs mesurées, les facteurs d'émission des NO_x sont du même ordre de grandeur pour la combustion des granulés DIN + et de sapin. Les valeurs obtenues sont également en accord avec Ozgen et al. [77]. En effet, ces derniers obtiennent en moyenne pour les émissions de NO_x 60 mg.MJ⁻¹, lors de la combustion de granulés de bois tendres dans un poêle à granulés de 8 kW. De plus, Ozgen et al. mesurent des facteurs d'émissions en NO_x deux fois supérieurs dans le cas de la combustion de bois durs (hêtre et chêne) en comparaison avec les bois tendres (sapin et autres résineux). Cette tendance est identique aux valeurs présentées dans le Tableau IV- 6 ci-dessous. Aux incertitudes de mesure près, le lavage de biomasse n'a aucun impact sur les émissions de NO_x et cela quelle que soit l'essence considérée. Les faibles valeurs de NO_x émis sont en accord avec les teneurs mesurées lors de l'analyse élémentaire des biomasses, à savoir un pourcentage massique inférieur à 0,1% en azote. En effet, aux températures de fumées mesurées (inférieures à 200°C), seul du NO du combustible issu de l'azote présent dans le combustible peut majoritairement être formé. Du prompt NO pourrait également se former par combinaison chimique du diazote de l'air avec des radicaux hydrocarbonés du combustible, mais ce type de NO n'est pas majoritaire dans le cas de la combustion de biomasse [10].

mg.MJ ⁻¹	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
NOx	80±20	70±30	70±30	150±30	140±30	130±30	120±40
SOx	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tableau IV- 6 : Facteurs d'émission en NOx et en SOx

Les facteurs d'émission des SOx (Tableau IV- 6) sont systématiquement inférieurs à la limite de quantification (LOQ) de l'analyseur. La LOQ étant de 10 ppm, en approximant en fonction des valeurs obtenues précédemment, cette dernière peut être approximée au maximum à 40 mg.MJ⁻¹ ou à 350 mg.kgbs⁻¹ exprimés en équivalent SO₂. Au vu de l'analyse élémentaire des biomasses (teneur en soufre inférieure à 0,03% massique) et compte tenu du fait que seul le soufre présent initialement dans la biomasse peut entraîner la formation de SOx lors de la combustion, les valeurs de SOx obtenues sont donc cohérentes.

4) COVT et COVTNM

Les composés organiques volatils totaux et totaux non méthaniques ont été mesurés lors des tests de combustion des différentes essences brutes et lavées. Les COVT et COVTNM ont seulement été détectés dans le cas de la combustion de granulés de sapin brut, avec des facteurs d'émissions de respectivement 14 et 13 mg.MJ⁻¹ (Eq. CH₄). Les facteurs d'émission des autres biomasses étant sous la limite de quantification (LOQ) de l'analyseur à savoir 8 mg.MJ⁻¹.

En comparaison avec les hydrocarbures méthaniques, il apparaît clairement que les COVTNM dominent à hauteur de 90% les émissions de COVT. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Ozgen et al. lors de la combustion de granulés de résineux dans un poêle de 8 kW avec en moyenne 9 mg.MJ⁻¹ [77]. Boman et al. ont également obtenu des facteurs d'émissions du même ordre de grandeur, à savoir entre 1,1 et 42 mg.MJ⁻¹, lors de la combustion de granulés dans deux poêles différents, un poêle scandinave avec étagement des arrivées d'air et un poêle nord-américain [19]. Les facteurs d'émission les plus bas sont enregistrés avec le poêle moderne scandinave lors de charges nominales, alors que les plus élevés sont obtenus lors de la combustion à charge réduite, quel que soit le poêle utilisé. Le mélange de l'air et des gaz émanant du combustible peut expliquer ces valeurs plus élevées du fait de vitesses plus faibles [19,177]. Dans tous les cas, à l'exception du sapin, les concentrations en COVT sont sous les limites de quantification. L'influence du prétraitement de la biomasse ne peut donc être observée.

5) Emissions particulaires et composition des cendres

Le lavage de la biomasse permet de déminéraliser le bois et par voie de conséquence de diminuer les teneurs en minéraux présentes initialement. Ainsi, la quantité de matière susceptible de s'adsorber sur les particules est également réduite. Afin d'évaluer au mieux l'impact de la déminéralisation de la biomasse lors de sa combustion, les émissions particulaires ont été suivies en masse et en nombre. Les minéraux non réenvolés sous forme particulaire restent présents dans les cendres de grilles. Une analyse minérale des cendres de grilles par ICP vient alors compléter les mesures particulaires.

A- Emissions de particules en masse (TSP)

Les facteurs d'émission des TSP obtenus lors des essais de combustion des granulés sont récapitulés dans le Tableau IV- 7 ci-dessous. Ces derniers varient entre 14 et 57 mg.MJ⁻¹. L'effet du lavage de la biomasse peut être souligné, au regard des facteurs d'émission en TSP obtenus pour la combustion des bois prétraités. En effet, ces derniers présentent systématiquement des valeurs inférieures à leurs homologues bruts. Les baisses les plus significatives concernent le chêne et le hêtre avec une décroissance de respectivement 53% et 40%. Le sapin ne présente qu'une baisse de 18%.

mg.MJ ⁻¹	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
TSP	23±3	17±2	14±2	49±1	23±1	57±8	34±3

Tableau IV- 7 : Facteurs d'émission des TSP pour les granulés

Par rapport à ces valeurs, les comparaisons avec la littérature doivent être effectuées prudemment, car les valeurs dépendent fortement de la méthodologie d'échantillonnage (température, nature des filtres, piégeage sur impacteur...), comme expliqué par Nussbaumer [31]. Globalement, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Nussbaumer [31] et Boman et al. [19], pour la combustion de granulés dans un poêle domestique représentatif du marché européen (granulés à faible teneur en écorce et en cendres). L'étude menée par Ozgen et al. [77] révèle des valeurs de TSP assez élevées de l'ordre de 70 mg.MJ⁻¹ pour la combustion de granulés DIN+ dans un poêle à granulés de 8 kW. Cet écart entre les facteurs d'émission correspond aux différentes conditions de prélèvement. Selon la norme norvégienne, la température du porte filtre en quartz doit être comprise entre 32 et 35 °C [178]. A ces basses températures, les composés semi-volatils présents en phase gazeuse peuvent condenser et ainsi conduire à une surestimation des facteurs d'émissions, contrairement aux préconisations de la norme DIN Certco [92]. Dans notre cas, les filtres sont maintenus à des températures comprises entre 80 et 110 °C, afin de minimiser la condensation de ces composés. Cette différence de températures pourrait expliquer la valeur plus importante des émissions de TSP mesurées par Ozgen et al. [77].

Ravichandran et Corscadden ont observé des résultats similaires durant la combustion de biomasses agricoles lavées et compactées sous forme de briquettes (paille d'orge, roseau, paille de blé et du panic érigé) dans un insert domestique [147]. De manière générale, les facteurs d'émissions

des briquettes lavées présentent également des diminutions d'un facteur 2 pour les émissions de TSP, dues à la déminéralisation de la biomasse et notamment à la perte du potassium et du chlore.

B- Emissions particulaires en nombre

Les concentrations moyennes en nombre des $PM_{2.5}$ sont récapitulées dans le Tableau IV- 8 ci-après. Les valeurs obtenues sont exprimées avec différentes unités, afin de permettre des comparaisons plus aisées avec la littérature.

En tenant compte des incertitudes, les granulés de biomasse brute émettent jusqu'à 50% de $PM_{2.5}$ en nombre supplémentaires, en comparaison avec les émissions des granulés DIN +. Au vu des taux de cendres supérieurs aux granulés DIN + que présentent ces biomasses (Tableau IV- 1), ces augmentations de concentrations en $PM_{2.5}$ peuvent être attribuées à la formation de particules fines par la condensation des métaux/sels volatils pendant la combustion. Comme le montre le Tableau IV- 1, le lavage de la biomasse affecte les taux de cendres. La diminution observée lors de l'extraction des minéraux (Tableau IV- 2) vient renforcer ces résultats. En effet, concernant les taux de cendres, les masses perdues suite au protocole de lavage sont de l'ordre de 38, 32 et 25 % pour respectivement le chêne, le hêtre et le sapin. Ces variations sont en bonne corrélation avec les rendements d'extractions minérales (Tableau III- 5) qui sont pour rappel de 17, 34 et 22 % pour respectivement le chêne, le hêtre et le sapin. La diminution des taux de cendres engendrées par le lavage des différentes biomasses limite donc l'émission de cendres volantes. Ces diminutions se répercutent effectivement sur les émissions de $PM_{2.5}$ qui sont réduites de 26% dans le cas du chêne. Etonnement, aucune variation significative n'est constatée dans le cas du lavage du hêtre et du sapin.

De manière générale, les résultats obtenus sont en adéquation avec ceux issus de la littérature concernant les poêles et brûleurs à granulés de petite puissance [99,100,179–181]. Que ce soit pour les bois bruts ou lavés, les $PM_{2.5}$ sont représentées à 99,9 % par des PM_1 . Il y a une différence significative entre les deux fractions $PM_{0.1}$ et $PM_{0.1-1}$. Les $PM_{0.1-1}$ sont majoritairement émis comparées aux $PM_{0.1}$ pour les bois bruts mais cette tendance est moins nette, voire inversée, pour les bois lavés. Une distribution granulométrique similaire a été observée précédemment par Sippula et al. [181], lors de la combustion de granulés de différents bois et résidus agricoles dans un poêle commercial fonctionnant à une puissance nominale de 8 kW. Leurs résultats montrent que les PM_1 sont largement prédominantes en nombre avec des facteurs d'émission compris entre $5,1$ et $5,9 \cdot 10^{13} \text{ 1.MJ}^{-1}$ pour des tiges de bouleau, de sapin et d'épicéa. La présence d'écorce durant la fabrication des granulés conduit à une augmentation des particules fines à l'émission passant alors à $1,4 \cdot 10^{14} \text{ 1.MJ}^{-1}$ et $7,1 \cdot 10^{13} \text{ 1.MJ}^{-1}$ pour respectivement la combustion de saule et de pin avec écorce [181].

	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
$PM_{2.5}$ (1. Ncm^{-3}) ^a	$5,6 \pm 0,1 \times 10^7$	$7 \pm 1 \times 10^7$	$6,5 \pm 0,1 \times 10^7$	$8,1 \pm 0,2 \times 10^7$	$5,4 \pm 0,1 \times 10^7$	$7,7 \pm 0,2 \times 10^7$	$7,2 \pm 0,2 \times 10^7$
$PM_{1-2.5}$ (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$PM_{0.1-1}$ (%)	76,0	56,2	29,4	83,6	68,5	83,7	62,2
$PM_{0.1}$ (%)	23,9	43,7	70,5	16,3	31,4	16,2	37,7
$PM_{2.5}$ (1. kg_{dw}^{-1})	$6,3 \pm 0,1 \times 10^{14}$	$9 \pm 1 \times 10^{14}$	$8,1 \pm 0,1 \times 10^{14}$	$9,8 \pm 0,2 \times 10^{14}$	$6,9 \pm 0,1 \times 10^{14}$	$9,1 \pm 0,2 \times 10^{14}$	$8,5 \pm 0,2 \times 10^{14}$
$PM_{2.5}$ (1. MJ^{-1})	$3,64 \pm 0,06 \times 10^{13}$	$4,7 \pm 0,6 \times 10^{13}$	$5,2 \pm 0,1 \times 10^{13}$	$5,7 \pm 0,1 \times 10^{13}$	$4,2 \pm 0,1 \times 10^{13}$	$5,2 \pm 0,1 \times 10^{13}$	$5,4 \pm 0,1 \times 10^{13}$

 Tableau IV- 8 : Facteurs d'émissions des $PM_{2.5}$ et répartitions

L'influence du lavage de biomasse sur la distribution en taille des émissions particulaires est présentée au travers des Figure IV- 1 à Figure IV- 3. Les distributions granulométriques des PM₁₀ sont exprimées en fonction du diamètre géométrique moyen qui est défini comme la racine carrée du produit de deux diamètres aérodynamiques consécutifs à 50% d'efficacité (Dae₅₀). Que ce soient les bois bruts ou lavés, la distribution particulaire en nombre montre que la majorité des particules émises ont un diamètre centré sur un intervalle de 100 à 200 nm. Les fractions particulaires PM_{0.1-1} et dans une moindre mesure PM_{0.1} sont largement prédominantes lors des émissions de PM₁₀. Ces profils de distributions sont similaires à ceux rencontrés dans la littérature et sont caractéristiques de la combustion de biomasse quels que soient la forme de la biomasse (bûches ou granulés) et l'appareil de combustion (insert, poêle, bruleur) [19,99,100]. En tenant compte des incertitudes de mesures, l'impact du lavage semble être positif au regard des facteurs d'émissions des PM_{2.5} dans le cas du chêne et sans conséquence dans le cas du hêtre et du sapin (Tableau IV- 8). Néanmoins, la distribution en taille des PM₁ est modifiée, favorisant les émissions de particules ultrafines (PM_{0.1}) pour toutes les biomasses lavées, comme le montre le Tableau IV- 8 et les Figure IV- 1 à Figure IV- 3.

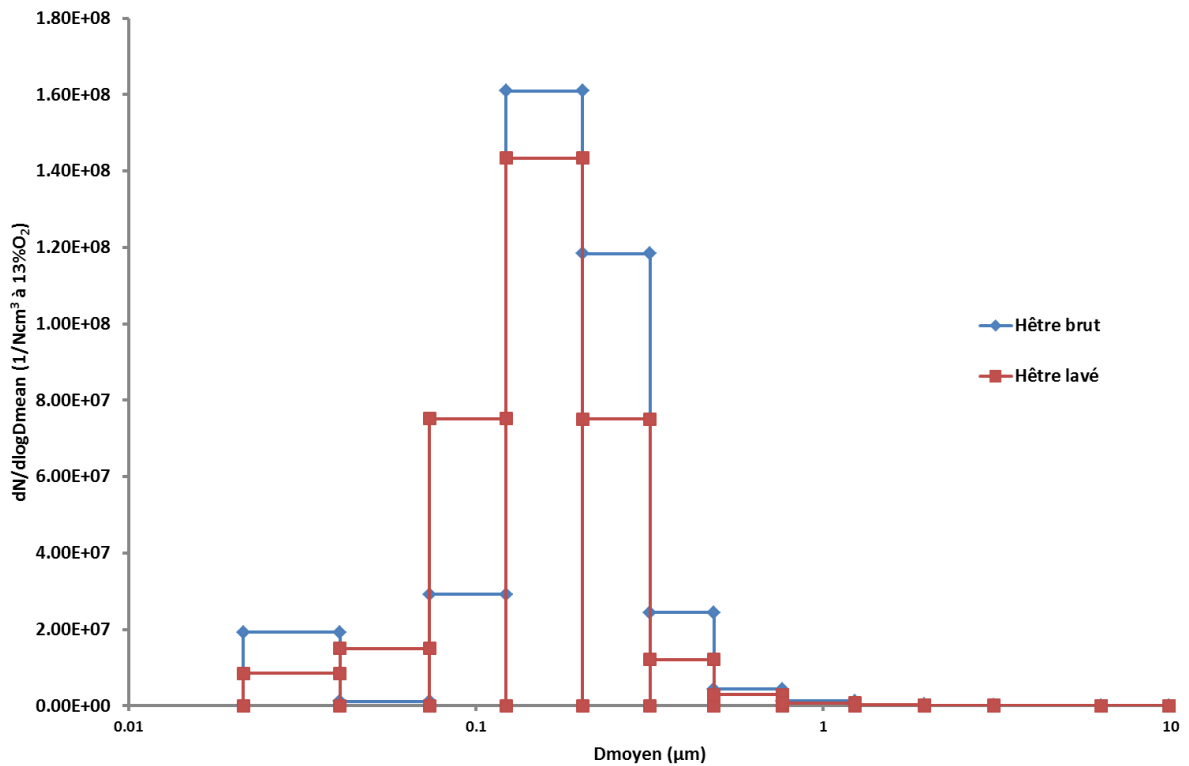


Figure IV- 1 : Distribution granulométrique en taille de la combustion du hêtre

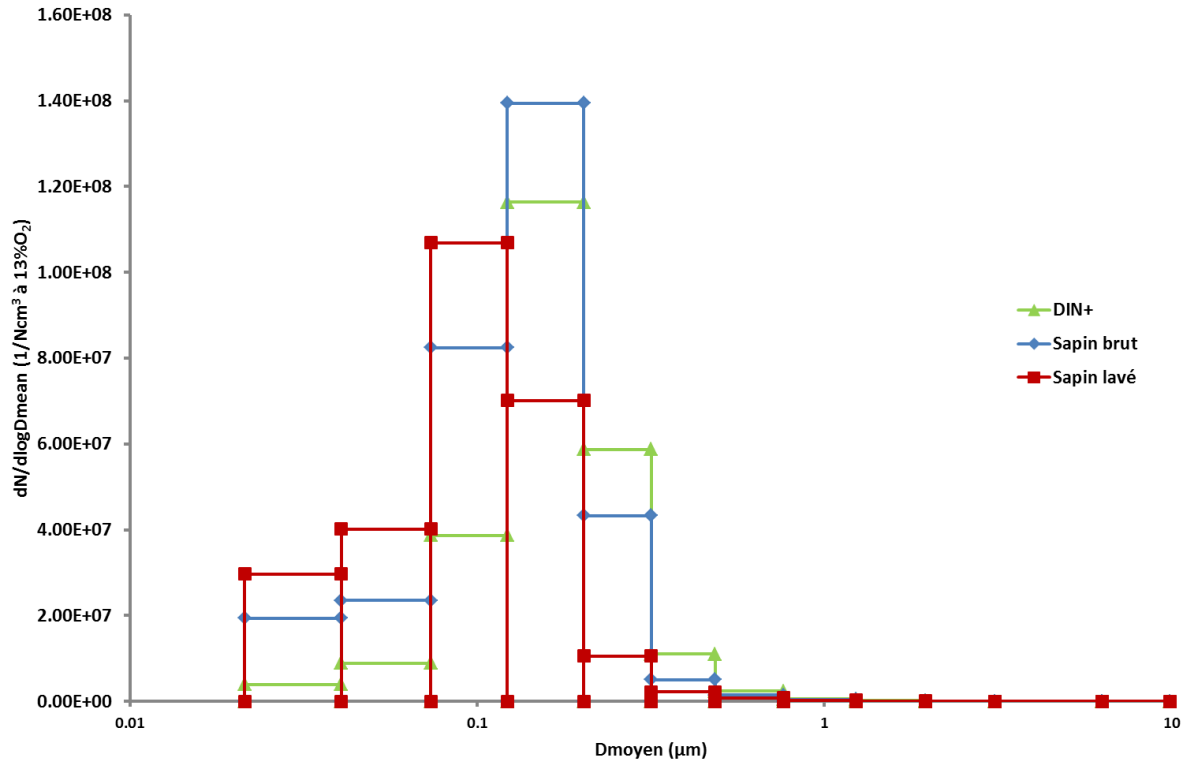


Figure IV- 2 : Distribution granulométrique en taille de la combustion des résineux

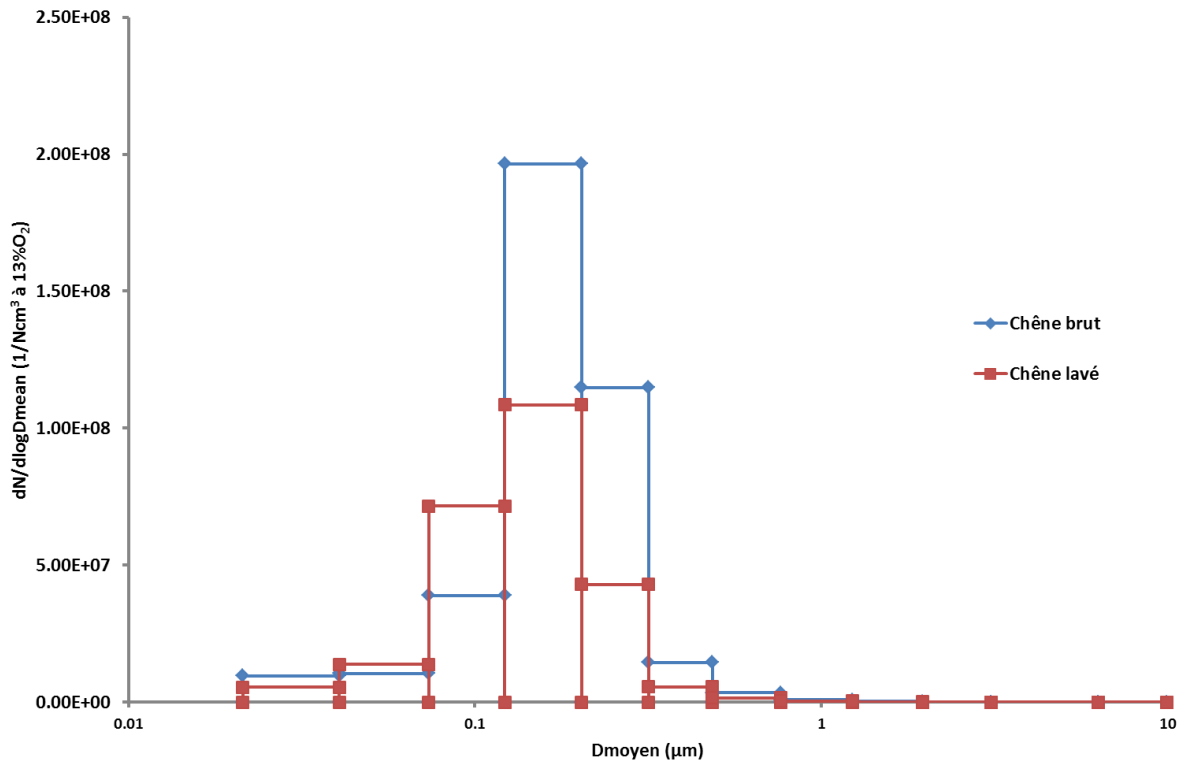


Figure IV- 3 : Distribution granulométrique en taille de la combustion du chêne

C- Composition minérale des cendres de grille

Afin de compléter l'étude de l'influence du lavage de la biomasse sur la combustion, la composition minérale des cendres de grilles a également été analysée par ICP/OES. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau IV- 9 ci-après. Pour faciliter l'interprétation des résultats, le pourcentage de réduction de chaque élément dans les cendres lié à l'utilisation d'un bois lavé a été exprimé par rapport à son homologue brut (Tableau IV- 10). De manière générale, l'intégralité des éléments analysés présente une diminution variant de 10 % à 90 %. Globalement, sur la somme des dix éléments, il est possible de réduire en moyenne de 50% la teneur en minéraux dans les cendres de grilles, grâce au lavage préalable de la biomasse.

Il est difficile d'interpréter ces résultats, car le lavage pourrait faciliter la volatilisation des minéraux et ainsi augmenter la part inorganique des PM émises. Une estimation des minéraux émis à l'atmosphère (Tableau IV- 11) peut être obtenue par le calcul de la différence entre les quantités de minéraux initialement présentes dans la biomasse et celles présentes dans les cendres de grilles. Ces estimations cumulées aux incertitudes de mesures peuvent conduire à des concentrations négatives (valeurs en rouge) dans le cas du fer, du potassium et du silicium. Ainsi, seule une interprétation sur le potassium et le calcium est effectuée car ce sont les deux éléments qui présentent des valeurs significatives à l'émission. Dans le cas du potassium, les émissions atmosphériques sont réduites de 92, 83 et 64% pour respectivement le sapin, le chêne et le hêtre. Dans le cas du calcium, ces émissions sont réduites de 12% pour le chêne, 28% pour le hêtre mais augmentent d'un facteur 2 dans le cas du sapin. Seule une analyse de la part minérale des particules émises aurait permis de réellement conclure sur l'impact du lavage. Cette dernière ne faisant pas partie du projet budgété, ces analyses n'ont donc pas été réalisées.

mg/kgbs	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	SOMME des 10 éléments
DIN +	1	1756	17	160	23	2	39	3	72	0	490±10
Sapin brut	1	318	8	144	29	2	21	3	48	1	570±10
Sapin lavé	0	157	3	108	13	1	13	3	15	0	310±10
Chêne brut	3	681	13	499	34	3	75	10	97	0	1 420±10
Chêne lavé	0	199	4	207	15	1	19	6	36	0	490±10
Hêtre brut	1	674	6	584	67	2	76	8	99	0	1 520±10
Hêtre lavé	0	414	1	334	39	1	35	6	18	0	850±10

Tableau IV- 9 : Composition des cendres de grille issues de la combustion (incertitude de ±1 mg/kgbs par élément)

%	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	SOMME des 10 éléments
DIN +	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sapin	0%	-51%	-61%	-25%	-56%	0%	-39%	0%	-68%	0%	-45%
Chêne	-100%	-71%	-69%	-59%	-56%	0%	-75%	-46%	-63%	0%	-66%
Hêtre	0%	-39%	-81%	-43%	-41%	0%	-54%	0%	-82%	0%	-44%

Tableau IV- 10: Diminution de la teneur en minéraux des cendres de grille liée au lavage

mg/kgbs	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	SOMME
Sapin brut	5	770	- 1	156	53	3	3	59	- 27	6	1055
Sapin lavé	17	1 601	12	13	86	-	4	75	36	8	1852
Chêne brut	7	2 657	- 6	591	101	1	- 14	130	- 71	1	3488
Chêne lavé	4	2 345	2	100	83	1	3	107	-16	1	2646
Hêtre brut	4	2 341	0	668	399	-	- 28	137	- 77	2	3551
Hêtre lavé	4	1 695	2	240	427	-	- 8	103	-3	2	2473

Tableau IV- 11 : Estimations des émissions minérales

6) Spéciation de composés organiques et traceurs de combustion

En complément des analyses d'hydrocarbures, des analyses plus fines ont été menées sur les émissions issues de la combustion des différentes biomasses, afin de faire de la spéciation de certaines familles organiques. Les composés analysés regroupent les HAP, les BTEXT, les aldéhydes, les cétones et les traceurs et indicateurs de combustion régulièrement suivis que sont les sucres de combustion et les méthoxyphénols, respectivement.

Néanmoins, l'exploitation des résultats des facteurs d'émission des sucres de combustion (lévoglucosan, mannosan, galactosan) est très compliquée car les valeurs ne semblent pas cohérentes entre elles. En effet, les granulés DIN + et de sapin brut présentent des résultats très différents, bien que leurs constitutions soient assez similaires. De plus, une augmentation des facteurs d'émission est constatée suite au lavage du sapin, alors que dans le cas du chêne et du hêtre, aucun sucre n'est détecté suite au lavage. En complément, un facteur 200 à 400 intervient avec les valeurs annoncées dans la littérature, qui se situent en moyenne à 26000 $\mu\text{g}/\text{MJ}$, toutes essences confondues [96,118,122–124,182]. Dans le doute de la justesse des valeurs mesurées, nous avons décidé de ne pas tenir compte de ces valeurs. Cette décision se base également sur une durée de stockage prolongée des échantillons (1 an) avant leur analyse.

A- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les profils des émissions des seize HAP classés prioritaires selon l'US-EPA sont illustrés ci-après en Figure IV- 4. Les facteurs d'émission du total des seize HAP totaux sont reportés dans le Tableau IV- 12 ci-dessous. De manière générale, chaque essence de bois présente des profils de HAP plus ou moins similaires, à l'exception du sapin brut à cause des concentrations élevées en naphthalène et acénaphthylène. De plus, et par conséquent, les facteurs d'émission du sapin brut ne sont pas dans le même ordre de grandeur que celles des autres biomasses. A l'exception des trois HAP les plus légers, les granulés DIN + et de sapin brut montrent des profils de HAP similaires et de même ordre de grandeur, les granulés DIN + étant majoritairement constitués de bois tendres comme le sapin. La combustion de bois de résineux est bien connue pour favoriser la formation de goudrons riches en HAP et produire de la suie contrairement aux bois durs. Les HAP étant des précurseurs de suie [183], cela explique l'obtention de facteurs d'émissions plus élevés que pour les bois durs comme le chêne et le hêtre. Les facteurs d'émissions des granulés DIN + sont de l'ordre de 50 $\mu\text{g}.\text{MJ}^{-1}$ et ceux du hêtre et du chêne sont compris entre 25 et 40 $\mu\text{g}.\text{MJ}^{-1}$ tandis que les granulés de sapin brut sont beaucoup plus émissifs avec près de 80 $\mu\text{g}.\text{MJ}^{-1}$. Le prétraitement par lavage du bois n'affecte pas significativement les émissions dans le cas du chêne et du hêtre, contrairement aux émissions du sapin qui peuvent être considérablement réduite de 60 %.

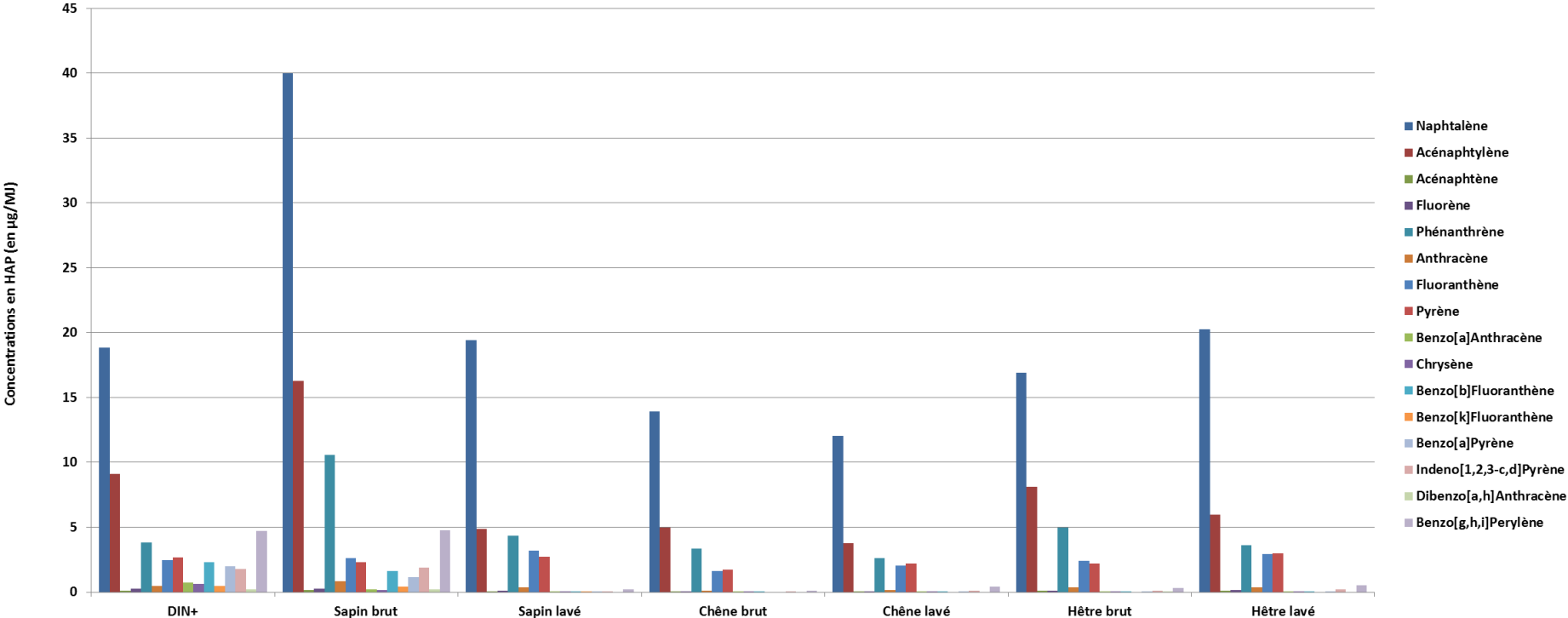


Figure IV- 4 : Profils des émissions de HAP totaux selon l'essence des granulés

$\mu\text{g.MJ}^{-1}$	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
HAP totaux	50±20	80±20	40±20	30±20	20±20	40±20	40±20
HAP totaux (Eq. B[a]P)	2,85	1,90	0,09	0,03	0,08	0,19	0,15

Tableau IV- 12 : Facteurs d'émission en HAP totaux

En comparaison avec la littérature, les concentrations mesurées en HAP totaux sont en accord avec l'étude de Boman et al. [19], avec des valeurs moyennes de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$. L'écart avec nos valeurs, comme le soulignent Boman et al., s'explique principalement par la génération de l'appareil de combustion utilisé. A titre d'exemple, Mac Donald et al. [184] ont étudié la combustion de bois durs dans un insert bûche d'ancienne génération (entre 1980 et 1990) et les facteurs d'émission obtenus se situent autour de 4 à 5 mg.MJ^{-1} , alors que, dans notre étude, les facteurs d'émissions sont de l'ordre de 0,05 mg.MJ^{-1} . Cet écart significatif entre les deux études montre les progrès réalisés en termes d'optimisation et de performance des appareils de chauffage au bois domestiques.

La Figure IV- 5 ci-dessous montre la répartition des HAP totaux dans les trois phases de prélèvement. Les molécules sont principalement présentes en phase gazeuse, pour les essences brutes ou lavées, avec des proportions moyennes variant de 70 à 94%. Les bois de résineux bruts diffèrent légèrement par une part plus élevée de HAP en phase particulaire (15 à 25 %) due à la tendance des résineux à former des suies. Dans toutes les analyses, les HAP légers (deux à trois cycles aromatiques) sont majoritairement présents en phase gazeuse alors que les HAP lourds (à minima cinq cycles aromatiques) sont retrouvés en phase particulaire. La phase condensable regroupe principalement les HAP composés de quatre cycles aromatiques. Le lavage préalable de la biomasse n'influence pas significativement la répartition des HAP totaux dans les différentes phases, à l'exception des granulés de sapin où la part particulaire est significativement réduite passant de 12 à 1 %. De manière générale, le lavage de biomasse n'influence pas la répartition des HAP dans les trois phases et la majorité des HAP détectés sont les mêmes pour la combustion des bois bruts et de leurs homologues lavés. Seules les concentrations des composés sont impactées par le procédé de lavage.

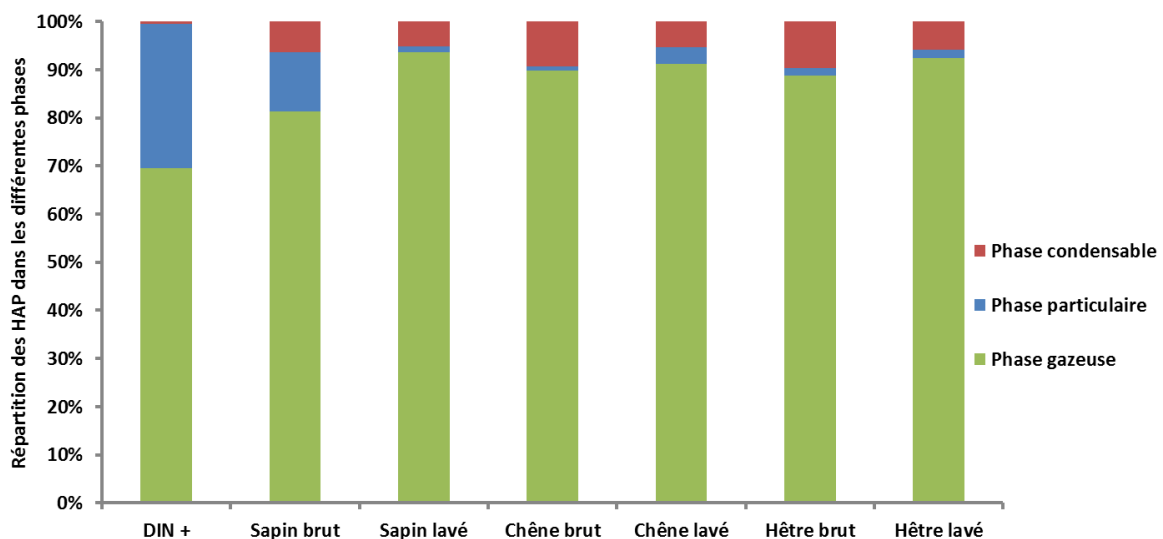


Figure IV- 5 : Répartition des HAP totaux dans les différentes phases

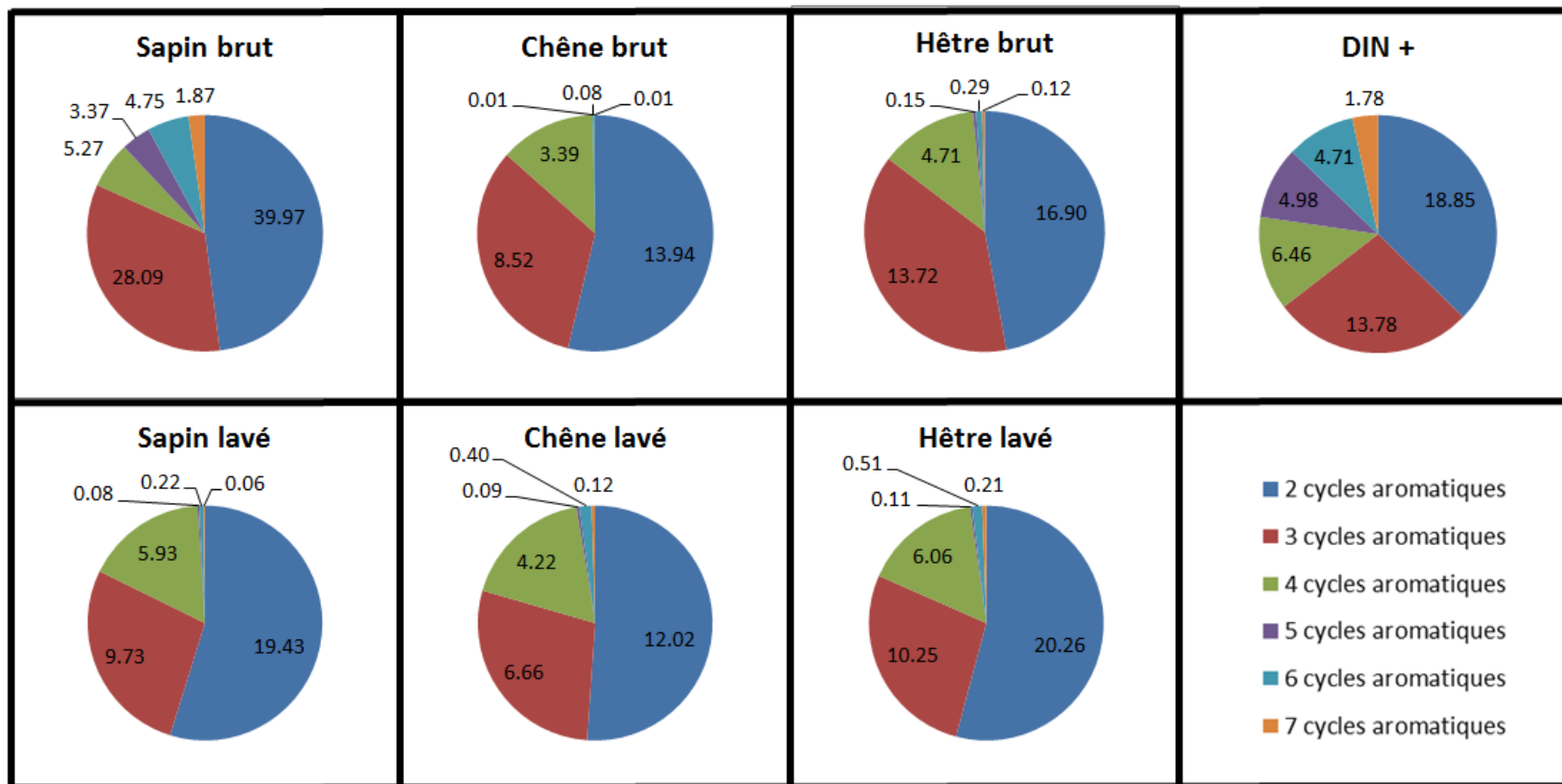


Figure IV- 6 : Diagrammes des émissions de HAP totaux selon le nombre de cycles aromatiques ($\mu\text{g.MJ}^{-1}$)

Les facteurs d'émission ont été convertis en équivalent toxique et les résultats sont présentés en Tableau IV- 12. Cette conversion a pour but d'estimer la toxicité et ainsi l'impact sanitaire sur l'homme des émissions de HAP suite au lavage des biomasses. Les granulés DIN + montrent des valeurs plus élevées que les autres biomasses avec respectivement $2,85 \mu\text{g (Eq. B[a]P).MJ}^{-1}$. Le lavage du chêne et du hêtre ne semble pas avoir d'effet significatif sur les émissions avec des valeurs comprises entre $0,03$ et $0,19 \mu\text{g (Eq. B[a]P).MJ}^{-1}$. En revanche, dans le cas du sapin, la toxicité peut être réduite de 95% par le lavage. En effet, le lavage du sapin permet de faire décroître significativement la toxicité des HAP émis en passant de $1,90$ à $0,09 \mu\text{g (Eq. B[a]P).MJ}^{-1}$.

En termes de distribution des HAP en fonction du nombre de cycles aromatiques, la Figure IV- 6 montre que, quelle soit l'essence de bois et l'application d'un prétraitement ou non sur la biomasse, la répartition est similaire. Seul le sapin brut diffère par une proportion plus importante de HAP composés de cinq à sept cycles aromatiques. La Figure IV- 7 représente la distribution des HAP en fonction du nombre de cycles aromatiques exprimés en équivalent toxique. En considérant les faibles valeurs pour le chêne et le hêtre, le prétraitement de la biomasse ne permet pas de conclure quant à la répartition des HAP. Les bois de résineux brut, les granulés DIN+ et de sapin, montrent des répartitions et des valeurs assez similaires. Dans le cas du lavage du sapin, la distribution en nombre de cycles est significativement et positivement impactée : la distribution et le facteur d'émission en équivalent toxique des HAP constitués de cinq cycles aromatiques, les HAP les plus nocifs pour l'homme avec un facteur équivalent toxique maximal, sont drastiquement réduits.

Comme indiqué dans le Tableau IV- 1, la part des extractibles du sapin est affectée par le lavage. Un bon nombre de molécules organiques présentes dans les extractibles comme les composés phénoliques sont donc réduites par dissolution dans les eaux de lavage [185]. La réduction de ces molécules agissant comme précurseurs de HAP peut donc favoriser la réduction des facteurs d'émission de ces derniers lors de la combustion. Pour rappel, Nishimura et al. [146] ont démontré le rôle du potassium sur les émissions de PIC lors de la gazéification de la cellulose. Comme pour le CO, l'appauvrissement en potassium des biomasses prétraitées peut influencer sur les mécanismes de pyrolyse des polymères du bois conduisant à des émissions inférieures de PIC comme le CO et les HAP.

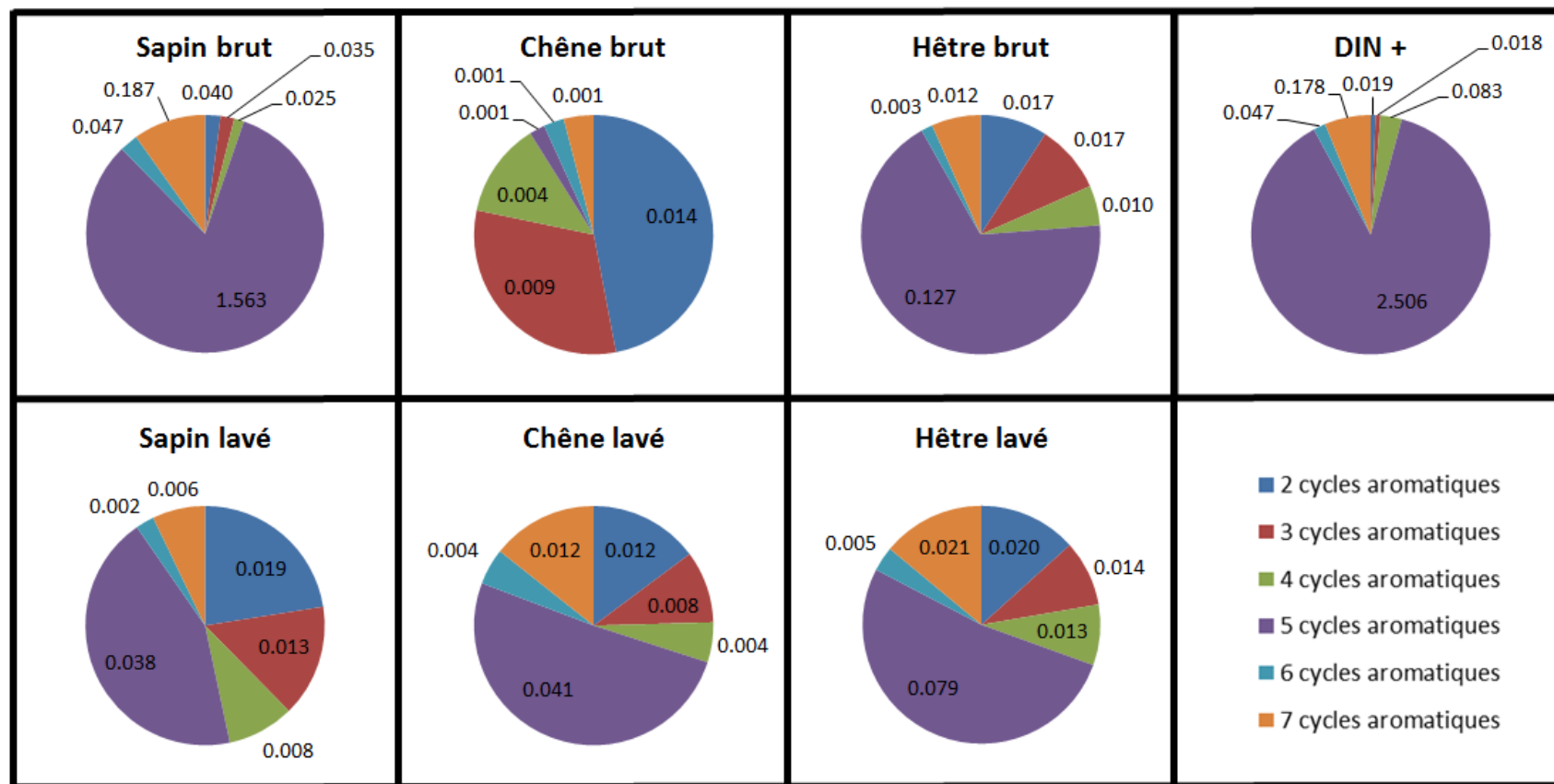


Figure IV- 7 : Diagrammes des émissions de HAP totaux selon le nombre de cycles aromatiques ($\mu\text{g (Eq. B[a]P).MJ}^{-1}$)

B- Composés organiques volatils mono-aromatiques (BTEXT)

Les BTEXT (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes, Triméthylbenzène) ont été mesurés en phase gazeuse. Leurs facteurs et profils d'émission sont donnés en Tableau IV- 13 et Figure IV- 8 respectivement. Aucune incertitude ne peut être donnée sur les valeurs à l'émission dans le cas des BTEXT du fait d'un manque de réplica sur ces mesures. Les granulés DIN + n'ont pas bénéficié de cette analyse.

Les composés principalement détectés sont par ordre croissant le toluène, le benzène et le triméthylbenzène qui, à eux trois, représentent 88 à 96% du total des six composés mesurés. Le triméthylbenzène est le composé majoritaire avec des proportions variant de 42 à 69 %. Concernant le benzène et le toluène, leurs proportions se situent entre 15 et 37% pour le premier et entre 5 et 14 % pour le second.

$\mu\text{g.MJ}^{-1}$	Sapin		Chêne		Hêtre	
	Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
Benzène	9	24	23	14	27	29
Toluène	5	18	13	5	6	17
Ethylbenzène	1	2	2	1	4	2
p+m xylène	1	2	1	1	2	2
o-xylène	1	3	2	1	7	3
Triméthylbenzène	20	106	48	16	65	84
Total	37	154	88	38	112	136

Tableau IV- 13 : Facteurs d'émission en BTEXT

Concernant l'effet du lavage de la biomasse, les variations dépendent de l'essence utilisée comme le montre la Figure IV- 8. Une diminution de 57 % est constatée dans le cas du lavage du chêne, alors que dans le cas du sapin et du hêtre des augmentations de 320 et 22 % sont respectivement observées. Néanmoins, au vu des facteurs d'émissions obtenus dans le cas du hêtre, l'augmentation ne semble pas significative suite au lavage. Les variations observées, que ce soit à la hausse ou à la baisse, sont principalement dues à l'évolution des facteurs d'émission du triméthylbenzène entre les bois bruts et lavés. Concernant la combustion des biomasses brutes, les facteurs d'émissions du sapin, du chêne et du hêtre sont respectivement de 37, 88 et 112 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$.

Ces facteurs d'émissions sont inférieurs à ceux de Boman et al. [19], pour la combustion de bois de résineux qui sont proches de 280 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$, d'autant plus que ces derniers n'ont pas quantifié le triméthylbenzène. Cette différence peut probablement s'expliquer par la différence de génération des appareils utilisés, c'est-à-dire la différence des performances des inserts utilisés. Le prétraitement de la biomasse sur les émissions de BTEXT est fortement influencé par l'essence de bois utilisée [19,80].

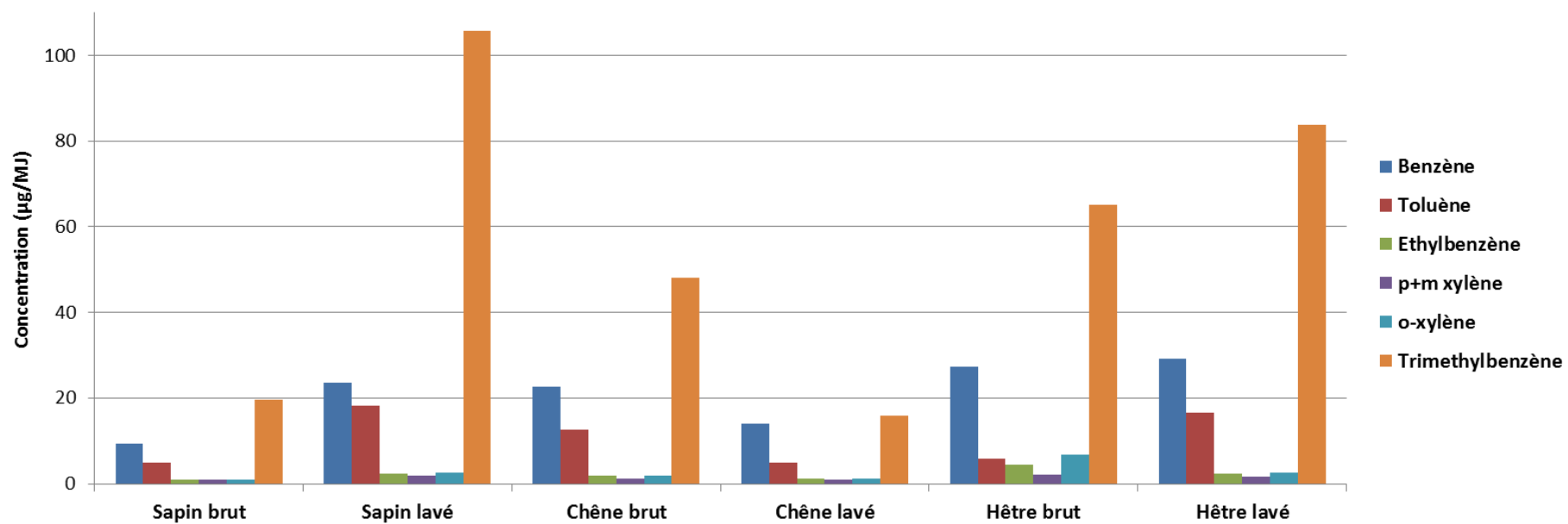


Figure IV- 8 : Profils des émissions des BTEXT selon l'essence des granulés

C- Méthoxyphénols

Les méthoxyphénols ont été mesurés en phase gazeuse, particulaire et condensable : leurs facteurs d'émission sont donnés en Tableau IV- 14. Des trois composés étudiés ici (phénol, guaiacol et syringol), le syringol n'a été détecté dans aucun des échantillons contrairement à la littérature (Tableau I- 16) où il semblait émis en plus grande quantité que le guaiacol. Le guaiacol ne représente qu'au maximum 3% du total des trois composés analysés, le phénol représentant donc la majorité des méthoxyphénols émis avec en proportion 97 à 100 % du total émis, seul ce dernier sera commenté par la suite. La répartition du phénol dans les différentes phases est donnée en Figure IV- 9 ci-après. Le phénol est majoritairement présent en phase condensable avec des facteurs d'émissions de 48, 12 et 19 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$ pour respectivement les granulés bruts de sapin, de chêne et de hêtre. Ces facteurs d'émission sont cohérents avec ceux annoncés par Tschamber et al. [101], concernant les émissions de bûches de charme dans un insert avec des valeurs variant entre 15 et 233 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$.

$\mu\text{g.MJ}^{-1}$	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
Phénol	3±3	53±3	6±3	12±3	3±3	22±3	16±3
Guaiacol	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Syringol	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Total	3±3	53±3	6±3	12±3	3±3	22±3	16±3

Tableau IV- 14 : Facteurs d'émission en méthoxyphénols

Le lavage de biomasse montre un effet bénéfique sur les émissions de méthoxyphénols, en comparaison avec la combustion de bois brut. Ces émissions peuvent être réduites de respectivement 89, 74 et 27% dans le cas du lavage du sapin, du chêne et du hêtre. Le phénol est principalement présent en phase condensable pour le chêne et le hêtre avec des facteurs d'émission de l'ordre de 2,7 et 9,9 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$. Dans le cas des granulés de sapin brut, la molécule de phénol est essentiellement présente en phase condensable, à 90 %, alors que dans le cas des granulés de sapin lavé, le phénol est présent à 90% en phase gazeuse. La répartition change, néanmoins le facteur d'émission du phénol en phase gazeuse, que le granulé de sapin soit brut ou lavé, est identique est de l'ordre de 5 $\mu\text{g.MJ}^{-1}$. Les émissions de méthoxyphénols sont deux fois plus élevées pour le sapin lavé en comparaison avec les granulés DIN + mais présentent toutes deux des répartitions similaires avec approximativement 90 % en phase gazeuse et 10 % en phase condensable.

La réduction des émissions phénoliques suite au lavage est en accord avec les résultats d'Eom et al. [145,175] concernant le rôle catalytique des éléments inorganiques et, en particulier du potassium, sur le clivage des liaisons carbone-carbone. De plus, la matière phénolique présente initialement dans la biomasse [142–144] est susceptible d'être extraite lors des étapes de lavage du combustible. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de la composition biochimique des biomasses (Tableau IV- 1), avec la diminution des extractibles du bois suite au lavage.

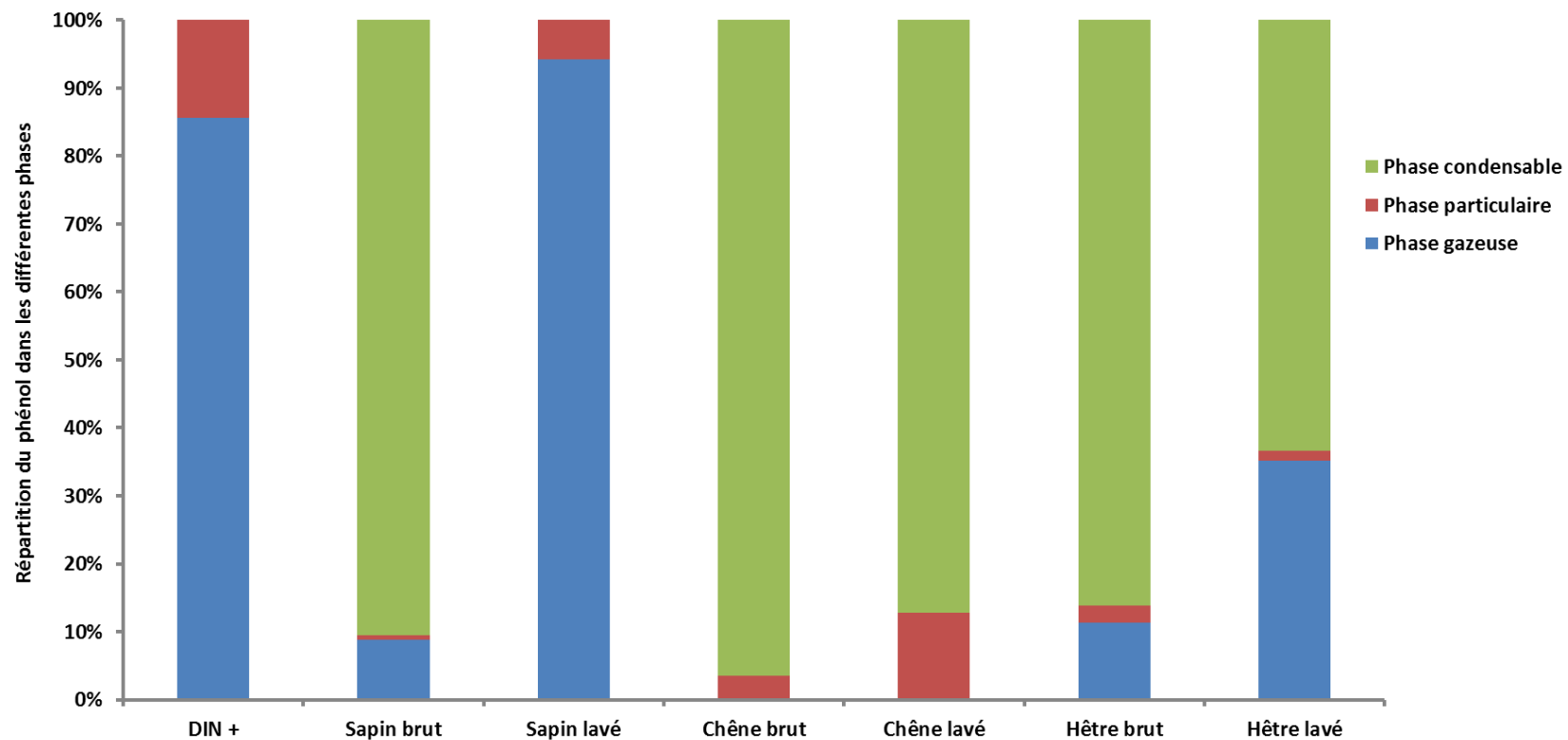


Figure IV- 9 : Répartition du phénol dans les différentes phases

D- Aldéhydes et cétones

Les profils d'émission des dix aldéhydes et des deux cétones analysés sont disponibles en Figure IV- 10 ci-après et les facteurs d'émission totaux sont récapitulés dans le Tableau IV- 15 ci-dessous. Comme dans le cas des BTEXT, aucune incertitude ne peut être donnée sur les valeurs à l'émission du fait d'un manque de réplica sur ces mesures.

Les principaux aldéhydes détectés sont l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde qui à eux deux représentent 28 à 63 % du total des douze composés quantifiés pour toutes les biomasses brutes ou lavées. Le valéraldéhyde compte, dans le cas des émissions de la combustion du hêtre brut, pour un quart du total émis. Toutes les essences présentent des facteurs d'émissions 2,5 à 8,5 fois supérieures à ceux du DIN +. De manière générale, les biomasses de sapin et de chêne lavées montrent des facteurs d'émissions supérieurs aux essences brutes avec respectivement 60 et 67 % d'augmentation pour le sapin et le chêne. Les combustibles hêtre brut et lavé ne montrent aucune variation significative en termes de facteurs d'émissions totaux. Néanmoins, les émissions de valéraldéhyde sont réduites au profit du crotonaldéhyde dans le cas du hêtre lavé. La déminéralisation de la biomasse semble donc, comme annoncé par Eom et al. [145], augmenter le taux de volatils émis avec la diminution de la teneur en potassium des différentes essences (Cf Chapitre 1).

$\mu\text{g.MJ}^{-1}$	DIN Certco	Sapin		Chêne		Hêtre	
		Brut	Lavé	Brut	Lavé	Brut	Lavé
Total	80	240	380	200	330	680	680

Tableau IV- 15 : Facteurs d'émission en aldéhydes et cétones

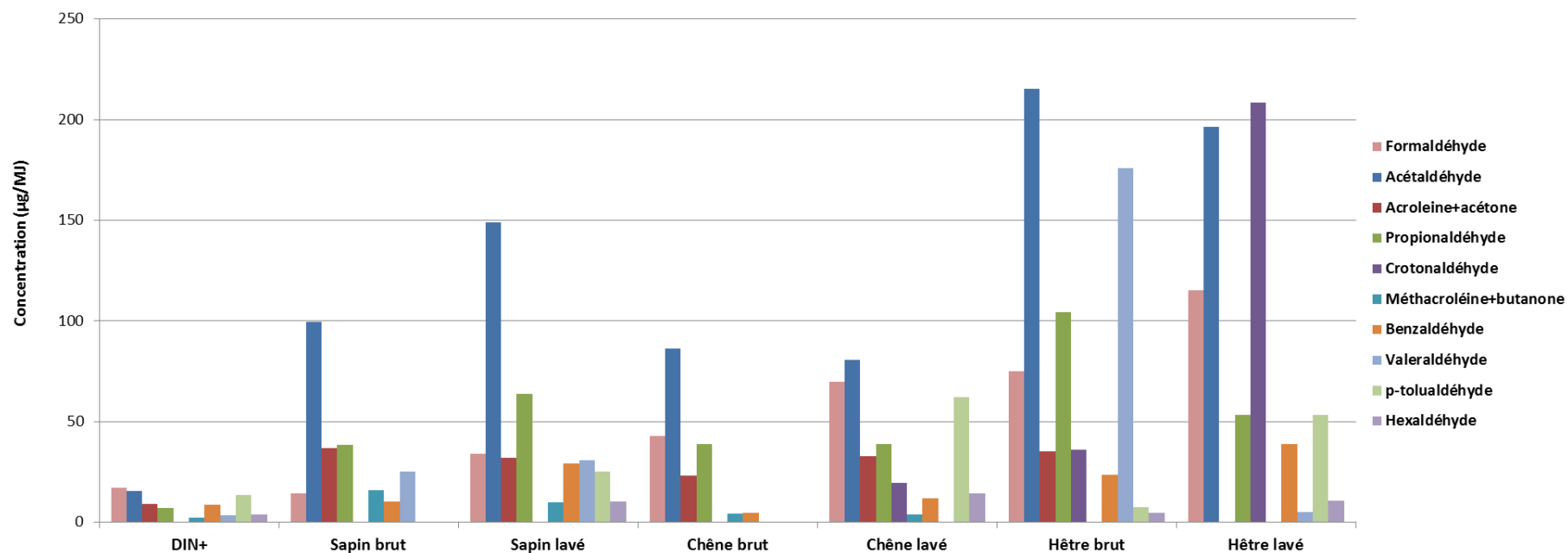


Figure IV- 10 : Profils des émissions des aldéhydes et cétones selon l'essence des granulés

7) Récapitulatifs

Le Tableau IV- 16 ci-dessous récapitule l'évolution des facteurs d'émission de chaque famille de polluants suite au lavage, en fonction de l'essence de biomasse considérée. Ce dernier reprend ainsi l'ensemble des facteurs d'émission précédemment exposés.

	Sapin	Chêne	Hêtre
CO	-32%	-52%	-23%
NOx	~0%	~0%	~0%
SOx	ND	ND	ND
COVT	ND	ND	ND
TSP	-18%	-53%	-40%
PM _{2.5}	~0%	-26%	~0%
HAP	-50%	-33%	~0%
HAP eq. toxique	-95%	~0%	~0%
BTEXT	+316%	-57%	+21%
Méthoxyphénols	-89%	-75%	-27%
Aldéhydes et cétones	+58%	+65%	~0%

Tableau IV- 16 : Evolution des facteurs d'émission suite au lavage des granulés

III) Conclusions

Les tests à l'échelle de la sciure menés dans le chapitre précédent ont permis de mettre en évidence les échanges minéraux et organiques qui ont lieu lors du lavage des biomasses. A l'issue de cette première phase de l'étude, les biomasses ont été mises en granulés, afin d'évaluer l'impact du lavage sur les émissions gazeuses et particulaires lors de la combustion.

Le lavage de la biomasse à l'eau déminéralisée entraîne une diminution, jusqu'à 50 %, des émissions de TSP entre le bois brut et le bois lavé. De plus, dans le cas du chêne, le facteur d'émission des $PM_{2.5}$ en nombre est réduit de 26% mais reste constant pour les autres essences. Le lavage, et plus particulièrement la déminéralisation de la biomasse, limite la formation de particules inorganiques secondaires lors de la combustion. Par conséquent, les émissions particulaires (TSP et $PM_{2.5}$) sont réduites. Les émissions de CO sont également drastiquement impactées, avec une réduction moyenne d'un facteur 2. En revanche, aucun effet du lavage n'est constaté sur les émissions des oxydes d'azote et de soufre.

Concernant la spéciation des composés organiques émis, le lavage du bois abaisse de manière significative les émissions de HAP lors de la combustion dans le cas du sapin avec des émissions totales des 16 HAP EPA réduites de 50%. Aucune variation n'est constatée dans le cas des autres biomasses. L'influence du lavage peut donc être considérée comme bénéfique, d'autant plus que l'impact sanitaire lié à la toxicité des HAP peut être réduit à hauteur de 95 % dans le cas du sapin. Dans le cas des BTEXT, le lavage entraîne une diminution des émissions de 60 % dans le cas du chêne, aucune variation significative dans le cas du hêtre mais une augmentation d'un facteur 3 dans le cas du sapin. Les émissions de phénol sont diminuées de 30 à 90 % suite au lavage dépendant de l'essence considérée alors que dans le cas des aldéhydes et cétones, même si aucune variation n'est constatée pour le hêtre, le sapin et le chêne montrent des tendances à l'augmentation. De manière globale, le lavage de la biomasse montre des effets positifs sur les émissions dues à la combustion et comme déjà constaté dans le cas de la sciure, les résultats et les tendances observés sont fonction de l'essence de biomasse considérée.

Pour l'ensemble de l'étude en plateforme de combustion, le granulé DIN + présente des émissions comparables ou inférieures à celles des granulés des bois bruts, tandis que les granulés de bois lavés présentent des émissions globalement inférieures à celles des granulés DIN +. Le but de l'étude était d'étudier l'influence de l'essence et du lavage sur les émissions d'un poêle à granulés en substituant les nouveaux combustibles bruts et lavés aux granulés DIN+, sans modification des paramètres du poêle. Par contre, au vu des teneurs élevées en oxygène dans les fumées, une adaptation des paramètres du poêle, notamment la fréquence de rotation du ventilateur, pourrait être bénéfique aux conditions de combustion et aux émissions ainsi générées.

Les effets du lavage de biomasse sur la combustion des granulés étant connus, le chapitre suivant vise à mettre en évidence l'effet de différents prétraitements à l'échelle de la bûche, dont notamment le lavage en conditions naturelles à l'eau de pluie.

Chapitre 5 : Prétraitements et combustion de la bûche

Après avoir étudié l'influence du lavage de biomasses lors de sa combustion en régime stabilisé en forme de granulé sur les émissions gazeuses et particulaires, ce chapitre vise à étudier l'influence du lavage à l'échelle de la bûche. Les influences de l'essence et de l'écorçage sont également traitées. Dans notre cas, et contrairement à la majorité des études, toutes les phases de combustion (allumage, mise en régime, charges nominales et extinction) sont analysées. Les résultats des essais de combustion sont présentés après caractérisation des combustibles. Contrairement à la combustion des granulés, le combustible bûche présente une variabilité et une inhomogénéité. Cela se traduit au travers de la taille, de la forme et de la composition même de ce combustible qui diffèrent d'une bûche à l'autre. D'un point de vue pratique, l'alimentation en combustible de l'insert s'effectue manuellement et dépend de l'opérateur. Le temps de réalimentation, la géométrie du combustible et le placement des bûches sont également des paramètres qui entraînent une variabilité et font que la dispersion des valeurs à l'émission dues à ce combustible est renforcée. L'utilisation d'un insert bûches pour une journée de chauffage entraîne une succession de charges de biomasse ayant chacune une fonction (de l'allumage à l'extinction). La combustion de la bûche présente quant à elle plusieurs phases décrites précédemment dans le Chapitre 1 (séchage, dévolatilisation et oxydation du résidu carboné).

I) Caractérisation des combustibles

Après le conditionnement des différents combustibles et comme préalablement, ces derniers ont été caractérisés. Pour rappel, les combustibles utilisés sont composés de deux lots de charme différents (le premier pour le lessivage et le second pour l'écorçage), des planches de sapin ainsi que de bûches densifiées.

La caractérisation physico-chimique des biomasses brutes et lessivées est récapitulée dans le Tableau V- 1 ci-après. L'ensemble des valeurs, hormis le taux d'humidité qui est propre à chaque lot de biomasse, est cohérent avec la littérature [55–58,66,67]. Dans nos conditions expérimentales, aucune variation de l'ensemble des paramètres physico-chimiques (taux de cendres, composition élémentaire, pouvoirs calorifiques, ...) entre les bûches brutes et lessivées, durant 6 mois par exposition naturelle à l'eau de pluie, n'est constatée. A l'exception du taux de cendres des planches de sapin qui diminue de 40% dans le cas du lavage par l'immersion dans de l'eau déminéralisée. Ces résultats sont confirmés par les analyses minérales. En effet, comme le montre le Tableau V- 2 sur le total des 10 éléments mesurés, les planches de sapin montrent une réduction de 40%. Les principaux éléments affectés sont le calcium et le silicium. Le rendement d'extraction du calcium de 40% est en accord avec les valeurs de Yu et al. [140]. Concernant les bûches de charme exposées aux intempéries climatiques, aucune variation significative n'est constatée sur les teneurs minérales. A la différence de la biomasse composant les granulés, où la biomasse était fraîchement abattue (au vu des taux d'humidité important à réception de l'ordre de 40 à 50 %), l'historique des bûches de charme du lot 1 n'est pas connu. Ces dernières sont relativement sèches (taux d'humidité de 12 %). Elles sont probablement restées stockées en extérieur puis séchées un certain temps avant de subir le lessivage au laboratoire. Ces faits peuvent ainsi expliquer l'effet modéré du lessivage sur la déminéralisation des combustibles.

Propriétés/Essences	Charme lot 1		Planche sapin		Charme lot 2		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brute	Lavée	Brut	Ecorcé	Ecorce	Brute
Humidité (%) ^a	12,4±0,1	11,3±0,3	26±2	9,5±0,1	11,8±0,1	11,8±0,1	12,5±0,1	11,0±0,1
Taux de cendres (%) ^{b,c}	1,02±0,06	1,08±0,06	0,36±0,03	0,21±0,02	1,67±0,03	0,60±0,01	13,1±0,3	0,38±0,04
Taux d'écorce (%) ^b	4,3±0,9	5±1	/	/	9±4	/	/	/
C (%) ^b	47,7±0,4	47,6±0,3	48,9±0,4	48,8±0,3	47,1±0,3	47,5±0,3	43,2±0,5	47,3±0,1
H (%) ^b	6,1±0,1	6,1±0,1	6,2±0,1	6,1±0,1	6,0±0,1	6,1±0,1	5,2±0,2	6,1±0,1
N (%) ^b	0,2±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,7±0,1	0,1±0,1
O (%) ^b	44,6±0,8	44±1	43,5±0,6	42,7±0,6	44,3±0,6	44,9±0,4	38±3	44±1
S (%) ^b	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
PCS (MJ.kg ⁻¹) ^{b, d}	18,8±0,2	18,8±0,2	19,7±0,2	19,9±0,2	18,9±0,2	19,1±0,2	16,6±0,2	19,1±0,2
PCI (MJ.kg ⁻¹) ^{b, e}	17,6±0,2	17,7±0,2	18,4±0,2	18,6±0,2	17,8±0,2	17,6±0,2	17,7±0,2	17,9±0,2

^a sur brut ; ^b sur sec ; ^c mesuré à 550°C ; ^{d et e} PCS et PCI pour Pouvoirs Calorifiques Supérieur et Inférieur

Tableau V- 1 : Propriétés physiques et chimiques des combustibles

mg/kgbs	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Zn	TOTAL
Charme brut lot 1	13	1 619	9	1 050	171	9	166	158	64	4	3 260±10
Charme lessivé lot 1	16	1 724	13	1 011	99	15	86	179	37	7	3 190±10
Planche sapin brute	7	1 145	8	440	56	<5	33	97	375	3	2 165±10
Planche sapin lavée	5	665	7	500	55	<5	26	53	<25	4	1 315±10
Charme brut lot 2	4	2 263	8	980	165	9	109	155	32	6	3 732±10
Charme écorcé lot 2	3	1 128	7	678	126	<5	83	108	<25	2	2 133±10
Ecorce charme lot 2	16	14 490	22	4 236	587	49	398	656	106	54	20 615±10
Bûche densifiée	15	891	15	500	70	26	26	69	<25	5	1 617±10

Tableau V- 2 : Analyses minérales des combustibles (incertitude de ±1 mg/kgbs par élément)

La bûche densifiée étant en majeure partie constituée de bois de résineux, les commentaires sont similaires à ceux de la planche de sapin (Tableau V- 1 et Tableau V- 2).

Concernant les biomasses brute et écorcée (Tableau V- 1), celles-ci montrent des valeurs similaires sur l'ensemble des propriétés physico-chimiques à l'exception du taux de cendres. En effet, l'écorçage permet une réduction de près de 65% du taux de cendres. L'écorce étant connue pour être riche en minéraux, il est donc tout à fait cohérent d'assister à une diminution du taux de cendres suite à l'écorçage. Comme le montre l'analyse minérale des biomasses au travers du Tableau V- 2 ci-avant, l'écorce contient 10 fois plus de minéraux que le bois. Ce facteur 10 est en majeure partie dû au potassium et au calcium. En comparaison avec le lessivage en conditions climatiques naturelles, la déminéralisation de bûches de charme montre donc une efficacité supérieure dans le cas de l'écorçage.

Les combustibles étant désormais caractérisés, les différentes essences sont utilisées dans l'insert bûches afin de comparer les émissions issues de leur combustion. Cette comparaison sera faite en fonction des différents prétraitements, des différentes essences, mais également en fonction des différentes charges de combustion que présente la bûche (allumage, mise en régime, charges nominales et extinction).

II) Influence des prétraitements des combustibles sur les tests de combustion

Les combustibles sont brûlés dans l'insert bûche de marque Lorflam modèle XP68-IN. Les émissions gazeuses et particulaires des principaux polluants mesurés sont résumées ci-après. A titre d'information, les dates des différentes campagnes de mesure menées au GRE sont récapitulées dans le Tableau V- 3 ci-dessous. Bien entendu, en amont des campagnes de mesures, la plateforme de combustion a dû être installée, instrumentée et testée avec l'ensemble des combustibles pour déterminer les paramètres de fonctionnement optimaux. Ce planning ne tient évidemment pas compte des délais nécessaires à la préparation et à l'analyse des échantillons, ni du traitement de données conséquent vu le nombre de combustibles étudiés et d'échantillons prélevés.

	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
Campagne n°1	13/03/2017	14/03/2017	15/03/2017	15/03/2017	20/03/2017	/	21/03/2017
	Matin	Après-midi	Après-midi	Matin	Après-midi	/	Après-midi
Campagne n°2	02/05/2017	25/04/2017	19/04/2017	11/04/2017	09/05/2017	15/05/2017	19/05/2017
	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée
Campagne n°3	04/05/2017	27/04/2017	21/04/2017	13/04/2017	11/05/2017	17/05/2017	23/05/2017
	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée	Journée

Tableau V- 3 : Planning des campagnes de mesures

1) Paramètres de fonctionnement de la plateforme de combustion

Le Tableau V- 4 ci-après récapitule les valeurs moyennes des paramètres de combustion de l'insert bûche pour les charges nominales. Les masses de bois engagées sont prises en accord avec les préconisations du constructeur de l'insert et sont donc par conséquent plus ou moins égales à 2,5 kg pour chaque essai. La durée moyenne d'une charge nominale ne varie pas selon l'essence ou le prétraitement et reste constante entre 55 et 60 minutes. La bûche densifiée est le combustible qui a tendance à brûler le moins rapidement.

	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/	
m^a	(kg)	2,4±0,2	2,5±0,3	2,3±0,1	2,4±0,2	2,5±0,2	2,5±0,1	2,3±0,1
Durée	(min)	56±4	58±8	54±3	57±4	56±2	52±8	60±3
$T_{\text{fumées}}$	(°C)	345±4	345±7	342±17	333±6	337±9	359±19	319±8
O_2	(%)	10,5±0,3	10,7±0,3	11,0±0,3	10,9±0,3	9,4±0,3	8,1±0,3	11,3±0,3
Ratio d'air	λ	2,4±0,1	2,5±0,2	2,5±0,2	2,8±0,7	2,0±0,1	1,9±0,1	2,4±0,2
Rendement	(%)	75±1	75±1	75±1	76±1	76±1	77±1	74±2
$P_{\text{ nominale}}$	(kW)	12±1	12±1	11,2±0,4	13,5±0,9	12±1	14±4	11±1
Tirage	(Pa)	19,6±0,7	21±1	21±1	23±2	19±2	17±2	18±2

a: Masse de combustible

Tableau V- 4 : Valeurs moyennes des paramètres de combustion lors des charges nominales

Une température de fumée plus faible, autour de 320 °C, est observée pour les essais avec les bûches densifiées en comparaison avec les bûches et planches des autres essences où les températures mesurées sont en moyenne autour de 345°C. Cette différence de température s'explique par la manière dont la bûche densifiée brûle. En effet, lors de la combustion de cette dernière, la bûche « s'ouvre » et se décompose en plusieurs cylindres qui brûlent séparément. Ces plusieurs petites masses qui brûlent alors séparément peuvent expliquer la tendance de la bûche densifiée à avoir une durée de combustion supérieure aux autres biomasses.

Les concentrations en oxygène dans les fumées se situent dans une gamme de 10-11 % pour toutes les biomasses, à l'exception des planches de sapin où les valeurs moyennes sont de l'ordre de 8 à 9 %. Les quantités de carbone supérieures et d'oxygène inférieures dans ce combustible font qu'à masse égale, il nécessite plus d'oxygène pour brûler. C'est pourquoi les teneurs en oxygène dans les fumées sont inférieures de 2% dans le cas du sapin. Il faut aussi garder à l'esprit que les résineux et les feuillus brûlent de manière différente. Les ratios d'air λ dépendant en grande partie des teneurs en oxygène dans les fumées, les ratios d'air suivent alors les mêmes tendances que celles de l'oxygène.

Au regard des incertitudes, les rendements de combustion, les puissances nominales et le tirage de combustion présentent des valeurs semblables pour toutes les essences avec respectivement, 75%, 12 kW et 20 Pa. Néanmoins, une tendance ressort sur l'écorçage du charme et le lavage des palettes, où la puissance nominale semble augmenter (mathématiquement liée au rendement de combustion et donc aux teneurs en O_2 , CO et températures de fumées).

Une analyse des résultats des tests de combustion sur les émissions gazeuses et particulaires est présentée dans les paragraphes qui suivent par polluant. Les quatre phases de combustion (allumage, mise en régime (MeR), charges nominales (CN) et extinction) y sont étudiées.

2) Monoxyde de carbone

Le Tableau V- 5 ci-après récapitule les facteurs d'émission du CO mesurés lors de la combustion des différentes essences. Ce premier tableau de résultats permet de mettre en avant la variabilité des émissions du combustible bûche qui par voie de conséquence limite grandement les interprétations scientifiques. Même si les essais de combustion sont réalisés selon un protocole bien défini, la variabilité de la bûche exposée précédemment fait que les résultats peuvent fortement diverger d'un essai à l'autre. Selon les cas, seules des tendances générales peuvent être exprimées.

La Figure V- 1 représente les évolutions de CO et des HCnm lors de la combustion des bûches de charme brut du lot 2. Il apparaît clairement que les phases d'allumage et d'extinction sont les plus émissives en CO. Lors de l'allumage, le foyer est froid et n'a donc pas une température suffisante pour entretenir une bonne combustion. En revanche, lors de la phase d'extinction, on assiste à une phase de combustion hétérogène (Figure I- 8). L'oxygène de l'air n'est plus accaparé par la phase de combustion homogène et se diffuse dans le charbon pour oxyder le carbone fixe.

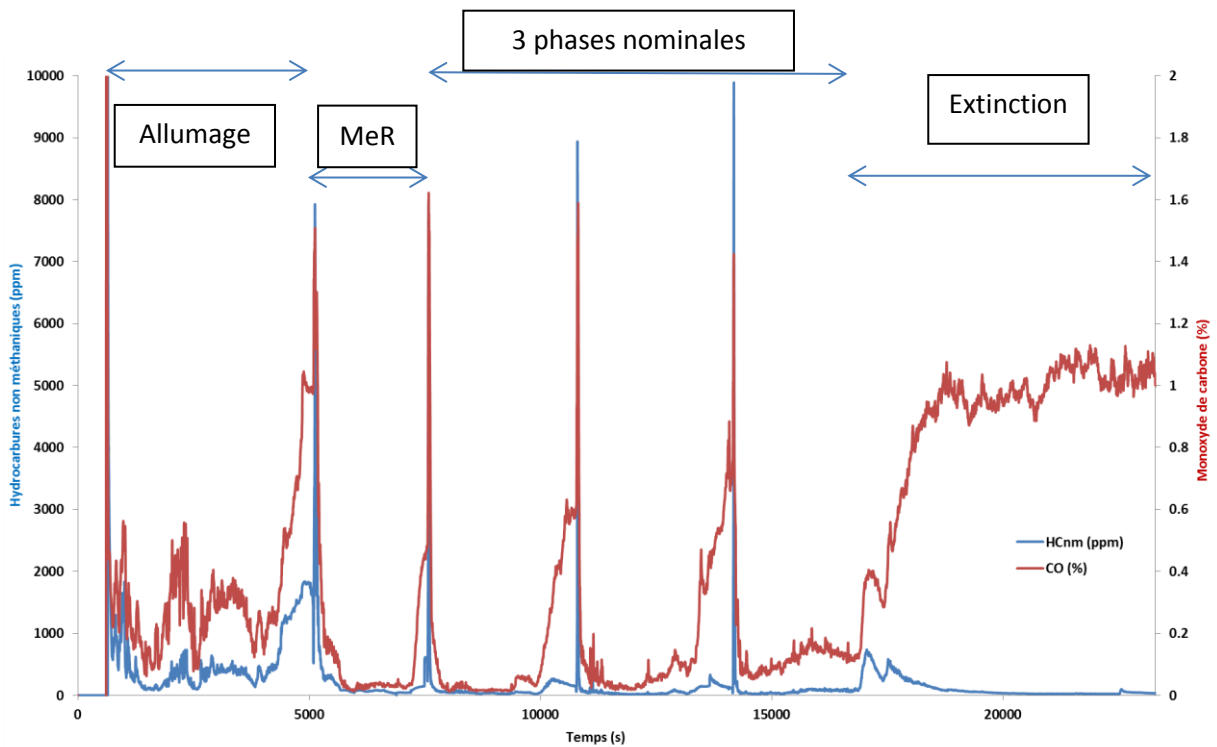


Figure V- 1 : Evolution des teneurs en CO et HCnm lors de la combustion de bûches de charme brut lot 2

- Lavage de biomasse

Dans le cas du lessivage naturel des bûches de charme, aucune variation notable ne peut être mise en évidence sur les phases d'allumage, nominales ou d'extinction au regard des incertitudes de mesures. Néanmoins, la mise en régime semble être moins émissive en CO. Dans le cas des planches de palette de sapin, le lavage par immersion de ces dernières ne semble pas influencer les émissions de monoxyde de carbone résultant de la combustion.

- Ecorçage des bûches de charme

Le comparatif des émissions de CO sur l'écorçage de biomasse est plus aisé. En effet, même si les phases d'allumage et de mise en régime ne montrent pas d'évolution significative, une diminution de l'ordre de 30 à 40% peut être constatée sur les phases nominales et d'extinction.

- Inter-comparaison des essences

Toutes phases confondues, les planches de sapin et la bûche densifiée présentent des facteurs d'émission en CO supérieurs à ceux des bûches de charme. Quoiqu'il en soit, les observations faites sur l'évolution du CO en fonction de la phase de combustion (Cf Figure I- 15) [12] se confirment avec les résultats obtenus, les phases d'allumage et d'extinction sont bien plus émissives que les charges nominales. De plus, les ordres de grandeurs des différentes charges nominales rejoignent ceux de la littérature [10,77,80] (Brandelet, Ozgen et al. et Pettersson et al. Cf Tableau I- 5). En comparaison avec l'échelle du granulé, où une diminution de 30 à 50% des émissions est constatée suite au lavage, cette diminution n'est pas observée sur le lessivage de la bûche. Une telle réduction des émissions de CO est par contre uniquement obtenue dans le cas de l'écorçage. Cela est cohérent avec la diminution du potassium qui est constatée suite à l'écorçage et au lavage dans le cas des granulés et non dans le cas du lessivage des bûches. Néanmoins, dans le cas du charme, nous ne connaissons pas l'historique du combustible avant lessivage (date de coupe, lieu et mode de conservation...), ce qui peut éventuellement expliquer la faible influence du lessivage lors de la combustion des bûches en comparaison avec les granulés.

Dans nos conditions d'essais, au vu des résultats obtenus dans notre étude sur l'ensemble des biomasses, à l'exception des résineux, l'insert répond parfaitement aux critères du label Flamme Verte 5* avec une teneur attendu en CO inférieure à 2600 mg/MJ. Cet insert étant labellisé Flamme Verte 5* dans des conditions normatives, les phases d'allumage, de mise en régime et d'extinction ne sont donc pas considérées.

mg.MJ ⁻¹		Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
		Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
Campagne n°1	Allumage	3250	3250	1690	2250	3090	/	2430
	MeR	2470	1520	1550	1960	1830	/	1700
	CN1	890	890	2370	1350	3460	/	1350
	CN2	930	990	1290	800	2630	/	1370
	CN3	1440	1190	1330	/	2470	/	1990
	Extinction	4970	6090	4380	/	8250	/	7850
	Moyenne CN	1090	1020	1660	1080	2850	/	1570
Campagne n°2	Allumage	3120	1680	2750	2870	5670	4490	4590
	MeR	1510	900	1240	1030	4560	2880	3820
	CN1	1640	1310	1190	1730	2140	3910	3930
	CN2	1410	1840	1520	950	2750	2210	4440
	CN3	1600	1170	1400	1080	2860	5880	3140
	Extinction	4250	4440	7270	4830	7120	6840	11220
	Moyenne CN	1550	1440	1370	1250	2580	4000	3840
Campagne n°3	Allumage	2630	2360	3160	2450	4860	4880	4290
	MeR	1630	1340	1160	1830	3920	2860	4340
	CN1	1830	1940	2210	1110	2260	3520	3900
	CN2	1350	1470	1990	1230	3030	2200	3470
	CN3	1440	1120	2060	1390	2480	2340	2890
	Extinction	5090	4860	7010	4830	6390	5950	11430
	Moyenne CN	1540	1510	2090	1240	2590	2690	3420

 Tableau V- 5 : Facteurs d'émission en CO (Incertitude de mesure de 100 mg.MJ⁻¹)

3) Oxydes d'azote et de soufre

Les facteurs d'émission des oxydes d'azote et de soufre sont récapitulés au travers du Tableau V- 6 et du Tableau V- 7 ci-après. Les températures de fumées étant relativement faibles (de l'ordre de 350°C pour rappel) et proche de 500 à 600 °C dans le foyer, il est donc peu probable de former du NO thermique, la majorité du NO formé étant issue soit de l'azote du combustible (NO du combustible), soit de l'azote de l'air (prompt NO) [10].

En considérant les teneurs en azote (Tableau V- 1) des combustibles utilisés (0,1 à 0,3 % massique en moyenne), si tout était oxydé en NO durant la combustion, les facteurs d'émissions attendus seraient de l'ordre de 125 à 380 mg/MJ en moyenne. Les valeurs mesurées lors des essais de combustion (Tableau V- 6) montrent que toutes les biomasses présentent des facteurs d'émission de l'ordre de 50 mg/MJ (100 mg/MJ dans le cas de la bûche densifiée) sur toutes les phases de combustion, à l'exception de la phase d'extinction. La phase d'extinction montre des valeurs inférieures, avec des facteurs d'émissions oscillant entre 0 et 20 mg/MJ. Nos valeurs sont donc en accord avec la littérature, où les phases nominales présentent des facteurs d'émission de l'ordre de 50 à 100 mg/MJ [77,80]. Ces données confirment dans un premier temps que l'azote du combustible ne se transforme pas uniquement en NO. Dans un second temps, au vu de la faible présence de COV lors de la phase d'extinction et donc de radicaux hydrocarbonés (Figure V- 1), il est peu probable que le NO formé soit du prompt NO lors de cette phase.

mg.MJ ⁻¹	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/	
Campagne n°1	Allumage	50	70	40	40	30	/	100
	MeR	50	50	40	60	30	/	90
	CN1	70	50	30	40	20	/	90
	CN2	50	40	40	30	20	/	90
	CN3	50	60	50	/	30	/	80
	Extinction	10	10	0	/	0	/	20
	Moyenne CN	60	50	40	40	20	/	90

Tableau V- 6 : Facteurs d'émission en NO (Incertitude de mesure de 10 mg.MJ-1)

Ce constat est identique pour les émissions de SO₂. Aux teneurs maximales en soufre mesurées dans les combustibles (Tableau V- 1), la valeur moyenne attendue à l'émission est de l'ordre de 30 mg/MJ au maximum. Vu les faibles concentrations en SO₂ mesurées lors des essais de combustion montrées dans le Tableau V- 7 (entre 0 et 100 mg/MJ) et en tenant compte de l'incertitude de mesure de 50 mg/MJ, les résultats obtenus sont donc conformes aux attentes liées aux teneurs en soufre du combustible.

mg.MJ ⁻¹		Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
		Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
Campagne n°1	Allumage	45	50	0	5	40	/	15
	MeR	15	5	0	5	5	/	5
	CN1	5	0	0	0	45	/	0
	CN2	0	5	0	0	20	/	0
	CN3	5	5	0	/	45	/	5
	Extinction	15	0	0	/	0	/	50
	Moyenne CN	5	5	0	0	35	/	0
Campagne n°2	Allumage	35	30	15	85	30	55	55
	MeR	30	35	15	65	70	70	30
	CN1	35	30	20	80	75	65	25
	CN2	30	50	30	65	70	45	20
	CN3	35	50	35	95	50	50	5
	Extinction	45	80	65	80	65	65	0
	Moyenne CN	35	45	30	80	65	55	15
Campagne n°3	Allumage	25	35	30	30	45	85	70
	MeR	25	35	20	55	180	60	45
	CN1	40	50	35	70	50	55	30
	CN2	35	50	45	50	55	45	35
	CN3	35	35	45	45	35	45	35
	Extinction	45	25	70	75	35	110	55
	Moyenne CN	35	45	40	55	45	50	35

 Tableau V- 7 : Facteurs d'émission en SO₂ (Incertitude de mesure de 50 mg.MJ⁻¹)

4) COVT et COVTNM

Les facteurs d'émission des hydrocarbures non méthaniques et totaux sont répertoriés dans les Tableau V- 8 et Annexe V- 1 ci-après. De manière générale, comme le montrait la Figure V- 1 précédemment, dans le cas du charme brut, les émissions des COVTNM suivent la même tendance que les émissions de CO à l'exception de la phase d'extinction, où seul le monoxyde de carbone croit. Il est donc tout à fait cohérent que les remarques concernant le monoxyde de carbone soient identiques à celles des émissions d'hydrocarbures, à savoir que les prétraitements des combustibles ne montrent pas de différences significatives sur les facteurs d'émission. L'allumage reste la phase la plus émissive en termes de polluant et la phase d'extinction est désormais la phase où les émissions sont moindres. De façon similaire aux émissions de CO, la palette de sapin et la bûche densifiée sont les deux combustibles les plus émetteurs. Les COVT sont majoritairement représentés par les COVTNM à hauteur de 50-70 %. COVT et COVTNM suivent donc tous deux les mêmes tendances.

De manière générale, les résultats obtenus lors des phases nominales sont de l'ordre de 50 mg/MJ pour les bois de feuillus et de l'ordre de 100-150 mg/MJ pour le bois de palette et la bûche densifiée. Les facteurs d'émission des hydrocarbures sont en accord avec la littérature concernant les bois de résineux avec de valeurs de 155 à 221 mg/MJ présentées par Ozgen et al. (Tableau I- 10) [77]. Néanmoins, concernant les bois de feuillus, les valeurs mesurées sont inférieures d'un facteur 3 à 4 en comparaison avec la littérature où les facteurs d'émissions varient de 162 à 403 mg/MJ [77]. La génération des appareils et surtout l'apport suffisant d'oxygène lors de la combustion des bois de feuillus dans notre cas (Tableau V- 4) expliquent nos facteurs d'émission inférieurs. Notre appareil est équipé d'une technologie de post-combustion supplémentaire permettant de prolonger le parcours des fumées et d'augmenter la température de ces dernières.

mg.MJ ⁻¹	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/	
Campagne n°1	Allumage	295	295	70	240	245	/	215
	MeR	195	75	95	130	60	/	70
	CN1	50	25	160	55	150	/	25
	CN2	20	20	75	120	260	/	20
	CN3	85	40	85	/	530	/	65
	Extinction	5	5	5	/	65	/	90
	Moyenne CN	50	30	105	90	315	/	35
Campagne n°2	Allumage	255	150	185	325	505	505	635
	MeR	95	55	75	80	490	395	195
	CN1	35	35	40	65	160	330	110
	CN2	30	35	35	30	120	105	155
	CN3	35	50	55	60	190	60	70
	Extinction	5	30	25	10	40	30	10
	Moyenne CN	35	40	45	50	155	165	110
Campagne n°3	Allumage	325	270	325	150	515	570	415
	MeR	175	90	50	135	615	250	185
	CN1	110	70	20	75	120	205	115
	CN2	50	70	30	35	260	65	105
	CN3	40	40	35	40	130	115	105
	Extinction	10	10	10	15	30	20	45
	Moyenne CN	65	60	30	50	170	130	110

 Tableau V- 8 : Facteurs d'émission en COVTNM exprimés en équivalent CH₄ (Incertitude de mesure de 5 mg.MJ⁻¹)

5) Emissions particulières

Le lavage et l'écorçage de la biomasse permet de déminéraliser le bois et par voie de conséquence de diminuer les teneurs en minéraux présentes initialement. Ainsi, la quantité de matière susceptible de s'adsorber sur les particules est également réduite. Afin d'évaluer au mieux l'impact de la déminéralisation de la biomasse lors de sa combustion, les émissions particulières ont été suivies en masse et en nombre. Les minéraux non volatilisés sous forme particulaire restent présent dans les cendres de grilles. Une analyse minérale des cendres de grilles par ICP a alors été effectuée pour compléter les mesures particulières. Malheureusement, du fait de l'inhomogénéité des bûches et de leurs teneurs minérales, les résultats obtenus suite aux bilans massiques de chaque minéral sont aberrants (concentrations négatives). Ces valeurs ne sont donc pas présentées.

A- Emissions de particules totales en masse (TSP)

Différents prélèvements de TSP ont été effectués : des prélèvements normés qui correspondent à des mesures d'une durée de 30 minutes, 3 minutes après le début d'une charge nominale et des prélèvements non normés. Ces derniers englobent toute la durée de la charge et ont été réalisés sur chaque phase de combustion (allumage, mise en régime, charges nominales et extinction). Les résultats des émissions de TSP dites normées et non normées sont récapitulés respectivement dans les Tableau V- 9 et Tableau V- 10.

mg.MJ ⁻¹	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/	
Campagne n°1	CN1	12	19	13	10	62	/	7
	CN2	16	21	13	19	54	/	8
	CN3	12	19	/	/	86	/	/
	Moyenne CN	13±2	20±1	13	15±6	67±17	/	8±1
Campagne n°2	CN1	17	9	8	/	18	49	10
	CN2	11	10	13	10	8	27	19
	CN3	15	10	26	5	19	39	8
	Moyenne CN	14±3	10±1	16±9	8±4	15±6	38±11	12±6
Campagne n°3	CN1	15	9	13	7	11	34	14
	CN2	12	15	11	7	34	17	13
	CN3	11	12	17	8	14	17	16
	Moyenne CN	13±2	12±3	14±3	7±1	20±13	23±10	14±2

Tableau V- 9 : Facteurs d'émission des TSP normées

- Lavage de biomasse

Dans le cas du lessivage naturel des bûches de charme, les incertitudes de mesures et l'hétérogénéité des valeurs ne permettent pas de conclure quant à un effet du lavage sur les émissions de TSP, que celles-ci soient normées ou non. Ce constat est identique dans le cas des planches de sapin. De nouveau, la phase d'allumage reste la plus émissive à l'inverse de la phase d'extinction (comme expliqué précédemment pour le CO au travers de la Figure I- 8 entre autres).

mg.MJ ⁻¹		Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
		Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
Campagne n°1	Allumage	63	201	21	28	144	/	31
	MeR	18	8	9	9	21	/	9
	CN1	11	8	10	7	62	/	/
	CN2	7	11	7	10	37	/	4
	CN3	/	13	/	/	77	/	/
	Extinction	0	19	/	/	5	/	/
	Moyenne CN	9±3	11±3	9±2	9±2	59±20	/	4
Campagne n°2	Allumage	35	82	28	117	79	127	246
	MeR	30	9	18	34	52	48	25
	CN1	20	11	10	13	18	43	13
	CN2	13	10	15	/	15	36	14
	CN3	21	9	20	15	19	34	8
	Extinction	3	2	8	4	5	5	7
	Moyenne CN	18±4	10±1	15±5	14±1	17±2	38±5	12±3
Campagne n°3	Allumage	42	43	47	36	41	47	170
	MeR	17	14	15	19	/	39	20
	CN1	17	15	17	20	17	29	18
	CN2	13	24	15	15	28	17	13
	CN3	14	16	20	15	17	18	11
	Extinction	4	6	6	4	5	6	5
	Moyenne CN	15±2	18±5	17±3	17±3	21±6	21±7	14±4

Tableau V- 10 : Facteurs d'émission des TSP non normées

- Ecorçage des bûches de charme

Malgré les incertitudes de mesures, une tendance est présente sur les facteurs d'émissions des TSP normées suite à l'écorçage de la biomasse. En effet, l'écorçage semble permettre une réduction des particules totales en masse émises. Concernant les TSP non normées, aucune variation significative n'est constatée sur les émissions suite à l'écorçage. De fait, les trois premières minutes non mesurées lors des TSP normées doivent être plus émissives dans le cas de la biomasse écorcée. De nouveau, la phase d'allumage reste la plus émissive à l'inverse de la phase d'extinction comme dans le cas du lavage de la biomasse.

- Inter-comparaison des essences

Concernant les TSP normées, les biomasses brutes présentent des facteurs d'émission plus ou moins similaires centrés sur 13 mg/MJ à l'exception des planches de sapin qui montrent des valeurs supérieures proches de 20 mg/MJ. Que ce soit dans le cas des TSP normées ou non, les valeurs relatives à la palette brute ne sont pas prises en compte dans les commentaires car aberrantes au regard des essais de reproductibilité. Dans les cas des TSP non normées, les facteurs d'émission en TSP des charges nominales sont centrés sur 15mg/MJ et sont donc supérieures aux TSP normées. Cette différence n'est pas significative et s'explique principalement par le fait que même si les 3 premières minutes de combustion d'une charge contribuent énormément, on assiste à un phénomène de dilution. En effet, le prélèvement des TSP non normées dure jusqu'à deux fois plus

longtemps que le prélèvement normé. Sachant que la fin de charge n'est pas très émissive, le facteur d'émission résultant se retrouve alors minoré.

L'allumage apparaît de nouveau comme la phase la plus émissive avec des facteurs d'émission allant de 2 à 20 fois celui des charges nominales correspondantes.

Les facteurs d'émission des TSP normées sont nettement inférieurs à la littérature [10,77,80] (Cf Tableau I- 7). L'insert XP68-IN étant récent et doté d'un double système de post-combustion, il permet une combustion contrôlée et donc moins émissive. De plus, l'insert étant labellisé Flamme Verte 5*, les émissions de TSP ne doivent pas excéder 90 mg/Nm³, soit approximativement 60 mg/MJ. De manière générale, toutes les biomasses étudiées respectent cette valeur. Des différents tests, il faut ici retenir l'action très positive de l'écorçage sur les émissions de TSP normées, avec une diminution d'un facteur 2. Cette diminution suite à l'écorçage est identique à celle observée sur les émissions de TSP dans le cas des granulés lavés. Dans les deux cas, cela corrèle avec l'abaissement des teneurs en minéraux et notamment en potassium des combustibles. Ce constat rejoint celui de Ravichandran et Corscadden qui ont observé des résultats similaires durant la combustion de biomasses agricoles lavées et compactées sous forme de briquettes (paille d'orge, roseau, paille de blé et du panic érigé) dans un insert domestique [147].

B- Emissions de particules en nombre

L'analyse des particules totales en masse est complétée par les concentrations moyennes en nombre des $PM_{2.5}$ (particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu m$) mesurées avec l'ELPI qui sont récapitulées ci-après dans le Tableau V- 11. En complément, les fractions de $PM_{0.1}$ (particules de diamètre inférieur à $0,1 \mu m$) et de $PM_{0.1-1}$ (particules de diamètre compris entre $0,1$ et $1 \mu m$) sont données au travers du Tableau V- 12. Ces dernières sont exprimées en pourcentages en nombre par rapport au $PM_{2.5}$. Les distributions granulométriques en nombre sont données en Figure V- 2 et Figure V- 3 pour l'influence du lessivage et de l'écorçage respectivement.

Les résultats obtenus lors de la combustion d'une même essence sont très hétérogènes et rendent les interprétations des facteurs d'émission des $PM_{2.5}$ assez délicates. De manière générale, au regard des incertitudes de mesures, aucune variation significative n'est observée sur les charges nominales quelle que soit la biomasse considérée, à l'exception des bûches de résineux (palette et bûche densifiée). En effet, dans le cas des feuillus, les facteurs d'émissions sont de l'ordre de 3 à $5 \cdot 10^{12}$ $1/MJ$ alors que dans le cas des résineux ils sont globalement supérieurs d'un facteur 2 de par leur tendance à produire des suies. Ces facteurs d'émission corrélerent avec ceux issus de la littérature avec en moyenne 10^{12} à 10^{13} $1/MJ$ [79,80,101]. L'allumage reste également, dans le cas des émissions particulières, la phase la plus émissive avec en moyenne des valeurs 2 à 10 fois supérieures à celles des charges nominales. Les phases de mise en régime et d'extinction présentent des facteurs d'émission sensiblement identiques à ceux des charges nominales.

1.MJ ⁻¹		Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
		Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
Campagne n°1	Allumage	1,5.10 ¹³	4,4.10 ¹³	3,5.10 ¹²	1,1.10 ¹³	1,7.10 ¹³	/	1,8.10 ¹³
	MeR	3,3.10 ¹²	6,7.10 ¹²	2,8.10 ¹²	3,6.10 ¹²	/	/	8,6.10 ¹²
	Moyenne CN	2,0±0,6.10 ¹²	3,4±0,6.10 ¹²	2,7±0,4.10 ¹²	2,5±0,2.10 ¹²	9±3.10 ¹²	/	2,7±0,3.10 ¹²
	Extinction	1,4.10 ¹²	5,4.10 ¹²	1,8.10 ¹²	/	4,0.10 ¹²	/	2,3.10 ¹²
Campagne n°2	Allumage	1,6.10 ¹³	9,4.10 ¹²	8,8.10 ¹²	3,1.10 ¹³	/	3,0E.10 ¹³	7,5.10 ¹³
	MeR	8,7.10 ¹²	5,3.10 ¹²	5,8.10 ¹²	7,4.10 ¹²	/	1,7.10 ¹³	6,6.10 ¹³
	Moyenne CN	5,8±0,1.10 ¹²	5,4±0,3.10 ¹²	5,9±0,6.10 ¹²	6,5±0,4.10 ¹²	/	2±1.10 ¹²	4±1.10 ¹³
	Extinction	7,0.10 ¹²	6,1.10 ¹²	1,1.10 ¹³	7,4.10 ¹²	/	4,2.10 ¹⁰	1,5.10 ¹³
Campagne n°3	Allumage	8,4.10 ¹²	1,1.10 ¹³	9,0.10 ¹²	1,1.10 ¹³	3,3.10 ¹³	4,9.10 ¹³	4,2.10 ¹³
	MeR	5,5.10 ¹²	1,3.10 ¹³	5,9.10 ¹²	1,4.10 ¹³	3,4.10 ¹³	3,1.10 ¹³	1,6.10 ¹³
	Moyenne CN	2±3.10 ¹²	6±1.10 ¹²	5,4±0,6.10 ¹²	5,6±0,3.10 ¹²	2±1.10 ¹³	7±2.10 ¹²	1,6±0,1.10 ¹³
	Extinction	3,6.10 ¹⁰	9,1.10 ¹²	7,9.10 ¹²	7,7.10 ¹²	3,7.10 ¹²	5,2.10 ¹²	8,3.10 ¹²

 Tableau V- 11 : Facteurs d'émissions en nombre des PM_{2,5}

En % de PM _{2,5}		Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée
		Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/
		Fraction de PM_{0,1}						
Campagne n°1	Allumage	68	82	40	71	70	/	94
	MeR	59	72	53	66	/	/	86
	Moyenne CN	54	37	43	43	67	/	63
	Extinction	83	53	57	/	80	/	66
Campagne n°2	Allumage	68	50	55	67	/	77	71
	MeR	67	63	62	37	/	81	88
	Moyenne CN	52	55	49	58	/	42	91
	Extinction	88	87	74	78	/	7	88
Campagne n°3	Allumage	62	56	55	41	81	79	66
	MeR	73	79	64	74	85	77	85
	Moyenne CN	68	59	47	57	81	55	73
	Extinction	15	84	74	76	75	67	68
		Fraction de PM_{0,1-1}						
Campagne n°1	Allumage	32	18	60	29	30	/	6
	MeR	41	28	47	34	/	/	14
	Moyenne CN	46	62	57	57	33	/	37
	Extinction	17	47	42	/	20	/	34
Campagne n°2	Allumage	32	50	45	33	/	23	29
	MeR	33	37	38	62	/	19	12
	Moyenne CN	48	45	50	42	/	58	9
	Extinction	12	13	26	22	/	92	12
Campagne n°3	Allumage	38	44	45	59	19	21	34
	MeR	27	21	36	26	15	22	15
	Moyenne CN	32	41	52	43	19	45	27
	Extinction	85	16	26	23	25	33	32

 Tableau V- 12 : Répartition granulométrique des PM_{2,5} en nombre

En termes de répartition granulométrique des PM_{2,5} en nombre, comme le montre le Tableau V- 12, plus de 99 % des particules fines émises sont en réalité des PM₁ et plus précisément, a minima 50% sont des particules ultrafines (PM_{0,1}). Les résineux apparaissent comme étant les essences émettant le plus de PM_{0,1}, avec une proportion de 80% en moyenne contre 50 à 60 % dans le cas des bois de feuillus. De plus, dans le cas des résineux, quelle que soit la phase de combustion considérée, la valeur de 80 % varie peu au contraire des bois de feuillus. En effet, dans le cas du charme, toutes les phases, à l'exception de l'extinction, sont représentées à 60 % par des PM_{0,1} contre 80% lors de l'extinction. Les distributions granulométriques en nombre sur l'influence du lessivage (Figure V- 2) et de l'écorçage (Figure V- 3) corroborent les observations précédentes. En effet, les PM_{2,5} montrent une augmentation en nombre suite au lavage et une diminution suite à l'écorçage. De plus, les PM émises sont centrées sur un diamètre moyen de l'ordre de 0,1 µm, il n'y a donc pas d'impact du lessivage ou de l'écorçage sur la répartition granulométrique.

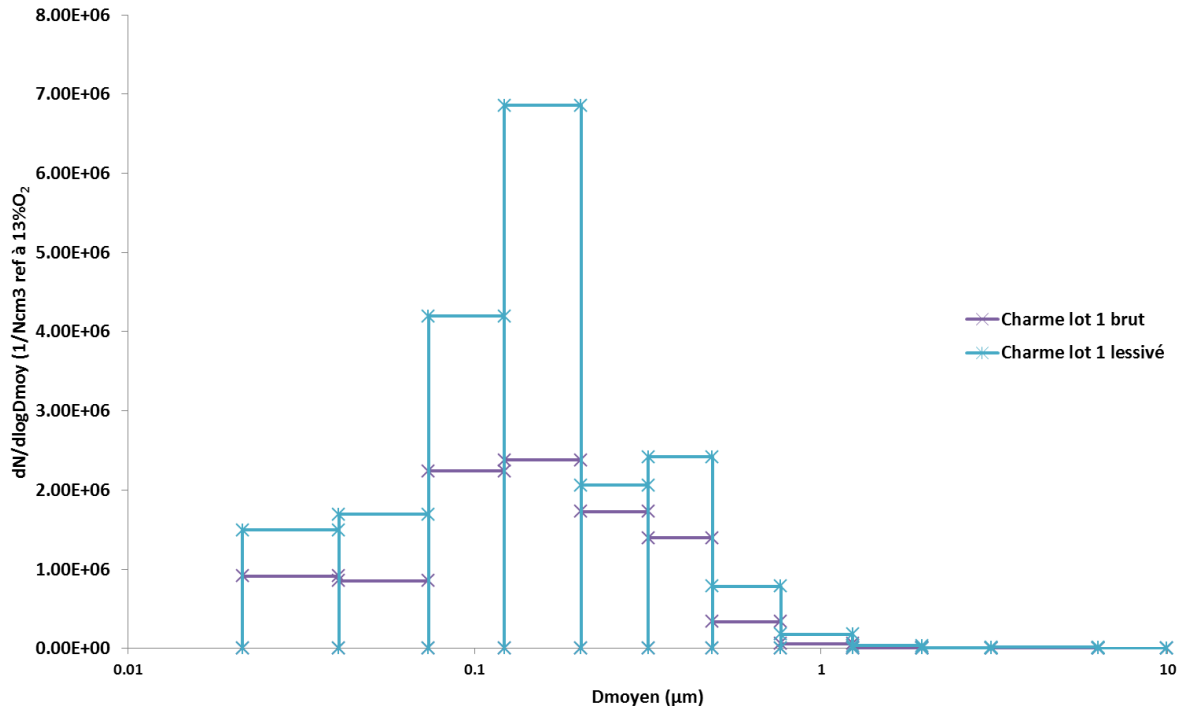


Figure V- 2 : Influence du lessivage sur la distribution granulométrique en taille de la combustion du charme lot 1 lors d'une charge nominale

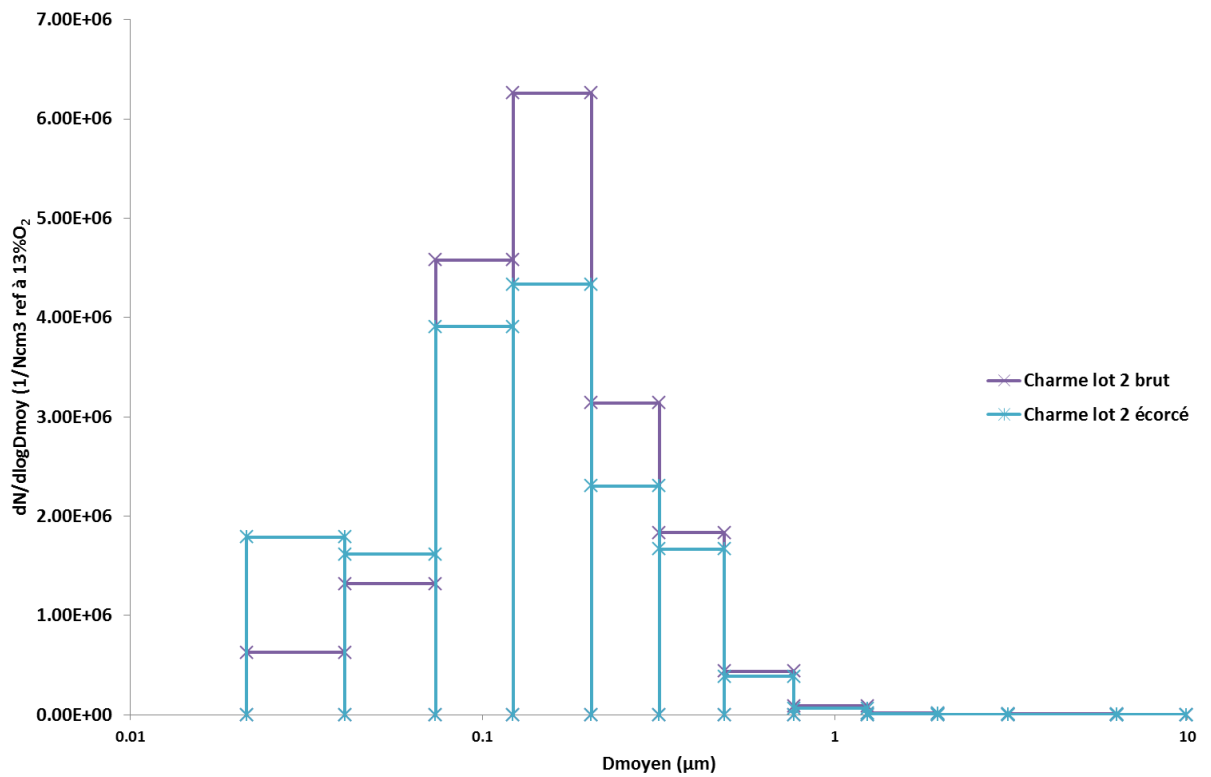


Figure V- 3 : Influence de l'écorçage sur la distribution granulométrique en taille de la combustion du charme lot 2 lors d'une charge nominale

6) Spéciation de composés organiques et traceurs de combustion

En complément des analyses d'hydrocarbures, des analyses plus spécifiques ont été menées sur les émissions issues de la combustion des différentes biomasses afin de faire de la spéciation de certaines familles organiques. Les composés analysés regroupent les HAP, les BTEXT, les aldéhydes, les cétones, les traceurs et indicateurs de combustion régulièrement suivis que sont les sucres de combustion et les méthoxyphénols. L'étude portant sur l'immersion dans l'eau du bois de palette ne faisant pas partie du projet PREPABOIS, aucune analyse sur la spéciation chimique des composés organiques n'est réalisée. De plus, au vu du nombre de combustibles étudiés, du nombre de paramètres sur chacun d'entre eux ainsi que les différentes phases de test (allumage, MeR, CN et extinction), il apparaît évident que pour des raisons technico-économiques, des essais de reproductibilité n'ont pas pu être réalisés. Cela a pour conséquence majeure que les facteurs d'émission ne peuvent pas être encadrés par des écarts-types. Dans le texte de ce chapitre, au cours de la discussion, nous avons arrondi les valeurs à la dizaine la plus proche. Les conclusions qui suivent et valeurs chiffrées des taux de réduction annoncées dans cette partie ne sont donc que des tendances.

Comme déjà annoncé dans le chapitre précédent, les valeurs mesurées pour les sucres de combustion sont incohérentes entre elles et sont très loin des valeurs de la littérature [96,118,122–124,182]. Pour ces raisons, nous n'en avons pas tenu compte.

A- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP ont été mesurés en phases gazeuse, condensable et particulaire. Les profils des émissions des 16 HAP EPA totaux, représentant la somme des trois phases considérées, sont illustrés en Figure V- 4 ci-après et les facteurs d'émission correspondants ainsi que les équivalents toxiques sont récapitulés dans le Tableau V- 13. De manière générale, toutes les biomasses présentent des profils d'émission similaires mais avec des intensités différentes. Le naphthalène est systématiquement le composé majoritairement émis, avec une proportion variant entre 45 et 84% du total des 16 HAP selon l'essai considéré. Quelles que soient les phases de combustion et l'essence considérées, la répartition des HAP dans les différentes phases d'analyse (gazeuse, particulaire et condensable) n'est pas modifiée comme le montre l'Annexe V- 2. Globalement, les HAP sont présents à hauteur de 70% à 90% en phase gazeuse et de 10 à 30% en phase condensable. La phase particulaire ne représentant que 1% au maximum.

- Lessivage du charme

Dans le cas de la combustion des bûches de charme brutes (lot 1), la phase d'allumage apparaît comme étant la phase la plus émissive loin devant les phases d'extinction et nominales avec des facteurs d'émission de respectivement 2430 et 700 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ et 540 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. Lors de l'allumage, les HAP composés de 2 à 4 cycles aromatiques sont les HAP préférentiellement émis. Les profils de la charge nominale et de la phase d'extinction sont identiques, à l'exception du naphthalène qui présente une augmentation significative, avec un facteur d'émission passant de 330 à 500 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ lors de la phase d'extinction.

Concernant l'effet du lavage sur une charge nominale, les facteurs d'émission des deux biomasses brute et lavée sont très proches avec respectivement 540 et 550 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. En revanche, suite au lavage, les facteurs d'émission des HAP lourds (5 à 7 cycles aromatiques) ont tendance à diminuer entre 30 et 70%. Cela a pour conséquence la diminution significative de 60 % de la toxicité liée aux émissions de HAP lors des charges nominales, comme l'illustre le Tableau V- 13, passant ainsi de 8,9 à 3,5 μg (Eq. B[a]P)/MJ. En terme d'émission converties en équivalent toxique, la phase d'allumage reste la plus émissive et toxique avec un total de 26,2 μg (Eq. B[a]P)/MJ contre 6,9 μg (Eq. B[a]P)/MJ pour la phase d'extinction.

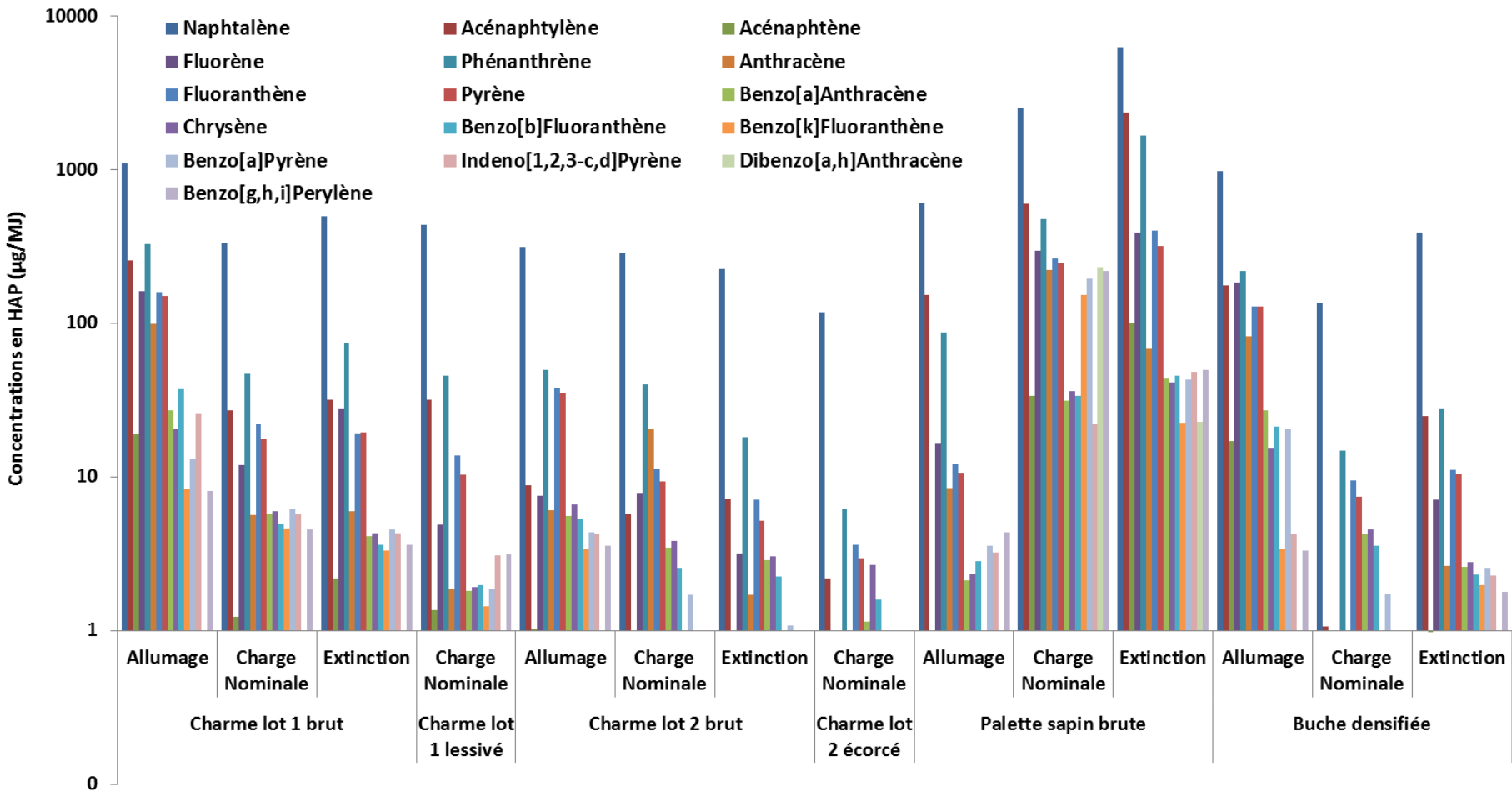


Figure V-4 : Profils des émissions de HAP totaux selon l'essence et la phase de combustion (LOQ de 1 µg/MJ)

µg/MJ	Nombre de cycles	Charme lot 1 brut			Charme lot 1 lessivé	Charme lot 2 brut			Charme lot 2 écorcé	Palette sapin brute			Buche densifiée		
		Allumage	CN	Extinction		Allumage	CN	Extinction		Allumage	CN	Extinction	Allumage	CN	Extinction
Naphtalène	2	1100	330	500	440	320	290	230	120	610	2550	6320	980	140	390
Acénaphthylène	3	260	30	30	30	10	10	10	<LOQ	150	600	2360	180	<LOQ	30
Acénaphthène	3	20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30	100	20	<LOQ	<LOQ
Fluorène	3	160	10	30	10	10	10	<LOQ	<LOQ	20	300	390	180	<LOQ	10
Phénanthrène	3	330	50	80	50	50	40	20	10	90	480	1680	220	20	30
Anthracène	3	100	10	10	<LOQ	10	20	<LOQ	<LOQ	10	220	70	80	<LOQ	<LOQ
Fluoranthène	4	160	20	20	10	40	10	10	<LOQ	10	270	400	130	10	10
Pyrène	4	150	20	20	10	40	10	10	<LOQ	10	250	320	130	10	10
Benzo[a]Anthracène	4	30	10	<LOQ	<LOQ	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30	40	30	<LOQ	<LOQ
Chrysène	4	20	10	<LOQ	<LOQ	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	40	40	20	10	<LOQ
Benzo[b]Fluoranthène	5	40	10	<LOQ	<LOQ	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30	50	20	<LOQ	<LOQ
Benzo[k]Fluoranthène	5	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	150	20	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[a]Pyrène	5	10	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	200	40	20	<LOQ	<LOQ
Indeno[1,2,3-c,d]Pyrène	7	30	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20	50	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzo[a,h]Anthracène	5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	230	20	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[g,h,i]Perylène	6	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	220	50	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Total (µg/MJ)		2430	540	700	550	510	390	280	130	900	5620	11950	2010	190	480
Total µg (Eq. B[a]P)/MJ		26,2	8,9	6,9	3,5	6,9	3,0	1,9	0,8	5,7	463,2	95,1	29,0	2,9	4,0

Tableau V- 13 : Facteurs d'émission totaux des HAP (LOQ de 1 µg/MJ)

- Ecorçage du charme

Dans le cas de la combustion des bûches de charme brutes (lot 2), les facteurs d'émission des phases d'allumage, nominale et d'extinction sont inférieurs au charme brut lot 1 avec respectivement 510, 390 et 280 µg/MJ pour le total des 16 HAP mesurés. La phase d'allumage est la phase la plus émissive au contraire de la phase d'extinction. Lors de l'allumage, les HAP légers (2 à 4 cycles aromatiques) présentent des facteurs d'émission supérieurs aux autres phases de combustion.

Concernant l'effet de l'écorçage sur une charge nominale, une réduction significative de l'ensemble des HAP est constatée. L'écorçage permet une diminution de 65% des facteurs d'émissions sur le total des 16 HAP quantifiés. En termes d'équivalent toxique, l'écorçage permet de passer à des émissions de 3,0 à 0,8 µg (Eq. B[a]P)/MJ, soit une réduction de 73% de l'impact sanitaire sur l'Homme. Les phases d'allumage et d'extinction présentent quant à elles des facteurs d'émission de respectivement 6,9 et 1,9 µg (Eq. B[a]P)/MJ.

- Inter-comparaison des essences

La bûche densifiée présente des valeurs à l'émission en HAP de 2010, 190 et 480 µg/MJ pour respectivement les phases d'allumage, nominale et d'extinction. Les profils d'émission de ces trois phases sont similaires à ceux de la bûche de charme du lot 1, aux facteurs d'émission près. En effet, la bûche densifiée présente des valeurs inférieures de 200 à 400 µg/MJ en comparaison avec les phases de la bûche de charme. Cette variation est majoritairement due aux diminutions des facteurs d'émission du naphthalène, de l'acénaphthylène et de phénanthrène. Les équivalences toxiques montrent que la phase nominale est la moins nocive avec 2,1 µg (Eq. B[a]P)/MJ et que la phase d'allumage est la plus toxique avec un facteur d'émission de 29,0 µg (Eq. B[a]P)/MJ. La phase d'extinction présente quant à elle des émissions de 4,0 µg (Eq. B[a]P)/MJ.

En ce qui concerne la combustion des planches de palette brute, les tendances vont à l'inverse de toutes les autres biomasses. Les phases nominales et d'extinction présentent des valeurs significativement élevées en comparaison avec les autres essences avec des facteurs d'émission de respectivement 5620 et 11950 µg/MJ. Les bois de résineux sont connus pour leur tendance à faire des suies lors de leur combustion. Comme expliqué dans le Chapitre 1, les HAP sont des précurseurs de formations de suies, il n'est donc pas étonnant que ces essences présentent des facteurs d'émissions en HAP supérieurs aux autres. La phase d'allumage est à l'inverse peu émissive, avec des émissions de HAP de 900 µg/MJ. Les équivalences toxiques sont de 5,7, 463,2 et 95,1 µg (Eq. B[a]P)/MJ pour respectivement les phases d'allumage, nominale et d'extinction. Les valeurs élevées des phases nominales et d'extinction sont dues aux fortes concentrations en Benzo[a]Pyrène qui contribuent à hauteur de 45% dans le potentiel toxique. Le B[a]P est la molécule de cette famille reconnue comme étant l'un des HAP les plus toxiques pour l'Homme et servant de référence sur l'échelle des facteurs toxiques définis historiquement par l'EPA puis recommandés ensuite par l'OMS. Il faut cependant nuancer les facteurs d'émission mesurés, en considérant le taux d'humidité de la biomasse. Les planches de sapin brutes ont un taux d'humidité important de 26%. Comme l'avait montré Brandelet [10], l'humidité dégrade la combustion, augmentant ainsi les émissions de HAP. Brandelet a montré qu'une bûche de hêtre à 28% d'humidité émet 4000 µg/MJ du total des 16 HAP EPA lors d'une charge nominale soit un ordre de grandeur équivalent à celui de la palette brute. A titre d'exemple, une bûche de hêtre à 12% d'humidité présente un facteur d'émission de 174 µg/MJ [10].

En dehors de la palette brute, les facteurs d'émission totaux des 16 HAP sont compris entre 140 et 600 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. Ils rejoignent donc parfaitement ceux annoncés par Brandelet, Ozgen et al. et Tschamber et al. dans la littérature [10,77,101] (Cf Tableau I- 11). Il faut retenir l'action positive du lavage et de l'écorçage de la biomasse sur la toxicité des HAP émis lors de la combustion.

B- Composés Organiques Volatils mono-aromatiques (BTEXT)

Les BTEXT (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes et Triméthylbenzène) sont mesurés en phase gazeuse. Leurs profils d'émission sont illustrés en Figure V- 5 ci-après et leurs facteurs d'émission en Annexe V- 3 pour chaque biomasse. Les molécules prédominantes quantifiées lors des essais de combustion sont le benzène et le toluène quelles que soient la phase et l'essence. Le benzène représente entre 56 à 98% du total émis et le toluène entre 2 à 30%. La somme de ces deux composés compte pour 86 à 100% des émissions de BTEXT.

- Lessivage du charme

La biomasse brute du charme lot 1 présente des facteurs d'émission de 62860, 4190 et 4760 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ pour respectivement les phases d'allumage, nominale et d'extinction. Ces deux dernières montrent des valeurs et profils d'émission équivalents. En revanche, un facteur 14 intervient en comparaison avec la phase d'allumage, qui est donc la phase la plus émissive.

Concernant l'effet du lessivage des bûches de charme sur les émissions de BTEXT, des diminutions sont constatées sur les phases d'allumage et nominale. En effet, les facteurs d'émission sont réduits de respectivement 58 et 47% pour ces deux phases de combustion.

- Ecorçage du charme

Le charme brut du lot 2 présente des valeurs à l'émission pour les différentes phases de 110, 16820 et 350 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ pour respectivement les phases d'allumage, nominale et d'extinction. La phase nominale est très émissive en comparaison avec les autres phases, où un facteur 50 à 150 intervient. Ce constat est assez surprenant, notamment la valeur mesurée à l'allumage, d'autant plus que la bûche de charme brute du lot 1 ne montre pas le même comportement.

L'effet de l'écorçage montre une baisse sur les émissions de BTEXT, avec une diminution de 51% lors de la charge nominale.

- Inter-comparaison des essences

La palette brute apparaît comme une des essences émettant le plus de BTEXT. Cela est cohérent avec les commentaires précédents sur la formation des HAP pour les bois de résineux et leur tendance à faire de la suie (Cf Chapitre 1). Les mesures réalisées durant la phase d'allumage n'ont pas pu être exploitées car la cartouche de prélèvement a percé (ou saturé) au vu des concentrations trop importantes. Qualitativement, les concentrations attendues sont supérieures à celles des autres essences et sont donc a minima égales à 125000 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ qui représente la quantité maximale pour laquelle les cartouches n'ont pas percé. La charge nominale montre un facteur d'émission de 115780 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ et la charge d'extinction de 1460 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. Cette valeur élevée dans le cas de la charge nominale s'explique également par le taux d'humidité important de la biomasse (26% pour rappel) qui détériore la qualité de la combustion.

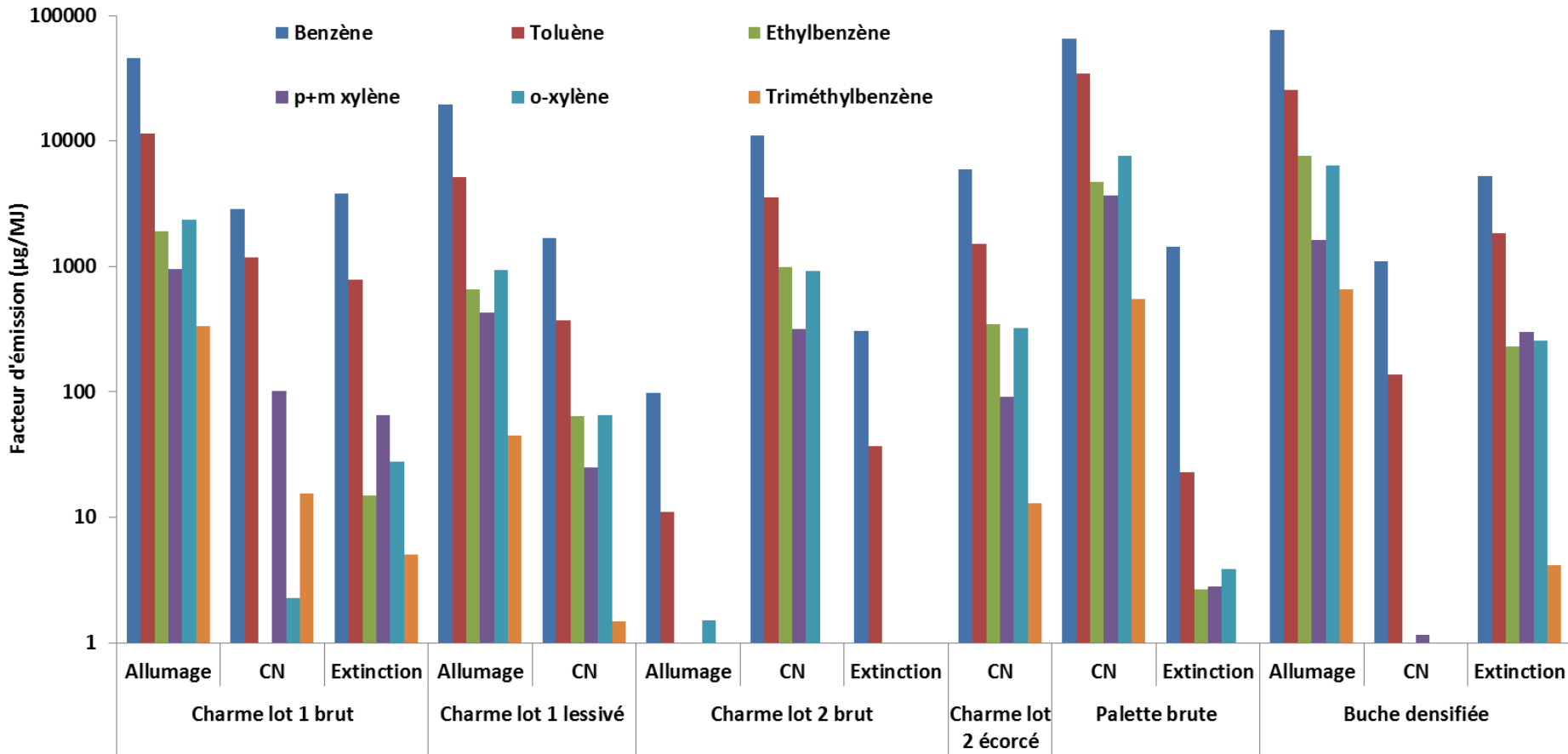


Figure V- 5 : Profils des émissions des BTEXT selon l'essence et la phase de combustion

Les émissions de la bûche densifiée sont élevées dans le cas de l'allumage et de l'extinction avec des facteurs d'émission de respectivement 117960 et 7890 µg/MJ. En revanche, c'est l'essence qui présente la plus faible valeur durant la charge nominale, avec 1240 µg/MJ.

Excepté dans le cas de la combustion des bûches de charme du lot 2, l'allumage apparaît comme la phase la plus émettrice de BTEXT avec a minima 26610 µg/MJ. Les différences observées entre les émissions des bûches de charme brutes du lot 1 et du lot 2 laissent penser à une erreur expérimentale liée au prélèvement lors des essais. De manière générale, le lavage et l'écorçage de biomasse permet la réduction de 50% des émissions de BTEXT lors des charges nominales. Concernant les valeurs mesurées, elles ont des ordres de grandeur en accord avec la littérature (Pettersson et al., Tissari et al. et Paulrud et al.), avec en moyenne des émissions oscillant entre 15000 et 25000 µg/MJ pour les charges nominales (Cf Tableau I- 12) [79,80,117].

C- Méthoxyphénols

Les méthoxyphénols (phénol, guaiacol, syringol) ont été mesurés, similairement aux HAP, en phase gazeuse, particulaire et condensable, contrairement à la littérature où la phase condensable n'est jamais, ou très rarement considérée. Leurs profils d'émission totaux sont donnés en Figure V- 6 ci-après et les facteurs d'émission totaux sont disponibles en Annexe V- 4. Le phénol est la molécule prédominante avec en moyenne une proportion de 60 et 99 % hormis pour la phase d'allumage du charme brut lot 1 où les trois composés mesurés montrent des facteurs d'émissions comparables. Comme l'indique l'Annexe V- 5, les méthoxyphénols sont majoritairement présents en phase condensable (entre 42 et 98%) et gazeuse (entre 0 et 58%). La phase particulaire n'étant que très peu représentée, avec au maximum 30% dans le cas de la combustion de palette brute.

- Lessivage du charme

L'allumage, dans le cas du charme brut (lot 1), émet les trois molécules que sont le phénol, le guaiacol et le syringol avec des facteurs d'émission assez proches, respectivement 4710, 3700 et 5650 µg/MJ. La charge nominale et la charge d'extinction montrent des profils similaires avec des émissions de méthoxyphénols respectives de 960 et 1190 µg/MJ. Le guaiacol et le syringol étant minoritaire sur ces phases.

Dans le cas du charme lavé, seule la phase nominale a été quantifiée. Avec un facteur d'émission en phénol de 140 µg/MJ, le lavage montre une efficacité de réduction des composés phénoliques émis, et du phénol en particulier, de l'ordre de 80 %.

- Ecorçage du charme

Comme dans le cas des émissions de HAP et de BTEXT, la phase d'allumage du charme brut lot 2 présente de faibles valeurs à l'émission. En effet, les facteurs d'émission des phases d'allumage, nominale et d'extinction sont de respectivement 350, 780 et 90 µg/MJ en méthoxyphénols totaux. La phase nominale est donc la phase la plus émissive. Le phénol est la molécule prédominante parmi les émissions des composés phénoliques totaux avec des proportions variant entre 85 et 97%.

L'écorçage du charme présente, comme pour le lavage, une diminution des facteurs d'émission totaux en méthoxyphénols de l'ordre de 80 % pour la phase nominale.

- Inter-comparaison des essences

La palette brute présente des profils d'émission similaires sur les 3 phases de combustion étudiées, avec des proportions en émissions de phénol de l'ordre de 65 % et en guaiacol de l'ordre de 35%. La phase d'allumage est la moins émissive avec des valeurs à l'émission en composés phénoliques de 2850 µg/MJ alors que les phases nominales et d'extinction montrent des facteurs d'émission de 19660 et 15210 µg/MJ respectivement.

La bûche densifiée montre des tendances très similaires à la combustion du charme du lot 1 sur l'ensemble des phases de combustion. L'allumage présente une répartition en phénol, guaiacol et syringol de respectivement 50, 10 et 40 % et un facteur d'émission total de 4020 µg/MJ. Les phases nominales et d'extinction sont majoritairement représentées par le phénol, à hauteur de 99 %, et présentent des facteurs d'émission de respectivement 290 et 1500 µg/MJ.

Les résultats obtenus sont très différents de ceux issus de la littérature. Dans un premier temps, les composés phénoliques sont analysés en phase gazeuse et particulaire, mais très rarement en phase condensable [118,135] (Cf Tableau I- 16). Or dans notre étude, il apparaît clairement que ces composés sont majoritairement présents en phase condensable. Dans un second temps, les facteurs d'émission relevés dans la littérature sont, bien que la phase condensable ne soit pas considérée, supérieurs d'un facteur 30 en moyenne sur les charges nominales, à l'exception du bois de palette brute [96,101,118,122–124,135] (Cf Tableau I- 16). Une des explications probables à une telle différence est la génération des appareils de combustion utilisés.

Quant aux effets du lavage et de l'écorçage de la biomasse, dans les deux cas, une diminution de 80% est constatée sur les émissions des charges nominales. Dans le premier cas, cette réduction peut être attribuée à l'extraction de la matière phénolique initialement présente dans la biomasse [142–144]. Dans le second cas, l'écorçage permet une réduction des teneurs en potassium, et la réduction des émissions de méthoxyphénols rejoint alors les résultats des études de Eom et al. [145,175] sur l'effet catalytique de cet élément sur le clivage des liaisons carbone-carbone des unités glucosiques des polymères cellulosiques. En comparaison avec l'échelle du granulé, la réduction des émissions de méthoxyphénols montre des tendances similaires. De nouveau, les fortes émissions constatées dans le cas de la palette brute peuvent être attribuées au taux d'humidité élevé de cette biomasse (26%) qui dégrade la combustion.

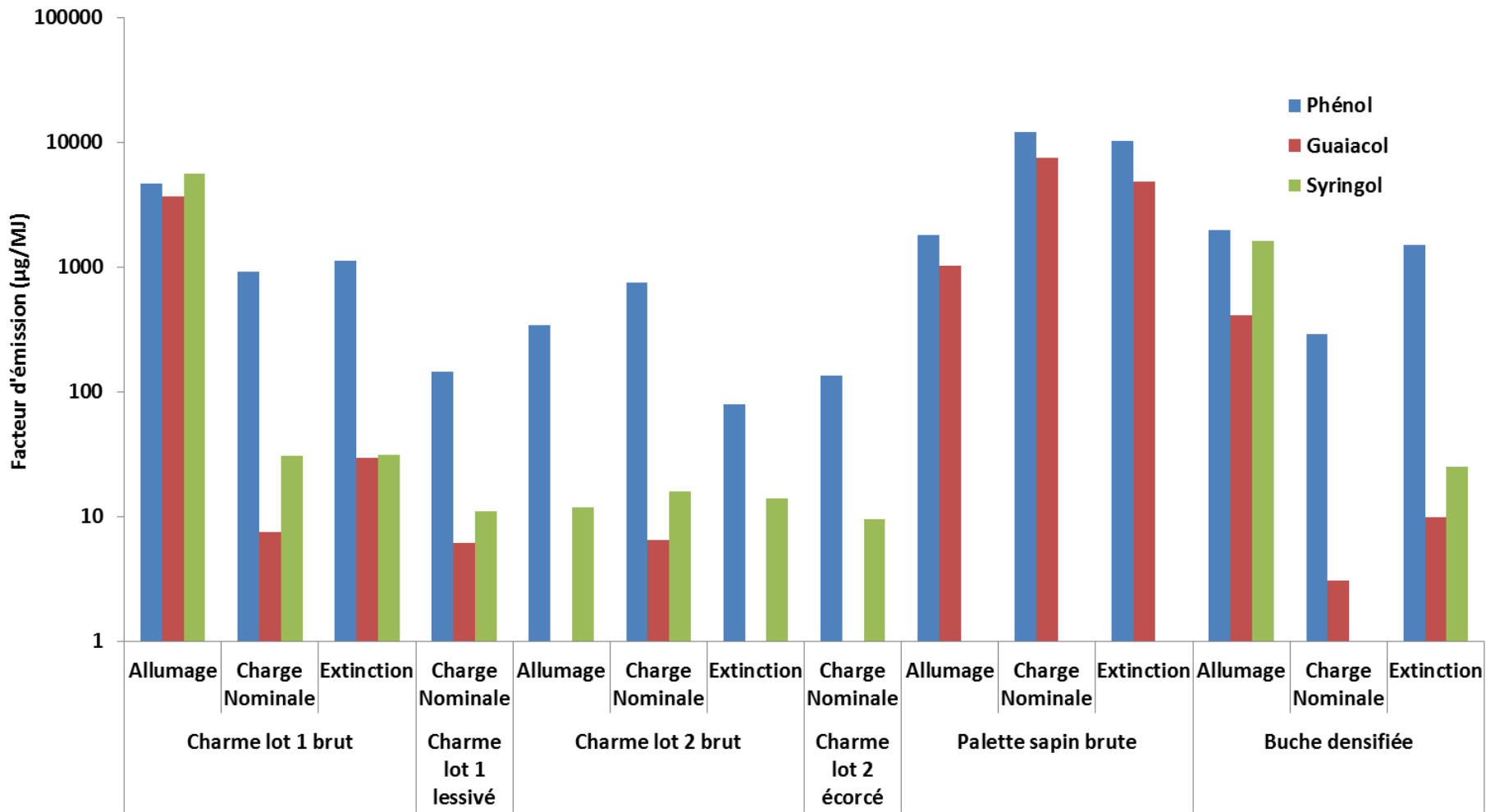


Figure V- 6 : Profils des émissions de méthoxyphénols totaux selon l'essence et la phase de combustion (LOQ de 3 µg/MJ)

D- Aldéhydes et cétones

Les profils des émissions des aldéhydes et cétones mesurés sont illustrés en Figure V- 7 ci-après. Les facteurs d'émission sont récapitulés en Annexe V- 6. Il apparaît clairement que les phases d'allumage et d'extinction sont à minima deux fois moins émissives en aldéhydes et cétones en comparaison avec la phase nominale, hormis dans le cas de la bûche densifiée. Ce résultat est cohérent avec le fait que les aldéhydes et cétones sont des produits de décomposition produits par la pyrolyse lors de la phase nominale.

Les composés majoritairement émis sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acroléine et le propionaldéhyde qui à eux cinq représentent 60 à 99% des émissions totales. L'acétaldéhyde représentant en moyenne 33% des émissions totales. De manière générale, chaque phase et chaque essence montrent des profils d'émission différents.

- Lessivage du charme

Les phases d'allumage, nominale et d'extinction de la combustion de charme du lot 1 présentent des facteurs d'émission totaux de respectivement 4540, 33250 et 3510 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. L'acétaldéhyde représente près de 55% des émissions de la phase nominale. En complément, le formaldéhyde, l'acétone et le valéraldéhyde sont des composés produits en plus forte quantité lors de la phase nominale et sont ainsi responsables des variations constatées sur les facteurs d'émission totaux.

Suite au lavage, les facteurs d'émission des phases d'allumage et nominale sont de respectivement 4540 et 26810 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. Aucune variation significative sur les émissions totales lors de la phase d'allumage n'est constatée, à l'exception de la production d'acétone qui est favorisée au détriment de l'acétaldéhyde en comparaison avec la bûche de charme brut. En revanche, le lessivage permet une diminution de 20% des facteurs d'émissions sur la phase nominale. La formation des composés oxygénés semble modifiée lors de la combustion en comparaison avec le bois brut. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, le propionaldéhyde et le m-tolualdéhyde sont les principaux composés qui présentent des variations des facteurs d'émission suite au lavage.

- Ecorçage du charme

Dans le cas du charme brut du lot 2, les facteurs d'émission totaux mesurés sont de 2180, 37100 et 1240 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ pour respectivement les phases d'allumage, nominale et d'extinction. La phase nominale présente une proportion de 53% en acétaldéhyde. Similairement à la bûche de charme du lot 1, plusieurs composés montrent des concentrations plus élevées lors de la charge nominale.

L'écorçage semble provoquer une augmentation de l'ordre de 20% lors de la charge nominale avec un facteur d'émission totaux de 44000 $\mu\text{g}/\text{MJ}$. On constate principalement une augmentation d'un facteur 2 du formaldéhyde et d'un facteur 6 sur le valéraldéhyde et le m-tolualdéhyde.

- Inter-comparaison des essences

La palette brute présente des profils d'émission similaires pour les phases d'allumage et nominale. En moyenne, un facteur 2 intervient entre les deux phases de combustion sur la quasi-totalité des composés analysés. Par voie de conséquence, cette différence se retrouve sur les facteurs d'émission totaux qui sont pour les phases d'allumage et nominale de 13010 et 21600 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ respectivement.

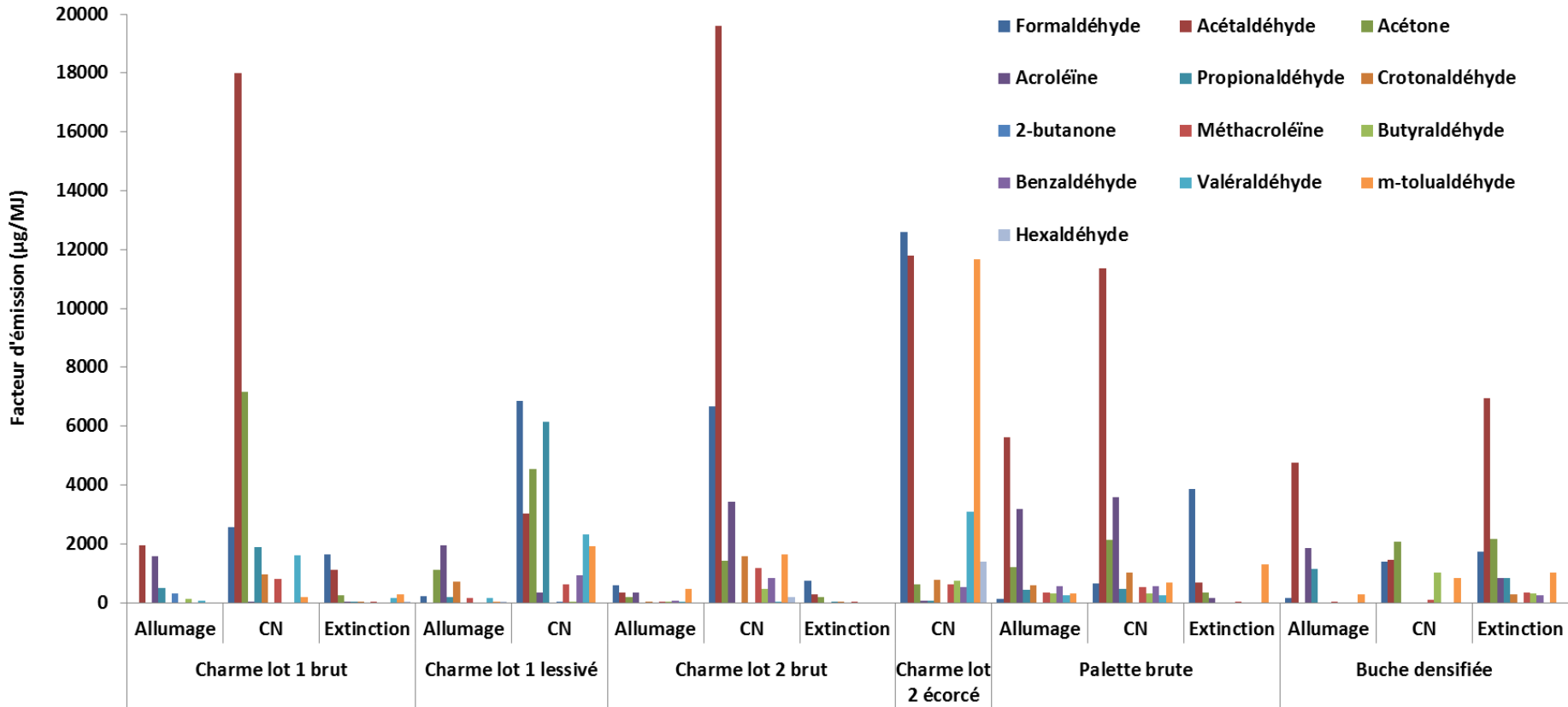


Figure V- 7 : Profils des émissions des aldéhydes et cétones selon l'essence et la phase de combustion

La phase d'extinction présente un facteur d'émission total de 6410 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ dont le composé majoritairement émis est le formaldéhyde, à hauteur de 60% contrairement aux autres phases de combustion où l'acétaldéhyde prédomine (50 à 60% en moyenne).

La bûche densifiée est le seul combustible pour lequel la charge nominale est la moins émissive et l'extinction la phase montrant le facteur d'émission le plus élevé. En effet, les facteurs d'émission totaux de ces charges sont de respectivement 8270, 6880 et 14700 $\mu\text{g}/\text{MJ}$ pour les phases d'allumage, nominale et d'extinction. La densification de la biomasse peut expliquer cette observation sur la phase d'extinction. En effet, lors de l'extinction la biomasse n'est plus autant densifiée qu'initialement et l'oxygène peut ainsi mieux pénétrer le matériau qui se retrouve ainsi plus poreux [186]. De nouveau, l'acétaldéhyde domine les émissions de 50% lors des phases d'allumage et d'extinction. En revanche, la phase nominale montre des proportions de plus ou moins 25% pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et le butyraldéhyde.

Très peu de résultats concernant les émissions d'aldéhydes et de cétones sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde qui sont deux des composés majoritairement quantifiés dans notre étude, les ordres de grandeur des facteurs d'émission sont cohérents avec ceux de Cerqueira et al. [187] pour les charges nominales. En effet, ils ont montré que les facteurs d'émissions se situent sur des gammes de 10 à 100 mg/MJ et 5 à 65 mg/MJ pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde respectivement lors de la combustion de différentes biomasses (pin et chêne) dans un insert bûche des années 2010. En tenant compte de la génération des appareils de combustion utilisés dans ces études (début des années 2000), les valeurs mesurées sont évidemment supérieures aux nôtres.

L'écorçage montre une augmentation de près de 20% des émissions d'aldéhydes et cétones. Comme annoncé par Eom et al. [145], la réduction du taux de potassium augmente le taux de volatils émis contrairement aux méthoxyphénols qui diminuent. Concernant le lavage, la réduction de 20% des émissions totales peut être attribuée à l'extraction des composés extractibles du bois qui par conséquent limite la production de produits de combustion incomplète. Il apparaît clairement que les prétraitements, l'essence et la phase de combustion modifient les mécanismes de formation des aldéhydes au profit d'autres aldéhydes lors de la combustion. La tendance suivie par les aldéhydes et cétones après les différents conditionnements des combustibles est similaire à celle observée lors du lavage de biomasse à l'échelle du granulé. Dans les deux cas, les facteurs d'émission sont supérieurs.

7) Récapitulatifs

Le Tableau V- 14 ci-après récapitule l'évolution des facteurs d'émission de chaque famille de polluants suite aux différents prétraitements et en fonction de la charge de combustion considérée. Ce dernier reprend ainsi l'ensemble des facteurs d'émission précédemment exposés. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les valeurs correspondant à la spéciation organique ne sont que des tendances dû à un manque d'essais de reproductibilité.

	Lessivage bûche de charme				Ecorçage bûches de charme				Lavage planches de sapin			
	All.	MeR	CN	Ext.	All.	MeR	CN	Ext.	All.	MeR	CN	Ext.
CO	-19%	-33%	-5%	+8%	~0%	+22%	-30%	-22%	+3%	-17%	+19%	-12%
NOx	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%
SOx	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%	~0%
COVT	-14%	-43%	~0%	-36%	+20%	+53%	~0%	-30%	+16%	-20%	-37%	-62%
TSP normées	/	/	~0%	/	/	/	-34%	/	/	/	~0%	/
TSP non normées	+133%	-52%	-9%	+286%	+89%	+48%	-6%	-43%	~0%	+19%	-13%	+10%
PM _{2.5}	+65%	+44%	+57%	+144%	+148%	+74%	~0%	+10%	+56%	-29%	-66%	-31%
HAP	ND	ND	+12%	ND	ND	ND	-64%	ND	ND	ND	ND	ND
HAP eq. toxique	ND	ND	-61%	ND	ND	ND	-73%	ND	ND	ND	ND	ND
BTEXT	ND	ND	-47%	ND	ND	ND	-51%	ND	ND	ND	ND	ND
Méthoxyphénols	ND	ND	-82%	ND	ND	ND	-81%	ND	ND	ND	ND	ND
Aldéhydes et cétones	ND	ND	-19%	ND	ND	ND	+19%	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau V- 14: Evolution des facteurs d'émission suite aux prétraitements des bûches

III) Conclusions

Un effet significatif du lessivage naturel de la bûche par des précipitations naturelles n'a pas pu être démontré au contraire de l'effet du lavage à l'eau déminéralisée des plaquettes et de la sciure, soulignant ainsi l'influence du facteur d'échelle. Il faut tout de même rappeler que l'effet du lessivage doit être nuancé par l'absence d'information sur l'historique de ce bois avant réception au laboratoire. Néanmoins, l'écorce étant riche en matière minérale, l'écorçage des bûches permet de réduire considérablement les teneurs en minéraux du combustible avec notamment une diminution de 30 % en potassium et 50 % en calcium. L'immersion des planches de sapin dans l'eau déminéralisée réduit quant à elle de 40 % l'élément calcium dans la biomasse. Outre la part minérale, chacun des combustibles utilisés présente des propriétés physico-chimiques similaires.

La variabilité et l'inhomogénéité du combustible bûche se répercutent sur les facteurs d'émission des différents polluants gazeux et particulaires mesurés. En effet, contrairement au poêle à granulés où nous travaillons en régime stabilisé, les interprétations sur les émissions de la bûche sont beaucoup plus complexes. En effet dans le cas du granulé, l'alimentation est continue avec de faibles quantités introduites (quelques granulés) alors que dans le cas de la bûche, l'alimentation est discontinue avec des quantités beaucoup plus importantes (deux bûches). Néanmoins, des grandes tendances se dégagent des résultats.

Dans un premier temps, l'écorçage de la biomasse permet d'atteindre des diminutions de 40 à 50% sur les émissions de CO, HCT et TSP. Même si aucun effet significatif n'est constaté lors du lessivage de la biomasse sur ces polluants, les baisses observées dans le cas de l'écorçage rejoignent celles du lavage des granulés et plus particulièrement l'appauvrissement des biomasses en potassium. En revanche, aucun effet du lavage n'est constaté sur les émissions d'oxydes d'azote et de soufre. Il en est de même avec les émissions de PM_{2,5} en nombre où aucune variation significative ne peut être mise en avant sur l'ensemble des biomasses. Néanmoins, il semblerait que le lessivage tende à augmenter le nombre de PM_{2,5} alors que l'écorçage tend à le diminuer.

Concernant la spéciation des composés organiques émis, l'écorçage du bois abaisse de manière significative les émissions de HAP lors de la combustion avec des émissions totales des 16 HAP EPA réduites de 70%. Aucune variation n'est constatée dans le cas de la lixiviation du charme. Néanmoins, l'impact sanitaire lié à la toxicité des HAP peut être réduit à hauteur de 60 à 70 % dans le cas de la lixiviation ou de l'écorçage. Dans le cas des BTEXT, écorçage et lixiviation conduisent à une diminution des émissions de l'ordre de 50%. Les émissions de méthoxyphénols sont réduites avec en moyenne une baisse de 80%, que ce soit pour la lixiviation ou l'écorçage. Dans le cas des aldéhydes et cétones, le lessivage conduit à une décroissance des émissions de 20% alors que l'inverse se produit suite à l'écorçage.

De manière globale, le lessivage et l'écorçage de la biomasse tendent à montrer des effets positifs sur les émissions dues à la combustion et comme déjà constaté dans le cas du granulé, les observations sont fonction de l'essence de biomasse considérée. En effet, dans le cas de la bûche, les bois de résineux ont tendance à montrer des facteurs d'émissions supérieurs sur l'ensemble des polluants mesurés. Pour finir, la phase de combustion a également son importance dans le cas de la

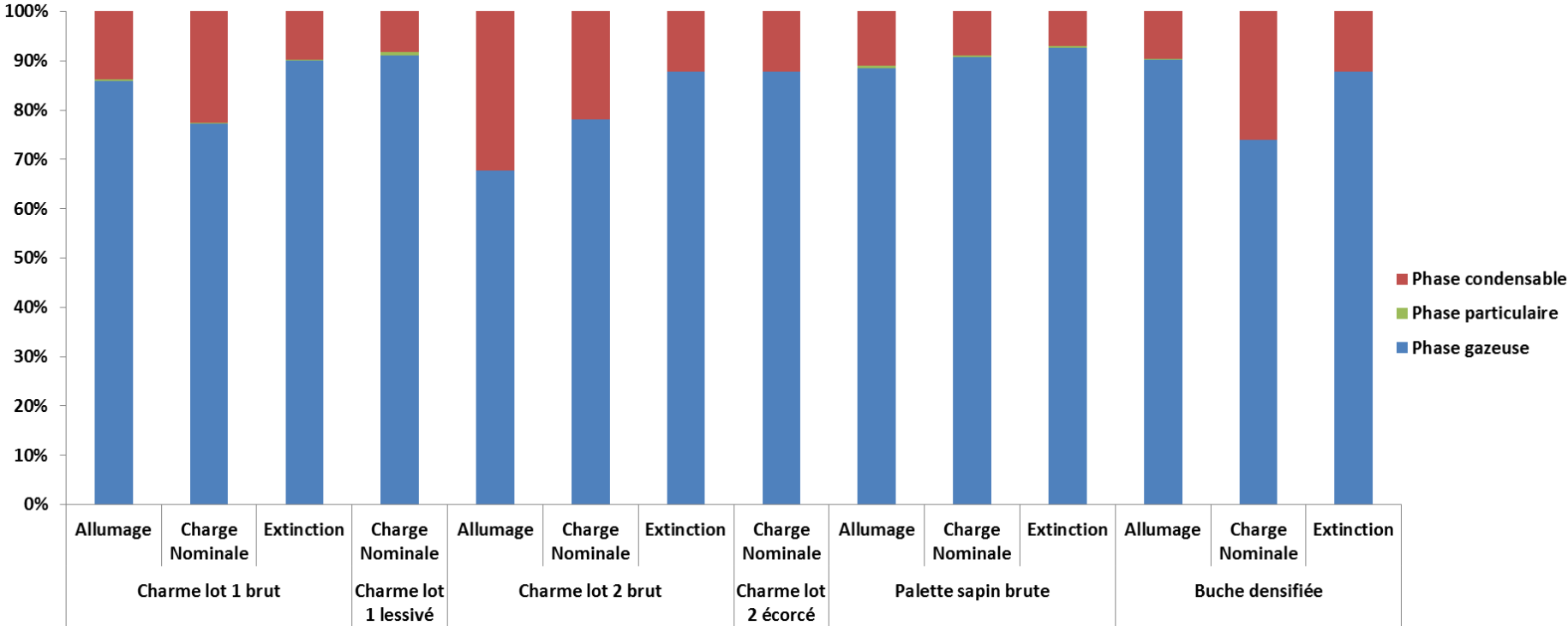
bûche. De manière synthétique, la phase nominale est l'une des phases les moins émissives contrairement à la phase d'allumage. Même si l'interprétation des résultats n'est pas aussi aisée que dans le cas des granulés, les deux types de préparation des bûches, et plus particulièrement l'écorçage, permettent de mettre en évidence leurs tendances aux réductions polluantes générées lors de la combustion.

IV) Annexes

Annexe V- 1 : Facteurs d'émission en COVT exprimés en équivalent CH4 (Incertitude de mesure de 5 mg.MJ-1)

mg.MJ ⁻¹	Charme lot 1		Charme lot 2		Palette sapin		Bûche densifiée	
	Brut	Lessivé	Brut	Ecorcé	Brute	Lavée	/	
Campagne n°1	Allumage	560	570	105	335	505	/	350
	MeR	320	155	135	210	130	/	130
	CN1	80	60	235	95	365	/	75
	CN2	45	65	120	140	420	/	65
	CN3	140	100	115	/	770	/	140
	Extinction	175	35	30	/	130	/	550
	Moyenne CN	90	75	155	120	520	/	95
	Campagne n°2	Allumage	340	190	280	415	680	675
MeR		120	95	115	110	600	485	280
CN1		55	70	55	95	190	440	185
CN2		40	60	50	45	150	135	255
CN3		60	95	80	80	250	80	135
Extinction		25	90	55	20	55	30	40
Moyenne CN		50	75	60	75	195	220	190
Campagne n°3		Allumage	410	370	435	235	655	750
	MeR	215	125	85	190	775	315	295
	CN1	150	130	35	165	160	280	200
	CN2	70	125	40	55	335	90	180
	CN3	60	55	55	55	185	160	160
	Extinction	15	10	20	30	40	25	85
	Moyenne CN	95	105	45	90	225	175	180

Annexe V- 2 : Répartitions des HAP totaux dans les différentes phases



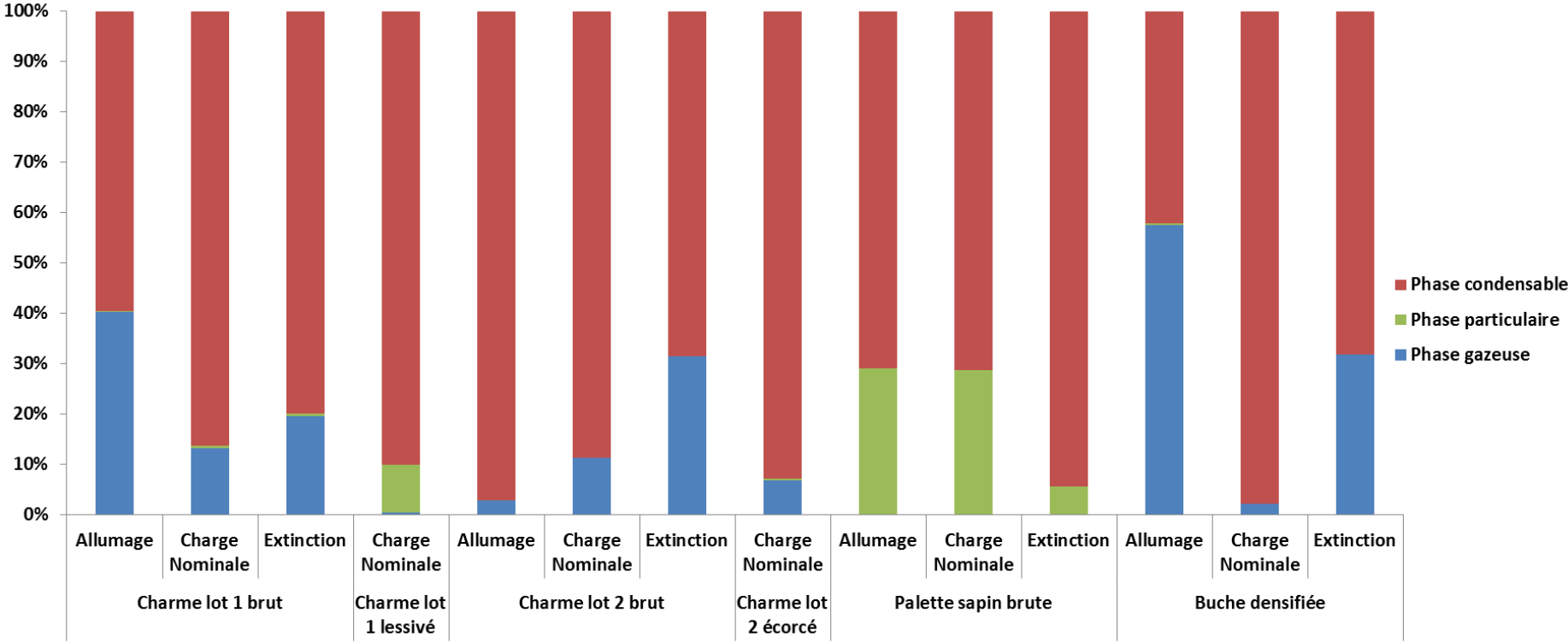
Annexe V- 3 : Facteurs d'émission des BTEXT

µg/MJ	Charme lot 1 brut			Charme lot 1 lessivé		Charme lot 2 brut			Charme lot 2 écorcé	Palette brute		Buche densifiée		
	Allumage	CN	Extinction	Allumage	CN	Allumage	CN	Extinction	CN	CN	Extinction	Allumage	CN	Extinction
Benzène	45940	2890	3840	19410	1680	100	11060	310	5920	64920	1440	76240	1100	5260
Toluène	11390	1180	790	5130	370	10	3530	40	1510	34270	20	25410	140	1840
Ethylbenzène	1910	<LOQ	20	650	60	<LOQ	990	<LOQ	350	4750	<LOQ	7640	<LOQ	230
p+m xylène	950	100	70	430	30	<LOQ	320	<LOQ	90	3660	<LOQ	1640	<LOQ	300
o-xylène	2340	<LOQ	30	940	70	<LOQ	920	<LOQ	330	7630	<LOQ	6370	<LOQ	260
Triméthylbenzène	330	20	10	50	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10	550	<LOQ	660	<LOQ	<LOQ
TOTAL	62860	4190	4760	26610	2210	110	16820	350	8210	115780	1460	117960	1240	7890

Annexe V- 4 : Facteurs d'émission des méthoxyphénols totaux

µg/MJ	Charme lot 1 brut			Charme lot 1 lessivé	Charme lot 2 brut			Charme lot 2 écorcé	Palette sapin brute			Buche densifiée		
	Allumage	CN	Extinction		Allumage	CN	Extinction		Allumage	CN	Extinction	Allumage	CN	Extinction
Phénol	4710	920	1130	150	340	750	80	140	1820	12130	10320	1990	290	1500
Guaiacol	3700	10	30	10	<LOQ	10	<LOQ	<LOQ	1030	7530	4890	410	<LOQ	10
Syringol	5650	30	30	10	10	20	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1620	<LOQ	30
Total	14060	960	1190	170	350	780	90	150	2850	19660	15210	4020	290	1540

Annexe V- 5 : Répartitions des méthoxyphénols totaux dans les différentes phases



Annexe V- 6 : Facteurs d'émission des aldéhydes et cétones

µg/MJ	Charme lot 1 brut			Charme lot 1 lessivé		Charme lot 2 brut			Charme lot 2 écorcé	Palette brute			Buche densifiée		
	Allumage	CN	Extinction	Allumage	CN	Allumage	CN	Extinction	CN	Allumage	CN	Extinction	Allumage	CN	Extinction
Formaldéhyde	<LOQ	2570	1630	210	6850	600	6670	760	12590	120	650	3880	170	1400	1730
Acétaldéhyde	1960	18000	1110	<LOQ	3050	360	19610	280	11810	5620	11360	700	4750	1470	6940
Acétone	<LOQ	7160	250	1120	4530	200	1420	180	610	1220	2140	360	<LOQ	2060	2160
Acroléïne	1580	40	0	1940	340	360	3430	<LOQ	70	3200	3600	160	1870	<LOQ	830
Propionaldéhyde	510	1900	50	180	6150	<LOQ	<LOQ	10	60	450	470	<LOQ	1140	<LOQ	830
Crotonaldéhyde	<LOQ	980	0	730	<LOQ	50	1590	0	770	610	1030	<LOQ	<LOQ	<LOQ	270
2-butanone	320	<LOQ	<LOQ	<LOQ	50	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Méthacroléïne	<LOQ	800	10	160	630	20	1170	10	620	350	540	10	40	90	340
Butyraldéhyde	120	<LOQ	<LOQ	<LOQ	40	20	490	<LOQ	760	310	310	<LOQ	<LOQ	1030	330
Benzaldéhyde	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	930	70	830	<LOQ	550	550	550	<LOQ	<LOQ	<LOQ	250
Valéraldéhyde	60	1610	150	160	2310	40	50	<LOQ	3110	260	260	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
m-tolualdéhyde	<LOQ	190	290	30	1930	460	1630	<LOQ	11670	320	690	1300	300	830	1020
Hexaldéhyde	<LOQ	<LOQ	20	10	<LOQ	<LOQ	210	<LOQ	1380	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
TOTAL	4550	33250	3510	4540	26810	2180	37100	1240	44000	13010	21600	6410	8270	6880	14700

Conclusion générale

Ce travail de thèse, en partenariat avec l'ADEME, avait pour objectif d'étudier l'influence de la nature du combustible bois et de sa préparation sur les facteurs d'émission des polluants gazeux et particulaires (particules totales en suspension (TSP) et particules fines ($PM_{2.5}$)) générés par des appareils de chauffage domestique. Le terme « préparation » regroupe différentes influences. Parmi celles-ci, on retrouve l'étude du lavage de la biomasse où différents paramètres ont été testés comme la température du milieu ou encore la granulométrie du bois lavé (sciure ou plaquette). L'influence de la teneur en écorce a également été traitée. L'étude s'est déroulée à différentes échelles, de la sciure à la bûche en passant par le combustible granulé afin de progressivement intégrer différents paramètres (mise en forme, régime de combustion, ...) pour ainsi comprendre au mieux les phénomènes à chaque étape. Le but final de ce projet étant de mettre en évidence les effets du lessivage naturel des bûches à l'eau de pluie.

Dans un premier temps, des tests réalisés sur la sciure ont été menés sur trois essences de bois différentes (sapin, chêne et hêtre). Ces biomasses ont subi des cycles de lavage afin de mettre en évidence les échanges minéraux et organiques qui ont lieu lors du lavage. Différents paramètres (granulométrie, séchage préalable de la biomasse ainsi que température) ont ainsi pu être testés. Le premier constat est que la nature même de la biomasse joue un rôle primordial. Il apparaît clairement que le lavage de la biomasse permet l'extraction d'une partie des minéraux présents dans le bois. Les rendements de déminéralisation varient d'un élément à l'autre mais peuvent atteindre 100 % dans le cas du potassium par exemple, qui est l'un des minéraux majoritaires du bois. Le lavage de la biomasse entraîne également l'extraction des composés organiques du bois, où un abaissement de la teneur en carbone extractibles du bois, à hauteur de 2 % massique, est obtenu. Que ce soit sur la part organique ou la part minérale, l'influence de la granulométrie montre que, plus le combustible est finement divisé, plus les rendements d'extraction augmentent. De même, l'augmentation de la température de lavage permet dans la plupart des cas d'améliorer les rendements d'extraction. En revanche, le séchage du combustible en amont des essais de lavage ne semble pas réellement affecter les extractions organiques contrairement aux extractions minérales. En effet, en séchant le combustible avant lavage, une augmentation des rendements d'extraction des minéraux est constatée, notamment sur le premier cycle de lavage. Cela peut probablement s'expliquer par l'affinité des minéraux avec l'eau, qui lorsqu'ils sont à nouveau au contact d'eau, dans le cas du bois séché, migrent plus facilement en solution, contrairement au bois brut où les minéraux sont déjà en milieu aqueux du fait de l'humidité résiduelle. De plus, le bois brut crée une dilution du fait de l'humidité résiduelle présente initialement dans la biomasse au contraire du bois sec.

La déminéralisation du bois a ensuite été cinétiquement exploitée et la modélisation du lavage a permis de mettre en évidence que les échanges ioniques entre la biomasse et le milieu aqueux sont régis par des lois mathématiques. Il apparaît que tous les composants sont extraits sur une même échelle de temps et donc qu'aucun composé n'est favorisé lors de l'extraction. De plus, des limitations diffusionnelles apparaissent lors des échanges et montrent ainsi l'importance du renouvellement de l'eau de lavage afin d'augmenter les rendements d'extraction, d'où l'utilisation d'un modèle de pseudo-second ordre. Dans le cas de la réactivité thermique, cette dernière est peu modifiée suite au lavage. Le modèle EIPR utilisé décrit de façon satisfaisante la décomposition de la biomasse lors de la combustion. Néanmoins, de faibles différences répétables apparaissent sur les thermogrammes entre un bois brut et lavé. Le modèle EIPR ne permet pas de mettre en évidence ces faibles variations affichant alors des paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-

exponentiel) similaires pour chacun des polymères des biomasses, que le combustible soit brut ou lavé.

Concernant le combustible lavé, outre sa composition minérale, ses propriétés physico-chimiques ne sont pas altérées à l'exception des teneurs en carbone, oxygène et hydrogène qui varient suite à l'extraction des extractibles du bois. Une fois le combustible mis en forme et introduit dans le poêle à granulés pour simuler son utilisation en conditions réelles de combustion, les polluants gazeux et particulaires émis ont été mesurés. Il apparaît que le lavage de la biomasse à l'eau déminéralisée entraîne une diminution, jusqu'à 50 %, des émissions de TSP entre le bois brut et le bois lavé. De plus, dans le cas du chêne, le facteur d'émission des PM_{2,5} en nombre est réduit de 26 % mais reste constant pour les autres essences. Le lavage de la biomasse limite la formation de particules inorganiques secondaires lors de la combustion, ce qui est probablement lié à la déminéralisation de la biomasse. Les émissions particulaires (TSP et PM_{2,5}) sont réduites. Les émissions de CO sont également drastiquement impactées, avec une réduction moyenne d'un facteur 2. En revanche, aucun effet du lavage n'est constaté sur les émissions des oxydes d'azote et de soufre qui sont déjà initialement très faibles. Les réductions polluantes observées suite au lavage sont en majeure partie dues à la déminéralisation de la biomasse et plus particulièrement à l'extraction du potassium. En effet, le potassium présente un effet catalytique sur la formation des différents polluants lors de la combustion. Sa présence favorise la fragmentation des unités de glucose des polymères de la biomasse en rompant les liaisons carbone-carbone de la cellulose, émettant ainsi plus de molécules carbonées légères. Son extraction de la biomasse pré-combustion permet ainsi de limiter les émissions dues à la combustion de biomasse.

En complément des mesures traditionnelles, la spéciation de composés organiques à l'émission a également été réalisée. Le lavage du bois abaisse de manière significative les émissions de HAP lors de la combustion dans le cas du sapin avec des émissions totales des 16 HAP EPA réduites de 50 %. Aucune variation n'est constatée dans le cas des autres biomasses. L'influence du lavage peut donc être considérée comme bénéfique, d'autant plus que l'impact sanitaire lié à la toxicité des HAP peut être réduit à hauteur de 95 % dans le cas du sapin. Dans le cas des BTEXT, le lavage entraîne une diminution des émissions de 60 % dans le cas du chêne, aucune variation significative dans le cas du hêtre mais une augmentation d'un facteur 3 dans le cas du sapin. Les émissions de phénol sont diminuées de 30 à 90 % suite au lavage dépendant de l'essence considérée alors que dans le cas des aldéhydes et cétones, même si aucune variation n'est constatée pour le hêtre, le sapin et le chêne montrent des tendances à l'augmentation. De manière globale, le lavage de la biomasse montre des effets positifs sur les émissions dues à la combustion et comme déjà constaté dans le cas de la sciure, les résultats et les tendances observés sont fonction de l'essence de biomasse considérée. En effet, aucune essence de bois ne présente un comportement identique sur les polluants émis suite au lavage comme exposé dans ce paragraphe au travers des émissions de composés organiques.

Contrairement au lavage du combustible sciure, le lessivage naturel de la bûche par les intempéries climatiques, ne permet pas de mettre en évidence un réel effet sur les extractions minérales, soulignant ainsi l'influence du facteur d'échelle. De plus, l'historique de bois lessivé n'est pas connu entre l'abattage de l'arbre et son arrivée au laboratoire. Néanmoins, l'écorce étant riche en matière minérale, l'écorçage des bûches permet de réduire considérablement les teneurs en minéraux du combustible avec notamment une diminution de 30 % en potassium et 50 % en calcium. L'immersion des planches de sapin dans l'eau déminéralisée réduit quant à elle de 40 % l'élément

calcium dans la biomasse. Outre la part minérale, chacun des combustibles utilisés présente des propriétés physico-chimiques similaires.

La variabilité et l'inhomogénéité du combustible bûche se répercutent sur les facteurs d'émission des différents polluants gazeux et particulaires mesurés. En effet, contrairement au poêle à granulés où nous travaillons en régime stabilisé, les interprétations sur les émissions de la bûche sont beaucoup plus fluctuantes. Néanmoins, des grandes tendances se dégagent des résultats.

Dans un premier temps, l'écorçage de la biomasse permet d'atteindre des diminutions de 40 à 50 % sur les émissions de CO, HCT et TSP. Même si aucun effet significatif n'est constaté lors du lessivage de la biomasse sur ces polluants, les baisses observées dans le cas de l'écorçage rejoignent celles du lavage des granulés et plus particulièrement l'appauvrissement des biomasses en potassium. En revanche, aucun effet du lessivage et de l'écorçage n'est constaté sur les émissions d'oxydes d'azote et de soufre. Les teneurs de ces derniers étant initialement faibles, il n'est donc pas étonnant de ne constater aucune variation suite au prétraitement naturel du combustible.

Concernant la spéciation des composés organiques émis, bien que des essais de reproductibilité soient nécessaires, l'écorçage du bois abaisse de manière significative les émissions de HAP lors de la combustion avec des émissions totales des 16 HAP EPA réduites de 70 %. Aucune variation n'est constatée dans le cas du lessivage du charme. Néanmoins, l'impact sanitaire lié à la toxicité des HAP peut être réduit à hauteur de 60 à 70 % dans le cas du lessivage ou de l'écorçage. Dans le cas des BTEXT, écorçage et lessivage conduisent à une diminution des émissions de l'ordre de 50 %. Les émissions de phénols sont drastiquement réduites avec en moyenne une baisse de 80 %, que ce soit pour le lessivage ou l'écorçage. Dans le cas des aldéhydes et cétones, le lessivage conduit à une décroissance des émissions de 20 % alors que l'inverse se produit suite à l'écorçage.

De manière globale, le lessivage et l'écorçage de la biomasse montrent des effets positifs sur les émissions dues à la combustion et comme déjà constaté dans le cas du granulé, les observations sont fonction de l'essence de biomasse considérée. En effet, dans le cas de la bûche, les bois de résineux ont tendance à montrer des facteurs d'émissions supérieurs sur l'ensemble des polluants mesurés. Pour finir, la phase de combustion a également son importance dans le cas de la bûche. De manière synthétique, la phase nominale est l'une des phases les moins émissives contrairement à la phase d'allumage. Même si l'interprétation des résultats n'est pas aussi aisée que dans le cas des granulés, les deux types de préparation des bûches, et plus particulièrement l'écorçage, permettent de mettre en évidence leurs tendances aux réductions polluantes générées lors de la combustion.

Il apparaît donc que l'effet du lavage est beaucoup plus marqué dans le cas de la combustion des granulés que de la bûche. Dans le cas du granulé, les résultats tendent à montrer qu'en substituant les nouveaux combustibles bruts et lavés aux granulés DIN+, les réglages du poêle doivent être optimisés au vu des teneurs élevées en oxygène dans les fumées. En effet, une adaptation des paramètres du poêle, notamment la fréquence de rotation du ventilateur, pourrait être bénéfique aux conditions de combustion et aux émissions ainsi générées. Les premiers essais préliminaires réalisés, en réduisant l'arrivée d'air, montrent des valeurs encore plus encourageantes. Le monoxyde de carbone, les émissions de particules en masse ou en nombre peuvent ainsi encore être abaissées suite au lavage par ces nouveaux réglages. Ces essais nécessitent d'être approfondis pour réellement conclure, notamment en effectuant des mesures des différents composés organiques comme les HAP. Dans le cas de la bûche, au regard des faibles rendements de déminéralisation observés, il

serait intéressant d'étudier son immersion et non son lessivage à l'eau. En pratique, si les résultats sont satisfaisants, des structures type piscines pourraient être aménagées en forêt, à l'aide de bâches, où l'eau de pluie stagnerait et serait renouvelée au gré des conditions climatiques avant séchage. Concernant le lessivage de la bûche, pour être dans les mêmes conditions que lors du lavage des granulés, il serait intéressant de refaire cette expérience avec un bois fraîchement coupé afin de maîtriser son historique et de s'assurer que la bûche n'ait pas déjà été lessivée avant livraison au laboratoire. Par la suite, il faudrait également s'intéresser au combustible combinant écorçage puis lessivage. Il apparaît également évident pour les futures campagnes de mesures à venir, qu'il faut restreindre le nombre d'essais ou de combustibles afin de permettre des essais de reproductibilité sur les composés organiques étudiés.

Bibliographie

- [1] Flamme Verte, Le 1er label européen du chauffage au bois - Pour un chauffage écologique, performant, économique et contemporain, Doss. Presse. (2015).
- [2] Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat, Chiffres clés des énergies renouvelables, Ed. 2016. (2017).
- [3] Syndicat des énergies renouvelables, Origines et usages de la biomasse, 2013.
- [4] France-Pellets, Cycle du carbone lors de la combustion de biomasse, (2010). <http://www.france-pellets.com/images/p1b.jpg> (accessed October 19, 2015).
- [5] J. Prudhomme, S. Merle, Analyse environnementale de deux filières de biomasse herbacée, Association d'Initiatives Locales pour l'Energie et l'Environnement (AILE), 2011.
- [6] AiDA INERIS, Arrêté du 26/08/13 modifiant l'arrêté du 25 juillet 1997 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 2910 (Combustion), (2013).
- [7] ADEME, Etude sur le chauffage domestique au bois : marchés et approvisionnement, 2013.
- [8] ADEME, Caractérisation technique et segmentation du parc des appareils de chauffage domestique au bois en maison individuelle, 2015. http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/evolution-technologique-parc-domestique-bois-ademe-2015_rapport.pdf.
- [9] M. Quiret, Le poêle à bois, champion du made in France, Lesechos.Fr. (2012). https://www.lesechos.fr/08/02/2012/LesEchos/21119-042-ECH_le-poele-a-bois--champion-du-made-in-france.htm (accessed December 18, 2017).
- [10] B. Brandelet, Caractérisation physico-chimique des particules issues du chauffage domestique au bois, Université de Lorraine, 2016.
- [11] A. Williams, J.M. Jones, L. Ma, M. Pourkashanian, Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 113–137. doi:10.1016/j.pecs.2011.10.001.
- [12] ADEME, PROJET ESPACE BOIS - ETUDE DE LA SENSIBILITE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DES APPAREILS DE CHAUFFAGE DOMESTIQUE AU BOIS SUR LA COMPOSITION ET L'EMISSION DES PARTICULES FINES, 2014.
- [13] S.V. Loo, J. Koppejan, *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, 2008.
- [14] Supra, La combustion du bois, (n.d.). <http://www.supra.fr/de-a-z/la-combustion-du-bois/> (accessed December 21, 2017).
- [15] S. Invicta, Foyer 800 Bouilleur, (n.d.). <https://www.invicta.fr/fr/les-cheminees-et-inserts/foyers-pour-cheminees/foyer-800-bouilleur> (accessed January 14, 2018).
- [16] Bouilleurs de France, Comprendre comment bien utiliser votre installation de chauffage au bois bûche, le bois, l'appareil de chauffage, poêle, insert, ou foyer fermé., (n.d.). http://www.bouilleur.fr/conseils_pour_le_chauffage_bois.html (accessed February 9, 2018).
- [17] M. Lajili, L. Limousy, M. Jeguirim, Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropellets from olive mill by-products/sawdust blends, *Fuel Process. Technol.* 126 (2014) 215–221. doi:10.1016/j.fuproc.2014.05.007.
- [18] M.V. Gil, P. Oulego, M.D. Casal, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8859–8867. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.062.
- [19] C. Boman, E. Pettersson, R. Westerholm, D. Boström, A. Nordin, Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves, *Energy Fuels.* 25 (2011) 307–314. doi:10.1021/ef100774x.
- [20] INERIS, Evaluation de l'impact des appareils de chauffage domestique à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur, 2008.
- [21] Les poêles mixtes : guide d'achat - Conseils Thermiques, (n.d.). <http://conseils-thermiques.org/contenu/poele-mixte.php> (accessed January 11, 2018).
- [22] Poelesabois.com - Les avantages d'une cuisinière à bois, Poelesabois.com. (n.d.). <https://www.poelesabois.com/choisir/cuisiniere/les-avantages-d-un-poele-cuisiniere.php> (accessed January 11, 2018).
- [23] ADEME, Les cuisinières à bois, 2005.

- [24] ADEME, De la forêt à votre foyer, le chauffage au bois, 2010.
- [25] AFNOR, NF EN 303-5 - Chaudière de chauffage - Partie 5 : Chaudières spéciales pour combustibles solides, à chargement manuel et automatique, puissance utile inférieure ou égale à 500kW - Définitions, exigences, essais et marquage, (2012).
- [26] Observ'ER, Suivi du marché 2011 d'appareils domestiques de chauffage au bois en France, 2012.
- [27] NYSERDA, European Wood-Heating Technology Survey : An overview of combustion principles and the energy and emissions performance characteristics of commercially available systems in Austria, Germany, Denmark, Norway and Sweden, 2010.
- [28] ADEME, PEREN2BOIS : EVALUATION TECHNICOECONOMIQUE DES PERFORMANCES ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTALES DES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES DE REDUCTION DES EMISSIONS DE POUSSIÈRES FINES ET DE COMPOSÉS ORGANIQUES POUR LES APPAREILS DE COMBUSTION DOMESTIQUE UTILISANT LA BIOMASSE, 2012. <http://www.ineris.fr/centredoc/peren2bois-1357814186.pdf>.
- [29] ADEME, PROJET REDUPO BOIS - EVALUATION DE SOLUTIONS DE REDUCTION DES EMISSIONS POLLUANTES (GAZEUSES ET PARTICULAIRES) D'APPAREILS DE CHAUFFAGE RESIDENTIELS ALIMENTÉS A LA BIOMASSE - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - Rapport de la Phase 1, 2009.
- [30] ADEME, Evaluation de solutions de réduction des émissions polluantes (gazeuses et particulaires) d'appareils de chauffages résidentiels alimentés à la biomasse - Résultats de l'étude des performances de systèmes commercialisés, 2011.
- [31] T. Nussbaumer, Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter, Zurich, 2010.
- [32] Conduit de fumée triple paroi Efficience pour poêle à bois- Cheminées Poujoulat, Poujoulat. (n.d.). <http://www.poujoulat.fr/fr/nos-solutions/maison-individuelle/creer/conduits-de-cheminee/efficience> (accessed August 3, 2016).
- [33] AFNOR, NF EN 13229/A2 - Foyers ouverts et inserts à combustibles solides - Exigences et méthodes d'essai, (2005).
- [34] AFNOR, NF EN 13240/A2 - Poêles à combustibles solides - Exigences et méthodes d'essai, (2005).
- [35] AFNOR, NF EN 14785 - Appareils de chauffage domestique à convection à granulés de bois - Exigences et méthodes d'essai - Appareils de chauffage domestique à convection granulés de bois, (2006).
- [36] AFNOR, NF EN 12815/A1 - Cuisinières domestiques à combustible solide - Exigences et méthodes d'essai, (2005).
- [37] Flamme Verte, Flamme verte, le label qualité des appareils de chauffage au bois pour la maison, (2014).
- [38] Flamme Verte, Le label Flamme Verte : un chauffage au bois écologique, performant, économique et contemporain !, Doss. Presse. (2015).
- [39] Flamme Verte, Des appareils contrôlés, (n.d.). <https://www.flammeverte.org/decouvrir-flamme-verte/des-appareils-controles> (accessed February 9, 2018).
- [40] Pourquoi un label de qualité ?, (n.d.). <http://www.flammeverte.org/decouvrir-flamme-verte/pourquoi-label-qualite.html> (accessed October 5, 2015).
- [41] Comprendre l'étiquette Flamme Verte, (n.d.). <http://www.flammeverte.org/decouvrir-flamme-verte/comprendre-etiquette> (accessed December 2, 2015).
- [42] IDF-Pellets, Le combustible : la bûche de bois compressé, (n.d.). <http://www.idfpellets.fr/page/79016> (accessed February 12, 2018).
- [43] Académie de Grenoble, Le tronc mémoire de l'arbre - Webécoles du Haut-Grésivaudan, (n.d.). <http://www.ac-grenoble.fr/ecoles/hg/spip.php?article3216> (accessed January 12, 2018).
- [44] W.G. Hopkins, Physiologie végétale, De Boeck Supérieur, 2003.
- [45] E. Autret, Y. Rogauame, Production de chaleur à partir de bois - Émissions atmosphériques. Notions de base, (2011).

- [46] L. Rabot-Querci, Etude d'un Dispositif de Traitement des Imbrûlés des Appareils de Chauffage Indépendants au Bois, 2006.
- [47] M. JEBRANE, FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DU BOIS PAR TRANSESTERIFICATION DES ESTERS D'ENOL, Université Bordeaux 1, 2009. http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2009/JEBRANE_MOHAMED_2009.pdf.
- [48] G. MORTHA, A.-L. DUPONT, Chimie des procédés de fabrication des pâtes lignocellulosiques écrués, Tech. Ing. (2016) 1–22.
- [49] D. SCHORR, Caractérisation et modification des lignines industrielles, Université Laval, 2014. <https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=14&ved=0CF4QFjANahUK EwjPzvW0lNHIAhWBvxQKHfwQDDs&url=http%3A%2F%2Fwww.theses.ulaval.ca%2F2014%2F31091%2F31091.pdf&usq=AFQjCNFfB8XfxvHdHctAficRNQDFEroGSA&cad=rja>.
- [50] X. Deglise, A. Donnot, Bois énergie, Tech. Ing. BE. 8535 (2004) 1–21.
- [51] C. Schmidl, M. Luisser, E. Padouvas, L. Lasselsberger, M. Rzaca, C. Ramirez-Santa Cruz, M. Handler, G. Peng, H. Bauer, H. Puxbaum, Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems, Atmos. Environ. 45 (2011) 7443–7454. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.006.
- [52] Phyllis2 - wood, oak (#91), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/91> (accessed December 2, 2015).
- [53] Phyllis2 - wood, oak (#835), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/835> (accessed January 13, 2018).
- [54] M.D. Ackerson, E.C. Clausen, J.L. Gaddy, Recovery of Ethanol from Municipal Solid Waste, in: M.R. Khan (Ed.), Clean Energy Waste Coal, American Chemical Society, Washington, DC, 1992: pp. 28–41. doi:10.1021/bk-1992-0515.ch003.
- [55] E. Autret, Y. Rogaume, Production de chaleur à partir de bois - Émissions atmosphériques. Bilan, impact et évolution, (2011).
- [56] Phyllis2 - wood, beech (#2142), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/2142> (accessed December 2, 2015).
- [57] Phyllis2 - wood, beech (#797), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/797> (accessed January 13, 2018).
- [58] R.J. Leemhuis, R.M. Jong, Biomassa: biochemische samenstelling en conversiemethoden (confidential report, in Dutch), 1997.
- [59] M. Rabaçal, U. Fernandes, M. Costa, Combustion and emission characteristics of a domestic boiler fired with pellets of pine, industrial wood wastes and peach stones, Renew. Energy. 51 (2013) 220–226. doi:10.1016/j.renene.2012.09.020.
- [60] Phyllis2 - wood, pine (#127), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/127> (accessed December 3, 2015).
- [61] Phyllis2 - wood, pine (#787), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/787> (accessed January 13, 2018).
- [62] J. Orasche, T. Seidel, H. Hartmann, J. Schnelle-Kreis, J.C. Chow, H. Ruppert, R. Zimmermann, Comparison of Emissions from Wood Combustion. Part 1: Emission Factors and Characteristics from Different Small-Scale Residential Heating Appliances Considering Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Related Toxicological Potential of Particle-Bound Organic Species, Energy Fuels. 26 (2012) 6695–6704. doi:10.1021/ef301295k.
- [63] Phyllis2 - wood, spruce (#163), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/163> (accessed December 3, 2015).
- [64] Phyllis2 - wood, spruce (#2402), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/2402> (accessed January 13, 2018).
- [65] T. Richard, N. Trautmann, Cornell composting, Cornell Waste Manage Institute, n.d. <http://compost.css.cornell.edu/> (accessed January 13, 2018).
- [66] Phyllis2 - wood, white fir (#2134), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/2134> (accessed December 17, 2015).

- [67] Phyllis2 - wood, fir (#791), (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/791> (accessed January 13, 2018).
- [68] ADEME, Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France - Rapport final, 2015.
- [69] FPInnovations-Paprican, Guide de développement - Le bioraffinage forestier : Possibilité pour les entreprises québécoises de pâtes et papiers, 2009.
- [70] J.-B. Saha Tchinda, Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali, Université de Lorraine, 2015.
- [71] Syndicat des énergies renouvelables, Le chauffage au bois domestique, (2012).
- [72] M. Haider, P. Seguin, Chaudières de puissance, à déchets, à biomasse et de récupération, (2012).
- [73] M. Jöller, T. Brunner, I. Obernberger, Modeling of aerosol formation during biomass combustion for various furnace and boiler types, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 1136–1147. doi:10.1016/j.fuproc.2007.06.013.
- [74] J.H. Zeuthen, P.A. Jensen, J.P. Jensen, H. Livbjerg, Aerosol Formation during the Combustion of Straw with Addition of Sorbents, *Energy Fuels*. 21 (2007) 699–709. doi:10.1021/ef060392g.
- [75] L. Robert, Caractérisation des émissions issues de la combustion du bois dans deux appareils indépendants, *Pollut. Atmos.* (2006) 65–77.
- [76] R.E. Hall, D.G. DeAngelis, EPA's research program for controlling residential wood combustion emissions, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 30 (1980) 862–867.
- [77] S. Ozgen, S. Caserini, S. Galante, M. Giugliano, E. Angelino, A. Marongiu, F. Hugony, G. Migliavacca, C. Morreale, Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets, *Atmos. Environ.* 94 (2014) 144–153. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.032.
- [78] Simply Feu, Bois de chauffage chêne, Simply Feu. (n.d.). <https://www.simplyfeu.com/page/info-conseils/bois-de-chauffage-chene> (accessed February 12, 2018).
- [79] J. Tissari, K. Hytönen, J. Lyyränen, J. Jokiniemi, A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 8330–8344. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.018.
- [80] E. Pettersson, C. Boman, R. Westerholm, D. Boström, A. Nordin, Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 2: Wood Stove, *Energy Fuels*. 25 (2011) 315–323. doi:10.1021/ef1007787.
- [81] ADEME, Les oxydes d'azote (NOx) - Définition, sources d'émission et impacts, ADEME. (n.d.). <http://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts> (accessed January 17, 2018).
- [82] CITEPA, Emissions dans l'air en France métropolitaine par type de combustibles, 2017.
- [83] O. Sippula, J. Hokkinen, H. Puustinen, P. Yli-Pirilä, J. Jokiniemi, Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 4855–4864. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.022.
- [84] A. RENOUX, D. SOULAUD, Physique des aérosols. Partie 1, *Tech. Ing. Sci. Fondam.* (2003) 1–18.
- [85] CITEPA, Poussières en suspension, (n.d.). <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/poussieres-en-suspension> (accessed January 18, 2018).
- [86] B.R. Jennings, K. Parslow, Particle Size Measurement: The Equivalent Spherical Diameter, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 419 (1988) 137–149. doi:10.1098/rspa.1988.0100.
- [87] F. Chevrier, Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve: définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens, PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [88] F. Chevrier, I. JEŽEK, G. Brulfert, G. MOčnik, N. Marchand, J.-L. Jaffrezo, J.-L. Besombes, DECOMBIO-Contribution de la combustion de la biomasse aux PM10 en vallée de l'Arve: mise en place et qualification d'un dispositif de suivi, *Pollut. Atmos.* (2016) 259–270.

- [89] H. Bockhorn, *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [90] J. Williamson, *The Impact Of Ash Deposition On Coal Fired Plants: Proceedings of the Engineering Foundation Conference Held at the St. John's Swallow Hotel, Solihull, England*, CRC Press, 1994.
- [91] V. Dias, J. Vandooren, *Chimie de la combustion - Flammes à base d'hydrocarbures*, Tech. Ing. (2004) 1–18.
- [92] DIN CERTCO, *DIN EN 13240, Certification Scheme - Room Heaters for solid fuels with low-pollution combustion*, Berlin, 2011.
- [93] Ecomesure, *Fiche produit - Analyseur de poussières en temps réel - TEOM 1405-F*, (n.d.).
- [94] DEKATI, Dekati® PM10 Impactor | DEKATI, (2014). <https://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/Dekati%C2%AE%20PM10%20Impactor> (accessed January 21, 2018).
- [95] C. Rogaume, Y. Rogaume, G. Trouvé, A. Zoulalian, *Diagnostic environnemental du chauffage au bois dans des appareils indépendants - Environmental Assessment of wood burning in independent heating devices*, *Pollut. Atmos.* (2009) 135–154.
- [96] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States*, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2665–2675. doi:10.1021/es001466k.
- [97] *Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment: 9-12 July 2001*, Edifício Da Alfândega, Oporto (Porto), Portugal, Instituto de Combustão, Secção Portuguesa, 2001.
- [98] Ecomesure, *Catalogue produits - Physique des aérosols*, (2015).
- [99] L.S. Johansson, C. Tullin, B. Leckner, P. Sjövall, *Particle emissions from biomass combustion in small combustors*, *Biomass Bioenergy.* 25 (2003) 435–446. doi:10.1016/S0961-9534(03)00036-9.
- [100] L.S. Johansson, B. Leckner, L. Gustavsson, D. Cooper, C. Tullin, A. Potter, *Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets*, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4183–4195. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.020.
- [101] V. Tschamber, G. Trouvé, G. Leyssens, C. Le-Dreff-Lorimier, J.-L. Jaffrezo, P. Genevray, D. Dewaele, F. Cazier, S. Labbé, S. Postel, *Domestic Wood Heating Appliances with Environmental High Performance: Chemical Composition of Emission and Correlations between Emission Factors and Operating Conditions*, *Energy Fuels.* 30 (2016) 7241–7255. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00333.
- [102] S. Ozgen, S. Cernuschi, M. Giugliano, *Experimental evaluation of particle number emissions from wood combustion in a closed fireplace*, *Biomass Bioenergy.* 50 (2013) 65–74. doi:10.1016/j.biombioe.2013.01.015.
- [103] ADEME, *Qualicomb : Réduction à la source des émissions issues du chauffage domestique au bois par usage de combustible de qualité*, 2016.
- [104] Irceline, *Composition de la matière particulaire*, (n.d.). <http://www.irceline.be/fr/documentation/faq/quelle-est-la-composition-chimique-des-particules> (accessed October 25, 2015).
- [105] H. LAMBERG, *Small-scale Pellet Boiler Emissions—Characterization and Comparison to Other Combustion Units*, Department of environmental science - Faculty of science and forestry - University of Eastern Finland, 2014.
- [106] S. Sillapapiromsuk, S. Chantara, U. Tengjaroenkul, S. Prasitwattanaseree, T. Prapamontol, *Determination of PM10 and its ion composition emitted from biomass burning in the chamber for estimation of open burning emissions*, *Chemosphere.* 93 (2013) 1912–1919. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.071.
- [107] A.I. Calvo, V. Martins, T. Nunes, M. Duarte, R. Hillamo, K. Teinilä, V. Pont, A. Castro, R. Fraile, L. Tarelho, C. Alves, *Residential wood combustion in two domestic devices: Relationship of*

- different parameters throughout the combustion cycle, *Atmos. Environ.* 116 (2015) 72–82. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.012.
- [108] P. Le Cloirec, COV (composés organiques volatils), Ed. Techniques Ingénieur, 2004.
- [109] B. Doornaert, A. Pichard, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) - Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), INERIS, 2003.
- [110] CITEPA, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - HAP, (n.d.). <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/polluants-organiques-persistants/hydrocarbures-aromatiques-polycycliques> (accessed January 26, 2018).
- [111] J.D. Bittner, J.B. Howard, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, in: *Symp. Int. Combust.*, Elsevier, 1981: pp. 1105–1116.
- [112] H. Bockhorn, ed., *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994. [//www.springer.com/gb/book/9783642851698](http://www.springer.com/gb/book/9783642851698) (accessed February 21, 2018).
- [113] ADEME, EVALUATION DES IMPACTS SUR LA QUALITE DE L'AIR DES ACTIONS DE MODERNISATION DU PARC D'APPAREILS DE CHAUFFAGE AU BOIS A LANSLEBOURG, 2014.
- [114] C. PIOT, Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions, Université de Grenoble, 2011.
- [115] World Health Organization, ed., *Who guidelines for indoor air quality: selected pollutants*, WHO, Copenhagen, 2010.
- [116] G. Negraia, Impact écotoxicologique des hydrocarbures monoaromatiques dans l'environnement au Canada, Univ. Sherbrooke Cent. Univ. Form. En Environ. Essais Mém. (2010).
- [117] S. Paulrud, L. Johansson, I. Munkhammar, *Emissioner från kaminer och öppna eldstäder i Sverige*, Swedish Environmental Research Institute, 2006.
- [118] N. Pissot, Estimation de l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur : analyse de traceurs organiques spécifiques de la combustion de la biomasse au sein de l'aérosol atmosphérique, Université de Grenoble, 2011.
- [119] B.R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, G.R. Cass, Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 173–182. doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9.
- [120] J.J. Lee, G. Engling, S.-C.C. Lung, K.-Y. Lee, Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 8300–8308.
- [121] B.R.T. Simoneit, Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 129–162. doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0.
- [122] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1442–1451. doi:10.1021/es0108988.
- [123] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R. Simoneit, Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States, *Environ. Eng. Sci.* 21 (2004) 387–409.
- [124] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R. Simoneit, Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environ. Eng. Sci.* 21 (2004) 705–721.
- [125] H. Puxbaum, A. Caseiro, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencsér, M. Legrand, S. Preunkert, C. Pio, Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.* 112 (2007). doi:10.1029/2006JD008114.

- [126] S. LAI, S. ZOU, J. CAO, S. LEE, K. HO, Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 939–947. doi:10.1016/S1001-0742(07)60155-7.
- [127] J.A. Morales, D. Pirela, M.G. de Nava, B.S. de Borrego, H. Velásquez, J. Durán, Inorganic water soluble ions in atmospheric particles over Maracaibo Lake Basin in the western region of Venezuela, *Atmospheric Res.* 46 (1998) 307–320. doi:10.1016/S0169-8095(97)00071-9.
- [128] Composition de l'eau de mer | Energies Renouvelables et Environnement, (n.d.). <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/composition-de-leau-de-mer> (accessed December 11, 2015).
- [129] F. Cao, S.-C. Zhang, K. Kawamura, Y.-L. Zhang, Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China, *Sci. Total Environ.* (n.d.). doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.099.
- [130] I. El Haddad, N. Marchand, J. Dron, B. Temime-Roussel, E. Quivet, H. Wortham, J.L. Jaffrezo, C. Baduel, D. Voisin, J.L. Besombes, G. Gille, Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 6190–6198. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001.
- [131] M.P. Fraser, G.R. Cass, B.R. Simoneit, Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2051–2060.
- [132] H. Li, C.D. Banner, G.G. Mason, R.N. Westerholm, J.J. Rafter, Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in diesel exhaust particulate extracts, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 3537–3543. doi:10.1016/1352-2310(96)00051-9.
- [133] J. Oda, S. Nomura, A. Yasuhara, T. Shibamoto, Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 4819–4827. doi:10.1016/S1352-2310(01)00262-X.
- [134] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R. Simoneit, Sources of fine organic aerosol. 2. Nuncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 636–651.
- [135] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁–C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1716–1728. doi:10.1021/es001331e.
- [136] C.D. Simpson, M. Paulsen, R.L. Dills, L.-J.S. Liu, D.A. Kalman, Determination of Methoxyphenols in Ambient Atmospheric Particulate Matter: Tracers for Wood Combustion, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 631–637. doi:10.1021/es0486871.
- [137] B.R.T. Simoneit, V.O. Elias, Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean, *Mar. Chem.* 69 (2000) 301–312. doi:10.1016/S0304-4203(00)00008-6.
- [138] L. Jiang, S. Hu, L. Sun, S. Su, K. Xu, L. He, J. Xiang, Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 254–260. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.063.
- [139] L. Deng, T. Zhang, D. Che, Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 712–720. doi:10.1016/j.fuproc.2012.10.006.
- [140] C. Yu, P. Thy, L. Wang, S.N. Anderson, J.S. VanderGheynst, S.K. Upadhyaya, B.M. Jenkins, Influence of leaching pretreatment on fuel properties of biomass, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 43–53. doi:10.1016/j.fuproc.2014.06.030.
- [141] D.C. Dayton, B.M. Jenkins, S.Q. Turn, R.R. Bakker, R.B. Williams, D. Belle-Oudry, L.M. Hill, Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion, *Energy Fuels.* 13 (1999) 860–870. doi:10.1021/ef980256e.
- [142] M. Royer, R. Houde, T. Stevanovic, Potentiel de développement des extractibles forestiers : Etat des connaissances et revue des marchés, (2011).
- [143] M. Royer, R. Houde, T. Stevanovic, Potentiel de développement des extractibles forestiers : Etat des connaissances et revue des marchés, Université de Laval, 2010.

- [144] M. Royer, P.N. Diouf, T. Stevanovic, Polyphenol contents and radical scavenging capacities of red maple (*Acer rubrum* L.) extracts, *Food Chem. Toxicol.* 49 (2011) 2180–2188. doi:10.1016/j.fct.2011.06.003.
- [145] I.-Y. Eom, J.-Y. Kim, T.-S. Kim, S.-M. Lee, D. Choi, I.-G. Choi, J.-W. Choi, Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 687–694. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [146] M. Nishimura, S. Iwasaki, M. Horio, The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40 (2009) 630–637. doi:10.1016/j.jtice.2009.05.005.
- [147] P. Ravichandran, K. Corscadden, Comparison of gaseous and particle emissions produced from leached and un-leached agricultural biomass briquettes, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 359–366. doi:10.1016/j.fuproc.2014.07.030.
- [148] M. Jeguirim, N. Kraiem, M. Lajili, C. Guizani, A. Zorpas, Y. Leva, L. Michelin, L. Josien, L. Limousy, The relationship between mineral contents, particle matter and bottom ash distribution during pellet combustion: molar balance and chemometric analysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 9927–9939. doi:10.1007/s11356-017-8781-3.
- [149] AFNOR, NF EN 14774-1 - Biocombustibles solides - Détermination de la teneur en humidité - Méthode par séchage à l'étuve - Partie 1 : humidité totale - Méthode de référence, (2010).
- [150] AFNOR, NF EN 14775 - Biocombustibles solides - Méthode de détermination de la teneur en cendres, (2010).
- [151] AFNOR, NF EN 14918 - Biocombustibles solides - Détermination du pouvoir calorifique, (2010).
- [152] J.J.M. Orfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, *Fuel*. 78 (1999) 349–358. doi:10.1016/S0016-2361(98)00156-2.
- [153] E. Popova, A. Chernov, P. Maryandyshev, A. Brillard, D. Kehrl, G. Trouvé, V. Lyubov, J.-F. Brilhac, Thermal degradations of wood biofuels, coals and hydrolysis lignin from the Russian Federation: Experiments and modeling, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 1046–1054. doi:10.1016/j.biortech.2016.07.033.
- [154] K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, *Appl. Energy*. 97 (2012) 491–497. doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.056.
- [155] P. Maryandyshev, A. Chernov, V. Lyubov, G. Trouvé, A. Brillard, J.-F. Brilhac, Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the northwest region of the Russian Federation, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 963–973. doi:10.1007/s10973-015-4798-3.
- [156] T. Damartzis, D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, A. Zabaniotou, Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 6230–6238. doi:10.1016/j.biortech.2011.02.060.
- [157] P.J. Van Soest, J.B. Robertson, B.A. Lewis, Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition, *J. Dairy Sci.* 74 (1991) 3583–3597. doi:10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.
- [158] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [159] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 257–267. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.052.
- [160] Y. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [161] M. Marjamäki, J. Keskinen, D.-R. Chen, D.Y.H. Pui, PERFORMANCE EVALUATION OF THE ELECTRICAL LOW-PRESSURE IMPACTOR (ELPI), *J. Aerosol Sci.* 31 (2000) 249–261. doi:10.1016/S0021-8502(99)00052-X.
- [162] DEKATI, Manuel utilisateur ELPI version 4.10, (2008).
- [163] S. Zellagui, Pyrolyse et combustion de solides pulvérisés sous forts gradients thermiques : Caractérisation de la dévolatilisation, des matières particulaires générées et modélisation, Mulhouse, 2016. <http://www.theses.fr/2016MULH9599> (accessed March 15, 2018).

- [164] Dekati® FPS | DEKATI, (2014). <https://www.dekati.com/products/Aerosol%20Sample%20Conditioning/Dekati%C2%AE%20FPS> (accessed March 19, 2018).
- [165] R. Manns, Guide de la mesure de conductivité, JUMO, 2007.
- [166] T. Müller, M. Müller, U. Behrendt, B. Stadler, Diversity of culturable phyllosphere bacteria on beech and oak: the effects of lepidopterous larvae, *Microbiol. Res.* 158 (2003) 291–297.
- [167] D.J. Shure, P.D. Mooreside, S.M. Ogle, Rainfall Effects on Plant-Herbivore Processes in an Upland Oak Forest, *Ecology*. 79 (1998) 604. doi:10.2307/176957.
- [168] Y. Ding, O.A. Ezekoye, S. Lu, C. Wang, Thermal degradation of beech wood with thermogravimetry/Fourier transform infrared analysis, *Energy Convers. Manag.* 120 (2016) 370–377. doi:10.1016/j.enconman.2016.05.007.
- [169] S.-S. Kim, J. Kim, Y.-H. Park, Y.-K. Park, Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9797–9802. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.094.
- [170] M. Poletto, A.J. Zattera, R.M.C. Santana, Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms, *Bioresour. Technol.* 126 (2012) 7–12. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.133.
- [171] V.K. Verma, S. Bram, F. Delattin, P. Laha, I. Vandendael, A. Hubin, J. De Ruyck, Agro-pellets for domestic heating boilers: Standard laboratory and real life performance, *Appl. Energy*. 90 (2012) 17–23. doi:10.1016/j.apenergy.2010.12.079.
- [172] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [173] O. Senneca, Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 87–97. doi:10.1016/j.fuproc.2006.09.002.
- [174] R.C. Pettersen, The Chemical Composition of Wood, in: R. Rowell (Ed.), *Chem. Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, DC, 1984: pp. 57–126. doi:10.1021/ba-1984-0207.ch002.
- [175] I.-Y. Eom, K.-H. Kim, J.-Y. Kim, S.-M. Lee, H.-M. Yeo, I.-G. Choi, J.-W. Choi, Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3437–3444. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.056.
- [176] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press, 2016.
- [177] E. Pettersson, F. Lindmark, M. Öhman, A. Nordin, R. Westerholm, C. Boman, Design Changes in a Fixed-Bed Pellet Combustion Device: Effects of Temperature and Residence Time on Emission Performance, *Energy Fuels*. 24 (2010) 1333–1340. doi:10.1021/ef901023f.
- [178] Standard Norge, Norwegian standard “Enclosed wood heaters. Smoke emission, Part 2: Determination of particulate emission,” (1994).
- [179] J. Tissari, Fine particle emissions from residential wood combustion, Univ. Kuopio Kuopio. (2008). http://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-951-27-1090-4/urn_isbn_978-951-27-1090-4.pdf (accessed September 7, 2017).
- [180] H. Lamberg, K. Nuutinen, J. Tissari, J. Ruusunen, P. Yli-Pirilä, O. Sippula, M. Tapanainen, P. Jalava, U. Makkonen, K. Teinilä, K. Saarnio, R. Hillamo, M.-R. Hirvonen, J. Jokiniemi, Physicochemical characterization of fine particles from small-scale wood combustion, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 7635–7643. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.072.
- [181] O. Sippula, K. Hytönen, J. Tissari, T. Raunemaa, J. Jokiniemi, Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove, *Energy Fuels*. 21 (2007) 1151–1160. doi:10.1021/ef060286e.
- [182] C. Schmidl, I.L. Marr, A. Caseiro, P. Kotianová, A. Berner, H. Bauer, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 126–141. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.028.

- [183] C. Eberle, P. Gerlinger, M. Aigner, A sectional PAH model with reversible PAH chemistry for CFD soot simulations, *Combust. Flame*. 179 (2017) 63–73. doi:10.1016/j.combustflame.2017.01.019.
- [184] J.D. McDonald, B. Zielinska, E.M. Fujita, J.C. Sagebiel, J.C. Chow, J.G. Watson, Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2080–2091. doi:10.1021/es9909632.
- [185] Y. Ishida, K. Goto, H. Yokoi, S. Tsuge, H. Ohtani, T. Sonoda, T. Ona, Direct analysis of phenolic extractives in wood by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetrabutylammonium hydroxide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78 (2007) 200–206. doi:10.1016/j.jaap.2006.06.009.
- [186] A. Khalfi, G. Trouve, L. Delfosse, R. Delobel, Influence of Apparent Density during the Burning of Wood Waste Furniture, *J. Fire Sci.* 22 (2004) 229–250. doi:10.1177/0734904104040394.
- [187] M. Cerqueira, L. Gomes, L. Tarelho, C. Pio, Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal, *Atmos. Environ.* 72 (2013) 171–176. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.045.