

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed BOUGARA, Boumerdes
Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère

OPTION

Management des Projets Energétiques

Valorisation énergétique de bois imprégné

Présenté par : Naim AKKOUCHE

Soutenu le : 12 Octobre 2009

Examineur :

Jacques	COMITI	Professeur	Univ-Nantes	Président
Mourad	BALISTROU	Maitre de conférences/A	UMBB	Examineur
Mohand	TAZEROUT	Professeur	EMNantes	Co-Directeur
Khaled	LOUBAR	Chargé de recherche	EMNantes	Directeur de mémoire
Stéphanie	KOHLER	Ingénieur Projrt	CReeD Veolia	Invitée

Année Universitaire 2008/2009

RESUME

Le bois constitue un aliment pour les champignons et n'offre qu'une faible résistance à leurs attaques, sa valorisation matière à long terme nécessite donc un traitement, souvent réalisé à l'aide d'une imprégnation avec différentes substances. A la fin de leur cycle de vie, la valorisation énergétique de leur rebut, majoritairement imprégnés aux arsénates de cuivre chromatées, présentent un énorme tabou vis-à-vis du respect de l'environnement.

Trois enjeux sont particulièrement cruciaux pour la valorisation énergétique du bois traité aux arsénates de cuivre chromatées, notamment :

- L'enjeu technique qui impose de bien connaître la technologie de valorisation optimale ;
- L'enjeu réglementaire qui nécessite d'être clarifié et pris en considération ;
- L'enjeu économique de la filière.

Cette étude a pour objectif de mettre en œuvre une voie de valorisation énergétique du bois traité avec les arsénates de cuivre chromatées, en accord avec le respect des normes en vigueur du point de vue environnemental. L'émission des polluants dont est imprégné le bois étudié fait l'objet d'une attention particulière.

Les moyens mis en œuvre dans le laboratoire ne permettent pas de manipuler le bois imprégné. Cependant, plusieurs conclusions et perspectives, qui peuvent être projetées sur le bois traité, sont avancées à partir du bois non traité, pour lequel l'influence des différents paramètres opératoire pendant la pyrolyse du bois est étudiée.

Mots-clés : Bois imprégné, arsénates de cuivre chromatées, pyrolyse, charbon contaminé, liquéfaction du charbon.

ABSTRACT

Wood is a food for fungi and offers little resistance to their attacks. Its use in the long term as a material requires treatment, often done with impregnation with different substances. At the end of the life-cycle, the energetic valorisation of the generated wood waste, mostly impregnated with chromated copper arsenate, raises environmental problems.

Three issues are particularly crucial for energy recovery of wood treated with chromated copper arsenate, including:

- The technical challenge that requires a good understanding of the optimal use of technology;
- Laws regulations that need to be clarified and taken into account;
- The economic stakes of energetic valorisation contaminated wood waste.

The aim of this study is to implement a possibility of energy recovery of wood treated with chromated copper arsenate, according to environmental standards. Release of pollutants with which the wood is impregnated receives special attention.

The means employed in the laboratory can not deal with such a substance. However, several conclusions and perspectives, which can be projected onto treated wood, are made from untreated wood, where with which the influence of various operating parameters for pyrolysis of wood is studied.

Keywords : impregnated wood, chromated copper arsenate, pyrolysis, contaminated char, char liquefaction.

ملخص

الخشب يمثل غذاء حيوي بالنسبة للفطريات، و لا يستطيع الخشب مقاومة غزوهم له. إستعمال الخشب على المدى الطويل يتطلب المعالجة ، و غالبا ما تكون المعالجة بالتشريب بواسطة عدة مواد. في نهاية دورة حياة الخشب ، استعادة الطاقة من فضلاته ، و التي غالبا ما تكون منتشرة بزرنبيخات كرومات النحاس ، تمثل خطرا كبيرا على البيئة و المحيط .

هناك ثلاث تحديات في غاية الأهمية من أجل استعادة الطاقة من الخشب المعالج و المتشرب بزرنبيخات كرومات النحاس ، بما في ذلك :

- التحدي التقني الذي يلتزم التحكم في تكنولوجيا الاستعادة الأمثل
- التحدي القانوني الذي يحتاج إلى توضيح و الأخذ بعين الاعتبار
- التحدي الاقتصادي في هذا المجال .

هذه الدراسة تهدف إلى إيجاد طريقة لاستعادة الطاقة من الخشب المعالج بزرنبيخات كرومات النحاس مع احترام المعايير سارية المفعول بالنسبة للبيئة. الملوثات المنبعثة من الخشب المتشرب هي موضوع اهتمام خاص من العلماء الباحثين في هذا المجال.

الإمكانيات المتواجدة في المخبر لا تمكن التعامل بالخشب المعالج. لذلك عدة استنتاجات و آفاق ، التي نستطيع إسقاطها على الخشب المعالج ، يتم تطويرها من خلال الخشب الغير المعالج ، و بذلك نقوم بدراسة تأثير عوامل التشغيل أثناء الإنحلال الحراري.

المصطلحات : الخشب المتشرب ، زرنبيخات كرومات النحاس ، التحلل الحراري ، الفحم الملوث ، تسبييل الفحم.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour tout le temps consacré à évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques constructives.

Je remercie les Pr. Mohand Tazerout et Khaled Loubar pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire du DSEE à l'Ecole des Mines de Nantes et m'avoir offert l'opportunité de travailler sur cette thématique intéressante et porteuse, ainsi que pour m'avoir fait confiance tout au long de ma formation.

Je remercie le Dr. Stéphanie Kohler, pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité et sa compréhension.

Mes remerciements aux responsables de l'Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable et plus particulièrement à Messieurs Mourad BALISTRO et Abdelkrim Iazid, à tous les enseignants qui ont participé et intervenu dans le cadre de cette formation et aussi aux cadres qui ont soutenus cette formation.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ma formation et sans qui ce travail n'aurait pas été possible et plus particulièrement :

- toute l'équipe des techniciens, à l'Ecole des Mines de Nantes et au Laboratoire de DSEE.
- Cindy LE PENHER pour leurs aides, soutiens et disponibilités pendant la période de mon installation au sein du laboratoire des DSEE.
- Les Dr Frédéric Paviet, Maria Paraschiv et John Cristoph et les doctorants Pierre Lamarche, Radou et Nadia Merad pour leurs conseils et remarques constructives.
- Tous nos collègues et amis côtoyés durant ces presque trois années de formation pour leurs encouragements et la résistance aux moments difficiles de cette formation.

Merci enfin à toute ma famille et plus particulièrement à ma mère, mon grand père, mes frères et sœurs. C'est grâce à votre soutien inconditionnel que je suis parvenu à l'aboutissement de cette étape de ma vie, grâce à votre amour et votre attention.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
PARTIE I - APERCU DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE	
I. COMPOSANTS CHIMIQUES DU BOIS	3
I.1. LA CELLULOSE.....	4
I.2. LES HEMICELLULOSES.....	4
I.2.1. Les xylanes.....	4
I.2.2. Les glucomannanes.....	4
I.3. LA LIGNINE	5
I.4. LES EXTRACTIBLES	5
II. PROPRIETES DU BOIS.....	5
II.1. POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR PCS	5
II.2. POUVOIR CALORIFIQUE INFERIEUR PCI	6
II.3. CAPACITE CALORIFIQUE MASSIQUE A PRESSION CONSTANTE	6
III. BOIS IMPREGNE	6
III.1. CLASSEMENT DU BOIS IMPREGNE	6
III.2. PRESERVATION DU BOIS	7
III.3. PRESERVATION DU BOIS A L' OXYDE D' ARSENIATES DE CUIVRE CHROMATEES	7
III.4. GISEMENT DU BOIS DE REBUT TRAITE AVEC LES ARSENIATES DE CUIVRE CHROMATEES.....	9
PARTIE II - APERCU DES TECHNOLOGIES DE VALORISATION ENERGETIQUE DU BOIS DE REBUT	
I. LES REALISATIONS INDUSTRIELLES.....	10
I.1. INTRODUCTION.....	10
I.2. LA PYROLYSE	10
I.2.1. <i>Thermochimie de la pyrolyse</i>	10
I.2.2. <i>Caractéristique du procédé de pyrolyse</i>	12
I.3. LA COMBUSTION	14
I.3.1. <i>Thermochimie de la combustion</i>	14
I.3.2. <i>Caractéristique du procédé de combustion</i>	14
I.4. LA GAZEIFICATION	14
I.4.1. <i>Thermochimie de la gazéification</i>	14
I.4.2. <i>Caractéristiques des procédés de gazéification</i>	14
I.5. LA LIQUEFACTION DU CHARBON.....	15
I.5.1. <i>Liquéfaction directe du charbon</i>	15
I.5.1.1. Thermochimie de liquéfaction directe	15
I.5.1.2. Caractéristiques du procédé de liquéfaction directe du charbon	15
I.5.2. <i>Liquéfaction indirecte du charbon</i>	16
I.5.2.1. Thermochimie de la liquéfaction indirecte	16
I.5.2.2. Caractéristiques du procédé de liquéfaction indirecte du charbon.....	17
II. LES TRAVAUX DE LA RECHERCHE	17
III. CONCLUSION	27
PARTIE III – ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU BOIS NON TRAITE	
I. MATERIELS ET METHODES	29
I.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	29
I.1.1. <i>Description du dispositif de pyrolyse</i>	29
I.1.2. <i>Description de l'installation d'échantillonnage des gaz permanents</i>	31
I.2. DEROULEMENT DE LA MANIPULATION	32
I.3. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE.....	33
II. BILANS ET CALCULS	34
II.1. BILAN DE MASSE	34
II.2. BILAN DE MASSE DES GAZ PERMANENTS.....	34
II.2.1. <i>Calculs des proportions volumiques</i>	34
II.2.2. <i>Calcul du nombre de moles des gaz de pyrolyse</i>	35
II.2.3. <i>Calcul de la masse des gaz de pyrolyse</i>	36
II.3. BILAN D'ENERGIE DES GAZ INCONDENSABLES	36
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	37
III.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MAXIMALE	37
III.2. INFLUENCE DU TAUX DE CHAUFFE	41
III.3. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DE LA BIOMASSE	48
III.4. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ESSENCES	52

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	59
Annexe 1 : Matériels et méthodes	1
I.3.1. <i>La bombe calorimétrique</i>	1
I.3.2. <i>L'étuve</i>	1
I.3.3. <i>Le four à moufle</i>	1
I.3.4. <i>La thermogravimétrie</i>	2
I.3.5. <i>La chromatographie gazeuse</i>	4
I.3.6. <i>L'analyseur de surface spécifique BET</i>	4
Annexe 2 : Incertitudes de mesure et erreurs de calcul	6
Annexe 3 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	1
Annexe 4 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 675 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	4
Annexe 5 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 405 °C sous une puissance de chauffe de 25% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	7
Annexe 6 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 50% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	10
Annexe 7 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 100% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	13
Annexe 8 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du chêne à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	16
Annexe 9 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du sapin à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	19
Annexe 10 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du douglas à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.....	22
Annexe 11 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse	1
BIBLIOGRAPHIE	1

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Différentes couches constituant la paroi cellulaire, et fraction massique en cellulose, lignine et en hémicelluloses suivant l'endroit de la paroi.	4
Figure 2 : formule chimique de la cellulose	4
Figure 3 : structure chimique partielle de xylanes des feuillus.	4
Figure 4 : structure chimique partielle de glucomannanes des résineux	5
Figure 5 : Les principaux alcools phénoliques qui constituent la lignine.....	5
Figure 6 : Evolution de concentration en Cu, Cr et As des poteaux utilisés en Finlande.....	9
Figure 7 : Influence du temps de séjour, de la température et de la puissance de chauffe sur les proportions massiques des produits de la pyrolyse du bois.	11
Figure 8: Analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon d'Eucalyptus à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min	11
Figure 9 : Schémas de principe des procédés de pyrolyse lente.....	12
Figure 10 : Schémas de principe des procédés de pyrolyse rapide.....	13
Figure 11 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse de l'EMN	30
Figure 12 : Différentes parties de l'installation de pyrolyse de l'EMN.....	30
Figure 13 : Schéma descriptif du dispositif d'échantillonnage des gaz incondensables de pyrolyse.....	31
Figure 14 : Système d'échantillonnage des gaz permanent.....	32
Figure 15 : Bombe calorimétrique.....	1
Figure 16 : Etuve.....	1
Figure 17 : Four à moufle.....	1
Figure 18 : Thermogravimétrie	2
Figure 19 : Discrétisation du profil de température du pyrolyseur et déduction du profil de température d'ATG (Exemple :chauffage de 323°C jusqu'à 400 °C sous une vitesse de chauffe moyenne de 7,5 °C/min)..	3
Figure 20 : Dégradation de la masse et distinction des fractions qui constituent le charbon provenant de la pyrolyse du bois.....	3
Figure 21 : miro-Chromatographie.....	4
Figure 22 : Analyseur de surface spécifique BET	4
Figure 23 : Profil de température, dégradation de la masse correspondant et points d'évacuations des incondensables de la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne à 400°C (bleu) et à 675 °C (rouge), sous une puissance de chauffe de 30%.....	37
Figure 24-a	38
Figure 24-b	38
Figure 24 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.....	38
Figure 25-a	39
Figure 25-b	39
Figure 25 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.....	39
Figure 26-a	39
Figure 26-b	39
Figure 26 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.....	39
Figure 27 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 400 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.....	40
Figure 28 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 675 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.....	40
Figure 29 : Evolutions de températures (ligne continue), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des incondensables (étoiles) en fonction du temps, pendant la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous différentes puissances de chauffe.....	43

Figure 30 : Evolutions de températures (ligne continue), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des incondensables (étoiles) en fonction de la puissance électrique consommée, pendant la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous différentes puissances de chauffe.	43
Figure 31-a	44
Figure 31-b	44
Figure 31-c	44
Figure 31 : Fractions molaires des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.	44
Figure 32-a	44
Figure 32-b	44
Figure 32-c	45
Figure 32 : Fractions massiques des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.	45
Figure 33-a	45
Figure 33-b	45
Figure 33-c	45
Figure 33 : Fractions énergétiques des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.	45
Figure 34 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 405 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.	46
Figure 35 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 50%	46
Figure 36 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 100%	47
Figure 37 : Profile de température (lignes continues), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des gaz permanents (étoiles) produits par la pyrolyse à 400-405 °C, sous une puissance de chauffe de 25-30%, de 100 g chacun des copeaux et de la sciure du chêne.	49
Figure 38 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne.	50
Figure 39 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne.	50
Figure 40 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne	50
Figure 41 : Profil de température et évolutions de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps, produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du chêne.	51
Figure 42 : Profile de température (lignes continues), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des gaz permanents (étoiles) produits par la pyrolyse à 400-405 °C, sous une puissance de chauffe de 30%, de 100 g chacune de la sciure sèche du chêne, du sapin et du douglas. ...	53
Figure 43-a	54
Figure 43-b	54
Figure 43 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.	54
Figure 44-a	54
Figure 44-b	54
Figure 44 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.	54
Figure 45-a	54
Figure 45-b	54
Figure 45 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.	54
Figure 46 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du sapin.	55
Figure 47 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du douglas.	55
Figure 48 : Profil de température et teneur de l'atmosphère de réaction en H ₂ et CO pendant la pyrolyse du chêne (bleu), du sapin (rouge) et du douglas (vert).	58

Figure 49 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur 1

Figure 50 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse sous une puissance de chauffe de 100% de la puissance maximale du pyrolyseur 1

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition élémentaire moyenne des feuillus et des résineux.	3
Tableau 2 : Composants chimiques du bois, nature et fonction.	3
Tableau 3 : Classification des extractibles selon le type d'extraction	5
Tableau 4 : Pouvoir calorifique supérieur sur sec (kJ/kg) de diverses essences.....	6
Tableau 5 : Classes de déchets de bois en fonction de leur provenance.....	7
Tableau 6 : Compositions proportionnelles massiques des trois types de CCA.....	8
Tableau 7 : Principaux types et principales caractéristiques de fonctionnement des foyers commercialisés .	14
Tableau 8 : Société, paye et année de développement des principaux procédés de liquéfaction directe en deux étages	16
Tableau 9 : Proportions massique des produits de pyrolyse du BnT et du BT-CCA contaminés avec l'acide phosphorique.	20
Tableau 10: fraction du charbon produit, sa fraction en arsenic et fraction d'arsenic volatilisé pendant la pyrolyse du bois des poteaux téléphonique.	26
Tableau 11 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à 400 et à 675 °C.....	38
Tableau 12 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à différents régimes de chauffe.	47
Tableau 13 : Conditions de production et caractéristiques des gaz permanents évacués.	48
Tableau 14 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à 400-405 °C des copaux et de la sciure du chêne.	51
Tableau 15 : Fractions massiques moyennes des feuillus et des résineux.....	52
Tableau 16 : Caractéristique des essences étudiés et leurs produits de pyrolyse.	56
Tableau 17 : Caractéristiques des points d'évacuations des gaz permanents	56

LISTE DES TABLEAU FIGURANT EN ANNEXES

Tableau A -1 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	1
Tableau B -1 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	1
Tableau C -1 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	2
Tableau D -1 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	2
Tableau E -1 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	3
Tableau A -2 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	4
Tableau B -2 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	4
Tableau C -2 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	5
Tableau D -2 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	5
Tableau E -2 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	6
Tableau A -3 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	7
Tableau B -3 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	7
Tableau C -3 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	8
Tableau D -3 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	8
Tableau E -3 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	9
Tableau A -4 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	10
Tableau B -4 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	10
Tableau C -4 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	11
Tableau D -4 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	11
Tableau E -4 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	12
Tableau A -5 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	13
Tableau B -5 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	13
Tableau C -5 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	14
Tableau D -5 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	14
Tableau E -5 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	15
Tableau A -6 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	16
Tableau B -6 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	16
Tableau C -6 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	17
Tableau D -6 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	17
Tableau E -6 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	18
Tableau A -7 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	19
Tableau B -7 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	19
Tableau C -7 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	20
Tableau D -7 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	20
Tableau E -7 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.....	21
Tableau A -8 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{j,n}$).....	22
Tableau B -8 : Fractions molaires calculées ($x_{j,n}$).....	22
Tableau C -8 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$).....	23
Tableau D -8 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)	23

Tableau E -8 : Fractions molaires ($x_{j,\text{pyrolyse}}$), massiques ($y_{j,\text{pyrolyse}}$) et énergétiques ($z_{j,\text{pyrolyse}}$) des gaz produit par la pyrolyse.	24
--	----

INTRODUCTION

Les bouleversements climatiques des équilibres naturels d'une part (effet de serre, épuisement des énergies fossiles, déforestation, désertification, dégradation de la biodiversité, pollution de l'air, de l'eau et des sols...), et la nécessité d'une indépendance permanente vis-à-vis des événements géopolitiques et des chocs pétroliers d'autre part, constituent un enjeu de paix mondiale. Ils sont à l'origine de la naissance du concept du développement durable, défini dans le rapport Brundtland, par *un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs*. Le développement durable s'articule autour de trois grands principes :

- La prise en considération de l'ensemble du cycle de vie des matériaux,
- Le développement de l'utilisation des matières premières et des énergies renouvelables,
- La réduction des quantités de matières et d'énergie utilisées lors de l'extraction des ressources naturelles ou du recyclage de déchets.

L'intégration de ses contraintes impose la maîtrise de l'ensemble du cycle de vie du matériau et exige de militer contre la raréfaction des bio-ressources.

L'éthique du développement durable promeut l'utilisation du bois sous forme d'un combustible, comme elle favorise aussi son utilisation sous forme d'un matériau. Cependant, les deux voies sont limitées par des contraintes, qui parfois s'opposent aux principes de l'éthique du développement durable elle-même :

- L'utilisation du bois comme étant bois-énergie est soutenue du fait que le bois ne génère pas l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère. En effet, le CO₂ émis pendant la valorisation énergétique du bois est dû principalement au CO₂ qu'il absorbe, par le biais de la photosynthèse, durant sa croissance. Cependant, le développement de la filière bois-énergie retrouve un regain d'intérêt d'une manière cyclique que pendant les crises énergétiques ;
- L'utilisation du bois comme étant bois-matière est favorisée du fait que l'énergie nécessaire pour la valorisation matière du bois est largement réduite comparativement aux autres matériaux. Cependant, la préservation du bois, pour compenser sa pauvreté naturelle en matières résistantes aux dégradations biologiques, engendre un rebut dont la valorisation se trouve aujourd'hui face à des réglementations de plus en plus limitatives.

La valorisation énergétique de ce type de déchets, qui est classé comme déchet dangereux, fait l'objet de notre projet. En effet, l'objectif de ce travail est la valorisation énergétique du bois traité aux arsénates de cuivres chromatés (BT-CCA) tout en minimisant la volatilisation des métaux, notamment l'arsenic qui paraît l'élément problématique de la valorisation énergétique de ce type de bois. Nous avons visé à traiter le BT-CCA, par voie de pyrolyse lente à basses températures pour deux principaux objectifs :

- Obtenir un rendement en produits propres ou faiblement pollués (goudrons et gaz permanents) avec les métaux à partir du BT-CCA.
- Assembler le maximum de métaux dans le charbon du bois et liquéfier ce dernier pour séparer les métaux et le liquéfiât par centrifugation.

Afin d'optimiser notre objectif, nous avons pensé à mettre en place deux systèmes d'épurations :

- Utilisation du charbon, produit à partir du BT-CCA, comme adsorbant pour désintoxiquer les gaz permanents plus ou moins pollués.
- Liquéfaction du charbon ainsi obtenu et qui est fortement contaminé pour détoxiquer son liquéfiât par centrifugation.

Pour des raisons de sécurité applicable au laboratoire, nos expériences ont été réalisées pour des échantillons de bois non traité. Ce manuscrit comprend trois parties :

La première décrit les composants et les propriétés physicochimiques du bois, ainsi que la préservation, le classement et le gisement du bois traité avec les arsénates de cuivre chromatés.

La seconde partie traite la thermochimie et les caractéristiques des procédés de valorisation énergétique de la biomasse, notamment la pyrolyse, la combustion et la gazéification, ainsi que les deux principales voies de liquéfaction du charbon.

La troisième partie présente, compare et commente les protocoles et résultats expérimentaux de la pyrolyse du bois. En effet, un dispositif d'échantillonnage des gaz permanents de pyrolyse est mis en place pour, d'une part, analyser la totalité des gaz permanents et d'autre part, les récupérer et voire les stocker dans le cas de la pyrolyse du BT-CCA. La masse des gaz ainsi que sa composition peuvent ainsi être déterminés. A l'aide de la masse des goudrons et la masse du charbon, des rendements peuvent être calculés.

La biomasse est la matière biologique emmagasinant une certaine quantité d'énergie. Sous cette dénomination, on trouve la matière lignocellulosique qui présente d'une part un véritable réservoir d'énergie solaire stockée sous forme de biomasse, et d'autre part, un véritable puits du dioxyde de carbone. En effet, par le biais de la photosynthèse, la biomasse consomme du dioxyde de carbone pour former sa matière première tout en absorbant de l'énergie solaire. En outre, là où la valorisation des énergies éolienne, hydraulique, solaire ou géothermique est limitée par des contraintes géographiques et temporelles, la valorisation énergétique de la biomasse paraît la plus indépendante vis-à-vis de ces contraintes. Par conséquent, c'est une alternative qui semble être plus souple comparé aux autres énergies renouvelables.

La forêt française, qui couvre plus du quart du territoire, produit environ 100 Mm³ de bois chaque année. En 2006, le potentiel de valorisation énergétique du bois en France atteignit 9,3 Mtep¹ [1].

I. COMPOSANTS CHIMIQUES DU BOIS

L'analyse élémentaire du bois fait apparaître quatre éléments chimiques principaux, notamment le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Cependant, le bois contient aussi des métaux à faibles quantités qui forment principalement les cendres. Le tableau 1 récapitule la composition élémentaire moyenne des feuillus et des résineux, donnée en pourcentage massique sur sec.

Tableau 1 : Composition élémentaire moyenne des feuillus et des résineux [2].

Constituant	C	H	N	O	Cendres
Pourcentage massique	50,9	6,1	0,37	42,6	2,5

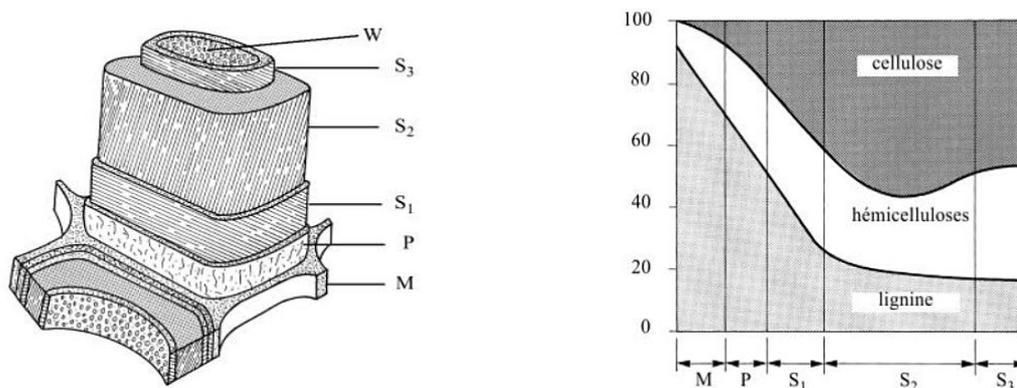
Les polymères constituant le bois sont principalement la cellulose, la lignine, les hémicelluloses et les extractibles. Les hémicelluloses comprennent principalement les xylanes et les glucomannanes. Le tableau 2 montre la proportion volumique moyenne, la nature polymérique, le monomère de base et la fonction de chaque polymère.

Tableau 2 : Composants chimiques du bois, nature et fonction [3].

	Pourcentage volumique	Nature polymérique	Monomère de base	Fonction
Cellulose	45-50	Molécule linéaire semi-cristalline	Glucose	Fibre
Hémicelluloses	20-25	Molécule ramifiée amorphe	Sucre essentiellement non glucosés	Matrice
Lignine	20-30	Molécule tridimensionnel amorphe	Phénolpropane	Matrice
Extractibles	0-10	Molécule polymérique	Polyphénol	Elément de protection

La figure 1 montre les principales couches dont est constituée la paroi cellulaire ainsi que la variation de la fraction massique des trois principaux polymères constituant le bois, en fonction de l'endroit de la paroi cellulaire.

¹ Ce qui représente 83% de la valorisation énergétique de la biomasse qui était de 11,2 Mtep



(M) : couche intercellulaire, (P) : paroi primaire, (S) : paroi secondaire, (S₁, S₂ et S₃) : sous couches de la paroi secondaire, (W) : verrue (restes de la cellule après sa mort).

Figure 1 : Différentes couches constituant la paroi cellulaire, et fraction massique en cellulose, lignine et en hémicelluloses suivant l'endroit de la paroi [2].

I.1. LA CELLULOSE

La cellulose est un polymère à haut poids moléculaire, dont la formule chimique, illustrée par la figure 2, est constituée d'unités de β-D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons glucosidique β-(1→4). La conformation énergétique adoptée par le cycle hexagonal de ses unités est appelé chaise équatorial et rends la structure plus stable. Par conséquent, le pouvoir calorifique est considérable. La cellulose est présente dans le bois à raison de 40 à 50% de la matière sèche [2].

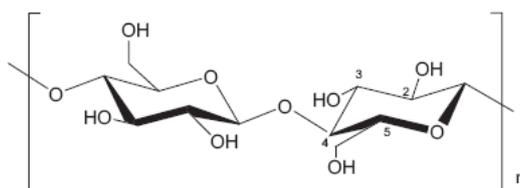


Figure 2 : formule chimique de la cellulose [4]

I.2. LES HEMICELLULOSES

Les hémicelluloses du bois comprennent principalement les xylanes et les glucomannanes. Leurs chaînes sont constituées de quatre principaux groupes de sucres, les pentoses qu'on trouve en grande quantité dans les feuillus, les hexoses qui se trouvent particulièrement dans les résineux, les acides hexuroniques, et les désoxy-hexoses. En outre, comparé à la cellulose, la conformation chaise des hexoses baisse la cristallinité des hémicelluloses et par conséquent, fragilise la stabilité des résineux.

I.2.1. Les xylanes

Les xylanes, sont présentés dans les feuillus à une fraction massique varie entre 20 et 35%, et entre 7 et 14% dans les résineux. La figure 3 illustre la structure chimique partielle des xylanes des feuillus [2].

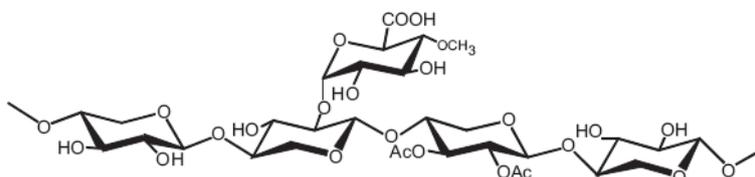


Figure 3 : structure chimique partielle de xylanes des feuillus [4].

I.2.2. Les glucomannanes

Les glucomannanes, qu'on trouve notamment dans les résineux, sont formées de galactose, de glucose et de mannose. La proportion des glucomannanes dans les feuillus est de 3 à 5%, et dans les résineux de 20 à 25% de la masse du bois sec. La figure 4 illustre la structure chimique partielle des glucomannanes des résineux [2].

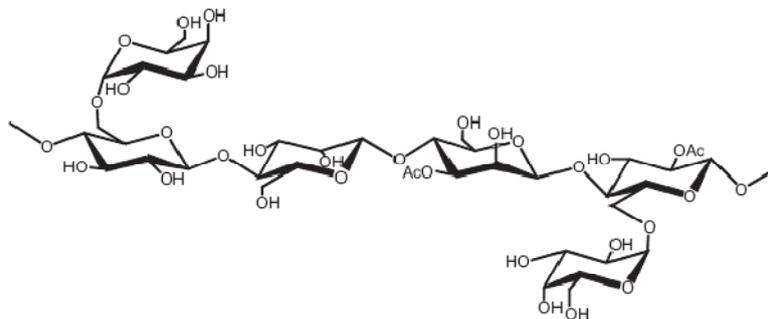
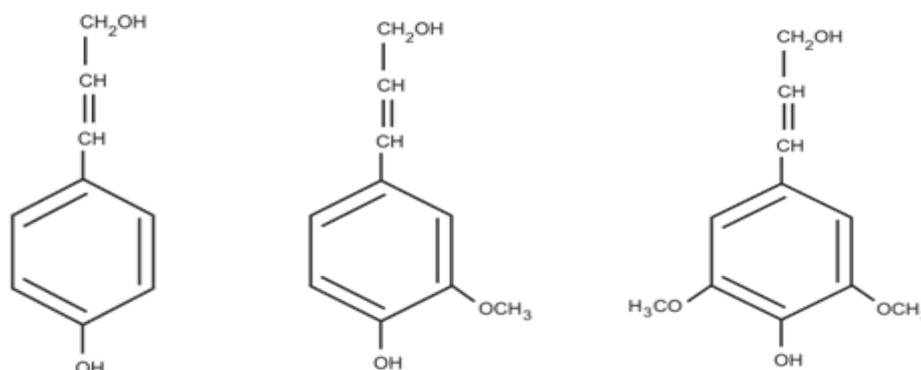


Figure 4 : structure chimique partielle de glucomannanes des résineux [4]

I.3. LA LIGNINE

La lignine, présente 18 à 25% de la masse des feuillus, et 25 à 35% de celle des résineux [2]. Elle est formée de trois principaux alcools phénoliques, qui sont l'alcool coumarylique, l'alcool coniférique et l'alcool synapilique [5]. Sa polymérisation tridimensionnelle offre pour le bois une bonne résistance mécanique. En effet, cette polymérisation forme un polymère réticulé, amorphe, très stable, assez hydrophobe et à haut poids moléculaire [2]. La figure 5 montre les trois alcools phénoliques qui constituent la lignine.



a : Alcool coumarylique

b : Alcool coniférique

c : Alcool synapilique

Figure 5 : Les principaux alcools phénoliques qui constituent la lignine [5]

I.4. LES EXTRACTIBLES

Les extractibles, dont les composés chimiques et leurs solvants d'extraction sont donnés dans le tableau 3, sont les composés qui résistent contre les insectes et offrent au bois une bonne résistance à la pourriture [2].

Tableau 3 : Classification des extractibles selon le type d'extraction [2]

Types d'extraction	Composés
Distillation à la vapeur	Terpènes, phénols, hydrocarbures, lignanes
Extraction à l'éther	Acide gras, graisses, cires, résine, acide résineux, stérols
Extraction à l'alcool	Matière colorantes, phlobaphènes, tannins, stilbènes
Extraction à l'eau	Hydrates de carbone, protéines, alcaloïdes, matières inorganiques (cation : Ca ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Fe ²⁺ ; anions : NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)

II. PROPRIETES DU BOIS

II.1. POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR PCS

Le pouvoir calorifique supérieur du bois est de l'ordre de 20 MJ/kg, il peut être estimé à partir de sa composition chimique élémentaire par la formule suivante [6] :

$$PCS = 43730x_C - 350,9 \quad [kJ/kg] \dots\dots\dots 1$$

x_C : Fraction massique en carbone.

Le tableau 4 donne le PCS sur sec pour quelques essences de feuillus et de résineux.

Tableau 4 : Pouvoir calorifique supérieur sur sec (kJ/kg) de diverses essences [6]

Les feuillus		Les résineux	
Chêne (duramen)	18463	Sapin pectiné	18990
Chêne (aubier)	19169	Epicéa	19195
Hêtre	18802	Douglas (duramen)	19165
Charme	18735	Douglas (aubier)	19370
Frêne	18521	Pin maritime	19165
Peuplier	18392	Pin sylvestre	20946
Noyer	18572	Mélèze	19688
Acacia	19015	Cèdre (duramen)	20984
Eucalyptus	17773	Cèdre (aubier)	19822

II.2. POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR PCI

Le PCI se déduit du PCS par soustraction de l'énergie latente de la vaporisation d'eau. Le PCI sur sec en fonction des fractions en carbone, en hydrogène, et en oxygène est donné par la formule 2 [6] :

$$PCI_{sur\ sec} = 34030x_C + 121640x_H - 12540x_O \quad [kJ/kg] \dots\dots\dots 2$$

x_H : Fraction massique en hydrogène.

x_O : Fraction massique en oxygène.

On parle de PCI humide (utilisé dans la combustion), dont la formule est donnée par l'équation 3, si le bois est humide. En effet, l'humidité du bois se vaporise en consommant une quantité d'énergie [6].

$$PCI_{humide} = (1 - H_b/100)PCI_{sur\ sec} - (H_b/100)L_V \dots\dots\dots 3$$

L_V : Chaleur latente de vaporisation d'eau.

H_b : Humidité sur brut du bois.

II.3. CAPACITÉ CALORIFIQUE MASSIQUE À PRESSION CONSTANTE

La capacité calorifique massique à pression constante du bois sec $C_{p,sec}$, donnée par l'équation 4, ne dépend que de la température, tandis que celle du bois humide $C_{p,humide}$, donnée par l'équation 5, dépend également de l'humidité [6].

$$C_{p,anhydre} = 0,1031 + 0,003867 * T \quad [kJ/(kg.K)] \dots\dots\dots 4$$

$$C_{p,humide} = \frac{C_{p,anhydre} - C_{p,eau}H_s}{100 + H_s} \quad [kJ/(kg.K)] \dots\dots\dots 5$$

T : Température en K.

$C_{p,eau}$: Capacité calorifique à pression constante de l'eau en kJ/(kg.K).

$C_{p,eau}$: Humidité du bois sur sec.

III. BOIS IMPREGNE

III.1. CLASSEMENT DU BOIS IMPREGNE

La loi du 15 juillet 1975, dans son premier article, définit comme déchet *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit...etc, que son détenteur destine à l'abandon*. On comprend par déchet de bois tout résidu de bois provenant de la sylviculture et l'exploitation forestière, de la première et deuxième transformation du bois, et d'autre part, le bois lui-même, issu de ces trois domaines, après son utilisation jusqu'à sa fin de vie.

Les déchets en général peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leurs natures, leurs provenances ou encore leurs caractères plus ou moins toxiques. Le décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets abrogé au 16 octobre 2007 les classe en fonction de leur provenance en 20 catégories. Les déchets de bois sont mentionnés dans trois catégories, voir tableau 5.

Chaque rubrique de déchets est définie de manière complète par un code à six chiffres, suivis d'un + s'il s'agit d'un déchet dangereux. Les deux premiers chiffres aident à déterminer la catégorie de leur provenance, les deux chiffres qui suivent définissent la section, et les deux derniers chiffres correspondent à la rubrique

de déchets. Le tableau 5 récapitule les catégories, les sections et les rubriques dans lesquelles le bois de rebut est classé.

Tableau 5 : Classes de déchets de bois en fonction de leur provenance

CODE	DECHETS
Catégorie 03	Déchets provenant de la transformation du bois et de la production de panneaux et de meubles, de pâte à papier, de papier et de carton
<i>Section 03 01</i>	<i>Déchets provenant de la transformation du bois et de la fabrication de panneaux et de meubles</i>
03 01 01	déchets d'écorce et de liège
03 01 04 +	sciure de bois, copeaux, chutes, bois, panneaux de particules et placages contenant des substances dangereuses
03 01 05	sciure de bois, copeaux, chutes, bois, panneaux de particules et placages autres que ceux visés à la rubrique 03 01 04
<i>Section 03 03</i>	<i>Déchets provenant de la production et de la transformation de papier, de carton et de pâte à papier</i>
03 03 01	déchets d'écorce et de bois
Catégorie 15	Emballages et déchets d'emballages, absorbants, chiffons d'essuyage, matériaux filtrants et vêtements de protection non spécifiés ailleurs
<i>Section 15 01</i>	<i>Emballages et déchets d'emballages (y compris les déchets d'emballages municipaux collectés séparément)</i>
15 01 03	emballages en bois
15 01 10 +	emballages contenant des résidus de substances dangereuses ou contaminés par de tels résidus
Catégorie 17	Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)
<i>Section 17 02</i>	<i>Bois, verre et matières plastiques</i>
17 02 01	Bois
17 02 04 +	bois, verre et matières plastiques contenant des substances dangereuses ou contaminés par de telles substances

III.2. PRESERVATION DU BOIS

Le bois est exposé aux attaques d'insectes et champignons, qui se nourrissent de sa matière lignocellulosique et diminuent ainsi sa durée de vie et qui baissent sa qualité.

La pauvreté du bois en matières naturelles (extractibles) de protection contre les attaques insecticides, peut être contournée en le préservant avec des insecticides et fongicides. Nous distinguons trois grandes catégories [7] :

1. Les produits en solvants organiques dérivés du pétrole, utilisés essentiellement dans l'industrie. Ils sont également utilisés pour le traitement curatif des bois du fait de leur efficacité spécifique à cette application.
2. Les produits hydrodispersables, utilisés plus couramment par les charpentiers pour le traitement du bois. Ils répondent aux exigences des classes de risque 1 et 2 selon la norme NF EN 335-2.
3. Les sels hydrosolubles (type CCA, CCB,...), utilisés essentiellement pour les bois de l'extérieur. Ils permettent à certaines essences d'atteindre les exigences des classes de risques 3, 4 et 5 selon la norme NF EN 335-2.

D'une manière générale, la préservation selon les deux premières catégories s'effectue par trempage, tandis que le troisième s'effectue par autoclave sous vide ou sous pression. Selon le milieu d'utilisation du bois, notamment l'exposition plus ou moins forte aux dégradations biologiques, on distingue le traitement superficiel de la surface du bois, et le traitement profond jusqu'au cœur du bois.

III.3. PRESERVATION DU BOIS A L'OXYDE D'ARSENATES DE CUIVRE CHROMATEES

Le bois traité aux arsénates de cuivre chromates (BT-CCA), est utilisé souvent comme bois d'extérieur. Notamment, comme clôtures, belvédères et terrasses dans la construction résidentielle, comme bois de jardin et structures de terrain de jeux, comme poteaux électriques et téléphoniques, comme poutres de construction, pilotis de marine et pilotis de construction.

La solution d'arséniates de cuivre chromatéés (CCA) est un agent de préservation composé d'arsenic, de chrome et de cuivre. Le cuivre Cu(II) est utilisé pour servir comme agent fongicide, l'arsenic As(VI) comme agent biocide et le chrome Cr(III) comme agent de fixation pour faciliter aux deux agents (Cu et As) à se fixer et s'incorporer dans le bois [4].

La solution commerciale de CCA est le produit soit de composés oxydés, tel que CrO₃, CuO et As₂O₅, soit de sels minéraux comme CuSO₄, H₃AsO₄ et NaCr₂O₇. La préservation du bois à la solution de CCA consiste à traiter le bois dans un autoclave suivant trois étapes majeures. Dans un premier temps, l'autoclave, qui contient le bois à traiter, est mis sous vide pendant 30 à 60 min. Puis la solution de CCA à température ambiante est aspirée dans le réacteur et en dernière étape le milieu est soumis à une pression pouvant atteindre 14 bars. Cela peut prendre plusieurs heures selon l'essence de bois traitée et le taux de rétention voulu. L'évacuation de l'autoclave sous vide sert également de déshumidifier le bois [4]. Selon les taux de rétention voulus, qui sont de 4 à 6,4 kg/m³ (kg de la solution de CCA par m³ de bois) pour le bois de construction résidentielle, de 6,4 à 9,6 kg/m³ pour les poteaux téléphoniques et de 24 à 40 kg/m³ pour les produits marins, la concentration massique de la solution de CCA employée est de 1 à 8 %.

Le bois traité est ensuite entreposé dans une zone protégée (aire d'égouttement) jusqu'à ce que la solution ne s'égoutte plus du bois. Les produits chimiques servant à la préservation doivent réagir avec le bois pendant la fixation, procédé qui les rend hautement insolubles. Les réactions de fixation se déroulent suivant les étapes ci-dessous [4] :

- Adsorption de l'agent de fixation Cr(VI) dans la structure du bois.
- Réduction lente du Cr(VI) en Cr(III).
- Complexations du Cr²⁺ avec les polymères constituant le bois.
- Formation de précipités comme CrAsO₄, CuCrO₄, Cu(AsO₄)₂.

La durée de la phase de fixation dépend de l'atmosphère de traitement. La phase de fixation devrait avoir lieu soit dans une zone de stockage protégée, permettant au bois et au produit de préservation de réagir dans les conditions ambiantes, soit dans des chambres de fixation spécialement conçues à cet effet, à une température et à un taux d'humidité élevés. Durant cette période, le degré de fixation peut être contrôlé et évalué par le rapport Cr(III)/Cr(VI) [4].

La concentration des métaux dans le bois diffère d'un procédé à l'autre. Le BT-CCA² Australien par exemple, contient des concentrations massiques de CCA allant de 0,38 à 1,2% et elles arrivent à 2% pour le bois dur destiné à l'utilisation marin. Le rapport des métaux dans le bois sec est de 1/0,9/0,6 de Cr/As/Cu [8].

On distingue trois types, nommés type A, B ou C de BT-CCA. Selon la norme AWPA³ P5, les proportions massiques des trois types d'oxyde de CCA sont données par le tableau suivant :

Tableau 6 : Compositions proportionnelles massiques des trois types de CCA⁴ [9]

Composant		CCA type A		CCA type B		CCA type C	
Acide	Elément chimique	Acide	Elément chimique	Acide	Elément chimique	Acide	Elément chimique
CrO ₃	Cr	65,5	57,31	35,3	28,78	47,5	39,97
CuO	Cu	18,1	24,82	19,9	25,43	18,5	24,40
As ₂ O ₅	As	16,4	17,87	45,1	45,79	34	35,63

La norme standard P5, permet de remplacer le trioxyde du chrome par les dichromates de potassium ou de sodium, l'oxyde de cuivre par les sulfates de cuivre ou par les carbonates de cuivre et le pentoxyde d'arsenic par l'acide d'arsenic, par l'arséniate de sodium ou par les pyroarsénates.

Le degré d'imprégnation varie suivant les évolutions des technologies de traitement, suivant les normes certifiées par la réglementation, suivant la demande du marché du bois traité...etc. Le bois traité au CCA type A, utilisé jusqu'aux années 1950, est le BT-CCA qui contient la moindre quantité des métaux mais présente également la plus faible résistance au attaque fongicides. L'histogramme de la figure 6 montre les concentrations moyennes en métaux des poteaux utilisés en Finlande, dont ceux utilisés ces dernières années contiennent respectivement 2,2 ; 3,3 et 3,1 g de Cu, de Cr et d'As par kg de BT-CCA sec [10].

² BT-CCA : Bois traité avec les arséniates de cuivre chromatéés

³ AWPA : American Wood-Preservers' Association

⁴ Les concentrations pour les éléments chimiques sont calculées à partir des concentrations en acides

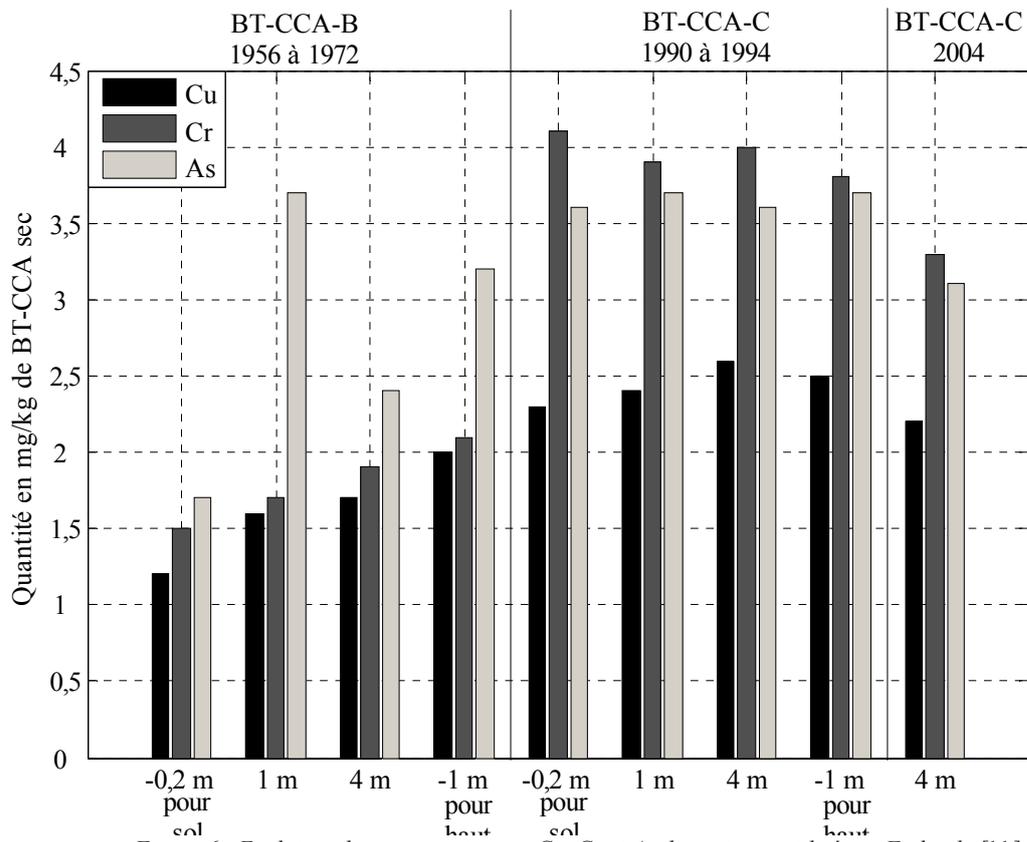


Figure 6 : Evolution de concentration en Cu, Cr et As des poteaux utilisés en Finlande [11]

III.4. GISEMENT DU BOIS DE REBUT TRAITE AVEC LES ARSENIATES DE CUIVRE CHROMATEES

Le gisement du bois imprégné dans le monde, estimé en 2002, est de 30 Mm³/an, dont 20 Mm³/an est du bois traité avec les arsénates de cuivre chromatéés (CCA) [11]. La durée de vie moyenne du bois traité avec les arsénates de cuivre chromatéés (BT-CCA) est de l'ordre de 50 ans. Selon l'origine de leur provenance, le rebut de BT-CCA est classé comme déchet dangereux en trois rubriques, voir également le tableau 5 :

- rubrique 03 01 04 + du fait qu'il provient de la transformation du bois et contient des substances dangereuses,
- rubrique 15 01 10 + du fait qu'il provient des emballages contaminés par des substances dangereuses,
- rubrique 17 02 04 + du fait qu'il provient de la construction et de la démolition et contient des substances dangereuses.

Parmi les plus grands producteurs du BT-CCA, on trouve l'Amérique du Nord, qui a produit à elle-même 12,34 Mm³ du BT-CCA en 1990 [12], Florida, qui a déposé 0,11 Mm³ du déchet de BT-CCA en 1996 [13], l'Australie qui a produit 0,85 Mm³ du déchet de BT-CCA en 1996 [8], l'Allemagne qui mettra au rebut⁵ 7,5 à 10 Mm³/an du déchet de BT-CCA [7], le Japon, à 0,3 Mm³/an du déchet de BT-CCA [14].

Le gisement du déchet de BT-CCA valorisable énergétiquement en France est de 50000 m³/an⁵ [11]. Le potentiel du site Français en poteaux électriques et téléphoniques est estimé à 26000000 unités. Cependant, le nombre d'unités mises au rebut chaque année est estimé à 500000 unités, soit 62500 m³/an⁵ du déchet de BT-CCA [12].

⁵ Ressources en tonnes/an, calculées avec une masse volumique moyenne de 800 kg/m³ de BT-CCA

I. LES REALISATIONS INDUSTRIELLES

I.1. INTRODUCTION

Lors de la soumission d'une biomasse à un flux de chaleur, plusieurs étapes thermochimiques se déroulent. Après l'étape de séchage, où l'humidité de la biomasse se vaporise à partir de 100 °C, l'étape de pyrolyse commence, pendant laquelle les matières volatiles, qui sont essentiellement des hydrocarbures, s'évaporent dès 150 °C. Cependant, selon les conditions opératoires choisies, telles que la vitesse de montée en température, les températures indiquées peuvent être plus élevées suite aux modifications du transfert de chaleur. Ainsi, la volatilisation d'humidité et de matières volatiles peut se faire à haute température, à titre d'exemple jusqu'à 250 °C pour l'humidité.

Si l'atmosphère de la réaction est inerte, la biomasse subit une décomposition thermique appelée pyrolyse. Les produits de cette dernière sont des gaz permanents, des gaz condensables (goudrons) et du charbon (résidu carbonneux solide riche en carbone). La valorisation énergétique de ces produits en générale, et du charbon en particulier, nécessite la maîtrise et l'optimisation de certains procédés comme la gazéification, la combustion, la solvololyse et la liquéfaction.

Si l'atmosphère de la réaction est oxydante, les matières volatiles s'enflamment, obéissant à un processus de combustion rapide des matières volatiles. La chaleur produite permet alors de déclencher un processus de combustion à partir du solide. Le carbone de ce dernier s'oxyde suivant la réaction (6).



Si l'atmosphère de la réaction est en défaut d'oxygène, le processus de combustion rapide des matières volatiles n'a pas lieu. Si de plus la température de l'atmosphère est de 850-900 °C, le carbone fixe réagit sous présence de vapeur d'eau suivant les réactions endothermiques (7, 8 et 9) dites de gazéification. La température nécessaire pour ces réactions peut être atteinte par combustion d'une partie des produits de la pyrolyse.



En revanche, les contraintes techniques, économiques et écologiques, limitant les procédés de valorisation énergétique de la biomasse, varient selon le procédé de valorisation, la technologie du procédé ainsi que la biomasse valorisée. Cependant, lorsqu'un procédé est incapable de dépasser certaines contraintes, comme l'inaptitude de la combustion et de la gazéification à éviter la volatilisation des métaux lors de la valorisation énergétique du bois imprégné avec les arsénates de cuivre chromatéés, d'autres procédés peuvent constituer une alternative tout en diminuant et voire évitant ces contraintes, comme la liquéfaction du charbon fortement contaminé provenant de la pyrolyse du bois imprégné avec les arsénates de cuivre chromatéés, après avoir les gaz sont faiblement contaminés et voire propres.

I.2. LA PYROLYSE

I.2.1. Thermochimie de la pyrolyse

La pyrolyse est la conversion thermochimique de la biomasse dans une atmosphère inerte dès 150 °C. Elle est la première transformation thermochimique que subit la biomasse après séchage. La biomasse se convertit en vapeurs condensables appelées goudrons (vapeur d'eau, aldéhydes, acides acétiques, dérivés des sucres, phénols, HAP⁶, alcools...), en gaz incondensables (CO, H₂, CO₂, C_xH_y) et en résidu solide riche en carbone, qui contient également des matières minérales.

Les rendements des trois principaux types de produits, et leurs compositions chimiques, dépendent de la biomasse, mais également des conditions opératoires, telles que la température, la vitesse de montée en température, le temps de séjour de la biomasse sous hautes températures, la densité de flux de chaleur apporté à la biomasse (lit fixe co-courant et contre courant, lit fluidisé, lit entraîné et lit rotatif).

X. Déglise et coll [6] ont schématisé par la figure 7, l'influence de la température et du taux de chauffe sur la répartition proportionnelle des produits de pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. En effet, l'augmentation du taux de chauffe à basse température, oriente les réactions de pyrolyse vers une augmentation du taux de goudrons au détriment des gaz permanents et du charbon, et l'augmentation du taux

⁶ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

de chauffe à haute température, les oriente vers une augmentation du taux de gaz permanents au détriment des autres produits.

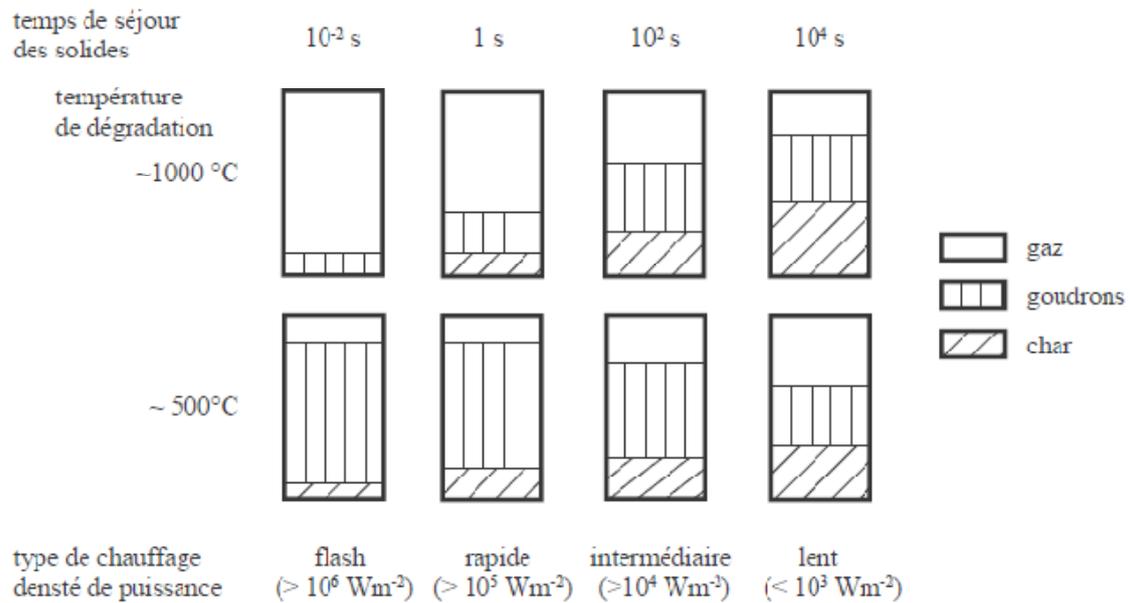


Figure 7 : Influence du temps de séjour, de la température et de la puissance de chauffe sur les proportions massiques des produits de la pyrolyse du bois [6].

L'influence de la nature de l'essence, qui est la conséquence directe de la composition chimique de la biomasse, est traduite par la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique tout en subissant à différentes plages de températures. On outre, le thermo-gramme d'une biomasse lignocellulosique, présenté en figure 8, permet de bien distinguer les différentes zones de températures à lesquelles la biomasse subit une dégradation distincte. Différents auteurs ont assimilé les différences de comportement thermique à l'influence de la composition chimique, voire à la nature de la biomasse.

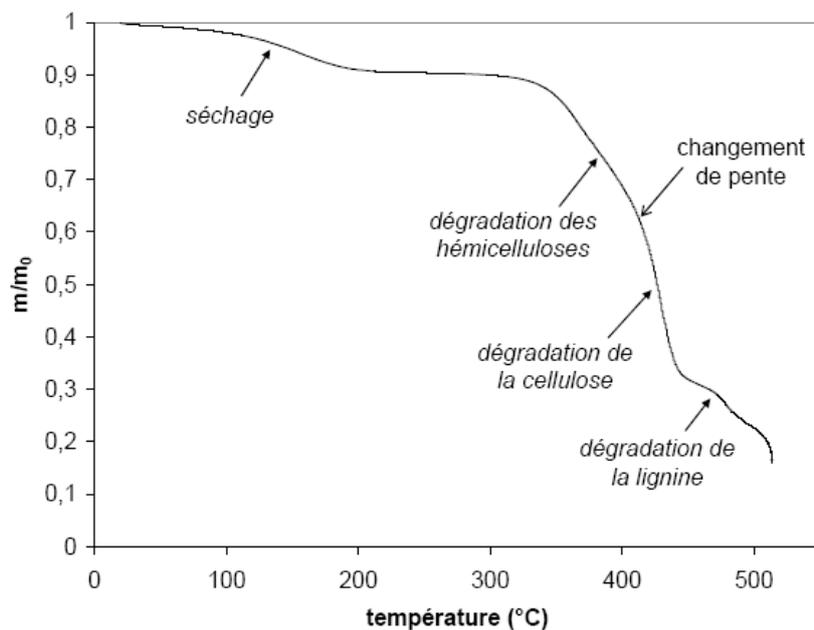


Figure 8: Analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon d'Eucalyptus à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min [15]

Kifani-Sahban et coll [15], ont assimilé les différentes zones de température, distinguant la dégradation de la biomasse, à la décomposition thermique des principaux constituants de la biomasse. En effet, lors du chauffage dans une atmosphère inerte et à vitesse de montée en température de 5 °C/min, on peut observer les étapes suivantes :

- Dégradation au dessous de 200 °C, séjournant 20 min au-dessus de 100 °C, assimilée à la vaporisation de l'humidité de bois (séchage).

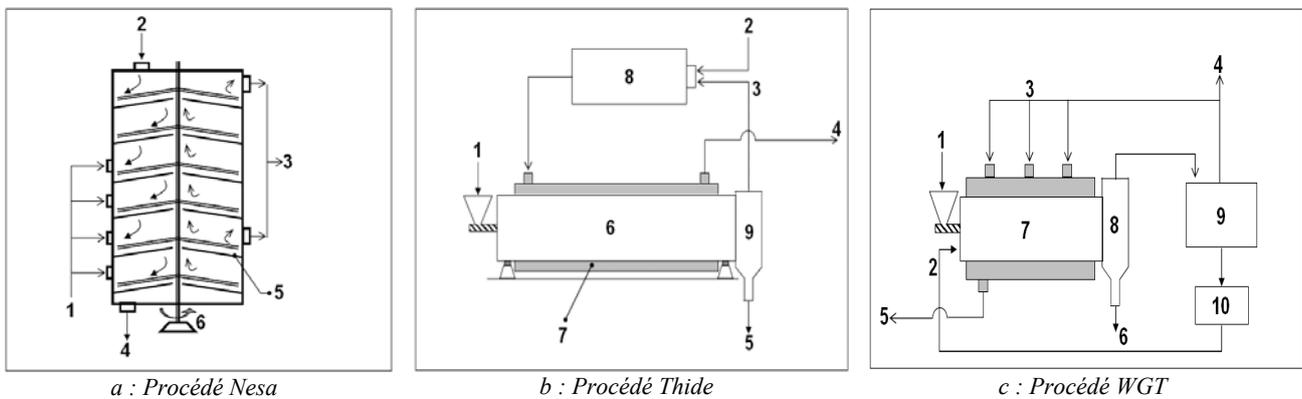
- Dégradation entre 350 et 400 °C, séjournant 40 à 50 min au-dessus de 150 °C, assimilée à la dégradation des hémicellulose.
- Dégradation entre 400 et 450 °C, séjournant 10 min au-dessus de 400 °C, assimilée à la dégradation de la cellulose.
- Dégradation entre 450 et 600 °C, séjournant 30 min au-dessus de 450 °C, assimilée à la dégradation de la lignine.

1.2.2. Caractéristique du procédé de pyrolyse

La classification des diverses technologies disponibles en pyrolyse peut se faire en fonction de la température maximale imposée à la biomasse, la vitesse de la montée en température, la pression dans le réacteur et la technique du transfert de chaleur. On distingue deux grandes catégories de technologies développées, qui sont la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide [16].

1. Pyrolyse lente :

La technologie de pyrolyse lente est réalisée aujourd'hui industriellement par trois procédés, qui sont le procédé Nesa, le procédé Thide et le procédé WGT. Les schémas de principe de fonctionnement de ces derniers sont montrés sur la figure 9.



(1) Air/Combustible, (2) entrée déchet, (3) vers postcombustion, (4) sortie résidu, (5) plateau fixe, (6) arbre rotatif muni de racleurs.

(1) entrée déchet, (2) air de combustion, (3) gaz de pyrolyse, (4) vers valorisation énergétique et traitement de fumées, (5) sortie résidu, (6) tambour rotatif, (7) double enveloppe, (8) chambre de postcombustion, (9) séparateur.

(1) entrée déchet, (2) recyclage goudrons, (3) gaz épurés, (4) vers valorisation énergétique et traitement de fumées, (5) fumées, (6) sortie résidu, (7) tambour rotatif, (8) séparateur, (9) quench/laveur, (10) décanteur.

Figure 9 : Schémas de principe des procédés de pyrolyse lente [16].

Le procédé de pyrolyse Nesa, traitant les déchets industriels solides et les boues de Step⁷, schématisé par la figure 9-a consiste à traiter la matière dans un réacteur à plusieurs étages, contient chacun un plateau fixe et un racleur entraîné via un arbre tournant. La matière descend d'un étage à l'autre en contre courant avec les gaz de pyrolyse. Dans les étages inférieurs, une partie du charbon produit subit une combustion en excès d'air. Une partie des gaz provenant de cette dernière remonte vers les étages supérieurs pour vaporiser les matières volatiles, une autre partie se dirige vers la postcombustion avec les gaz de pyrolyse pour produire la chaleur nécessaire pour la pyrolyse. En effet, la chaleur nécessaire pour la pyrolyse provient de la combustion d'une partie ou de la totalité des gaz de pyrolyse et éventuellement d'un combustible d'appoint.

Parmi les réalisations industrielles exploitées, on trouve l'installation Papeterie Zanders à Bergisch Gladbach traitant les boues de papeterie, l'installation de CIBA GEIGY à Monthy traitant les boues de step, l'installation de Rochefort-sur-Nenon (Jura) des Ciments d'Origny traitant les boues de rectification.

Le procédé de pyrolyse Thide, traitant les déchets ménagers, les DIB, les RBA⁸, les déchets de papier et les boues de stations d'épuration, schématisé par la figure 9-b consiste à pyrolyser la matière dans un tambour rotatif horizontal constituée de deux enveloppes en acier dans laquelle circulent les fumées chaudes (1100 °C). En effet, ces dernières qui sont le produit de combustion de la totalité des gaz de pyrolyse, portent la température du lit de matière traitée aux voisinages de 500 °C tout en transférant leur chaleur via l'enveloppe intérieure. Les gaz de pyrolyse se séparent du charbon dans un séparateur, puis se dirigent vers une chambre de combustion pour produire les fumées chaudes.

⁷ Step : Stations d'épuration

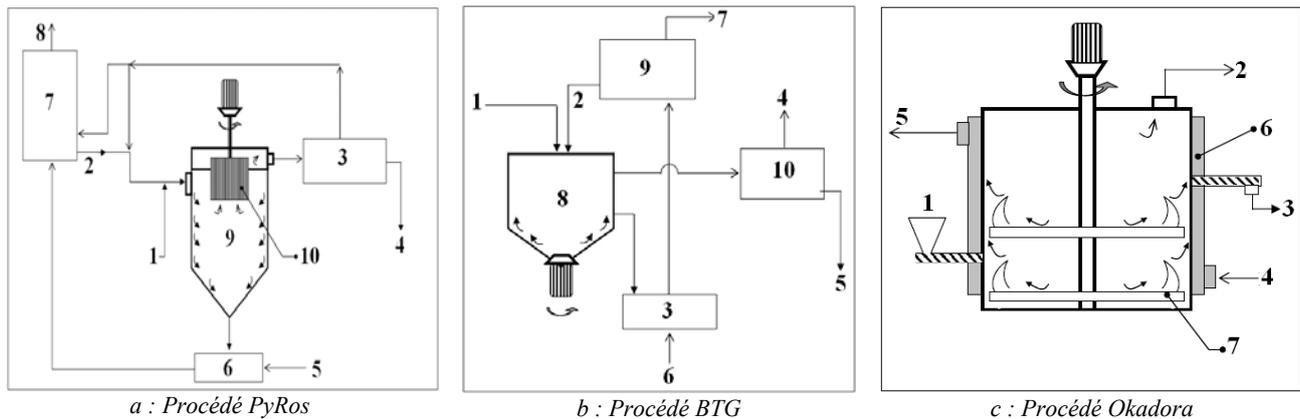
⁸ RBA : Résidus du broyage automobile.

Parmi les réalisations industrielles, on trouve l'usine de Nakaminoto, l'usine d'Arthelyse (future usine de thermolyse de la Communauté Urbaine d'Arras).

Le procédé de pyrolyse WGT, traitant la biomasse, les OM⁹, les RDF¹⁰, les boues de Step, les déchets plastiques et les déchets animaux, schématisé par la figure 9-c consiste à pyrolyser la matière dans un tambour rotatif horizontal constitué de deux enveloppes en acier. La température de la matière, mélangée avec les goudrons recyclés, est amenée jusqu'à 750-850 °C à l'aide de la chaleur des fumées chaudes à l'enveloppe interne du réacteur. Les fumées chaudes sont le produit de combustion d'une partie des gaz incondensable de pyrolyse. Ces derniers, qui sont épurés, sont destinés à alimenter un moteur ou une chaudière. Comme réalisations industrielles, on trouve l'unité de démonstration semi-commerciale installée au pays de Galles.

2. Pyrolyse rapide :

La technologie de pyrolyse rapide est disponible commercialement en trois principaux procédés, qui sont le procédé PyRos, le procédé BTG et le procédé Okadora. Leurs schémas de principes sont montrés dans la figure 10.



(1) : biomasse sèche et broyée, (2) : sable chaud, (3) : quench/condenseur, (4) : biocarburant, (5) : air, (6) : résidus carbonés et sable, (7) : chambre de combustion à lit fluidisé, (8) : fumées, (9) : réacteur cyclone, (10) : filtre rotatif.

(1) : biomasse sèche et broyée, (2) : sable chaud, (3) : résidus carbonés et sable, (4) : gaz de pyrolyse, (5) : biocarburant, (6) : air, (7) : fumées, (8) : réacteur à cône tournant, (9) : chambre de combustion des résidus, (10) : condenseur.

(1) : entrée déchets, (2) : vapeur de pyrolyse, (3) : sortie résidus carbonés, (4) : entrée double enveloppe, (5) : sortie double enveloppe, (6) : double enveloppe, (7) : plateau rotatif.

Figure 10 : Schémas de principe des procédés de pyrolyse rapide. [16]

Le procédé PyRos, schématisé par la figure 10-a, traite la biomasse dans un réacteur cyclone ou tournant. Le transfert de chaleur à la biomasse s'effectue par l'intermédiaire de sable chaud qui provient d'une chambre de combustion. Dans le réacteur, de température moyenne de 500-600 °C, la force centrifuge projette les particules à la périphérie du réacteur tout en améliorant le transfert de chaleur entre la biomasse et le sable. Un filtrage à chaud via un filtre rotatif permet le dépoussiérage des gaz de pyrolyse. Après condensation et récupération des gaz condensables de pyrolyse, les gaz incondensables sont envoyés dans une chambre de combustion où ils brûlent simultanément avec le charbon, mélangé avec le sable, provenant du réacteur de pyrolyse. Cependant, une partie des gaz incondensables est recyclée avec le sable et la biomasse. Une unité pilote de capacité de 30 kg/h est réalisée à l'université de Twente en Hollande.

Le procédé BTG, traitant la biomasse et les résidus de bois, schématisé par la figure 10-b consiste à introduire la biomasse et le sable chaud par le bas d'un réacteur à cône tournant (300 tr/min). La forme conique du bas du réacteur et la force centrifuge conduisent les particules à se mélanger et à s'entraîner vers le haut. Le charbon et le sable sont introduits dans une chambre de combustion où le sable est réchauffé et renvoyé de nouveau vers le réacteur de pyrolyse. Les gaz de pyrolyse sont soutirés du haut du réacteur de pyrolyse pour qu'ils subissent une condensation et voire séparation. Comme réalisation industrielle est connue une unité de capacité de 250 kg/h qui valorise les résidus de bois en Hollande.

Le procédé Okadora, schématisé par la figure 10-c, traite les boues industrielles, les boues de Step, les déchets ménagers, les déchets industriels et les déchets pneumatiques. Il consiste à traiter la matière dans un

⁹ OM : Ordures ménagères.

¹⁰ RDF : Refuse Derived Fuel (combustible dérivé des déchets).

réacteur dans lequel la chauffe est réalisée via une double enveloppe et la centrifugation est réalisée via des plateaux conçus pour entrainer la matière vers le haut. Plusieurs unités sont référencées au Japon.

I.3. LA COMBUSTION

I.3.1. Thermochimie de la combustion

La combustion de la biomasse est le phénomène thermochimique qui succède le phénomène de vaporisation de matières volatiles. C'est un processus d'oxydation en deux étapes successives, la première étape consiste à oxyder les matières volatiles, la deuxième étape consiste à oxyder le charbon de la biomasse dévolatilisée.

La combustion de la biomasse produit un résidu inerte (cendres) et des gaz chauds incombustibles. La récupération de l'énergie calorifique de ces gaz chauds est alors effectuée à l'aide d'un échangeur de chaleur.

I.3.2. Caractéristique du procédé de combustion

La valorisation de la biomasse par voie de combustion s'effectue dans une chaudière. En effet, la combustion s'effectue dans un foyer et la récupération de chaleur s'effectue dans un échangeur de chaleur. Selon les réalisations industrielles on distingue plusieurs types de foyers dont les principaux types sont donnés par le tableau 7 [17].

Tableau 7 : Principaux types et principales caractéristiques de fonctionnement des foyers commercialisés [17].

Type de foyer	Puissance de chauffage	Matière valorisée
Foyer à petit brûleur	20 à 140 kW	plaquettes sèches, granulés
Foyer volcan	20 kW à 2,5 MW	plaquettes forestière, plaquettes de sous-produits issues de transformation de bois
Foyer à insufflation	200 kW à 10 MW	sciure et copeaux secs
Foyer à grille plane	15 à 800 kW	petites plaquettes, copeaux secs
Foyer à grille mobile	150 kW à 25 MW	tous types de bois
Foyer volcan avec grille rotative	2 à 25 MW	biomasse très humide
Foyer à lit fluidisé stationnaire	5 à 15 MW	biomasse très humide
Foyer à lit fluidisé circulant	25 à 500 MW	biomasse très humide

I.4. LA GAZEIFICATION

I.4.1. Thermochimie de la gazéification

Lors de la gazéification, quatre phénomènes thermochimiques se succèdent. Ce sont le séchage, la pyrolyse, l'oxydation et la réduction. Dans la phase de l'oxydation, au contact avec l'oxygène de l'agent gazéifiant, les produits volatiles de la pyrolyse sont consommés. Cette réaction fournit ainsi la chaleur nécessaire au procédé. Les produits de cette oxydation complète sont CO₂ et H₂O. Dans la phase de réduction, ces derniers peuvent à leur tour réagir avec le carbone du charbon résiduel pour donner lieu aux gaz combustibles CO et H₂.

I.4.2. Caractéristiques des procédés de gazéification

Parmi les types de réacteurs de gazéification, on distingue quatre technologies : les gazogènes à lit fixe, les gazogènes à lit fluidisé, les gazogènes à lit entraîné et les gazogènes à deux étages [18].

1) Parmi les gazogènes à lit fixe, deux techniques existent. Le gazogène à contre courant, pour lequel la biomasse est introduite en contre courant par rapport à l'agent gazéifiant, le gazogène à co-courant, pour lequel la biomasse est introduite en co-courant par rapport à l'agent gazéifiant.

- Pour la première catégorie on pourra citer le gazogène Lurgi Dry Bottom qui est utilisé pour la gazéification du charbon bitumineux, du coke de pétrole et des déchets solides ou liquides ou encor le gazogène British-Gas Lurgi qui traite le charbon, le coke et les déchets de bois.
- Pour la deuxième catégorie on citera le gazogène Nippon Steel qui traite les déchets pétroliers, les résidus d'incinération, les déchets industriels et hospitaliers ou encore le gazogène Xylowatt qui traite le bois de démolition, les écorces, les résidus de scieries et de menuiseries.

2) Les gazogènes à lit fluidisé se regroupent à leurs tours dans trois grandes catégories, qui sont les gazogènes à lit fluidisé dense, les gazogènes à lit fluidisé circulant et les gazogènes à lit fluidisé rotatif.

- Pour les gazogènes à lit fluidisé dense, plusieurs types sont commercialisés, tel que le gazogène HTWinkler, qui traite les déchets ménagers, les boues de station d'épuration et les résidus plastiques, ou le gazogène Biosyn, qui traite la biomasse, les ordures ménagères et les déchets industriels et enfin

le gazogène Carbona, qui traite la biomasse, le charbon, les déchets agricoles, les résidus forestiers et les dérivés des carburants.

- Les principaux gazogènes à lit fluidisé circulant commercialisés sont le gazogène Lurgi CFB, qui traite le lignite, le charbon bitumineux, la biomasse et les déchets solides, le gazogène FW-CFB atmosphérique ou pressurisé qui traite la sciure, les résidus de bois sec provenant des industries et enfin le gazogène TPS Termiska qui traite la biomasse.
- Le gazogène Ebara RFB, qui traite les combustibles solides, les ordures ménagères, les RDF¹¹ et les RBA¹², utilise la technologie de gazéification à lit fluidisé rotatif.

3) Parmi les gazogènes à lit entraîné on citera le gazogène Shell à lit entraîné qui traite le lignite, le charbon bitumineux et le coke de pétrole, le gazogène Noell qui traite les boues de step et le charbon et le gazogène Lurgi MPG qui traite les boues, les goudrons et les déchets industriels.

4) Quelques types de gazogènes à deux étages sont commercialisés, tels que le Pyro-Gazéifieur Pit-Pyroflam, qui traite les déchets industriels banaux et les déchets des aéroports internationaux, le procédé Compact Power, qui traite le charbon, la biomasse, les ordures ménagères et les déchets hospitaliers, le procédé Thermostelect, qui traite la biomasse et les déchets solides, le procédé Carbo V, qui traite les rebuts de bois, le charbon, les boues d'épuration et les déchets industriels (agroalimentaire, biologique...), le procédé FICB qui traite les déchets de bois et aussi le procédé PKA qui traite les déchets ménagers, les pneus et les déchets industriels banaux.

I.5. LA LIQUEFACTION DU CHARBON

La liquéfaction du charbon est la transformation du charbon fossile en produits pétroliers. Elle s'effectue principalement par l'hydrogénation du charbon. L'hydrogénation du charbon se fait par l'injection d'hydrogène soit directement sur le charbon (liquéfaction directe), soit sur les gaz issus de sa gazéification (liquéfaction indirecte).

I.5.1. Liquéfaction directe du charbon

I.5.1.1. Thermochimie de liquéfaction directe

La liquéfaction directe du charbon, basée sur les recherches de Friedrich Bergius entre 1910 et 1927, est développée en Allemagne juste avant la deuxième guerre mondiale. Elle consiste à former une pâte charbon-huile par incorporation de broyat du charbon à un solvant de recyclage dérivé du charbon. La pâte formée, de fraction massique en charbon allant de 30 à 50%, est ensuite chauffée dans une atmosphère d'hydrogène sous pression de 139 à 209 bars. Le chauffage que la pâte subit est réalisé sous 450 °C pendant environ une heure. [19]

L'hydrogène nécessaire à la réaction est produit soit par gazéification d'une partie du charbon, soit par vaporeformage du gaz naturel.

Afin d'améliorer les taux de conversion en produits liquides, tels que le naphta, le kérosène et le diesel, divers catalyseurs sont utilisés, et plusieurs procédés sont mis au point pour divers types de charbon.

I.5.1.2. Caractéristiques du procédé de liquéfaction directe du charbon

Deux catégories principales de liquéfaction directe peuvent être distinguées. La première catégorie se caractérise par un procédé en un seul étage, où le charbon se transforme en distillât dans un ou plusieurs réacteurs en série, dont l'étape d'hydrotraitement est incluse. La deuxième catégorie se caractérise par un procédé en deux étages, dans lesquels le charbon se transforme en distillât dans le premier étage en l'absence du catalyseur ou en présence d'un catalyseur d'activité faible, puis le distillât est soumis à l'étape d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur fort dans le deuxième étage.

Plusieurs procédés en un seul étage commercialisés peuvent être distingués [20] :

- Le procédé Kohleol, développé par Ruhrkohle en Allemagne, qui transforme plus de 90 % de la masse du charbon bitumineux en liquide et gaz, dont la fraction liquide est de 50 à 60% de la masse converti. En effet, une fraction de 10% de la masse du charbon, constituée principalement de cendres, n'est pas convertie pendant le processus de liquéfaction.

¹¹ RDF : Refuse Derived Fuel (combustible dérivé du déchet)

¹² RBA : Résidu du broyage automobile.

- Le procédé NEDOL, développé par NEDO au Japon, qui transforme 50 à 55% de la masse du charbon en liquide.
- Le procédé H.Coal, développé par HRI aux Etats Unies, qui transforme plus de 95% de la masse du charbon, dont 50% en liquide.
- Le procédé EDS, développé par Exxon aux Etats Unis, qui transforme respectivement 47, 50 et 60% de la masse du lignite, du charbon sub-bitumineux et du charbon bitumineux en liquide.
- Les procédés SRC-I et SRC-II développées par Gulf Oil et le procédé CZC développé par Conoco aux Etats Unis.
- Le procédé IHP, développé en Allemagne.

Plusieurs procédés qui se basent sur une conversion en deux étages sont commercialisés. Le tableau 8 récapitule ces différents procédés [20] :

Tableau 8 : Société et pays de développement des principales procédés de liquéfaction directe en deux étages

Procédé	Société	Pays	Fraction massique convertie en liquide
LSE	British Coal Corporation	Grande-Bretagne	60 à 65 %
SGE	British Coal Corporation	Grande-Bretagne	-
BCL	NEDO	Japon	-
MS	Mitsubishi Heavy Industries	Japon	-
CTSL	USDOE et HTI	Etats Unis	65 %
CSF	Consolidation Coal Co	Etats Unis	-
ITSL	Lummus Crest	Etats Unis	-
CCLP	Chevron	Etats Unis	-
ITSL	Kerr-McGee	Etats Unis	-
CC-TSL	Amoco	Etats Unis	-
Pyrosol	Saarbergwerk	Allemagne	-

Cependant, une troisième catégorie peut être distinguée. C'est un procédé appelé Co-Procédé qui fonctionne sans recyclage du solvant dérivé du charbon. Il consiste à incorporer le charbon à un liquide hydrocarboné supplémentaire qui n'est pas dérivé du charbon traité. C'est une technologie basée en générale sur une installation de liquéfaction directe existante. Plusieurs procédés commercialisés peuvent être distingués [20] :

- Le Co-procédé MITI Mark, développé au Japon, qui transforme plus de 90% de la masse du charbon, dont 50 à 55% de la masse (masse du charbon et du solvant hydrocarboné) en liquide.
- Le Co-procédé ARC développé au Canada, qui transforme près de 98% de la masse du charbon. Pour certains solvants utilisés, la fraction massique du charbon liquéfiée atteint 70%.
- Le Co-procédé CANET AOSTRA, développé au Canada, qui transforme plus de 98% du charbon, tout en distillant plus de 70% de la masse du charbon et du solvant hydrocarboné.
- Le Co-procédé HTI, développé aux Etats Unis, qui transforme plus de 91% du charbon, 77 à 86% de la masse du charbon et du solvant hydrocarboné est convertie en liquide.
- Les Co-procédés développés au Japon, qui sont principalement le Co-procédé MITI Mark I, le Co-procédé MITI Mark II, le Co-procédé Cherry P et le Co-procédé Solvolysis.
- Les Co-procédés développés aux Etats Unis, qui sont principalement le Co-procédé Mobil, le Co-procédé Chevron et le Co-procédé UOP Slurry-catalysed.
- Les Co-procédés développés en Allemagne, qui sont principalement le Co-procédé Pyrosol, le Co-procédé Rheinbraun et le Co-procédé TUC.

I.5.2. Liquéfaction indirecte du charbon

I.5.2.1. Thermochimie de la liquéfaction indirecte

La liquéfaction indirecte du charbon est basée sur le procédé Fischer-Tropsch (F-T), qui est brevetée en 1913 puis développée en 1922 par Franz Fischer et Hans Tropsch en Allemagne. En effet, le distillat est produit par la liquéfaction des gaz synthétiques issus de la gazéification du charbon. Le gaz synthétique propre, constitué d'hydrogène et de monoxyde de carbone, réagit sur un catalyseur pour former un mélange d'alcools, d'aldéhydes, d'acides gras et d'hydrocarbures [19]. Le rapport H₂/CO du gaz synthétique non traité est compris entre 0,5 et 0,8 [21].

Le rapport du gaz synthétique requis par le réacteur Fischer-Tropsch (H₂/CO = 2) est ajusté à l'aide de la réaction Shift (10) [22].



Ce procédé, qui permet d'utiliser non seulement de charbon, mais également la biomasse, produit des fractions massiques de 30 % environ de naphta paraffinique et de 70 % de diesel de très haut indice de cétane [21].

1.5.2.2. Caractéristiques du procédé de liquéfaction indirecte du charbon

Les procédés de liquéfaction indirecte du charbon peuvent être divisés en trois grandes catégories, le procédé développé par Sasol, le procédé développé par Mobil et le procédé développé par Shell.

Le procédé Sasol se base sur deux technologies différentes : la technologie LTFT¹³, utilisant un réacteur à lit fixe, et la technologie HTFT¹⁴, utilisant un réacteur à lit fluidisé circulant. Parmi les installations implantées de ces deux technologies, on trouve, en Afrique de Sud, une première unité implantée en 1950 avec une puissance de production de 954 m³/jour de carburant, une deuxième et troisième unité implantée respectivement en 1980 et 1982 avec une capacité de production de 7950 m³/jour de carburant chacune [20].

Le procédé Mobil MTG¹⁵, fonctionnant avec du charbon ou du gaz naturel, consiste à produire le carburant en deux étapes successives. Dans la première étape, le gaz synthétique issu de la gazéification du charbon ou du reformage du gaz naturel, réagit sur un catalyseur en cuivre entre 260 et 350 °C, et entre 50 et 70 bars, pour qu'il se transforme complètement en méthanol. Dans la deuxième étape, ce méthanol se transforme entre 300 et 415°C, sous pression de 22 bars, en 90% de carburant d'indice d'octane de 93,7. Comme unité commerciale, on trouve un procédé, de capacité de production de 1990 m³/jour, implanté à Nouvelle Zélande [20].

Le procédé Shell SMDS¹⁶, fonctionnant au gaz naturel, permet la production d'un gaz synthétique de ratio similaire à celui requis par le réacteur Fischer-Tropsch à l'aide d'un gazogène Shell. Le gaz synthétique réagit entre 300 et 350 °C et entre 30 et 50 bar, pour être transformé en 60 % massique de diesel, 25% de kérosène et 15% de naphta [20].

II. LES TRAVAUX DE LA RECHERCHE

Pour des petites quantités (quelques tonnes/an), le BT-CCA¹⁷ peut être identifié par son traitement avec le colorant chimique C₁₁H₁₁N₃O. Cependant, pour des grandes quantités (>8000 tonnes/an), l'identification du BT-CCA nécessite leur analyse par un système laser et rayon X. En effet, le traitement du bois par C₁₁H₁₁N₃O donne une couleur magenta s'il s'agit d'un BT-CCA, et une couleur orange s'il s'agit d'un BnT [11].

En revanche, les dioxines et les furanes (PCDD/F)¹⁸ se produisent entre 250°C et 400°C à la présence d'hydrogène, d'oxygène, du carbone et du chlore. Le fait que le cuivre est l'un des catalyseurs qui favorise énormément la formation des PCDD/F, la valorisation énergétique du BT-CCA, notamment traité par des produits chlorés, nécessite un traitement thermique en absence d'un des éléments formant les PCDD/F. Par conséquent, la pyrolyse, qui est un traitement thermique en absence de l'oxygène, est recensée comme l'un des procédés qui évite la formation des PCDD/F. Outre cela, la pyrolyse lente de BT-CCA provoque une faible volatilisation d'arsenic par rapport à la gazéification et l'incinération [11].

- La pyrolyse flash favorise énormément la formation des goudrons, mais contiennent 5 à 18% de la masse d'arsenic contenu dans le BT-CCA.
 - L'incinération du BT-CCA peut être couplée à un processus de recyclage. D'une part pour filtrer les gaz d'échappement et d'autre part pour récupérer l'arsenic dans une colonne de distillation, et le réutilisé dans l'unité de production de solution de CCA. Outre cela, le chrome et le cuivre peuvent être recyclés dans des procédés chimique ou électrochimique. Cependant, la poussière de trioxyde d'arsenic récupérée dans les filtres pose un véritable problème pour la santé des travailleurs. Ajoutant à l'inconvénient que l'incinération génère une énergie thermique qui nécessite l'utilisation immédiate, elle n'est utilisable que si trois conditions sont satisfaites :
- 1- Les émissions d'arsenic et des PCDD/F sont résolu par la mise en place d'un système approprié pour épurer et refroidir les gaz d'échappement.

¹³ LTFT : Low-Temperature Fischer Tropsch

¹⁴ HTFT : High-Temperature Fischer Tropsch

¹⁵ MTG : Methanol-to-gasoline

¹⁶ SMDS : Shell Middle Distillate Synthesis

¹⁷ BT-CCA : Bois traité à l'oxyde d'arséniate de cuivre chromées

¹⁸ PCDD/F : polychlorodibenzo-p-dioxines/ polychlorodibenzo-furanes

- 2- L'arsenic récupéré dans les colonnes de distillation et dans les filtres de dépoussiérage peut être recyclé en toutes précautions.
- 3- Une technologie de traitement des cendres viable doit être disponible.
 - La co-incinération, connue par son cout d'investissement bas du fait que l'incinération existe déjà d'une part, et son temps d'installation inférieur d'autre part, peut baisser la quantité d'arsenic qui se volatilise tout en mélangeant le BT-CCA avec d'autres déchets solides municipaux. En effet, l'arsenic peut être réagir avec le calcium contenu dans les déchets municipaux. Cependant, il est déconseillé de mélanger le BT-CCA avec le charbon fossile car le contenu du BT-CCA en arsenic est plus grand comparativement au contenu du charbon fossile en ce dernier, et par conséquent, d'une part, la quantité des cendre concentré en maritaux, principalement solubles dans l'eau, se multipliée, d'autre part, l'arsenic volatilisé se trouve dans un flux de gaz qui est à son tour multiplié. En outre, la réglementation Européenne exclu cette alternative de mélanger le BT-CCA avec autre déchets municipaux du fait que le BT-CCA est classé comme déchet dangereux.
 - Basant sur que le rendement énergétique ainsi que les émissions d'une centrale électrique à turbine à gaz sont avantageux comparativement à ceux d'une centrale électrique à turbine à vapeur, la gazéification est largement favorable que la co-incinération. En outre, si la matière première est du BT-CCA, le système d'épuration de gaz est indispensable, mais la quantité de gaz à épurer est largement inférieure à celle de l'incinération. En revanche, la gazéification à haute température (1100-1500 °C) dans un four métallurgique a trois principaux avantages :
 - 1- Les hautes températures provoquent la volatilisation d'arsenic majoritairement sous forme métallique, en effet, l'arsenic métallique, ayant la température de sublimation supérieur à celle du trioxyde d'arsenic, est facile à capter par le système d'épuration comparativement au trioxyde d'arsenic.
 - 2- Les hautes températures engendrent le craquage des composés organiques, et par conséquent le craquage et voire l'élimination des PCDD/F.
 - 3- Le four métallurgique offre une possibilité pour le cuivre et le chrome pour qu'ils attrapent dans le résidu.

Suite à ses travaux de recherche, L.Helsen et coll [11] concluent que différent auteurs ont prévoit que la solution durable pour la valorisation énergétique du BT-CCA, tout en minimisant les couts notamment ceux du système d'épuration d'une part, et répondant aux normes réglementaires vis-à-vis du respect de l'environnement d'une autre part, est dans deux axes à développer :

- 1- La pyrolyse à basse température (380 °C) dans un lit entraîné.
- 2- La gazéification à haute température (1100-1500 °C) dans un four métallurgique.

L.Helsen et coll [23] ont étudié le comportement thermique des constituants de la solution d'oxyde d'arséniates de cuivre chromatées (As_2O_5 , CuO et CrO_3), le comportement thermique de ces derniers en présence du glucose et du charbon actif, le comportement thermique des principaux réactifs issus de l'imprégnation du bois avec la solution de CCA¹⁹, qui sont les arséniates de cuivre et les arséniates de chrome.

Les analyses thermogravimétriques (ATG²⁰) des différents échantillons permettent de tirer plusieurs conclusions :

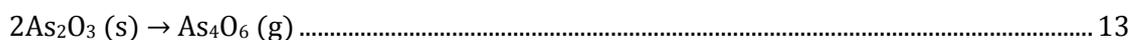
- Le pentoxyde d'arsenic se réduit au trioxyde d'arsenic à partir de 797 °C [23]. Cependant, dans une atmosphère réductrice, il se réduit à des températures inférieures, telle qu'il se réduit et également se volatilise dès 425°C dans une atmosphère contenant 5% de H₂.
- Le monoxyde de cuivre se volatilise dans une atmosphère d'azote à partir de 775°C, dans l'air à partir de 1050°C et au-dessous de 200°C dans une atmosphère réductrice.
- Le monoxyde de cuivre influence le comportement thermique du pentoxyde d'arsenic. En effet, il diminue légèrement la température de volatilisation d'une partie de pentoxyde d'arsenic (vers 600 °C) et il réagit avec l'autre parti pour former les arséniates de cuivre.
- Les arséniates de cuivre ne se volatilisent pas dans l'air au-dessous de 900 °C.
- Le trioxyde de chrome ne montre aucune réaction significative de décomposition.

¹⁹ CCA : Arséniates de Cuivre Chromatées

²⁰ ATG : Analyse Thermo Gravimétrique.

- Le trioxyde de chrome influence le comportement thermique du pentoxyde d'arsenic, tout en réagissant avec une partie de pentoxyde d'arsenic pour former les arsénates de chrome [11].

La pyrolyse à 600°C d'une solution de trioxyde de chrome et de pentoxyde d'arsenic engendre une dégradation de 76% de la masse initiale de la solution. En outre, la dégradation est assimilée à la décomposition de la masse suivant les réactions 11, 12 et 13.



En effet, une dégradation de 56% de la masse de la solution entre 280 et 400°C, assimilée à la réduction du pentoxyde d'arsenic libre suivant les réactions 12 et 13, pour qu'il se volatilise à cause de sa pression de vapeur élevée. Une dégradation de 20% de la solution entre 400 et 600°C, assimilée à la décomposition des arsénates de chrome formées suivant les réactions 11, 12 et 13.

L.Helsen et coll [24] ont étudié l'influence du glucose et du charbon actif sur le comportement thermique du pentoxyde d'arsenic. Ils ont réalisé des analyses thermogravimétriques à 900 °C avec 10 °C/min des mélanges de $\text{As}_2\text{O}_5/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et de $\text{As}_2\text{O}_5/\text{AC}^{21}$.

Les analyses thermogravimétriques des deux mélanges, cités précédemment, conduits à déduire plusieurs conclusions :

- Le mélange se dégrade rapidement et à des températures inférieures par rapport à As_2O_5 et à $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ purs. La rapidité de dégradation est assimilée à la décomposition du glucose en gaz réducteurs (H_2 , CO) qui réduisent le pentoxyde d'arsenic en trioxyde d'arsenic, relâchant l'oxygène qui accélère à son tour la décomposition du glucose.
- La teneur de l'atmosphère en oxygène à hauteur de 10% est suffisante pour accélérer la décomposition du mélange, mais est insuffisante pour oxyder le trioxyde d'arsenic en pentoxyde d'arsenic, car cette dernière se produit à hautes pressions (120-130 atm) et hautes températures (400-480 °C).
- Le mélange se décompose en plusieurs pics. Cela est dû à la réaction du pentoxyde ou du trioxyde d'arsenic avec l'alcool, ce qui produit de l'eau et des esters d'arséniate qui se décomposent également en plusieurs pics.
- Le charbon actif accélère la décomposition du pentoxyde d'arsenic et diminue sa température de début de décomposition jusqu'aux environs de 300 °C. Cela est probablement dû au dégagement d' H_2O .

La pyrolyse à 900 °C du charbon actif chargé du pentoxyde d'arsenic montre une volatilisation de 64% de la masse initiale de l'échantillon introduite dans le réacteur, dont 46,3% s'est volatilisé sous forme de CO et de CO_2 . L'hypothèse de réduction du trioxyde d'arsenic par le carbone pour former CO_2 est écartée du fait que cette réaction aura lieu entre 650 et 700 °C, à lesquelles le trioxyde d'arsenic est déjà volatilisé.

Afin de prévoir l'influence de la température, du degré de contamination et du régime de chauffe sur le comportement thermique du BT-CCA, L.Helsen et coll [12], ont réalisé des pyrolyses du pin sylvestre contaminé avec la solution de CCA-C²², dont les pourcentages massique de ses constituants sont 32,6% d' As_2O_5 , 49,2% de CrO_3 et 18,2% de CuO . En effet, les échantillons de BT-CCA étudiés sont préparés par imprégnation du pin sylvestre avec des solutions d'oxyde de CCA-C de concentration différentes (0%, 3,3%, 5,01%).

Les analyses des résidus charbonneux par ICP-MS²³ et du flux du gaz par ATG-VG²⁴ montrent que l'arsenic se volatilise entre 300 et 400 °C. En revanche, le cuivre et le chrome ne se volatilisent qu'à partir de 10 min à 400 °C, où moins de 10% d'arsenic qui se volatilise.

Les analyses thermogravimétriques permettent la déduction de trois conclusions principales :

- La présence de CCA dans le bois diminue les températures de début de pyrolyse du bois (de 200 °C à 175 °C) et diminue la température de dégradation maximale (de 365 °C à 325 °C),
- la pyrolyse à 500°C montre que l'augmentation de la concentration d'oxyde de CCA augmente la quantité du charbon produit (19%, 30%, 34%), et rétrécit l'intervalle de température de dégradation de

²¹ CA : Charbon actif

²² CCA-C : Solution d'oxyde d'arsénates de cuivre chromatées de type C

²³ ICP-MS : Torche à plasma couplé avec un spectromètre de masse

²⁴ ATG-VG : Thermo gravimètre couplé avec un générateur de vapeur

la masse, tout en augmentant la température de début de pyrolyse sans augmenter la température de fin de pyrolyse,

- l'augmentation du régime de chauffe diminue l'intervalle de température de dégradation de la masse, tout en augmentant la température de début de pyrolyse sans augmenter la température de fin de pyrolyse.

Dans le but d'étudier l'influence du degré de fixation des métaux sur le bois lors du processus de préservation, T.Kakitani et coll [25] ont imprégné le bois avec la solution d'oxyde de CCA-C, ont laissé un échantillon 3 semaines pour se fixer à la température ambiante et ont laissé un autre échantillon 2 semaines supplémentaires à 60 °C.

Dans un réacteur en verre en forme de poire, de volume 100 ml, soumis à un flux d'azote de 12,5 ml/s, ils ont réalisé des pyrolyses de 1 g de BT-CCA-C²⁵ chacune, à des températures comprises entre 135 et 500 °C sous un taux de chauffe de 3 °C/s et à des temps de séjours aux températures maximales de pyrolyse variés de 0 à 60 min.

L'analyse par FRX²⁶ du résidu charbonneux, dissous dans l'acide nitrique, a montré que le temps de séjour de la pyrolyse du BT-CCA n'a marqué son influence sur la volatilisation de l'arsenic qu'à partir de 400 °C. L'échantillon qui a subi une fixation moindre a connu une volatilisation d'arsenic de 20% à 300 °C, tandis que l'échantillon, avec une fixation plus importante, n'a connu une volatilisation considérable qu'à partir de 500 °C. Cette différence est assimilée à la décomposition de l'arsenic sous deux formes :

- Décomposition et volatilisation entre 400 et 500 °C suivant les réactions 11, 12 et 13, dû à la décomposition des arsénates du chrome, issues de la réaction du pentoxyde d'arsenic avec l'oxyde du chrome durant le processus de fixation.
- Décomposition et volatilisation dès 200 °C suivant les réactions 12 et 13, dû à la décomposition du pentoxyde d'arsenic libre qui n'a pas réagit ni avec l'oxyde du chrome ni avec l'oxyde du cuivre durant le processus de préservation du bois.

Afin d'étudier l'influence de l'acide phosphorique sur la répartition proportionnelle des produits de pyrolyse de BnT²⁷ et de BT-CCA-C, et sur la variation des proportions de LG²⁸ et de LGO²⁹ constituants les goudrons de pyrolyse, Qirong Fu et coll [26] ont réalisé des pyrolyses des échantillons de 3 g chacun du BT-CCA-C contaminés à l'acide phosphorique à des degrés allant de 0 à 6% de la masse sec de l'échantillon à traiter. Ils ont récupéré les gaz condensables (goudrons) par condensation à 0 °C, et les gaz incondensables par barbotage dans l'acétone à -70 °C.

La pyrolyse pendant 30 min à 350 °C des échantillons de BnT et de BT-CCA prouve que l'acide phosphorique favorise la production du charbon et des gaz permanents au détriment des gaz condensables. Le tableau 9 montre les fractions massiques du charbon et des goudrons produits pour chaque échantillon.

Tableau 9 : Proportions massique des produits de pyrolyse du BnT et du BT-CCA contaminés avec l'acide phosphorique.

		Taux d'acide phosphorique [%]				
		0	2	4	5	6
BT-CCA	Charbon [%]	30,2	34,7	41,3	43,7	46,2
	Goudrons [%]	57,7	40,7	36,3	26,3	20,3
BnT	Charbon [%]	28,5	40,9	49,8	49,3	52
	Goudrons [%]	59,6	36,4	19,1	13,8	12,1

L'analyse chromatographique CG-FID³⁰ des goudrons montre que l'augmentation du taux d'acide phosphorique favorise la formation des LGO et diminue la formation des LG.

L'analyse thermogravimétrique à 500 °C montre que l'augmentation du degré de contamination à l'acide phosphorique diminue les températures de début de pyrolyse et de la dégradation maximale de la masse.

²⁵ BT-CCA-C : Bois traité avec la solution d'arsénates de cuivre chromatées de type C

²⁶ FRX : Fluorescence Rayon-X

²⁷ BnT : Bois non traité

²⁸ LG : Lévo-glucosane

²⁹ LGO : Levoglucosanone

³⁰ CG-FID : Chromatographe en phase gazeuse couplé avec FID

La quantification du taux de cuivre et de chrome par SAA³¹ et de l'arsenic par ICP, dans le BT-CCA-C contaminé à 4 % d'acide phosphorique et dans son charbon de pyrolyse, montre que les fractions massiques volatilisées du chrome, du cuivre et d'arsenic sont respectivement de 17,3%, 12,5% et 25,5%.

Qirong Fu et coll [27] ont étudié l'influence du chrome et du cuivre sur la répartition des produits de pyrolyse et sur quelques composés de ses goudrons. Ils ont réalisé des pyrolyses des échantillons de 3 g chacun du bois imprégnés à des différentes solutions (CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , $\text{CrO}_3 + \text{CuSO}_4$). Ils ont récupéré les gaz condensables (goudrons) par condensation à 0 °C, et les gaz incondensables par barbotage dans l'acétone à -70 °C.

La pyrolyse pendant 30 min à 350 °C des différents échantillons et l'analyse des résidus charbonneux par SAA montrent que la présence simultanée du cuivre et du chrome, à un pourcentage massique similaire à celui du cuivre dans le BT-CCA-C (0,27%), n'a pratiquement aucune influence sur la répartition quantitative des produits de pyrolyse. En effet, le bois non contaminé, le bois contenant 0,23% du chrome et le bois contenant 0,21% du cuivre engendrent respectivement la formation de 28,5%, 26,3% et 25% du charbon et de 59,6%, 58,5% et 59,1% des goudrons.

La présence du chrome à une proportion considérable, favorise énormément la formation du charbon au détriment des goudrons. En effet, une concentration massique de 2,49% du chrome dans le bois augmente la fraction massique du résidu charbonneux de 28,5% à 52,6% et diminue la fraction des goudrons de 59,6% à 22,6% de la masse sec de l'échantillon analysé.

L'analyse thermogravimétrique montre que la présence du chrome favorise la production du charbon, diminue la température de début de dégradation de la masse et diminue la température de dégradation maximale. En outre, le cuivre joue le même rôle que le chrome sur les températures de dégradation, mais il diminue la quantité du charbon produit.

L'analyse des goudrons de pyrolyse par CG-FID montre que le CuSO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, présentant dans le bois une concentration de Cu et de Cr similaire à celle de Cu dans le BT-CCA-C, favorisent la production de LG. En revanche, le Cr, qui n'a pas d'influence sur la répartition proportionnelle des produits de pyrolyse, a augmenté la fraction de LG de 5 à 26% de la masse sèche des goudrons. Le CrO_3 qui a favorisé énormément la production du charbon au détriment des goudrons, a favorisé la production du LVG au détriment du LG.

Joseph M. Rogers et coll [28] ont étudié la volatilisation des métaux durant la combustion du BT-CCA et la stabilité des métaux restants dans les cendres produites. Ils ont réalisé la combustion du BT-CCA dans des atmosphères contenant 5%, 10% et 21% d'oxygène, aux températures allant de 500 à 1072 °C.

Les gaz de combustion sont passés par un filtre permettant de récupérer des particules jusqu'à 0,1 µm et dans un deuxième, après condensation, permettant de récupérer des particules jusqu'à 0,8 µm. La détermination des fractions des métaux volatilisées est effectuée par l'analyse EDS³² des contenus des filtres. En effet, les analyses montrent une absence totale du cuivre, une faible présence du chrome et une forte présence d'arsenic dans les filtres. En outre, les différentes analyses permettent de déduire trois conclusions principales :

- La volatilisation de cuivre n'a été influencée par aucun paramètre.
- La volatilisation de chrome n'a pas été influencée par la température de combustion mais été influencé légèrement par le contenu de l'atmosphère en oxygène. En effet, 15% de la masse du chrome volatilisé dans l'aire, contre 5% volatilisé dans des atmosphères contenant 5 à 10% d'oxygène.
- La volatilisation de l'arsenic a été beaucoup influencée par l'augmentation de la température à partir de 500 °C. Cependant, n'a été pas influencée par la teneur de l'atmosphère en oxygène.

L'analyse de la stabilité des métaux dans les cendres par leurs lixiviation à l'eau d'ionisée (DWL³³) et à l'acide acétique dilué (DAAL³⁴), montre que le cuivre et le chrome sont généralement stables, et leur stabilité augmente avec l'augmentation de la température de combustion. L'arsenic apparaît plus stable dans les cendres issues de la combustion aux températures comprises entre 700-800 °C et moins stable dans les cendres issues de la combustion aux alentours de 1000 °C.

³¹ SAA : Spectromètre d'absorption atomique

³² EDS :

³³ DWL : Dionised water lescheability

³⁴ DAAL : Diluted acetic acid leschability

Dans le but de trouver une méthode optimale pour quantifier les métaux contenus dans le BT-CCA et dans son résidu charbonneux issu de la pyrolyse, L.Helsen et coll [29] ont pyrolysé le BT-CCA durant 20 min à 350 °C, récupéré les produit volatils condensables par une colonne de distillation suivie d'un condenseur à eau et filtré les gaz permanents par un filtre à coton.

Afin de trouver la technique optimale de quantification des métaux, ils ont évalué les méthodes de dissolution du BT-CCA et de ses résidus charbonneux. En effet, les analyses ICP-MS des solutions issues de dissolution des échantillons (BT-CCA et les résidus charbonneux) par les méthodes BSI³⁵, ASTM³⁶ et Reflux montrent que la méthode BSI est la meilleure afin de quantifier l'As, Cr et Cu dans le BT-CCA, et la méthode Reflux est optimale pour les quantifier dans le résidu charbonneux.

La méthode BSI est une méthode de lixiviation pour quantifier le Cu, Cr et As d'une matière organique solide contaminée. Elle consiste à suivre le protocole suivant :

- Mettre 2 g de l'échantillon sec (BT-CCA) dans un bécher conique de 250 ml,
- ajouter 50 ml de H₂SO₄ (2,5 mol/l) puis 10 ml de H₂O₂ (30% v/v),
- couvrir le bécher et chauffer le dans un bac à eau à 75°C pendant 1 heure avec agitation occasionnelle,
- retirer le bécher et ajouter 100 ml d'eau extra pure.
- laisser le système à se refroidir à la température ambiante,
- filtrer la solution via un filtre en fibre de verre, puis mettre la membrane du filtre dans un bécher de 250 ml et diluer le contenu à l'eau extra pure jusqu'à la trace du bicher.

La méthode Reflux est une méthode de dissolution qui consiste à équipé un bécher d'un refroidissement à eau pour éviter la volatilisation pendant la dissolution, et à suivre les étapes suivantes :

- Mettre 0,1 g de l'échantillon sec (résidu charbonneux) dans le bécher,
- verser 10 ml de HNO₃ (65%) puis chauffer le bécher sur une plaque chauffante jusqu'à ce que le résidu charbonneux soit complètement dissous (2 h environ).

Plusieurs échantillons de tailles différentes ont été dissous par la méthode BSI et analysés par ICP-MS. L'analyse statistique des concentrations en As, Cr et Cu montre que les particules en bois de petites tailles présentent énormément de métaux par rapport aux autres particules.

La quantification d'As, Cr et de Cu par l'analyse ICP-MS montre que la pyrolyse lente du BT-CCA à basse températures parait la solution optimale, vis-à-vis de la volatilisation des métaux, pour valoriser les déchets de BT-CCA. En effet, les solutions analysées sont les suivantes :

- solution provenant de la dissolution de la sciure du BT-CCA par la méthode BSI,
- solution provenant de la dissolution du filtre en coton par la méthode BSI,
- solution provenant de la dissolution du résidu charbonneux par la méthode reflux,
- solution provenant de la colonne de distillation après avoir été diluée.

Helena M.Solo-Gabriele et coll [30] ont estimé la toxicité des cendres produites par incinération à 600 °C des mélanges du BT-CCA de différents degrés de contamination et du BnT. Ils ont évalué le pouvoir d'extraction des différents acides afin d'extraire le cuivre, le chrome et l'arsenic dans les cendres.

L'analyse de la toxicité des cendres, par les méthodes TCLP³⁷ et SPLP³⁸, montre que la présence du CCA dans un déchet de bois, fait perdre les normes d'utilisation des cendres comme engrais.

L'analyse par SAA de la solution issue de la dissolution des cendres par 10 dissolvants différents allant de l'eau distillé aux acides forts montre ce qui suit :

- Le chrome des cendres, issues de l'incinération des échantillons faiblement contaminés, peut être extrait par des acides faibles, telle que l'eau distillée peut extraire jusqu'à 52 % de la masse du chrome contenue dans les cendres du B-C&D³⁹.
- Le chrome des cendres, issues de l'incinération des échantillons fortement contaminés est extractible uniquement par des acides forts, telles que l'acide préparé par la méthode TRM⁴⁰ peut extraire 28% de la masse du chrome contenu dans les cendres du BT-CCA-C.

³⁵ BSI : British Standard Method

³⁶ ASTM : American Society for Testing and Materials

³⁷ TCLP : Toxicity characteristic leaching procedure

³⁸ SPLP : Synthetic Precipitation leaching procedure

³⁹ B-C&D : Bois de construction et de démolition

⁴⁰ TRM : Total recoverable metals, EPA Method 3050B

- L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont les mieux adaptés pour extraire le cuivre, tels qu'ils ont extrait respectivement 46% et 56% du cuivre des cendres provenant de l'incinération du BT-CCA-C.
- Les acides forts, tels que l'acide nitrique et l'acide préparé par la méthode TRM peuvent extraire jusqu'à 100% d'arsenic contenu dans les cendres provenant du BT-CCA-C.
- L'acide citrique, l'acide chlorhydrique et l'eau distillée peuvent extraire respectivement 60, 51, 12 % de l'arsenic des cendres provenant de BT-CCA-C.

Dans le but d'étudier la désorption du trioxyde d'arsenic adsorbé par le charbon actif (AC), Frederic Cuypers et coll [31] ont préparé un échantillon du charbon actif contenant 4,07% de trioxyde d'arsenic (g d'As₂O₃/g d'AC) à l'aide d'une solution de trioxyde d'arsenic solubilisée à 1% (g/g) dans l'eau extra pure. Cela correspond à un échantillon contenant 3% d'arsenic (g d'As/g d'AC).

Dans cette étude, plusieurs analyses ont été réalisées :

- Les analyses thermogravimétriques avec un taux de chauffe de 5 °C/min à 450, 550 et 600 °C respectivement du trioxyde d'arsenic, du charbon actif et du charbon actif chargé de trioxyde d'arsenic,
- Les analyses ICP-MS des résidus charbonneux issus des pyrolyses avec un taux de chauffe de 5 °C/min à 280, 440 et 600 °C du charbon actif chargé de trioxyde d'arsenic.

Les différents thermogrammes montrent une dégradation de 0,24% de la masse de l'échantillon au-dessous de 280 °C, assimilée à la volatilisation d'arsenic sous forme du trioxyde d'arsenic et de la claudetite, et une dégradation de 3,3 % de la masse de l'échantillon entre 290 et 500 °C assimilée à la volatilisation de l'arsénolite.

Les analyses ICP-MS des résidus charbonneux prouvent que la pyrolyse à 600 °C du charbon actif chargé de trioxyde d'arsenic provoque la volatilisation de 71,5% de la masse d'arsenic adsorbé par le CA, dont 3,7% s'est volatilisé entre 170 et 280 °C, 54,7% entre 280 et 440 °C et 13,1% entre 440 et 600 °C.

L.Helsen et coll [32] ont évalué par la méthode NIOSH l'arsenic volatilisé durant la pyrolyse à 20 min à 350 °C du BT-CCA et de la poudre de trioxyde d'arsenic. La pyrolyse est menée pour 0,1 g du BT-CCA et 0,04 g d'As₂O₃. Le dispositif consiste à chauffer dans un tube en quartz, soumis à un flux d'azote, un échantillon du BT-CCA ou de trioxyde d'arsenic porté dans un creuset. Le tube de quartz est un tube de diamètre intérieur de 25 mm, de longueur de 85 cm dont 28,5 cm sont chauffés et le reste est refroidi par un ventilateur.

En effet, la méthode NIOSH consiste à récupérer les métaux volatilisés pendant la pyrolyse, via un filtre en ester de cellulose suivie de pièges contenant de HNO₃ et de NaHO.

Différentes combinaisons de disposition de filtres et de pièges ont été réalisées en aval du tube, tout en utilisant les éléments suivants :

- Filtres contenant des membranes d'ester de cellulose, de diamètre de 37 mm permettant de capturer des particules jusqu'à 0,8 µm de diamètre, stériles (FnI⁴¹),
- Filtres contenant des membranes d'ester de cellulose, de diamètre de 37 mm permettant de capturer des particules jusqu'à 0,8 µm de diamètre, imprégnées avec 250 µl de Na₂CO₃-glycérol 1M (FI⁴²),
- Pièges contenant 50 ml de HNO₃ 1M (P-HNO₃⁴³),
- Pièges contenant 50 ml de NaOH 0,1M (P-NaOH⁴⁴).

La solution de Na₂CO₃-glycérol 1M est préparée avec 9,5 g de Na₂CO₃, 100 ml d'eau extra pure et 5 ml de glycérol pur. L'utilisation de cette solution est dans le but de piéger l'arsenic dans la membrane suivant la réaction 14.



Les principales conclusions tirées dans cette étude sont les suivantes :

- Les filtres (FI et FnI) n'ont pas pu capter la totalité de l'arsenic volatilisé.
- Le filtre imprégné (FI) a causé une présence considérable d'arsenic dans le tube refroidi (en amont du filtre), ce qui est assimilé à l'augmentation de la pression en amont du filtre.

⁴¹ FNI : Filtre non imprégné
⁴² FI : Filtre imprégné avec Na₂CO₃-glycérol
⁴³ P-HNO₃ : piège contenant HNO₃
⁴⁴ P-NaOH : Piège contenant NaOH

- Dans le cas d'utilisation de FI, la résistance mécanique de la membrane n'a pas permis d'utiliser un débit d'azote similaire à celui de NIOSH (700 NI/h), ce qui a conduit à utiliser un débit de 100 NI/h d'azote.

La quantification des métaux (Cu, Cr et As) est réalisée par l'analyse ICP-MS des solutions proviens des pièges et de lavages du dispositif. La solution issue de lavage du dispositif, notamment la membrane, nécessite tout un protocole de préparation :

- Lavage du tube et du creuset comprenant l'échantillon par HNO₃ 65% suivi d'un lavage par l'eau extra pure dans le cas de la pyrolyse du BT-CCA,
- lavage du tube et du creuset comprenant l'échantillon par NaOH 0,1 M suivi d'un lavage par l'eau extra pure dans le cas de la pyrolyse du trioxyde d'arsenic,
- chauffage de la membrane et du cache du filtre pendant 3h à 150 °C, tout en les mettant dans un bécher fermé à la présence de 15 ml d'acide HNO₃ concentré,
- après refroidissement de la solution, 1 ml de H₂O₂ 30% est ajouté puis chauffé de nouveau jusqu'à ce qu'une production soudaine de gaz est observée,
- après refroidissement jusqu'à la température ambiante, la solution est versée dans un bécher de 50 ml, puis diluée à l'eau extra pure.

Les différentes combinaisons, telles que le type de la membrane du filtre (FI ou FnI), le type des solutions des pièges et la position d'un élément par rapport à l'autre conduisent à valider deux dispositifs :

- Dans le cas de la pyrolyse du BT-CCA, le dispositif qui optimise la récupération des métaux volatilisés est constitué d'un filtre contenant une membrane imprégné par Na₂CO₃-glycérol (FI), d'un piège contenant HNO₃ et d'un autre piège contenant NaOH. Le FI est connecté à l'avele du tube, suivi d'un P-HNO₃ qui est suivi à son tour d'un P-NaOH.
- Dans le cas de la pyrolyse de la poudre du trioxyde d'arsenic, le dispositif optimal est constitué d'un FI, connecté à l'avele du tube, suivi de deux P-NaOH.

J.J. Helble et coll [33], dans le but de métriser la volatilisation des métaux durant la combustion et la gazéification du charbon bitumineux, ont réalisé la gazéification à 1450°C à pression atmosphérique dans un réacteur de 1,3m de longueur et 8,5cm de diamètre. Le temps de séjour de la matière dans la zone de réaction de chauffage était de 3,4 secondes.

Les résultats expérimentaux montrent que l'arsenic volatilisé pendant la gazéification du charbon bitumineux se présente dans la phase gazeuse sous forme d'AsH₃(g) et d'AsS(g). Pendant la combustion du charbon bitumineux, l'arsenic se volatilise sous forme d'As₄O₆(g).

Dans le but d'étudier le pouvoir d'adsorption du charbon actif à l'arsenic volatilisé durant la combustion et la gazéification du charbon, M.A.Lopez Anton et coll [34] ont mis en place un système permettant de produire des gaz similaires aux gaz produits par la gazéification et par la combustion du charbon contenant l'arsenic entre 0,5 et 80 µg/g.

Le système permet la production d'un flux de gaz de 0,5 ml/min similaire aux gaz de gazéification du charbon (64% CO, 3,7% CO₂, 20,9% H₂, 4% H₂O, 1% H₂S et de N₂), et d'un flux de gaz de 0,5 ml/min similaire aux gaz de combustion du charbon (10% CO₂, 9,2% O₂, 0,2% SO₂, 6,6% H₂O et de N₂) mélangés à un flux de 0,2 mg/min d'arsenic provenant de l'évaporation de As₂O₃ à 250 °C.

L'arsenic du flux de gaz produit est adsorbé par trois types de lit de charbon actif : un lit de charbon commercial (RB3), un lit de charbon (RBHG3) issu de RB3 imprégné au sulfure et un lit de charbon (CA) issu de l'activation du 700 °C-semi-coke dans un réacteur à lit fluidisé à 750 °C. La fraction d'arsenic volatilisée et non adsorbé par le lit de charbon actif est récupérée dans deux pièges contenant de (HNO₃ 0,5M) placés en série à la sortie du réacteur.

L'analyse LECO du charbon actif RB3, RBHG3 et AC respectivement montre que leurs fractions massiques en cendre et en sulfure sont 6,04%, 5,51% et 30% de cendres et 0,43%, 6,07% et 5,02% de sulfure. Leurs analyses BET⁴⁵ montrent qu'ils ont respectivement des surfaces spécifiques de 1183 m²/g, 868 m²/g et 310 m²/g et des volumes poreux de 0,53 cm³/g, 0,45 cm³/g et 0,2 cm³/g.

⁴⁵ BET : Analyseur de surface spécifique BET

Les analyses des adsorbants par ICP-MS⁴⁶ et par SAA-HG⁴⁷ permettent de quantifier et d'estimer la capacité de rétention maximale du charbon. En effet, les séries de manipulations effectuées permettent de prévoir l'influence de la taille des particules constituant le lit du charbon et de prévoir l'influence de la composition chimique du charbon :

- La capacité d'adsorption des particules de charbon de tailles 0,2-0,5 mm est supérieur à la capacité des particules de tailles 3mm.
- Les particules de tailles 0,2-0,5 mm des charbons actifs RG3, RBHG3 et AC ont une capacité d'adsorption maximale respectivement 0,3 mg/g, 0,35 mg/g et 0,56 mg/g d'arsenic des gaz de combustion et une capacité d'adsorption maximale de 0,23 mg/g, 0,21 mg/g et 0,43 mg/g d'arsenic des gaz de gazéification.

En revanche, les données thermodynamiques montrent que l'arsenic volatilisé pendant la combustion se trouve principalement sous forme d'As₄O₁₀ (g), et celui volatilisé pendant la gazéification se trouve à 55% (v/v) sous forme d'As₄S₄ (g) et à 45% (v/v) sous forme d'As₄(g).

L'arsenic retenu par le charbon commercial (RB3 et RBHG3) est la conséquence du diamètre inférieur de ses pores (entre 5 et 20 Å), tandis que la capacité élevée d'adsorption du charbon actif (AC) est la conséquence de son contenu élevé en fer et en calcium qui peuvent réagir avec l'arsenic. En effet, à 120 °C, l'arsenic volatilisé principalement sous forme d'As₄O₁₀ et d'As₄ peut réagir d'une part avec Fe₂O₃ et FeS pour former FeAsO₄ et FeAsS, et d'autre part avec CaO et CaCO₃ pour former Ca₃(AsO₄)₂ et Ca(AsO₂)₂.

La désorption de l'arsenic adsorbé par RB3, RBHG3 et AC respectivement est de 25%, 29% et 7% dans le cas des gaz de combustion, et est de 30%, 24% et 12% dans le cas des gaz de gazéification. La désorption faible du charbon actif (AC) par rapport aux autres charbons actifs est la conséquence de l'interaction entre les cendres du charbon actif et l'arsenic. La différence de la désorption des charbons actifs RB3 et RBHG3, qui contiennent respectivement 0,43% et 6,07% des sulfures, peut être la conséquence de l'attraction des sulfures avec As₄O₁₀(g).

Dans le but de modéliser la volatilisation des métaux lors de la gazéification du charbon bitumineux dans un gazogène à lit fixe (Sasol-Lurgie MK IV FDDDB), J.R.Bunt et coll, ont modélisé la volatilisation de Hg, As, Se, Cd, Pb, Cu, Mo, Ni et Zn [35, 36].

Les résultats du modèle ont été validés par les résultats expérimentaux. Ces derniers, notamment ceux de l'arsenic et du cuivre, sont réalisés par deux méthodes standard ASTM : l'arsenic est quantifié par la méthode standard ASTM D4606-95⁴⁸ et le cuivre est quantifié par la méthode standard ASTM D6357-00a⁴⁹.

Le charbon utilisé dans cette étude est constitué de 3,6% H₂O, 47,1% carbone fixe, 21,8% matière volatiles et de 27,5% de cendres. Le débit du charbon introduit dans le réacteur était de 51 kg/h, dont 14,025 kg/h sont des cendres. Ces dernières comprennent 0,13209 kg/h d'As₂S₃, 2,397 kg/h de FeCr₂O₄, 0,6426 kg/h de Cu₂S et d'autres minéraux.

Le modèle développé consiste à simuler le comportement des métaux dans trois zones du réacteur. La première zone est la zone de séchage et de volatilisation où le charbon bitumineux introduit subit une plage de température entre 25 et 725 °C. La deuxième zone est la zone de réduction où la température varie entre 725 et 1316 °C sous une pression de 28 bars et d'un flux gazéifiant de 11,856 kg/h d'oxygène et de 50,9 kg/h de vapeur d'eau. La troisième zone est la zone de combustion et de rassemblement des cendres.

Le modèle développé prévoit que l'arsenic contenu dans le charbon sous forme d'As₂S₃ (s) se transforme comme ci-dessous :

- Entre 125 et 225 °C, se converti complètement en As₂S₂ (s).
- Entre 225 °C et 525 °C, 96% de As₂S₂ (s) formé réagit avec Ni pour former NiAs (s) et 4% se transforme en traces d'As₄O₆ (g), d'AsS (s), d'AsN (g), d'AsCl₃ (g), d'AsSe (g) et d'AsH₃ (g).
- Entre 525 et 625 °C, les produits se transforment en 70% de Cu₃As (s) et 30 % d'AsH₃ (g).
- Entre 625 et 725 °C, le Cu₃As (s) formé se transforme en hydruure d'arsenic AsH₃ (g).

⁴⁶ Torche à plasma couplée avec un spectromètre de masse

⁴⁷ SAA-HG : Spectromètre d'absorption atomique couplé avec un générateur hydride

⁴⁸ ASTM D4606-95 : Méthode standard de quantification d'arsenic dans le charbon ou dans son résidu issu de la combustion par l'analyse SAA-HG

⁴⁹ ASTM B6357-00a : Méthode standard de quantification d'arsenic dans le charbon ou dans son résidu issu de la combustion par ICP-AES, ICP-MS et SAA-GF (SAA couplé avec un four à graphite)

La gazéification du charbon, contenant 27,5% de cendres dont le cuivre est présenté à raison de 12,6 mg/kg du charbon, produit un résidu solide contenant 90,56% de cendres dont le cuivre est présent à raison de 46,5mg/kg du résidu. La présence du cuivre dans le résidu solide issu de la gazéification signifie que le cuivre n'a pas volatilisé complètement. Outre cela, le modèle prévoit que le cuivre est stable dans la phase de pyrolyse (de 25°C à 725°C). Dans la zone de réduction, 10% de la fraction volatilisée ont lieu entre 725°C et 1025°C, 65% ont lieu entre 1025°C et 1125°C et 25% ont lieu entre 1125°C et 1316°C.

A.Zhurinsh et coll [37] ont étudié la pyrolyse lente à différentes températures des traverses de chemins de fer et des poteaux téléphonique, évalué l'influence de la créosote et de la solution d'oxyde de CCA sur la répartition des produits de pyrolyse, puis le contenu du charbon issu des traverses de chemins de fer en hydrocarbure poly aromatique et enfin le contenu des produits issu de la pyrolyse des poteaux téléphonique en cuivre, chrome et arsenic.

Les analyses thermogravimétriques de la pyrolyse à différents taux de chauffe (2,5°C/min, 5°C/min et 10°C/min) montrent que la température de la fin de pyrolyse du bois issu des poteaux téléphoniques est supérieur de 40 à 50°C par rapport à celle de la même essence non contaminée. Cela est la conséquence d'arsénates de cuivre chromatées, connues comme catalyseur de formation du charbon de bois. En effet, le catalyseur influence la pyrolyse tout en modifiant les propriétés thermiques des constituants du bois, et par conséquent, peut retarder la décomposition de ses constituants.

La quantification du chrome, du cuivre et d'arsenic est réalisée par l'analyse SAA-HVG⁵⁰. Le bois et son charbon de pyrolyse ont été préparés par la méthode de digestion Kjeldahl, tandis que les gaz de pyrolyse ont été condensés par barbotage dans l'acétone et récupérés après deux semaines de décantation.

La pyrolyse, des échantillons issu des poteaux téléphoniques, sous un taux de chauffe de 1,5-2°C/min à températures allant de 400 à 700°C, dont les caractéristique du charbon produit sont montrées dans le tableau 10, montre que l'arsenic se volatilise à températures inférieure à 400 °C. En revanche, l'augmentation de température maximale de pyrolyse provoque d'une part la diminution du rendement en charbon, et d'autre part la diminution de concentration d'arsenic dans le charbon. En effet, la volatilisation d'arsenic, lors d'augmentation de température, domine celle des autres matières volatiles contenues dans le charbon.

Tableau 10: fraction du charbon produit, sa fraction en arsenic et fraction d'arsenic volatilisé pendant la pyrolyse du bois des poteaux téléphonique.

Température maximale de pyrolyse (°C)	400	500	600	700
Fraction de charbon produit (% massique)	39,5	36,2	32,2	30,6
Masse d'As/masse du charbon (ppm)	7330	6641	5603	5311
Fraction d'As volatilisée (% massique)	10	22,5	36,5	41,8

En outre, une fraction d'arsenic volatilisé se condense dans les goudrons de pyrolyse. Telle que l'analyse des goudrons de pyrolyse produits respectivement à 200°C, 270°C, 320°C, 440°C et 600°C montre qu'ils contiennent des fractions massiques de 0,1%, 0,5%, 1,8%, 2,4% et 2,5% d'arsenic volatilisé.

Lianzhen Lin et coll [38] ont étudié la liquéfaction du BT-CCA et la précipitation des métaux. La matière première utilisée est de la sciure sèche de BT-CCA, contenant respectivement: 3290, 2261 et 3400 ppm d'arsenic, de cuivre et de chrome. Le solvant de liquéfaction utilisé est un mélange de polyéthylène glycol 400/glycine (2/1, g/g). Le catalyseur utilisé est de l'acide sulfurique H₂SO₄ (95-98%). L'aditif utilisé est FeSO₄.7H₂O ou FeCl₂.4H₂O ou H₃PO₄.

Dans un bécher, l'échantillon de sciure de BT-CCA et de solvant de liquéfaction est chauffé à 150 °C pendant 120 min. En effet, les fractions constituant l'échantillon sont de 3 g solvant/g bois, 0,02 à 0,2 g aditif/g bois et 0,03 g catalyseur/g solvant.

La fraction de BT-CCA non liquéfiée est déterminée après avoir traité le liquéfiât suivant trois étapes majeures :

- Dissoudre 50 g du liquéfiât dans 250 ml de la solution d'acétone/eau (4/1, v/v),
- filtrer la solution par un filtre en fibre de verre, qui permet de capter des particules jusqu'à 0,45 µm de diamètre, puis laver le filtre par la solution de dissolution utilisée jusqu'à ce qu'il devient claire,
- sécher le résidu solide à 100 °C.

La désintoxication du liquéfiât est réalisé suivant quatre étapes :

⁵⁰ Spectromètre d'absorption atomique couplé avec un générateur de vapeur hybride

- Dissoudre 50 g du liquéfiât dans une solution de 300 ml d'acétone/eau d'ionisée (4/1, v/v),
- ajouter 2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et agiter la solution 1-2h pour faire précipiter les métaux,
- soumettre la solution à un champ de force de 6842 fois la gravité (6842 g), tout l'en mettre en centrifugation sous 6000 tpm,
- récupérer le résidu solide, sécher le à 100 °C pendant 10h puis peser le.

La digestion par la méthode standard AWP A7-93 du résidu solide provenant de la centrifugeuse et la quantification de ses métaux par la méthode standard AWP A21-00 suivie par l'analyse ICP permettent de tirer plusieurs conclusions :

- Les différentes combinaisons d'utilisation des solvants et des aditifs ont conduits à liquéfier plus de 93% du BT-CCA,
- près de 90% des métaux ont été enlevés quand le sel ferreux ou l'acide phosphorique a été ajouté à l'acide sulfurique,
- les sels ferreux affectent le processus de liquéfaction, tandis que l'acide phosphorique l'améliore,
- le sel $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ récupère moins de métaux par rapport au sel $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mais il liquéfie plus de BT-CCA,
- l'utilisation de 3% d' H_2SO_4 sans aditif laisse 0,54% de bois non liquéfié et permet la récupération respective de 28,2%, 79,4% et 76% de Cu, de Cr et d'As,
- l'utilisation de 3% H_2SO_4 avec 4,97% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ laisse 5,1% de bois non liquéfié et permet la récupération respective de 98,9%, 99,8% et de 99,3% d'As, de Cu et de Cr,
- l'utilisation de 2% H_2SO_4 et 1% H_3PO_4 laisse 0,95% de bois non liquéfié et permet la récupération respective de 93,6%, 100% et 99% de Cu, de Cr et d'As.

III. CONCLUSION

La valorisation énergétique du BT-CCA, particulièrement traité par des produits chlorés, peut se faire par deux voies principales : valorisation tout en évitant la volatilisation des métaux et la formation des PCDD/F, donc valorisation par pyrolyse à basse température, ou bien valorisation tout en facilitant le captage des métaux volatils et craquant les PCDD/F, donc valorisation par gazéification à haute température. Cependant, les basses températures permettent pour la pyrolyse d'être avantageuse par rapport à l'alternative de gazéification.

Le dégagement d'arsenic pendant la décomposition thermique du BT-CCA est inévitable puisque la réaction de réduction de pentoxyde d'arsenic en trioxyde d'arsenic est inévitable dans un environnement réducteur. Cependant, il peut être évité sous hautes pressions, car le trioxyde d'arsenic s'oxyde au pentoxyde d'arsenic sous 120-130 atm entre 400 et 480 °C.

Le pentoxyde d'arsenic est le constituant de la solution de CCA qui pose beaucoup de problèmes lors de la valorisation énergétique du BT-CCA, en effet, il se décompose et se volatilise sous forme de gaz cancérigènes à partir de 200 °C. Cependant, plusieurs paramètres, notamment les constituants de CCA ainsi que quelques constituants du bois comme le glucose et le carbone fixe, influencent le comportement thermique du pentoxyde d'arsenic :

- La présence des gaz réducteurs dans l'atmosphère de réaction, tels que l'hydrogène et le monoxyde de carbone, provoque la diminution de température de décomposition des constituants de la solution de CCA, notamment le pentoxyde d'arsenic et le monoxyde de cuivre.
- Le monoxyde de cuivre influence le comportement du pentoxyde d'arsenic de deux manières, d'une part il diminue sa température de décomposition, d'autre part il réagit avec une partie pour former les arsénates de cuivre. En effet, ces dernières ne se décomposent pas à températures inférieures de 900 °C.
- Le trioxyde de chrome influence le comportement thermique du pentoxyde d'arsenic tout en réagissant avec une partie pour former les arsénates de chrome. Ces dernières se décomposent entre 400 et 600 °C.
- Le glucose et le charbon actif diminuent la température de décomposition du pentoxyde d'arsenic, et accélèrent sa décomposition. En effet, le charbon actif diminue la température de décomposition du pentoxyde d'arsenic jusqu'à 300 °C.

Dans le BT-CCA, l'arsenic se trouve sous forme du pentoxyde d'arsenic, d'arsénates de cuivre et d'arsénate de chrome. Cependant, lors de la pyrolyse du BT-CCA, l'arsenic se volatilise principalement sous forme d' As_4O_6 , issu de la décomposition du pentoxyde d'arsenic à partir de 200 °C et de la décomposition d'arsénate de chrome entre 400 et 600°C.

L'influence de CCA sur la répartition proportionnelle des produits de pyrolyse du bois est dominée par l'influence de l'élément chimique, notamment Cu et Cr, ayant une quantité plus grande. En effet, le cuivre diminue la quantité du charbon produit tandis que le chrome l'augmente, et par conséquent, la solution de CCA favorise la formation du charbon issu de pyrolyse, car le chrome est présent à un pourcentage plus grand que le cuivre.

La valorisation énergétique de BT-CCA par voie de combustion jusqu'à 1072 °C ne provoque pratiquement pas la volatilisation du cuivre. Cependant, elle provoque une faible volatilisation de chrome et une forte volatilisation d'arsenic. En outre, la volatilisation du chrome est légèrement influençable par la teneur de l'atmosphère de réaction en oxygène, tandis que celle de l'arsenic est fortement influençable par la température de traitement. En revanche, le cuivre et le chrome restant dans les cendres sont pratiquement stables, tandis que l'arsenic, notamment des cendres provenant de la combustion à haute température, est moins stable.

En outre, l'arsenic dans les cendres peut être extrait et également récupéré complètement par l'acide nitrique et par l'acide préparé par la méthode TRM, cependant, l'eau ne peut extraire que 12% de l'arsenic des cendres provenant de l'incinération du BT-CCA à haute température.

Afin d'étudier la pyrolyse du BT-CCA, il est utile de réduire le BT-CCA en sciure, et de quantifier ses métaux par la méthode de dissolution BSI, et de quantifier les métaux de son résidu charbonneux par la méthode de dissolution Reflux.

Plusieurs solutions peuvent récupérer l'arsenic volatilisé pendant la pyrolyse :

- 1- L'adsorption dans le charbon actif, mais la réutilisation du CA et la récupération totale de l'arsenic est coûteuse. En effet, la pyrolyse jusqu'à 440 °C, du CA chargé à 3% d'arsenic (g As/g AC), ne désorbe que 59% d'arsenic adsorbé.
- 2- Le tube venturi, tout en augmentant la pression des gaz chargés d'arsenic pour que le trioxyde d'arsenic se précipite sur les parois de l'enceinte pressurisée.
- 3- Barbotage des gaz dans HNO₃ ou dans NaOH.
- 4- Filtre imprégné avec Na₂CO₃.

Le contenu du charbon en cendres, notamment en fer et en calcium, influence positivement la capacité d'adsorption du charbon à l'arsenic volatilisé pendant la gazéification et la combustion du charbon fossile, et influence négativement la capacité de désorption du charbon. En effet, le charbon du bois activé à 750 °C, ayant une surface spécifique de 310 m²/g, a une capacité de rétention maximale d'arsenic presque double de celle du charbon actif commercial RB3, ayant une surface spécifique de 1183 m²/g.

La pyrolyse du BT-CCA provoque la volatilisation d'arsenic au-dessous de 400 °C, voire à partir de 300 °C. Cependant, le cuivre et le chrome ne se volatilisent qu'à partir de 10 min à 400 °C. Pendant ce temps et avec les mêmes conditions, moins de 10% d'arsenic du BT-CCA se volatilise (0,33 mg As/g BT-CCA sec)⁵¹. En outre, près de 2,4% de cette fraction d'arsenic volatilisée se condense dans les goudrons (<7,9 10⁻³ mg As/g BT-CCA sec).

La liquéfaction du BT-CCA, tout en utilisant H₂SO₄ comme solvant et FeSO₄·7H₂O comme catalyseur, convertit 95% du BT-CCA en liquéfiât. Ce dernier permet la récupération respectivement de 98,9% (3254 ppm⁵²), de 99,8% (2257 ppm) et de 99,3% (3376 ppm) d'As, de Cu et de Cr.

⁵¹ Fraction calculée par rapport au BT-CCA contenant 3,29 mg As/g BT-CCA sec pyrolysé à 440 °C sous 1,5-2 °C/min

⁵² Fraction rapportées à la masse du liquéfiât (sans compter la masse du catalyseur et de l'aditif) provenant de la liquéfaction du BT-CCA sec contenant respectivement 3290, 2261 et 3400 ppm d'As, de Cu et de Cr

I. MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par la pyrolyse du bois. Les essais de pyrolyse portent sur trois essences différentes. Une essence de famille des feuillus (chêne) et deux autres de la famille des résineux (sapin et douglas).

Pour des raisons essentiellement sécuritaires, l'installation de pyrolyse est modifiée pour effectuer des essais sur le BT-CCA. Cela, permet de réaliser une pyrolyse dans un circuit fermé, tout en récupérant et analysant la totalité des produits de pyrolyse. Cependant, le matériel de mesure disponible dans le laboratoire, tel que le spectromètre d'absorption atomique, ne permet pas la manipulation sur une telle substance. En effet, la mesure du contenu d'un produit, en arsenic, nécessite un matériel ayant une limite de détection plus faible. C'est pour cette raison que nous avons effectué des expériences de pyrolyse sur le bois non contaminé seulement.

L'influence des paramètres opératoires de la pyrolyse sur le rendement en gaz condensables, incondensables et en charbon est étudiée, ainsi que la composition des gaz incondensables et les caractéristiques physico-chimiques du charbon obtenu.

Les paramètres opératoires pris en considération sont le type de bois, sa granulométrie, la température maximale imposée à l'atmosphère inerte de la pyrolyse et la vitesse de montée en température.

I.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I.1.1. Description du dispositif de pyrolyse

L'installation, schématisée dans la figure 11 et à laquelle les numéros entre parenthèses cités dans le texte font référence, sert à pyrolyser une matière organique dans un réacteur (1) de volume utile de 5 litres. Le réacteur est chauffé à l'aide d'une coquille (15) reliée à un régulateur (16) qui permet de chauffer à une puissance de chauffe variable entre 1% et 100% de sa puissance maximale (5 kW).

Afin d'éviter que les produits volatils de la pyrolyse ne se condensent dans la canalisation, deux résistances électriques (5) chauffent la canalisation. Elles sont commandées à l'aide d'un thermocouple (2) placé à l'aval de la partie chauffée de la canalisation, et reliées à un régulateur (6) afin de garder la température à 300 °C.

Pour inerte le réacteur avant chaque essai et afin d'évacuer les produits volatiles de la pyrolyse, une prise (4) permet d'injecter l'azote dans le réacteur et un débitmètre (7) mesure le débit d'azote injecté.

Le système de condensation est réalisé en verre et consiste d'un condenseur à eau (10) et d'un ballon (11) plongé dans un bac à glace à 0 °C (12). Ce système permet également la visualisation des premières et dernières apparitions des gaz condensables de pyrolyse.

Afin d'étudier les transferts thermiques en générale et d'étudier le profil de température lors de la pyrolyse, neuf thermocouples (2) de type N ont été placés radialement et axialement dans le réacteur par l'intermédiaire de trois sondes fixées au couvercle (3). Le profil de température du réacteur est enregistré dans un micro ordinateur (14) par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition (13). La figure 12 montre les différentes parties de l'installation.

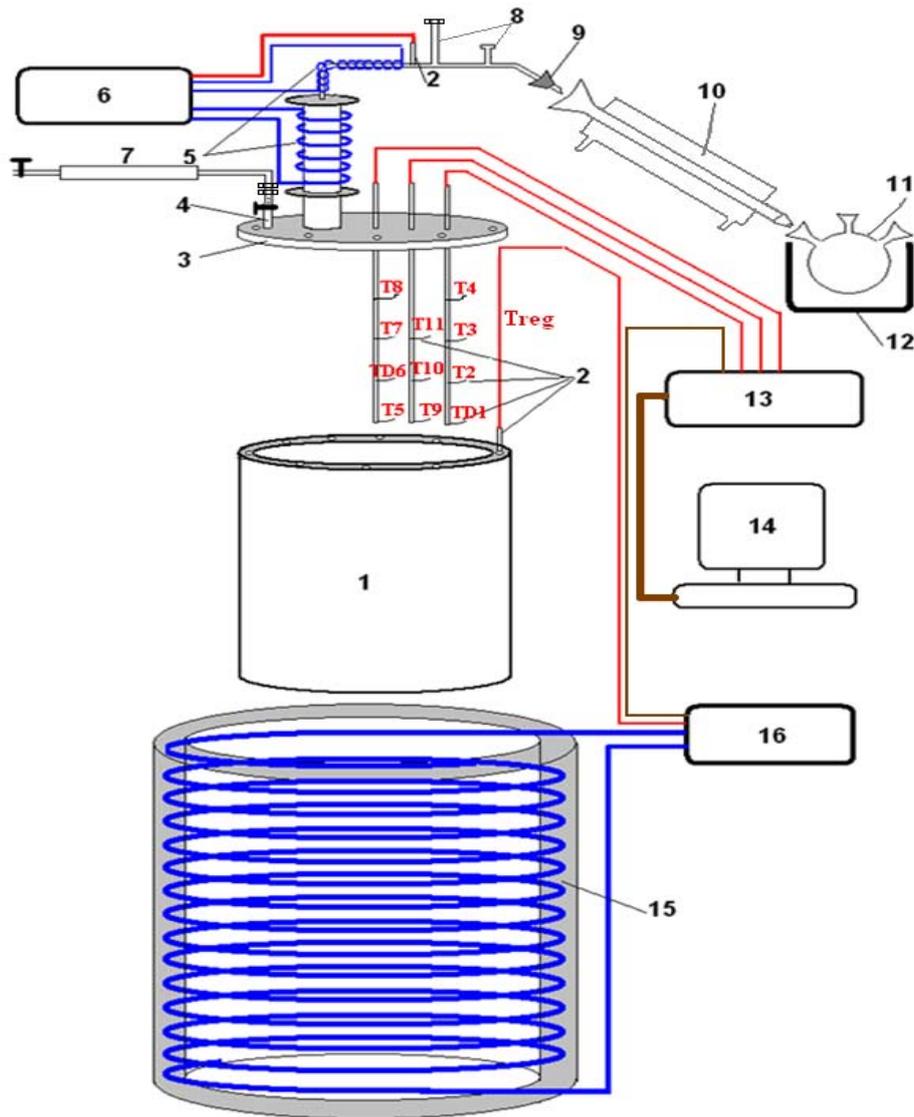


Figure 11 : Schéma descriptif de l'installation de pyrolyse de l'EMN

(1) Réacteur de 5 litres ; (2) TD1, T2 à T5, TD6, T7 à T11 et Treg : Thermocouples ; (3) Couverture ; (4) Ouverture d'injection du gaz inerte ; (5) Fils chauffants (Résistances électriques) ; (6) Régulateur de puissance de chauffe et de température ; (7) Débitmètre du gaz inerte injecté (Azote) ; (8) Piquage pour mesure des gaz avant condensation ; (9) Joint d'étanchéité en caoutchouc ; (10) Condenseur à eau en verre ; (11) Ballon en verre de 1 litre ; (12) Récipient de glace ; (13) Centrale d'acquisition ; (14) Micro-ordinateur ; (15) Coquilles chauffante (Résistances électriques) ; (16) Régulateur.



a : Réacteur et canalisation chauffée



b : Système de condensation



c : Installation de pyrolyse

Figure 12 : Différentes parties de l'installation de pyrolyse de l'EMN

I.1.2. Description de l'installation d'échantillonnage des gaz permanents

Le dispositif d'échantillonnage des gaz permanents de la pyrolyse du bois a été mis en place pour que l'analyse chromatographique permette la quantification de la totalité des gaz permanents de la pyrolyse ainsi que de déterminer la composition du gaz produit. Ce dispositif permet d'analyser des échantillons contenant jusqu'à 4 litres de gaz permanents sortant du réacteur (gaz de pyrolyse + azote injecté).

Pour prélever un volume de gaz connu, un système d'échantillonnage, schématisé par la figure 13, est mis en place à la sortie de l'installation de pyrolyse. La figure 14 montre le système d'échantillonnage des gaz permanents de la pyrolyse. La température et la pression de chaque volume de gaz prélevé sont mesurées.

Le dispositif d'échantillonnage est constitué de plusieurs éléments :

- Un baromètre (17), qui permet le contrôle de la pression ainsi que la vérification de l'étanchéité du système en amont du compresseur (réacteur + système de refroidissement + sac d'échantillonnage (20)),
- un thermomètre à alcool (19) pour mesurer la température dans le ballon,
- un sac d'échantillonnage intermédiaire (20), qui est conçu pour contrôler la pression du réacteur qui augmente pendant la formation des gaz de pyrolyse et diminue lorsque le compresseur est en fonctionnement,
- un compresseur à membrane (21), qui permet d'évacuer les gaz du sac d'échantillonnage (20) et de les stocker dans l'ampoule de prélèvement (22),
- une ampoule de prélèvement (22), comportant deux vannes (24) et une sortie fermée à l'aide d'un septum en caoutchouc (23) permettant le prélèvement par une seringue,
- un thermomètre électronique (26) qui aide à mesurer la température des gaz dans l'ampoule,
- une vanne à trois voies (28), qui permet l'évacuation des gaz de l'ampoule (22) dans l'atmosphère après chaque prélèvement,
- un baromètre (27) qui mesure la pression effective des gaz dans l'ampoule avant qu'ils ne soient éjectés à l'atmosphère.

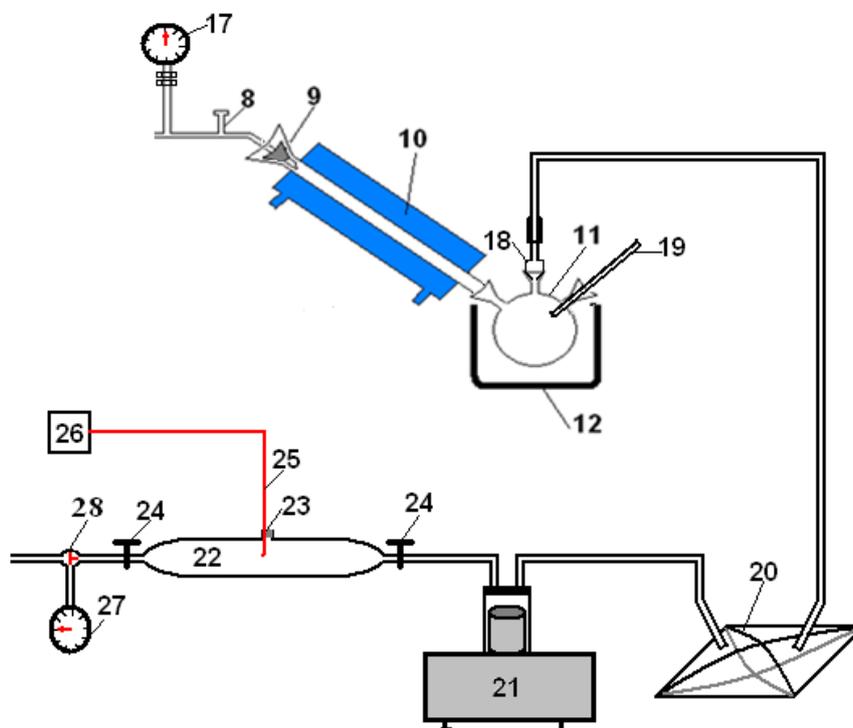


Figure 13 : Schéma descriptif du dispositif d'échantillonnage des gaz incondensables de pyrolyse

(17) Baromètre ($\Delta P = -1$ à $0,6$ bar) ; (18) Réducteur en verre ; (19) Thermomètre à alcool ($T = -10$ à 100 °C) ; (20) Sac de prélèvement Tedlar (87891) (8 litre (38x38 cm) avec valve et septum) ; (21) Compresseur électrique à deux membranes ; (22) Ampoule en verre (1,05 litre) ; (23) Sortie permettant le prélèvement par une seringue ; (24) Vannes ; (25) Thermocouple ; (26) Thermomètre électronique ; (27) Baromètre ($\Delta P = 0$ à 7 bar) ; (28) Vanne à trois voies.



Figure 14 : Système d'échantillonnage des gaz permanent.

I.2. DEROULEMENT DE LA MANIPULATION

Avant chaque manipulation, les étapes suivantes sont à respecter :

- 1- Mesurer la quantité de bois à pyrolyser (à l'aide d'une balance Adventurer permettant de mesurer jusqu'à 1,5 kg avec une incertitude de 10^{-2} g) et la mettre dans le réacteur,
- 2- Placer le réacteur dans la coquille chauffante (réacteur + couvercle) et connecter le dispositif de condensation et de refroidissement (comme indiqué dans la figure 11),
- 3- Connecter le dispositif d'échantillonnage des gaz (comme indiqué dans la figure 13),
- 4- Brancher les thermocouples et les fils électriques d'alimentation aux régulateurs et mettre le circuit de refroidissement à l'eau en marche,
- 5- S'assurer de l'étanchéité du réacteur avec injection d'azote jusqu'à atteindre une pression relative d'environ 0,3 bar. Cela est réalisé tout en gardant la vanne du sac d'échantillonnage fermée.
- 6- Inertier le réacteur par injection d'azote à vanne ouverte (débit de 4 l/min pendant environ 20min),
- 7- Arrêter l'injection d'azote et prélever 125 ml du contenu de l'ampoule (22) par une seringue,
- 8- Analyser l'échantillon prélevé par le micro-CPG pour s'assurer de l'atmosphère inerte,
- 9- Relever la température des thermocouples.

Remarque

A l'exception des thermocouples T8, T4 et Treg, les profils de températures des thermocouples sont identiques. Les profils de température des thermocouples T8 et T4 sont influencés d'une part par le flux d'azote injecté dans le réacteur, d'autre part par le fait que la paroi supérieur du réacteur (voir la figure 11) ne subit pas de chauffage. Dans notre étude, T5 est le thermocouple de référence car d'une part c'est le thermocouple le plus proche au lit du bois, et d'autre part le lit du bois, constitué généralement de copeaux de tailles plus ou moins importantes, ne subit pas un bon transfert thermique conductif pour que sa température avoisine la température de la paroi du réacteur (Treg).

Une fois qu'on a effectué toutes ces étapes, le circuit de chauffage de la coquille est mis en marche. Les évolutions de températures des thermocouples sont enregistrées automatiquement tous les 5 s dans un fichier.

A l'exception de l'étude sur l'influence du régime de chauffe, les expériences sont faites sous un régime de chauffe de 30 % de la puissance maximale du pyrolyseur. Le profil de température visé pour étudier le comportement pyrolytique du bois est constant pendant 10 min à 400 °C. Ce profil semble optimal vis-à-vis de la volatilisation des métaux lors de la pyrolyse du BT-CCA.

Afin de véhiculer les gaz de pyrolyse, on reprend l'injection d'azote à un débit de 30 l/h lorsque la température du réacteur (T5) atteint 100°C. A cette température, afin d'éviter la condensation des gaz issus de la réaction dans la canalisation, on met le circuit de chauffe de la canalisation en marche.

Pour analyser et quantifier les gaz permanents issus de la réaction, on prélève après évacuation (compression des gaz du sac à l'ampoule (22) à travers le compresseur (21)) un échantillon de l'ampoule avec une

seringue. Une analyse chromatographique par micro-CG permet de déterminer les proportions molaires en gaz dans l'échantillon (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , $C_2H_2+C_2H_4$, C_2H_6 et $C_3H_6+C_3H_8$). Après chaque évacuation, on note la pression effective et la température des gaz mesurée par le thermomètre (26), A l'aide de la vanne (28), on éjecte le contenu dans l'atmosphère jusqu'à ce que la pression dans l'ampoule atteigne la pression atmosphérique (0 bar effective) puis on ferme la vanne (28) et on note la température des gaz restants dans l'ampoule.

La pyrolyse est achevée une fois que la température du réacteur (T5) atteint la température maximale voulue. Mais on a intérêt d'arrêter le chauffage à température inférieure, car l'inertie du chauffage atteint une température supérieure à la température d'arrêt de chauffe. En effet, pour une pyrolyse à 350-400 °C sous puissance de chauffe de 1,5 kW (30% de la puissance maximale), l'inertie du chauffage engendre un surplus de 20 °C par rapport à la température d'arrêt de chauffe, et pour une pyrolyse à 350-400 °C sous puissance de chauffe maximale (5 kW), le surplus en température avoisine 100 °C (voir figures 49 et 50 en annexe 11). L'inertie du chauffage d'une part et le refroidissement lent d'autre part permettent de réaliser un profil de température, proche du profil voulu (constant pendant 10 min à 400 °C), avec un simple arrêt de chauffage à T5=380 °C.

Une fois que la température atteint des valeurs en dessous de 370 °C, on arrête la chauffe de la canalisation et l'injection d'azote.

Après refroidissement, on démonte l'installation et on quantifie les produits restants issus de la réaction de pyrolyse (goudrons et charbon). Afin que la masse du charbon ne soit pas falsifiée par absorption de l'humidité de l'air, elle est mesurée quand le réacteur est à 90 °C environ. Les goudrons formant deux phases (fraction liquide et fraction solidifiée sur les parois du système de refroidissement), sont récupérés en les dissolvants dans une quantité connue d'acétone.

1.3. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

On a utilisé comme matière première du chêne, du sapin et du douglas. Ces essences peuvent être caractérisées par leur teneur en cendres, en carbone fixe, en matières volatiles et en eau.

La fraction massique de chaque constituant est rapportée soit à la masse anhydre, soit à la masse sèche du bois. Pour mesurer ces fractions, différents processus thermo-chimiques interviennent:

- le séchage pour la quantification du taux d'humidité,
- la pyrolyse pour la quantification du taux de matière volatiles,
- la combustion pour la quantification du taux de cendres et également la déduction du taux de carbone fixe.

Le charbon issu de la pyrolyse, contenant la totalité des cendres du bois, contient encore des matières volatiles et a un pouvoir d'adsorption. Cependant, les manipulations du charbon à l'air, sont souvent perturbées par son absorption de l'humidité de l'air. Par conséquent, pour éviter ces perturbations, le charbon est réduit en poudre (tamisé à 1 mm²) et exposé à l'air humide jusqu'à la saturation (environ 3 heures), puis son humidité est mesurée.

Afin de déterminer les propriétés thermo-physiques de la biomasse utilisée (chêne, sapin et douglas) ainsi que ceux des produits issus suite au procédé de la pyrolyse (goudron, charbon et gaz permanent), on a utilisé le matériel suivant :

- bombe calorimétrique,
- étuve,
- four à moufle,
- chromatographe en phase gazeuse,
- analyseur de surface spécifique BET,
- thermogravimétrie ATG.

Le matériel utilisé ainsi que les méthodes d'analyse développées sont détaillés en annexe 1.

II. BILANS ET CALCULS

II.1. BILAN DE MASSE

Les masses du bois, du charbon et des goudrons sont mesurées par la balance **Adventurer** ($\Delta_{Adventurer} = 0,01 \text{ g}$)⁵³, la masse des gaz permanents est déduite par deux méthodes : avec soustraction de la masse du charbon et des goudrons de celle du bois introduite dans le réacteur, et avec mesure via le système d'échantillonnage mis en place. Les erreurs de calculs sont détaillées dans l'annexe 2.

1- Calcul de la masse et de la fraction massique des goudrons

La masse des goudrons condensés dans le ballon ($m_{goudrons}$) est déduite après avoir mesuré et soustrait la masse du ballon vide ($m_{ballon\ vide}$) de la masse du ballon contenant les goudrons ($m_{ballon\ avec\ les\ goudrons}$).

$$m_{goudrons} = m_{ballon\ avec\ les\ goudrons} - m_{ballon\ vide} \dots\dots\dots 15$$

La fraction massique des goudrons est la masse des goudrons rapportée à la masse du bois sec introduite dans le réacteur.

$$Fraction_{goudrons} = \frac{m_{goudrons}}{m_{bois\ sec}} \dots\dots\dots 16$$

2- Calcul de la fraction massique du charbon

La fraction massique du charbon est la masse du charbon ($m_{charbon}$) rapportée à la masse du bois sec introduite dans le réacteur.

$$Fraction_{charbon} = \frac{m_{charbon}}{m_{bois\ sec}} \dots\dots\dots 17$$

3- Calcul de la masse et de la fraction massique des gaz permanents déduits avec soustraction

La masse (déduite) des gaz permanents (m_{gaz}) est calculée avec soustraction des masses du charbon ($m_{charbon}$) et des goudrons ($m_{goudrons}$) de celle du bois introduit dans le réacteur (m_{bois}).

$$m_{gaz} = m_{du\ bois} - (m_{charbon} + m_{goudrons}) \dots\dots\dots 18$$

La fraction massique des gaz permanents est la masse des gaz rapportée à la masse du bois sec introduit dans le réacteur.

$$Fraction_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{bois\ sec}} \dots\dots\dots 19$$

II.2. BILAN DE MASSE DES GAZ PERMANENTS

Les paramètres de chaque échantillon éjecté, tels que la pression effective ($P_{n,eff}$) avant l'éjection, la température dans l'ampoule avant ($T_{i,n}$) et après l'éjection ($T_{f,n}$) et les proportions volumiques $x'_{j,n}$ des composés du gaz sont donnés par les Tableaux A-1 à A-8 aux annexes 3 à 10. Chaque échantillon éjecté est le produit du n^{ième} échantillon évacué du sac d'échantillonnage vers l'ampoule qui contient à leur tour un volume à pression atmosphérique de l'échantillon n+1 éjecté. L'évacuation du n^{ième} échantillon est faite quand le réacteur est à la température $T_{r,n}$.

L'analyse chromatographique montre que la somme des pourcentages des gaz étalonnés varie entre 97 et 101%. Elle montre aussi la présence d'oxygène dans les gaz de pyrolyse. La présence d'oxygène est assimilée aux aspirations de l'air du micro-CG. C'est pour cette raison que nous avons calculé, dans le chapitre II.2.1, les proportions volumiques $x_{j,n}$ après avoir déterminé et déduit la quantité d'air aspirée en premier lieu.

II.2.1. Calculs des proportions volumiques

L'indice j (j de 1 à 9) correspond respectivement à H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , $C_2H_2+C_2H_4$, C_2H_6 , $C_3H_6+C_3H_8$, N_2 et O_2 .

Pour déterminer la composition du gaz produit, non dilué par les traces non étalonnées et par les aspirations d'air du micro-CG, on estime une composition de l'air de 1/5 d' O_2 et de 4/5 de N_2 . On soustraie la fraction de l'air et des traces de la fraction du gaz analysé et on déduit les fractions du gaz corrigées.

⁵³ $\Delta_{Adventurer}$: Incertitude de mesure de la balance Adventurer.

Le principe est de calculer les fractions volumiques rapportées à la somme des fractions à laquelle on soustrait la fraction d'air. La fraction d'air est de cinq fois la fraction d'oxygène détecté ($5x'_{9,n}$) dont une assimilée à l'oxygène ($x'_{9,n}$) et quatre assimilées à l'azote ($4x'_{9,n}$).

- Fraction d'oxygène (j=9)

$$x_{9,n} = \frac{x'_{9,n} - x'_{9,n}}{(\sum_{j=1}^9 x'_{j,n}) - 5x'_{9,n}} = 0 \dots\dots\dots 20$$

- Fraction d'azote (j=8)

$$x_{8,n} = \frac{x'_{8,n} - 4x'_{9,n}}{(\sum_{j=1}^9 x'_{j,n}) - 5x'_{9,n}} \dots\dots\dots 21$$

- Fraction des composés autres que l'oxygène et l'azote (j = 1 à 7)

$$x_{j,n} = \frac{x'_{j,n}}{(\sum_{k=1}^9 x'_{k,n}) - 5x'_{9,n}} \quad (j = 1 \text{ à } 7 \text{ et } k = 1 \text{ à } 9) \dots\dots\dots 22$$

Les tableaux B-1 à B-8 aux annexes 3 à 10, montrent les proportions volumiques $x_{j,n}$ obtenues.

II.2.2. Calcul du nombre de moles des gaz de pyrolyse

Le fait que les gaz analysés sont assimilés aux gaz parfaits, les proportions volumiques sont identiques aux proportions molaires ($V_{molaire} = 22,4 \text{ Nl/mole}$).

L'ampoule avant l'éjection du n^{ième} échantillon contient $N_{n,avant}$ de moles de gaz de proportion molaire $x_{j,n}$ à la température $T_{n,avant}$ et sous une pression effective $P_{n,eff}$.

$$N_{n,avant} = (P_{n,eff} + P_{atm}) \frac{V_a}{RT_{n,avant}} \dots\dots\dots 23$$

L'ampoule après l'éjection du n^{ième} échantillon contient $N_{n,après}$ de moles de gaz de proportion molaire $x_{j,n}$ à la température $T_{n,après}$ et sous pression atmosphérique.

$$N_{n-1,après} = P_{atm} \frac{V_a}{RT_{n-1,après}} \dots\dots\dots 24$$

Avant l'évacuation du n^{ième} échantillon $N_{n,évacué}$ de proportion molaire $x_{j,n,évacué}$, l'ampoule contient $N_{n-1,après}$ de moles de gaz de proportion molaire $x_{j,n-1}$ à la température $T_{n-1,après}$ et sous pression atmosphérique.

$$N_{n,avant} = N_{n-1,après} + N_{n,évacué} \dots\dots\dots 25$$

$$N_{j,n,avant} = N_{j,n-1,après} + N_{j,n,évacué} \dots\dots\dots 26$$

$$x_{j,n} N_{n,avant} = x_{j,n-1} N_{n-1,après} + x_{j,n,évacué} N_{n,évacué} \dots\dots\dots 27$$

Le nombre de moles de l'échantillon n évacué ($N_{n,évacué}$) peut être déterminé à l'aide des équations (32, 33 et 34) :

$$N_{n,évacué} = (P_{n,eff} + P_{atm}) \frac{V_a}{RT_{n,avant}} - P_{atm} \frac{V_a}{RT_{n-1,après}} \dots\dots\dots 28$$

Par conséquent, le nombre de mole du constituant j ($N_{j,n,évacué}$) que l'échantillon n contient est déduit de l'équation 37 :

$$N_{j,n,évacué} = (P_{n,eff} + P_{atm}) \frac{V_a}{RT_{n,avant}} x_{j,n} - P_{atm} \frac{V_a}{RT_{n-1,après}} x_{j,n-1} \dots\dots\dots 29$$

La proportion molaire du constituant j de l'échantillon n évacué ($x_{j,n,évacué}$) peut être calculé en utilisant l'équation 38 :

$$x_{j,n,évacué} = \frac{(P_{n,eff} + P_{atm}) \frac{V_a}{RT_{n,avant}} x_{j,n} - P_{atm} \frac{V_a}{RT_{n-1,après}} x_{j,n-1}}{N_{n,évacué}} \dots\dots\dots 30$$

Les résultats trouvés par les équations 37 et 38 sont donnés par les Tableaux C-1 à C-8 aux annexes 3 à 10.

Si nous considérons m évacuations, le nombre de moles total de gaz produit $N_{produit}$ est le nombre de moles total évacué $N_{évacué}$ ajouté au nombre de moles restants dans le réacteur après le dernier prélèvement N_m .

Hypothèses

Afin de quantifier le contenu du dispositif en gaz à la fin de la pyrolyse, on a considéré que les gaz dans le dispositif sont homogènes et de mêmes fractions molaires que le dernier échantillon évacué. Ce gaz restant dans le dispositif se trouve dans différents volumes caractérisé chacun par sa température, notamment :

- Dans le réacteur (volume de 7,42 litres) à la température $T_{r.m}$.
- Dans la canalisation chauffée (volume de 0,29 litres) à la température $T_{cc.m}$.
- Dans le ballon (volume de 1 litre) à la température $T_{b.m}$.
- Dans le reste de l'installation telle que la canalisation non chauffée, le refroidisseur à eau et les tuyaux (volume de 0,17 litres) à la température ambiante $T_{rd.m} = T_a$.

Le nombre de moles des gaz contenu dans le dispositif (sans tenir compte du contenu de l'ampoule qui est calculé comme quantité éjecté) juste après l'évacuation du dernier échantillon m ainsi que le nombre ne mole produit sont donnés par les équations 40 et 41.

$$N_m = \frac{P_{atm}}{R} \left(\frac{V_r}{T_{r.m}} + \frac{V_{cc}}{T_{cc.m}} + \frac{V_b}{T_{b.m}} + \frac{V_{rd}}{T_{rd.m}} \right) \dots\dots\dots 31$$

$$N_{produit} = N_m + \sum_{n=1}^m N_{n.évacué} \dots\dots\dots 32$$

Les résultats des équations 37 à 39 sont donnés par les Tableaux D-1 à D-8 aux annexes 3 à 10.

Le nombre de moles total de chaque constituant j produit ainsi que de l'azote injecté est calculé comme suit :

$$x_{j.produit} N_{produit} = x_{j.m.évacué} N_m + \sum_{n=1}^m x_{j.n.évacué} N_{n.évacué} \dots\dots\dots 33$$

$$x_{j.produit} = \frac{x_{j.m.évacué} N_m + \sum_{n=1}^m x_{j.n.évacué} N_{n.évacué}}{N_{produit}} \dots\dots\dots 34$$

$$N_{j.produit} = x_{j.produit} N_{produit} \dots\dots\dots 35$$

Le nombre de moles produit uniquement par la pyrolyse du bois $N_{pyrolyse}$ est le nombre de moles sortant du réacteur $N_{produit}$ auquel on soustrait le nombre de moles d'azote injecté.

$$N_{pyrolyse} = \sum_{j=1}^7 x_{j.produit} N_{produit} = \sum_{j=1}^7 N_{j.produit} \dots\dots\dots 36$$

Le nombre de mole de gaz issu réellement de la pyrolyse du bois que contient le $n^{ième}$ échantillon évacué (sans l'azote) :

$$N_{n.pyrolyse} = N_{n.évacué} (1 - x_{8.n.évacué}) \dots\dots\dots 37$$

Le nombre de moles produit par la pyrolyse du bois restant dans le dispositif après la dernière évacuation :

$$N_{pyrolyse.restant} = N_m (1 - x_{8.m.évacué}) \dots\dots\dots 38$$

Les résultats des équations 38, 41, 46 et 47 sont donnés par les Tableaux E-1 à E-8 aux annexes 3 à 10.

La proportion molaire du constituant j provenant de la pyrolyse du bois:

$$x_{j.pyrolyse} = \frac{N_{j.pyrolyse}}{\sum_{j=1}^7 N_{j.pyrolyse}} \dots\dots\dots 39$$

II.2.3. Calcul de la masse des gaz de pyrolyse

La masse des gaz de pyrolyse (m) et la masse de chaque constituant (m_j) :

$$m_j = M_j N_{j.pyrolyse} \dots\dots\dots 40$$

$$m = \sum_{j=1}^7 M_j N_{j.pyrolyse} \dots\dots\dots 41$$

La fraction massique du constituant j provenant de la pyrolyse du bois:

$$y_{j.pyrolyse} = \frac{M_j N_{j.pyrolyse}}{\sum_{j=1}^7 M_j N_{j.pyrolyse}} \dots\dots\dots 42$$

II.3. BILAN D'ÉNERGIE DES GAZ INCONDENSABLES

L'énergie des gaz de pyrolyse E et l'énergie de chaque constituant E_j :

$$E_j = PCI_j N_{j.pyrolyse} \dots\dots\dots 43$$

$$E = \sum_{j=1}^7 PCI_j N_{j,produit} \dots\dots\dots 44$$

La proportion énergétique du constituant j provenant de la pyrolyse du bois:

$$Z_{j,pyrolyse} = \frac{PCI_j N_{j,produit}}{\sum_{j=1}^7 PCI_j N_{j,produit}} \dots\dots\dots 45$$

M_j : Masse molaire du constituant j.

PCI_j : Pouvoir calorifique molaire du constituant j.

Les résultats des équations 43, 44 et 48-54 sont récapitulés dans les Tableaux E-1 à E-8 aux annexes 3 à 10.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences réalisées permettent de déterminer les influences de la température maximale, de la vitesse de montée en température, de la granulométrie et de la nature du bois. A l'exception de l'étude sur l'influence de la température, la température est maintenue constante à 400 °C pendant 10 min.

III.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MAXIMALE

C.Couhert [39] conclut que l'augmentation de la température lors de la pyrolyse favorise le craquage des gaz condensables qui séjournent au sein du réacteur. Cela a pour conséquence l'augmentation de la proportion de gaz permanents au détriment des gaz condensables. Cependant, la pyrolyse à des températures élevées engendre la formation d'une quantité de charbon inférieur, caractérisé par son contenu inférieur en H et en O, son contenu élevé en carbone fixe et sa porosité élevée. L'auteur met en évidence que la diminution de la quantité de charbon formée est la conséquence du taux de dégazage intense à haute température.

Dans notre étude expérimentale, l'influence de la température finale lors de la pyrolyse est étudiée en utilisant des copeaux de chêne, un taux de chauffe de 30% et un débit d'azote de 30 l/h. La température finale de la pyrolyse est 400 °C pour un échantillon, et 675 °C pour l'autre. Dans la figure 23, nous représentons les profils de températures, les dégradations de masse correspondantes ainsi que les points d'évacuations des incondensables du sac d'échantillonnage vers l'ampoule de prélèvement.

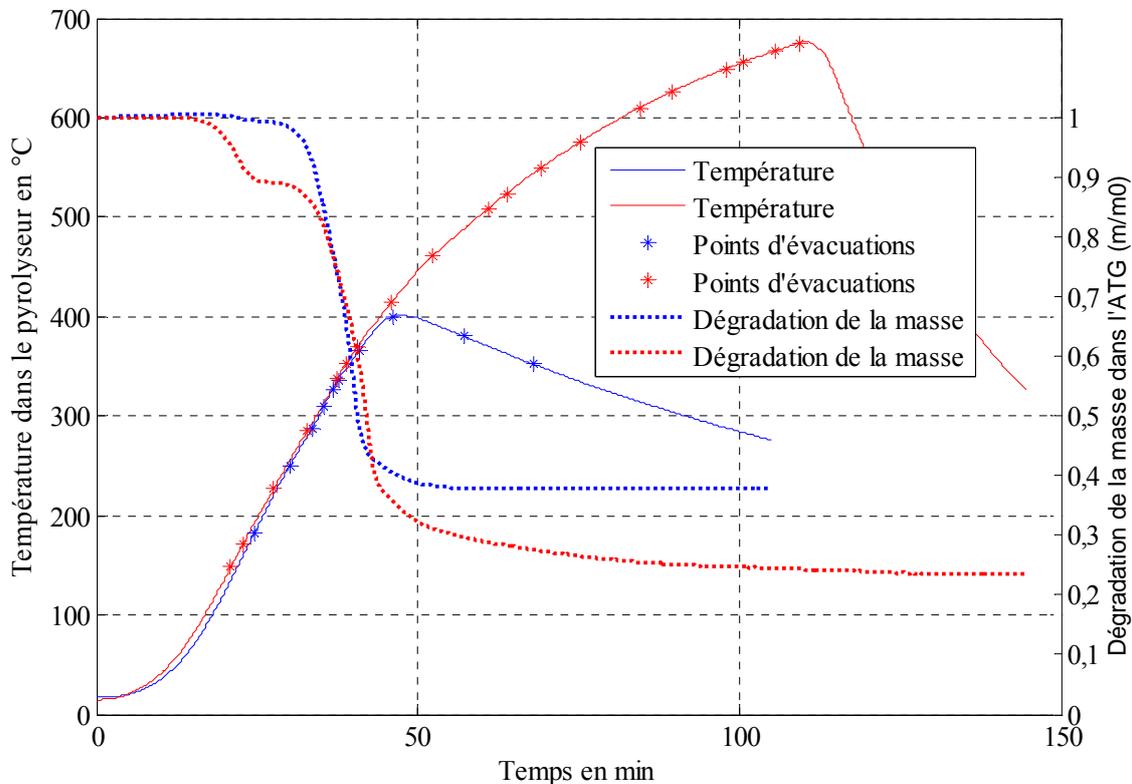


Figure 15 : Profil de température, dégradation de la masse correspondant et points d'évacuations des incondensables de la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne à 400°C (bleu) et à 675 °C (rouge), sous une puissance de chauffe de 30%.

Les fractions massiques rapportées à la masse du bois et les caractéristiques des produits de la pyrolyse pour les deux expériences sont données dans le tableau 11. Les constituants du charbon sont donnés sous deux formes : fraction rapportée à la masse sèche du charbon et fraction rapportée à la masse sèche du bois analysé. Les fractions massiques des gaz permanents sont obtenues dans le premier temps en faisant un bilan de matière autour du réacteur (fractions déduites), et dans le second en faisant un bilan de matière des gaz échantillonnés (fractions mesurées).

Tableau 11 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à 400 et à 675 °C.

Température maximale de pyrolyse (°C)		400		675	
Humidité du bois (brut/sec) (%)		0	0	10,07	11,2
Rendement en charbon (brut/sec) (%)		36	36	24	27
Rendement goudrons (brut/sec) (%)		45	45	58	53
Rendement (déduit) en gaz permanents (brut/sec) (%)		20	20	18	20
Rendement (mesuré) en gaz permanents (brut/sec) (%)		19	19	18	20
Caractéristique du charbon	Humidité sur sec (%)	5,26		5,26	
	Taux de cendre sur sec de (charbon/bois) (%)	1,43	0,51	2,13	0,57
	Taux de matière volatiles sur sec (charbon/bois) (%)	31,58	11,21	8,42	2,25
	Taux de carbone fixe sur sec (charbon/bois) (%)	66,99	23,78	89,45	23,88
	PCS sur sec (kJ/kg)	26846		28276	
Pourcentage de matières volatiles volatilisées (%)		85		97	
Caractéristique des goudrons	PCS (kJ/kg)	-		16902	

Les fractions molaires, massiques et énergétiques respectivement des constituants des gaz permanents issus de la pyrolyse à 400 et 675 °C, sont données par les diagrammes représentés par les figures 24, 25 et 26.

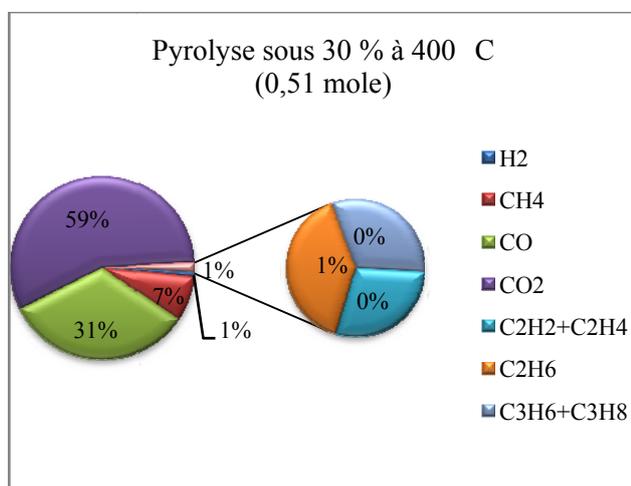


Figure 24-a

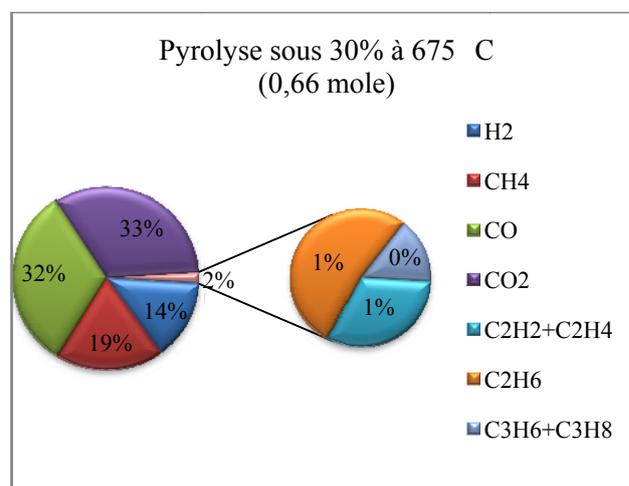


Figure 24-b

Figure 16 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.

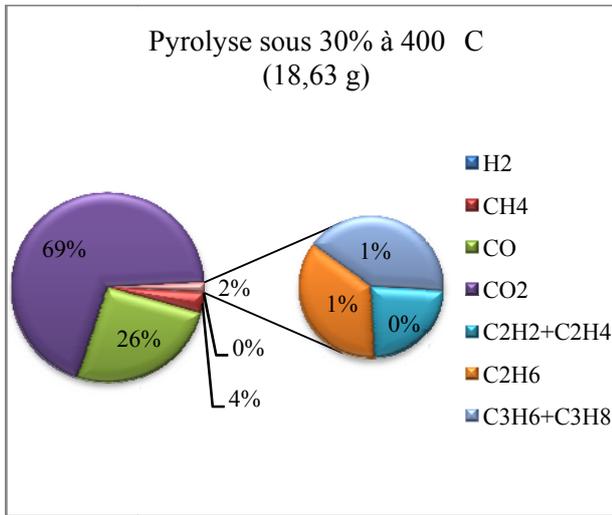


Figure 25-a

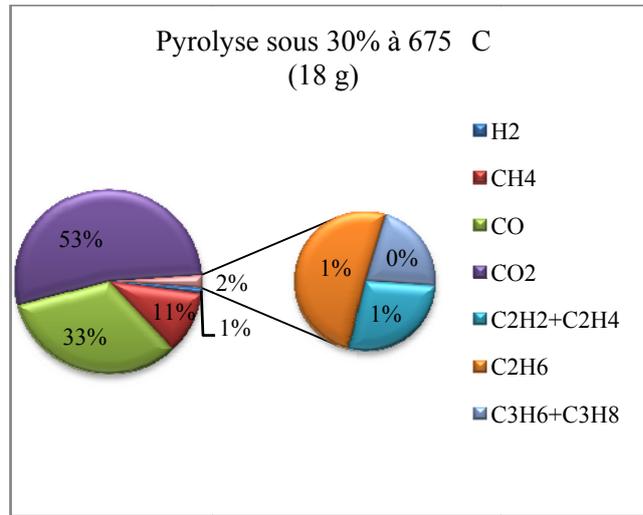


Figure 25-b

Figure 17 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.

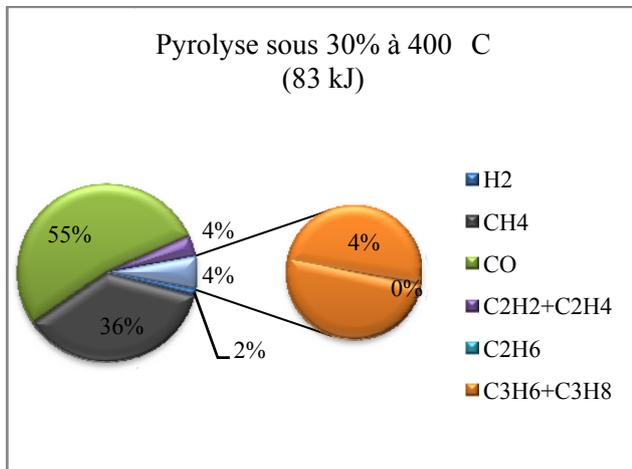


Figure 26-a

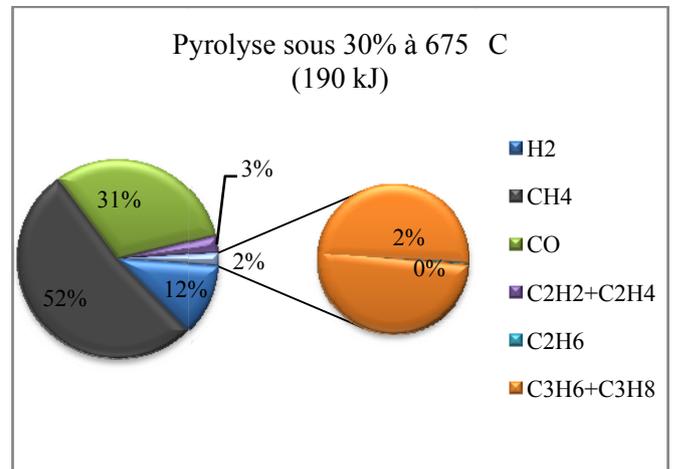


Figure 26-b

Figure 18 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 30%.

Les évolutions de production molaires des gaz permanents (production totale et production de chaque constituant) ainsi que l'évolution de la température au cours du temps pendant la pyrolyse à 400 °C sont représentées par la figure 27. Les évolutions de production pendant la pyrolyse à 675 °C sont données par la figure 28.

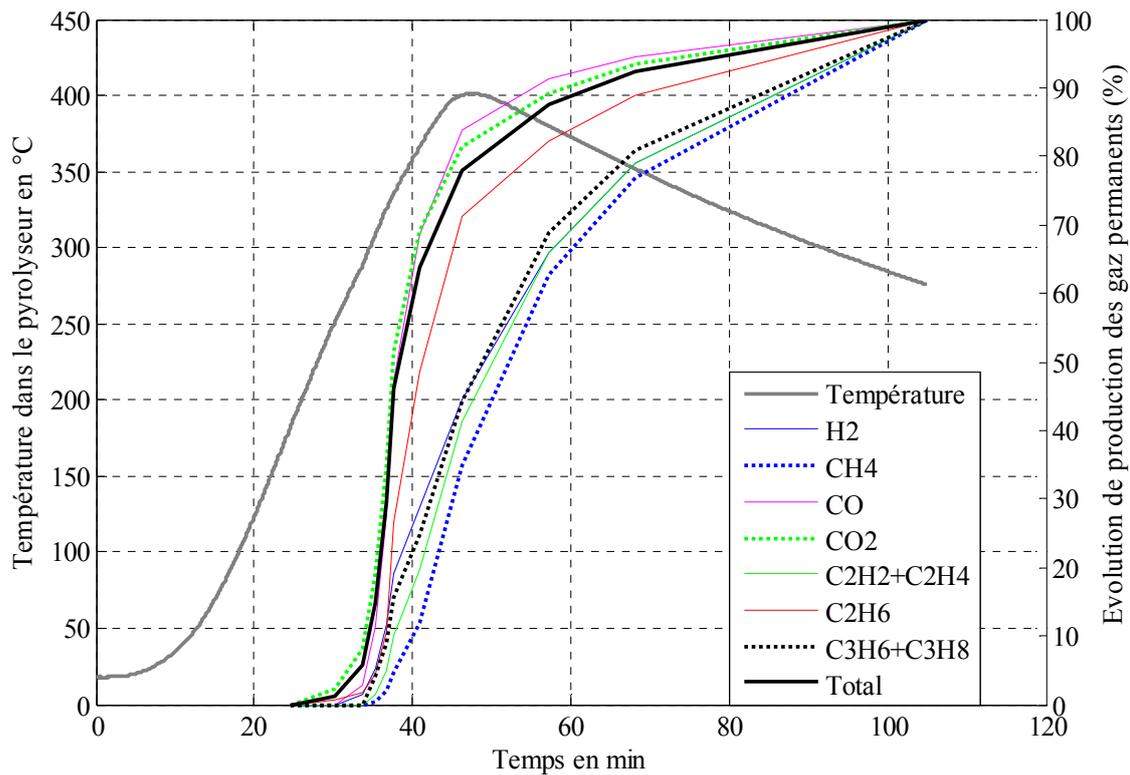


Figure 19 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 400 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.

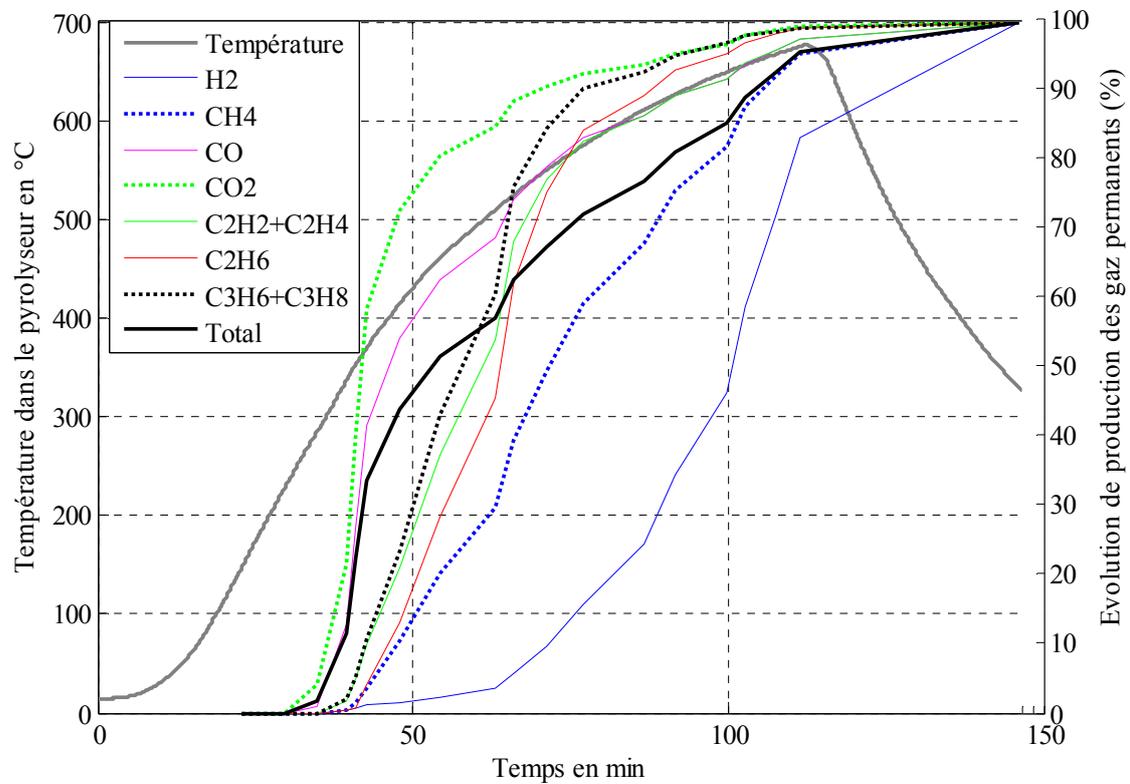


Figure 20 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 675 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.

La pyrolyse à 675 °C, conduit à la volatilisation de plus de 74% de la masse sèche du chêne (voir figure 23), ce qui traduit par la volatilisation de 97% de matières volatiles contenues dans le bois sec (voir tableau 11), dont la grande majorité (dégradation de 62% de la masse sèche) se volatilise à températures < 415 °C (voir figure 23). En outre, la figure 24-b montre que la fraction des incondensables est constituée principalement de CO₂ (33% v/v), de CO (32% v/v), de H₂ (14% v/v) et de CH₄ (19% v/v). 44% des gaz permanents sont produits à des températures < 415 °C (voir figure 28). Le gaz produit jusqu'à des températures < 415 °C comprend plus de 72% de la fraction totale de CO₂ produit, près de 55% de CO et que 10% de CH₄ et 1% de H₂.

La production volumique maximale de l'ensemble des gaz permanents (ce qui se traduit par des pentes raides, figure 28) a lieu entre 285 et 415 °C, notamment composé de CO et de CO₂. Par contre, la production maximale de H₂ a lieu entre 626 et 675 °C, celle de CH₄ entre 415 et 575 °C et celle des hydrocarbures C₂ et C₃ a lieu entre 370 et 524 °C.

En termes d'énergie, la projection des résultats de la figure 28 sur la figure 26-b montre que l'énergie des gaz permanents, formés jusqu'à 415 °C est principalement dû au CO (54% (v/v)) qui représente 17% de l'énergie totale produite. En revanche, le reste de l'énergie est produit à des températures > 415 °C, dont 15 % porté par le CO, 52% porté par le CH₄ et 12% porté par l'H₂.

Contrairement au cas de la pyrolyse à 400 °C (figure 26-a), où 60% de la masse sèche du bois est dégradé (figure 23) et 85 % de la masse de matières volatiles est volatilisé (tableau 11), l'énergie des incondensables produits est portée principalement par le CO (55%) et le CH₄ (36%). La production maximale du CH₄ a lieu à des températures proches de 400 °C (figure 27). En effet, pendant 10 min à une température d'environ 400 °C, plus de 51% (v/v) de CH₄ est produit. Ces résultats permettent de conclure qu'au-delà de 400 °C, le pouvoir calorifique des gaz permanents, issus de la pyrolyse du bois (chêne), augmente avec la température et avec le temps de séjour. Cela est dû principalement à la diminution de la production de CO₂ et à l'augmentation de la production de H₂ et de CH₄ (figure 27 et 28).

A partir du tableau 11, on conclut que la pyrolyse de 1 kg du chêne sec à 675°C (fin de pyrolyse), qui transforme 20% (1% de plus par rapport à la pyrolyse à 400 °C) de la masse sèche en gaz permanent et 27% en charbon, produit 164 NI de gaz permanents. La pyrolyse à 400 °C, qui transforme 19% de la masse sèche en gaz permanent et 36% en charbon, produit 114 NI de gaz permanents. C'est-à-dire, la pyrolyse à 400 °C produit 70% (v/v) de gaz permanent qui se produit jusqu'à la fin de la pyrolyse du chêne sous les mêmes conditions opératoires (vitesse moyenne de montée en température de 11,5 °C/min et débit d'azote injecté de 30 l/min).

L'analyse BET du charbon montre que le charbon produit à partir de la pyrolyse de chêne à 675 °C, qui est constitué de 8,42 % (massique sur sec) de matières volatiles et de 2,13% de cendres, présente une surface spécifique de 350 m²/g. Tandis que le charbon produit à partir de la pyrolyse à 400 °C sous mêmes conditions opératoires, qui est constitué de 32% de matières volatiles et de 1,43% de cendres, ne présente que 1 m²/g de surface spécifique.

III.2. INFLUENCE DU TAUX DE CHAUFFE

Différents auteurs [3, 6, 39] ont mis en évidence que l'augmentation du régime de chauffe pendant la pyrolyse à basse température (500 °C) a pour conséquence directe l'augmentation de la quantité des goudrons au détriment du charbon et des gaz permanents. Outre cela, F.Mermoud [3] met en évidence que la plupart des matières volatiles sont des composés lourds (goudrons), formés brutalement à cause de l'augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule de bois. Cependant, l'expulsion brutale des matières volatiles, créant des grandes cavités à l'intérieur de la structure poreuse, provoque la formation d'un charbon ayant des pores de plus grand diamètre et d'une faible surface spécifique par rapport à un charbon provenant d'une pyrolyse à basse vitesse de chauffe.

En revanche, la diminution du régime de chauffe, qui engendre d'une part l'augmentation lente de la pression interne de la particule, et d'autre part l'augmentation correspondante de la pression externe, et par conséquent, une faible différence de pression, permet aux matières volatiles de séjourner longtemps dans la particule. Cela a pour conséquence que les matières volatiles, qui sont issues de la polymérisation des composés chimiques du bois, se repolymérisent au contact du charbon, tout en générant des composés plus légers et par conséquent l'augmentation des gaz permanents au détriment des goudrons [3].

C.Couhert et coll [39], assimilent le faible rendement en charbon et en goudrons formés d'une part, et le rendement élevé en gaz permanents riches en H₂ d'autre part, à la gazéification du charbon à haute

température et au reformage des produits intermédiaires de la pyrolyse à la vapeur d'eau. En effet, la vitesse élevée de montée en température a pour effet que la phase du séchage produit simultanément avec celle de la pyrolyse, et par conséquent, la vapeur d'eau produite peut réagir avec les produits intermédiaires de la pyrolyse.

Dans une autre hypothèse, le faible rendement en charbon, lors de la pyrolyse à vitesse de montée de température élevée, est assimilé essentiellement au comportement de la cellulose. En effet, le charbon se produit par la déshydratation de la cellulose en cellulose anhydre à des températures inférieures à 300 °C. Les taux de chauffe élevés, et également les faibles temps de séjours, conduisent à une faible production de cellulose anhydre et par conséquent, peu de charbon se forme [39].

Afin de prévoir l'influence de la vitesse de montée en température, trois échantillons de 100 g chacun des copeaux du chêne sont pyrolysés sous trois puissances de chauffe différentes (1,25 kW, 2,5 kW et 5 kW) en réglant le chauffage respectivement sous 25%, 50% et 100% de sa puissance maximale.

Les profils de température, les dégradations de la masse du bois dans le réacteur ainsi que les points d'évacuations des gaz permanents du sac d'échantillonnage vers l'ampoule de prélèvement, sont représentés dans la figure 29 en fonction du temps de séjour de la biomasse dans le réacteur.

Vu que la température et le temps de séjour de la biomasse dans le réacteur sont deux paramètres qui influencent énormément la pyrolyse, la comparaison des résultats des différents régimes de chauffe par rapport aux mêmes températures ou bien aux mêmes temps de séjours de la biomasse dans le réacteur est incohérente. Car les mêmes températures engendrent des temps de séjours différents et les mêmes temps de séjours engendrent à leurs tours des températures différentes. Cela est bien traduit par la figure 29 : pour un temps de séjour de 20 min, la température atteinte par le régime de chauffe de 100% est de 500 °C, et la masse de l'échantillon est dégradée à 70%, tandis que pour les régimes de chauffe respectivement de 25 et 50%, la température atteint 100 °C pour le premier et 175 °C pour le deuxième cas.

Pour une même température (400 °C par exemple), la dégradation de la masse pour le régime de chauffe de 25% est achevée, tandis que pour les régimes de 50 et 100%, la dégradation de la masse est de 50% et 30% respectivement.

Pour cette raison, nous avons représenté les résultats de la figure 29 en fonction de la quantité d'énergie électrique consommée par le chauffage. Voir figure 30. Cette logique est fiable jusqu'aux températures proches de 380 °C où la chauffe est arrêtée.

Dans la figure 30, on distingue quatre cas pour lesquels l'évacuation et également l'identification des gaz permanents ont lieu aux mêmes quantités d'énergie électrique consommées par le chauffage à deux puissances différentes. Les lignes verticales en marron lient les différents points d'évacuation comparables vis-à-vis la quantité d'énergie électrique consommée.

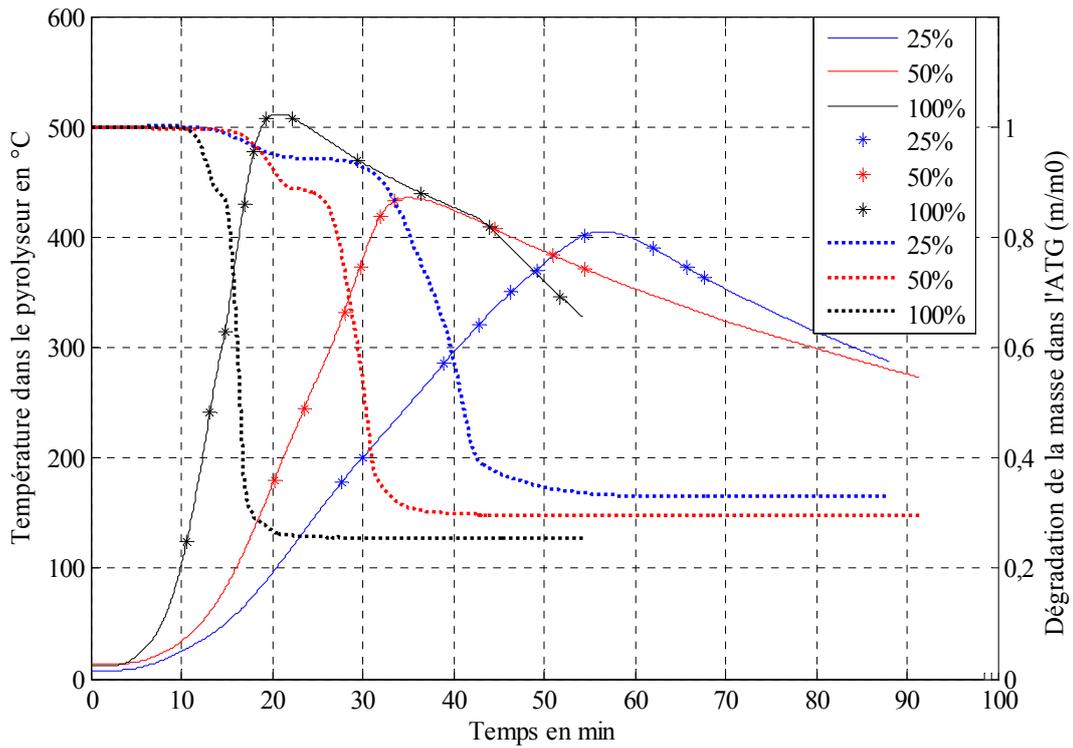


Figure 21 : Evolutions de températures (ligne continue), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des incondensables (étoiles) en fonction du temps, pendant la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous différentes puissances de chauffe.

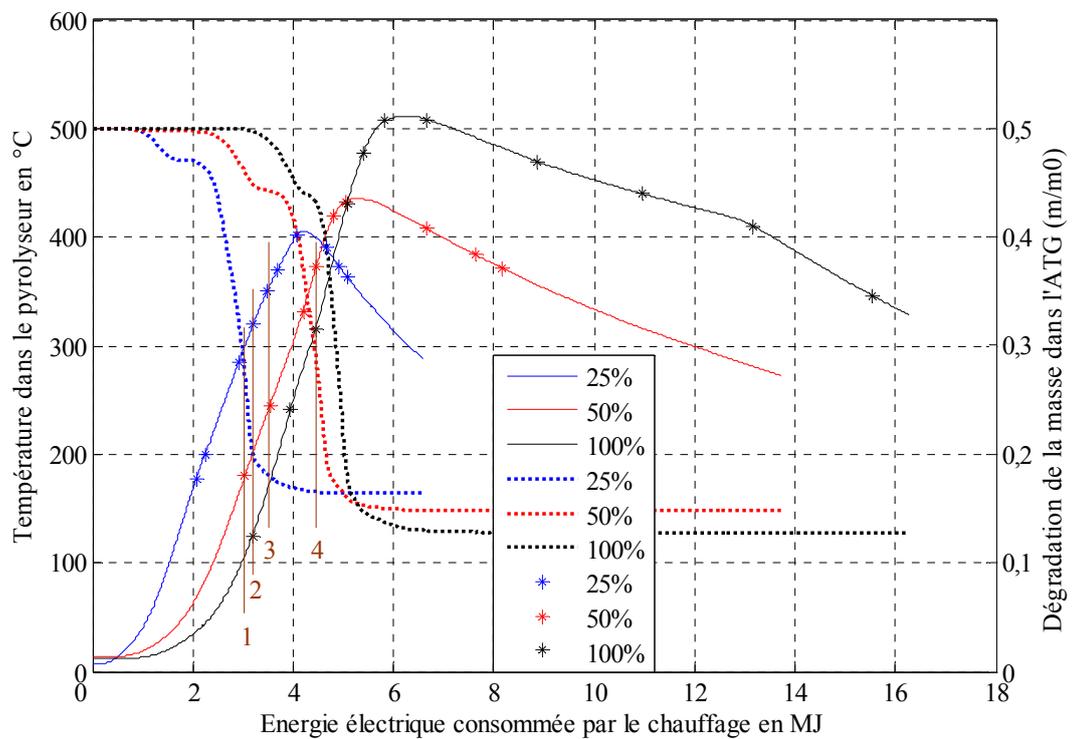


Figure 22 : Evolutions de températures (ligne continue), dégradation de la masse correspondante (ligne discontinue) et points d'évacuations des incondensables (étoiles) en fonction de la puissance électrique consommée, pendant la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous différentes puissances de chauffe.

Les fractions molaires, massiques et énergétiques respectives des constituants des gaz permanents issus de la pyrolyse sous les régimes de chauffes de 25%, de 50% et de 100 % sont données par les figures 31, 32 et 33.

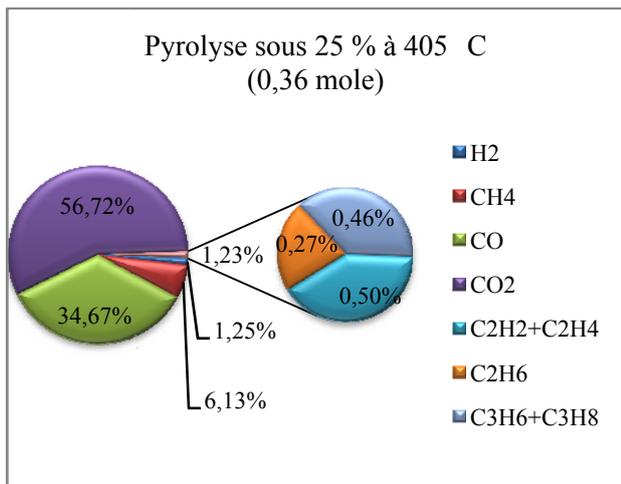


Figure 31-a

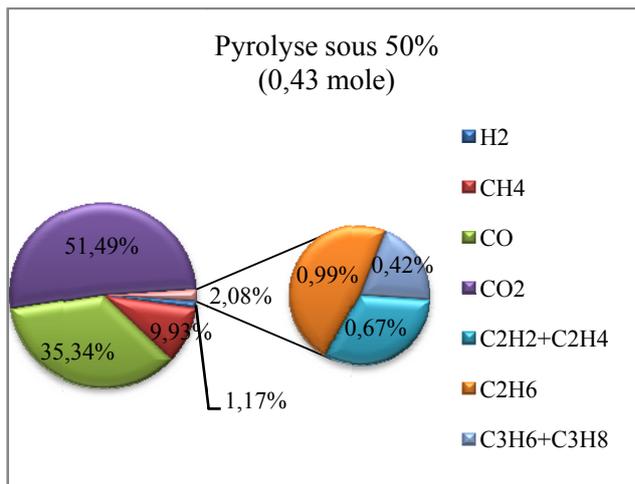


Figure 31-b

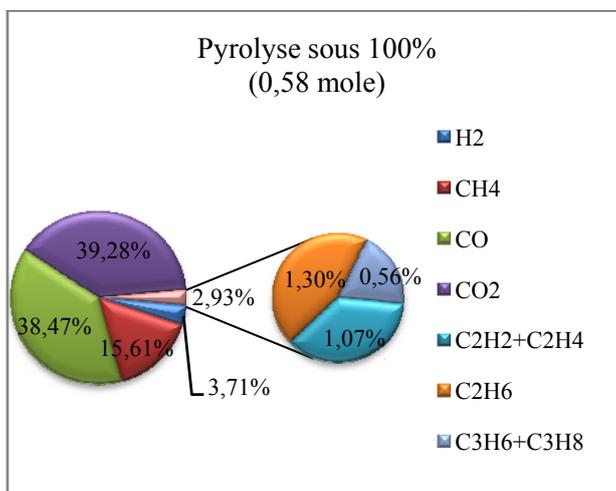


Figure 31-c

Figure 23 : Fractions molaires des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.

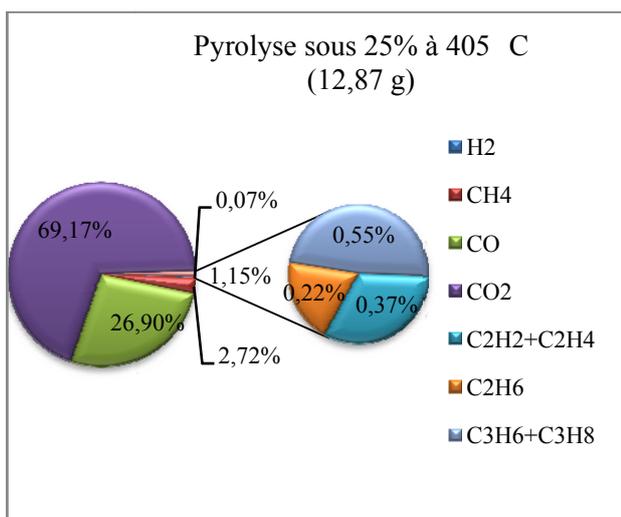


Figure 32-a

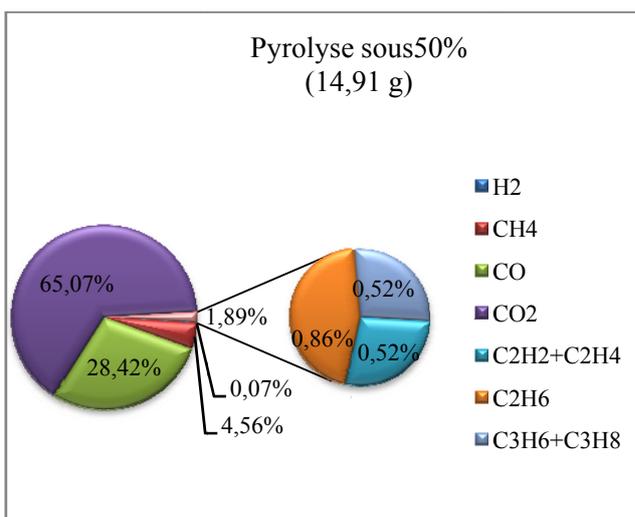


Figure 32-b

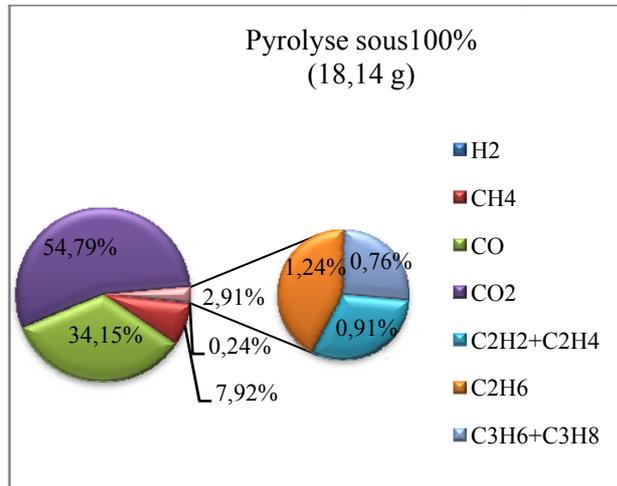


Figure 32-c

Figure 24 : Fractions massiques des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.

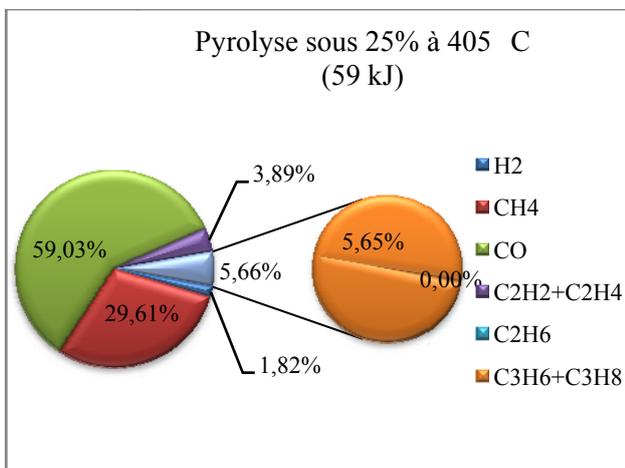


Figure 33-a

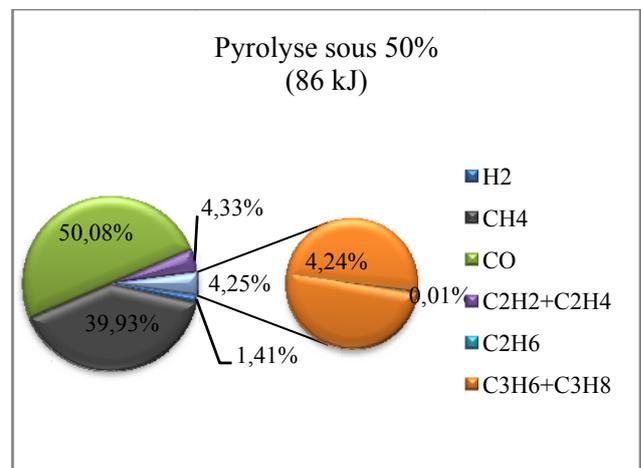


Figure 33-b

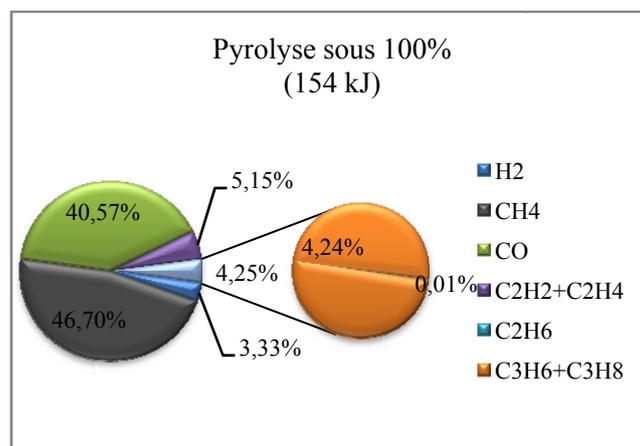


Figure 33-c

Figure 25 : Fractions énergétiques des gaz produits par la pyrolyse de 100 g de copeaux du chêne sous les puissances de chauffe de 25%, de 50% et de 100%.

Les évolutions de production molaires des gaz permanents ainsi que les évolutions de températures au cours du temps pendant les pyrolyses sous les trois régimes de chauffes sont représentées par les figures 34, 35 et 36.

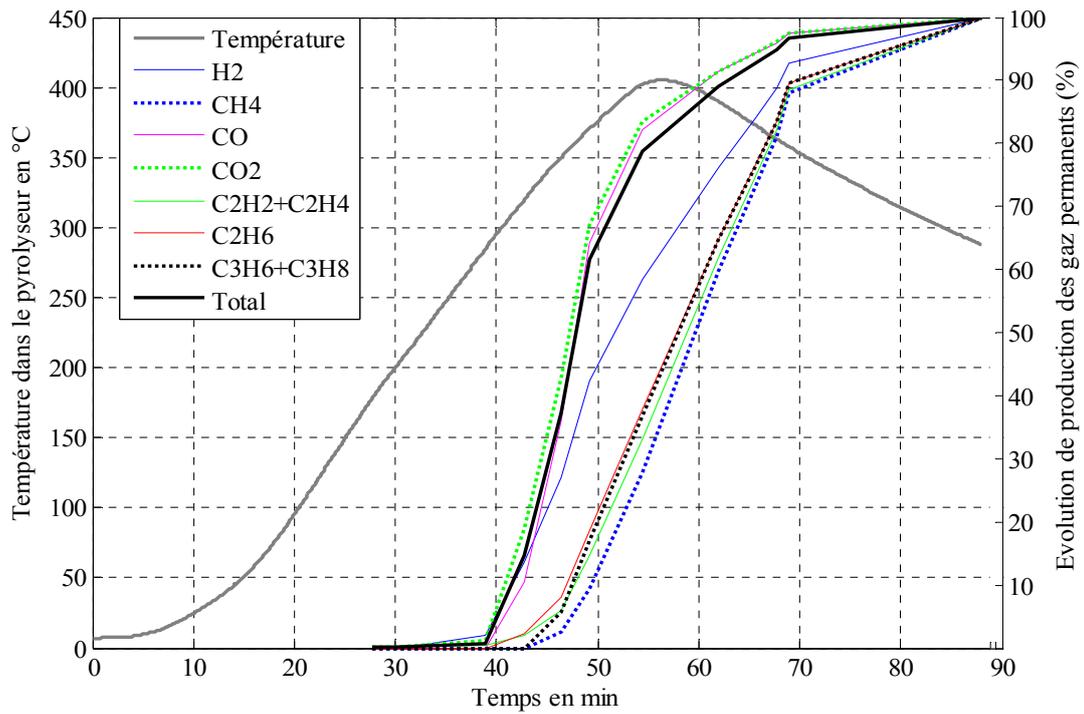


Figure 26 : Profil de température et évolution de production molaire des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse à 405 °C, de 100 g des copeaux du chêne, sous une puissance de chauffe de 30%.

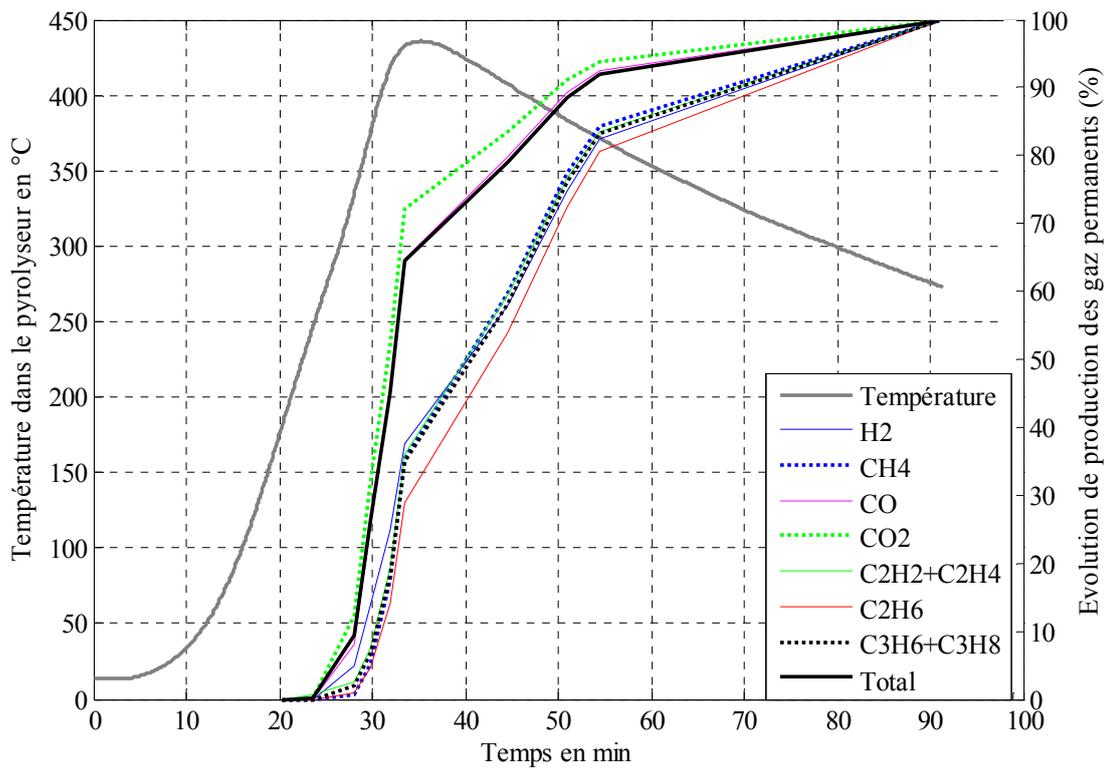


Figure 27 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 50%.

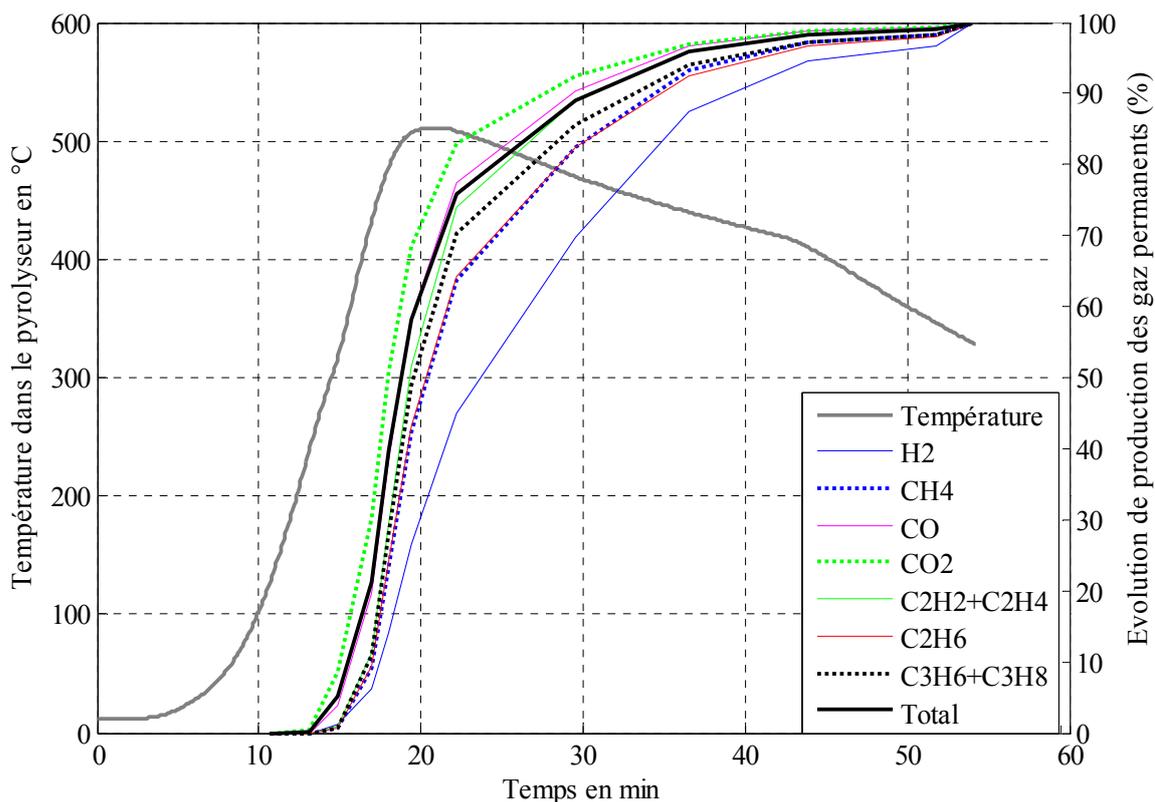


Figure 28 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 100%.

Les fractions massiques et les caractéristiques des produits de la pyrolyse sont données par le tableau 12.

Tableau 12 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à différents régimes de chauffe.

Température finale de pyrolyse (°C)		25%		50%		100%	
Humidité du bois (brut/sec) (%)		10,09	11,22	10,09	11,22	10,09	11,22
Rendement en charbon (brut/sec) (%)		34	38	34	38	24	27
Rendement goudrons (brut/sec) (%)		51	46	51	46	52	47
Rendement (déduit) en gaz permanents (brut/sec) (%)		15	17	15	17	24	27
Rendement (mesuré) en gaz permanents (brut/sec) (%)		13	14	15	17	18	20
Caractéristique du charbon	Humidité sur sec (%)	5,26		7,53		5,26	
	Taux de cendre sur sec de (charbon/bois) (%)	1,43	0,54	2,34	0,88	2,52	0,67
	Taux de matière volatiles sur sec (charbon/bois) (%)	31,58	11,94	24,73	9,35	16,84	4,50
	Taux de carbone fixe sur sec (charbon/bois) (%)	66,99	25,33	72,93	27,57	80,64	21,52
	PCS sur sec (kJ/kg)	26846		26799		27890	
Pourcentage de matières volatiles volatilisées (%)		84		87		94	
Caractéristique des goudrons	PCS (kJ/kg)	-		11202		16890	

Dans la figure 30 on distingue quatre cas comparables pour lesquels l'évacuation et également l'identification des gaz permanents sont faites avec les mêmes quantités d'énergie électrique consommée par deux régimes de chauffage différents. Ces cas comparables sont représentés sur la même figure par quatre lignes verticales, numérotées de 1 à 4. La valeur de la température correspondante à chaque point d'évacuation permet la déduction du pourcentage de la masse du bois dégradée dans le réacteur (figure 30)

ainsi que les fractions molaires des gaz permanents évacués (figure 34, 35 et 36). Le tableau 13 récapitule les différents paramètres des points d'évacuations comparables.

Tableau 13 : Conditions de production et caractéristiques des gaz permanents évacués.

Ligne sur la figure 30	1		2		3		4		
Energie consommée (MJ)	3		3,2		3,5		4,5		
Puissance de chauffe (%)	25	50	25	100	25	50	50	100	
Température (°C)	285	180	320	125	350	245	373	215	
Instant d'évacuation (min)	39	19,5	42	10,5	47	23,5	30	15	
Dégradation de la masse (% massique humide)	37	7	60	0	64	12	45	37	
Fractions molaires des constituants évacués (%)	H ₂	2	0	14	0	27	0	14	1
	CH ₄	0	0	0	0	2	0	5	1
	CO	0	0	11	0	36	0	25	4
	CO ₂	1	0	19	0	43	0	32	9
	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	1	0	2	0	6	1	8	1
	C ₂ H ₆	0	0	2	0	8	0	5	1
C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0	0	0	0	6	0	7	1	
Pourcentage molaire de l'ensemble des gaz permanents évacués	1	0	15	0	37	0	26	5	

Tout en restant dans le domaine de chauffage, le tableau ci-dessus montre que la consommation d'une quantité d'énergie électrique bien déterminée engendre des températures, et également des taux de dégradation de la masse et de production d'incondensables, plus élevées pour les bas régimes de chauffe. Tel que 4,5 MJ d'énergie électrique consommée permettent respectivement après 30 min sous le régime de 50 % et après 15 min sous le régime de 100% : d'attendre des températures 373 et 215 °C et d'engendrer des dégradations de la masse de 45 et 37% et des productions de gaz permanents (évacués) de 26 et 5%.

Pour les petites quantités d'énergie consommées (3,2 MJ par exemple), le régime de chauffe de 25% permet d'atteindre des températures supérieures de 195°C par rapport au régime de chauffe de 100%, et ainsi d'atteindre 60% de dégradation de la masse et 15% de production de gaz permanents, tandis que le régime de pleine puissance (100%) ne permet même pas d'entreprendre la phase du séchage.

En terme d'économie d'énergie, pour atteindre des taux de dégradation élevés, les remarques précédentes nous ont permis de déduire que la pyrolyse à bas régime de chauffe, ou à basse vitesse de montée en températures, est moins coûteuse par rapport à la pyrolyse à vitesses de montée en température élevée. *En effet, pour une même quantité d'énergie électrique consommée, le taux de dégradation de la biomasse augmente avec la diminution de la vitesse de montée en température pendant la pyrolyse.*

Le faible régime de chauffe pendant la pyrolyse a pour conséquence l'augmentation des gaz permanents produits, tel qu'à 370 °C, 0,22 mole produit pour le régime de 25%, 0,11 mole pour le régime de 50%, tandis que le régime de 100%, que 0,07 mole qui est produit jusqu'à 430 °C.

On rappelle que le chauffage pour les trois régimes est arrêté à 380 °C. La puissance électrique correspondante consommée jusqu'à la fin de la pyrolyse est de 3,92 ; 4,56 et 4,95 MJ pour les régimes 25, 50 et 100% respectivement. La figure 30 montre que la température maximale lors de la pyrolyse sous un régime de chauffe de 100% est supérieure de 80 °C par rapport à la température maximale de la pyrolyse sous une puissance de chauffe de 50%. Cette différence de température correspond à une différence de puissance électrique consommée de 0,4 MJ.

III.3. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DE LA BIOMASSE

C.Couhert [39], dans ses étude comparative sur des particules de diamètre allant de 0,1 à 2 mm, montre que plus la taille des particules diminue plus le rendement en gaz permanent augmente au détriment des goudrons et du charbon. On outre, dans les constituants des gaz permanents on distingue les pourcentages d'H₂ et de CO et le rapport molaire H₂/CO qui augmentent, et les pourcentages de CO₂ et d'hydrocarbures qui diminuent. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour des particules de biomasse de petite taille, les gaz sont expulsés vite de la particule et séjournent longtemps dans le réacteur. Par conséquent, les réactions de

craquage ont un temps suffisant pour se dérouler. Si la taille des particules est à l'échelle du centimètre, le fait du gradient de température au sein de la particule fait diminuer sa vitesse de chauffe interne et par conséquent, le craquage des vapeurs de pyrolyse est favorisé au sein de la particule, où leur repolymérisation favorise la formation du charbon.

Dans ses travaux expérimentaux, effectués sur les particules de tailles allant de 125 μm à 20mm, C.Couhert [39] montre que les variations considérables que les produits de pyrolyse subissent, quand le diamètre de la particule augmente, sont une augmentation des rendements en charbon et en CO_2 et une diminution des rendements en CO et C_2H_4 .

Afin de prévoir l'influence de la taille des particules sur le rendement quantitatif des produits de la pyrolyse, et les rendements qualitatifs des gaz permanents, les expériences sont menées pour deux granulométries différentes du chêne. Les diamètres des particules pyrolysées sont 10-15 mm (copeaux) et 1mm (sciure). La température maximale de la pyrolyse est de 400 $^\circ\text{C}$, sous un régime de chauffe de 30%. Le profil de la température, la dégradation de la masse correspondante ainsi que les points d'évacuations des gaz permanents du sac d'échantillonnage vers l'ampoule de prélèvement, sont illustrés sur la figure 37. Les fractions molaires, massiques et énergétiques des incondensables évacués sont représenté par les figures 24-a, 25-a et 26-a (chapitre III.1) pour les copeaux et par les figures 38, 39 et 40 pour la sciure.

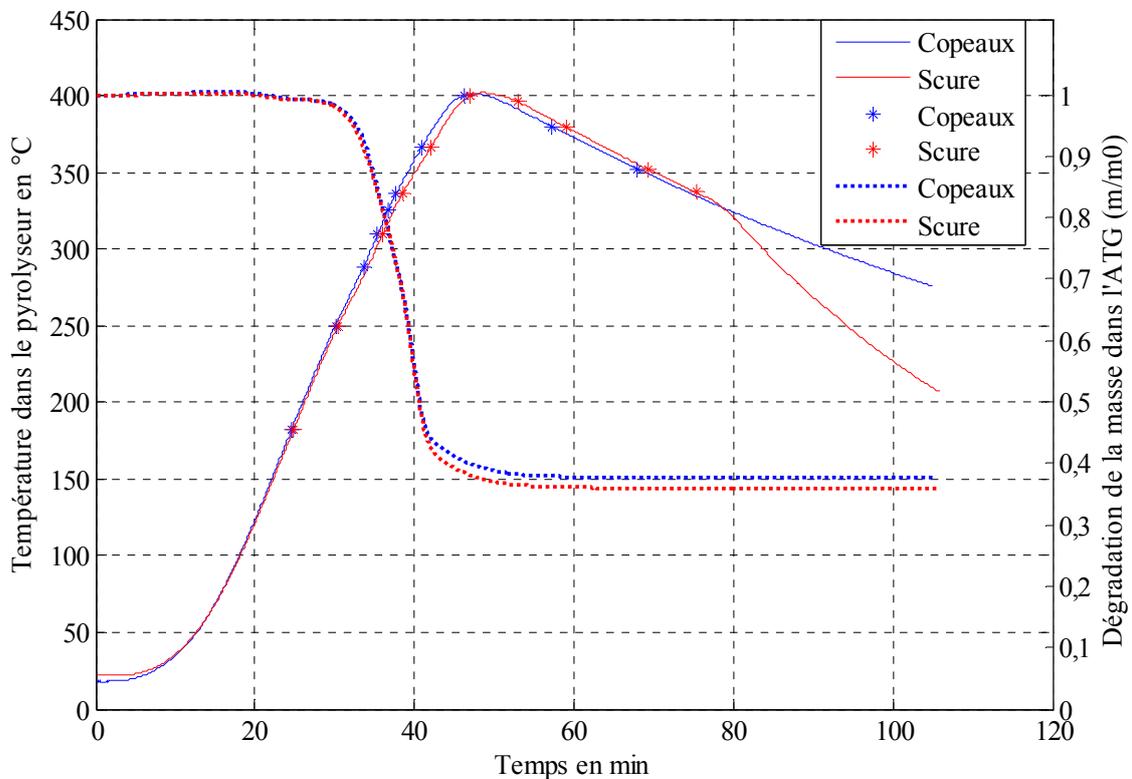


Figure 29 : Profil de température (lignes continues), dégradation de la masse correspondante (lignes discontinues) et points d'évacuation des gaz permanents (étoiles) produits par la pyrolyse à 400-405 $^\circ\text{C}$, sous une puissance de chauffe de 25-30%, de 100 g chacun des copeaux et de la sciure du chêne.

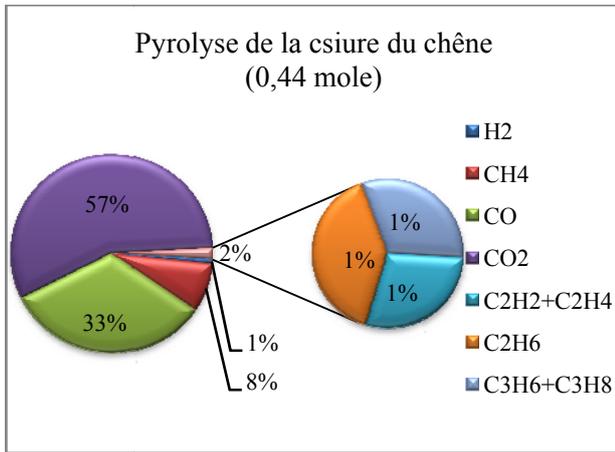


Figure 30 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne.

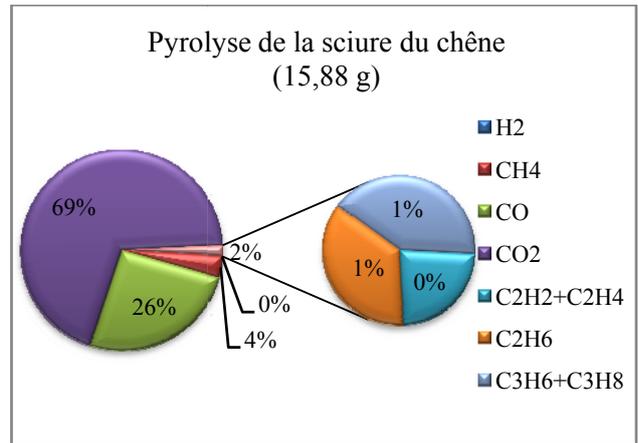


Figure 31 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne.

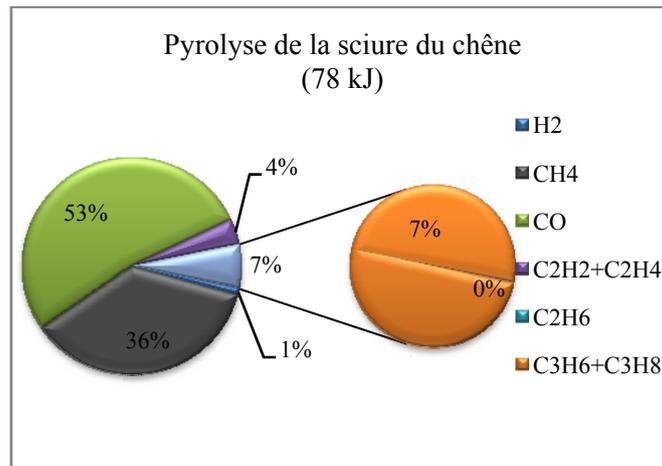


Figure 32 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure du chêne.

Les évolutions de production molaires des gaz permanents ainsi que les évolutions de températures au cours du temps sont représentées par la figure 27 (chapitre III.1) pour les copeaux et par la figure 41 pour la sciure.

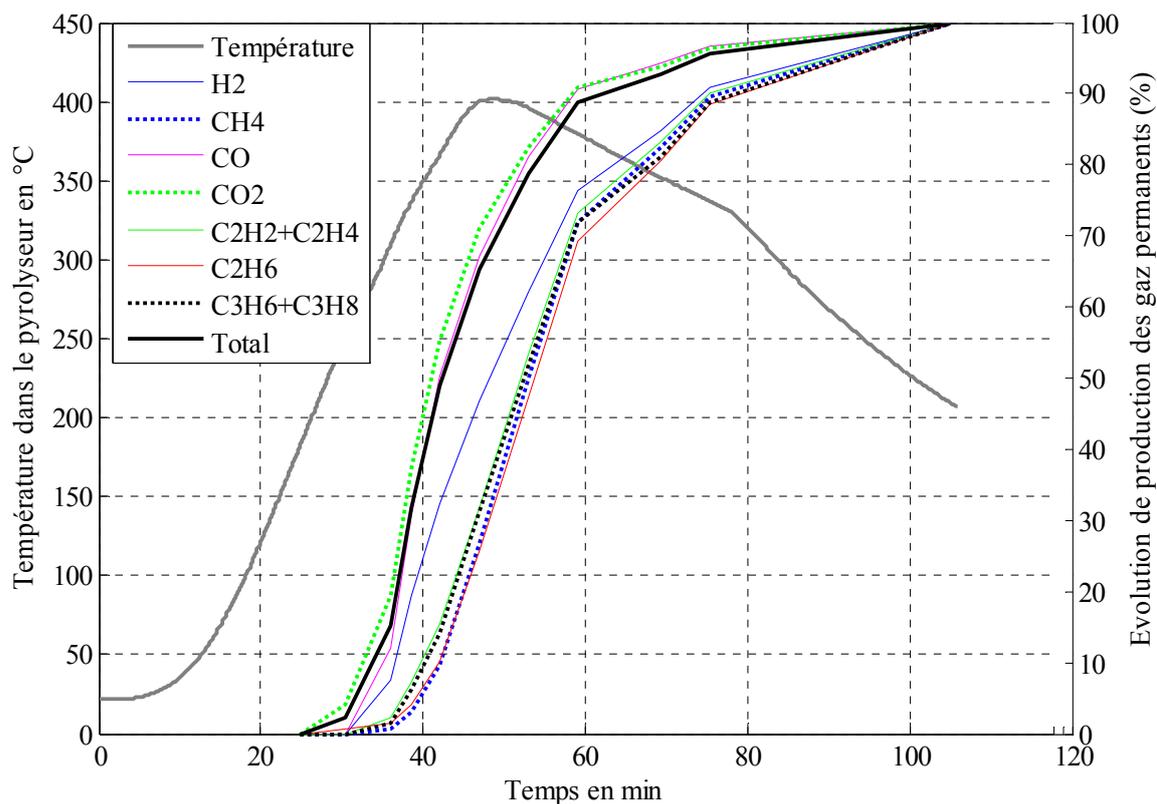


Figure 33 : Profil de température et évolutions de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps, produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du chêne.

Les fractions massiques et les caractéristiques des produits de la pyrolyse sont données par le tableau 14.

Tableau 14 : Proportions massiques et caractéristiques des goudrons et des résidus charbonneux issus de la pyrolyse à 400-405 °C des copeaux et de la sciure du chêne.

Granulométrie		Copeaux (10-15 mm)		Sciure (1 mm)	
Humidité du bois (brut/sec) (%)		0	0	0	0
Rendement en charbon (brut/sec) (%)		36	36	35	35
Rendement en goudrons (brut/sec) (%)		45	45	45	45
Rendement (déduit) en gaz permanent (brut/sec) (%)		20	20	20	20
Rendement (mesuré) en gaz permanents (brut/sec) (%)		19	19	16	16
Caractéristique du charbon	Humidité sur sec (%)	5,26		4,71	
	Taux de cendre sur sec de (charbon/bois) (%)	1,43	0,51	1,14	0,40
	Taux de matière volatiles sur sec (charbon/bois) (%)	31,58	11,21	29,84	10,45
	Taux de carbone fixe sur sec (charbon/bois) (%)	66,99	23,78	69,01	24,16
	PCS anhydre (kJ/kg)	26846		30254	
Pourcentage de matières volatiles volatilisées (%)		85		86	
Caractéristique des goudrons	PCS (kJ/kg)	-		18514	

On rappelle que le thermocouple de référence utilisé est T5 (éloigné de 4 cm de la paroi inférieur du réacteur qui est un disc de surface de 177 cm²). La différence de température entre celle mesurée par le thermocouple de référence et celle de la paroi (mesurée par Treg) est de l'ordre de 30 °C. Vu que la surface de contact de la

sciure avec le réacteur est plus importante par rapport à celle des copeaux, la température du lit de la sciure devrait être proche de la température de la paroi, tandis que la température du lit des copeaux devrait être proche de celle de référence. La différence de température des deux thermocouples est donnée par les figures de l'annexe 9.

La granulométrie de la biomasse n'a pratiquement pas d'influence sur le rendement des produits finaux de la pyrolyse. En effet, le rendement sur sec en charbon produit à partir des copeaux est de 36%, et celui produit à partir de la sciure est de 35%. Les valeurs pour les goudrons sont de 45% et les valeurs des incondensables, déduit par soustraction, sont de 20% pour les deux cas. Les rendements sur sec des gaz permanents, mesuré par le système d'échantillonnage, sont de 19% pour les copeaux et de 16% pour la sciure.

En outre, le charbon provenant de la pyrolyse des copeaux présente un peu plus de matières volatiles et moins de carbone fixe par rapport à celui provenant de la pyrolyse de la sciure. En effet, le taux de matière volatiles rapporté à la masse sèche du charbon est de 32% pour le charbon produit à partir des copeaux, et de 30% pour celui produit à partir de la sciure. Le taux de carbone fixe rapporté à la masse sèche du charbon est de 67% pour le charbon produit à partir des copeaux et de 69% pour celui produit à partir de la sciure.

En termes d'énergie, le gaz permanent produit à partir de la sciure est plus riche par rapport à celui produit à partir des copeaux (177 kJ/mole contre 166 kJ/mole). En outre, les figures 24-a et 26-a (chapitre III.1) et les figures 38 et 40 montrent que les constituants qui ont enrichi le gaz produit de la sciure sont les hydrocarbures $C_3H_6+C_3H_8$ (7% contre 4% (v/v)) qui sont produits au détriment de CO (53% contre 55% (v/v)) et d' H_2 (1% contre 2%).

III.4. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ESSENCES

Différents auteurs ont développé des modèles qui se basent sur le fait que les matières minérales du bois (les cendres), n'influencent pas le rendement des produits finaux de la pyrolyse. Cependant, C.Couhert [39], lors d'une pyrolyse de bois naturelle et d'un mélange constitué de fractions massiques en hémicellulose, cellulose et lignine similaires à celles du bois naturel étudié, assimile la différence du comportement thermique entre eux à l'interaction entre les matières minérales et les autres principaux constituants du bois. En outre, deux principales conclusions sont tirées sur l'influence des composés chimiques du bois :

- La pyrolyse du bois qui contient beaucoup de cellulose et/ou d'hémicellulose produit un gaz permanent riche en H_2 par rapport à un bois qui contient beaucoup de lignine.
- La pyrolyse du bois qui contient beaucoup de lignine et/ou d'extractibles produit beaucoup de charbon.

La composition chimique du bois diffère d'une essence à une autre. Des différences de composition fondamentales peuvent également être trouvées entre les familles des résineux et feuillus, voir tableau 15.

Tableau 15 : Fractions massiques moyennes des feuillus et des résineux [40].

	Résineux	Feuillus
Cellulose	42±2	45±2
Hémicellulose	47±2	30±5
Lignine	28±3	20±4
Extractible	3±2	5±4

P.Rousette [40] met en évidence que chaque constituant du bois a un comportement thermique différent.

- La cellulose se pyrolyse en deux réactions qui se succèdent : déshydratation entre 250 et 280 °C, pour former 65 à 70% du résidu solide et également 30 à 35 % de produits volatiles, et dépolymérisation en lévoglucosane, qui présente le principal composé intermédiaire, à température supérieure de 280 °C.
- Les hémicelluloses sont les molécules les plus instables du bois. En effet, les xylanes, qui sont la principale source de produits volatiles, notamment les furanes et l'acétaldéhyde, se dégradent et déshydratent entre 200 et 260 °C. En outre, les composés des hémicelluloses sont les molécules qui influencent sa vitesse de dégradation. En effet, les hémicelluloses riches en mannanes (principalement dans les résineux) se décomposent très rapidement dès les basses températures et se prolongent lentement à haute température. Les hémicelluloses riches en xylanes (principalement dans les feuillus) se décomposent lentement pour qu'elles se disparaissent totalement à températures inférieures que celles de disparition des hémicelluloses riches en mannanes.
- La décomposition de la lignine commence dès les basses températures (110-200 °C). mais sa dégradation massive réelle n'intervient considérablement qu'à partir de 400 °C. En effet, jusqu'à 400 °C, les réactions de décomposition sont dominées par celle de condensation. En outre, à basses

températures (<250 °C), les groupements OH catalysent la rupture des fonctions acides COOH entraînant la formation d'eau et de CO₂.

- La décomposition des extractibles est similaire à celle de la lignine mais avec une vitesse de dégradation supérieur aux basses températures. Cependant, leur contenu faible en O₂ engendre une faible formation de CO₂.

Afin de prévoir l'influence de la nature de l'essence sur les produits de la pyrolyse du bois, trois essences sont pyrolysées dans les mêmes conditions opératoires. La première essence représente la famille des feuillus (chêne), et les deux autres la famille des résineux (sapin et douglas). Le profil de température de la pyrolyse désiré est de maintenir la température à 400 °C pendant 10 min (puissance de chauffe de 30%). Les particules analysées sont de la sciure de diamètre < 1mm.

Les profils de températures, les dégradations de la masse correspondantes ainsi que les points d'évacuations des gaz permanents du sac d'échantillonnage vers l'ampoule de prélèvement, sont illustrés sur la figure 42. Les fractions molaires, massiques et énergétiques des incondensables évacués sont représentées par les figures 38, 39 et 40 du chapitre précédent pour la sciure du chêne, et par les figures 43-a, 44-a et 45-a pour la sciure du sapin et par les figures 43-b, 44-b et 45-b pour la sciure du douglas.

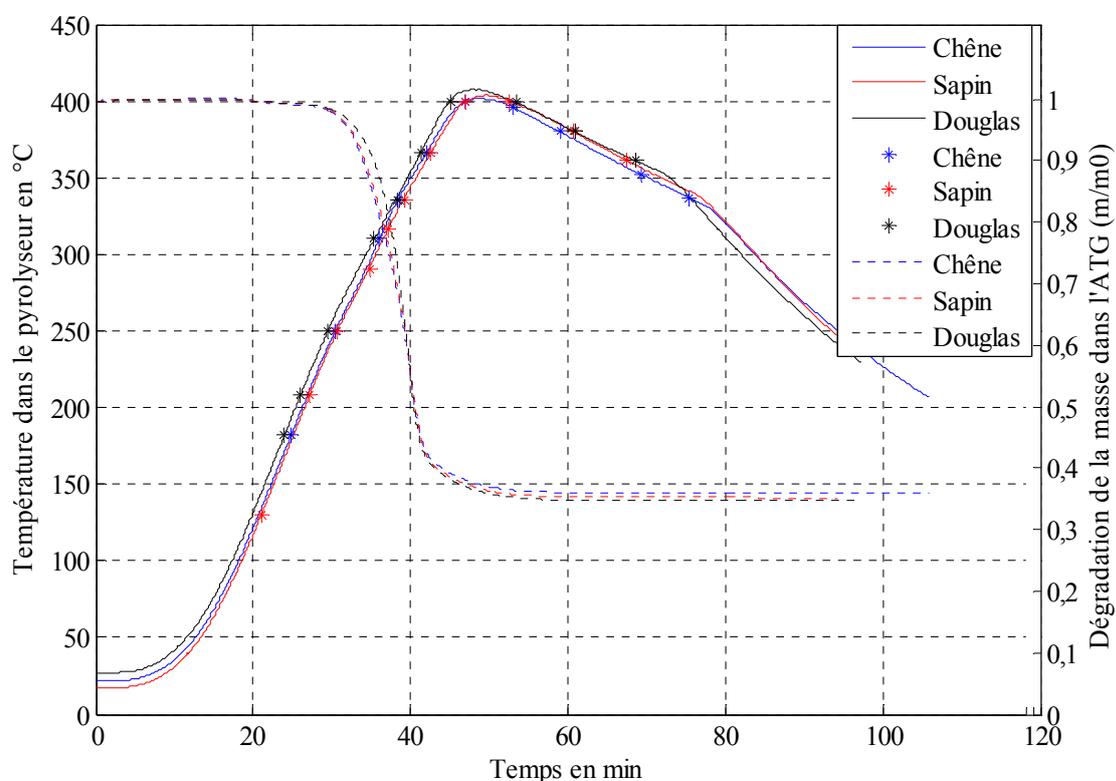


Figure 34 : Profil de température (lignes continues), dégradation de la masse correspondante (lignes discontinues) et points d'évacuation des gaz permanents (étoiles) produits par la pyrolyse à 400-405 °C, sous une puissance de chauffe de 30%, de 100 g chacune de la sciure sèche du chêne, du sapin et du douglas.

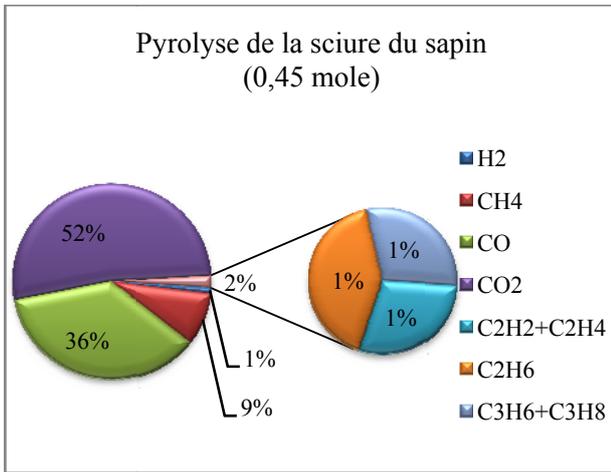


Figure 43-a

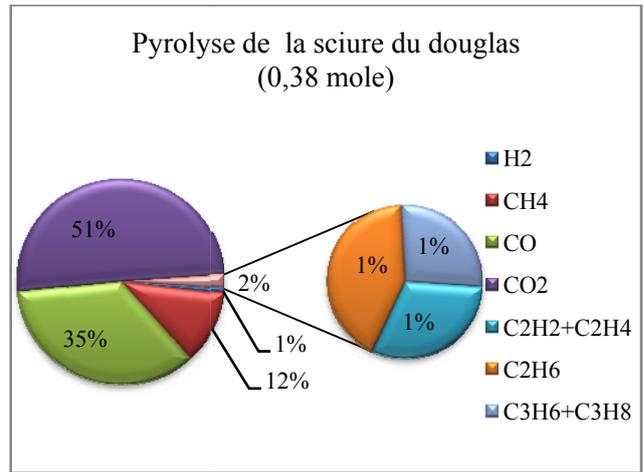


Figure 43-b

Figure 35 : Fractions molaires des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.

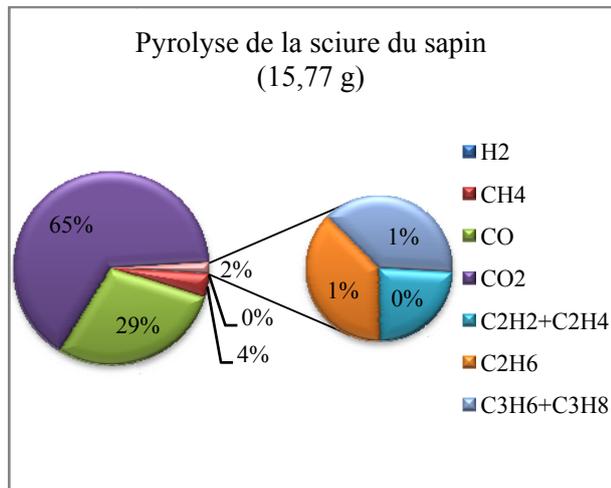


Figure 44-a

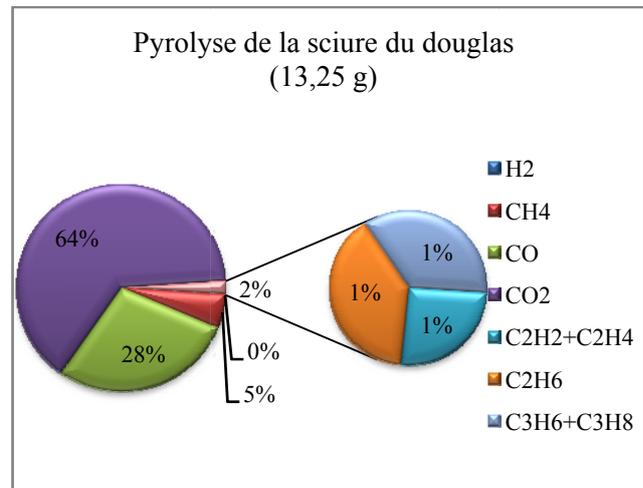


Figure 44-b

Figure 36 : Fractions massiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.

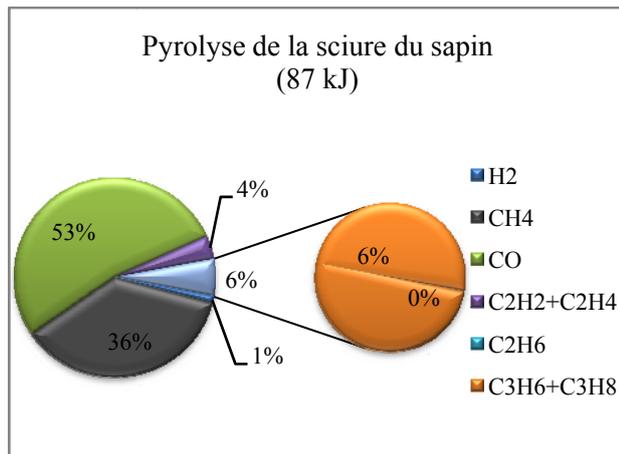


Figure 45-a

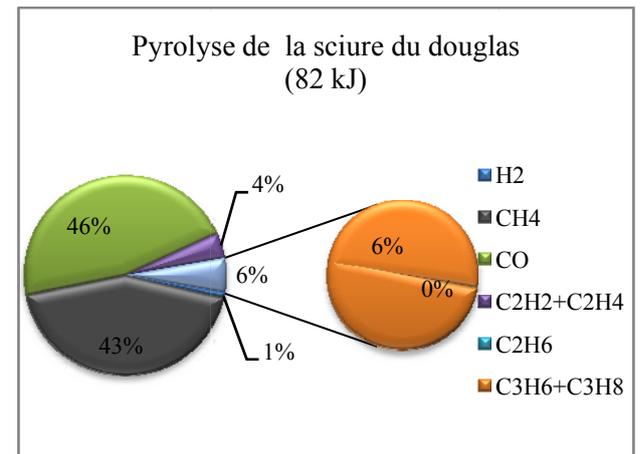


Figure 45-b

Figure 37 : Fractions énergétiques des gaz permanents produits par la pyrolyse de 100 g chacune de la sciure du sapin et du douglas.

Les évolutions de production molaires des gaz permanents ainsi que les évolutions de températures au cours du temps sont représentées par la figure 41 du chapitre précédent pour la sciure du chêne et par les figures 46 et 47 pour les sciures du sapin et du douglas respectivement.

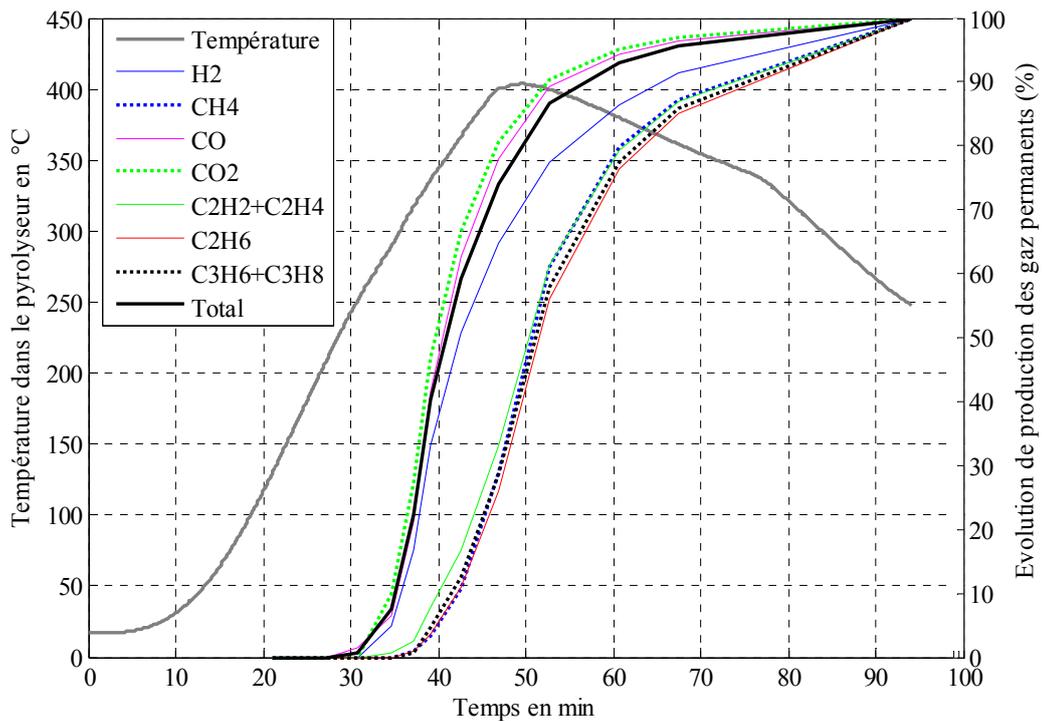


Figure 38 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du sapin.

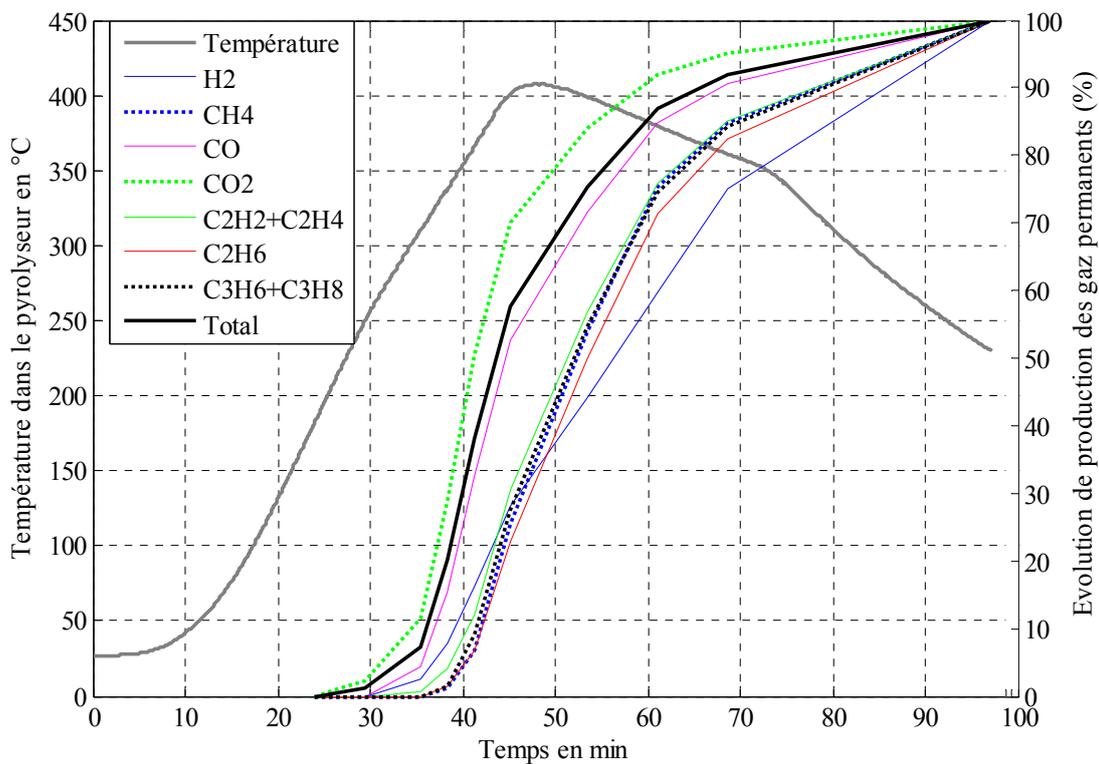


Figure 39 : Profil de température et évolution de production des gaz permanents et leurs constituants, en fonction du temps produits par la pyrolyse de 100 g de la sciure sèche du douglas.

Les caractéristiques des produits issus de la pyrolyse des essences étudiées sont représentées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristique des essences étudiés et leurs produits de pyrolyse.

Nature de l'essence		Chêne		Sapin		Douglas	
PCS du bois sur sec (kJ/kg)		20825		21650		21916	
Humidité du bois (brut/sec) (%)		0	0	0	0	0	0
Rendement en charbon (brut/sec) (%)		35	35	34	34	35	35
Rendement goudrons (brut/sec) (%)		45	45	47	47	48	48
Rendement (déduit) en gaz permanents (brut/sec) (%)		20	20	19	19	17	17
Rendement (mesuré) en gaz permanents (brut/sec) (%)		16	16	16	16	13	13
Caractéristique du charbon	Humidité sur sec (%)	4,71		5,82		5,82	
	Taux de cendre sur sec de (charbon/bois) (%)	1,14	0,4	0,13	0,05	0,16	0,06
	Taux de matière volatiles sur sec (charbon/bois) (%)	29,84	10,45	33,33	11,44	29,1	10,19
	Taux de carbone fixe sur sec (charbon/bois) (%)	69,01	24,16	66,54	22,83	70,74	24,76
	PCS anhydre (kJ/kg)	30254		29624		26233	
Pourcentage de matières volatiles volatilisées (%)		86		85		86	
Caractéristique des goudrons	PCS (kJ/kg)	18514		21437		23339	

Sur la figure 47 on distingue cinq températures à lesquelles l'évacuation des gaz permanents est effectuée pour les trois expériences. C'est-à-dire pour chacune de ces températures, l'évacuation et également l'identification des gaz permanents sont effectuées pendant la pyrolyse du chêne, du sapin et du douglas. Dans le tableau 17 on représente les caractéristiques de chaque point d'évacuation. La nature du bois est représenté par la première lettre de l'essence (C : chêne, S : sapin, D : douglas).

Tableau 17 : Caractéristiques des points d'évacuations des gaz permanents

Températures (°C)		250			336			366			400 ⁵⁴			380 ⁵⁵		
Nature du bois		C	S	D	C	S	D	C	S	D	C	S	D	C	S	D
Dégrada-tion de la masse (% massique sec)		2	2	1	31	36	27	57	59	57	63	64	65	64	65	65
Fractions molaires des constituants évacués (%)	H ₂	0	0	0	19	33	8	32	51	16	62	77	44	77	86	60
	CH ₄	0	0	0	3	3	1	10	11	7	50	61	54	72	80	75
	CO	0	2	0	31	42	15	50	63	33	81	89	72	91	95	85
	CO ₂	0	0	2	37	47	29	55	67	51	83	90	84	91	95	92
	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	0	0	0	7	8	4	15	17	12	54	61	57	73	79	76
	C ₂ H ₆	1	0	0	4	4	2	10	11	7	47	56	50	69	76	72
	C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	0	0	0	6	5	2	14	13	9	52	58	55	72	78	75
Pourcentage molaire de l'ensemble des gaz permanents évacués		2	1	1	32	40	20	49	59	38	79	87	75	89	93	87

La pyrolyse du chêne, du sapin et de douglas produisent des fractions massiques sur sec de 34 à 35% du charbon, 45 à 48% des goudrons et 13 à 16% des gaz permanents (mesurés). Le charbon produit comprend 29 à 33% (fractions massiques sur sec) de matières volatiles et 67 à 71% de carbone fixe. Cela permet de conclure que la nature de l'essence n'influence pratiquement pas les rendements en produits de pyrolyse.

Les pouvoirs calorifiques inférieurs des gaz permanents produits sont respectivement 177, 194 et 214 kJ/mole. A l'aide des figures 38, 43-a et 43-b on peut tirer deux conclusions :

⁵⁴ C'est la température enregistrée après environ 10 min (lors de la phase de refroidissement)

⁵⁵ Lors de la phase de refroidissement

- La valeur élevée en PCI du gaz est liée principalement à la présence de CO et de CH₄ au détriment de CO₂.
- Les résineux (sapin et douglas) produisent moins de CO₂ par rapport au feuillus (chêne). En effet, la pyrolyse de 100 g chacun produit respectivement 0,23 ; 0,19 et 0,25 mole de CO₂.

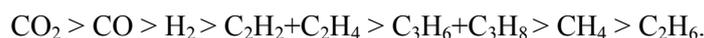
Les figures 40, 45-a et 45-b montrent que 89 % de l'énergie des gaz permanents produit à partir des trois essences étudiées est porté par CO et CH₄, 4% est porté par C₂H₂ et C₂H₄ et 1% par H₂.

Dans ce qui suit on appelle T₁ pour la température dans le réacteur durant la phase de chauffage, et T₂ la température dans le réacteur durant la phase de refroidissement.

Les figures 41 (chapitre précédent), 46 et 47 permettent de distinguer pour le bois (chêne, sapin et douglas) trois plages de températures pour lesquelles la production maximale des constituants des gaz permanents a lieu :

- La production maximale des hydrocarbures (C₁, C₂ et C₃) a lieu entre 400₁ et 380₂°C pour les trois essences étudiées.
- La production maximale de l'ensemble des gaz permanents a lieu entre 310₁ et 380₂ °C pour le chêne (87% de la production molaire totale), entre 317₁ et 400₂ pour le sapin (79%) et entre 336₁ et 380₂ pour le douglas (80%). Ces intervalles de températures sont les intervalles pour lesquelles la production maximale de CO et de CO₂ a lieu.
- La production maximale de H₂ a lieu entre 336₁ et 380₂ pour le chêne, entre 317₁ et 380₂ pour le sapin et entre 400₁ et 380₂ pour le douglas.

Les vitesses de production volumique des différents constituants du gaz permanent se traduisent par les pentes des courbes. Elles peuvent être classées par ordre décroissant comme suit :



A l'exception d'H₂ qui présente la plus faible vitesse de production, les vitesses de production volumique des constituants du gaz permanent issu de la pyrolyse du douglas suivent le même ordre que ceux provenant du chêne et du sapin.

A partir du tableau 16 on peut conclure que la nature de l'essence n'influence pas le rendement des produits de pyrolyse. Cependant, des faibles différences peuvent être remarquées :

- Jusqu'à 400₂ °C (environ 10 min à 400₁ °C), le douglas (D) qui a connu légèrement plus de dégradation de la masse par rapport au sapin(S) et au chêne (C) respectivement (65, 64 et 63% massique sur sec) a présenté la moindre fraction de gaz permanents produits (75, 87 et 79% molaire respectivement). Les fractions se traduisent par 0,29, 0,39 et 0,35 mole respectivement de gaz permanent produit jusqu'à 400² °C.
- Les vitesses de production de l'ensemble des gaz permanents, d'H₂ et de CO issus de la pyrolyse du C, S et D sont classées comme suit : S > C > D. C'est-à-dire, à chaque instant, la fraction du gaz (H₂, CO et l'ensemble des gaz permanents), rapportée au nombre de mole total du constituant produit, est supérieur pour les gaz produits à partir du sapin et inférieur pour les gaz produits à partir du douglas.
- Les vitesses de production des autres constituants des gaz permanents issus de la pyrolyse du C, S et D ainsi que les vitesses de dégradation de la masse sont classées comme suit : S > C > D jusqu'à 400² °C, et S < D < C à partir de 400² °C.

La figure 48 montre les évolutions des teneurs de l'atmosphère en gaz réducteurs (H₂ et CO) lors de la pyrolyse de la sciure du chêne, du sapin et du douglas.

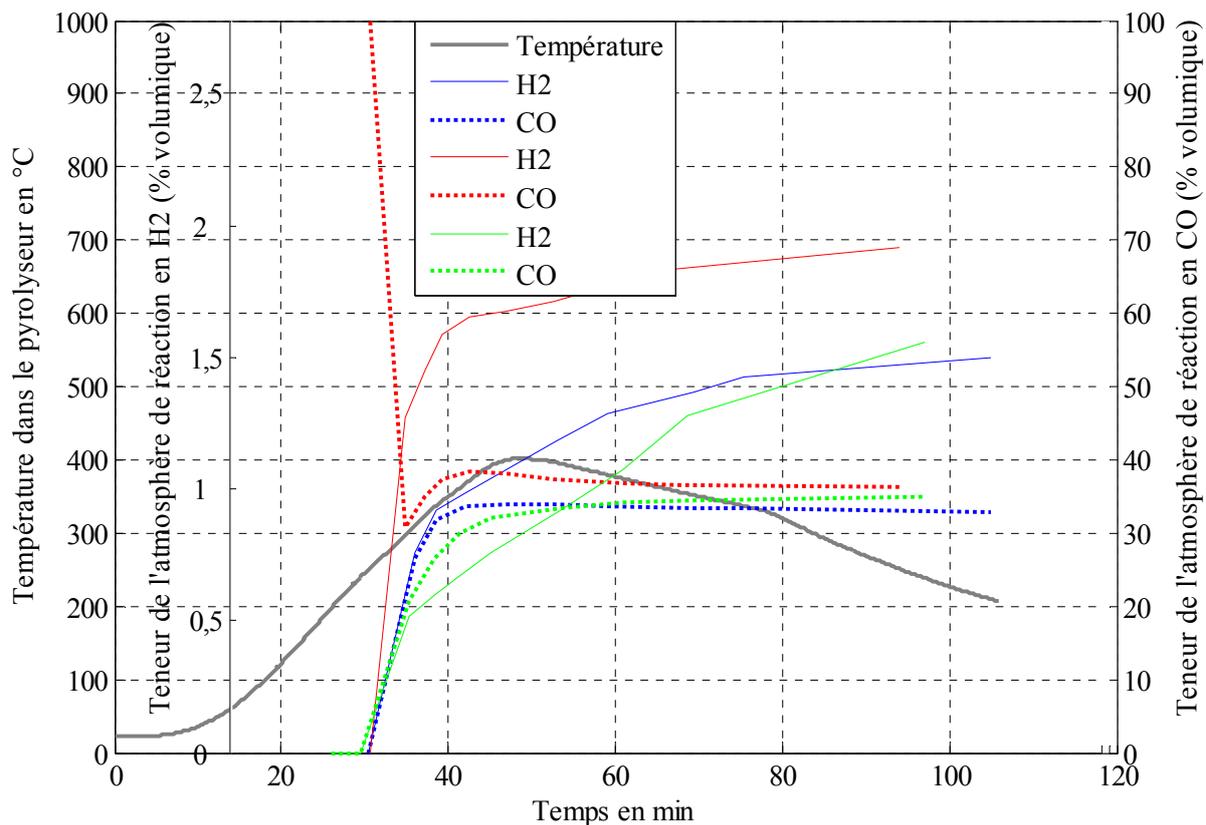


Figure 40 : Profil de température et teneur de l'atmosphère de réaction en H₂ et CO pendant la pyrolyse du chêne (bleu), du sapin (rouge) et du douglas (vert).

Pendant la pyrolyse du bois (chêne, sapin et douglas) la teneur de l'atmosphère de réaction en hydrogène à partir de 400 °C est de l'ordre de 1% (v/v), tandis que la teneur de l'atmosphère en CO est entre 40 et 55 % pour le chêne, entre 60 et 70% pour le sapin et entre 30 et 55% pour le douglas. De plus, contrairement au chêne et au douglas, la pyrolyse du sapin produit CO avant CO₂.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de notre étude est de trouver une issue optimale pour la valorisation énergétique du BT-CCA tout en optimisant l'étape d'épuration des gaz en respect des lois et normes en vigueur. En termes de respect de l'environnement, la désintoxication des gaz avant ou après leur valorisation énergétique (fumées) est une étape indispensable du procédé de valorisation. Cependant, en termes de coûts d'installation et de maintenance, c'est une étape coûteuse.

Concernant la volatilisation des métaux lors de la valorisation énergétique du BT-CCA, la pyrolyse lente à basses températures est recensée comme une voie optimale par rapport à la gazéification et à la combustion. En outre la pyrolyse lente à 400 °C avec un temps de séjour du BT-CCA de 10 min à 400 °C, semble être le point optimal vis-à-vis de la volatilisation des métaux. En effet, moins de 0,33 mg d'As/kg de BT-CCA sec qui se volatilisent, dont 7,9 µg se condensent dans les goudrons.

La pyrolyse, durant environ 10 min à 400 °C produit 70% des gaz permanents qui peuvent être produits jusqu'à 675 °C sous les mêmes conditions opératoires. Cela conduit à dire que si la pyrolyse du BT-CCA a lieu à $T > 400$ °C, il est recommandé d'épurer séparément ou de n'épurer que la partie des gaz produits à $T > 400$ °C. Cela permet d'économiser au moins 70% des coûts d'investissement et de maintenance du système de désintoxication des gaz.

Les principaux gaz permanents de la pyrolyse sont le CO et le CO₂. Leur énergie est portée principalement par CO et CH₄. Leur pouvoir calorifique inférieur augmente avec la hausse de la température et du temps de séjour aux températures > 400 °C.

Le charbon produit à partir de la pyrolyse du chêne jusqu'à 675 °C comprend 2,13% de cendres et présente une surface spécifique de 350 m²/g. Le charbon produit à partir de la pyrolyse à 400 °C sous mêmes conditions opératoires, comprend 1,43% de cendres (massique sur sec) et présente que 1 m²/g de surface spécifique.

Si on projette ces résultats sur le BT-CCA et que l'on considère que le BT-CCA a les mêmes caractéristiques d'adsorption que le BnT étudié (chêne), la courbe donnant l'évolution de la surface spécifique de ce dernier en fonction de la température maximale de la pyrolyse, entre 400 et 700 °C, semble être nécessaire pour discuter de la faisabilité du recyclage des gaz permanents produits. En effet, l'augmentation de la température lors de la pyrolyse du BT-CCA, qui provoque d'une part, la volatilisation des métaux et également l'intoxication des gaz permanents, et d'autre part, l'augmentation de la surface spécifique du charbon, peut être une solution à double intérêts :

- Elle diminue la quantité et améliore le pouvoir d'adsorption du charbon contaminé.
- Elle permet de désintoxiquer et d'augmenter la quantité ainsi que le pouvoir calorifique des gaz permanents.

Dans une atmosphère réductrice, l'hydrogène et le monoxyde de carbone provoquent la réduction du pentoxyde d'arsenic en trioxyde d'arsenic. Lors de la pyrolyse du BT-CCA, l'effet des gaz réducteurs, sur la volatilisation d'arsenic, peut être dominé par le monoxyde de carbone, car à partir de 400 °C, l'atmosphère de réaction de pyrolyse du bois non traité (chêne, sapin et douglas), comprend entre 33 et 37% (v/v) de CO et que 1 à 2% de H₂.

La pyrolyse à basses vitesses de montée en température semble être la plus économique vis-à-vis de la quantité d'énergie consommée pour le chauffage. En effet, une quantité d'énergie fournie pour la biomasse, sous un régime de chauffe bas, engendre des températures et des taux de dégradation de la masse plus élevés par rapport aux régimes de chauffe élevés.

La réduction du bois en sciure, notamment le BT-CCA, peut être recommandée pour deux principaux objectifs :

- Pour diminuer la quantité du charbon produit, et par conséquent augmenter la concentration des contaminants dans le résidu charbonneux.
- Pour réduire le taux de matières volatiles et également augmenter le taux de cendres dans le résidu charbonneux. Cela permet d'améliorer le pouvoir d'adsorption du charbon pour l'arsenic. En effet, le charbon du bois qui contient beaucoup de cendres, adsorbe beaucoup d'arsenic par rapport au charbon qui contient moins de cendres.

L'évolution de production des gaz permanents en fonction du temps de séjour de la biomasse dans le réacteur présente un retard par rapport à l'évolution de formation des gaz permanents, car la molécule du gaz formée

par la réaction, nécessite un temps plus ou moins important pour qu'elle arrive à l'ampoule de prélèvement. Afin de minimiser ce retard, il est utile d'améliorer le balayage des gaz de pyrolyse du réacteur tout en baissant l'ouverture d'injection de gaz inerte (élément 4 de la figure 11) jusqu'au fond du réacteur.

Pour d'une part converger l'hypothèse d'homogénéité des gaz dans le réacteur et par conséquent prévoir l'évolution des constituants du gaz produit par la pyrolyse aux instants bien précis, et d'autre part diminuer le temps de séjour des gaz dans le réacteur et par conséquent diminuer l'influence du craquage des goudrons, il est recommandé de réduire le volume du réacteur. Cela peut être réalisé par la mise en place d'une enveloppe fermée (éventuellement à une ouverture avec l'ambiance) à l'intérieur du réacteur. En effet, l'augmentation du débit du gaz vecteur, pour atteindre cet objectif, perturbe le bon fonctionnement du système de condensation des goudrons.

Afin de procéder à la manipulation sur le bois contaminer, il est utile de mettre en place un réservoir en inox de volume d'environ de 10 litres pour stocker les gaz permanents de pyrolyse.

Pour étudier l'évolution de production des goudrons et de leurs constituants, il est nécessaire de mettre en place un système de récupération des goudrons (ballon) ayant une ouverture au fond pour effectuer l'échantillonnage des goudrons en parallèle avec les gaz permanents. Puisque les évolutions de la production des gaz permanents et de la dégradation de la masse sont envisageables, l'échantillonnage des goudrons, qui permet de prévoir l'évolution de leur production, permet de deviner l'évolution de la transformation de la biomasse.

Annexe 1 : Matériels et méthodes

I.3.1. La bombe calorimétrique

Les pouvoirs calorifiques supérieurs sont identifiés par la bombe calorimétrique **Parr 6200 CALOREMETER**. On commence par l'étalonnage de l'appareil, en utilisant comme étalon l'acide benzoïque, d'un PCS de 26,41 MJ/kg. On introduit une masse qui n'excède pas 1 gramme, ainsi la quantité d'énergie introduite n'excède pas 33,44 MJ. Le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon analysé est déduit par l'équation 1 en fonction de la variation de température de l'eau. En effet, la quantité d'énergie émise par la combustion ($m_{\text{échantillon}} \cdot PCS_{\text{échantillon}}$) est égale à la quantité d'énergie reçue par l'eau dans laquelle le réacteur est plongé ($m_{\text{eau}} \cdot Cp_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}}$)



Figure 41 : Bombe calorimétrique

$$m_{\text{échantillon}} \cdot PCS_{\text{échantillon}} = m_{\text{eau}} \cdot Cp_{\text{eau}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} \dots\dots\dots 46$$

La récupération totale ainsi que l'obtention d'un échantillon représentatif des goudrons produits en pyrolyse n'est pas possible, parce qu'ils se trouvent dans le dispositif de condensation en deux phases (liquide et solide). De ce fait, on est obligé à le dissoudre avec de l'acétone, ce qui donne lieu à un produit homogène et liquide.

Le PCS des goudrons est déterminé en se basant sur la formule 16, liant les PCS de la solution homogène et de l'acétone ainsi que la fraction massique de l'acétone ajoutée.

$$PCS_{\text{Goudrons}} = \frac{PCS_{\text{Solution}} - (x_{\text{Acétone}} \cdot PCS_{\text{Acétone}})}{(1 - x_{\text{Acétone}})} \dots\dots\dots 47$$

I.3.2. L'étuve

Le séchage du bois est réalisé dans une étuve **Memmert** à convection naturelle, d'un volume intérieur de 15 litres, permettant le chauffage jusqu'à 500 °C.



Figure 42 : Etuve

Les taux d'humidités sur brute (H_B) et sur sec (H_S) sont calculés à partir des deux formules 17 et 18. En effet, H_B est la quantité de l'eau évaporée rapportée à la masse brute analysée, H_S est la quantité de l'eau évaporée rapportée à la masse sèche analysée.

A l'aide d'une balance **Mettler Toledo AB204-S/FACT** d'incertitude de mesure de 10^{-4} g, la masse de l'eau évaporée (m_{eau}) est déduite après séchage d'un échantillon de masse brute connue ($m_{\text{matière brute}}$) pendant 24 h à 105 °C.

$$H_B = 100 \cdot \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{matière.brut}}} \dots\dots\dots 48$$

$$H_S = 100 \cdot \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{matière.brut}} - m_{\text{eau}}} \dots\dots\dots 49$$

I.3.3. Le four à moufle

Le taux de cendres du charbon de bois issu de la pyrolyse est déterminé par combustion de la matière dans un four à moufle. Le four utilisé (**Nabertherme GmbH B170**) a un volume intérieur de 6 litres. Il est équipé d'un régulateur et d'un programmateur qui permet de contrôler la température. La température maximale que peut atteindre ce four est 1100 °C.



Figure 43 : Four à moufle

On dépose dans un creuset en céramique 15 à 20 g de la matière à analyser. L'échantillon est chauffé à la présence de l'air sous un taux de chauffe moyen de 17 °C/min jusqu'à 850 °C, puis maintenu à cette température pendant 5 h. A la fin de la combustion, les cendres obtenues

sont pesées. Comme indiqué par les équations 19 et 20, le taux de cendres est le rapport de la masse des cendres sur la masse du produit brut (taux de cendres sur brut), ou le rapport de la masse des cendres sur la masse du produit sec (taux de cendres sur sec).

$$\text{Taux de cendres}_{\text{brut}} = \frac{m_{\text{cendres}}}{m_{\text{matière.brute}}} \dots\dots\dots 50$$

$$\text{Taux de cendres}_{\text{sec}} = \frac{m_{\text{cendres}}}{m_{\text{matière.brute}} - m_{\text{eau}}} \dots\dots\dots 51$$

m_{eau} : Masse d'eau contenue dans la matière brute.

I.3.4. La thermogravimétrie

La thermogravimétrie (ATG) est la mesure en continue de la masse d'un échantillon qui est soumis à une évolution de température dans une atmosphère gazeuse déterminée. Dans le cadre de cette étude, l'analyse par ATG est utilisée d'une part pour prévoir la dégradation de la masse dans le pyrolyseur, et d'autre part pour déduire le taux d'humidité et le taux de matières volatiles du charbon de bois. En effet, la dégradation de la masse de l'échantillon pyrolysé d'une part, et l'évolution de production des gaz permanents d'une autre part permettent la déduction de l'évolution de production des gaz condensables (goudrons).

L'appareil utilisé (**SETSYS Evolution TGA** équipé d'un logiciel d'analyse **SETARAM** et d'un programme **SETSOFT 2000**) consiste principalement d'une balance électronique, d'un système de chauffage et de régulation et d'un système de conditionnement de l'atmosphère de traitement. L'évolution de la masse de l'échantillon est enregistrée et récupérée dans un fichier Excel.



Figure 44 : Thermogravimétrie

Afin de prévoir la dégradation de la masse dans le pyrolyseur, il est nécessaire de connaître l'évolution de la température du pyrolyseur. Pour cela, le graphe de l'évolution du taux de chauffe enregistré lors de la manipulation effectuée avec le pyrolyseur est discrétisé et assimilé à des taux moyens constants sur des intervalles de températures ΔT . En effet, comme indiqué sur la figure 19, on a discrétisé la courbe du taux de chauffe en plusieurs segments horizontaux. La projection horizontale d'un segment sur l'axe des taux de chauffe reflète le taux de chauffe moyen, et sa projection verticale (projection de deux points qui délimitent le segment) coupe la courbe de profil de température dans deux points qui leurs projection à leurs tours sur l'axe de températures reflète les températures qui délimitent l'intervalle de température.

La figure 19 montre également l'évolution de la température enregistrée via l'unité d'acquisition du pyrolyseur, le polynôme d'interpolation d'ordre 15, passant par les points d'évolution de la température, calculé par la méthode des moindres carrées à l'aide du logiciel Matlab (ligne discontinue), l'évolution du taux de chauffe qui est la dérivé du polynôme calculé ainsi que les paliers de température estimés à lesquelles les vitesses de chauffés sont constantes.

On programme l'appareil ATG à l'aide d'un taux de chauffe ainsi déterminé (et donc similaire au taux de chauffe du pyrolyseur), et on réalise la pyrolyse d'un échantillon de bois (100 à 150 mg) soumis à un flux d'azote (20 ml/min).

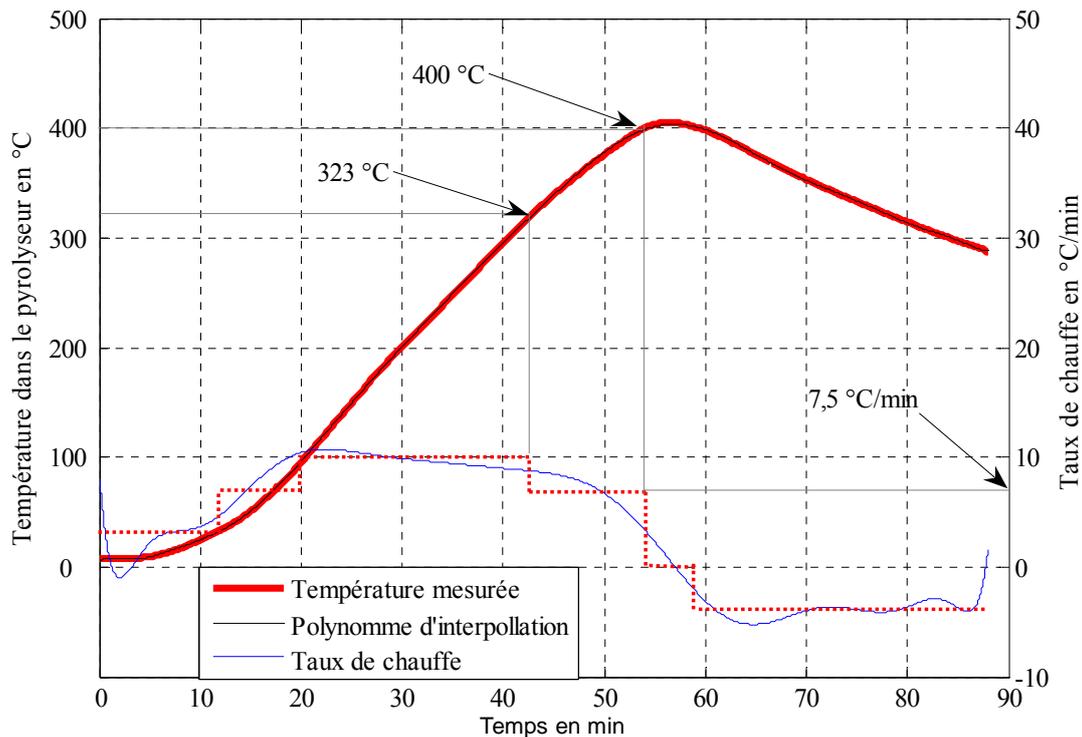


Figure 45 : Discrétisation du profil de température du pyrolyseur et déduction du profil de température d'ATG (Exemple : chauffage de 323°C jusqu'à 400 °C sous une vitesse de chauffe moyenne de 7,5 °C/min)

Afin de déterminer le taux d'humidité et le taux de matières volatiles du charbon on réalise pour chaque résidu charbonneux issu de la pyrolyse, une ATG à 900 °C sous un débit d'azote de 20 ml/min et d'un taux de chauffe de 15 C°/min. Pendant la phase du séchage, le charbon est soumis à 105 °C pendant 30 min, et pendant la phase de dégazage, il est soumis à 900 °C pendant 1 h, puis à une phase de refroidissement pour atteindre 50 °C sous une vitesse de 50 °C/min. La déduction de l'humidité du charbon, du taux de matières volatiles et du taux de carbone fixe, peuvent être déterminés directement du thermo-gramme donnant l'évolution de la dégradation de la masse, voir figure 20.

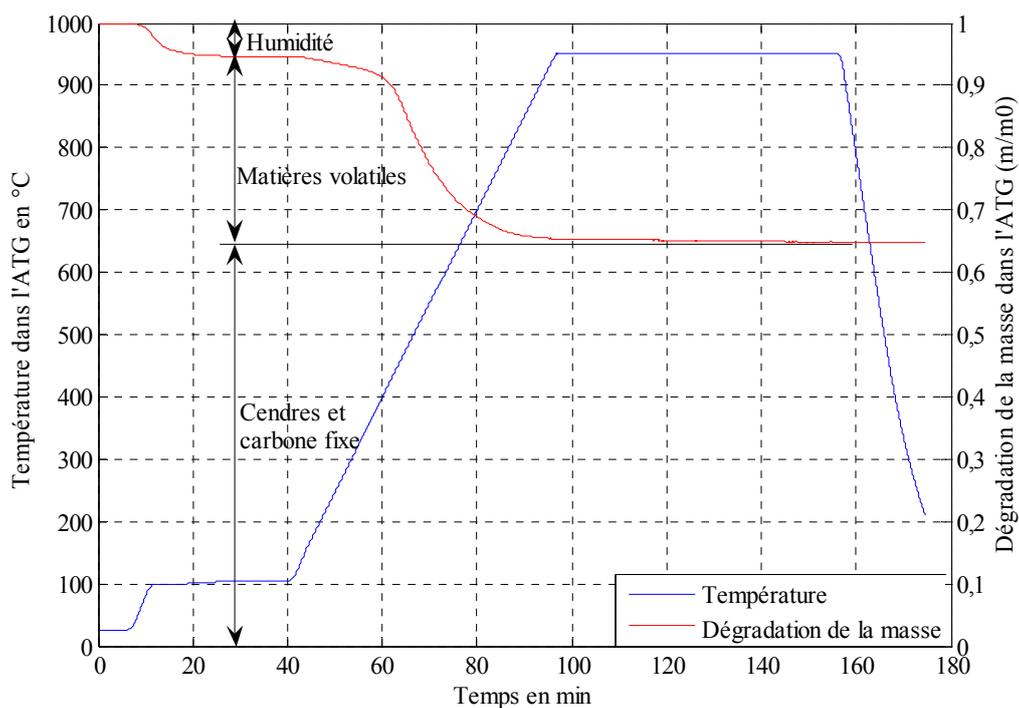


Figure 46 : Dégradation de la masse et distinction des fractions qui constituent le charbon provenant de la pyrolyse du bois

En effet, le charbon comprend une fraction d'eau, une fraction de matières volatiles, une fraction de carbone fixe et une fraction de cendres.

Le taux de matière volatiles sur sec ($Taux_{MV\ sec}$) est la fraction de matières volatiles rapportée à la fraction du résidu sec.

$$Taux_{MV\ sec} = \frac{\text{fraction de matières volatiles}}{1-H_B} \dots\dots\dots 52$$

On rappelle, que le taux de cendres sur sec mesuré via le four à moufle (équation 18) permet de déterminer le taux de carbone fixe qui est la fraction restante du charbon.

$$Taux_{Carbone\ sec} = 1 - H_B - Taux_{MV\ sec} - Taux_{Cendres\ sec} \dots\dots\dots 53$$

1.3.5. La chromatographie gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour déterminer la composition molaire (ou volumique) des gaz permanents produits par la pyrolyse du bois.

L'appareil utilisé dans cette étude est un micro-CG, qui possède deux systèmes indépendants (A et B) composés chacun d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur TCD. Les deux systèmes utilisent comme gaz vecteur l'Argon, dont la conductivité thermique est de 2173,6 J/(m.s.°C).



Figure 47 : miro-Chromatographie

Le détecteur du système A permet la détection de H₂, CH₄, CO et de N₂. Le détecteur du système B permet la détection de CO₂, H₂O, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ et de C₄H₁₀. Ce dernier est incapable de distinguer entre le pic de C₂H₂ et le pic de C₂H₄, ainsi que entre le pic de C₃H₆ et le pic de C₃H₈ car ils ne sont pas bien séparés. Cependant, la méthode utilisée permet le calcul de la fraction des deux pics, inséparables, sous une même dénomination (C₂H₂+C₂H₄ pour les pics de C₂H₂ et de C₂H₄ et C₃H₆+C₃H₈ pour les pics de C₃H₆ et de C₃H₈).

1.3.6. L'analyseur de surface spécifique BET

La surface spécifique du charbon de bois, issu des différentes pyrolyses, est mesurée via l'analyseur **MICROMETRICS ASAP 2010**. Dans notre cas, l'analyse de la surface spécifique du charbon est réalisée en utilisant de l'azote.

Pour cela, dans une cellule de mesure qui est équipée d'un bouchon frité et d'un insert qui permet la diminution du volume mort de la cellule de mesure, on a introduit une quantité de résidu charbonneux (250 mg environ) et on pèse le système avant et après dégazage. Le dégazage consiste à soumettre le système sous vide et sous une température de 150 °C pendant une période allant de 1 à 3 jours.



Figure 48 : Analyseur de surface spécifique BET

Après dégazage, le système est retiré du poste de dégazage et fixé sur le poste d'analyse et via un micro ordinateur, l'analyse est lancée et les résultats sont enregistrés.

En effet, à l'aide de l'injection de l'hélium, à lequel l'adsorption est considérée négligeable, on mesure le volume du port-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (volume mort) puis on injecte une quantité bien déterminée d'azote sous pression atmosphérique à température d'ébullition d'azote liquide (-195,79 °C). L'adsorption par l'échantillon de l'azote injecté engendre une diminution de la pression dans le porte échantillon. La diminution de la pression jusqu'à ce que l'adsorbant et le gaz soient en équilibre permet de déterminer, par l'application de la loi de Boyle-Mariotte, la quantité d'azote restée dans le porte échantillon et également la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon.

Après avoir déterminé le volume adsorbé (volume adsorbé en monocouche), la surface spécifique (S) est déterminée à l'aide de la formule 23.

$$S = (6 \cdot 10^{23} \cdot V_m \cdot S_m) / (22214 \cdot m) \quad [m^2/g] \dots\dots\dots 54$$

V_m : Volume adsorbé en monocouche.

$S_m = 16,2 \text{ A}^2$: Surface d'une molécule d'azote.

m : Masse de l'échantillon analysé [g].

Annexe 2 : Incertitudes de mesure et erreurs de calcul

Les masses du ballon et du bois sont mesurées par la balance Adventurer. Son incertitude de mesure est $\Delta_{Adventurer} = 0,01 \text{ g}$.

Donc les incertitudes de mesures du bois, du charbon, du ballon avec et sans les goudrons sont les suivantes :

$$\Delta m_{\text{bois sec}} = \Delta m_{\text{charbon}} = \Delta m_{\text{ballon avec les goudron}} = \Delta m_{\text{ballon vide}} = 0,01 \text{ g} \dots\dots\dots 55$$

Basant sur l'équation 54, l'erreur de calcul de la masse des goudrons est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta m_{\text{goudron}} = \Delta m_{\text{ballon avec les goudron}} + \Delta m_{\text{ballon vide}} = 0,02 \text{ g} \dots\dots\dots 56$$

Nous avons :

$$\frac{m_{\text{goudrons}} - \Delta m_{\text{goudrons}}}{m_{\text{bois sec}} + \Delta m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{goudrons}}}{m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{goudrons}} + \Delta m_{\text{goudrons}}}{m_{\text{bois sec}} - \Delta m_{\text{bois sec}}} \dots\dots\dots 57$$

A l'aide de l'équation 56 du chapitre et des équations 1 et 2, la fraction massique des goudrons est évaluée comme suit :

$$\frac{m_{\text{goudrons}} - 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} < \text{Fraction}_{\text{goudrons}} < \frac{m_{\text{goudrons}} + 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}} \dots\dots\dots 58$$

La fraction massique moyenne sur sec des goudrons ainsi que son erreur de calcul respectivement sont données par les équations 3 et 4 :

$$\text{Fraction. moyenne}_{\text{goudrons}} = \left(\frac{m_{\text{goudrons}} - 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} + \frac{m_{\text{goudrons}} + 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}} \right) / 2 \dots\dots\dots 59$$

$$\Delta \text{Fraction}_{\text{goudrons}} = \left[\frac{\frac{m_{\text{goudrons}} - 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} + \frac{m_{\text{goudrons}} + 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}}}{2} \right] - \frac{m_{\text{goudrons}} - 0,02 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} \dots\dots\dots 60$$

Nous avons :

$$\frac{m_{\text{charbon}} - \Delta m_{\text{charbon}}}{m_{\text{bois sec}} + \Delta m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{charbon}}}{m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{charbon}} + \Delta m_{\text{charbon}}}{m_{\text{bois sec}} - \Delta m_{\text{bois sec}}} \dots\dots\dots 61$$

A l'aide de l'équation 64 du chapitre et de l'équation 1, la fraction massique du charbon est évaluée comme suit :

$$\frac{m_{\text{charbon}} - 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} < \text{Fraction}_{\text{charbon}} < \frac{m_{\text{charbon}} + 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}} \dots\dots\dots 62$$

La fraction massique moyenne sur sec du charbon ainsi que son erreur de calcul respectivement sont données par les équations 3 et 4 :

$$\text{Fraction. moyenne}_{\text{charbon}} = \left(\frac{m_{\text{charbon}} - 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} + \frac{m_{\text{charbon}} + 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}} \right) / 2 \dots\dots\dots 63$$

$$\Delta \text{Fraction}_{\text{charbon}} = \left[\frac{\frac{m_{\text{charbon}} - 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} + \frac{m_{\text{charbon}} + 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}}}{2} \right] - \frac{m_{\text{charbon}} - 0,01 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} \dots\dots\dots 64$$

A l'aide de l'équation 65 et des équations 45 et 56, l'erreur de calcul de la masse des gaz permanents, déduite avec soustraction, est donnée par la relation suivante :

$$\Delta m_{\text{gaz}} = \Delta m_{\text{du bois}} + \Delta m_{\text{charbon}} + \Delta m_{\text{goudrons}} = 0,04 \text{ g} \dots\dots\dots 65$$

Nous avons :

$$\frac{m_{\text{gaz}} - \Delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{bois sec}} + \Delta m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{bois sec}}} < \frac{m_{\text{gaz}} + \Delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{bois sec}} - \Delta m_{\text{bois sec}}} \dots\dots\dots 66$$

A l'aide de l'équation 64 du chapitre et de l'équation 1, la fraction massique du charbon est évaluée comme suit :

$$\frac{m_{\text{charbon}} - 0,04 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} + 0,01 \text{ g}} < \text{Fraction}_{\text{gaz}} < \frac{m_{\text{charbon}} + 0,04 \text{ g}}{m_{\text{bois sec}} - 0,01 \text{ g}} \dots\dots\dots 67$$

La fraction massique moyenne sur sec des gaz permanents ainsi que son erreur de calcul respectivement sont données par les équations 3 et 4 :

$$Fraction.moyenne_{gaz} = \left(\frac{m_{gaz^- 0,04 g}}{m_{bois sec + 0,01 g}} + \frac{m_{gaz^+ 0,04 g}}{m_{bois sec^- 0,01 g}} \right) / 2 \dots\dots\dots 68$$

$$\Delta Fraction_{gaz} = \left[\frac{\frac{m_{gaz^- 0,04 g}}{m_{bois sec + 0,01 g}} + \frac{m_{gaz^+ 0,04 g}}{m_{bois sec^- 0,01 g}}}{2} \right] - \frac{m_{gaz^- 0,04 g}}{m_{bois sec + 0,01 g}} \dots\dots\dots 69$$

Annexe 3 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -1 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température T5 (°C)	18	182	250	288	310	326	336	366	400	380	352
T _{i,n} (°C)	18	20	21	21	21	21	21	21	21	21	21
T _{f,n} (°C)	18	18	19	19	19	19	19	19	19	19	19
P _{eff} (bar)	0	3,2	3,6	2,8	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,05	0,13	0,24	0,31	0,39	0,60	0,84	0,62
O ₂ (% v/v)	0,62	0,22	0,23	0,23	0,48	0,28	0,29	0,38	0,48	0,39	0,85
N ₂ (% v/v)	98,23	97,54	95,26	83,76	67,80	48,02	38,23	31,69	40,53	56,40	74,03
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,35	0,65	1,66	5,19	7,12	4,69
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	2,58	8,30	17,05	22,02	24,92	19,69	11,79	5,89
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	3,28	11,40	21,62	32,18	36,74	39,05	30,65	21,15	12,06
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,08	0,15	0,32	0,41	0,27
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,12	0,30	0,45	0,49	0,31	0,19
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,08	0,11	0,22	0,30	0,19

Tableau B -1 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,05	0,14	0,25	0,32	0,40	0,63	0,87	0,66
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	96,63	85,50	68,53	48,38	38,12	31,14	40,32	56,68	74,71
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,36	0,67	1,71	5,42	7,36	4,96
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	2,66	8,63	17,59	22,64	25,72	20,56	12,18	6,23
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	3,36	11,77	22,49	33,19	37,78	40,30	32,00	21,86	12,76
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,08	0,15	0,33	0,42	0,29
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,12	0,31	0,46	0,51	0,32	0,20
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,08	0,11	0,23	0,31	0,20

Tableau C -1 : Nombres de mole ($N_{n,\text{évacué}}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,\text{évacué}}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$N_{n,\text{évacué}}$ (mole)	0,00000	0,13753	0,15424	0,11989	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,07	0,16	0,29	0,34	0,43	0,70	0,95	0,58
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	100,00	95,67	81,43	62,75	41,51	34,62	28,76	43,44	62,25	80,85
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,45	0,77	2,07	6,68	8,02	4,14
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	3,64	10,67	20,64	24,37	26,76	18,80	9,33	4,20
CO_2 (% v/v)	0,00	0,00	4,31	14,84	26,14	36,84	39,34	41,16	29,18	18,40	9,65
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,09	0,18	0,40	0,45	0,24
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	0,15	0,37	0,52	0,53	0,26	0,16
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,09	0,12	0,27	0,34	0,16

Tableau D -1 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,\text{évacué}}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Restant
$N_{n,\text{pyrolyse}}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,00667	0,02226	0,04786	0,07515	0,08400	0,09153	0,07266	0,04850	0,02460	$N_{j,n,\text{restant}}$
$N_{\text{pyrolyse.restant}}$ (mole)	0,03965											
N_{produit} (mole)	1,51812											
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00008	0,00021	0,00037	0,00044	0,00055	0,00090	0,00122	0,00075	0,00121
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,13753	0,14756	0,09764	0,08062	0,05333	0,04448	0,03695	0,05582	0,07998	0,10388	0,16745
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00016	0,00058	0,00099	0,00266	0,00859	0,01030	0,00532	0,00858
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00436	0,01371	0,02651	0,03130	0,03439	0,02416	0,01199	0,00540	0,00870
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00665	0,01779	0,03359	0,04733	0,05055	0,05288	0,03749	0,02364	0,01240	0,02000
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00008	0,00012	0,00023	0,00051	0,00058	0,00031	0,00049
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00002	0,00003	0,00008	0,00019	0,00048	0,00066	0,00068	0,00033	0,00021	0,00033
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00007	0,00009	0,00011	0,00016	0,00035	0,00043	0,00021	0,00034

Tableau E -1 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,38%	0,00574	1,12%	2	0,01148	0,06%	241	1,38301	1,66%
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	66,22%	1,00523		28	28,14647				
CH₄	2,45%	0,03719	7,25%	16	0,59501	3,19%	803	29,86193	35,84%
CO	10,57%	0,16052	31,30%	28	4,49444	24,12%	283	45,42590	54,52%
CO₂	19,91%	0,30232	58,94%	44	13,30187	71,39%	0	0,00000	0,00%
C₂H₂+C₂H₄	0,16%	0,00236	0,46%	27	0,06364	0,34%	1298	3,05965	3,67%
C₂H₆	0,20%	0,00301	0,59%	30	0,09020	0,48%	1,56	0,00469	0,01%
C₃H₆+C₃H₈	0,12%	0,00176	0,34%	43	0,07583	0,41%	2029	3,57800	4,29%
N_{pyrolyse}		0,51288453	m_{pyrolyse}		18,63246	E_{pyrolyse}		83,31318	
						PCI (kJ/kg)		4 928,20	
						PCI (kJ/mole)		177,35	
						PCI (kJ/Nm³)		7 917,25	

Annexe 4 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 675 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -2 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Température T5 (°C)	15	148	171	227	285	338	353	370	415	461	509	524	550	575	610	626	649	656	667	675
T _{i,n} (°C)	15	21	21	21	21	21	21	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
T _{f,n} (°C)	15	19	19	19	19	19	19	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
P _{eff} (bar)	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2,4
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,22	0,26	0,29	0,39	0,82	1,23	2,33	3,68	5,35	6,49	7,78	8,24	8,86	9,27
O ₂ (% v/v)	1,30	1,29	1,00	0,76	0,82	0,64	0,63	0,62	0,84	0,82	0,79	0,60	0,76	0,84	0,89	0,77	0,41	0,71	0,82	0,93
N ₂ (% v/v)	97,14	97,51	97,95	97,82	91,62	60,49	48,35	43,19	46,19	56,85	66,32	69,99	72,60	73,93	75,27	76,24	77,38	78,17	79,11	79,83
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,76	1,61	4,89	7,73	8,39	8,75	8,99	8,90	8,11	7,29	6,29	5,45	4,43	3,76
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,17	13,95	19,40	22,03	19,99	14,67	10,68	9,05	7,66	6,78	5,59	4,72	3,95	3,56	3,28	3,16
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	4,94	21,88	27,33	29,25	24,01	15,31	9,06	6,69	4,41	3,12	2,59	2,51	2,30	1,92	1,44	1,13
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,13	0,27	0,43	0,47	0,44	0,31	0,20	0,13	0,10	0,08	0,07	0,06	0,06
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,13	0,35	0,64	0,79	0,82	0,68	0,50	0,31	0,22	0,14	0,10	0,07	0,05
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,07	0,15	0,25	0,25	0,23	0,15	0,10	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01

Tableau B -2 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,23	0,28	0,31	0,42	0,88	1,30	2,48	3,92	5,70	6,87	8,08	8,70	9,43	9,91
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	100,00	100,00	93,53	61,42	48,92	43,22	46,16	57,61	67,46	71,30	73,93	75,19	76,42	77,39	78,64	79,55	80,69	81,36
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,81	1,71	5,27	8,31	8,96	9,23	9,55	9,48	8,64	7,71	6,53	5,76	4,71	4,02
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,24	14,79	20,71	23,39	21,55	15,78	11,41	9,55	8,14	7,22	5,96	4,99	4,10	3,76	3,49	3,38
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	5,23	23,20	29,17	31,05	25,88	16,46	9,68	7,06	4,69	3,32	2,76	2,66	2,39	2,03	1,53	1,21
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,09	0,14	0,29	0,46	0,50	0,46	0,33	0,21	0,14	0,11	0,08	0,07	0,06	0,06
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,14	0,38	0,69	0,84	0,86	0,72	0,53	0,33	0,23	0,15	0,11	0,07	0,05
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,07	0,16	0,27	0,27	0,24	0,16	0,11	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01

Tableau C -2 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
N_{n,évacué} (mole)	0,00000	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,12805	0,10238
H₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,26	0,29	0,33	0,46	1,03	1,44	2,88	4,41	6,31	7,26	8,49	8,91	9,67	10,11
O₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N₂ (% v/v)	100	100	100	100	91,33	50,48	44,66	41,28	47,17	61,51	70,82	72,60	74,83	75,63	76,83	77,73	79,07	79,87	81,07	81,64
CH₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47	0,97	2,02	6,48	9,35	9,18	9,32	9,67	9,46	8,36	7,39	6,13	5,49	4,36	3,72
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,66	19,41	22,73	24,30	20,92	13,81	9,92	8,91	7,66	6,91	5,53	4,66	3,80	3,64	3,40	3,33
CO₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	7,01	29,32	31,21	31,70	24,11	13,26	7,36	6,16	3,88	2,86	2,57	2,62	2,30	1,90	1,36	1,07
C₂H₂+C₂H₄ (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,10	0,16	0,34	0,52	0,52	0,45	0,28	0,17	0,11	0,09	0,08	0,07	0,06	0,06
C₂H₆ (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,18	0,46	0,79	0,90	0,87	0,67	0,47	0,26	0,20	0,12	0,09	0,06	0,04
C₃H₆+C₃H₈ (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,09	0,19	0,31	0,27	0,23	0,13	0,09	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01

Tableau D -2 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	Restant
N_{n,pyrolyse} (mole)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01114	0,06363	0,07110	0,07519	0,06765	0,04929	0,03736	0,03508	0,03223	0,03121	0,02966	0,02852	0,02680	0,02578	0,02423	0,01879	N _{j,n,restant}
N_{pyrolyse.restant} (mole)	0,02808																				
N_{produit} (mole)	2,56274																				
H₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00029	0,00033	0,00037	0,00042	0,00058	0,00132	0,00185	0,00369	0,00565	0,00808	0,00930	0,01087	0,01141	0,01239	0,01035	0,01547
O₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N₂ (% v/v)	0,00000	0,12848	0,12848	0,12848	0,11734	0,06485	0,05738	0,05286	0,06039	0,07876	0,09068	0,09297	0,09581	0,09683	0,09838	0,09952	0,10124	0,10226	0,10381	0,08358	0,12487
CH₄ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00060	0,00124	0,00258	0,00830	0,01197	0,01176	0,01194	0,01238	0,01211	0,01070	0,00947	0,00785	0,00703	0,00558	0,00381	0,00569
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00213	0,02494	0,02920	0,03112	0,02678	0,01768	0,01270	0,01141	0,00981	0,00885	0,00707	0,00597	0,00486	0,00466	0,00435	0,00341	0,00509
CO₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00901	0,03767	0,04010	0,04058	0,03088	0,01697	0,00943	0,00789	0,00497	0,00366	0,00329	0,00335	0,00294	0,00244	0,00175	0,00110	0,00164
C₂H₂+C₂H₄ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00007	0,00013	0,00020	0,00044	0,00067	0,00066	0,00058	0,00036	0,00022	0,00014	0,00012	0,00010	0,00009	0,00008	0,00007	0,00010
C₂H₆ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00003	0,00023	0,00059	0,00102	0,00115	0,00112	0,00086	0,00060	0,00033	0,00026	0,00015	0,00012	0,00008	0,00005	0,00007
C₃H₆+C₃H₈ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00006	0,00011	0,00025	0,00039	0,00034	0,00030	0,00017	0,00011	0,00004	0,00005	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00002

Tableau E -2 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$X_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$X_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$Y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$Z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	3,60	0,09237	14,09	2	0,18474	1,03	241	22,26169	11,74
O₂	0,00	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	74,41	1,90699		28	53,39575				
CH₄	4,80	0,12302	18,76	16	1,96827	10,93	803	98,78279	52,07
CO	8,20	0,21005	32,03	28	5,88152	32,67	283	59,44538	31,34
CO₂	8,49	0,21767	33,19	44	9,57734	53,19	0	0,00000	0,00
C₂H₂+C₂H₄	0,16	0,00403	0,61	27	0,10868	0,60	1298	5,22470	2,75
C₂H₆	0,26	0,00666	1,02	30	0,19985	1,11	1,56	0,01039	0,01
C₃H₆+C₃H₈	0,08	0,00196	0,30	43	0,08414	0,47	2029	3,97012	2,09
N_{pyrolyse}		0,65575	m_{pyrolyse}		18,00454	E_{pyrolyse}		189,69508	
						PCI (kJ/kg)		10535,96	
						PCI (kJ/mole)		289,28	
						PCI (kJ/Nm³)		12914,19	

Annexe 5 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne à 405 °C sous une puissance de chauffe de 25% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -3 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température T5 (°C)	7	178	200	285	320	350	370	402	390	373	363	358
T _{i,n} (°C)	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T _{f,n} (°C)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
P _{eff} (bar)	0	2	2	2	3	3	3	2,7	3	3	3	2,6
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,07	0,29	0,39	0,47	0,54	0,56	0,33	0,20	0,16
O ₂ (% v/v)	0,16	0,51	0,27	0,31	0,16	0,09	0,08	0,05	0,07	0,09	0,18	0,21
N ₂ (% v/v)	97,23	96,85	97,28	95,18	69,39	44,85	36,39	44,31	62,95	80,57	88,44	91,06
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	7,07	0,28	0,86	2,56	4,37	2,70	1,61	1,25
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	18,90	18,87	23,58	19,62	11,07	4,87	2,37	1,54
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,04	0,07	1,67	2,01	32,59	35,41	29,73	17,61	8,26	4,62	3,41
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,11	0,20	0,25	0,15	0,09	0,07
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,09	0,22	0,33	0,21	0,12	0,09
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,11	0,22	0,30	0,18	0,11	0,09

Tableau B -3 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,07	0,30	0,41	0,49	0,57	0,59	0,34	0,21	0,17
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	99,96	99,88	98,17	72,00	47,19	38,22	46,31	65,92	83,73	91,58	93,53
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,91	2,69	4,59	2,82	1,68	1,40
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	7,25	19,52	24,48	20,18	11,41	4,98	2,42	1,80
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,04	0,11	1,76	20,42	32,46	35,62	29,67	16,65	7,62	3,79	2,85
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,10	0,23	0,34	0,22	0,13	0,11
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,13	0,18	0,11	0,06	0,05
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,12	0,23	0,32	0,19	0,11	0,09

Tableau C -3 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,08870	0,08870	0,08870	0,13330	0,13330	0,13330	0,11992	0,13330	0,13330	0,13330	0,11546
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,10	0,39	0,45	0,52	0,59	0,60	0,26	0,16	0,16
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	99,93	99,85	97,28	63,03	38,69	35,14	49,39	72,64	89,83	94,27	94,29
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	1,12	3,36	5,25	2,21	1,30	1,29
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	9,73	23,72	26,17	18,55	8,41	2,78	1,55	1,55
CO_2 (% v/v)	0,00	0,07	0,15	2,61	26,81	36,58	36,71	27,40	12,19	4,52	2,48	2,48
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,12	0,27	0,38	0,17	0,10	0,10
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,08	0,16	0,19	0,09	0,05	0,05
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,14	0,27	0,34	0,14	0,09	0,08

Tableau D -3 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00006	0,00014	0,00241	0,04928	0,08173	0,08645	0,06069	0,03647	0,01356	0,00763	0,00659	$N_{j,n,restant}$
$N_{pyrolyse,restant}$ (mole)	0,01172												
$N_{produit}$ (mole)	1,50666												
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00009	0,00051	0,00060	0,00069	0,00071	0,00080	0,00034	0,00021	0,00018	0,00032
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,08865	0,08857	0,08629	0,08402	0,05157	0,04685	0,05923	0,09683	0,11974	0,12567	0,10887	0,19365
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00053	0,00150	0,00403	0,00700	0,00294	0,00173	0,00149	0,00265
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01297	0,03161	0,03489	0,02224	0,01121	0,00371	0,00206	0,00179	0,00318
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00006	0,00013	0,00231	0,03574	0,04876	0,04893	0,03286	0,01625	0,00603	0,00331	0,00286	0,00509
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00001	0,00003	0,00007	0,00016	0,00033	0,00051	0,00023	0,00013	0,00011	0,00020
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00005	0,00010	0,00019	0,00026	0,00011	0,00007	0,00006	0,00010
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00009	0,00018	0,00033	0,00046	0,00019	0,00012	0,00010	0,00017

Tableau E -3 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,30	0,00447	1,25	2	0,00893	0,07	241	1,07622	1,82
O₂	0,00	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	76,32	1,14994		28	32,19826		-	-	-
CH₄	1,45	0,02186	6,13	16	0,34971	2,72	803	17,55092	29,61
CO	8,21	0,12366	34,67	28	3,46254	26,90	283	34,99641	59,03
CO₂	13,43	0,20235	56,72	44	8,90336	69,17	0	0,00000	0,00
C₂H₂+C₂H₄	0,12	0,00178	0,50	27	0,04798	0,37	1298	2,30663	3,89
C₂H₆	0,06	0,00096	0,27	30	0,02884	0,22	1,56	0,00150	0,00
C₃H₆+C₃H₈	0,11	0,00165	0,46	43	0,07102	0,55	2029	3,35121	5,65
N_{pyrolyse}		0,35672361	m_{pyrolyse}		12,87238	E_{pyrolyse}		59,28289	
							PCI (kJ/kg)	4 605,43	
							PCI (kJ/mole)	166,19	
							PCI (kJ/Nm³)	7 419,07	

Annexe 6 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 50% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -4 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Température T5 (°C)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T _{i,n} (°C)	13	180	245	332	373	419	433	408	384	372
T _{f,n} (°C)	13	16	16	16	16	17	17	17	17	17
P _{eff} (bar)	0	3	3	3	3	3	3	3	3	2
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,13	0,28	0,38	0,46	0,67	0,65	0,50
O ₂ (% v/v)	1,17	1,19	0,98	1,04	0,46	0,54	0,35	0,40	0,30	0,43
N ₂ (% v/v)	99,09	99,11	98,65	77,01	53,20	42,18	38,01	48,37	63,13	75,80
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,16	1,11	3,20	5,09	6,97	6,03	4,17
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	6,52	16,14	20,61	22,28	18,07	12,71	7,93
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,28	14,45	27,62	32,21	32,60	22,25	14,98	9,46
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09	0,21	0,32	0,45	0,39	0,28
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,25	0,42	0,69	0,62	0,47
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,13	0,20	0,28	0,25	0,18

Tableau B -4 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,29	0,39	0,47	0,70	0,67	0,52
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	99,69	77,35	53,09	41,25	37,36	48,64	63,48	76,32
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,17	1,15	3,30	5,19	7,25	6,18	4,30
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	6,92	16,68	21,25	22,74	18,79	13,03	8,17
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,29	15,34	28,55	33,20	33,27	23,14	15,35	9,75
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09	0,22	0,33	0,47	0,40	0,29
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,26	0,43	0,72	0,64	0,48
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,13	0,20	0,29	0,26	0,19

Tableau C -4 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,13038	0,13038	0,13038	0,13038	0,12978	0,12978	0,12978	0,12978	0,08626
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,19	0,34	0,43	0,50	0,78	0,66	0,44
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	100,00	99,59	69,67	44,74	37,16	36,02	52,54	68,61	82,99
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,23	1,48	4,04	5,85	7,96	5,81	3,32
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	9,30	20,04	22,82	23,26	17,43	11,04	5,64
CO_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,40	20,52	33,09	34,81	33,30	19,64	12,66	6,83
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,04	0,11	0,26	0,36	0,52	0,38	0,23
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,12	0,31	0,49	0,82	0,61	0,41
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,16	0,23	0,32	0,24	0,15

Tableau D -4 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,00053	0,03955	0,07205	0,08155	0,08303	0,06159	0,04074	0,01467	$N_{j,n,restant}$
$N_{pyrolyse.restant}$ (mole)	0,03443										
$N_{produit}$ (mole)	1,32933										
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00024	0,00045	0,00055	0,00064	0,00101	0,00085	0,00038	0,00088
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,13038	0,12985	0,09083	0,05834	0,04823	0,04675	0,06819	0,08904	0,07159	0,16798
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00030	0,00193	0,00525	0,00759	0,01033	0,00754	0,00286	0,00671
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,01213	0,02613	0,02962	0,03018	0,02262	0,01432	0,00487	0,01142
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00052	0,02676	0,04315	0,04518	0,04321	0,02549	0,01643	0,00589	0,01382
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00002	0,00005	0,00015	0,00034	0,00047	0,00067	0,00049	0,00020	0,00047
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00015	0,00041	0,00063	0,00106	0,00079	0,00035	0,00082
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00008	0,00021	0,00030	0,00042	0,00032	0,00013	0,00030

Tableau E -4 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,38%	0,00500	1,17%	2	0,01001	0,07%	241	1,20570	1,41%
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	67,79%	0,90118		28	25,23314				
CH₄	3,20%	0,04251	9,93%	16	0,68022	4,56%	803	34,13869	39,93%
CO	11,38%	0,15129	35,34%	28	4,23624	28,42%	283	42,81632	50,08%
CO₂	16,58%	0,22045	51,49%	44	9,69964	65,07%	0	0,00000	0,00%
C₂H₂+C₂H₄	0,21%	0,00285	0,67%	27	0,07702	0,52%	1298	3,70251	4,33%
C₂H₆	0,32%	0,00425	0,99%	30	0,12754	0,86%	1,56	0,00663	0,01%
C₃H₆+C₃H₈	0,13%	0,00179	0,42%	43	0,07690	0,52%	2029	3,62854	4,24%
N_{pyrolyse}		0,42815	m_{pyrolyse}		14,90757	E_{pyrolyse}		85,49840	
								PCI (kJ/kg)	5735,23
								PCI (kJ/mole)	199,69
								PCI (kJ/Nm³)	8914,85

Annexe 7 : Résultats de la pyrolyse des copeaux du chêne sous une puissance de chauffe de 100% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -5 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température T5 (°C)	12	125	241	315	430	477	507	508	470	440	410	346
T _{i,n} (°C)	12	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
T _{f,n} (°C)	12	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
P _{eff} (bar)	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,63	1,12	1,73	2,60	3,58	2,96	1,62	0,66
O ₂ (% v/v)	0,48	1,81	0,80	0,50	0,36	0,35	0,60	0,57	0,56	0,60	0,53	0,62
N ₂ (% v/v)	100,55	98,74	99,51	83,68	42,88	26,04	21,21	22,43	37,55	61,37	81,66	92,98
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,38	4,33	8,21	11,39	13,43	12,71	8,49	4,21	1,61
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	4,87	20,80	28,46	31,38	30,96	23,89	13,79	6,03	2,10
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,47	10,45	30,20	33,58	30,30	25,62	18,53	10,36	4,89	1,82
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,36	0,72	0,93	0,98	0,76	0,43	0,19	0,07
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,37	0,71	0,96	1,11	1,03	0,68	0,35	0,14
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,19	0,36	0,46	0,49	0,40	0,25	0,12	0,05

Tableau B -5 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,64	1,15	1,80	2,73	3,72	3,09	1,67	0,68
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	99,51	83,70	42,15	25,19	19,60	21,13	36,70	61,47	82,04	93,35
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,39	4,40	8,39	11,87	14,09	13,21	8,85	4,34	1,66
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	4,99	21,16	29,10	32,70	32,47	24,83	14,38	6,22	2,17
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,49	10,71	30,72	34,34	31,58	26,87	19,26	10,80	5,04	1,88
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,37	0,74	0,97	1,03	0,79	0,45	0,20	0,07
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,38	0,73	1,00	1,16	1,07	0,71	0,36	0,14
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,19	0,37	0,48	0,51	0,42	0,26	0,12	0,05

Tableau C -5 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009	0,13009
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,19	0,81	1,32	2,03	3,04	4,06	2,87	1,19	0,34
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	100,00	99,35	78,28	27,92	19,39	17,69	21,66	42,03	69,95	89,09	97,22
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,52	5,78	9,76	13,06	14,85	12,91	7,36	2,80	0,74
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	6,70	26,69	31,82	33,93	32,40	22,21	10,79	3,43	0,78
CO_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,65	14,21	37,57	35,57	30,63	25,26	16,65	7,90	3,07	0,79
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,04	0,48	0,86	1,05	1,05	0,71	0,33	0,11	0,03
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,04	0,49	0,85	1,09	1,22	1,04	0,58	0,24	0,07
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,26	0,43	0,52	0,53	0,38	0,21	0,08	0,03

Tableau D -5 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,00085	0,02825	0,09377	0,10487	0,10708	0,10192	0,07541	0,03909	0,01420	0,00362	$N_{j,n,restant}$
$N_{pyrolyse,restant}$ (mole)	0,00581												
$N_{produit}$ (mole)	1,63975												
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00025	0,00106	0,00171	0,00264	0,00396	0,00528	0,00373	0,00154	0,00044	0,00071
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,13009	0,12924	0,10184	0,03632	0,02522	0,02301	0,02818	0,05468	0,09100	0,11589	0,12647	0,20292
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00068	0,00752	0,01270	0,01699	0,01931	0,01680	0,00957	0,00364	0,00097	0,00155
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00871	0,03472	0,04140	0,04415	0,04214	0,02890	0,01404	0,00446	0,00101	0,00162
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00085	0,01848	0,04887	0,04628	0,03985	0,03286	0,02166	0,01028	0,00400	0,00103	0,00166
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00005	0,00063	0,00112	0,00136	0,00136	0,00092	0,00043	0,00014	0,00004	0,00006
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00005	0,00064	0,00110	0,00142	0,00159	0,00135	0,00076	0,00031	0,00009	0,00015
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00033	0,00056	0,00067	0,00068	0,00050	0,00027	0,00010	0,00003	0,00006

Tableau E -5 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	1,30%	0,02133	3,71	2	0,04267	0,24	241	5,14149	3,33
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	64,94%	1,06488		28	29,81667				
CH₄	5,47%	0,08972	15,61	16	1,43555	7,92	803	72,04686	46,70
CO	13,49%	0,22116	38,47	28	6,19250	34,15	283	62,58852	40,57
CO₂	13,77%	0,22583	39,28	44	9,93637	54,79	0	0,00000	0,00
C₂H₂+C₂H₄	0,37%	0,00613	1,07	27	0,16541	0,91	1298	7,95177	5,15
C₂H₆	0,46%	0,00747	1,30	30	0,22420	1,24	1,56	0,01166	0,01
C₃H₆+C₃H₈	0,20%	0,00322	0,56	43	0,13858	0,76	2029	6,53920	4,24
N_{pyrolyse}		0,574865987	m_{pyrolyse}		18,13529	E_{pyrolyse}		154,27949	
							PCI (kJ/kg)	8507,14	
							PCI (kJ/mole)	268,37	
							PCI (kJ/Nm³)	11981,01	

Annexe 8 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du chêne à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -6 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température T5 (°C)	22	182	250	310	336	364	400	396	380	352	337
T _{i,n} (°C)	22	24	25	25	25	25	25	25	25	25	25
T _{f,n} (°C)	22	22	23	23	23	23	23	23	23	23	23
P _{eff} (bar)	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3,4
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,25	0,30	0,34	0,36	0,35	0,23	0,15
O ₂ (% v/v)	2,24	1,32	0,81	0,58	0,40	0,45	0,47	0,74	0,90	1,36	1,46
N ₂ (% v/v)	93,91	94,75	90,15	63,99	46,81	41,00	42,03	49,99	59,97	76,93	84,34
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,13	0,50	1,42	3,69	5,37	5,54	3,31	1,94
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	9,80	17,37	20,14	18,73	15,70	11,64	5,57	2,89
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	5,56	22,56	30,48	32,54	30,15	23,00	17,19	8,03	4,80
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	0,12	0,24	0,33	0,33	0,20	0,12
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,12	0,30	0,45	0,49	0,31	0,19
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,07	0,13	0,27	0,35	0,36	0,21	0,14

Tableau B -6 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,15	0,27	0,32	0,36	0,39	0,38	0,26	0,17
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	93,98	65,35	48,10	41,72	42,77	50,79	61,09	80,01	88,47
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,53	1,51	3,93	5,80	6,00	3,70	2,19
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	10,38	18,48	21,43	19,95	16,96	12,62	6,23	3,26
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	6,01	23,91	32,43	34,63	32,12	24,84	18,63	8,99	5,41
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	0,13	0,26	0,36	0,36	0,22	0,14
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,13	0,32	0,49	0,53	0,35	0,21
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,07	0,14	0,29	0,38	0,39	0,24	0,16

Tableau C -6 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,12718	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,14370
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,20	0,31	0,34	0,38	0,40	0,38	0,22	0,14
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	100,00	91,92	55,59	42,22	39,54	43,13	53,53	64,60	86,46	91,01
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,18	0,67	1,84	4,76	6,44	6,07	2,92	1,73
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	13,92	21,24	22,44	19,45	15,94	11,14	4,06	2,36
CO_2 (% v/v)	0,00	0,00	8,06	30,00	35,33	35,38	31,26	22,36	16,51	5,70	4,33
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,04	0,09	0,15	0,30	0,39	0,36	0,18	0,11
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	0,15	0,38	0,54	0,55	0,28	0,17
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09	0,16	0,34	0,41	0,39	0,18	0,13

Tableau D -6 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,01024	0,05629	0,07325	0,07664	0,07209	0,05891	0,04487	0,01717	0,01291	$N_{i,n,restant}$
$N_{pyrolyse,restant}$ (mole)	0,01892											
$N_{produit}$ (mole)	1,49551											
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00025	0,00039	0,00043	0,00048	0,00050	0,00048	0,00027	0,00020	0,00030
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,12718	0,11652	0,07047	0,05351	0,05012	0,05467	0,06785	0,08189	0,10959	0,13078	0,19163
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00023	0,00084	0,00234	0,00603	0,00816	0,00770	0,00370	0,00249	0,00364
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,01765	0,02692	0,02844	0,02465	0,02020	0,01412	0,00515	0,00339	0,00497
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,01022	0,03803	0,04478	0,04485	0,03963	0,02834	0,02093	0,00723	0,00623	0,00913
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00005	0,00011	0,00018	0,00038	0,00050	0,00045	0,00023	0,00016	0,00023
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00002	0,00003	0,00008	0,00019	0,00049	0,00069	0,00069	0,00036	0,00025	0,00037
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00012	0,00020	0,00043	0,00052	0,00050	0,00023	0,00019	0,00028

Tableau E -6 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,22%	0,00330	0,75%	2	0,00661	0,04%	241	0,79649	1,02%
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	70,49%	1,05424		28	29,51873				
CH₄	2,35%	0,03513	7,96%	16	0,56215	3,54%	803	28,21306	36,05%
CO	9,73%	0,14549	32,97%	28	4,07385	25,65%	283	41,17502	52,61%
CO₂	16,67%	0,24937	56,51%	44	10,97209	69,10%	0	0,00000	0,00%
C₂H₂+C₂H₄	0,15%	0,00229	0,52%	27	0,06186	0,39%	1298	2,97367	3,80%
C₂H₆	0,21%	0,00317	0,72%	30	0,09513	0,60%	1,56	0,00495	0,01%
C₃H₆+C₃H₈	0,17%	0,00251	0,57%	43	0,10798	0,68%	2029	5,09498	6,51%
N_{pyrolyse}		0,44127293	m_{pyrolyse}		15,87967	E_{pyrolyse}		78,25817	
						PCI (kJ/kg)	4 928,20		
						PCI (kJ/mole)	177,35		
						PCI (kJ/Nm³)	7 917,25		

Annexe 9 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du sapin à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -7 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température T5 (°C)	17	130	208	250	290	317	336	366	400	399	380	361
T _{i,n} (°C)	17	20	20	21	21	21	21	21	21	21	21	21
T _{f,n} (°C)	17	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
P _{eff} (bar)	0	3	3	2,8	3	3	3	3	2,6	3	2,8	2,8
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,32	0,48	0,55	0,52	0,44	0,35	0,22
O ₂ (% v/v)	0,54	0,19	0,14	0,21	0,43	0,29	0,24	0,38	0,56	0,34	0,33	0,40
N ₂ (% v/v)	99,06	98,32	97,39	95,50	80,64	56,88	41,76	36,34	39,20	51,16	68,68	83,02
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,58	1,77	4,87	8,40	6,59	3,46
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	1,48	4,75	15,11	22,27	24,86	22,35	16,01	9,28	4,42
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	12,93	26,43	32,48	34,25	29,66	20,37	11,84	5,68
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,15	0,30	0,48	0,40	0,22
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,16	0,38	0,71	0,62	0,35
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,13	0,29	0,50	0,43	0,24

Tableau B -7 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,33	0,50	0,57	0,55	0,45	0,36	0,23
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	100,00	98,46	81,59	56,96	42,14	36,01	38,77	51,49	69,54	84,80
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,60	1,83	5,11	8,69	6,80	3,60
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	1,54	4,91	15,45	23,00	25,71	23,44	16,55	9,58	4,60
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	13,37	27,02	33,55	35,42	31,11	21,06	12,22	5,92
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,16	0,31	0,50	0,41	0,23
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,17	0,40	0,73	0,64	0,36
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,13	0,30	0,52	0,44	0,25

Tableau C -7 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{j,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,12907	0,12907	0,11989	0,12848	0,12848	0,12848	0,12848	0,11131	0,12848	0,11989	0,11989
H₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,40	0,55	0,59	0,54	0,42	0,33	0,18
O₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N₂ (% v/v)	100,00	100,00	100,00	97,90	75,84	48,56	37,10	33,92	39,86	55,83	76,12	90,38
CH₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,74	2,25	6,40	9,90	6,12	2,44
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	2,10	6,06	19,04	25,58	26,63	22,55	14,21	7,03	2,79
CO₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	17,92	31,67	35,78	36,06	29,42	17,64	8,99	3,61
C₂H₂+C₂H₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,10	0,18	0,38	0,56	0,38	0,16
C₂H₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,08	0,20	0,49	0,85	0,61	0,26
C₃H₆+C₃H₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,16	0,37	0,59	0,42	0,18

Tableau D -7 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{j,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00252	0,03104	0,06609	0,08082	0,08490	0,06695	0,05675	0,02862	0,01154	$N_{j,n,restant}$
$N_{pyrolyse,restant}$ (mole)	0,01963												
$N_{produit}$ (mole)	1,57560												
H₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00021	0,00051	0,00071	0,00076	0,00060	0,00054	0,00039	0,00022	0,00037
O₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N₂ (% v/v)	0,00000	0,12907	0,12907	0,11737	0,09744	0,06239	0,04766	0,04358	0,04436	0,07173	0,09127	0,10836	0,18444
CH₄ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00033	0,00095	0,00289	0,00712	0,01273	0,00733	0,00292	0,00497
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00252	0,00779	0,02446	0,03286	0,03422	0,02510	0,01825	0,00843	0,00334	0,00569
CO₂ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02303	0,04069	0,04597	0,04633	0,03274	0,02266	0,01078	0,00433	0,00737
C₂H₂+C₂H₄ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00005	0,00013	0,00023	0,00042	0,00072	0,00046	0,00019	0,00033
C₂H₆ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00010	0,00026	0,00055	0,00109	0,00073	0,00032	0,00054
C₃H₆+C₃H₈ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00010	0,00020	0,00041	0,00076	0,00050	0,00021	0,00037

Tableau E -7 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,27%	0,00432	0,96%	2	0,00863	0,05%	241	1,04029	1,19%
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,0	-	-	-	-
N₂	71,51%	1,12675		28	31,54896				
CH₄	2,49%	0,03924	8,74%	16	0,62788	3,98%	803	31,51154	36,17%
CO	10,32%	0,16266	36,24%	28	4,55450	28,88%	283	46,03294	52,84%
CO₂	14,85%	0,23390	52,11%	44	10,29180	65,26%	0	0,00000	0,00%
C₂H₂+C₂H₄	0,16%	0,00255	0,57%	27	0,06877	0,44%	1298	3,30592	3,79%
C₂H₆	0,23%	0,00361	0,80%	30	0,10824	0,69%	1,56	0,00563	0,01%
C₃H₆+C₃H₈	0,16%	0,00258	0,57%	43	0,11074	0,70%	2029	5,22537	6,00%
N_{pyrolyse}		0,4488542			15,77055		E_{pyrolyse}	87,12168	
			m_{pyrolyse}				PCI (kJ/kg)	5 524,33	
							PCI (kJ/mole)	194,10	
							PCI (kJ/Nm³)	8 665,09	

Annexe 10 : Résultats de la pyrolyse de la sciure du douglas à 400 °C sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur.

Tableau A -8 : Paramètres des échantillons évacués ainsi que les fractions molaires ($x'_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température T5 (°C)	27	182	208	250	310	336	366	400	399	380	361
T _{i,n} (°C)	22	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
T _{f,n} (°C)	22	22	23	23	23	23	23	23	23	23	23
P _{eff} (bar)	0	3	3	2,6	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,10	0,17	0,24	0,33	0,34	0,34
O ₂ (% v/v)	0,16	0,17	0,22	0,22	0,22	0,24	0,24	0,34	0,35	0,35	0,53
N ₂ (% v/v)	96,36	96,53	95,59	94,51	82,34	64,75	50,23	42,88	44,81	57,98	75,48
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	1,43	4,97	8,29	7,28	4,12
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	3,20	9,17	15,19	19,02	19,05	14,48	7,96
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,90	1,86	10,43	21,69	29,17	28,47	22,22	14,25	6,83
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,13	0,30	0,46	0,39	0,23
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,11	0,35	0,63	0,58	0,36
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	0,26	0,41	0,35	0,21

Tableau B -8 : Fractions molaires calculées ($x_{i,n}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,11	0,18	0,25	0,35	0,36	0,36
O ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (% v/v)	100,00	100,00	99,06	98,05	85,62	67,05	51,55	43,65	45,79	60,03	78,54
CH ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	1,50	5,22	8,74	7,72	4,41
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	3,36	9,64	15,89	19,99	20,09	15,36	8,52
CO ₂ (% v/v)	0,00	0,00	0,94	1,95	10,96	22,80	30,52	29,93	23,44	15,12	7,31
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,14	0,32	0,49	0,41	0,25
C ₂ H ₆ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,12	0,37	0,66	0,62	0,39
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	0,27	0,43	0,37	0,22

Tableau C -8 : Nombres de mole ($N_{n,évacué}$) et fractions molaires des échantillons évacués ($x_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$N_{n,évacué}$ (mole)	0,00000	0,12661	0,12676	0,10982	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676	0,12676
H_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,13	0,20	0,28	0,38	0,37	0,37
O_2 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2 (% v/v)	100,00	100,00	98,74	97,66	81,39	60,72	46,27	40,95	46,52	64,88	84,84
CH_4 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	1,90	6,49	9,94	7,38	3,28
CO (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	4,51	11,78	18,03	21,39	20,13	13,75	6,19
CO_2 (% v/v)	0,00	0,00	1,26	2,34	14,03	26,83	33,15	29,72	21,23	12,28	4,65
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,16	0,38	0,54	0,39	0,19
C_2H_6 (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,14	0,45	0,77	0,60	0,31
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,13	0,33	0,49	0,35	0,17

Tableau D -8 : Nombre de mole ainsi que les fractions molaires des échantillons produits par la pyrolyse ($N_{i,n,évacué}$)

Echantillon (n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Restant
$N_{n,pyrolyse}$ (mole)	0,00000	0,00000	0,00160	0,00257	0,02360	0,04979	0,06810	0,07485	0,06779	0,04451	0,01922	$N_{i,n,restant}$
$N_{pyrolyse,restant}$ (mole)	0,03084											
$N_{produit}$ (mole)	1,45395											
H_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00007	0,00016	0,00026	0,00035	0,00048	0,00046	0,00046	0,00074
O_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
N_2 (% v/v)	0,00000	0,12661	0,12516	0,10725	0,10316	0,07697	0,05866	0,05191	0,05897	0,08225	0,10754	0,17261
CH_4 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00052	0,00241	0,00823	0,01261	0,00935	0,00416	0,00668
CO (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00572	0,01493	0,02285	0,02711	0,02552	0,01743	0,00785	0,01259
CO_2 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00160	0,00257	0,01779	0,03401	0,04203	0,03768	0,02691	0,01557	0,00590	0,00946
$C_2H_2+C_2H_4$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00008	0,00021	0,00048	0,00069	0,00049	0,00024	0,00038
C_2H_6 (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00005	0,00018	0,00058	0,00097	0,00076	0,00039	0,00062
$C_3H_6+C_3H_8$ (% v/v)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00004	0,00017	0,00042	0,00062	0,00044	0,00022	0,00036

Tableau E -8 : Fractions molaires ($x_{j,pyrolyse}$), massiques ($y_{j,pyrolyse}$) et énergétiques ($z_{j,pyrolyse}$) des gaz produit par la pyrolyse.

	$x_{j,produit}$ (% molaire)	$N_{j,produit}$ (mole)	$x_{j,pyrolyse}$ (% molaire)	M_j (g/mol)	$M_{j,p}$ (g)	$y_{j,pyrolyse}$ (% massique)	PCI (kJ/mole)	E (kJ)	$z_{j,pyrolyse}$ (% énergétique)
H₂	0,21%	0,00299	0,78%	2	0,00598	0,05%	241	0,72100	0,88%
O₂	0,00%	0,00000	-	32	0,00000	-	-	-	-
N₂	73,67%	1,07108		28	29,99033		-	-	-
CH₄	3,02%	0,04395	11,48%	16	0,70326	5,31%	803	35,29485	43,09%
CO	9,22%	0,13400	35,00%	28	3,75187	28,32%	283	37,92071	46,30%
CO₂	13,31%	0,19352	50,54%	44	8,51482	64,26%	0	0,00000	0,00%
C₂H₂+C₂H₄	0,18%	0,00259	0,68%	27	0,07006	0,53%	1298	3,36825	4,11%
C₂H₆	0,24%	0,00355	0,93%	30	0,10663	0,80%	1,56	0,00554	0,01%
C₃H₆+C₃H₈	0,16%	0,00226	0,59%	43	0,09729	0,73%	2029	4,59071	5,61%
N_{pyrolyse}	0,3828714	0,3828714	m_{pyrolyse}	13,24992	13,24992	E_{pyrolyse}	81,90107		
						PCI (kJ/kg)	6 181,25		
						PCI (kJ/mole)	213,91		
						PCI (kJ/Nm³)	9 549,68		

Annexe 11 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse

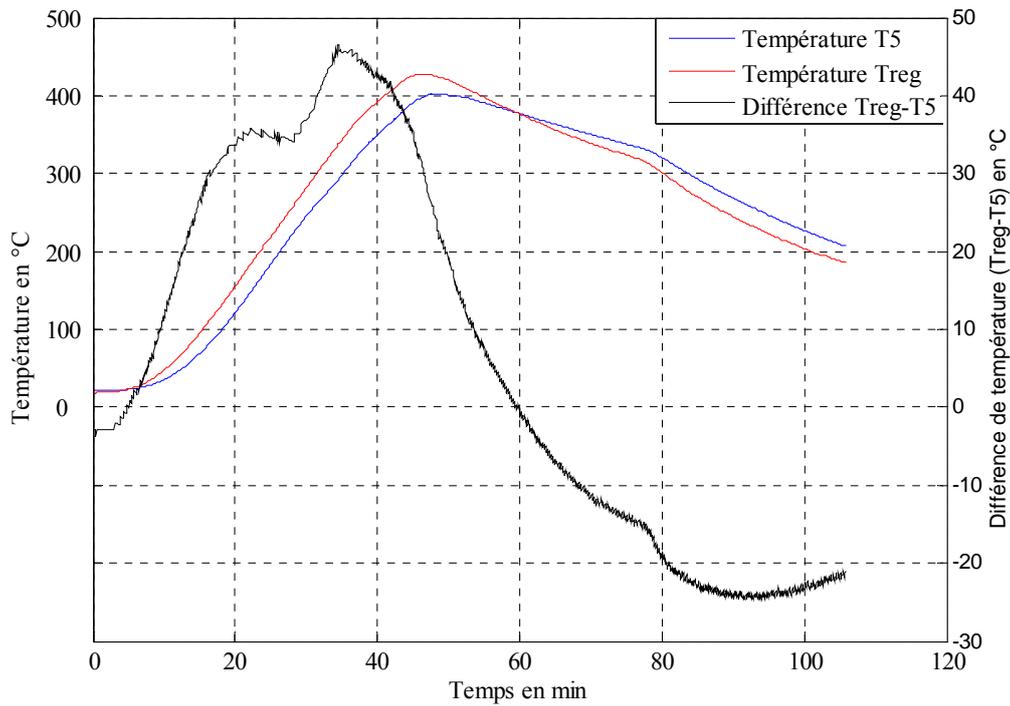


Figure 49 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse sous une puissance de chauffe de 30% de la puissance maximale du pyrolyseur

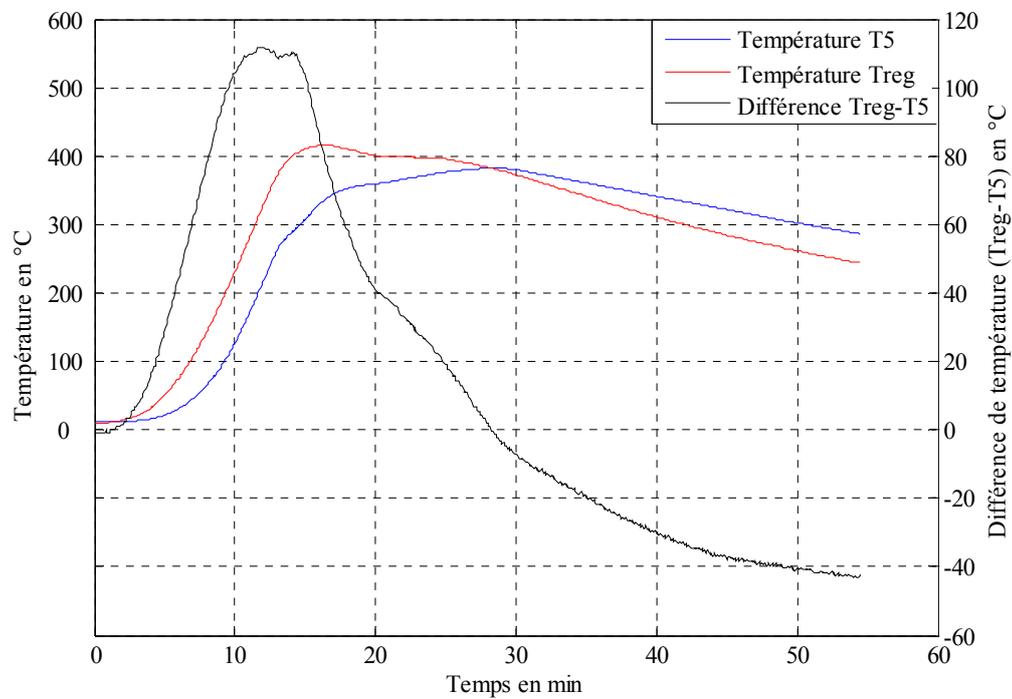


Figure 50 : Températures et différence de températures enregistrées par les thermocouples T5 et Treg pendant la pyrolyse sous une puissance de chauffe de 100% de la puissance maximale du pyrolyseur

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Présentation générale de la biomasse en France [ressource électronique]. [Mise à jour : 29/10/2007] Disponible sur : http://www.industrie.gouv.fr/energie/renou/biomasse/se_biom.htm [Consulté le 28 mai 2009].
- [2] : Parviz Navi et Frédéric Heger, « comportement thermo-hydrromécanique du bois: application technologique et dans les structures » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 2005. 298 p.
- [3] : Floriane Mermoud, « Gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau: de la particule isolée au lit fixe continu » 223p. Thèse doctorat : énergétique et transferts : Toulouse : 2006.
- [4] : Nigel W.Tame, Bogdan Z.Dlugogorski, Eric M.Kennedy « Formation of dioxynes and furans during combustion of treated wood » Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 384-408.
- [5] : Gilles Bourbonnais. Cégep de Sainte-Foy. Document ppt [ressource électronique]. Disponible sur : http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/nva/botanique/powerpoint/botanique_1.ppt [consulté le 17 juin 2009]
- [6] : Xavier Deglise et André Donnot « Combustible bois énergie, article BE8535 » Laboratoire d'étude et de recherches sur le matériau bois. 51 p. UMR INRA/ENGREF/UHP n° 1093.
- [7] : Comité National pour le Développement du Bois (2005) [Ressource électronique]. Se documenter sur le matériau bois : Préservation. Paris-France. Disponible sur : http://www.cndb.org/infotheque/bois_dans_la_construction/preservation.php [consulté le 17 juin 2009]
- [8] : Nigel W.Tame, Bogdan Z.Dlugogorski, Eric M.Kennedy « Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood » Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 384-408.
- [9] : Rebecca E. Ibach « Wood handbook—Wood as an engineering material, Chapter 14 : Wood preservation » 14 p, Forest Products Laboratory : 1999.
- [10] : Johan Sipilä, Maria Zevenhoven, Ron Zevenhoven « Combined thermal treatment of CCA-wood waste and municipal sewage sludge for arsenic emissions control » 47p. Faculty of technology : Report 2007-1: Åbo Akademis Tryckeri : ISBN 978-952-12-1883-5.
- [11] : L. Helsen, Eric Van den Bulck «Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes», Environmental Pollution 134 (2006), 301 - 314.
- [12] : L. Helsen, E. Van den Bulck, S. Mullens, J. Mullens « Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis», Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52 (1999) 65–86.
- [13] : Helena M.Solo-Gabriele, Timothy G.Townsend, Brian Messick, Vandin Calitu « Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash» Journal of Hazardous Materials B89 (2002) 213–232.
- [14] : Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto, Yuji Imamura « Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of CCA-Treated wood », Journal of Hazardous Materials B113 (2004) 247–252.
- [15] : Kifani-Sahban, F. Belkbir, L. Zoulalian, A. « Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique: Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis » Thermochimica Acta, 1996, vol. 284 (2), 341-349.
- [16] : Gérard Antonini, Mourad Hazi « Pyrolyse-gazéification de déchets solides. Etat de l'art des procédés existants. Faisabilité de traitement d'un déchet par pyrolyse ou gazéification » 174 p. Etude ADEME / PROCEDIS : Verneuil-en-Halatte : 2004.
- [17] : <http://www.itebe.org/portail/affiche.asp?num=352&arbo=1>
- [18] : Luc Gerun « Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification » 239 p. Thèse doctorat : Thermique-énergétique : Nantes 2007.
- [19]: <http://www.thecanadianencyclopedia.com/index.cfm?PgNm=TCE&Params=f1SEC848024>
- [20] : Roshan Kamall « Technology Status Report. Coal liquefaction » Department of Trade and Industry. Octobre 1999. DTI/Pub URN 99/1120.
- [21] : Pierre Marion « La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ? » Innovation Energie Environnement. Panorama 2008.
- [22] : Aurélie Julian « Elaboration par coulage en bande et cofrittage de Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches - Performances » 139 p. Thèse de doctorat : Science-Technologie-Santé : Limoges : 2008.
- [23]: L. Helsen, E.Van den Bulck, M.K. Van Bael, J. Mullens, February 2003 «Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge», Journal of Analytical Applied Pyrolysis 68-69 (2003) 613- 633.

-
- [24] : L. Helsen, Eric Van den Bulck «Thermal behavior of arsenic oxides and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon) », *Thermochimica Acta* 414 (2004) 145-153.
- [25] : Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto, Yuji Imamura « Tow possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of CCA-Treated wood », *Journal of Hazardous Materials B113* (2004) 247-252.
- [26] : Qirong Fu, Dimitris S.Argyropoulos, David C.Tilotta, Lucian A.Lucia « Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood, Part II: Effect of phosphoric acid », *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 82 (2008) 140-144.
- [27] : Qirong Fu, Dimitris S.Argyropoulos, David C.Tilotta, Lucian A.Lucia « Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood, Part I: Effect of metal ions », *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 81 (2008) 60-64.
- [28] : Joseph M.Rogers, Mary Stewart, James G.Petrie, Brian S.Haynes « Department and management of metals produced during combustion of CCA-treated timber», *Journal of Hazardous Materials A139* (2007) 500-505.
- [29] : L. Helsen, E. Van den Bulck, K. Van den Broeck, C. Vandecasteele « Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood waste : Chimical determination and statistical analysis of metal input and output; masse balances » *Waste Management*, Vol 17 : No 1 (1997), 79-86.
- [30] : Helena M.Solo-Gabriele, Timothy G.Townsend, Brian Messick, Vandin Calitu « Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash» *Journal of Hazardous Materials B89* (2002) 213–232.
- [31] : Frederic Cuypers, Christopher De Dobbelaere, An Hardy, Marlies K.Van Bael, Lieve Helsen « Thermal behavior of arsenic trioxide adsorbed on activated carbon». *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1238-1243.
- [32] : L. Helsen, Eric Van den Bulck, Herman Coorman, Carlo Vandecasteele «Development of a sampling train for arsenic in pyrolysis vapours resulting from pyrolysis of arsenic containing wood waste». *J. Environ. Monit.* (2003) 758-765.
- [33] : J.J. Helble, W. Mojtahedi, J. Lyyranen, J. Jokiniemi, E. Kauppinen «Trace element partitioning during coal gasification» *J. Aerosol Sci.* Vol. 26. Suppl 1. (1995) S215-S216.
- [34] : M.A.Lopez-Anton, M.Diaz-Somoano, J.L.G. Fierro, M.R. Martinez-Tarazona «Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons» *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 799-805.
- [35] : J.R. Bunt, F.B. Waanders «Trace element behavior in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 1-The volatile elements: Hg, As, Se, Cd et Pb» *Fuel* 87 (2008) 2374-2387.
- [36] : J.R. Bunt, F.B. Waanders «Trace element behavior in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 2-The semi-volatile elements: Cu, Mo, Ni et Zn» *Fuel* 88 (2009) 961-969.
- [37] : A. Zhurinsh, J. Zandersons, G. Dobeles «Slow pyrolysis studies for utilization for impregnated waste timber materials» *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 439-444.
- [38] : Lianzhen Lin, Chung-Yun Hse «Liquifaction of CCA-treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation» *Holzforschung*, Vol. 59, (2005) 285-288.
- [39] : Carole Couhert « Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés – production de gaz de synthèse » 206 p. Thèse de doctorat : Energétique : Paris : 2007.
- [40] : Patric Roussete «Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la microparticule au bois massif » 182 p. Thèse de doctorat : Sciences forestières et du bois : Nancy 1 : 2004.