

CARACTÉRISATION DES FRACTIONS FINES (PM_{2.5}) ET ULTRAFINES (PM_{0.1}) D'AÉROSOLS ISSUS DE LA COMBUSTION DE BOIS DE PIN PAR THERMOGRAVIMÉTRIE

Dorge S.¹, Kehrli D.¹ et Trouvé G.¹

¹Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE), Université de Haute-Alsace, Mulhouse –France

sophie.dorge@uha.fr, gwenaelle.trouve@uha.fr

ABSTRACT

The aim of this work is the characterization of the size distribution of the particles in gaseous emissions during the oxidative pyrolysis of wood. Wood is a renewable and CO₂ neutral resources for energy production. However, the utilization of wood for domestic and district heating may lead to the formation of particles which has a negative health effect due to both small size and chemical composition.

Emission of particles from small pine wood samples oxidation were studied by thermogravimetric analysis under air from 20°C to 900°C at 5°C. min⁻¹. An Electrical Low Pressure Impactor was used to characterize the particle size distributions. Two wood species (8 mm² parallelepiped chips and sawdust sieved below 0.63 mm) were tested. The DTG curves indicate that oxidation of the two species of wood is similar. It begins at 200°C and is achieved at 520°C. Two steps characterize the degradation of wood with simultaneous emissions of CO, CO₂ and volatile organic compounds VOC. The DTG, CO and CO₂ curves present two maxima, peaking at about 300°C and 440°C. Chips and sawdust present weight losses of close to 100% and 96%, respectively. Carbon balance during the burning of chips is higher than those for the sawdust with 72% of the initial carbon as CO, CO₂ and VOC in the exhaust against 65% for sawdust. Production of particles in gases and carbon oxides is simultaneous for both chips and sawdust. The oxidation of sawdust and chips generate 3.4×10⁸ and 3.6×10⁸ particles (PM₁₀) per mg of wood respectively. Aerosols emitted during the volatilization process of the wood samples in thermogravimetric experiments are mainly constituted of fine and ultrafine particles. Particles emitted with a diameter below 1 μm represent 85% of the total amount of particles. 5% and 10% are nanoparticules (PM_{0.1}) for sawdust and chips respectively. The wood samples present a unimodal number size distribution centred at 0.5μm that favours a coagulation mode. Sawdust generates bigger particles than chips with diameter above 1 μm close to 14% of the total number of particle in the exhaust. As a matter of fact, a high apparent density (chips) is a relevant parameter regarding to the oxidation efficiency and the number of particles emitted. In fact, in chips oxidation mass and heat transfer limitation conditions may favour volatilisation and nano-particles formation.

RÉSUMÉ

L'objectif du travail est de caractériser la distribution en taille du nombre de particules émises dans les gaz au cours du procédé d'oxydation du bois. Le bois énergie possède en effet une

réelle place dans le paysage des énergies renouvelables. Si la combustion du bois au titre du chauffage collectif ou individuel émet du dioxyde de carbone, son impact sur l'effet de serre est négligeable car ce gaz est rapidement réutilisé dans la photosynthèse. Néanmoins, l'impact sanitaire des particules émises par cette combustion est à prendre en considération aux regards de leurs dimensions très faibles et de leur chimie de surface.

Afin de mieux cerner les mécanismes de formation des particules, de petites masses de bois de pin ont été portées de 20°C à 900°C dans une thermobalance couplée à un impacteur basse pression (ELPI). Des échantillons de sciure de bois de pin de granulométrie inférieure à 0,63 mm et des plaquettes de pin sous forme de parallépipède de 8 mm² ont été testés. Les courbes thermogravimétriques dérivées DTG montrent que l'oxydation des deux échantillons est similaire. Elle commence vers 200°C et se termine à 520°C. Deux phases principales se distinguent avec une production simultanée d'oxydes de carbone CO et CO₂ et de composés organiques volatils COV. Les courbes DTG, CO et CO₂ présentent deux maxima pour les températures de 300°C et 440°C. Les pertes en masses à 520°C pour les plaquettes et les sciures sont respectivement de 100% et 96%. 72% et 65% du carbone présent initialement dans les deux échantillons sont retrouvés sous ces trois formes dans le cas des plaquettes et de la sciure respectivement. Les plaquettes présentent un meilleur bilan carbone que l'échantillon de sciure. La production de particules dans les gaz et la formation des oxydes de carbone sont parfaitement simultanées et ceci pour les deux types d'échantillons. L'oxydation des sciures et des plaquettes génère respectivement $3,4 \times 10^8$ et $3,6 \times 10^8$ particules par mg de bois. Plus de 85% du nombre total des particules sont des particules de diamètre inférieur à 1 µm. 5% et 10% appartiennent aux nanoparticules (PM_{0,1}) pour les échantillons de sciure et de plaquettes respectivement. La distribution en nombre des particules est unimodale, centrée à 0,5 µm pour les deux échantillons. Cette étude montre qu'un échantillon de masse volumique apparente élevée (cas des plaquettes) améliore les transferts de masse et de chaleur au sein du matériau comparé à un échantillon de faible masse volumique (cas des sciures), aboutissant à la formation d'un aérosol d'oxydation plus richement composé de particules ultrafines ou nanoparticules.

1. INTRODUCTION

A l'heure actuelle, le bois apparaît comme une énergie renouvelable intéressante présentant de nombreux avantages, notamment une grande disponibilité et un bilan CO₂ nul. Cependant, son utilisation dans les appareils de chauffage individuels dans de mauvaises conditions (problèmes d'arrivée d'air, de ramonage, bois de qualité variable...), peut entraîner des émissions de polluants de différentes nature : gazeux (CO, COV, NO_x,...), liquides (goudrons) et solides (suies, particules) [1][2].

Si les polluants gazeux sont maintenant réglementés, ce n'est pas le cas imbrûlés solides qui sont particulièrement dangereux pour l'homme en raison de leurs faibles dimensions [3] (entre 80% et 95% en nombre des poussières émises au cours de la combustion du bois ont un diamètre compris entre 0,4 et 0,9µm en fonction de l'appareil de chauffage utilisé) [4][5][6][7]. En effet, la taille des particules détermine leur site de déposition dans l'appareil respiratoire. Il est admis que les grosses particules ($d > 5-10 \mu\text{m}$) s'arrête dans la région nasopharyngée, les particules de 1 µm à 5 µm dans la région trachéobronchiale alors que les particules fines et ultrafines peuvent atteindre la région bronchiolaire et alvéolaire et y persister. Des études récentes démontrent que l'exposition chez l'homme à des particules

finer conduit à une rétention pulmonaire qui dépend fortement de la concentration ambiante et que cette persistance peut conduire à un remodelage bronchique [8][9][10]. Les particules fines et ultrafines peuvent franchir les barrières épithéliales et aboutir à une translocation rapide vers le sang et une accumulation rapide dans le foie chez l'homme [11]. Les évaluations récentes systématiques des risques sanitaires liés aux particules en suspension dans l'air ambiant, effectuées par le Centre Européen de l'Environnement et de la Santé de l'OMS, permettent de tirer des conclusions quant au lien direct de causalité entre l'exposition et la morbidité/mortalité [12]. Des concentrations accrues de PM_{2,5} dans l'atmosphère augmentent les risques d'hospitalisations en urgence pour des causes cardio-vasculaires et respiratoires, particulièrement chez les enfants en aggravant le développement des fonctions pulmonaires, provoquant des symptômes de toux, de bronchite et d'asthme. La présence de ces particules accroît également le risque de mortalité due à des maladies respiratoires chez les nourrissons de moins de 12 mois. Étant donné que le temps de résidence dans l'atmosphère est d'autant plus long que les particules sont petites, l'exposition à ces particules à long terme diminue de façon significative l'espérance de vie. En effet, une étude américaine montre qu'une augmentation de 10 µg. m⁻³ des concentrations moyennes de PM_{2,5} dans l'atmosphère accroît le facteur de risque de mortalité de 6% [13]. Selon des estimations, les risques relatifs de mortalité due aux maladies cardiovasculaires et du cancer des poumons s'accroissent respectivement de 12% et de 14% par une augmentation de 10 µg.m⁻³ des PM_{2,5} dans l'atmosphère [14].

Il existe deux grandes catégories de particules [15][16] :

- les particules primaires : matières solides, liquides ou gazeuses directement rejetées dans l'atmosphère. Elles peuvent être fines ou grosses et provenir de sources biosynthétiques ou anthropiques.

- les particules secondaires : elles sont issues de transformations physiques ou chimiques qui surviennent dans l'atmosphère et qui constituent le plus fréquemment la fraction fine. Les gaz précurseurs en jeu dans la formation des particules secondaires sont le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x), l'ammoniac (NH₃) et divers hydrocarbures. La distinction de cesdites particules reste difficile en raison de phénomènes de condensation et de nucléation des composés organiques occasionnés par le refroidissement en sortie de réacteur. En conséquence, la quantification des particules primaires nécessite des analyses à haute température [17]. Le but de notre étude étant de caractériser les rejets dans l'atmosphère issus de la combustion du bois, les analyses des gaz et des aérosols à l'émission ont été effectuées à température ambiante, ceci rendant la comparaison avec les données de la littérature difficile. De nombreuses études réalisées sur la combustion du bois ont montré que la quantité, la nature chimique et la taille des particules émises, dépendent à la fois de la nature et de la qualité du combustible bois, de l'appareil dans lequel se déroulent la combustion et des conditions de combustion utilisées. Il a été montré en effet que la composition du bois et notamment son taux de cendres, influence le nombre de poussières émises [18]. Johansson [16] a comparé les résultats de différentes études dans lesquelles l'humidité du combustible varie. Il n'est pas apparu d'influence significative de l'influence du taux d'humidité du bois sur les émissions en nombre de poussières. Cependant, en étudiant les concentrations en masse, il semble qu'une augmentation de l'humidité du combustible entraîne une augmentation de la masse des particules. En ce qui concerne les paramètres de combustion, le paramètre contrôlable le plus influant est la quantité d'air injectée, caractérisée par la quantité d'oxygène présent dans les fumées. Ainsi pour limiter les émissions particulaires, il convient de régler le débit d'air de façon appropriée : un taux d'oxygène trop faible implique une combustion incomplète et la production de monoxyde de carbone et de

particules. Un taux d'oxygène trop élevé refroidit la flamme et produit les mêmes effets [5][16][19][20]. Outre la quantité de poussières émises, leurs dimensions dépendent également de l'excès d'air [21]. S'il y a trop ou pas assez d'air, la quantité et les dimensions des poussières augmentent, mais cette augmentation est plus importante lorsque l'excès d'air est trop grand [22]. Les résultats de Gaegauf et al. [23] montrent qu'une diminution de l'excès d'oxygène entraîne à la fois une diminution des quantités de poussières émises et une augmentation de leur diamètre. L'évolution de la quantité de particules émises avec l'excès d'air est analogue à celle du CO. Il est donc possible en optimisant les paramètres de combustion, de déterminer les configurations nécessaires à une production minimale de poussières [5].

L'objectif de notre étude est de caractériser les émissions gazeuses (nature des particules émises, quantité de CO, CO₂ et de COV émis) au cours de la combustion d'échantillons de bois de pin de différentes granulométries, afin de vérifier la présence de limitations dues au transfert de masse et de chaleur au sein du bois. Pour ce faire, des analyses thermogravimétriques sous air de 20°C à 900°C (5°C.min⁻¹) ont été réalisées sur deux échantillons de pin brut, des plaquettes de 8 mm² de surface et de la sciure, de granulométrie inférieure à 0,63 mm. Un granulomètre ELPI a été utilisé pour caractériser les distributions en taille des particules émises dans une plage granulométrique comprise entre 29 nm et 10 µm. La perte en masse et les émissions de CO, CO₂ et de COV, ont été également suivies.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Présentation des échantillons de bois

Pour cette étude, deux échantillons de pin brut différenciés par leur granulométrie ont été choisis : des plaquettes parallélépipédiques de 8 mm² de surface et de la sciure de granulométrie inférieure à 0,63 mm. L'analyse élémentaire des deux échantillons révèle des teneurs en carbone, hydrogène, oxygène et azote de 47,0%, 7,0%, 45,9% et 0,1% respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles rencontrées dans la littérature pour les bois naturels [24]. Quatre à six expériences thermogravimétriques par échantillon ont été réalisées permettant autant de fois la mesure des pertes en masse, des émissions gazeuses et des particules. L'erreur de répétabilité a été estimée par le calcul de la déviation standard relative.

2.2 Analyse par thermogravimétrie

Les données thermogravimétriques ont été obtenues à l'aide d'une microbalance CAHN TG-121. Une masse de 20 mg d'échantillon de pin est placée dans un creuset en platine ouvert et est soumise à une montée en température de 20°C à 900°C avec une vitesse de chauffe égale à 5°C.min⁻¹ sous un flux d'air de 12 Nl.h⁻¹. La précision de la thermobalance vis-à-vis de la masse pesée est de 0,1 µg. Le four régule avec une précision de 0,02°C.min⁻¹.

2.3 Analyse des gaz

L'analyse des gaz émis (CO, CO₂ et COV) est effectuée à l'aide d'un analyseur infrarouge CO/CO₂ et d'un FID, tout deux de type Rosemount NGA 2000. Le FID permet l'analyse en ligne des hydrocarbures dans les mélanges gazeux. Son principe repose sur la mesure du courant d'ionisation généré par la dissociation des hydrocarbures lorsqu'ils sont brûlés dans une flamme. Des filtres hydrophobes ont été installés en amont des analyseurs afin de piéger l'eau et les goudrons émis. Un granulomètre ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) DEKATI va permettre de caractériser la distribution granulométriques des particules émises au cours des processus de dégradation. Les deux analyseurs Rosemount et l'ELPI sont placés alternativement en sortie de réacteur afin de quantifier d'une part la quantité de CO, de CO₂ et de COV émis, et d'autre part, le nombre de particules émises au cours de la combustion du bois.

2.3.1 Étalonnage des analyseurs Rosemount NGA 2000 infrarouge CO/CO₂ et FID

Les deux analyseurs infrarouges et FID Rosemount NGA 2000, ont des plages de mesure réglables. Les plages utilisées pour cette étude ont été fixées à :

- 0 à 12000 ppm et 0 à 10000 ppm pour l'analyseur infrarouge CO₂ et CO respectivement.
- Pour le FID, le travail a été réalisé sur une plage de mesure 0 à 3000 ppm.

L'étalonnage des deux appareils a été effectué à un débit de gaz identique à celui utilisé pour les mesures réelles, à savoir 12 NL.h⁻¹. Il s'agit d'un étalonnage à « deux points » : le point 0 ppm (obtenu sous courant de gaz azote) et la pente de la droite d'étalonnage obtenue avec une concentration connue d'un gaz étalon. Pour l'étalonnage de l'analyseur CO/CO₂, les gaz étalons utilisés ont des concentrations égales à 9600 ± 200 ppm en monoxyde de carbone et 9500 ± 200 ppm en dioxyde de carbone. Le gaz étalon utilisé pour le FID est le propane de concentration 840 ± 20 ppm. Les facteurs de tolérance (les déviations standards relatives) des mesures effectuées pour l'étalonnage ont été fixés à 20%. En cas de dépassement de ces seuils au cours de la procédure d'étalonnage, les paramètres concernés sont alors réajustés.

La classe de précision des analyseurs Rosemount NGA 2000 est de 1, c'est-à-dire que l'incertitude relative sur une mesure est de 1% de la plage utilisée, soit une incertitude absolue de 120 ppm pour le CO₂, 100 ppm pour le CO et 30 ppm pour les hydrocarbures exprimés en C₁.

Les déviations standards relatives pour l'ensemble des mesures sur les facteurs d'émission sont de 15% pour le dioxyde de carbone, 40% pour le monoxyde de carbone et de 14% pour les COV respectivement. La déviation standard relative est élevée pour les mesures de CO en raison des très faibles teneurs des concentrations mesurées pour l'analyseur infrarouge CO/CO₂.

2.3.2. Granulomètre ELPI

a) Principe de fonctionnement

Le granulomètre ELPI permet de mesurer la concentration particulaire d'un aérosol par classe de taille. La taille des particules est obtenue par classification inertielle au moyen d'une rampe d'impacteurs montés en cascade fonctionnant à basse pression. Ils sont au nombre de 12, ce qui permet d'obtenir les distributions granulométriques en masse et en nombre de 12 classes

de taille comprise entre 29 nm et 10 μm dans notre cas (tableau 1). La concentration particulaire est calculée à partir de la mesure de la charge électrique portée par les particules. Celles-ci sont préalablement chargées par un chargeur à effet couronne placé à l'entrée du granulomètre avant d'être introduites dans la rampe d'impacteurs pour y être triées selon leurs propriétés inertielles et aérodynamiques (diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique). Chaque particule venant s'impacter sur un des plateaux de l'impacteur lui communique sa ou ses charges électriques. Le flux de charge entre le plateau et le système de mesure (électromètre) provoque un courant électrique. L'électromètre mesure simultanément le courant de chaque plateau et le convertit directement en nombre de particules et en concentrations, à l'aide d'algorithmes mathématiques [25]. Dans la suite du manuscrit, les résultats seront présentés en fonction du diamètre moyen géométrique des particules D_m dont la définition est indiquée ci-dessous.

Tableau 1 : Propriétés des étages d'impaction de l'E.L.P.I.

Plateau	D_{ae} (μm)	D_{mi} (μm)	Pression (kPa)
1	0,0288	0,04	10,00
2	0,0573	0,07	22,58
3	0,0954	0,12	38,89
4	0,158	0,20	68,81
5	0,264	0,32	89,14
6	0,384	0,49	97,16
7	0,616	0,77	99,58
8	0,953	1,24	100,51
9	1,61	1,97	101,01
10	2,4	3,10	101,19
11	4,01	5,19	101,25
12	8,18	6,18	101,30

D_{ae} = diamètre aérodynamique du plateau i :

D_{mi} = diamètre moyen géométrique du plateau i :

$$D_{mi} = \sqrt{(D_{ae(i+1)} \times D_{ae(i)})}$$

b) Étalonnage

L'étalonnage de l'impacteur est réalisé par le constructeur DEKATI par une procédure propre à ce type d'appareil mise au point par leurs ingénieurs [26]. Cette procédure comprend après un nettoyage complet, la mesure des valeurs réelles de tous les paramètres du chargeur (tension de la trappe d'ions, tension du chargeur, courant du chargeur), de l'impacteur (pression pour les douze étages, humidité relative, température, temps de résidence, courant des 12 électromètres pour chacune des gammes de sensibilité) et de la pompe (débit). Tous ces paramètres sont mesurés soixante fois avec un pas de temps de 1 s avec l'introduction d'un aérosol étalon polydispersé de di-éthyl-hexyl-sebacate. Les facteurs de tolérance (les déviations standards relatives) de tous ces paramètres sont calculés et doivent être compris entre 1% et 3% pour une utilisation en fonctionnement optimal. En cas de dépassement de ces seuils au cours de la procédure d'étalonnage, les paramètres concernés sont alors réajustés.

Les déviations standards relatives pour l'ensemble des mesures sur les nombres de particules sont comprises entre 23% et 46%. Ces valeurs qui peuvent sembler élevées, sont en accord avec des résultats de la littérature utilisant cette technologie [16].

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résultats thermogravimétriques

La figure 1 représente les thermogrammes (TG) et les courbes dérivées premières (DTG) des plaquettes et de la sciure en fonction de la température pour une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le pourcentage de perte en masse des échantillons X est calculé selon l'équation suivante:

$$X = (m_0 - m/m_0) \times 100$$

avec m_0 la masse initiale d'échantillon introduit et m , la masse de l'échantillon à la température T.

Sur la figure 1, il apparaît que les comportements thermiques des plaquettes et de la sciure sont similaires et s'effectuent en trois phases. La première phase, de 20°C à 180°C correspond au séchage du bois et s'accompagne d'un faible pourcentage de perte en masse de l'ordre de 6%. La décomposition thermique proprement dite des échantillons de bois débute à 180°C et s'effectue en deux étapes. La première étape du processus de décomposition, de 180°C à 320°C , correspond au départ des matières volatiles issues de l'oxydation de deux des trois principaux composés du bois (cellulose et hémicellulose) générant un résidu carboné. La seconde étape correspond à la fois à l'oxydation de ce résidu carboné et à la dévolatilisation du troisième constituant du bois (la lignine). Elle débute à partir de 320°C et s'achève à 520°C . En effet à ce stade, la décomposition du bois est terminée étant donné que le pourcentage de perte en masse se stabilise et atteint une valeur maximale de 99,4% et 96,9% pour les plaquettes et la sciure respectivement. La perte en masse n'est pas totale puisqu'il reste environ 0,7% et 3,1% de cendres pour les plaquettes et la sciure respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux observés par Orfao et al. [27], dans le cas de la combustion de pin naturel et de matériaux lignocellulosiques.

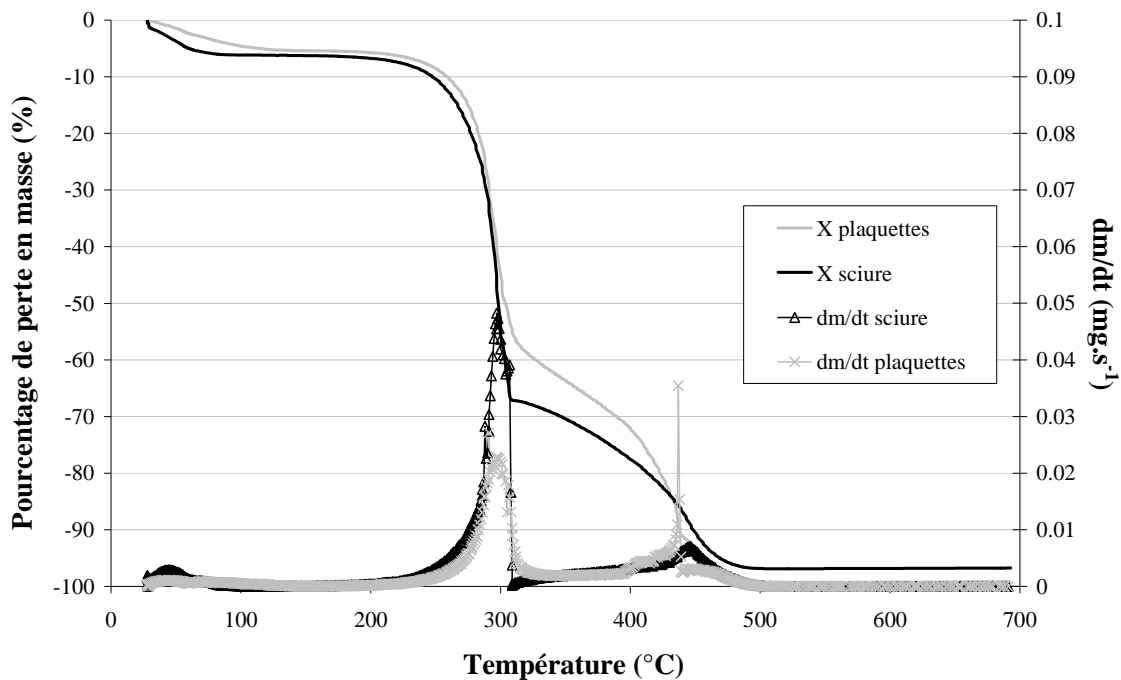


Figure 1 : Courbes TG et DTG des plaquettes et de la sciure de bois de pin brut (vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les différentes granulométries des échantillons de pin ne modifient pas ou très peu les domaines de températures ainsi que la vitesse du départ des matières volatiles dont le maximum se situe à 299°C et 297°C pour les plaquettes et la sciure respectivement. Néanmoins, sur les courbes DTG, nous pouvons observer que l'oxydation du résidu carboné issu des plaquettes (troisième étape) précède celui de la sciure de 10°C . En effet, les maxima du deuxième pic se situent à 437°C et 447°C dans le cas des plaquettes et de la sciure respectivement. La vitesse maximale de dégradation du résidu est également plus importante dans le cas des plaquettes. Les températures et les vitesses des réactions vont en effet dépendre des propriétés des matériaux utilisés comme la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique. Ainsi les plaquettes, qui sont des matériaux plus compacts que la sciure, vont favoriser la conduction de la chaleur au cœur du matériau par rapport aux matériaux fibreux comme la sciure et augmenter ainsi les vitesses de dégradation du matériau, comme l'ont montré Khalfi et al. [28].

Le tableau 2 indique les pourcentages relatifs de pertes de masse correspondant à chaque étape pour les plaquettes et la sciure. La perte en masse principale a lieu au cours de la deuxième étape du processus de dégradation, entre 180°C et 320°C et correspond à la dégradation simultanée de l'hémicellulose et de la cellulose qui se décomposent en produisant des matières volatiles [27]. Le pourcentage de perte en masse au cours de cette étape est plus important dans le cas de la sciure où il atteint $63,2\%$, alors que dans le cas des plaquettes, il est seulement de $55,0\%$. La quantité de matières volatiles est plus importante dans le cas de la sciure. D'après le tableau 2, nous pouvons noter que la quantité de résidu carboné est plus élevée pour les plaquettes, étant donné que le pourcentage de perte en masse des plaquettes au cours de la troisième étape atteint $37,9\%$, alors qu'il n'est que de $27,7\%$ pour la sciure.

Tableau 2 : Pourcentages de perte en masse au cours des trois étapes de combustion des plaquettes et de la sciure.

Domaine de température (°C)	20-180	180-320	320-520	20-520
Plaquettes (%)	6,5	55,0	37,9	99,4
Sciure (%)	6,0	63,2	27,7	96,9

3.2 Émissions de CO et de CO₂

L'évolution des émissions de CO₂ au cours du traitement thermique des plaquettes et de la sciure sont présentées sur la figure 2 en fonction de la température, ainsi que les courbes DTG correspondantes.

La superposition des courbes DTG et des courbes des émissions de dioxyde de carbone sur la figure 2 démontre que les deux étapes principales de l'oxydation des échantillons de bois de pin s'accompagnent principalement de la formation de CO₂. De faibles quantités de monoxyde de carbone sont observées pour les deux échantillons au cours des deux principales étapes du processus.

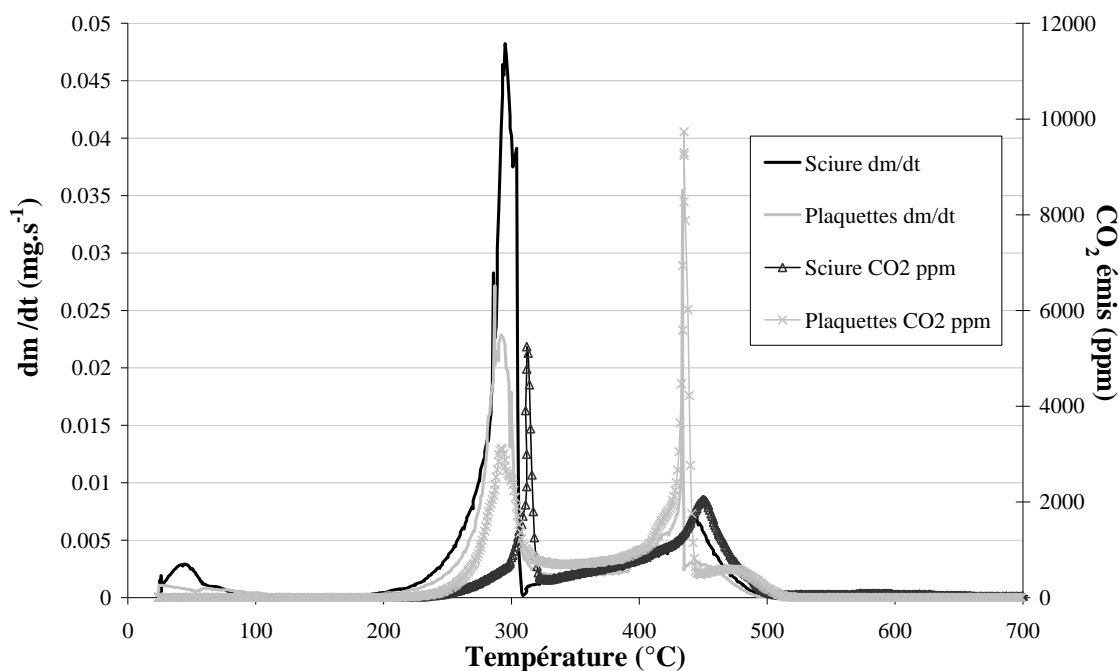


Figure 2 : Courbe DTG et évolution des émissions de CO₂ en fonction de la température au cours du traitement thermique des plaquettes et de la sciure (vitesse de chauffe 5°C.min⁻¹).

Le tableau 3 présente le bilan carbone représenté par la répartition du carbone présent initialement dans le bois dans la phase gazeuse sous forme de CO₂, CO et COV. Les résultats de ce tableau renforcent ceux obtenus par thermogravimétrie et montrent que l'oxydation d'un matériau bois plus compact comme les plaquettes, est plus complète que celle d'un matériau divisé comme les sciures. 72,5% du carbone initial se retrouve dans la phase gazeuse sous forme de CO₂, CO et COV dans le cas des plaquettes. Pour les sciures, le bilan carbone ne

dépasse pas les 65%. La différence à 100% du bilan carbone est attribuée à la formation de goudrons déposés sur les filtres en amont des analyseurs. La quantité de goudrons n'a pas pu être mesurée. Les réactions mises en jeu au cours de la seconde étape entre 320°C et 520°C sont beaucoup plus rapides et produisent peu ou pas de produit de combustion incomplète (CO et COV) dans le cas des plaquettes. Les phénomènes mis en jeu dans cette seconde étape pour l'échantillon de sciure ne sont pas aussi rapides et génèrent encore des quantités non négligeables de monoxyde de carbone.

Tableau 3 : Pourcentage de carbone sous forme de CO, CO₂ et COV par rapport au carbone initial dans les deux domaines de température correspondant à l'oxydation des plaquettes et de la sciure.

Échantillon	Domaine de température	% CO ₂	% CO	% COV (équivalent CH ₄)	% C total	Rapport CO/CO ₂
Plaquettes	180-320	22,8	4,1	2,3	26,9	0,18
	320-520	42,3	1,0	0	43,3	0,02
	180-520	65,1	5,1	2,3	72,5	0,08
sciure	180-320	14,0	3,9	2,7	17,9	0,28
	320-520	38,3	5,1	0	43,4	0,13
	180-520	52,3	9,0	2,7	64,1	0,17

3.3 Émission de particules

La dégradation thermique des plaquettes et de la sciure génère un nombre de particules similaire, qui est de $3,4 \times 10^8$ et $3,6 \times 10^8$ particules (PM10) par mg de bois respectivement. Les aérosols émis au cours du processus de dégradation thermique des plaquettes et de la sciure sont principalement constitués de particules fines submicroniques ($< 1 \mu\text{m}$). En effet, 93,1% et 85,2% en nombre des poussières produites par la combustion des plaquettes et de la sciure respectivement, ont un diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ (tableau 4). Toutefois, les plaquettes génèrent deux fois plus de particules ultrafines de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, que la sciure. Le nombre de particules de plus grande taille, supérieures à $2,5 \mu\text{m}$ est faible et quasiment négligeable dans le cas des plaquettes.

Tableau 4 : Pourcentages des différentes fractions granulométriques produites dans l'intervalle de température 20-520°C pour les plaquettes et la sciure.

20-520°C	PM0,1	PM0,1-1	PM1-2,5	PM2,5-10
Plaquettes (%)	10,2	82,9	5,2	0,9
Sciure (%)	5,2	80,0	12,4	2,4

Les deux histogrammes représentant la distribution en taille des particules émises dans le domaine de température 20°C à 520°C (figure 3), indique, pour les deux échantillons, une distribution unimodale des particules, centrée sur $0,5 \mu\text{m}$. Ce type de distribution a été observé par Johansson [20] au cours de la combustion de briquettes et de granulés de bois brut

dans des chaudières domestiques. Toutefois les tailles maximales des particules émises au cours des travaux de Johansson sont plus petites et comprises entre $0,08 \mu\text{m}$ et $0,3 \mu\text{m}$.

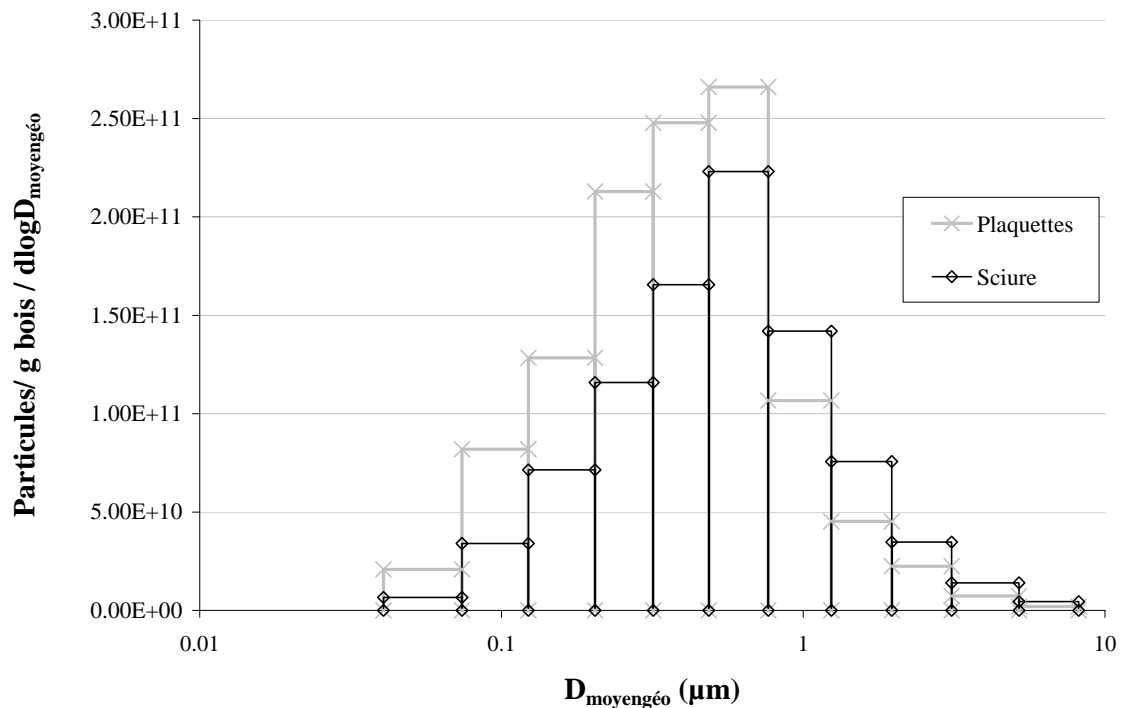


Figure 3 : Histogrammes des distributions en taille de particules des plaquettes et de la sciure entre 20 et 520°C.

Le fait d'obtenir des particules de plus grandes tailles peut être dû au montage expérimental utilisé pour quantifier les particules émises. En effet, l'analyse des particules se fait à température ambiante en utilisant un gaz de dilution qui est l'air ambiant. Ce dernier va donc refroidir le flux de gaz émis en sortie de réacteur et générer des phénomènes de condensation de surface et de coagulation, qui vont provoquer un grossissement de la taille des particules émises par la combustion des échantillons.

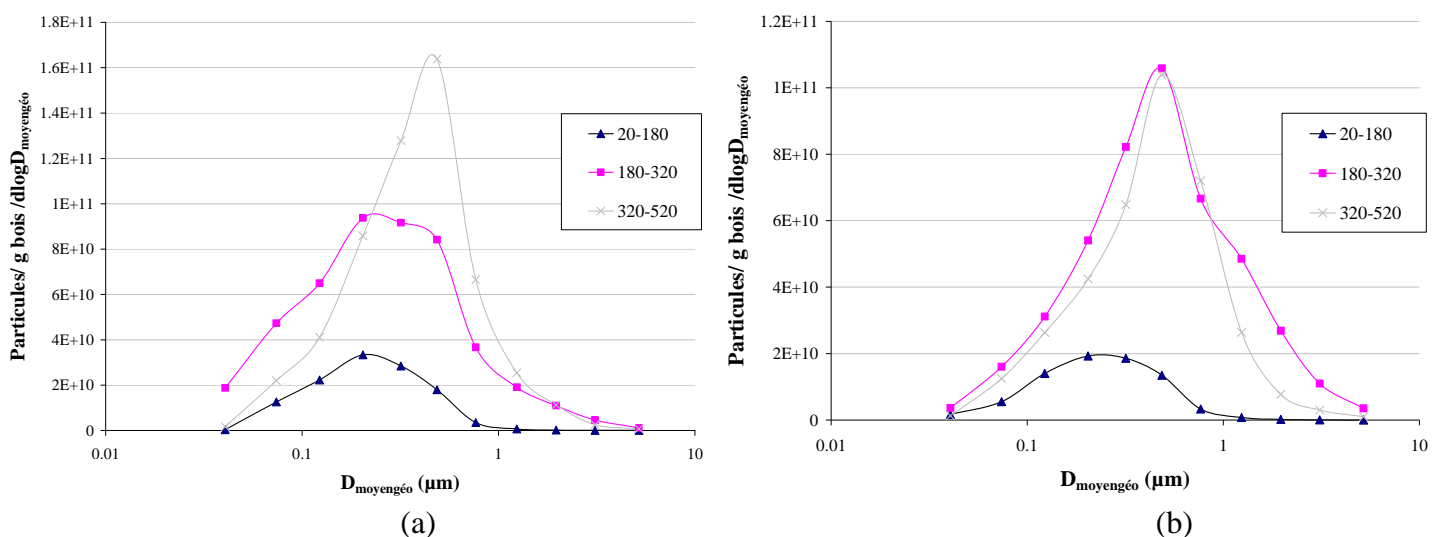


Figure 4 : Distributions en taille de particules des plaquettes (a) et de la sciure (b) dans les différents domaines de température.

Si nous nous attachons à suivre la distribution en taille de particules émises dans les différentes plages de température précédemment définies (figure 4), nous constatons que la température n'influence pas la distribution en taille des particules qui est unimodale sur les trois domaines de température étudiés (20–180°C ; 180-320°C et 320-520°C) et ce, pour les deux échantillons de sciure et de plaquettes.

4. CONCLUSIONS

La combustion des échantillons de pin brut sous forme de plaquettes et de sciure débute à 200°C et se termine à 520°C. Elle génère des oxydes de carbone, des composés organiques volatils, des goudrons et des particules solides dans la phase gazeuse. L'oxydation d'un matériau plus compact telles que les plaquettes, est plus complète car elle génère plus de dioxyde de carbone et moins de monoxyde de carbone. En effet, la compaction améliore les transferts de chaleur dans l'ensemble du matériau, favorisant ainsi la dévolatilisation. Dans le cas de la combustion de la sciure, la propagation de la chaleur est freinée par l'air présent entre les particules de sciure qui joue le rôle d'isolant thermique, diminuant localement l'efficacité de combustion et entraînant ainsi de plus grande quantité de monoxyde de carbone et d'imbrûlés.

Le nombre total de particules générées par la combustion des plaquettes et de la sciure est quasiment identique. Toutefois, la combustion des plaquettes génèrent des particules de plus petite taille que la sciure. Une plus grande quantité de particules ultrafines ($< 0,1 \mu\text{m}$) est émise dans le cas des plaquettes, alors que la dégradation de la sciure génère plus de particules de grande taille ($> 2,5 \mu\text{m}$). Ce résultat est en parfaite adéquation avec les conclusions précédemment citées qui montrent que les vitesses des réactions d'oxydation augmentent avec la densité des matériaux en raison d'une meilleure conductivité thermique, favorisant ainsi la dévolatilisation et la formation d'un aérosol d'oxydation plus richement composé de particules ultrafines ou nanoparticules. Khalfi et al. [28] ont montré que le compactage des bois améliorerait la combustion des matériaux, la rendant moins polluante (diminution des émissions de CO, des HAP et des imbrûlés).

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Rogge W.F., Hildemann L.M. and Mazurek M.A., 1998, Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces; *Environmental Science and Technology*, 32, 13-22.
2. McDonald J.D., Zielinska B., Fujita E.M., Sagebiel J.C., Chow J.C. and Watson J.G., 2000, Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion, *Environmental Science and Technology*, 34, 2080-2091.
3. Extrapol, 2007, Particules fines et Santé, *Pollution Atmosphérique*, 33, 1-28.
4. Reid J.S., Koppmann R., Eck T.F. and Eleuterio D.P., 2005, A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 799-825.

5. Zuberbühler U., Baumbach G., Straub D and al, 2001, Fine particle emissions from wood combustion in different firing systems, 6 International conference on technologies and combustion for a clean environment, 1277-1280.
6. E. Hedberg E., Krsitensson A., Ohlsson M., Johansson C., Johanson P.A. Swietlicki E., Vesely V., Wideqvist U. and Westerholm R, 2002, Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in wood stove, Atmospheric Environment, 36, 4283-4387.
7. Wieser U. and Gaegauf C., 2000, Nanoparticles emissions of wood oxidation processes, In: 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla.
8. Holgate S.T., Samet J.M., Koren J.M. and Maynard R.L., 1999, Academic Press in Air Pollution and Health, 1035-1065.
9. Brauer M., Avila-Casado C., Fortoul T.I., Vedal S., Stevens B. and Churg A., 2001, Air pollution and retained particles in the lung, Environ. Health Perspect., 109, 1039-1043.
10. Churg A., Brauer M., Avila- Casado C., Fortoul T.I; and Wright J.L., 2003, Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodelling, Environ. Health Perspect., 111, 714-718.
11. Nemmar A., Hoet P.H., Vanquickenborne B., Dinsdale D., Thomeer M., Hoylaerts M.F., Vanbilloen H., Mortelmans L., and Nemery B., 2002, Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans, Circulation, 105, 411-414.
12. OMS, La pollution atmosphérique par les particules en suspension : ses effets nuisibles sur la santé, Aide mémoire EURO/04/05 du 14 avril 2005.
13. Pope A.C., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. and Thurston G.D., 2002, Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution, J. Am. Medical. Association, 287, 1132-1141.
14. Pope A.C., Burnett R., Thurston G.D., Thun M.J., Calle E., Krewski D. and Godelski J.J., 2004, Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate matter air pollution, Circulation, 109, 71-77.
15. US Environmental Protection Agency, 1996, Compilation of air pollutant emission factors, AP-42, Fifth edition, Vol 1, Stationary Point and aera sources.
16. Johansson L.S., 2002, Characterisation of particle emissions from small-scale biomass combustion, Thesis for the Degree of Licentiate of Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg.
17. Virtanen A., Marjamäki M, Ristimäki J. and Keskinen J, 2000, Secondary particle collection mechanism in ELPI, Aerosol Science, 31, 74-75.
18. Launhardt T. and Thoma H., 2000, Investigation on organic pollutants from domestic heating systems using various solid biofuels, Chemosphere , 40, 1149-1157.
19. J.J. Zhang J.J. and Morawsla L., 2002, Combustion source of particles : 2. Emissions factors and measurements methods, Chemosphere, 49, 1059-1074.
20. Johansson L.S., Tullin C., Leckner B. and Sjövall P., 2003, Particle emissions from biomass combustion in small combustors, Biomass and Bioenergy, 25, 435-446.
21. M. Oser M., T. Nussbaumer T., B. Schweizer B., M. Mohr M. and Figi R., 2001, Influences on aerosol formation in an automatic wood furnace, in "Proceedings of the Internationak Seminar of IEA Bioenergy Task 32: Aerosols from Biomass Combustion" (T. Nussbaumer, Eds.), Zürich, Switzerland, 59-64.
22. Hueglin C. Gaegauf C. Fünzel S. and Butscher H., 1997, Characterization of wood particles: morphology, mobility and photoelectric activity, Environnement Science and Technology, 31, 3439-3447.
23. Gaegauf C. and Wieser U., 2001, Aerosols from biomass oxidation, Internationale Seminar IEA Bioenergy Task 32, Zürich Switzerland, 81-85.

24. Chagger H.K., Kendall A., McDonald A., Pourkashanian M. and Williams A., 1998, Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion, *Applied Energy*, 60, 101-114.
25. Marjamäki M., Keskinen J., Chen D., R. and Pui D., 2000, Performance evaluation of the electrical low pressure impactor (ELPI), *Aerosol Science*, 31, 249-261.
26. Marjamäki M., Keskinen J., Chen D.R. and Pui D.H.Y., Calibration of electrical low pressure impactor, 16th Conference of the American Association of Aerosol Research, Denver, 13-17 october 1997.
27. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A. and Figueiredo J.L., 1999, Pyrolysis of lignocellulosic materials-three independent reactions models, *Fuel*, 78, 349-358.
28. Khalfi A., Trouvé G., Delfosse L. and Delobel R., 2004, Influence of apparent density during the burning out of wood waste furniture, *Journal of Fire Science*, 22, 229-250.

6. BIOGRAPHIES



Sophie DORGE est Maître de Conférences au laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) de l'Université de Haute Alsace à Mulhouse (FRANCE). Elle enseigne à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse depuis 2006, les techniques de chimie analytique appliquée à l'environnement dans la formation ingénieur de deuxième année. Ses activités de recherche au sein du laboratoire GRE concernent d'une part la dépollution automobile et la Catalyse Hétérogène et d'autre part, depuis 2006, l'analyse des polluants (COV, HAP, métaux lourds, aérosols) formés au cours des procédés de combustion de biomasse et d'incinération de déchets industriels.



Damaris KEHRLI est technicienne au laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse (FRANCE), depuis 2000. Elle s'occupe essentiellement de la gestion de l'analyseur de particules d'aérosols (Impacteur d'aérosols sous pression réduite ELPI : Electrical Low Pressure Impacteur), de la gestion du parc des thermobalances, des analyses en absorption atomique. Elle s'occupe également de la gestion des fluides, des produits chimiques et du « petits matériels » de laboratoire. Elle assure le rôle de Correspondante Sécurité du laboratoire, en mettant en œuvre des règles d'hygiène et de sécurité en relation avec l'Ingénieur Hygiène et Sécurité de l'Université de Haute Alsace.



Gwénaëlle TROUVÉ est professeur au laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) de l'Université de Haute Alsace à Mulhouse (FRANCE). Elle enseigne à l'Université depuis 1991 les techniques de chimie analytique appliquée à l'environnement dans des formations licence et master. Ses activités de recherche au sein du laboratoire GRE concernent l'analyse des polluants (COV, HAP, métaux lourds, aérosols) émis par des sources fixes de combustion. Depuis 2003, elle anime une nouvelle thématique de recherche intitulée « Physico-chimie des aérosols à l'émission de sources fixes ». L'accent est mis sur la quantification et la caractérisation des aérosols fins (PM1-PM2.5) et ultrafins (nanoparticules PM0.1) formés au cours des procédés de combustion de biomasse et d'incinération de déchets industriels.