



HAL
open science

Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques

Marwa Said

► **To cite this version:**

Marwa Said. Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016. Français. NNT : 2016EMAC0015 . tel-01541337

HAL Id: tel-01541337

<https://theses.hal.science/tel-01541337>

Submitted on 19 Jun 2017

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Présentée et soutenue par :

Marwa SAID

Le mercredi 14 décembre 2016

Titre :

Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeurs de Thèse :

Pr. Ange NZIHOU & Pr. Xavier JOULIA

JURY :

M. Roger GADIOU	Professeur, Université de Mulhouse	Rapporteur
M. Frédéric MARIAS	Professeur, Université de Pau	Rapporteur
M ^{me} Marie-Odile SIMONNOT	Professeur, Université de Lorraine	Présidente de Jury
M ^{me} Capucine DUPONT	Docteur, CEA Grenoble	Examinatrice
M. Denilson Da SILVA PEREZ	Docteur, FCBA Grenoble	Membre Invité
M. Laurent CASSAYRE	Chargé de recherche CNRS, LGC Toulouse	Encadrant
M. Jean-Louis DIRION	Maître assistant, Mines Albi	Encadrant
M. Xavier JOULIA	Professeur, INP - ENSIACET Toulouse	Directeur de thèse
M. Ange NZIHOU	Professeur, Mines Albi	Directeur de thèse

Remerciement

Ce travail est le fruit de nombreux échanges avec des personnes de différents horizons. Sans leur aide, soutien et la richesse de leurs expériences, ce travail n'aurait pu être réalisé.

Tout d'abord, je tiens à remercier du fond du cœur mes deux directeurs de thèse, Pr Ange Nzihou et Pr Xavier Joulia, pour toutes les connaissances qu'ils ont su me transmettre et mon encadrant Dr Jean-Louis Dirion pour son aide et sa patience. J'exprime aussi ma plus profonde gratitude à mon encadrant Dr Laurent Cassayre pour avoir accepté de joindre cette équipe. Il m'est quasiment impossible d'exprimer tout ce que je te dois en quelques mots. Ce travail n'aurait certainement pas abouti sans ton soutien inconditionnel et l'ensemble de tes conseils.

Je souhaite remercier également, Pr Roger Gadiou et Pr Frédéric Marias pour avoir accepté d'évaluer ce travail en étant les rapporteurs de cette thèse, Dr Capucine Dupont et Dr Denilson Da Silva Perez qui ont accepté de participer au jury et Pr Marie-Odile Simonnot qui a accepté de le présider.

Pendant ces trois années de thèse au centre RAPSODEE j'ai eu le plaisir de travailler avec des personnes qui ont eu un rôle fondamental pour l'aboutissement de mon travail. Merci à tous les techniciens et ingénieurs pour leur aide au quotidien et leur bonne humeur. Je pense en particulier à Nathalie, Céline, Mickael et Jean-Marie.

Je tiens à remercier également les enseignants-chercheurs pour leur soutien et tous ce qui m'ont appris. Un grand merci aussi au secrétariat du centre pour leur efficacité et bonne humeur.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel de l'école des mines d'Albi-Carmaux pour leur accueil et aide. Je remercie également toutes les personnes que j'ai

croisées dans les couloirs du LGC lors de mes brefs visites pour leur sympathie et gentillesse.

Last but not least, je ne peux pas oublier 'mes camarades de galère' pour ces années passées à vos côtés. Merci à Bruna, Hugo, Chaima, Rabebe, Heithem, Augustina, Andréa, Paulo, Margot, Rémi, Marion, Marta, Maxime, Elias, Ludovic, Razac, Léonard, Fanny, Graciela, Bhianca, Lilia, Sabrine, Mahmoud, Damien, Andrès, Roger, Mohammed, Mariem, Jun, Ana Paula et Lina. J'ai passé de très bon moments et des soirées inoubliables avec vous.

Lucia, mon amie de toujours et pour toujours je l'espère, merci d'avoir toujours été présente pour moi !

Pour finir, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille et mes amis spécialement mon amie Amal qui est devenue avec le temps une sœur. Un grand merci à mes parents, mes sœurs, mes frères, mes grands-parents, mes tantes et mes oncles qui m'ont toujours accompagné et m'ont soutenu et aidé à avancer dans la vraie vie. Merci Hamdi d'avoir toujours cru en moi et d'avoir été toujours à mes côtés.

M E R C I à vous tous, je vous dédie ce manuscrit !

Table des matières

Table des matières	5
Résumé	11
Abstract.....	13
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 : Etat de l'art	19
1.1 Introduction	19
1.2 La biomasse : composition, type et valorisation.....	20
1.2.1 Définition	20
1.2.2 Classification de la biomasse.....	21
1.2.3 Composition et structure de la biomasse	22
1.2.3.a L'humidité.....	22
1.2.3.b Composition macromoléculaire.....	22
1.2.3.c Composition élémentaire.....	23
1.2.4 Les métaux lourds dans la biomasse.....	25
1.2.4.a Bois brut.....	25
1.2.4.b Déchets de bois.....	26
1.2.4.c Plantes de phytoextraction	27
1.2.5 Les différentes voies de valorisation de la biomasse.....	30
1.2.5.a Biomasse non contaminée.....	30
1.2.5.b Biomasse contaminée	31
1.3 Pyro-gazéification de la biomasse	32

1.3.1 Les étapes de la pyro-gazéification.....	32
1.3.1.a Le séchage.....	33
1.3.1.b La pyrolyse.....	33
1.3.1.c Conversion des goudrons.....	34
1.3.1.d La gazéification du charbon (char).....	35
1.3.2 Les produits de la pyro-gazéification.....	36
1.3.2.a Gaz de synthèse (syngas).....	36
1.3.2.b Les goudrons.....	37
1.3.2.c Le charbon / char.....	38
1.3.3 Agent gazéifiant.....	39
1.3.4 Les cendres.....	40
1.4 Les métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse - Rôles et comportements.....	41
1.4.1 Comportement des métaux lourds au cours du traitement thermique de la biomasse contaminée.....	42
1.4.1.a Devenir des métaux lourds.....	42
1.4.1.b Vaporisation des métaux lourds.....	45
1.4.1.c Paramètres influençant le comportement et la spéciation des ML.....	46
1.4.2 Influence des métaux lourds sur la pyro-gazéification.....	47
1.4.2.a Catalyseur à base de métaux lourds.....	47
1.4.2.b Rôles des métaux lourds insérés dans la matrice de la biomasse lignocellulosique.....	50
1.4.2.c Effet des métaux lourds sur les paramètres cinétiques.....	51
1.5 Conclusions.....	53
Chapitre 2.....	
Préparation, caractérisation et sélection des échantillons de bois imprégnés.....	63
2.1 Introduction.....	63

2.2 Préparation des échantillons du bois imprégnés	64
2.3 Méthodes de caractérisations physico-chimiques des échantillons	65
2.3.1 Analyses élémentaires	65
2.3.2 Minéralisation des échantillons	66
2.3.2.a Dispositif expérimental	66
2.3.2.b Protocole de minéralisation	66
2.3.3 Analyses des métaux par ICP-OES.....	67
2.3.4 Analyses des halogènes.....	67
2.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
2.3.6 Analyses thermogravimétriques	68
2.4 Influence du pH sur la spéciation du Ni dans la solution d'imprégnation	70
2.5 Caractérisations des échantillons imprégnés	72
2.5.1 Compositions élémentaires	72
2.5.2 Structure des échantillons : MEB.....	77
2.5.3 Analyses thermiques : TG-DTG.....	79
2.5.3.a Echantillons imprégnés durant 72h	79
2.5.3.b Échantillons imprégnés durant 24 h.....	82
2.6 Choix des conditions d'imprégnation.....	84
2.7 Compositions type du bois et des échantillons retenus.....	85
2.7.1 Compositions complètes des échantillons	85
2.7.2 Taux de cendre et matières volatiles	87
2.8 Conclusions	87
Chapitre 3 : Etude thermodynamique du comportement des métaux lourds contenus dans le bois de saule dans les conditions de pyro-gazéification.....	91
3.1 Introduction	91
3.2 Etude bibliographique.....	92

3.2.1 Méthodes de calcul des équilibres thermodynamiques.....	92
3.2.1.a Méthode de minimisation de l'enthalpie libre	93
3.2.1.b Modèles décrivant l'enthalpie libre d'une phase.....	94
3.2.2 Logiciels de calcul et bases de données thermodynamiques.....	95
3.2.3 Contraintes de calculs et stratégies adoptées.....	98
3.3 Méthodologie adoptée dans ce travail	101
3.3.1 Composition de la biomasse	101
3.3.2 Logiciel et bases de données utilisés.....	102
3.3.2.a Limitations du logiciel.....	103
3.3.2.b Exclusion d'espèces gazeuses	105
3.3.3 Conditions des calculs.....	108
3.3.3.a Température et pression.....	108
3.3.3.b Système fermé / ouvert.....	108
3.3.3.c Agent gazéifiant.....	110
3.4 Simulation thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule dans un système fermé	111
3.4.1 Résultats de spéciation à composition fixée, sans prise en compte des solutions SALTF et SLAGA.....	112
3.4.1.a Spéciation des composés majoritaires.....	112
3.4.1.b Spéciation des principaux inorganiques.....	113
3.4.1.c Spéciation des métaux lourds sélectionnés	117
3.4.2 Influence de la prise en compte des solutions liquides sur le comportement des métaux lourds	120
3.4.2.a Composition des solutions liquides formé lors de la pyro-gazéification d'une composition type de bois (sans métaux lourds)	121
3.4.2.b Influence des solutions SALTF et SLAGA sur le comportement des métaux lourds	123

3.4.3 Influence des teneurs en Cl et Ni sur l'état d'équilibre	126
3.4.3.a Effet de la teneur en Cl.....	126
3.4.3.b Effet de la teneur en Ni	127
3.5 Simulation thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule dans un système ouvert	129
3.5.1 Résultats de spéciation à composition fixée	130
3.5.1.a Comportement des gaz majoritaires	130
3.5.1.b Comportement physique des inorganiques	131
3.5.1.c Spéciation chimique des métaux lourds	133
3.5.2 Influence de la teneur en Ni sur l'état d'équilibre.....	135
3.6 Conclusions	137
Chapitre 4 : Rôle du nickel au cours de la pyro-gazéification de bois imprégné..	143
4.1 Introduction	143
4.2 Procédure expérimentale de pyro-gazéification du bois imprégné.....	144
4.2.1 Dispositif expérimental de pyro-gazéification	144
4.2.2 Analyses de la composition des chars et des cendres	146
4.2.3 Analyses des phases cristallines dans les chars et les cendres.....	146
4.2.4 Analyse des gaz.....	147
4.3 Influence du nickel sur la perte de masse et sur les paramètres cinétiques de la pyro-gazéification du bois.....	148
4.3.1 Analyse thermogravimétrique	148
4.3.2 Paramètres cinétiques de la gazéification du char	151
4.4 Expériences de pyro-gazéification en lit fixe	155
4.4.1 Effet du nickel sur la pyrolyse du bois.....	155
4.4.1.a Compositions des chars.....	155
4.4.1.b Bilans massiques de l'étape de pyrolyse	159

4.4.1.c Composition des gaz produits	161
4.4.1.d Discussions.....	163
4.4.2 Effet du Ni sur la réaction de gazéification du char	164
4.4.2.a Effet de la teneur en nickel sur la production totale des gaz	164
4.4.2.b Effet de la teneur du Ni sur la vitesse de production du gaz.....	166
4.4.2.c Composition des cendres	168
4.4.2.d Discussions.....	171
4.5 Etudes expérimentales et thermodynamiques de la pyro-gazéification du bois imprégné : complémentarités et différences	173
4.5.1 Evolution des gaz majoritaires au cours de la pyro-gazéification	174
4.5.2 Distribution des éléments après la pyro-gazéification	175
4.5.2.a Distribution des éléments : cas du bois brut.....	175
4.5.2.b Distribution des éléments - Effet du Nickel.....	178
4.5.3 Spéciation des éléments après la pyro-gazéification.....	179
4.5.3.a Spéciation des inorganiques majoritaires dans le bois brut.....	179
4.5.3.b Spéciation du nickel.....	180
4.6 Conclusions.....	182
Conclusions générales et perspectives	189
Communications et publications liées à ce travail	197
Annexe A.....	199
Annexe B.....	201

Résumé

Malgré sa disponibilité, la biomasse de troisième génération est peu utilisée pour la production d'énergie en raison notamment de sa forte contamination en métaux lourds. Afin d'améliorer la compréhension du comportement et de l'éventuel rôle catalytique ou inhibiteur de ces métaux au cours de la pyro-gazéification, et optimiser ainsi la valorisation énergétique de la biomasse contaminée, une approche intégrée expérimentale et thermodynamique a été utilisée. Pour mener à bien ces travaux, une méthode d'insertion dans le bois du métal spécifiquement étudié pour son rôle catalytique, le nickel, a été développée. Cette méthode permet de maîtriser la composition et l'homogénéité des échantillons étudiés, sans altérer la structure du bois. Les essais de pyro-gazéification de bois brut et contaminés dans un réacteur à lit fixe, montrent que, même à faibles teneurs en nickel (entre 0,016 et 0,086 mol/ kg de bois), celui-ci a une activité catalytique importante. Les analyses des phases gaz et solides confirment que l'augmentation de la teneur en Ni dans le bois favorise les réactions de pyro-gazéification qui ont ainsi lieu à des températures plus basses (d'environ 100 °C). En parallèle, une étude thermodynamique a été réalisée afin de conforter les résultats expérimentaux et d'aider à mieux comprendre le comportement des métaux lourds présents dans le bois. Les calculs thermodynamiques, basés sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs d'un système constitué de 28 éléments (C, H, O, N et 24 éléments mineurs ou traces), fournissent la spéciation et la répartition dans les différentes phases (gaz, liquides et cendres) des métaux lourds, dont le Ni. Ces calculs, et des analyses spécifiques, ont notamment permis de déterminer la spéciation chimique et physique du nickel au cours de la pyro-gazéification et fournir ainsi une base théorique à son activité catalytique en fonction de la température.

Mots-clés : Biomasse, Métaux lourds, Pyro-gazéification, Equilibres thermodynamiques, Cinétiques.

Abstract

Despite its availability, contaminated biomass is not widely used for energy production due to its high contamination with heavy metals. Understanding the role and behavior of those heavy metals in the pyro-gasification process is a major scientific challenge for optimizing the thermochemical valorization of contaminated biomass.

For this purpose, experimental and thermodynamic approaches were used. To carry out this work, a methodology for inserting the studied metal (nickel) in the wood matrix was developed without modifying its structure and controlling the composition and homogeneity of the studied samples. The pyro-gasification tests in a fixed bed reactor has shown that nickel has a catalytic performance even at low concentrations (between 0.016 and 0.086 mol / kg wood). The analysis of gas and solid products confirmed that the increase of Ni content in the wood generated a decrease in the samples pyro-gasification temperature by 100°C. In parallel, a thermodynamic study was conducted to confirm the experimental results and improve the understanding of heavy metals behaviors during pyro-gasification reactions. Thermodynamic calculations based on the Gibbs free energy minimization of a system consisting of 28 elements provide speciation and distribution in the different phases of heavy metals, including Ni. These calculations and specific analyses have made it possible to determine the chemical and physical speciation of nickel during pyro-gasification and thus provide a theoretical basis for its catalytic activity as a function of temperature.

Key words: Biomass, Heavy metals, Pyro-gasification, Thermodynamic equilibrium, Kinetics.

Introduction générale

Un des défis majeurs pour l'avenir de notre planète est de pouvoir remplacer les énergies fossiles par de l'énergie renouvelable. Avec la croissance mondiale de la demande énergétique, l'utilisation excessive des combustibles à base de pétrole et de charbon est en train d'une part d'épuiser les ressources naturelles des combustibles fossiles et d'autre part d'augmenter les émissions des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère. En effet, les émissions annuelles de GES provenant de la combustion des combustibles fossiles et des procédés industriels ont augmenté de 2,2 % par an entre 2000 et 2010 [1]. Ces gaz sont composés majoritairement de CO₂, qui est l'un des principaux facteurs du réchauffement climatique.

Le développement de l'utilisation des énergies renouvelables est la solution la plus adaptée pour faire face à cette double problématique. L'Agence Européenne pour l'Environnement a ainsi annoncé que pour atteindre ses objectifs, les énergies renouvelables devront couvrir au minimum entre 55 et 75 % des besoins énergétiques de l'Europe d'ici 2050 [2]. En France, par exemple, les énergies renouvelables ne représentaient que 14,9 % de la consommation totale d'énergie en 2015 [3]. L'objectif est d'améliorer cette contribution pour atteindre au moins les 40 % en 2030 [3]. Malgré la croissance remarquable de la part des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie durant ces dix dernières années, un énorme effort reste encore à réaliser pour atteindre ces objectifs.

Parmi les différentes sources d'énergies renouvelables telles que l'énergie solaire, la géothermie ou l'énergie hydraulique, la biomasse est la plus utilisée dans le monde [4]. La pyro-gazéification est une des voies les plus prometteuses de valorisation énergétique de la biomasse. Ce procédé permet de produire du gaz de synthèse (syngas) qui est composé d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce gaz peut

alors être utilisé dans plusieurs filières pour produire de la chaleur, de l'électricité ou des biocarburants et des produits chimiques à haute valeur ajoutée.

Les procédés de production d'énergie à partir de biomasse résiduaire sont largement développés. Cependant, une limite à ces développements est imposée par la disponibilité réduite des gisements. Au contraire, une biomasse disponible en quantité importante est celle dite de troisième génération (bois contaminé, déchets et résidus organiques divers). Cette dernière est cependant très peu utilisée pour la production d'énergie en raison de sa diversité et de sa forte contamination en métaux lourds. En effet, ces métaux peuvent engendrer, selon leur forme chimique, des problèmes techniques (corrosion des matériaux des structures, pollution du syngas) et environnementaux (pollution des rejets) majeurs lors de l'utilisation de la biomasse contaminée. Par ailleurs, plusieurs essais expérimentaux sur des procédés de conversion thermo-chimique de la biomasse, et en particulier la pyro-gazéification, ont montré que certains métaux lourds comme le nickel ou le cuivre peuvent avoir un effet catalytique sur ces procédés tandis que d'autres (cadmium, plomb) ont au contraire un effet inhibiteur [5], [6].

La plupart des recherches réalisées dans la littérature s'intéressent soit (i) à la détermination de l'influence de ces métaux sur les réactions de pyro-gazéification, en se basant sur des études expérimentales, soit (ii) à la compréhension de leur comportement (spéciation chimique et physique) au cours du procédé en utilisant des outils numériques comme les calculs thermodynamiques. Cette étude s'inscrit dans la continuité de ces travaux en exploitant la complémentarité de ces deux approches.

L'objectif de ce travail est ainsi de comprendre et prévoir le rôle et le devenir des métaux lourds, tout particulièrement le nickel, en fonction de leur concentration et spéciation, au cours de la pyro-gazéification de la biomasse contaminée. La méthodologie retenue dans ce travail combine une approche expérimentale à deux échelles d'observation et une approche thermodynamique.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 consiste en un état de l'art qui présente les différents types de biomasse, ses constituants et les voies de valorisation avec un intérêt particulier pour la biomasse contaminée par des métaux lourds. Les étapes et les produits de la pyro-

gazéification sont également présentés afin de comprendre les différents paramètres qui l'influencent. Ce chapitre intègre également une description détaillée des connaissances actuelles sur le comportement et le rôle des métaux lourds au cours du procédé, connaissances qui servent de socle pour définir les choix guidant la réalisation de ce travail.

Le chapitre 2 présente les étapes de préparation et d'imprégnation des échantillons de bois, ainsi que les protocoles d'analyses chimiques mis au point. La caractérisation des échantillons par des analyses thermogravimétriques est également présentée. Ce chapitre aboutit à la mise au point de conditions d'imprégnation spécifiques et à la sélection de trois échantillons de bois imprégnés par du nickel. Ces échantillons, étudiés dans la suite du travail, sont caractérisés de manière approfondie.

Le chapitre 3 est consacré à une étude thermodynamique du système constitué par le bois et ses éléments inorganiques dans les conditions de pyro-gazéification. Tout d'abord, une étude bibliographique focalisée sur la manière dont peuvent être réalisés les calculs thermodynamiques est présentée. Cette partie regroupe une synthèse sur les outils, les bases de données utilisées et les principales difficultés rencontrées. Ensuite, une description de la méthodologie de calcul adoptée dans ce travail est présentée. Enfin, les comportements des différents éléments, surtout les métaux lourds, dans les conditions de pyro-gazéification des bois brut et imprégnés par le nickel sont étudiés en systèmes ouvert et fermé.

Le chapitre 4 présente les expériences de pyro-gazéification des échantillons de bois brut et imprégnés dans un réacteur à lit fixe. L'activité catalytique du Ni lors de la pyrolyse du bois à 450 °C et de la gazéification du char à 950 °C sur les phases gaz et solides obtenues est ensuite discutée. Les résultats de l'étude thermodynamique sont ensuite confrontés aux résultats expérimentaux afin de conforter l'interprétation de ces derniers. Cette étude met en exergue la contribution des calculs thermodynamiques et l'apport mutuel des approches thermodynamiques et expérimentales sur la compréhension du comportement des métaux lourds et spécialement de l'effet catalytique du Ni.

Nous présentons enfin les conclusions marquantes de ce travail, ainsi que quelques perspectives concernant la poursuite de la recherche sur le comportement et le rôle des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification.

Références bibliographiques

- [1] IPCC, "Climate change 2014: synthesis report summary chapter for policymakers," 2014.
- [2] Agence européenne pour L'environnement, "Les énergies renouvelables : élément clé pour une future Europe sobre en carbone," Copenhagen, 2016.
- [3] S. E. Pursuit, "Les énergies renouvelables en France en 2015," France, 2016.
- [4] M. Asadullah, "Technical Challenges of Utilizing Biomass Gasification Gas for Power Generation : An Overview," *J. Energy Technol. Policy*, vol. 3, no. 11, pp. 137–143, 2013.
- [5] A. Nzihou, B. Stanmore, and P. Sharrock, "A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal," *Energy*, vol. 58, pp. 305–317, Sep. 2013.
- [6] S. Wu, Y. Xu, J. Sun, Z. Cao, J. Zhou, Y. Pan, and G. Qian, "Inhibiting evaporation of heavy metal by controlling its chemical speciation in MSWI fly ash," *Fuel*, vol. 158, pp. 764–769, 2015.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Introduction

La biomasse est la source d'énergie renouvelable la plus utilisée en raison de ses qualités énergétiques et environnementales. En effet, la biomasse est la seule source abondante de carbone renouvelable qui peut être utilisée pour produire des biocarburants. De plus, lors de la conversion de la biomasse, le bilan carbone est neutre dans la mesure où le CO₂ libéré est réabsorbé par photosynthèse lors de la croissance de la plante. Aujourd'hui, plusieurs unités industrielles de conversion thermo-chimique de la biomasse, comme celles de pyro-gazéification, existent à travers le monde. Cependant, les travaux de recherche sur la conversion de la biomasse sont encore très nombreux en vue d'améliorer les procédés thermo-chimiques existants. Les premiers travaux concernaient principalement la conversion du bois, mais de plus en plus de recherches s'orientent vers d'autres types de biomasses abondantes mais encore peu ou pas utilisées, comme les biomasses contaminées.

La pyro-gazéification de la biomasse contaminée est l'une des voies de valorisation les plus prometteuses. Cependant, les proportions importantes de contaminants dans cette biomasse, comme les métaux lourds, génèrent des problèmes techniques et environnementaux majeurs [1]. Ces contaminants peuvent exister dans les gaz, les huiles et les cendres produits lors du traitement thermique [2]. Ainsi, l'utilisation ou le rejet des effluents gazeux nécessite une étape préalable indispensable

de traitement et de purification. Le bon dimensionnement et le contrôle des installations passent obligatoirement par la maîtrise de la composition des produits et la connaissance des mécanismes réactionnels.

Dans ce chapitre nous commençons par définir la biomasse et détailler sa composition, en mettant ensuite l'accent sur la présence des métaux lourds dans les différents types de biomasses contaminées ainsi que les différentes voies de valorisation.

Dans la deuxième partie, nous présentons le procédé de pyro-gazéification en décrivant ses étapes et les différents produits issus de ce procédé.

Ensuite, nous faisons un état de l'art sur le comportement et le rôle des métaux lourds lors de la conversion thermochimique de la biomasse contaminée.

Enfin, nous concluons ce chapitre par la présentation des objectifs de notre travail.

1.2 La biomasse : composition, type et valorisation

1.2.1 Définition

La biomasse représente l'ensemble des matières organiques d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue des forêts, des déchets organiques, des effluents d'élevage, des coproduits agricoles ou des milieux marins et aquatiques. L'article 19 de la loi n°2009-967 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'Environnement [3], du 3 août 2009, définit la biomasse comme « *La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers* ».

Dans notre étude, nous nous intéressons à la biomasse végétale qui est essentiellement constituée de polymères complexes à base de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de quelques composés inorganiques en faibles proportions.

- *La biomasse lignocellulosique*

La matière lignocellulosique est la partie fibreuse présente dans la paroi des cellules des végétaux comme les pailles ou les cosses. La biomasse lignocellulosique est

composée principalement de trois polymères (Figure 1. 1) : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Cette biomasse, qui ne fait pas partie de la chaîne alimentaire humaine, est d'un grand intérêt pour la valorisation énergétique puisqu'elle est non seulement la seule ressource renouvelable susceptible de répondre à la demande en carburants liquides mais qu'elle représente également un gisement potentiellement disponible.

Le bois est un exemple typique d'une biomasse lignocellulosique. Il a été un des premiers matériaux utilisés par l'homme comme combustible et grâce à ses qualités écologiques, il est devenu de plus en plus recherché.

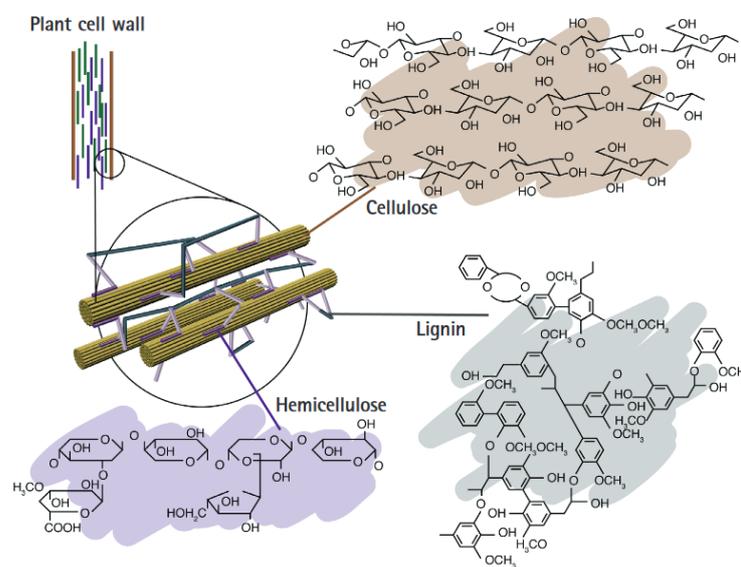


Figure 1. 1. Représentation schématique de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [4].

1.2.2 Classification de la biomasse

En raison de la diversité des ressources et des propriétés de la biomasse, plusieurs approches de classification ont été proposées dans la littérature [5]. Dans ce travail nous nous intéressons principalement aux résidus des différentes opérations de traitement de la biomasse. Pour des raisons économiques, ces résidus ont suscité l'intérêt de la majorité des utilisateurs de la biomasse.

La classification basée sur l'origine des résidus de la biomasse est la mieux adaptée à notre étude [6][7]. Les résidus de la biomasse sont donc divisés en quatre catégories :

- résidus primaires : les sous-produits des cultures vivrières et des produits forestiers (bois, paille, céréales, maïs...);
- résidus secondaires : sous-produits de la transformation de la biomasse (industries du sciage et du papiers, industries alimentaires...);
- résidus tertiaires : sous-produits des produits dérivés de la biomasse utilisée (déchets bois de construction et de démolition, poteaux d'électricité...) nommée souvent biomasse contaminée ;
- les cultures énergétiques : les cultures dédiées à la valorisation énergétique de la biomasse (Taillis à Très Courte Rotation (TTCR) de saule, Miscanthus...).

Les résidus tertiaires, appelés aussi biomasse de troisième génération, contiennent des proportions importantes de polluants comme les métaux lourds. La partie 1.2.4 de ce chapitre se focalise sur les différentes ressources de biomasse contaminée ainsi que sur les teneurs en métaux dans ces différentes biomasses.

1.2.3 Composition et structure de la biomasse

1.2.3.a L'humidité

L'eau contenue dans la biomasse peut atteindre 50 % de sa masse. Après un séchage naturel, l'humidité peut être réduite à environ 10 %, en fonction des conditions de stockage. On peut distinguer deux formes d'eau dans la biomasse, la vapeur d'eau et l'eau libre de capillarité contenue dans les parois cellulaires et les pores. Il est toujours recommandé de se référer à la matière sèche pour exprimer une composition ou un rendement d'une opération sur la biomasse [7].

1.2.3.b Composition macromoléculaire

- *Cellulose*

La cellulose est un sucre, une molécule organique de formule $(C_6H_{10}O_4)_n$, avec $200 < n < 3000$ [8]. Ce polymère linéaire de glucose a une structure fibreuse constituée de longues chaînes de molécules de D-glucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glucosidiques. La réunion de plusieurs de ces macromolécules linéaires est assurée grâce aux groupements hydroxyles de la cellulose entre lesquels s'établissent des

liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Des liaisons hydrogène peuvent également s'établir entre les chaînes de cellulose et l'eau [9].

- *Hémicelluloses*

Les hémicelluloses sont des polysaccharides construits à partir de plusieurs unités différentes de sucres de formule $C_6H_8O_4$. Leurs chaînes sont plus courtes que celles de la cellulose et elles portent des ramifications. Ces polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose, sont solubles dans l'eau et peuvent être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. La quantité d'hémicellulose dans la biomasse varie de 20 % à 30 % en masse [10]. De tous les polymères de la biomasse, les hémicelluloses sont les plus instables thermiquement [9].

- *Lignine*

La lignine est la deuxième molécule organique la plus abondante sur Terre après la cellulose. La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe appartenant aux composés phénoliques. Elle a une composition et une structure très variables. Sa teneur dans la biomasse varie de 15 % à 30 % [11]. La lignine joue le rôle de colle entre les différents polymères constituant la biomasse. Parmi les trois substances macromoléculaires, la lignine est la première qui commence à se transformer dès les faibles températures (110 °C-200 °C). A ces températures seules des réactions de condensation se produisent, tandis que la dégradation proprement dite n'intervient qu'au-delà de 400 °C [12][13].

1.2.3.c Composition élémentaire

- *Les éléments majoritaires*

La biomasse, considérée principalement comme un combustible, peut être aussi classée selon sa composition chimique, principalement en fonction des rapports H/C et O/C. Le diagramme de Van Krevelen (Figure 1. 2) illustre les divers produits carbonés classés selon ces deux rapports. Ce diagramme peut être utilisé pour déduire la structure chimique de certains combustibles et des carburants organiques. D'une

manière générale, la biomasse est constituée d'environ 50% en masse de carbone, 43 % d'oxygène, 6 % d'hydrogène et 1 % d'éléments inorganiques [10]. La biomasse est un matériau très oxygéné en comparaison avec les combustibles fossiles tels que le pétrole et le charbon. Cette spécificité permet d'expliquer la faible densité énergétique de la biomasse par rapport aux combustibles fossiles, l'énergie contenue dans les liaisons C-O étant plus faible que celle contenue dans les liaisons C-C.

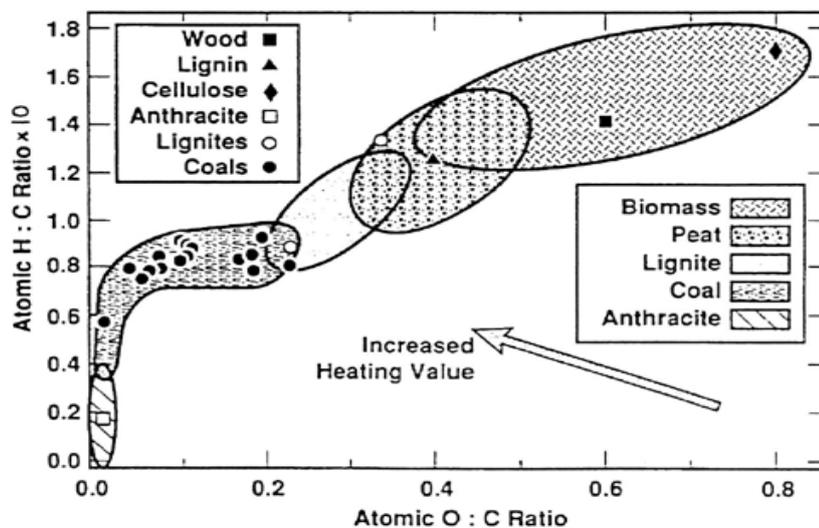


Figure 1. 2. Diagramme de Van Krevelen de divers produits carbonés [14].

- *Les espèces inorganiques*

La biomasse contient également des espèces inorganiques comme les minéraux, les métaux lourds et les halogènes. Lors de la valorisation énergétique de la biomasse, ces éléments sont retrouvés en majorité dans les cendres. La teneur et la composition des cendres sont très variables suivant le type de la biomasse étudiée, et aussi le lieu et la période de collecte. Les cendres sont principalement constituées d'oxydes de calcium, de potassium et de magnésium qui représentent l'essentiel de la matière minérale [10].

A titre d'exemple, la Figure 1.3 présente les données statistiques des pourcentages des espèces inorganiques dans quelques biomasses. Ces données sont fournies par la base de données PHYLLIS élaborée par le centre de recherche ECN aux Pays-Bas [10]. Cette figure montre que le bois brut est la biomasse la moins riche en inorganiques,

environ 1 % massique. Les déchets des bois traités (bois préparés), contiennent plus d'inorganiques en raison des traitements subis.

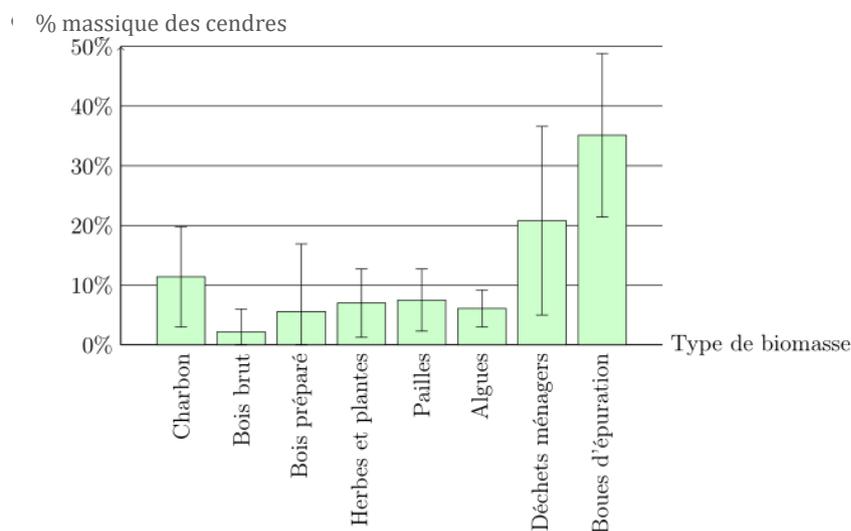


Figure 1.3. Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche [10][15].

1.2.4 Les métaux lourds dans la biomasse

Les métaux lourds peuvent être incorporés à la biomasse à l'état de traces au cours de sa croissance, mais peuvent être présents à de fortes concentrations dans certaines applications. Les boues d'épuration et certains résidus agricoles contiennent des teneurs élevées en métaux lourds [16]. Toutefois, dans cette partie, nous présentons seulement les gammes de concentrations en métaux lourds présents dans le bois brut, les déchets de bois et les plantes de phytoextraction.

1.2.4.a Bois brut

Le bois brut contient naturellement des métaux comme le Fe, le Zn et le Pb, le plus souvent sous forme de carbonates [16]. Les proportions de ces métaux lourds sont généralement très faibles dans le bois brut et dépendent beaucoup de l'origine de ce dernier. Avec les minéraux, ces métaux se retrouvent après un traitement thermique majoritairement dans les cendres qui représentent 1 % de la composition initiale du bois. Le Tableau 1.1 résume quelques ordres de grandeur de concentrations en métaux lourds pour quatre essences de bois brut. Le fer est le métal le plus présent dans ces

quatre essences vu que les sols sont souvent riches en Fe. Baize [17] a d'ailleurs mentionné que plus il y a de fer dans un sol, plus forte sera la teneur en Co, Cr, Cu, Ni et Zn dans la biomasse. Cependant, ce n'est pas toujours le cas pour le bois (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. Exemples de concentrations en métaux lourds pour 4 essences de bois brut.

mg/kg (sec)	Hêtre [18]	Pin [19]	Saule [20]	Peuplier [10]
Fe	25	36,6	100	204,6
Cd	1	0,1	2	0,1
Cr	2,5	0,5	1	0,4
Cu	43	1,3	3	4,5
Hg	0,12	0,01	< 0,03	-
Ni	-	-	0,5	0,6
Pb	33	1	0,1	0,9
Zn	15	8,1	70	59,9

1.2.4.b Déchets de bois

D'après l'article L. 541-1 du code français de l'environnement, rapporté par Chauvin et al. [21], les déchets s'entendent par « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* ». Dans ce travail, on s'intéresse principalement aux déchets organiques et plus précisément aux déchets de bois.

La production de déchets de bois en France a atteint en 2012 près de 7,2 Mt d'après une enquête réalisée par l'ADEME et le FCBA en 2015 [22].

Les déchets de bois proviennent de différents secteurs comme la construction et la démolition, les déchets municipaux et industriels. Ces déchets sont classés selon leur taux de contamination en trois classes :

- classe A : les déchets de l'exploitation forestière issus des sous-produits de la transformation du bois brut : houppiers et branchages, écorces, sciures, et souches ;
- classe B : les déchets non-dangereux dont les produits des industries de la seconde transformation faiblement traités qui rassemblent les panneaux, les bois d'ameublement et les bois de démolition non traités ;

- classe C : les déchets dangereux, dont les produits provenant des objets usagés, et les bois traités ou imprégnés avec des produits chimiques toxiques et cancérigènes (bois de démolition traités, bois CCA (cuivre-chrome-arsenic) et bois CCB (cuivre-chrome-bore)), considérés comme des déchets dangereux, suivant leur teneur en substances dangereuses.

Les déchets de bois de classe C contiennent des teneurs assez importantes en métaux lourds. Grosso et al. [23] ont mentionné que le bois de démolition peut contenir jusqu'à 550 mg/kg d'arsenic, 1060 mg/kg de chrome, 1080 mg/kg de cuivre, 10 mg/kg de mercure et 6300 mg/kg de plomb. Pour le bois CCA, la quantité des métaux présents dans les copeaux de pin traité rapportée par Lundholm et al. [24] est de l'ordre de 2130 mg/kg de bois pour l'arsenic ; 4780 mg/kg pour le chrome et 2600 mg/kg pour le cuivre. Des teneurs similaires sont rapportées par Wasson et al. [25]. Le bois CCB contient selon Kinata et al. [26] 19240 mg/kg de cuivre, 9230 mg/kg de chrome et 10660 mg/kg pour le bore.

1.2.4.c Plantes de phytoextraction

La surface des sites pollués à cause des activités industrielles a beaucoup augmenté durant les 50 dernières années. Dès les années 1990, la France a commencé à évaluer ces sites. Aujourd'hui, deux bases de données, BASIAS [27] et BASOL [28], sont accessibles pour obtenir les derniers inventaires de ces sites. Selon ces bases de données, environ 100.000 hectares de sols en France sont contaminés par des métaux lourds. La pollution des sols est due généralement à l'activité minière, pétrolière ou à d'autres activités industrielles, comme la sidérurgie ou la fabrication de peintures. La mise en décharge des déchets dangereux et des cendres produites par des installations d'incinération participent également à la contamination des sols. Les statistiques des sites et sols pollués et la caractérisation des polluants mettent en évidence que les métaux comme le cadmium, le zinc, le plomb, le cobalt, le nickel et l'arsenic sont les contaminants les plus présents [29]. Ce problème représente une préoccupation environnementale majeure surtout pour les pays industrialisés qui comptent de grandes surfaces de terrains contaminés. De fait, il est indispensable de développer des approches efficaces et abordables pour nettoyer les zones contaminées.

Simonnot et al [30] ont présenté les différents procédés de traitement des sols et des eaux pollués. Parmi les techniques envisagées figure la phytoremédiation [31], une technologie végétale basée sur les capacités des plantes à extraire ou à bloquer les polluants (Figure 1. 4). Schématiquement, deux stratégies sont développées : soit la phytostabilisation qui consiste à réduire la mobilité des polluants en les stabilisant et en les séquestrant, soit la phytoextraction qui consiste à absorber les polluants et ainsi réduire leur teneur dans le sol. L'emploi de cette dernière technique présente des avantages écologiques notables : (i) elle ne modifie pas l'environnement parce qu'elle utilise des processus naturels ; (ii) elle coûte entre 10 à 100 fois moins cher, selon l'ADEME, que les méthodes conventionnelles d'excavation et de traitement ; (iii) elle génère des résidus végétaux recyclables (par valorisation énergétique ou extraction des métaux lourds).

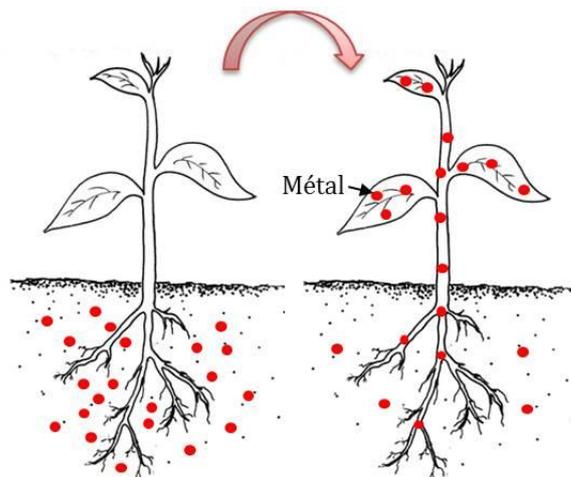


Figure 1. 4 Absorption de métaux lourds par phytoextraction.

Pour la phytoextraction, deux types de plantes sont généralement utilisées : les hyper-accumulateurs et les espèces à croissance rapide (les taillis à courtes rotations 'TCR' et à très courtes rotations 'TTCR'). Les hyper-accumulateurs, comme le tabouret des bois (*Thlaspi caerulescens*), sont caractérisés par une forte capacité pour la phytoextraction et une faible production de biomasse. Kumar et al. [32] ont examiné la capacité d'absorption des métaux par 12 plantes de type hyper-accumulateur. Ils ont constaté que les quatre meilleures plantes ont pu incorporer plus de 100 mg.kg^{-1} de plomb dans leurs racines. La plante *Brassica juncea* (moutarde brune) possède un

potentiel accumulateur important de Cd, Ni, Zn, Pb et Cr. En seulement 14 jours, ils ont trouvé 3000 mg/kg de Ni, 1700 mg/kg de Zn, 830 mg/kg de Pb et 200 mg/kg de Cr dans les pousses. Le Tableau 1.2 présente les valeurs maximales des concentrations en métaux lourds qui peuvent être absorbés par les plantes de type hyper-accumulateur pour le Cd, le Pb et le Zn reportées par Kumar et al. [32].

Tableau 1.2. Concentrations maximales absorbées par les hyper-accumulateurs [32].

[mg/kg de biomasse]	Cd	Pb	Zn
Concentration maximale absorbée	100	1000	10 000

Les espèces à croissance rapide comme le saule et le miscanthus montrent aussi une grande tolérance aux métaux lourds. Toutefois, ils ont une capacité de dépollution moins importante que les hyper-accumulateurs mais un potentiel de valorisation énergétique plus intéressant. Huang et al. [33] ont constaté que le maïs possède un pouvoir d'accumulation du Pb, du Zn et du Cd. D'autre part, Kayser et al. [34] ont montré que le tournesol est la plante la plus efficace pour l'absorption du Cu et du Pb.

Schmit et al. [35] ont constaté que le saule est l'une des espèces les plus efficaces pour la phytoextraction. Une étude réalisée par Vyslouzilova et al [36] sur la capacité de sept plantes de saule pour l'accumulation du Cd et du Zn a montré qu'environ 20 % de Cd et 4 % de Zn des quantités présentes dans le sol ont été éliminés par le saule récolté. Le Tableau 1.3 regroupe les teneurs en métaux dans le saule reportées dans la littérature.

Tableau 1. 3. Exemples des teneurs en métaux lourds dans le bois du saule.

	Meers et al. [37]	Vyslouzilova et al. [36]	Syc et al. [38]	Phyllis [10]	Nzihou et al. [16]	
mg/kg	Tige	Bois	Bois	Bois	[] normal	[] en excès ou toxique
Cd	39,5	21-68	20	1,7	0,05-0,2	5-30
Cu	7,9	-	7,8	7	5-30	20-100
Pb	2,53	2000 - 6500	16	135	5-10	30-300
Zn	591	1900 - 9600	1660	62	27-150	100-400
Ni	1,06	-	-	78	-	-

Comme le montre le Tableau 1. 3, les quantités de métaux absorbés varient beaucoup car elles dépendent des taux de contamination des sols et aussi de l'âge de la plantation de saule.

Malgré le fait qu'il n'y ait pas encore de chiffres exacts sur les quantités de plantes utilisées pour le nettoyage des sols, les grandes surfaces de sols pollués et le grand intérêt des chercheurs pour cette technique montrent que les plantes de phytoextraction vont représenter à l'avenir un gisement important de biomasse contaminée. Pour ces raisons, il a été choisi dans ce travail de sélectionner le bois de saule comme représentant de la biomasse contaminée.

1.2.5 Les différentes voies de valorisation de la biomasse

1.2.5.a Biomasse non contaminée

Il existe deux possibilités de valorisation de la biomasse non contaminée qui sont la valorisation énergétique et la valorisation matière, sous forme de sous-produits. D'une manière générale, il y a trois grandes voies de valorisation et de conversion de la biomasse :

- conversion biochimique : elle comprend deux options de traitement : (i) la digestion aérobie qui est un traitement biologique de la matière organique en présence d'oxygène (compostage) et (ii) la digestion anaérobie (en absence d'oxygène) pour la production de biogaz ;

- conversion physicochimique ou extraction mécanique (estérification) : c'est la troisième technologie de production d'énergie à partir de la biomasse, par exemple l'ester méthylique de colza et le bio-diesel ;
- conversion thermochimique : quatre options de traitement sont disponibles : la combustion, la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction.

La conversion thermochimique de la biomasse est une voie prometteuse pour le traitement de la biomasse. Le gaz de synthèse, produit issu de ce traitement, peut être utilisé pour la production d'électricité, de chaleur et de biocarburants.

1.2.5.b Biomasse contaminée

La biomasse contaminée regroupe tous les types de déchets pollués tels que les déchets de bois de classe C ou les plantes issues de la phytoextraction. En France, selon une étude réalisée par l'ADEME en 2012 [22] :

- 57 % des biomasses contaminées sont valorisées au travers de traitements biologiques ou physico-chimiques pour une valorisation matière ou une réutilisation (exemple : extraction des métaux lourds...).
- 22 % sont valorisées via des traitements thermiques soit par (i) incinération en four spécialisé avec récupération d'énergie ou par (ii) co-incinération en fours cimentiers où elles sont utilisées comme combustibles de substitution, ou (iii) en moindre proportion par pyro-gazéification.
- 21% des déchets sont mis en décharge à cause de leurs fortes contaminations.

L'incinération est le mode de traitement le plus utilisé pour l'élimination des biomasses contaminées [39][38]. Cependant, la valorisation de la biomasse contaminée par pyro-gazéification présente d'importants avantages par rapport à l'incinération, notamment en raison des émissions de gaz à effet de serre [16]. En effet, lors de l'incinération, de grandes quantités de CO₂ sont produites contrairement à la pyro-gazéification où on peut même en consommer [40]. De plus, lors de la pyro-gazéification, le gaz combustible produit doit être purifié afin de pouvoir être valorisé. A l'inverse de l'incinération, ce nettoyage évite des émissions nuisibles. Enfin, comme le procédé de pyro-gazéification est effectué en atmosphère pauvre en oxygène, la quantité de gaz à épurer est moins importante que celle dégagée lors de l'incinération.

Pour ces raisons, nous nous intéressons dans ce travail principalement au procédé de pyro-gazéification qui sera présenté dans la section suivante.

La présence de proportions importantes de contaminants, comme les métaux lourds, dans une biomasse est problématique pour les deux types de valorisation thermique. A ce titre, plusieurs travaux dans la littérature portent sur l'étude de l'influence et du comportement de ces métaux au cours du traitement thermique d'une biomasse contaminée [41] [38] [1].

Dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les résultats disponibles dans la littérature concernant le comportement et l'influence des métaux lourds au cours du traitement thermique des biomasses contaminées.

1.3 Pyro-gazéification de la biomasse

La pyro-gazéification désigne la transformation thermochimique d'un combustible carboné, tel que le bois, en présence d'un réactif gazeux tel que la vapeur d'eau et/ou l'oxygène ou le dioxyde de carbone. C'est l'une des voies thermochimiques les plus prometteuses pour transformer la biomasse en un mélange gazeux riche en H₂ et CO, appelé gaz de synthèse. Ce mélange a une valeur énergétique importante car il contient plus de 70-80 % de l'énergie initiale présente dans le biocombustible [42]. Dans cette partie, une description des étapes, des produits ainsi que des différents agents gazéifiant de la pyro-gazéification sont proposés.

1.3.1 Les étapes de la pyro-gazéification

La pyro-gazéification est un procédé complexe qui implique des centaines de réactions hétérogènes fortement couplées durant lesquelles la biomasse subit plusieurs transformations pour produire le gaz de synthèse. La Figure 1. 5 présente le schéma des principales réactions qui ont lieu au cours de ce processus.

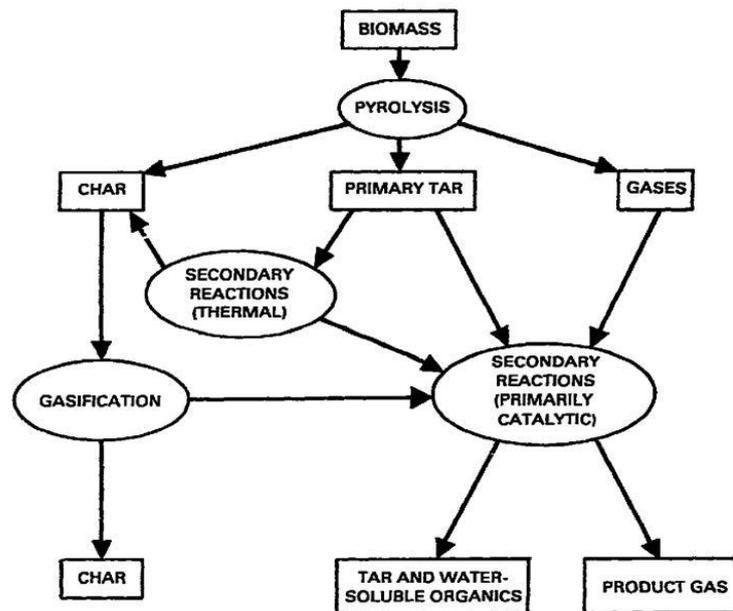


Figure 1. 5. Les étapes de la pyro-gazéification de la biomasse [43].

Quel que soit le type de biomasse utilisée et le type de procédé, la pyro-gazéification peut être simplifiée en trois étapes majeures : le séchage, la pyrolyse et la gazéification.

1.3.1.a Le séchage

Le séchage est une étape qui consiste à éliminer l'humidité (vapeur d'eau et eau libre) présente dans la biomasse. Cette réaction endothermique se produit à des températures inférieures à 200 °C.

1.3.1.b La pyrolyse

La pyrolyse [25] (Eq 1.1) est la décomposition thermique de la matière organique en l'absence d'oxygène entre 230 et 700 °C. La pyrolyse correspond à la dégradation thermique des composés lignocellulosiques. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de déterminer les intervalles de dégradation de ces composés. Il a été démontré que les dégradations de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine se produisent respectivement à 220-315 °C, 250-350 °C et 200-500 °C [12][44]. La décomposition de ces polymères forme des résidus poreux carbonés (le char), des gaz de pyrolyse constitués de gaz condensables (eau, goudrons) et de gaz incondensables (CO, H₂, CO₂, CH₄). Yang et al. [9] ont montré que le CO₂ produit au cours de la pyrolyse provient

principalement de la dégradation de l'hémicellulose, le CO de la dégradation de la cellulose et le H₂ et le CH₄ de la dégradation de la lignine.

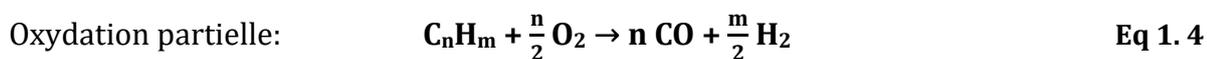
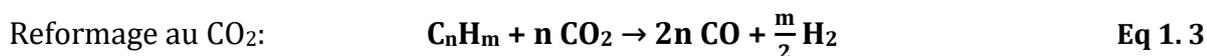
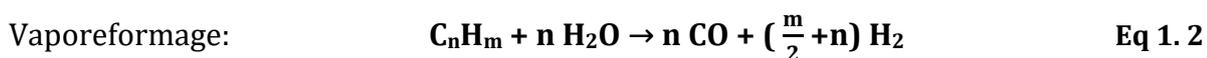
Biomasse → charbon + goudrons + H₂O + gaz incondensables **Eq 1. 1**

La pyrolyse joue un rôle important dans le procédé de pyro-gazéification car elle détermine la fraction du charbon produit et ses propriétés (surface spécifique, composition...). La vitesse de chauffe, la température, la granulométrie et le type de biomasse sont les paramètres les plus influents sur les fractions et les propriétés des produits de pyrolyse.

D'un point de vue cinétique, la pyrolyse se déroule en deux étapes : (i) la pyrolyse primaire connue aussi sous le nom de la dévolatilisation et (ii) la pyrolyse secondaire qui regroupe les réactions secondaires entre les produits de dévolatilisation. L'état de l'art des modèles cinétiques de pyrolyse ainsi que l'effet de la vitesse de chauffe sur les produits de pyrolyse ont été reportés par Di Blasi et al. [44].

1.3.1.c Conversion des goudrons

En présence de réactifs gazeux comme CO₂, H₂O et O₂, les goudrons produits lors de la pyrolyse primaire peuvent être convertis soit en gaz de synthèse, à partir des réactions de reformage par H₂O (Eq 1.2) ou CO₂ (Eq 1.3) ou d'oxydation partielle (Eq 1.4), soit en carbone solide et méthane par un craquage thermique (Eq 1.5).



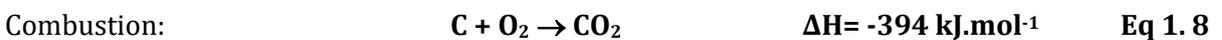
En raison des limitations géométriques des réacteurs de pyro-gazéification et des cinétiques de ces réactions, la conversion des goudrons est souvent incomplète, alors que le rendement thermodynamique théorique est de 100 %. Ces réactions peuvent

être catalysées par des catalyseurs hétérogènes comme les olivines, les dolomies ou les catalyseurs à base de fer et de nickel [45].

Sharma et al. [46] ont montré que l'utilisation du K_2CO_3 comme catalyseur est aussi très efficace pour le craquage des goudrons. Malgré les nombreuses recherches sur l'élimination et la diminution de la production des goudrons [45] [47], ces derniers restent problématiques lors du procédé de pyro-gazéification.

1.3.1.d La gazéification du charbon (*char*)

En présence d'un réactif oxydant qui peut être l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou des mélanges de ces gaz, le charbon produit lors de la pyrolyse forme de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à 700-1300 °C. Durant le procédé de gazéification, plusieurs réactions sont mises en jeu. Les principales réactions de transformation du charbon sont les suivantes :



Les réactions de gazéification du charbon par H_2O (Eq 1.6) et CO_2 (Eq 1.7) sont des réactions endothermiques qui nécessitent un apport de chaleur pour maintenir une température suffisante. Cet apport est en général fourni par un excès d'air permettant la combustion d'une partie du carbone (Eq 1.8). Dans ce cas, le système est appelé autothermique. Les procédés dont l'énergie est fournie par un moyen externe (par exemple électricité) sont appelés allothermiques. Bien que les réactions de combustion (Eq 1.8) soient 50 fois plus rapides que les réactions de gazéification à la vapeur d'eau (Eq 1.6) et de Boudouard (Eq 1.7), elles ne sont pas les réactions principales au cours de la gazéification puisque la concentration d'oxygène est généralement inférieure à celle de H_2O et CO_2 (inférieure à 5%) [48]. La réaction de gazéification à la vapeur d'eau participe en majorité à la production du gaz de synthèse et elle est 2 à 5 fois plus rapide

que la réaction de Boudouard (Eq 1.7)[49][50]. A l'inverse, la réaction de Boudouard est prédominante quand la concentration de CO₂ est plus importante [51].

Le char peut être également converti en méthane suivant la réaction de méthanation (Eq 1.9). Cependant, cette réaction ne joue un rôle significatif qu'à des pressions élevées [52]. D'autres réactions homogènes peuvent se produire entre les différents gaz produits (Eq 1.10) et (Eq 1.11). Ces réactions sont déterminantes dans la composition des gaz produits lors de la gazéification.

Réaction du gaz à l'eau (*Water-Gas-Shift*):



1.3.2 Les produits de la pyro-gazéification

1.3.2.a Gaz de synthèse (*syngas*)

Le gaz de synthèse, composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène, est largement utilisé dans l'industrie chimique [53]. La composition du gaz de synthèse dépend des conditions opératoires et surtout de l'agent gazéifiant [54]. L'étude réalisée par Butterman et al. [55] a montré qu'en augmentant le pourcentage de CO₂ dans le réacteur de 0 % à 50 %, le rapport H₂/CO passe de 5,5 à 0,25 (Figure 1. 6). En fait ce rapport est une caractéristique très importante du gaz de synthèse, et le ratio H₂/CO varie en fonction de l'utilisation envisagée (Figure 1. 6). Selon Nzihou et al. [56], le rapport H₂/CO doit idéalement être égal à 1 pour produire des hydrocarbures utilisables comme carburants. Toutefois, le procédé Fischer-Tropsch, qui est la technologie établie pour convertir le gaz de synthèse en hydrocarbures liquides, fonctionne généralement avec un excès d'hydrogène (ratio compris entre 1 et 3). Un faible rapport H₂/CO est adapté à la production d'hydrocarbures lourds et de leurs dérivés oxygénés selon Bermudez et al. [57]. Souvent, surtout pour les applications dédiées au procédé Fischer-Tropsch [57][58], l'utilisation de catalyseurs à base des métaux lourds comme le nickel, le fer ou le cobalt au cours de la gazéification est

nécessaire pour augmenter le taux de conversion des goudrons et donc la valeur du ratio H_2/CO .

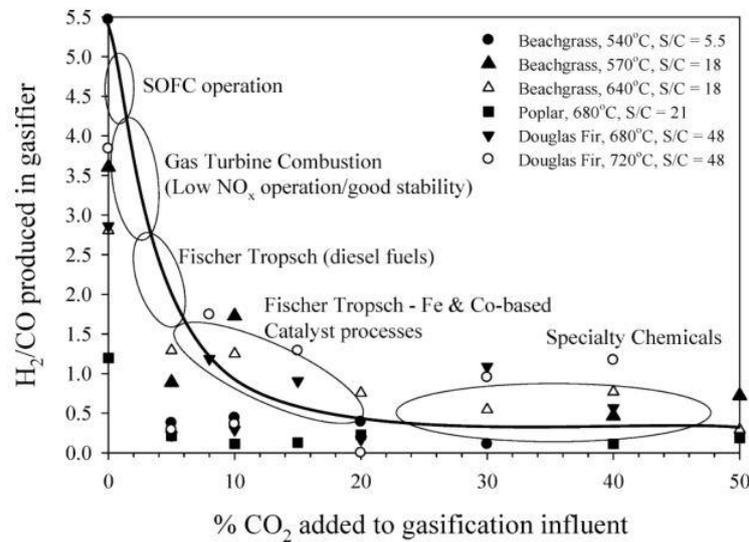


Figure 1. 6. Evolution du ratio H_2/CO et domaine d'utilisation du syngas en fonction de la quantité de CO_2 dans l'agent gazéifiant [55].

1.3.2.b Les goudrons

Les goudrons sont constitués d'un mélange complexe de composés organiques. Milne et al. [2] ont fourni une étude complète sur le mécanisme de formation et de conversion de ces composés au cours de la pyro-gazéification.

Les goudrons sont classés selon trois catégories : (i) les goudrons primaires (furanes, furfural) qui sont issus de la première décomposition des celluloses, des lignines et des hémicelluloses au cours de la pyrolyse ; (ii) les goudrons secondaires (oléfines, composés phénoliques) qui proviennent de la conversion des goudrons primaires et (iii) les goudrons tertiaires (hydrocarbures aromatiques) qui sont issus de la conversion des goudrons secondaires.

La température, la quantité et le type d'agent gazéifiant sont des paramètres influents sur la nature et la quantité des goudrons produits. Hernández et al. [59] ont montré que l'augmentation du rapport biomasse/air, la diminution de la température et l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau durant la pyro-gazéification des résidus agricoles (marc de raisin) conduisent à l'augmentation de la production de goudrons. D'un point de vue technique, les goudrons causent des problèmes opérationnels sévères

tels que l'encrassement, la corrosion ou la désactivation des catalyseurs [60]. Pour ces raisons, ils sont considérés comme étant le principal obstacle technique pour la mise en œuvre commerciale de la gazéification de la biomasse [60] [61].

1.3.2.c Le charbon / char

Le charbon, appelé aussi char ou biochar, est le résidu solide poreux obtenu à partir de la pyro-gazéification de la biomasse. Il est principalement composé de carbone amorphe (85 %) mais aussi d'oxygène (10%), d'hydrogène (2%) et de cendres (3%). La majorité des espèces inorganiques présentes dans la biomasse restent dans le char. Les rôles et l'influence de ces espèces, principalement les métaux lourds, seront discutés dans la section suivante.

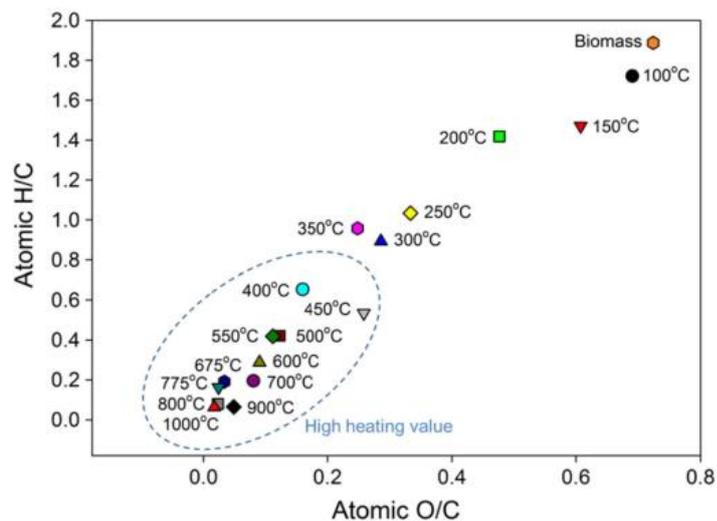


Figure 1. 7. Diagramme de Van Krevelen pour des chars produits à différentes températures [62].

Le char peut être utilisé dans plusieurs applications comme le stockage de l'énergie, la séquestration du carbone, le traitement de l'eau, la purification de gaz et la catalyse. Nanda et al. [62] ont présenté les compositions de plusieurs types de char obtenus à partir de différentes biomasses ainsi que les différentes applications prometteuses du char. Le char peut être utilisé comme un support catalytique par exemple pour la réaction de craquage du méthane [63] ou simplement comme réactif pour la production du syngaz. Les propriétés telles que le taux de carbone fixe, la quantité de minéraux, la surface spécifique, la porosité et la distribution de taille des

pores, déterminent le type d'application adéquate pour le char. Les conditions opératoires de production du char, surtout la température, jouent un rôle important dans la détermination de la quantité et de la qualité du char. Les Figure 1. 7 et Figure 1. 8 illustrent l'effet de la température sur la composition et les propriétés du char. En effet, avec l'augmentation de la température de la production du char, sa surface spécifique ainsi que le volume des pores augmentent alors que sa conductivité et le taux de matières volatils diminuent. Di Blasi et al. [44] ont montré aussi qu'à basses températures, une faible vitesse de chauffe (pyrolyse lente) et une faible quantité d'agent oxydant favorisent la production du char.

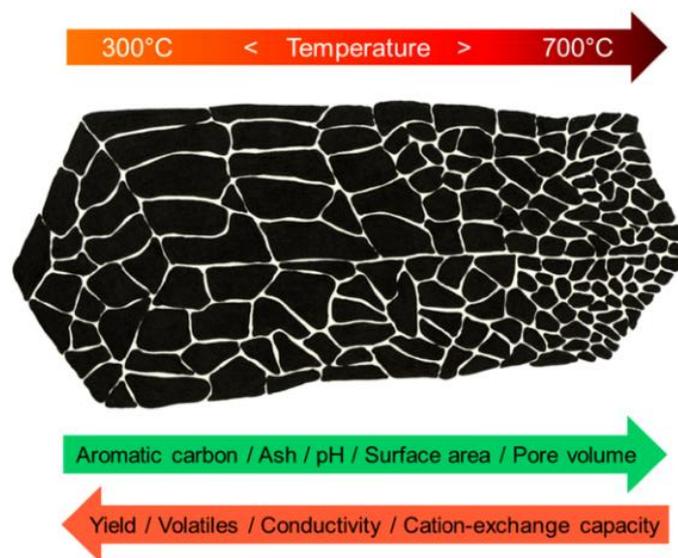


Figure 1. 8. Récapitulatif des effets de la température sur les propriétés du char [62].

1.3.3 Agent gazéifiant

Divers types d'agents gazéifiants tels que H_2O , CO_2 , O_2 ou des mélanges de ces gaz sont utilisés dans le procédé de pyro-gazéification de la biomasse. Les caractéristiques des produits de gazéification, le mécanisme réactionnel et la vitesse de la réaction, dépendent directement de l'agent utilisé [64][65][66]. La vitesse de la réaction de gazéification du char sous CO_2 est plus lente que celle sous H_2O [65]. La gazéification du charbon à l' H_2O favorise la production d' H_2 alors que celle avec le CO_2 favorise la production du CO (Figure 1. 6). L'utilisation d' H_2O nécessite plus d'apport de chaleur par rapport à une gazéification sous CO_2 ou O_2 . En raison de son important potentiel de

réduction des émissions de CO₂, une grande attention a été accordée à l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent gazéifiant [55]. En effet, l'utilisation du CO₂ présente plusieurs avantages [64][55] : (i) la production d'un charbon plus microporeux et réactif lors de la gazéification [67] ; (ii) le CO₂ est moins corrosif que la vapeur d'eau ; (iii) la facilité de son utilisation dans les procédés par rapport à la vapeur d'eau (nécessité d'un générateur de vapeur). Pour ces raisons, le CO₂ sera utilisé dans cette étude.

1.3.4 Les cendres

Les cendres sont le résidu solide obtenu après la pyro-gazéification de la biomasse ou après tout traitement thermique. Les cendres contiennent principalement des éléments comme le calcium, le potassium et le phosphore qui peuvent être utilisés comme engrais dans les sols agricoles ou forestiers [68]. Toutefois, elles contiennent des métaux lourds en différentes proportions suivant la composition initiale de la biomasse [69]. Dans les systèmes de pyro-gazéification, il y a trois types de cendres : les mâchefers, les cendres volantes collectées dans le système de nettoyage des gaz et les cendres perdues, environ 7 % des cendres produites [68], qui échappent au système d'épuration des gaz. Pour les réacteurs à cyclone, les cendres peuvent être récupérées au-dessous de ces cyclones nommés "cyclone ash" ou cendres sous cyclone [70]. Ces cendres sont considérées généralement comme des cendres volantes.

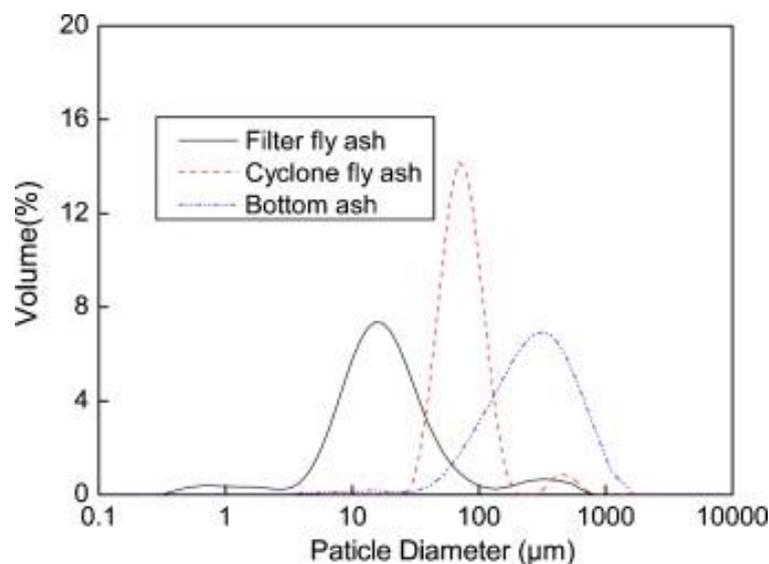


Figure 1. 9. Répartition des classes de particules dans les cendres [71].

Comme illustré dans la Figure 1. 9, la répartition entre les trois classes de cendres dépend de la taille des particules présentes dans le système. Les particules de tailles 0,1-1 mm sont récupérées dans les mâchefers 'bottom ash', les moins grosses (50-100 μm) sont retenues sous les cyclones. Les particules les plus fines (0,5-50 μm) sont piégées dans les filtres([71]).

Les éléments les plus volatils se concentrent dans les cendres volantes, en particulier dans les particules de cendres très fines.

Dans la partie suivante, nous présentons en détail quelques exemples de compositions de cendres en nous intéressant principalement aux métaux lourds.

1.4 Les métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse - Rôles et comportements

Malgré la disponibilité importante de la biomasse contaminée, son utilisation comme source d'énergie reste limitée par rapport aux autres types de biomasse en raison de la présence d'impuretés comme les métaux lourds (ML).

Lors du traitement thermique de la biomasse contaminée, les ML, qui sont des éléments métalliques présentant une masse volumique élevée, sont distribués non seulement dans les cendres mais également dans les gaz, ce qui demande une attention particulière en fin d'opération. Ils sont très toxiques et peuvent nuire aux organismes vivants même à de faibles concentrations [72]. Les réglementations sur les rejets des métaux lourds dans l'environnement [21] deviennent de plus en plus strictes à cause de l'impact toxicologique de ces métaux. Cet impact dépend principalement de leur forme chimique et de leur concentration.

En plus des problèmes environnementaux, la présence des ML dans la biomasse peut engendrer des difficultés techniques lors du traitement thermique, comme la corrosion provoquée par les cendres volantes. Ici encore la forme chimique des ML est déterminante.

Par ailleurs, plusieurs travaux [73][74] ont montré que ces métaux peuvent jouer un rôle significatif sur les processus cinétiques. Selon leur nature, ces ML ont un effet catalytique ou inhibiteur sur les réactions de conversion thermo-chimique [16]. D'ailleurs, dans plusieurs applications industrielles, les métaux lourds (le nickel, le

cobalt et le fer) [75] sont souvent utilisés comme catalyseurs au cours de la conversion thermochimique.

L'étude du comportement de ces métaux au cours du traitement thermique revêt donc une grande importance en vue d'améliorer la valorisation thermique de la biomasse contaminée. En effet, une telle étude peut permettre de prévoir et contrôler le devenir des ML dans les réacteurs par le choix des matériaux et des technologies appropriés pour leur traitement.

Dans cette partie, nous présentons une synthèse bibliographique des études réalisées sur (i) le comportement des ML au cours du traitement thermique d'une biomasse contaminée et (ii) l'influence de ces ML sur ces procédés. Nous nous intéressons à la pyro-gazéification mais aussi à la combustion, puisque le comportement des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification est très peu étudié en comparaison avec le nombre d'études en combustion.

1.4.1 Comportement des métaux lourds au cours du traitement thermique de la biomasse contaminée

La majorité des études publiées dans la littérature sur le comportement des métaux lourds en particulier et des composés inorganiques en général, présents dans la biomasse, sont réalisées à l'aide d'études expérimentales de traitement thermiques couplées à différentes analyses des phases produites (solides, liquides, gazeux). Dans certains cas, des calculs thermodynamiques sont réalisés et comparés aux données expérimentales.

1.4.1.a Devenir des métaux lourds

Suite à une conversion thermochimique de la biomasse, les métaux lourds sont présents dans les cendres, les gaz et les goudrons. Les études ont montré qu'ils ne sont pas répartis de la même manière dans ces différentes phases et que leur volatilité dépend principalement de leurs spéciations au cours de la conversion thermique [2][16].

La Figure 1. 10, extraite de l'article de Obernberger et al. [20], représente la formation de cendres provenant de la biomasse au cours d'un processus de combustion. Les ML les plus volatils tels que le plomb, le zinc et le cadmium (et aussi le sélénium)

ont tendance à se vaporiser et à se condenser par la suite sur les particules fines. Les moins volatils restent dans le char pour finir à la fin du procédé dans les mâchefers.

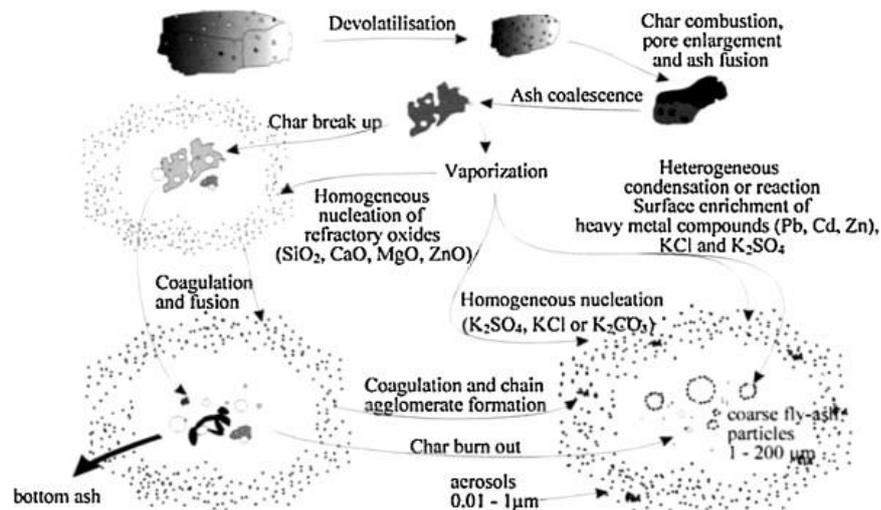


Figure 1. 10. Formation des cendres au cours du processus de combustion [20].

En effet, lors de la pyro-gazéification ou de la combustion des biomasses contaminées, les métaux présents se vaporisent à différentes températures. En fonction de leur environnement, ces métaux peuvent réagir avec d'autres éléments (oxygène, chlore, soufre...) et rester à l'état gazeux, comme le mercure, ou se recondenser sur les particules de cendres volantes [70]. En cohérence avec les résultats présentés par Obernberger et al. [20] (Figure 1. 10), les transformations que peuvent subir les métaux une fois vaporisés, ont été résumées par Scotto et al. [76] en trois catégories : (i) condensation autour des particules existantes ; (ii) réaction avec la surface des particules existantes ou (iii) nucléation pour former un aérosol de particules submicroniques. Les aérosols sont des ensembles de particules fines, solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux, qui possèdent une taille pouvant varier du nm à plusieurs μm . Ces aérosols sont donc retrouvés dans les cendres volantes et peuvent être piégés dans les filtres de purification des gaz.

Le choix des systèmes de purification dépend forcément des types, des quantités et de la spéciation des ML. Il est donc très important de prévoir le comportement des ML lors des traitements thermiques.

Nzihou et Stanmore [16] ont réalisé en 2013 un résumé des dernières études sur le comportement des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification et de la combustion de la biomasse contaminée. Ils ont conclu que, selon leur comportement, les ML peuvent être classés en 3 classes :

- classe 1 : métaux peu volatils qui restent dans les mâchefers : Ca, Fe, P... ;
- classe 2 : métaux volatils mais se recondensent sur la surface des cendres volantes. Ces métaux sont répartis en proportions différentes dans les mâchefers, les cendres volantes et aussi les gaz : Cd, Cr, Co, Ni, Zn et Pb.
- Classe 3 : métaux très volatils qui restent dans les gaz après le procédé : Hg et Se.

La distribution des métaux dans les cendres lors de la gazéification et la combustion a été largement étudiée [68][71][77]. Une étude, réalisée par Vervaeke et al. [78] sur l'efficacité de l'utilisation des plantes de phytoextraction, a montré que, suite à la gazéification d'1 kg de bois de saule, 58 g de cendres sont produits et répartis selon : 31 g de mâchefers, 7 g au cyclone, 2 g dans le filtre et 18 g dans le réacteur. Les Cd, Zn et Pb ont été récupérés principalement dans les cendres volantes (7 à 100 fois plus que dans les mâchefers). 60% du Cd, Pb et Zn sont récupérés dans le filtre et le cyclone, tandis que le Cr, Cu et Ni ont été trouvés dans les mâchefers.

Les compositions en métaux lourds des différentes fractions des cendres présentées par Li et al. [71] et Narodoslowsky et al. [68] sont récapitulées dans le Tableau 1. 3. Narodoslowsky et al. [68] ont étudié le comportement des métaux lourds au cours de la combustion d'un mélange d'écorces et de copeaux de bois dans un four à grille (Tableau 1. 4). Ils ont montré que les métaux les moins volatils comme le Cr, le Co, le Fe, le Ni et le V sont retrouvés dans les mâchefers. Le Cd, le Hg, le Zn et le Pb sont concentrés dans les cendres volantes (au niveau des cyclones et surtout des filtres). La température des différentes zones de récupération des cendres, ainsi que les tailles des particules, ont été les paramètres les plus influents sur la distribution des métaux. Les fractions des cendres récupérées dans chaque zone dépendent du type de biomasse utilisée au cours du procédé. Par exemple, pour les copeaux de bois 70-90 % des cendres sont des mâchefers, 10-30 % sont récupérées au niveau des cyclones et 3-6 % au niveau des filtres [68].

Li et al. [71] ont caractérisé les cendres produites dans un réacteur en lit fluidisé à circulation lors de la combustion d'un mélange de cotons tiges, balles de riz et d'écorces.

Ils ont conclu que la majorité des métaux lourds sont piégés dans les cendres au niveau des cyclones. Cependant, le Hg et le Ti se sont principalement accumulés dans les cendres sous les filtres. Ce comportement a été expliqué par le temps de séjour relativement long des cendres au niveau des cyclones ainsi que par la température élevée dans cette zone.

Tableau 1. 4. Répartition des métaux lourds dans les fractions des cendres.

Métal	Mâchefers		Cendres volantes				
	[71] (mg kg ⁻¹)	[68] (%) ^a	Cendres sous cyclone		Cendres sous filtres		Cendres échappés
			[71] (mg kg ⁻¹)	[68] (%) ^a	[71] (mg kg ⁻¹)	[68] (%) ^a	[68] (%) ^a
Cd	1,1	6,4	2,3	47	1,9	36	10,7
Co	6,7	68,2	11,5	26,1	6,4	4,4	1,3
Cr	24,6	72,6	128	19,7	10,1	5,9	1,8
Cu	12,8	61,9	31,6	21,7	18,9	12,6	3,7
Fe	5230	70,4	8140	26,6	1990	2,3	0,7
Mn	4865	64,7	7145	30	5020	4,1	1,2
Ni	28,5	58,7	68,3	31,5	24,5	7,6	2,3
Pb	29	11,7	36,1	34,2	23,4	41,7	12,4
Ti	160	-	179	-	982	-	-
V	99,2	71,5	-	22,8	-	4,4	1,3
Zn	0,005	23,2	252	45,2	61,7	24,4	7,2
Hg		0,8	0,007	7,6	0,014	70,7	20,9

a : Pourcentage du métal dans les cendres

1.4.1.b Vaporisation des métaux lourds

Les phénomènes de vaporisation des ML ont été largement étudiés dans le but de réduire les émissions d'éléments toxiques dans l'environnement lors des procédés industriels [2]. Lors du traitement thermique, les ML ayant une tension de vapeur élevée et un faible point d'ébullition sont généralement retrouvés dans les gaz et les cendres volantes. Les autres métaux sont retenus dans les mâchefers [79].

Syc et al. [41] ont étudié le comportement du Cd, du Cu, du Ni, du Pb et du Zn au cours de la pyro-gazéification sous vapeur d'eau d'un mélange de bois de chêne et de hêtre avec une plante de phytoextraction (*Linum usitatissimum*) dans un réacteur à lit fluidisé. Ils ont montré que le cadmium est le métal le plus volatil et qu'il existe principalement dans les gaz, tandis que le nickel reste dans les cendres. La vaporisation

des métaux lourds analysés diminue dans l'ordre suivant : Cd >> Pb > Zn > Cu > Ni. Ces auteurs ont montré que la vaporisation des ML affecte la fraction des métaux lourds transférés du combustible au gaz produit.

Des calculs thermodynamiques réalisés par Verhulst et al. [80] avec le logiciel ChemSage pour un procédé d'incinération de déchets, sont en accord avec les résultats trouvés par Syc et al. [41]. Ils ont montré que les métaux tels que le Hg, le Cd, le Zn et le Pb peuvent être volatilisés complètement à des températures faibles (100-400 °C) alors que, même à des hautes températures (> 1000 °C), le Fe, le Ni, le Mn et le Sn ne se volatilisent pas. D'après ces calculs, il a été conclu que, lors de la combustion de la biomasse, la volatilité des métaux analysés diminue dans l'ordre suivant : Hg > Cd > Zn > Pb > Cu > Ni > En > Sb > Fe > Mn > Mg, Al, Ti > Sn.

Keller et al. [39] ont constaté que la pyrolyse du bois de saule dans des conditions réductrices augmente la vaporisation des métaux lourds, par comparaison avec l'incinération dans des conditions oxydantes, facilitant ainsi la récupération ultérieure du Cd et du Zn et l'utilisation potentielle des cendres comme engrais.

La majorité des études sur la vaporisation des métaux lourds a confirmé que le mercure, le cadmium, le zinc et le plomb sont les métaux les plus volatils [31][36]. Cependant, la fraction de ces métaux dans les gaz ou dans les cendres volantes dépend de plusieurs paramètres détaillés dans le paragraphe suivant.

1.4.1.c Paramètres influençant le comportement et la spéciation des ML

Les calculs d'équilibres thermodynamiques réalisés par Verhulst et al. [80] sur l'incinération des déchets, en utilisant le logiciel ChemSage, ont montré que les facteurs les plus influents sur la volatilité des métaux lourds sont :

- la température du réacteur ;
- les quantités de soufre et de chlore présentes dans la biomasse ;
- les quantités d'oxygène et de carbone fournies au réacteur (conditions réductrices ou oxydantes).

A titre d'exemple, ils ont montré qu'en doublant la quantité du carbone présent dans le réacteur, donc en favorisant les réactions réductrices, une volatilisation complète du Zn est réalisée à 800 °C. Par contre, pour le cuivre, ces conditions réductrices diminuent la quantité transférée en phase gazeuse sous forme de Cu(g).

Le devenir des métaux lourds lors de la gazéification et la combustion est généralement différent. La formation d'oxydes métalliques stables est prévue principalement dans une atmosphère oxydante de combustion [20] alors que dans les conditions réductrices de gazéification, la formation de chlorures ou de sulfures métalliques est plutôt favorisée [80]. Ainsi, les conditions réductrices favorisent la vaporisation des espèces métalliques, puisque les oxydes sont des éléments peu volatils, et entraînent la diminution des quantités des métaux lourds dans les mâchefers sous ces conditions.

Le chlore joue un rôle important dans la répartition des ML entre les phases solides et gazeuses [81][82]. Verhulst et al. [80] ont montré qu'en doublant la quantité initiale de Cl, la volatilisation du Zn augmente de 20 à 70 % à 800 °C. A basse température, la présence de soufre conduit à la formation de sulfates métalliques stables qui remplacent les chlorures et, parfois, les oxydes. Les calculs thermodynamiques réalisés par Linda et al. [83] ont aussi prouvé que l'augmentation des teneurs de Cl et de S dans des résidus forestiers a diminué la température de vaporisation des Cd, Cu et Pb.

Yuan et al. [84] ont mentionné que la distribution des ML dépend aussi de la taille des particules sur lesquelles les métaux se condensent. Les particules fines ($d_p \leq 2,5 \mu\text{m}$) contiennent plus de Pb, Cd, Zn et Cu, tandis que les plus grosses particules ($d_p > 2,5 \mu\text{m}$) contiennent plus de Cr et Hg.

En plus de l'atmosphère, la température et les teneurs de chlore ou soufre, la vaporisation, la spéciation ainsi que la répartition des ML dépendent aussi de tous les éléments contenus dans le milieu réactionnel. Tous les éléments de la biomasse sont susceptibles de réagir avec les métaux lourds et ainsi modifier leurs propriétés physico-chimiques. D'où l'importance de prendre en compte tous les éléments présents dans la biomasse lors des calculs thermodynamiques [19][85]. Ce point sera discuté en détail dans le troisième chapitre de ce travail.

1.4.2 Influence des métaux lourds sur la pyro-gazéification

1.4.2.a Catalyseur à base de métaux lourds

Le coût de l'épuration du syngas produit lors de la pyro-gazéification de la biomasse constitue une part considérable du coût total de production des biocarburants

par voie thermochimique [86]. Ce gaz composé principalement de CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O et N₂ peut contenir des goudrons, des éléments inorganiques (métaux, composés soufrés et azotés...) et des particules de cendres. Les systèmes d'utilisation du syngas sont peu tolérants à ces impuretés surtout aux goudrons. De plus, les goudrons formés lors de la pyrolyse de la biomasse peuvent influencer l'étape de gazéification du char. Lors de leur craquage, les goudrons produisent des particules de carbone qui se déposent sur la surface du char et empêchent ainsi l'accès aux réactifs de la gazéification [87]. Au cours de ces dernières années, plusieurs types de catalyseurs hétérogènes à base de métaux lourds, comme le fer et le nickel, ont été développés afin de limiter la formation des goudrons ou de les convertir au cours du procédé [88][60]. Plusieurs études ont été faites sur les catalyseurs à base de Ni [89][90] qui ont un coût relativement faible, ce qui les rend très utilisés pour les applications industrielles. Il a été démontré que le fer est moins efficace que le nickel, bien qu'il soit considérablement étudié en raison de sa présence dans les catalyseurs tels que la dolomite et l'olivine (un silicate mixte de magnésium/fer) [91].

Yung et al. [74] ont publié en 2009 un résumé des dernières recherches sur l'influence et le rôle de certains éléments lors du traitement du syngaz. Dans le tableau périodique présenté sur la Figure 1. 11, tous les éléments qui peuvent exister dans la biomasse ainsi que les inorganiques dont le rôle a été étudié dans la littérature sont récapitulés.

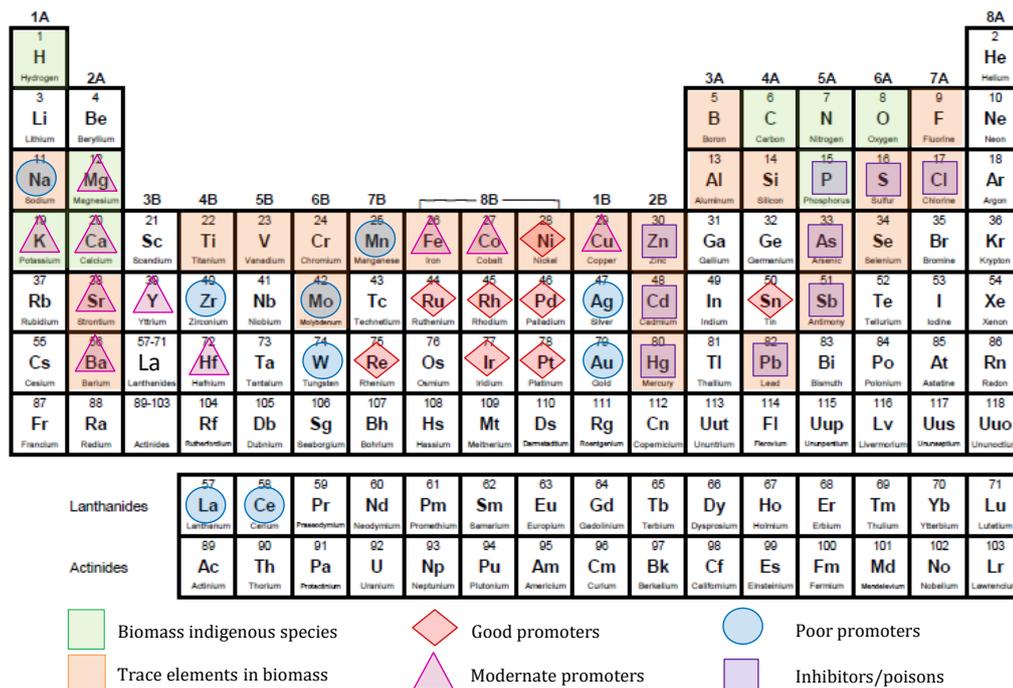


Figure 1. 11. Les éléments présents dans la biomasse et leurs rôles [71] [73].

Les résultats ont montré que les meilleurs catalyseurs qui peuvent être utilisés pour réduire la quantité de goudrons et catalyser le procédé de pyro-gazéification sont : Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Sn et Ni. Les métaux Zn, Cd, Hg, Pb, Sb et As sont quant à eux connus comme des poisons pour les catalyseurs [74]. Cependant à notre connaissance, aucune étude n'a montré que ces éléments ont un effet inhibiteur sur la pyro-gazéification.

Toutefois, même si l'utilisation de ces catalyseurs a prouvé son efficacité pour transformer les goudrons en des composés gazeux valorisables, leur mise en œuvre soulève encore des difficultés, telles que le frittage ou l'empoisonnement par sulfuration. De plus, lors de la pyro-gazéification, les particules solides de biomasse n'interagissent pas facilement avec ces catalyseurs solides à des faibles températures, le contact entre la biomasse et le catalyseur n'étant pas optimal. Pour ces raisons, d'autres méthodes d'intégration des métaux lourds ont été développées permettant d'améliorer le contact entre le catalyseur et la biomasse et d'optimiser ainsi l'efficacité de sa conversion et surtout de récupérer le métal pour une éventuelle réutilisation.

1.4.2.b Rôles des métaux lourds insérés dans la matrice de la biomasse lignocellulosique

Plusieurs travaux dans la littérature [84][41] montrent l'effet catalytique important des ML au cours de la pyro-gazéification et indiquent l'avantage de l'utilisation de la biomasse qui contient naturellement une concentration importante de métaux lourds (par exemple des déchets de bois et de plantes de phytoextraction). Leur utilisation peut augmenter l'efficacité du processus de pyro-gazéification par rapport à l'utilisation de résidus de biomasse propre. Cependant, contrairement aux études réalisées sur le comportement des ML au cours de la pyro-gazéification où la biomasse contaminée est utilisée, les études réalisées sur la compréhension du rôle des métaux lourds utilisent une biomasse imprégnée, car la biomasse contaminée est très hétérogène et contient simultanément de nombreux métaux dont les rôles peuvent interférer [74].

Dans le but d'étudier le rôle du Ni et du Fe lors de la pyrolyse à 600 °C, Collard et al. [91] ont ainsi imprégné du bois de hêtre avec des nitrates de nickel et de fer. Ils ont constaté que 0,65 mmol de Fe par g de bois imprégné permet de diminuer de 33 % la production des goudrons et d'augmenter de 41 % le rendement en char. En outre, pour 0,65 mmol de Ni par g de bois, la production des goudrons a diminué de 59 % alors que le rendement en H₂ a augmenté de 229 %. Ces résultats ont été confirmés par Richardson et al. [92].

Selon Bru et al. [93], ces résultats peuvent être expliqués par le craquage catalytique des hydrocarbures à l'intérieur du bois. Comme le catalyseur est ajouté à la matrice de bois, les gaz incondensables sont craqués dès qu'ils sont produits. Ces études montrent que l'imprégnation de la biomasse avec ces deux métaux est une voie prometteuse pour réduire la fraction des goudrons produits lors de la pyrolyse.

L'effet du Fe, du Co et du Ni sur la gazéification sous CO₂ à 700-800 °C a été étudié par Gallagher et al. [94]. Ils ont constaté que ces métaux sont efficaces à l'état métallique si le métal a été incorporé dans la structure carbonée initiale. L'étude réalisée par Figueredo et al. [95] sur les mêmes métaux a révélé que le nickel et le cobalt donnent de meilleurs résultats que le fer. La structure du char lors de la gazéification a aussi une grande importance sur l'efficacité catalytique des métaux car elle influence directement

leurs dispersions [73]. Plus la structure du char est régulière, de type graphitique, plus le métal est dispersé et donc l'effet catalytique accru [43].

1.4.2.c Effet des métaux lourds sur les paramètres cinétiques

L'influence des métaux lourds présents dans la biomasse sur les réactions de pyro-gazéification peut être interprétée à partir des paramètres cinétiques, comme la vitesse de réaction et l'énergie d'activation. Les métaux, jouant un rôle de catalyseur, modifient les mécanismes réactionnels des réactions de pyro-gazéification [96], impliquant ainsi le changement des paramètres cinétiques lors de leur présence. La vitesse de la réaction peut être écrite en fonction de l'énergie d'activation de la réaction (Eq 1.12). Par exemple si le métal est un catalyseur, l'énergie d'activation de la réaction diminue (Figure 1. 12) [97].

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq 1.12}$$

Avec :

k : constante de vitesse

A : facteur pré-exponentiel

E_a : énergie d'activation (J/mol)

R : constante des gaz parfaits (J/mol.K)

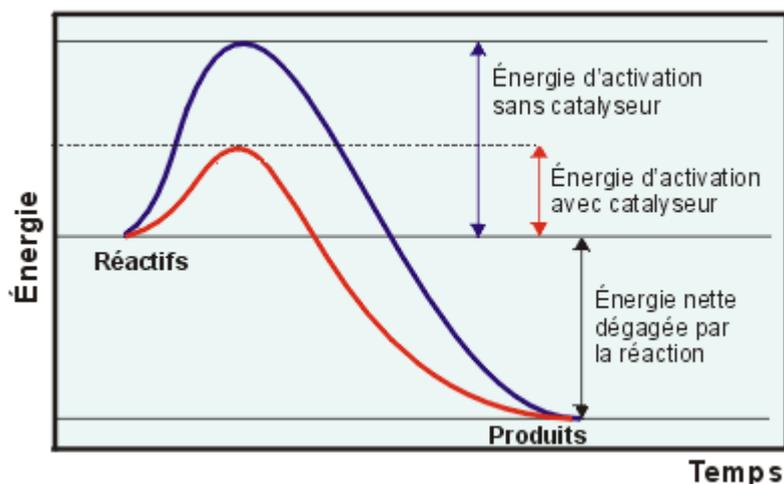


Figure 1. 12. Evolution de l'énergie d'activation d'une réaction chimique avec et sans catalyseur [97].

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyro-gazéification de la biomasse [44][98]. Pour les systèmes contenant des métaux, ces modèles deviennent plus complexes et nécessitent plusieurs étapes d'ajustement afin de prendre en compte l'effet du métal et avoir des résultats proches des valeurs expérimentales. Lahijani et al. [99] ont réalisé un résumé des différents modèles qui ont été utilisés dans la littérature pour la détermination des paramètres cinétiques en présence de catalyseurs comme le potassium, le zinc ou le fer.

Dans une autre étude Lahijani et al. [100] se sont intéressés à l'effet catalytique du fer sur la cinétique de la gazéification du char issu de coquilles de palmier à huile en utilisant des données d'analyses thermogravimétriques et plusieurs modèles cinétiques. Ils ont trouvé que le modèle dit « Random pore model » (RPM) était le mieux adapté pour décrire la réaction de gazéification du char. La valeur de l'énergie d'activation de char imprégné à 5 % de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ était égale à 253,9 kJ/mol alors que celle de char brut était de 303 kJ/mol. Ce résultat met clairement en évidence l'effet catalytique du Fe.

Marsh et al. [101] ont étudié l'influence de six métaux sur les paramètres cinétiques des réactions de gazéification sous CO_2 ou O_2 de chars dopés. Ils ont constaté une augmentation des vitesses des réactions pour chaque char dopé dans cet ordre $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Fe} > \text{Ca}$.

1.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, les différents types et constituants de la biomasse ainsi que les voies de valorisation ont été présentés avec un focus particulier sur la biomasse contaminée par des métaux lourds. Un intérêt particulier a été porté sur le procédé de pyro-gazéification afin de comprendre ses étapes et les différents paramètres qui l'influencent. Un état de l'art sur le comportement et le rôle des métaux lourds au cours de ce procédé a ensuite été présenté. Il ressort que lors du traitement thermique de la biomasse contaminée, les métaux lourds se retrouvent non seulement dans les cendres mais également dans les gaz, ce qui engendre des problèmes de corrosion, de valorisation des produits et de pollution. Pour résoudre ces problèmes, il est alors nécessaire d'avoir une connaissance précise des spéciations chimiques (espèces présentes) et des concentrations de ces métaux lourds dans les différentes phases. Par ailleurs, certains de ces métaux lourds ont des effets catalyseurs ou inhibiteurs sur les cinétiques des réactions de conversion de la biomasse, pouvant avoir des conséquences importantes sur la gestion des procédés.

Cette analyse bibliographique met en évidence que la compréhension du comportement des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification est fort complexe du fait du nombre très important d'espèces chimiques susceptibles de se former et des phases en présence (gaz, liquide(s) et solides). Ainsi, pour comprendre le rôle de ces métaux et leur influence sur les produits de pyro-gazéification, il est nécessaire d'adopter une approche basée à la fois sur une étude thermodynamique, où tous les éléments présents dans la biomasse peuvent être pris en compte, et des études expérimentales durant lesquelles sont réalisées des analyses des différentes phases. Le lien entre les aspects thermodynamique et cinétique représente un défi scientifique important pour optimiser la conversion thermochimique de la biomasse contaminée et favoriser ainsi son utilisation à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- [1] J. Krook, A. Mårtensson, and M. Eklund, "Metal contamination in recovered waste wood used as energy source in Sweden," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [2] S. Wu, Y. Xu, J. Sun, Z. Cao, J. Zhou, Y. Pan, and G. Qian, "Inhibiting evaporation of heavy metal by controlling its chemical speciation in MSWI fly ash," *Fuel*, vol. 158, pp. 764–769, 2015.
- [3] ADEME, "Regard sur le Grenelle 2, Projet de loi, « Engagement National pour l'Environnement »,» France, 2009.
- [4] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, "A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications," *Ind. Biotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 384–401, 2011.
- [5] P. Mckendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. July 2001, pp. 37–46, 2002.
- [6] B. . Jenkins, L. . Baxter, T. . Miles, and T. . Miles, "Combustion properties of biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 17–46, 1998.
- [7] A. Khan, W. de Jong, P. J. Jansens, and H. Spliethoff, "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 21–50, 2009.
- [8] P. Triboulot and M.-C. Trouy-Triboulot, "Matériau bois Structure et caractéristiques," *Tech. l'Ingénieur*, vol. C 925v2, p. 35, 2012.
- [9] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.
- [10] Phyllis Database, "ECN Phyllis classification," *Energy research Center of Netherlands*, 2012. [Online]. Available: <https://www.ecn.nl/phyllis2/>.
- [11] J. L. Wertz, "La lignine," *Doc. ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech*, 2010.
- [12] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, and C. Aymonier, "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass," *Biomass Bioenerg*, vol. 35, no. 1, pp. 298–307, 2011.
- [13] M. G. Grønli, G. Várhegyi, and C. Di Blasi, "Thermogravimetric analysis and

- devolatilization kinetics of wood," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4201–4208, 2002.
- [14] P. McKendry, "Energy production from biomass (Part 2): Conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, May 2002.
- [15] M. Petit, "Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse : condensation des aérosols et dépôts," Thèse de doctorat en Mécanique et Energétique, Université de Nancy, 2011.
- [16] A. Nzihou and S. Brian, "The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—a brief review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 256–257, pp. 56–66, 2013.
- [17] D. Baize, "Teneurs totales en ' métaux lourds ' dans les sols français résultats," *Courr. l'environnement l'INRA*, no. 39, pp. 39–53, 2000.
- [18] A. Demirbaş, "Influence of gas and detrimental metal emissions from biomass firing and co-firing on environmental impact," *Energy Sources*, vol. 27, no. 15, pp. 1419–1428, 2005.
- [19] K. Froment, F. Defoort, C. Bertrand, J. M. Seiler, J. Berjonneau, and J. Poirier, "Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification," *Fuel*, vol. 107, pp. 269–281, 2013.
- [20] I. Obernberger, T. Brunner, and G. Barntaler, "Chemical properties of solid biofuels—significance and impact," *Biomass Bioenerg*, vol. 30, no. 11, pp. 973–982, 2006.
- [21] M. Chauvin, "La réglementation française sur la valorisation agronomique des déchets organiques: Organisation et points principaux," Rapport_ADEME Bretagne, France, 2004.
- [22] L. Guinard, G. Deroubaix, M. Roux, A. Levet, and V. Quint, "Évaluation du gisement de déchet bois et son positionnement dans la filière bois/bois énergie." Rapport_ADEME, pp. 19–116, 2015.
- [23] R. S. A. T. Grasso, "The composition of recycled wood fuel: environmental permitting implications, 16th IGT Conference," *Ener Biomass*, pp. 73–94, 1991.
- [24] K. Lundholm, J. M. Rogers, B. S. Haynes, D. Boström, and A. Nordin, "Fate of Cu, Cr, and As during the combustion stages of CCA-treated wood fuel particles," *Energy Fuel*, vol. 22, no. 3, pp. 1589–1597, 2008.

- [25] S. J. Wasson, W. P. Linak, B. K. Gullett, C. J. King, A. Touati, F. E. Huggins, Y. Chen, N. Shah, and G. P. Huffman, "Emissions of chromium, copper, arsenic, and PCDDs/Fs from open burning of CCA-treated wood," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 22, pp. 8865–8876, 2005.
- [26] S. E. Kinata, K. Loubar, M. Paraschiv, M. Tazerout, and C. Belloncle, "Catalytic hydroliquefaction of charcoal CCB (copper, chromium and boron)-treated wood for bio-oil production: Influence of CCB salts, residence time and catalysts," *Appl. Energy*, vol. 115, pp. 57–64, 2014.
- [27] "Site de la base de données BASIAS." [Online]. Available: <http://basias.brgm.fr/>.
- [28] "Site de la base de données BASOL." [Online]. Available: <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>.
- [29] Al Chami Z., Amer N., Smets K., Yperman J., Carleer R., Dumontet S., and Vangronsveld J., "Evaluation of flash and slow pyrolysis applied on heavy metal contaminated Sorghum bicolor shoots resulting from phytoremediation," *Biomass Bioenerg*, vol. 63, pp. 268–279, 2014.
- [30] M.-O. Simonnot and V. Croze, "Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. tableau 1, pp. 1–18, 2008.
- [31] M. Stals, E. Thijssen, J. Vangronsveld, R. Carleer, S. Schreurs, and J. Yperman, "Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, no. 1, pp. 1–7, 2010.
- [32] I. KUMAR, V. Dushenkov, H. Motto, and I. Raskin, "Phytoextraction - the use of plants to remove heavy-metals from soils," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 1232–1238, 1995.
- [33] J. W. Huang and S. D. Cunningham, "Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation," *New Phytol.*, vol. 134, no. 1, pp. 75–84, 1996.
- [34] A. Kayser, K. Wenger, A. Keller, W. Attinger, H. R. Felix, S. K. Gupta, and R. Schulin, "Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: The use of NTA and sulfur amendments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1778–1783, 2000.
- [35] U. Schmidt, "Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals," *J. Environ. Qual.*, vol. 32, no. 6, pp. 1939–1954, 2003.

-
- [36] J. Vyslouzilova, M; Tlustos, P; Szakova, "Cadmium and zinc phytoextraction potential of seven clones of *Salix* spp. planted on heavy metal contaminated soils," *PLANT SOIL Environ.*, vol. 49, no. 12, pp. 542–547, 2003.
- [37] E. Meers, B. Vandecasteele, A. Ruttens, J. Vangronsveld, and F. M. G. Tack, "Potential of five willow species (*Salix* spp.) for phytoextraction of heavy metals," *Environ. Exp. Bot.*, vol. 60, no. 1, pp. 57–68, 2007.
- [38] M. Šyc, M. Pohořelý, P. Kameníková, J. Habart, K. Svoboda, and M. Punčochář, "Willow trees from heavy metals phytoextraction as energy crops," *Biomass Bioenerg.*, vol. 37, pp. 106–113, 2012.
- [39] C. Keller, C. Ludwig, F. Davoli, and J. Wochele, "Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 9, pp. 3359–67, 2005.
- [40] P. Chaiwatanodom, S. Vivanpatarakij, and S. Assabumrungrat, "Thermodynamic analysis of biomass gasification with CO₂ recycle for synthesis gas production," *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 10–17, 2014.
- [41] M. Syc, M. Pohorely, M. Jeremias, M. Vosecky, P. Kameníková, S. Skoblia, K. Svoboda, and M. Pun, "Behavior of heavy metals in steam fluidized bed gasification of contaminated biomass," *Energ Fuel*, pp. 2284–2291, 2011.
- [42] S. S. Pansare, W. Torres, and J. G. Goodwin, "Ammonia decomposition on tungsten carbide," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 4, pp. 649–654, 2007.
- [43] L. K. Baker, G., Mudge, "Mechanism of catalytic biomass gasification," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 6, pp. 285–297, 1984.
- [44] C. Di Blasi, "Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 121–140, 2009.
- [45] P. H. Blanco, C. Wu, J. A. Onwudili, V. Dupont, and P. T. Williams, "Catalytic pyrolysis/gasification of refuse derived fuel for hydrogen production and tar reduction: influence of nickel to citric acid ratio using Ni/SiO₂ catalysts," *Waste Biomass Valor*, vol. 5, no. 4, pp. 625–636, 2014.
- [46] A. Sharma, A. Matsumura, and T. Takanohashi, "Effect of CO₂ addition on gas composition of synthesis gas from catalytic gasification of low rank coals," *Fuel*, vol. 152, pp. 13–18, 2015.
- [47] H. J. Park, S. H. Park, J. M. Sohn, J. Park, J. K. Jeon, S. S. Kim, and Y. K. Park, "Steam
-

- reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1, pp. S101–S103, 2010.
- [48] F. Mermoud, "Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu," Thèse de doctorat en Energétique et Transferts, Université de Toulouse, 2006.
- [49] L. Van de Steene, J. P. Tagutchou, F. J. Escudero Sanz, and S. Salvador, "Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂, and char-O₂ reactions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 20, pp. 4499–4509, 2011.
- [50] R. Kgpsel and H. Zabawski, "Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification," *Fuel*, vol. 69, pp. 275–281, 1990.
- [51] T. Renganathan, M. V. Yadav, S. Pushpavanam, R. K. Voolapalli, and Y. S. Cho, "CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 83, pp. 159–170, 2012.
- [52] K. J. Hüttinger and W. F. Merdes, "The carbon-steam reaction at elevated pressure: Formations of product gases and hydrogen inhibitions," *Carbon N. Y.*, vol. 30, no. 6, pp. 883–894, 1992.
- [53] I. Wender, "Reactions of synthesis gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 189–297, 1996.
- [54] W.-J. Jang, D.-W. Jeong, J.-O. Shim, H.-M. Kim, H.-S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, "Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application," *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, 2016.
- [55] H. C. Butterman and M. J. Castaldi, "CO₂ as a carbon neutral fuel source via enhanced biomass gasification," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 23, pp. 9030–9037, 2009.
- [56] A. Nzihou, G. Flamant, and B. Stanmore, "Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy - A review," *Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 121–131, 2012.
- [57] J. M. Bermudez, A. Arenillas, and J. A. Menendez, "Syngas from CO₂ reforming of coke oven gas: Synergetic effect of activated carbon/Ni-Al₂O₃ catalyst," *Inter J Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13361–13368, 2011.
- [58] M. Ding, Y. Yang, Y. Li, T. Wang, L. Ma, and C. Wu, "Impact of H₂/CO ratios on phase

- and performance of Mn-modified Fe-based Fischer Tropsch synthesis catalyst," *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 1241–1246, 2013.
- [59] J. J. Hernández, R. Ballesteros, and G. Aranda, "Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions," *Energy*, vol. 50, no. 1, pp. 333–342, 2013.
- [60] L. Devi, K. J. Ptasinski, and F. J. J. G. Janssen, "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes," *Biomass Bioenerg*, vol. 24, no. 2, pp. 125–140, 2002.
- [61] C. Li and K. Suzuki, "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 594–604, 2009.
- [62] S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, and J. A. Kozinski, "Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials," *Waste Biomass Valor*, vol. 7, no. 2, pp. 201–235, 2016.
- [63] M. Ducouso, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, and M. J. Castaldi, "Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications," *Fuel*, vol. 159, pp. 491–499, 2015.
- [64] Y. Zhang and Y. Zheng, "Co-gasification of coal and biomass in a fixed bed reactor with separate and mixed bed configurations," *Fuel*, vol. 183, pp. 132–138, 2016.
- [65] M. F. Irfan, M. R. Usman, and K. Kusakabe, "Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 12–40, 2011.
- [66] Y. Bai, Y. Wang, S. Zhu, L. Yan, F. Li, and K. Xie, "Synergistic effect between CO₂ and H₂O on reactivity during coal chars gasification," *Fuel*, vol. 126, pp. 1–7, Jun. 2014.
- [67] C. Guizani, M. Jeguirim, R. Gadiou, F. J. Escudero Sanz, and S. Salvador, "Biomass char gasification by H₂O, CO₂ and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars," *Energy*, vol. 112, pp. 133–145, 2016.
- [68] M. Narodoslowsky and I. Obernberger, "From waste to raw material - The route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals," *J. Hazard. Mater.*, vol. 50, no. 2–3, pp. 157–168, 1996.
- [69] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, and D. Baxter, "Trace element concentrations and associations in some biomass ashes," *Fuel*, vol. 129, pp. 292–313, Aug. 2014.

- [70] I. Obernberger, F. Biedermann, W. Widmann, and R. Riedl, "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions," *Biomass and Bioenergy*, vol. 12, no. 3, pp. 211–224, 1997.
- [71] L. Li, C. Yu, J. Bai, Q. Wang, and Z. Luo, "Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 233–234, pp. 41–47, 2012.
- [72] "Occupational Safety and Health Administration: OSHA." [Online]. Available: osha.gov/SLTC/metalsheavy/index.html.
- [73] A. Nzihou, B. Stanmore, and P. Sharrock, "A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal," *Energy*, vol. 58, pp. 305–317, Sep. 2013.
- [74] M. M. Yung, W. S. Jablonski, and K. A. Magrini-Bair, "Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 1874–1887, 2009.
- [75] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross, "Review of literature on catalysts for biomass gasification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 155–173, 2001.
- [76] M. V Scotto, M. Uberoi, T. W. Peterson, and F. Shadman, "Metal capture by sorbents in combustion processes," *Fuel Process. Technol.*, vol. 39, pp. 357–372, 1994.
- [77] O. Dahl, H. Nurmesniemi, R. Pöykiö, and G. Watkins, "Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 871–878, 2009.
- [78] P. Vervaeke, F. M. G. Tack, F. Navez, J. Martin, M. G. Verloo, and N. Lust, "Fate of heavy metals during fixed bed downdraft gasification of willow wood harvested from contaminated sites," *Biomass Bioenerg*, vol. 30, no. 1, pp. 58–65, 2006.
- [79] K. Wang, K. Chiang, S. Lin, C. Tsai, C. Sun, E. Engineering, W. Road, and T.- Chung, "Effects of chlorides on emissions of hydrogen chloride formation in waste incineration," *Chemosphere*, vol. 38, no. 7, pp. 1571–1582, 1999.
- [80] D. Verhulst, A. Buekens, P. J. Spencer, and G. Eriksson, "Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 50–56, 1996.

-
- [81] S. Du, X. Wang, J. Shao, H. Yang, G. Xu, and H. Chen, "Releasing behavior of chlorine and fluorine during agricultural waste pyrolysis," *Energy*, vol. 74, pp. 295–300, 2014.
- [82] W. Li, H. Lu, H. Chen, and B. Li, "The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂-gasification in a fluidized bed reactor," *Fuel*, vol. 84, pp. 1874–1878, 2005.
- [83] T. Lind, G. Kauppinen, E. Sfiris, K. Nilsson, and W. Maenhaut, "Volatilization of the heavy metals during circulating fluidized bed combustion forest residue," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 496–502, 1993.
- [84] C. S. Yuan, H. Y. Lin, C. H. Wu, and M. H. Liu, "Partition and size distribution of heavy metals in the flue gas from municipal solid waste incinerators in Taiwan," *Chemosphere*, vol. 59, no. 1, pp. 135–145, 2005.
- [85] G. Fraissler, M. Jöller, H. Mattenberger, T. Brunner, and I. Obernberger, "Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 1, pp. 152–164, 2009.
- [86] P. L. Spath and D. C. Dayton, "Preliminary screening-technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas," United states, 2003.
- [87] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction," *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 2243–2252, 2008.
- [88] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. Lucky, "Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics.," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5404–33, 2011.
- [89] M. Baratieri, E. Pieratti, T. Nordgreen, and M. Grigiante, "Biomass gasification with dolomite as catalyst in a small fluidized bed experimental and modelling analysis," *Waste Biomass Valor*, vol. 1, no. 3, pp. 283–291, 2010.
- [90] J. Li, B. Xiao, R. Yan, and X. Xu, "Development of a supported tri-metallic catalyst and evaluation of the catalytic activity in biomass steam gasification," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 21, pp. 5295–5300, 2009.
- [91] F. X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, and J. Valette, "Influence of impregnated metal

- on the pyrolysis conversion of biomass constituents," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 213–226, 2012.
- [92] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, and A. Julbe, "General in situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂ -rich syngas production from biomass gasification," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 382, no. 2, pp. 220–230, 2010.
- [93] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, and G. Volle, "Pyrolysis of metal impregnated biomass : An innovative catalytic way to produce gas fuel," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, pp. 291–300, 2007.
- [94] J. T. Gallagher and H. Harker, "Reaction of carbon with oxidizing gases: Catalysis by compounds of iron, cobalt and nickel," *Carbon N. Y.*, vol. 2, pp. 163–173, 1964.
- [95] J. L. Figueiredo, J. Rivera-Utrilla, and M. A. Ferro-Garcia, "Gasification of active carbons of different texture impregnated with nickel, cobalt and iron," *Carbon N. Y.*, vol. 25, no. 5, pp. 703–708, 1987.
- [96] D. W. Mckee, "Gasification of graphite in CO₂ and water vapor- the catalytic effect of metal salts," *Carbon N. Y.*, vol. 20, no. 1, pp. 59–66, 1982.
- [97] "Tutorvista." [Online]. Available: <http://chemistry.tutorvista.com/physical-chemistry/reaction-rates.html>.
- [98] J. Kramb, J. Konttinen, A. Gomez-Barea, A. Moilanen, and K. Umeki, "Modeling biomass char gasification kinetics for improving prediction of carbon conversion in a fluidized bed gasifier," *Fuel*, vol. 132, pp. 107–115, 2014.
- [99] P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, "Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 615–632, 2015.
- [100] P. Lahijani, Z. A. Zainal, and A. R. Mohamed, "Catalytic effect of iron species on CO₂ gasification reactivity of oil palm shell char," *Thermochim. Acta*, vol. 546, pp. 24–31, 2012.
- [101] H. Marsh and R. R. Adair, "Catalytic gasification of doped carbon: a kinetic study," *Carbon N. Y.*, vol. 13, pp. 327–332, 1974.

Chapitre 2

Préparation, caractérisation et sélection des échantillons de bois imprégnés

2.1 Introduction

Ces travaux ont pour principal objet l'étude du comportement du Nickel (Ni) au cours du traitement thermique de bois contaminé. La préparation des échantillons est une étape déterminante dans cette étude. Afin de pouvoir contrôler l'homogénéité et la composition des échantillons utilisés, nous avons choisi d'insérer le Ni dans la matrice du bois brut par imprégnation liquide. Plusieurs études ont montré que la structure du bois peut être fortement modifiée par les paramètres d'imprégnation à travers les interactions entre les cations métalliques et la matrice lignocellulosique [1][2]. Néanmoins, à notre connaissance, il n'y a pas de travaux publiés spécifiant la gamme de concentration du Ni qui doit être utilisée pour détecter son effet catalytique. L'étude du rôle du Ni nécessite ainsi l'identification d'un certain nombre de paramètres (comme la durée d'imprégnation, la concentration du Ni utilisée...) afin de garantir une imprégnation efficace sans modifier la structure du bois. Aux contraintes classiques rencontrées dans la bibliographie, telles que le taux d'insertion maximale du Ni et la dispersion optimale de ce dernier dans la matrice du bois, on ajoutera une nouvelle contrainte qui consiste à préserver une structure du bois contaminé assez similaire à celle du bois brut.

L'objectif de cette partie de notre travail est : (i) de présenter les étapes de préparation, les méthodes et les résultats de caractérisation des échantillons de bois, (ii) de définir les conditions d'imprégnation du bois dans les solutions de nitrate de

nickel permettant une insertion suffisante du Ni dans la matrice du bois sans modifier la composition et la structure de ce dernier et (iii) de sélectionner les échantillons adéquats pour notre travail.

Ce chapitre énumère donc les techniques expérimentales utilisées et les résultats des caractérisations physiques, chimiques et thermiques des échantillons obtenus dans ce travail.

Dans un premier temps, la méthode de préparation des échantillons et la méthodologie sont décrites. Ensuite, une étude de la méthode d'insertion du métal dans la matrice du bois par imprégnation est présentée afin de permettre la détermination des conditions d'imprégnation adaptées à l'étude de l'effet de ce métal. Les analyses thermogravimétriques des échantillons, apportant des informations sur les changements du comportement thermique des échantillons en fonction de la concentration de Ni sont discutées. Enfin, les échantillons sélectionnés pour la suite de ce travail, ainsi que la composition type du bois choisie pour les calculs thermodynamiques sont présentés.

2.2 Préparation des échantillons du bois imprégnés

Du bois de saule fourni par l'Institut Technologique FCBA (France) a été utilisé dans cette étude. Comme indiqué au Chapitre 1, ce bois est très utilisé pour la dépollution des sites contaminés au vu de sa grande capacité à adsorber les métaux lourds [3]. Les copeaux de bois ont été séchés à 105 °C pendant 1 h, puis broyés et tamisés à 0,5-1 mm. 30 g de bois ont été ensuite imprégnés (Figure 2.1) avec 300 mL de solution aqueuse de nitrate de nickel préparée à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureté 99 %) et d'eau déminéralisée. Le choix d'un sel métallique inorganique est justifié par la nécessité d'éviter d'introduire du carbone additionnel dans l'échantillon. Durant notre étude, huit concentrations différentes de métal en solution ont été utilisées : 0,01 ; 0,05 ; 0,07 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 3 et 5 % massique. L'imprégnation a été réalisée à température et atmosphère ambiante sous agitation magnétique. Dans le but d'évaluer l'impact de la durée d'imprégnation et de la concentration du Ni dans la solution d'imprégnation sur la structure et la composition du bois, deux procédures différentes ont été appliquées pour l'imprégnation des échantillons de bois. Pour la première, la plus utilisée dans la littérature [4][5], les échantillons sont imprégnés

pendant 72 heures avec des concentrations de nickel dans les solutions de 1, 3 et 5 % en poids de Ni. Pour la seconde, les échantillons sont préparés en utilisant des concentrations plus faibles en Ni (0,01, 0,05, 0,07, 0,1 et 0,5 % en poids) et une durée d'imprégnation plus courte (24 h).



Figure 2.1. Imprégnation liquide du bois.

Les particules de bois ont ensuite été filtrées et séchées à 60 °C pendant 24 heures. Les échantillons obtenus sont notés bois-X-Ni, X étant la concentration de nickel dans la solution d'imprégnation. L'échantillon de référence dans cette étude est le bois brut qui n'a subi aucun traitement.

2.3 Méthodes de caractérisations physico-chimiques des échantillons

2.3.1 Analyses élémentaires

Les teneurs en C, H, N et O des échantillons de bois brut et imprégnés sont déterminées par un analyseur élémentaire CHNO - flash 2000. durant cette analyse, le bois est traité à 950 °C dans un excès d'oxygène pour une combustion complète. Les quantités émises de CO₂, NO₂, et H₂O sont ensuite déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de conductivité thermique (TCD). Pour mesurer la teneur en oxygène, l'échantillon est pyrolysé à 1070 °C sous atmosphère inerte (hélium) et le gaz émis est le CO. Les quantités de C, H, N et O sont données en pourcentage massique sur matière sèche. L'erreur sur la mesure de ces éléments est estimée à moins de 1 %. Les mesures de taux d'humidité et de taux de cendres sont effectuées respectivement suivant les normes FN-M-03-002 [4] et NF-EN-ISO-18122 [5].

2.3.2 Minéralisation des échantillons

La minéralisation des échantillons de bois, de chars et de cendres pour la détermination de la nature et des proportions respectives des matières minérales a une grande importance dans notre étude. En effet, les compositions en minéraux des échantillons sont utilisées dans les calculs de bilans, pour la compréhension du comportement des métaux au cours de la pyro-gazéification et dans les calculs thermodynamiques. Plusieurs protocoles complexes ont été décrits dans la littérature [6][7] afin de pouvoir minéraliser ce type d'échantillon. Cependant, la présence d'impuretés solides détectées dans les solutions obtenues a toujours nécessité une étape de filtration avant analyse, ce qui n'est pas satisfaisant. Nous avons donc mis au point nos propres protocoles de minéralisation de bois, de chars et de cendres.

2.3.2.a Dispositif expérimental

Pour la minéralisation de nos échantillons, un équipement de dissolution sous pression est utilisé (Figure 2.2). Cet équipement fourni par la société Berghof GmbH contient : des réacteurs de minéralisation sous pression (DAB-2) avec des fermetures à baïonnette, des autoclaves fabriqués en acier inoxydable SS 316 Ti, des flacons en téflon (PTFE) de 50 mL et un bloc de chauffage programmable pour 12 échantillons.



Figure 2.2. Minéralisateur DAB-2.

2.3.2.b Protocole de minéralisation

Plusieurs protocoles de minéralisation ont été testés afin d'obtenir une minéralisation complète du bois, des chars et des cendres. Suite à cette étude, le protocole retenu pour la minéralisation du bois imprégné et du char produit lors de la pyrolyse est le suivant : 200 mg d'échantillon sont immergés dans 2 mL d'eau oxygénée

et 8 mL d'acide nitrique. Le mélange est d'abord mis dans le flacon en téflon, puis dans le réacteur étanche. L'ensemble est placé dans un bloc de chauffage électrique pendant 4 heures à 200 °C sous pression (max 200 bar).

Pour les cendres, seulement 40 mg d'échantillon sont utilisés au vu des grandes concentrations en métaux. L'échantillon est attaqué par un mélange d'eau oxygénée et d'acide nitrique puis chauffé durant 10 heures à 200 °C dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

L'inspection visuelle des solutions obtenues a montré une minéralisation complète de tous les types d'échantillons solides. Les solutions sont ensuite diluées et analysées par ICP-OES afin de mesurer les quantités des espèces minérales.

2.3.3 Analyses des métaux par ICP-OES

Le dosage des métaux est effectué par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES). La solution contenant les éléments à analyser est chauffée par un plasma créé à partir de l'ionisation de l'argon à une température comprise entre 6000 K et 7000 K. A cette température, toutes les espèces chimiques présentes dans la solution sont atomisées ou ionisées. L'atome ou l'ion excité revient à son état stable en émettant un photon à une longueur d'onde caractéristique propre à chaque élément. Ces éléments sont ensuite détectés à partir de leurs longueurs d'onde puis quantifiés avec un spectromètre à émission optique (OES), donnant des mesures d'intensité. Ces intensités sont converties en concentrations élémentaires à partir des droites d'étalonnage préalablement réalisées.

Les mesures ICP-OES présentées dans ce travail sont effectuées avec un appareil HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. Des solutions étalons sont analysées régulièrement par ICP en même temps que les échantillons de bois brut et imprégnés pour contrôler la dérive de l'appareil. Les résultats des analyses sont donnés en pourcentage massique sur matière sèche.

2.3.4 Analyses des halogènes

La méthode de mesure de la teneur en fluor et en chlore est inspirée de la norme NF-M-03-009 [8]. La méthode consiste à incinérer un échantillon de 350 mg dans une bombe calorimétrique en présence de 10 mL d'une base diluée pour absorber les

vapeurs de fluor et de chlore. Après combustion, le gaz restant dans la bombe barbote dans une solution de 50 mL de la même base afin de s'assurer que toutes les quantités de Cl et F soient piégées. Le mélange des deux solutions est ensuite analysé par chromatographie ionique. Dans la norme, la base citée est le Na_2CO_3 . Or, lors de son utilisation pour nos analyses, la présence du carbone a empêché la détection du fluor car la norme a été définie uniquement pour la mesure du chlore. Pour cette raison, la base utilisée au cours de nos expériences est le NaOH.

2.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utilisée pour la caractérisation des matériaux, à une échelle allant du nanomètre (nm) jusqu'au micromètre (μm), dans beaucoup de domaines scientifiques comme la métallurgie, la géologie ou aussi la médecine. Cette technique est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon. Ces électrons sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé à chaque point de la surface de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image [9]. Quand le MEB est couplé à une sonde de spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), une microanalyse peut être réalisée permettant ainsi de déterminer une composition élémentaire semi-quantitative de la surface de l'échantillon.

Dans cette étude, un microscope Philips XL30 ESEM FEG a été utilisé pour suivre l'évolution de la structure du bois lors de l'imprégnation ainsi que pour étudier la dispersion du nickel dans les échantillons. Cette technique permet également de réaliser des analyses chimiques des zones spécifiques de la surface des échantillons, disposés tels quels dans la chambre du microscope.

2.3.6 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de mettre en évidence l'effet de l'imprégnation sur la décomposition thermique du bois ainsi que l'effet catalytique du nickel sur la vitesse des réactions de pyro-gazéification. L'appareil, présenté sur la Figure 2.3, est composé d'une double balance horizontale tenant deux

tiges auxquelles sont attachés deux creusets : le premier contient l'échantillon à analyser, le deuxième appelé creuset de référence est vide.



Figure 2.3. Analyseur TGA de type SQT Q600.

La différence entre les deux correspond au signal de variation de la masse. Une paire de thermocouples Platine/Platine-Rhodium est installée au-dessous des creusets afin de mesurer la température directe de l'échantillon et de la référence. Au cours de l'analyse, les deux creusets sont introduits dans un four horizontal à enroulement bifilaire.

Deux types de résultats sont obtenus lors des analyses thermogravimétriques :

- les courbes TG qui décrivent la perte de masse due à la formation de produits volatils après dégradation de l'échantillon mesurée en fonction de la température ou du temps;
- les courbes DTG, dérivées des courbes TG, qui présentent l'évolution de la vitesse de perte de masse des échantillons et permettent de différencier de façon plus précise les intervalles de température des réactions chimiques mises en jeu lors de la décomposition des échantillons.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un analyseur TGA (SQT Q600) de TA Instruments (Figure 2.3). Entre 10 et 17 mg d'échantillon ont été placés dans un creuset en platine et chauffés de 30 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Toutes les analyses ont été effectuées sous une atmosphère mixte d'azote (2 L/h) et de dioxyde de carbone (6 L/h). Les conditions opératoires utilisées sont résumées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Conditions des analyses TG

Paramètres opératoires	Spécifications
Masse d'échantillon	15 mg
Creuset	Platine
Atmosphère mixte	N ₂ = 2 L/h CO ₂ = 6 L/h
Vitesse de chauffe	5 °C/min
Température	30 °C - 1000 °C

2.4 Influence du pH sur la spéciation du Ni dans la solution d'imprégnation

Lors de la dissolution du nitrate de nickel dans l'eau, le pH de la solution varie. Dans le cadre d'une étude sur l'optimisation de l'effet catalytique du Ni et du Fe au cours de l'étape de pyrolyse, l'influence de la variation du pH a fait l'objet d'une étude expérimentale réalisée par Richardson et al [10]. Ils ont montré que le pH de la solution d'imprégnation devait toujours être maintenu entre 6 et 7, en ajoutant quelques gouttes d'ammoniac, pour avoir un taux d'insertion maximal des particules de nitrate de nickel ainsi qu'une dispersion optimale sur la surface du bois. Dans notre travail ces deux critères n'ont pas été nos priorités. Nous cherchons principalement à comprendre le mécanisme d'insertion du Ni dans la matrice du bois et son effet sur la composition et la structure du bois sans ajouter d'additifs. Nous avons donc choisi d'utiliser une solution composée uniquement de nitrate de nickel et de bois brut afin d'étudier l'influence de ce paramètre.

Afin d'évaluer la variation du pH de la solution d'imprégnation en fonction de sa concentration en Ni, une série de mesures de pH de toutes les solutions préparées a été réalisée. Comme le montre la Figure 2.4, le pH mesuré de la solution d'imprégnation diminue avec l'augmentation de la concentration en nitrate de nickel. Il varie d'environ 6,8 pour les faibles teneurs en Ni jusqu'à 5 pour la solution contenant 5% massique de Ni.

En parallèle, deux modèles thermodynamiques ont été utilisés pour calculer les variations de pH des solutions d'imprégnation, en utilisant le logiciel PHREEQC [11]. Le premier modèle, qui est une variante du modèle de Debye-Hückel, disponible dans la base de données LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), est théoriquement valable jusqu'à une concentration d'environ 0,5 mol/L. Le deuxième modèle, basé sur la théorie des interactions ioniques et disponible dans la base de données SIT (Specific ion Interaction Theory), s'applique pour des concentrations plus élevées (dans notre cas de 3 à 5 mol/L). Comme l'illustre la Figure 2.4, le modèle LLNL reproduit correctement la variation du pH des solutions $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à des faibles concentrations en sel (et donc pour des forces ioniques faibles), tandis que le modèle SIT est plus adapté pour des concentrations élevées.

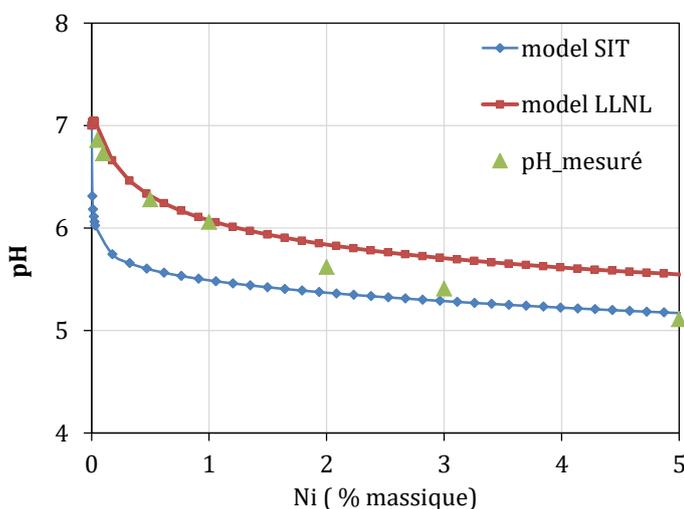


Figure 2.4. Variation du pH mesuré et calculé (selon deux modèles différents) des solutions de nitrate de nickel à 25 °C.

Pour mieux cerner la spéciation du Ni dans ces solutions et identifier la forme sous laquelle le Ni est adsorbé, des calculs supplémentaires ont été réalisés en utilisant les mêmes modèles sachant que l'équilibre de dissolution du nitrate de nickel est le suivant :



La Figure 2.5 et la Figure 2.6 présentent la spéciation du Ni dans les solutions pour les faibles et fortes concentrations, en utilisant respectivement les modèles LLNL et SIT.

Ces figures montrent que la nature des espèces ioniques du nickel dans la solution aqueuse dépend du pH, et par conséquent de la concentration en Ni.

À des faibles concentrations (Figure 2.5), le Ni est principalement présent dans la solution sous forme de cations Ni^{2+} . A une concentration de 1 % massique de Ni, la proportion d'ions est d'environ 80 % de Ni^{2+} et 20 % de NiNO_3^+ . Dans le cas d'une forte concentration de Ni (Figure 2.6), la quantité de NiNO_3^+ augmente progressivement pour atteindre 50 % (Eq 2.1). En ce qui concerne la spéciation de l'azote, les calculs montrent que NO_3^- et NiNO_3^+ sont les seules espèces stables.

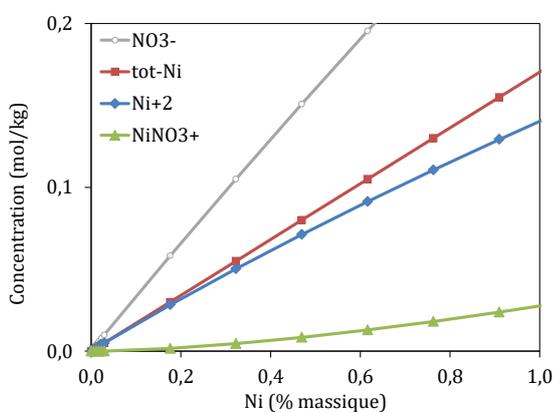


Figure 2.5. Spéciation de Ni en utilisant le modèle LLNL.

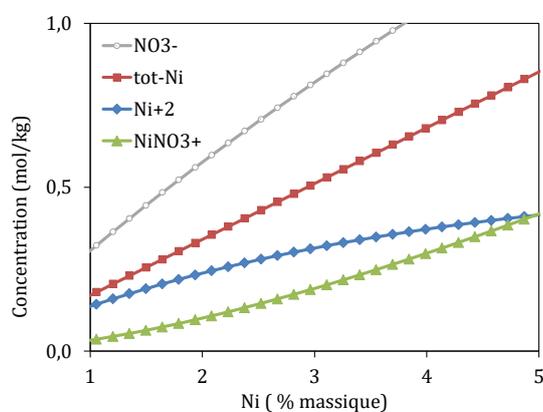


Figure 2.6. Spéciation de Ni en utilisant le modèle SIT.

Ces résultats laissent envisager des modifications dans la structure des échantillons imprégnés en fonction de la concentration en nitrate de nickel dans la solution d'imprégnation puisqu'à la fois le pH et la nature des espèces en solution varient. A titre d'exemple, en fonction du pH, NO_3^- et NiNO_3^+ peuvent être adsorbés par la matrice du bois en plus de Ni^{2+} .

2.5 Caractérisations des échantillons imprégnés

2.5.1 Compositions élémentaires

Le Tableau 2.2 et le Tableau 2.3 montrent respectivement les résultats des analyses élémentaires CHNO+Ni, moyennes de trois analyses, et les concentrations des principaux éléments inorganiques (Ca, K, Mg, Na, P et S), moyennes de deux analyses, dans les échantillons de bois avant et après l'imprégnation. La première constatation est

que la teneur en Ni dans le bois augmente avec la concentration des solutions d'imprégnations. Ces tableaux montrent par ailleurs qu'il y a deux tendances de variation dans les teneurs de tous les éléments.

Pour les échantillons imprégnés durant 24h (0,01 -> 0,5 % Ni), aucune modification significative n'est observée pour ces échantillons comparant au bois brut. La teneur en C et en H diminuent seulement de 2,4 % et 1,8 %. Seule la teneur en N dans l'échantillon bois-0,5-Ni double après l'imprégnation. En effet, les quantités adsorbées de Ni sont faibles et il est essentiellement présent sous forme de Ni²⁺ dans la solution à cette gamme de concentration (Figure 2.5).

Tableau 2.2: Compositions élémentaires des échantillons du bois brut et imprégnés (Moyenne (écart-type)).

Concentration (mol.kg ⁻¹)					
Echantillon	Ni	C	H	N	O
bois-brut	-	41,4 ± 0,3	59,7 ± 0,8	0,4 ± 0,0	27,7 ± 0,5
bois-0,01-Ni	0,02 ± 0,0	41,3 ± 0,4	59,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1	27,5 ± 0,1
bois-0,05-Ni	0,06 ± 0,0	41,1 ± 0,1	60,2 ± 0,5	0,5 ± 0,0	27,7 ± 0,3
bois-0,07-Ni	0,08 ± 0,0	41,1 ± 0,7	59,7 ± 0,5	0,5 ± 0,0	27,7 ± 0,0
bois-0,1-Ni	0,09 ± 0,0	40,9 ± 0,3	58,7 ± 0,6	0,6 ± 0,0	27,4 ± 0,0
bois-0,5-Ni	0,28 ± 0,0	40,4 ± 0,4	58,6 ± 0,8	1,1 ± 0,1	27,5 ± 0,3
bois-1-Ni	0,36 ± 0,0	35,1 ± 0,7	54,2 ± 1,0	1,1 ± 0,1	28,9 ± 0,5
bois-3-Ni	0,95 ± 0,0	24,5 ± 1,3	43,6 ± 1,2	2,9 ± 0,2	30,6 ± 0,1
bois-5-Ni	1,44 ± 0,1	22,5 ± 0,6	43,3 ± 1,0	3,1 ± 0,1	30,8 ± 1,1

Tableau 2.3: Influence de l'imprégnation sur les teneurs des éléments inorganiques majoritaires (moyenne ± écart-type).

Concentration (mmol.kg ⁻¹)						
Echantillon	Ca	K	Mg	Na	P	S
bois-brut	106,2 ± 3,0	21,7 ± 0,3	11,3 ± 0,4	7,3 ± 0,3	14,6 ± 1,0	20,6 ± 5
bois-0,01-Ni	101,8 ± 1,0	19,1 ± 1,0	6,5 ± 1,0	5,2 ± 0,0	11,7 ± 1,0	21,3 ± 2
bois-0,05-Ni	104,1 ± 0,7	17,9 ± 0,0	7,1 ± 1,6	6,5 ± 0,1	10,9 ± 0,1	15,5 ± 1
bois-0,07-Ni	101,6 ± 0,1	19,6 ± 0,0	6,7 ± 0,5	5,1 ± 0,1	11,6 ± 0,6	15,9 ± 2
bois-0,1-Ni	75,7 ± 1,0	17,2 ± 2,0	5,3 ± 0,0	5,1 ± 0,3	10,5 ± 0,1	9,7 ± 4
bois-0,5-Ni	57,4 ± 0,9	19,7 ± 3,0	5,0 ± 0,3	5,7 ± 0,3	10,5 ± 0,5	10,3 ± 1
bois-1-Ni	44,9 ± 0,5	11,2 ± 0,1	3,0 ± 0,9	3,2 ± 0,3	7,8 ± 1,0	9,8 ± 2
bois-3-Ni	38,5 ± 0,1	11,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1	9,5 ± 0,6	11,4 ± 1
bois-5-Ni	22,7 ± 0,4	9,5 ± 0,1	2,0 ± 0,3	3,2 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,1 ± 1

Pour les inorganiques (Tableau 2.3), les quantités des espèces métalliques, des alcalins, alcalino-terreux, du phosphore et du soufre subissent une légère diminution pour les échantillons imprégnés à 0,01 ; 0,05 and 0,07 % massique de Ni pendant 24 heures (Figure 2.7). La concentration de Ca diminue au maximum de 4 % alors que celle de K diminue d'environ 9 % pour ces trois échantillons. Cependant, la variation des teneurs de ces éléments est plus significative pour les échantillons bois-0,1-Ni et bois-0,5-Ni où leurs valeurs diminuent jusqu'à 45 % pour la teneur de Ca et 50 % pour le S.

Pour les échantillons imprégnés 3 jours à plus fortes concentrations, (bois-1-Ni, bois-3-Ni et bois-5-Ni), la quantité de Ni introduite dans la matrice du bois augmente de façon notable. Cependant, elle provoque des modifications significatives dans les compositions en éléments CHNO et inorganiques du bois : l'augmentation de la teneur en azote de 675 % et d'oxygène de 11 %, la diminution de la teneur en hydrogène de 27 % et de carbone de 45 % et également l'élimination de plus de 60 % des inorganiques (Tableau 2.3).

L'augmentation de la teneur en oxygène et azote est attribuée à l'adsorption des espèces du nickel hydratés ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) [12], du nitrate de nickel (NiNO_3^+) et d'anion nitrate (NO_3^-) [10]. La perte considérable d'alcalin, peut être expliquée par un mécanisme d'échange ionique spécifique entre le nickel (Ni^{2+}) et les espèces métalliques alcalines et alcalino-terreuses dans les mécanismes d'adsorption du Ni, comme l'ont suggéré certains travaux [2]. D'après French et al [13], ces éléments ne sont pas extraits par l'eau mais probablement liés au bois sous la forme de complexes stables avec des ligands. Par contre, dans des solutions acides, ces métaux peuvent être partiellement éliminés par extraction acide ce qui est le cas pour les échantillons bois-3-Ni et bois-5-Ni (Tableau 2.3).

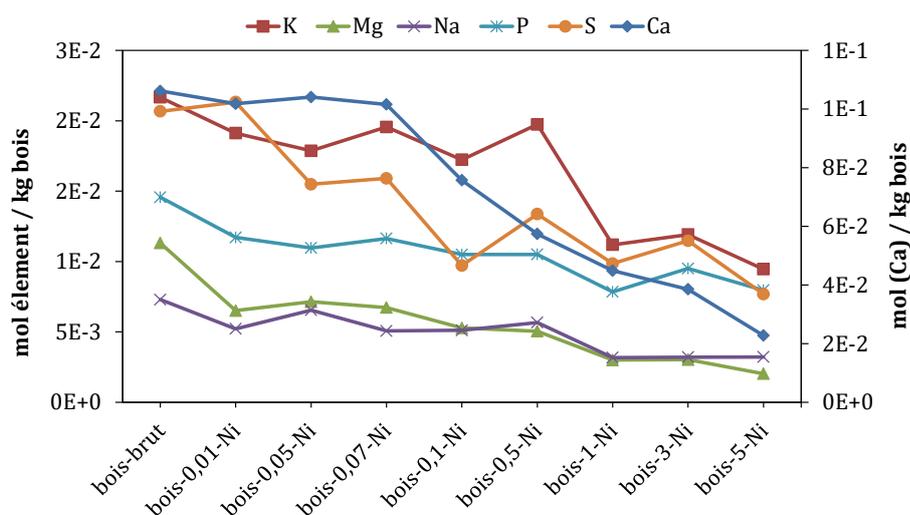


Figure 2.7. Influence des conditions d'imprégnation sur l'évolution des concentrations des éléments inorganiques majeurs des échantillons.

La diminution des teneurs en hydrogène et en carbone peut être attribuée à la perte des extractibles organiques et des composés organiques hydrosolubles lors de l'étape d'imprégnation [2]. En effet, de nombreuses réactions complexes entre les polyphénols (lignine), l'acide glucuronique (cellulose) et les espèces ioniques métalliques ont lieu lors du contact du bois avec les espèces métalliques [1] [2]. De plus, après l'imprégnation, les solutions et les échantillons à de fortes concentrations en Ni ont pris une coloration brune (Figure 2.8).



Figure 2.8. Coloration brune des échantillons du bois et de la solution après imprégnation.

Pour les solutions, cette coloration a été interprétée par Richardson et al [10] par l'extraction des composés organiques hydrosolubles au cours de l'imprégnation.

Tableau 2.4. Compositions des échantillons en éléments inorganiques minoritaires (mmol.kg⁻¹).

Echantillon	bois brut	bois-0,01-Ni	bois-0,05-Ni	bois-0,07-Ni	bois-0,1-Ni	bois-0,5-Ni	bois-1-Ni	bois-3-Ni	bois-5-Ni
Al	3,71	2,76	2,78	2,64	2,64	3,22	1,46	1,38	1,00
B	0,58	0,45	0,33	0,45	0,42	0,47	0,49	0,46	0,46
Ba	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04
Cd	0,11	0,35	0,08	0,12	0,11	0,05	0,86	0,08	0,04
Co	0,07	0,06	0,08	0,08	0,08	0,13	0,23	0,55	0,80
Cr	0,16	0,12	0,14	0,12	0,12	0,09	0,09	0,16	0,09
Cu	0,52	0,47	0,44	0,32	0,35	0,38	0,23	0,18	0,15
Fe	1,31	1,75	1,65	1,08	1,19	0,95	0,87	1,32	0,88
Mn	0,20	0,28	0,31	0,28	0,20	0,19	0,27	0,27	0,22
Mo	0,45	0,10	0,06	0,10	0,09	0,05	0,09	0,09	0,10
Pb	0,20	0,27	0,22	0,22	0,23	0,19	0,02	0,05	0,02
Sb	0,19	0,17	0,18	0,18	0,17	0,21	0,23	0,18	0,21
Si	8,07	13,79	15,02	13,92	22,57	24,75	22,66	25,77	28,19
Sn	0,35	0,31	0,35	0,32	0,30	0,32	0,31	0,31	0,31
Zn	0,99	0,59	0,67	0,78	0,79	1,07	1,49	3,38	4,90

La coloration des échantillons du bois est attribuable à la formation des complexes entre les espèces métalliques et certains groupements fonctionnels de la matrice lignocellulosique favorisée par la diminution du pH de la solution (Figure 2.4). En effet les échantillons de bois subissent un lavage acide qui favorise la déprotonation des groupements oxygénés de surface où certains atomes d'hydrogène sont remplacés par les atomes de Ni.

Les concentrations des éléments traces dans le bois ont été aussi déterminées (Tableau 2.4). Il n'y a pas de variation significative pour ces concentrations sauf pour les teneurs en zinc et silicium. L'augmentation de la teneur de ces éléments est due à leur présence (impuretés de 1%) dans le nitrate du nickel utilisé lors de l'imprégnation de ces échantillons.

2.5.2 Structure des échantillons : MEB

La Figure 2.9 présente les micrographies MEB du bois brut et de deux échantillons imprégnés, bois-0,05-Ni et bois-5-Ni, à deux grossissements. Les images montrent une différence importante entre les structures du bois-brut et du bois-5-Ni. En effet, la structure du bois a été fortement modifiée par l'imprégnation. L'augmentation de la concentration du Ni dans la solution d'imprégnation entraîne la diminution du pH (Figure 2.4) et attaque la structure du bois. Cela a été confirmé par plusieurs auteurs [17] [18] qui ont montré qu'aux faibles valeurs de pH, les échantillons de bois sont lavés, ce qui provoque la décomposition et la dissolution d'une partie des constituants du bois : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Pour bois-0,05-Ni, aucune modification significative n'a été constatée par cette technique d'analyse sur la structure du bois.

Les analyses avec la sonde de EDX du MEB n'ont pas pu nous fournir une idée sur la dispersion du Ni sur la surface des échantillons bois-0,05-Ni vu la faible concentration du métal dans cet échantillon. Par contre un dépôt de particules contenant du Ni a été observé sur la surface de l'échantillon bois-5-Ni. Celles-ci sont entourées en rouge sur la Figure 2.9 (E).

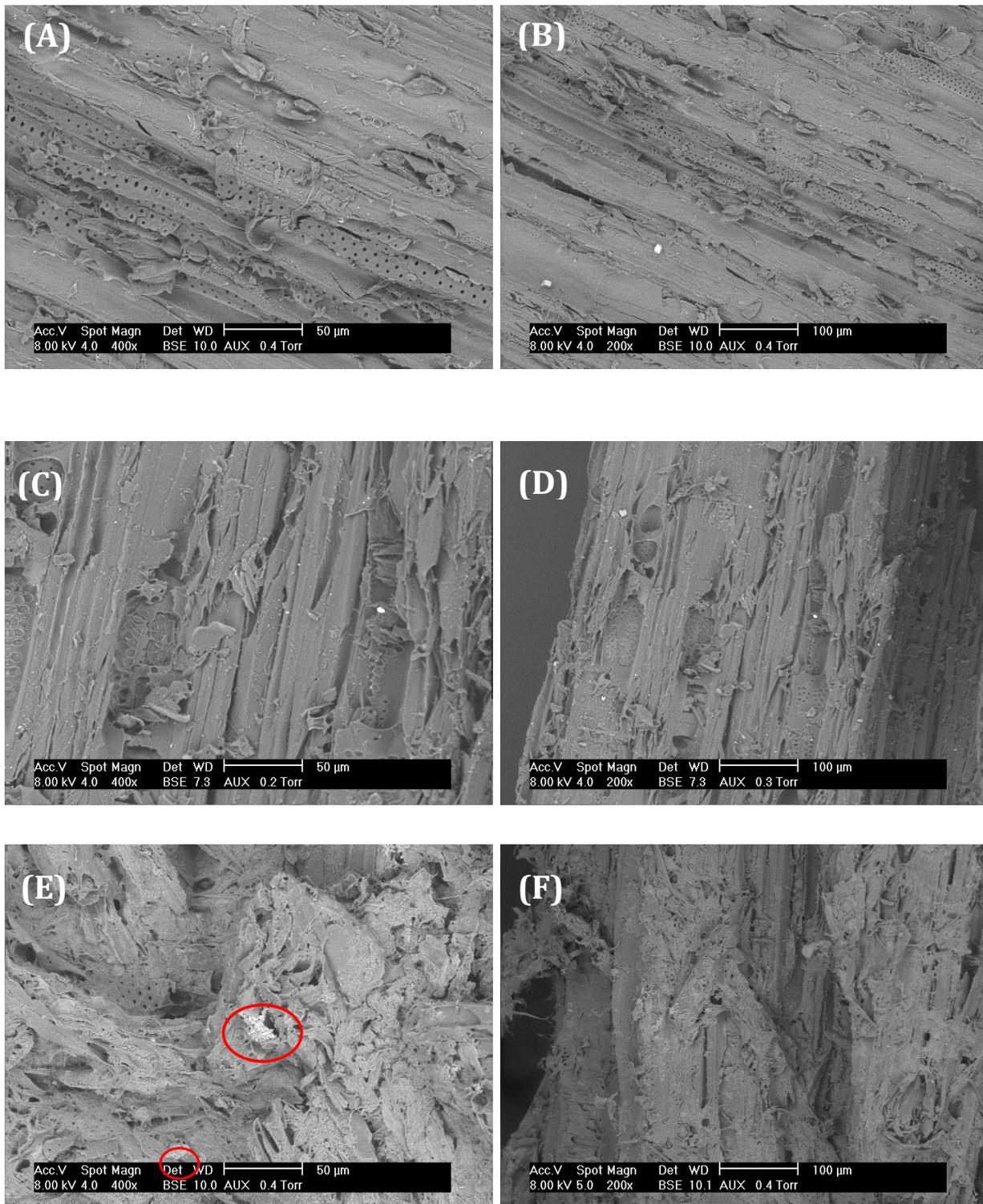


Figure 2.9. Images MEB à deux grossissements des échantillons: (A) et (B) : bois-brut / (C) et (D): bois-0,05-Ni / (E) et (F): bois-5-Ni.

2.5.3 Analyses thermiques : TG-DTG

2.5.3.a Echantillons imprégnés durant 72h

L'analyse thermique a été utilisée pour étudier la dégradation thermique des échantillons bruts et imprégnés. Une étude comparative a été effectuée entre les différents résultats afin de comprendre l'effet de l'étape d'imprégnation sur le comportement thermique du bois. Deux types de données sont présentés dans cette section : la variation de poids de l'échantillon en fonction de la température (TG) et les dérivées de courbes TG (DTG). Les pics des DTG correspondent aux points d'inflexion des courbes TG. Ces courbes permettent une compréhension précise des processus thermiques de l'échantillon.

La Figure 2.10 montre les courbes TG du bois brut et des trois échantillons imprégnés pendant 3 jours à des concentrations élevées en nitrate de nickel. Pour le bois brut, le profil TG (Figure 2.10) présente classiquement [14] trois phases distinctes associées à trois intervalles de température :

- la vaporisation de l'eau : 30 °C - 150 °C (zone A);
- la pyrolyse: 150 °C - 650 °C (zone B);
- la gazéification du char: 650 °C - 900 °C (zone C).

La principale perte de masse des composants du bois, environ 70 %, se produit entre 150 et 400 °C quand les hydrocarbures légers, les goudrons, CO, CO₂ et H₂ sont produits suite à la dégradation du réseau lignocellulosique. En effet, la dégradation thermique a lieu à 200-300 °C pour l'hémicellulose et à 250-350 °C pour la cellulose [15]. Avec l'augmentation de la température (entre 400 et 600 °C), la matière organique continue à se dégrader avec une vitesse plus lente. Cela est dû principalement à la dégradation de la lignine, qui se déroule entre 200 et 500 °C, et la libération des matières volatiles restantes dans le charbon [16]. A partir de 650 °C, le carbone fixe restant après l'étape de pyrolyse se gazéifie grâce à la présence du CO₂.

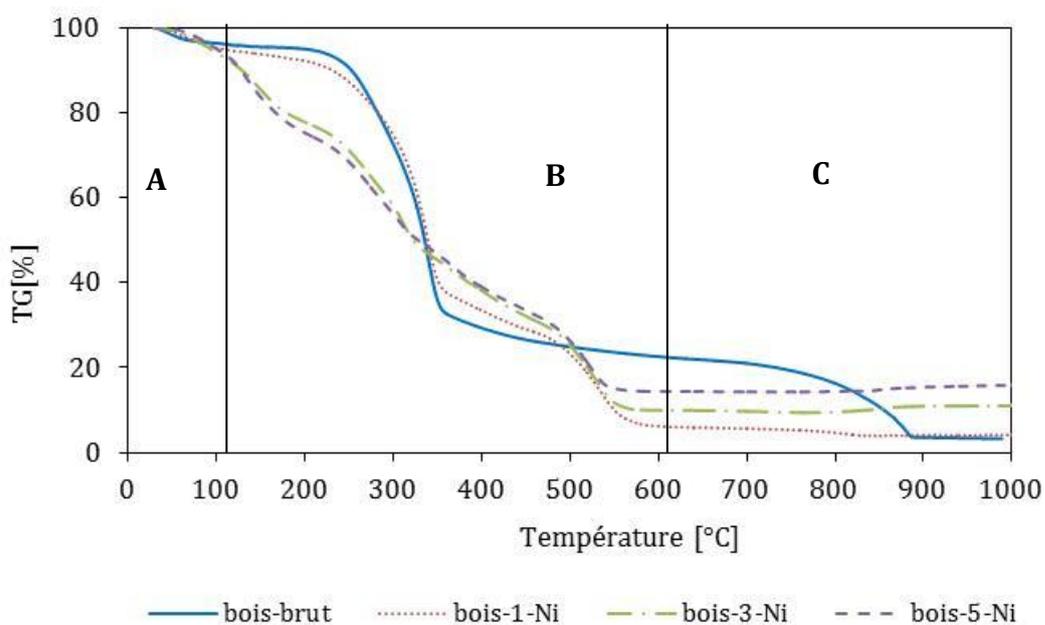


Figure 2.10. Profils TG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 3 jours.

Un changement significatif apparaît sur les profils des courbes de perte de masse des échantillons du bois imprégné en comparaison avec celui du bois brut. A 300 °C, la perte de masse a augmenté de 16 % pour les échantillons bois-3-Ni et bois-5-Ni. De nombreuses études [17][10] ont attribué cette variation à l'effet catalytique du Ni sur la décomposition de l'hémicellulose, cellulose et de la lignine lors de la pyrolyse. Cependant, d'après les analyses des compositions élémentaires de ces deux échantillons (Tableau 2.2), ces changements auraient plutôt dus à la dégradation de la matrice lignocellulosique du bois lors de l'étape d'imprégnation.

La Figure 2.11 présentant les profils DTG des échantillons bois-brut, bois-1-Ni, bois-3-Ni et bois-5-Ni, montre une diminution significative des intensités des pics attribués à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose entre 200 °C et 350 °C surtout pour les échantillons bois-3-Ni et bois-5-Ni. Cette différence est principalement attribuée à la diminution des quantités d'hémicellulose et de cellulose dans le bois imprégné. Cela confirme que l'imprégnation du bois dans des solutions aqueuses de nitrate de nickel à faible pH pendant 3 jours entraîne la destruction de la structure du bois (Tableau 2.2).

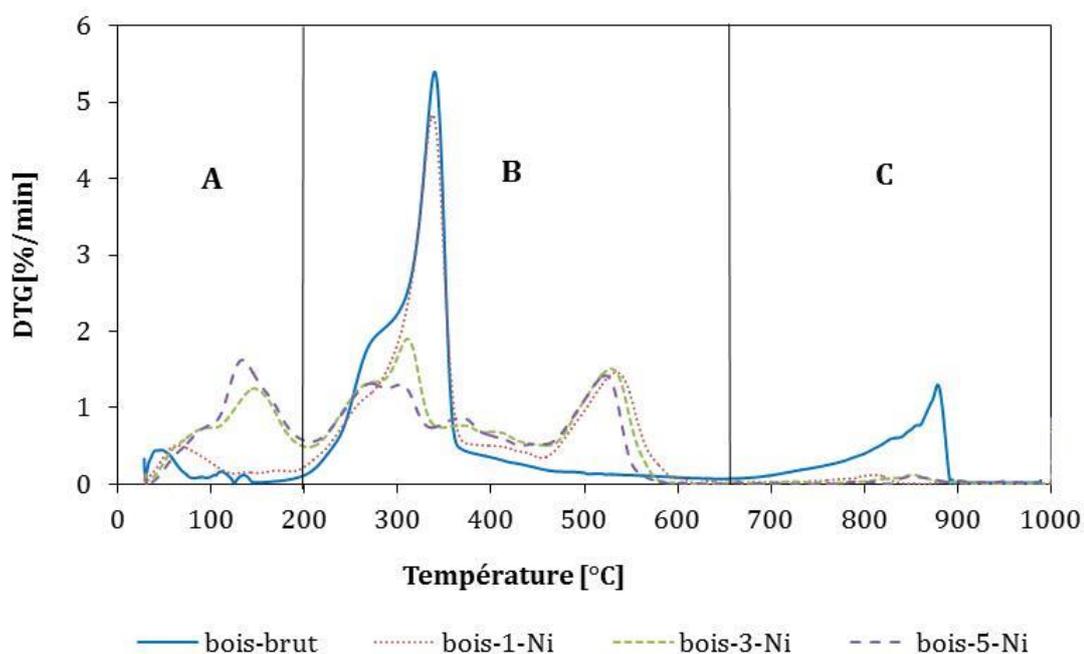


Figure 2.11. Profils DTG des échantillons du bois brut et bois imprégnés durant 3 jours.

D'autre part, aucune perte de masse n'a été détectée pour les trois échantillons imprégnés à une température supérieure à 600 °C. Plusieurs réactions parallèles ont eu lieu entre 50 et 600 °C. Ces réactions sont relatives à la vaporisation des molécules d'eau liées, la dégradation du nitrate de nickel, de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine. La réaction de gazéification du char catalysée par la présence de Ni apparaît également vers 450 °C. Cette compétition entre les différents phénomènes rend la compréhension de l'effet du Ni sur le procédé de pyro-gazéification très complexe. C'est pourquoi, il a été décidé d'adoucir les conditions d'imprégnation en diminuant la durée et la concentration du nitrate de Ni utilisées lors de l'imprégnation des particules de bois.

2.5.3.b Échantillons imprégnés durant 24 h

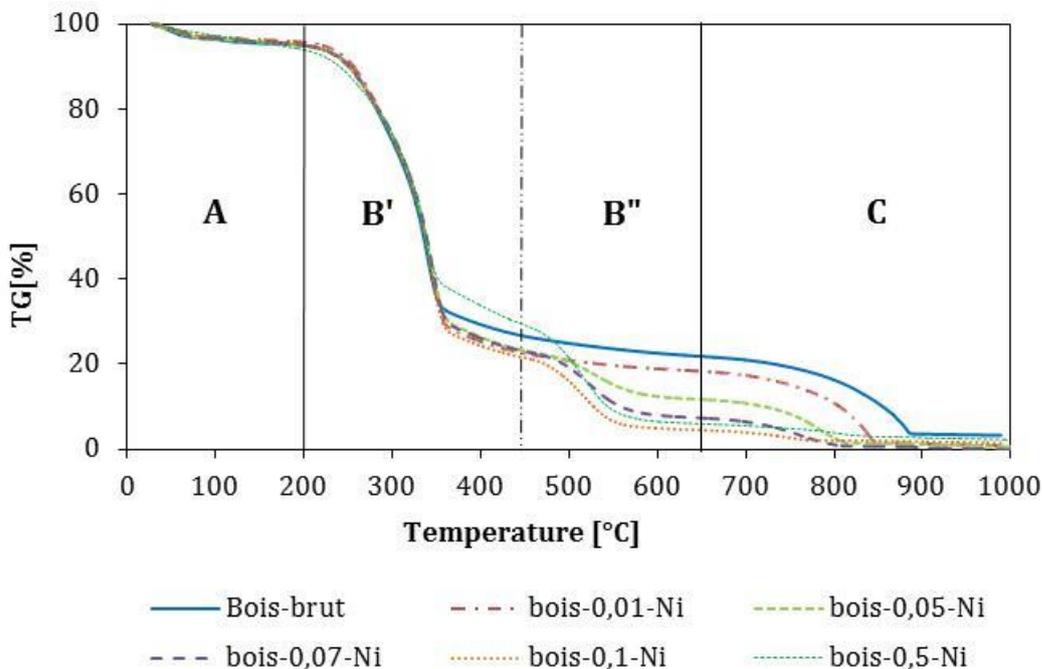


Figure 2.12. Profils TG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 24h.

Les analyses thermogravimétriques des échantillons imprégnés durant 24h sont présentées dans la Figure 2.12. Jusqu'à 350 °C, la perte de masse de ces échantillons montre un profil très similaire à celui du bois-brut. Pour tous les échantillons de bois imprégnés sauf bois-0,5-Ni, un écart de 4 % en perte de masse est observé à partir de 350 °C par rapport à la courbe de bois brut. Ce changement nous paraît dû à une légère modification de la structure de ces échantillons. Même à des faibles concentrations de nickel (bois-0,01-Ni), le bois a été partiellement attaqué par la solution d'imprégnation. Les échanges ioniques entre les particules du nickel et les différents éléments du bois ont également conduit à la modification du comportement de ces échantillons lors du traitement thermique. Pour l'échantillon bois-0,5-Ni, la courbe de TG montre un profil différent par rapport aux autres échantillons.

Pour tous les échantillons, les profils DTG (Figure 2.13) montrent des pics intenses et identiques vers 350 °C (zone B'). Ces pics sont relatifs à la décomposition des trois polymères. Les derniers pics (zone C) correspondent à la réaction de gazéification du carbone graphite, qui a lieu à 890 °C pour l'échantillon de bois brut. La présence de Ni

diminue cette température à 840 °C pour le bois-0,01-Ni, 790 °C pour le bois-0,05-Ni et environ 750 °C pour le bois-0,07 et bois-0,1-Ni. Pour tous les échantillons imprégnés sauf bois-0,01-Ni, un nouveau pic apparaît entre 470 et 600 °C (zone B''). L'intensité de ce pic augmente avec la concentration du Ni dans l'échantillon mettant en évidence l'effet catalytique du Ni sur la réaction de gazéification. Les réactions mises en jeu et l'effet du Ni sur tout le procédé et les produits de pyro-gazéification seront discutés en détail dans le chapitre 4.

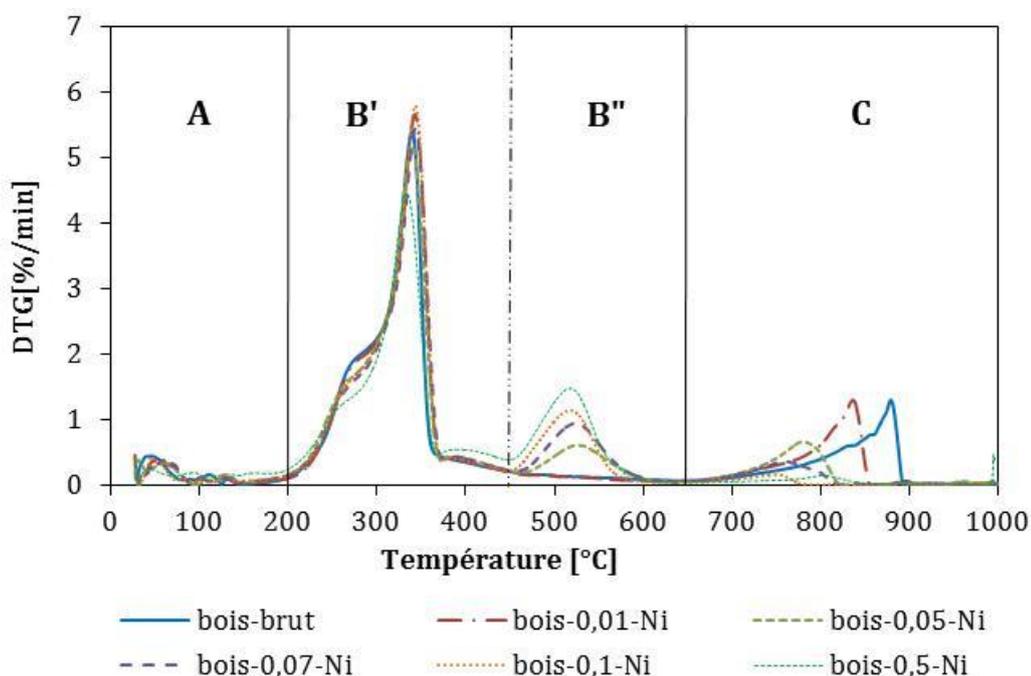


Figure 2.13. Profils DTG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 24h.

2.6 Choix des conditions d'imprégnation

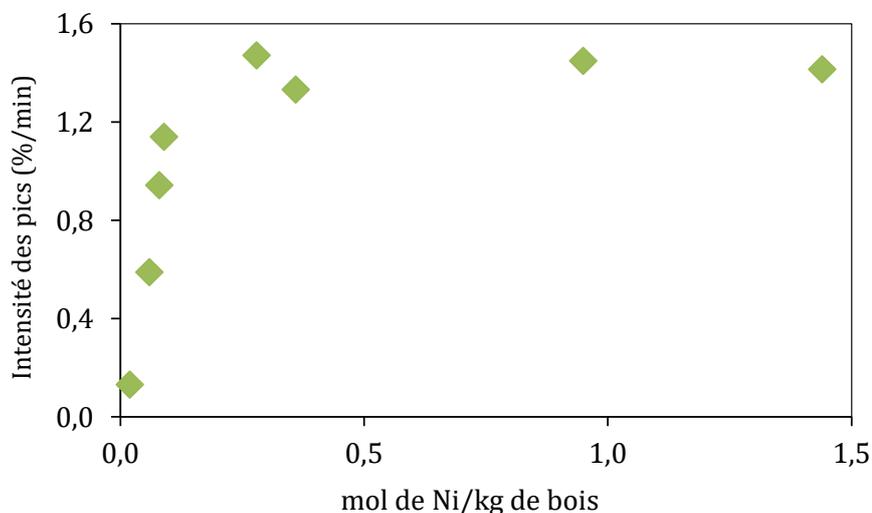


Figure 2.14. Effet de la concentration de Ni sur son effet catalytique à 520 °C.

La performance catalytique du Ni dépend directement de sa quantité dans l'échantillon. La Figure 2.14 montre la perte de masse en % par min (DTG) à 520 °C en fonction du nombre de moles de Ni insérées dans un kg de bois pour tous les échantillons préparés dans notre étude (bois-0,01-Ni jusqu'à bois-5-Ni). Cette figure montre que la réaction de gazéification due à l'effet catalytique du Ni devient plus importante avec l'augmentation du nombre de moles de Ni dans le bois. A partir de 0,28 mole de Ni, l'augmentation de la quantité du Ni n'a plus d'influence sur la perte de masse. Nous pouvons donc conclure que la quantité « optimale » de Ni est de 0,28 mol/kg de bois, ce qui correspond à 0,5 % du Ni dans la solution d'imprégnation.

Toutefois, afin de limiter les modifications de la structure du bois lors de l'étape d'imprégnation, il est plutôt recommandé d'imprégner le bois à une concentration qui ne dépasse pas le 0,1 % massique de Ni. Ainsi pour l'étude de l'effet catalytique du Ni sur la pyro-gazéification, nous utiliserons des échantillons imprégnés à des concentrations inférieures à 0,1 % massique de Ni.

Il faut bien noter que les conditions d'imprégnation déterminées dans ce travail ne sont pas valables pour tous les métaux lourds. La même étude, réalisée sur l'influence de l'imprégnation du bois dans des solutions du nitrate de cadmium, a montré d'autres tendances de variation dans les compositions, les structures et les analyses

thermogravimétriques des échantillons imprégnés. Ces différences sont dues aux variations du pH des solutions d'imprégnation d'un métal à un autre donc un mécanisme d'échange différent avec les éléments du bois.

2.7 Compositions type du bois et des échantillons retenus

2.7.1 Compositions complètes des échantillons

Le choix des échantillons imprégnés a été basé sur le fait que l'insertion des particules du Ni dans la matrice du bois n'apporte pas des modifications majeures sur la composition de ces échantillons par rapport à celle du bois brut.

Les compositions complètes des échantillons retenus sont regroupées dans le Tableau 2.5. Les analyses des éléments halogènes pour les trois échantillons imprégnés et le bois brut, décrites dans le paragraphe 2.3.4, sont aussi présentées dans ce tableau. Lors de l'imprégnation, la concentration du chlore augmente avec l'augmentation de la concentration du Ni introduite dans la solution d'imprégnation. Ceci est attribué à la présence de 0,05% de chlore dans le nitrate de nickel utilisé durant l'imprégnation.

La composition type du bois utilisée pour les calculs thermodynamiques (chapitre 3 et 4) est la moyenne des compositions du bois brut et des trois échantillons imprégnés retenus. Pour le nickel et le chlore, nous gardons les concentrations du bois brut. Différents calculs thermodynamiques seront réalisés en variant la concentration du Ni afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les spéciations et les fractions libérées des différents éléments du bois. L'effet de la concentration du Cl sur la spéciation du Ni et d'autres métaux lourds sera également discuté.

Tableau 2.5. Récapitulation des compositions molaires des échantillons retenus (mol/kg).

Echantillon	Bois-brut	bois-0,01- Ni	bois-0,05- Ni	bois-0,07- Ni	Moyenne
C	41,42	41,29	41,09	41,15	41,23
H	59,65	59,70	60,16	59,30	59,70
N	0,43	0,50	0,55	0,55	0,51
O	27,68	27,48	27,76	27,76	27,67
Ni	$4,44 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$5,74 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	-
Ca	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,02 \times 10^{-1}$	$1,04 \times 10^{-1}$	$1,02 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-1}$
K	$2,17 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^{-2}$	$1,79 \times 10^{-2}$	$1,96 \times 10^{-2}$	$1,96 \times 10^{-2}$
Mg	$1,13 \times 10^{-2}$	$6,51 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$6,72 \times 10^{-3}$	$7,92 \times 10^{-3}$
P	$1,46 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-2}$
S	$2,07 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$	$1,84 \times 10^{-2}$
Al	$3,71 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$2,78 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$
B	$5,84 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{-4}$	$3,29 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-4}$
Ba	$3,09 \times 10^{-5}$	$4,46 \times 10^{-5}$	$3,34 \times 10^{-5}$	$3,07 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-5}$
Cd	$1,13 \times 10^{-4}$	$3,53 \times 10^{-4}$	$7,54 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$
Co	$6,57 \times 10^{-5}$	$6,07 \times 10^{-5}$	$7,54 \times 10^{-5}$	$7,53 \times 10^{-5}$	$6,93 \times 10^{-5}$
Cr	$1,64 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$
Cu	$5,24 \times 10^{-4}$	$4,68 \times 10^{-4}$	$4,38 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$4,38 \times 10^{-4}$
Fe	$1,31 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$
Mn	$2,01 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$3,06 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-4}$	$2,66 \times 10^{-4}$
Mo	$4,48 \times 10^{-4}$	$9,94 \times 10^{-5}$	$5,53 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$
Na	$7,29 \times 10^{-3}$	$5,22 \times 10^{-3}$	$6,55 \times 10^{-3}$	$5,07 \times 10^{-3}$	$6,03 \times 10^{-3}$
Pb	$1,96 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-4}$
Sb	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$
Si	$8,07 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$
Sn	$3,51 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-4}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-4}$
Zn	$9,87 \times 10^{-4}$	$5,92 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-4}$	$7,78 \times 10^{-4}$	$7,56 \times 10^{-4}$
Cl	$2,36 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$	-
F	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-1}$	$8,16 \times 10^{-2}$	$8,99 \times 10^{-2}$	$7,18 \times 10^{-2}$

2.7.2 Taux de cendre et matières volatiles

Avec le bois brut, trois échantillons sont retenus pour notre travail : bois-0,01-Ni, bois-0,05-Ni et bois-0,07-Ni. Dans le Tableau 2.6, nous avons caractérisé ces quatre échantillons en termes de :

- teneur en cendre, selon la norme NF-EN-ISO-18122;
- teneur en matières volatiles, selon la norme AFNOR NF-T70-339;

**Tableau 2.6. Analyses immédiates des échantillons retenus (%m sur sec)
(Moyenne (écart-type)).**

Echantillons	Cendres	Matières volatiles	Carbone fixe *
Bois-brut	0,84 ± 0,01	85,44 ± 0,1	13,72 ± 0,1
Bois-0,01-Ni	1,09 ± 0,1	85,26 ± 0,2	13,65 ± 0,3
Bois-0,05-Ni	1,51 ± 0,2	84,99 ± 0,4	13,50 ± 0,6
Bois-0,07-Ni	1,62 ± 0,2	84,78 ± 0,5	13,60 ± 0,6

* Valeur calculée par différence

Ces échantillons présentent des caractéristiques proches. Dans tous les cas, le taux de matières volatiles est supérieur à 84%. La valeur du taux de cendres augmente avec la concentration initiale du Ni. Cette variation laisse envisager que le Ni reste dans les cendres lors du traitement thermique de la biomasse.

2.8 Conclusions

Dans la première partie de ce chapitre, les différentes méthodes d'analyses ainsi que les appareillages utilisés dans ce travail ont été présentés.

Dans la deuxième partie, une étude sur la méthode d'insertion du nickel dans la matrice du bois par imprégnation a été effectuée dans le but de définir les conditions d'imprégnation adaptées à l'étude du seul effet catalytique du Ni et éviter la dégradation du bois. Les échantillons imprégnés à différentes concentrations de nitrate du nickel ont été caractérisés par des analyses thermogravimétriques afin d'évaluer l'influence de l'étape d'imprégnation et la présence du Ni sur leurs dégradations thermiques. Des analyses élémentaires de la composition de tous les échantillons ont été aussi réalisées pour évaluer la variation de leurs compositions après l'imprégnation. Il a été démontré

lors de cette étude que l'imprégnation du métal est une étape clé pour la compréhension de son impact sur le mécanisme de pyro-gazéification de la biomasse. Les types des échanges [Ni^{2+} - cations], qui se déroulent lors de l'étape d'imprégnation, influencent la composition de l'échantillon et son comportement lors de traitement thermique. Il a été démontré que la quantité « optimale » de Ni qui montre une efficacité maximale lors de la pyro-gazéification est de 0,28 mol/kg de bois ce qui correspond à 0,5 % du Ni dans la solution d'imprégnation.

Toutefois, afin de limiter les modifications de la structure du bois lors de l'étape d'imprégnation, nous utiliserons des échantillons imprégnés à des concentrations inférieures à 0,1 % massique de Ni pour l'étude de l'effet catalytique du Ni sur la pyro-gazéification. Finalement, trois échantillons ont été retenus pour la suite de notre travail: bois-0.01-Ni, bois-0.05-Ni, bois-0.07-Ni. Pour l'étude thermodynamique, la moyenne des compositions de ces trois échantillons sera utilisée comme composition type pour des calculs.

Références bibliographiques

- [1] K. Sakai, M. Matsunaga, K. Minato, and F. Nakatsubo, "Effects of impregnation of simple phenolic and natural polycyclic compounds on physical properties of wood," *J. wood Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 227–232, 1999.
- [2] W. F. Degroot and F. Shafizadeh, "The influence of exchangeable cations on the carbonization of biomass," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 6, pp. 217–232, 1984.
- [3] E. Meers, B. Vandecasteele, A. Ruttens, J. Vangronsveld, and F. M. G. Tack, "Potential of five willow species (*Salix* spp.) for phytoextraction of heavy metals," *Environ. Exp. Bot.*, vol. 60, no. 1, pp. 57–68, 2007.
- [4] FN-M-03-002, "Matériaux énergétiques de défense Propriétés et analyses physico-chimiques: Humidité et matières volatiles," p. 10, 2004.
- [5] NF-EN-ISO-18122, "Biocombustibles solides — Méthode de détermination de la teneur en cendres," p. 3, 2015.
- [6] M. Pinta, "Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux," no. 2, pp. 0–5, 1973.
- [7] S. Eibner, J. Blin, and A. Julbe, "Pyrolysis Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass &," *J. Anal. Appl.*, vol. 113, pp. 143–152, 2015.
- [8] NF-M-03-009, "Dosage du chlore total par combustion à la bombe à oxygène," p. 5, 1990.
- [9] J. R. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer. United states, 2003.
- [10] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, and A. Julbe, "General in situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂ -rich syngas production from biomass gasification," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 382, no. 2, pp. 220–230, 2010.
- [11] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p.," *U.S. Geol. Surv. Tech. Methods, B. 6, chapter A43*, pp. 6–43A, 2013.

- [12] J.-P. Jolivet, J. Livage, and M. Henry, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*, ERREUR PER. France, 1994.
- [13] R. J. French and T. A. Milne, "Vapor phase release of alkali species in the combustion of biomass pyrolysis oils," *Biomass Bioenerg*, vol. 7, no. 1–6, pp. 315–325, 1994.
- [14] M. G. Grønli, G. Várhegyi, and C. Di Blasi, "Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4201–4208, 2002.
- [15] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, and C. Aymonier, "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass," *Biomass Bioenerg*, vol. 35, no. 1, pp. 298–307, 2011.
- [16] K. Slopiecka, P. Bartocci, and F. Fantozzi, "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis," *Appl. Energy*, vol. 97, pp. 491–497, 2012.
- [17] F. X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, and J. Valette, "Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 213–226, 2012.

Chapitre 3

Etude thermodynamique du comportement des métaux lourds contenus dans le bois de saule dans les conditions de pyro-gazéification

3.1 Introduction

L'objectif de la modélisation thermodynamique est de déterminer la nature, l'état et la quantité des produits d'un procédé dans des conditions données en considérant que toutes les réactions chimiques et les phases dans le système sont à l'équilibre.

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur l'utilisation des calculs thermodynamiques dans la littérature en indiquant les outils et les bases de données utilisés ainsi que les différentes difficultés signalées. Ensuite, nous décrivons la méthodologie de calcul utilisée dans notre travail. Les comportements des différents éléments durant la pyro-gazéification du bois de saule dans un système fermé sont enfin présentés. Nous étudions aussi l'influence des paramètres opératoires comme la température, la teneur de chlore et de nickel et de la prise en compte ou non de solutions liquides sur la spéciation chimique et physique des métaux lourds (Ni, Zn, Pb, Cu, Cd et Co).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons le comportement des différents composés du bois ainsi que l'influence de la teneur initiale en Ni dans le bois sur les produits inorganiques de pyro-gazéification en système ouvert. Une comparaison entre les calculs d'équilibres dans les deux systèmes, fermé et ouvert, étudiés sera également présentée.

3.2 Etude bibliographique

L'analyse des équilibres thermodynamiques liés aux réactions de pyro-gazéification et de combustion offre une approche de calcul qui a fait ses preuves pour (i) prévoir l'influence des paramètres opératoires comme l'agent gazéifiant, la température et la pression sur la composition des gaz produits, l'énergie récupérable, et tous les aspects strictement liés à la valorisation de la biomasse [1][2] et (ii) prédire et comprendre le comportement des cendres et des éléments traces lors du traitement thermique des biomasses et de différents déchets, dans l'optique de mieux gérer les problématiques environnementales (émissions de particules et d'éléments traces) et techniques (agglomération des lits fluidisés, formation de laitiers, phénomènes de dépôts et de corrosion sur les échangeurs thermiques, etc.) [3][4].

La problématique de ce travail, qui concerne les éléments traces, est essentiellement focalisée sur ce second point. Une analyse bibliographique des logiciels, bases de données et méthodes de calculs reportés dans la littérature est présentée dans les paragraphes qui suivent.

3.2.1 Méthodes de calcul des équilibres thermodynamiques

Il existe deux approches numériques pour calculer l'équilibre chimique :

- La première méthode, dite méthode des constantes d'équilibre, est basée sur une approche stœchiométrique et se ramène à la résolution d'un système d'équations algébriques non-linéaire. Cette méthode nécessite la connaissance de toutes les réactions chimiques pouvant avoir lieu dans le système ainsi que des valeurs des constantes d'équilibre [5] associées.
- La deuxième méthode, basée sur une approche non-stœchiométrique, consiste à rechercher le minimum de l'enthalpie libre totale du système [4][5]. Pour cette approche, seule la composition élémentaire du système étudié est nécessaire, ce qui la rend plus appropriée pour l'étude des systèmes contenant beaucoup d'éléments et dont le schéma réactionnel est inconnu.

La quasi-totalité des travaux concernant la modélisation thermodynamique des opérations de pyro-gazéification font ainsi appel à la méthode de minimisation de l'enthalpie libre, dont une brève description est proposée ici.

3.2.1.a Méthode de minimisation de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre d'un système multiphasique est déterminée par la somme des enthalpies libres molaires de chaque phase multipliée par sa quantité, selon :

$$G^{tot}(T, P, N_i) = \sum_{\alpha} n^{\alpha} \cdot g^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \quad \text{Eq 3.1}$$

avec G^{tot} : enthalpie libre totale du système, N_i : nombre total de moles de chaque constituant i , n^{α} : nombre total de moles de la phase α , g^{α} : enthalpie libre molaire de la phase α .

Pour chaque phase α , l'enthalpie libre molaire est la somme des produits des fractions molaires x_i^{α} par les potentiels chimiques μ_i^{α} de ses constituants i :

$$g^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) = \sum_i x_i^{\alpha} \cdot \mu_i^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \quad \text{Eq 3.2}$$

Par ailleurs, la conservation des éléments atomiques (C, H, O, N...) doit être satisfaite, ce qui conduit aux contraintes suivantes :

$$A_k = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{N_t} n_i^{\alpha} a_{i,k}^{\alpha} \quad k=1, N_a \quad \text{Eq 3.3}$$

où A_k est le nombre total de moles de l'élément atomique k , N_t le nombre total de constituants présents à l'équilibre, $a_{i,k}^{\alpha}$ le nombre d'éléments atomique k dans le constituant i . et N_a le nombre de contraintes indépendantes sur les éléments atomiques. Le principe de base du calcul d'équilibre thermodynamique de systèmes multiconstituants et multiphasiques est que, à T , P et nombres de moles N_i fixés (ou nombres de moles d'éléments atomiques A_k fixés), l'enthalpie libre totale du système est minimale. L'équilibre est ainsi défini par la relation Eq 3.4 :

$$\min(G^{tot}(T, P, N_i)) = \min(\sum_{\alpha} n^{\alpha} \cdot g^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha})) \quad \text{Eq 3.4}$$

sous contrainte de satisfaire les équations Eq 4.3 de conservation des éléments atomiques. La résolution de ce problème consiste à satisfaire la condition d'équilibre par la détermination numérique des valeurs n^{α} et x_i^{α} , c'est à dire la quantité et la composition de chaque phase stable du système.

Le calcul de l'équilibre thermodynamique dans des systèmes multiconstituants nécessite d'avoir recours à des méthodes d'optimisation. Plusieurs logiciels permettant le calcul complexe d'équilibres thermodynamiques par minimisation de l'enthalpie libre sont commercialisés, parmi lesquels FactSage, Thermo-Calc ou MTDATA. Pour réaliser un calcul pertinent grâce à l'un de ces logiciels, il incombe que les fonctions g^α de toutes les phases d'intérêt soient décrites par un modèle thermodynamique adéquat. Ces fonctions sont des expressions analytiques dépendant de la pression P , de la température T et des fractions molaires x_i^α , introduisant un certain nombre de paramètres liés à chaque phase.

3.2.1.b Modèles décrivant l'enthalpie libre d'une phase

La description du comportement énergétique d'une phase fait appel à une distinction fondamentale entre les corps purs d'une part et les solutions d'autre part. Le corps pur est un élément (ex : Al) ou composé (i.e. une combinaison d'éléments, par exemple AlF_3) dont la composition est fixée, tandis qu'une solution est un mélange de corps purs stable sur une gamme de composition donnée.

Par définition, l'enthalpie libre d'une phase constituée d'un corps pur i est égale à son potentiel chimique μ_i^α . Elle s'exprime en fonction de la température grâce aux contributions de l'enthalpie standard¹ h_i^α et de l'entropie standard s_i^α selon l'Eq 3.5:

$$g^\alpha(T) = \mu_i^\alpha(T) = h_i^\alpha(T) - s_i^\alpha(T).T \quad \text{Eq 3.5}$$

La relation précédente est généralement écrite, pour des applications à haute température, par rapport à une température de référence (298,15 K), en fonction de la capacité calorifique $c_{p_i}^\alpha$, selon l'Eq 3.6 :

$$\mu_i^\alpha(T) = \Delta_f h_i^\alpha(298) - s_i^\alpha(298).T + \int_{298}^T c_{p_i}^\alpha(T).dT - T. \int_{298}^T \frac{c_{p_i}^\alpha(T)}{T}.dT \quad \text{Eq 3.6}$$

avec $\Delta_f h_i^\alpha(298)$: enthalpie standard de formation et $s_i^\alpha(298)$: entropie standard absolue.

¹ Pour la phase gaz, l'état standard est le corps pur état gaz parfait à 1 atm. Pour les phases liquides et solides, l'influence de la pression est négligée.

Lorsque la fonction $c_{p_i}^\alpha(T)$ est connue (elle est généralement exprimée sous une forme polynomiale), l'enthalpie libre de la phase peut donc être déterminée à toute température.

Dans le cas de systèmes sous faibles pressions, la modélisation des mélanges gazeux consiste à considérer une absence d'interaction entre composants, selon le modèle des gaz parfaits. Pour un système comportant n composants, l'enthalpie libre molaire de la phase gaz s'exprime alors comme suit :

$$g^g(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i^{\circ g}(T, P) + RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i) \quad \text{Eq 3.7}$$

A l'inverse, les phases solides et liquides comportant plusieurs constituants donnent lieu à des interactions qu'il est nécessaire de prendre en compte dans l'expression de l'enthalpie libre. Ces interactions sont introduites par deux fonctions, l'une représentant l'entropie de configuration $^{cnf}S^\alpha$ et l'autre l'enthalpie libre d'excès $^Eg^\alpha$, selon :

$$g^\alpha(T, P, x_i) = \sum_i x_i \cdot \mu_i^{\circ \alpha}(T, P) - T \ ^{cnf}S^\alpha(T, P, x_i) + ^Eg^\alpha(T, P, x_i) \quad \text{Eq 3.8}$$

De nombreux modèles ont été développés pour décrire ces fonctions de mélange en fonction de la nature de la solution, dont une majorité sont décrits dans l'ouvrage de Lukas et al. [7].

3.2.2 Logiciels de calcul et bases de données thermodynamiques

Comme le détaillent Zevenhoven et al. [3] ou Nordin [8], les cendres présentes dans la biomasse sont principalement composées des éléments suivants : K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, P, S, Cl ainsi que C, H et O. Elles peuvent également contenir des polluants types métaux lourds sous forme de traces ou en quantités considérables pour les combustibles à base des déchets : As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V et Zn.

La biomasse et ses cendres constituent ainsi un système comportant parfois plus de 20 éléments. Les calculs thermodynamiques doivent donc s'appuyer sur des bases de données très étendues, qui décrivent les composés purs ainsi que les éventuels mélanges liquides et solides.

Dans un article de revue récent, Lindberg et al. [4] présentent et discutent les bases de données, les modèles et les logiciels adaptés à la modélisation du comportement des cendres lors de la combustion et de la pyro-gazéification de la biomasse (Tableau 3.1).

Tableau 3.1. Principaux logiciels de calculs thermodynamiques adaptés à la modélisation du comportement des cendres [4].

Logiciels	Bases des données	Caractéristiques	
FactSage	Composés purs et solutions	Grand nombre de bases de données pour les sels, les scories fondus et les composés purs	[9]
HSC	Composés purs	Base de données très large pour les composés purs	[10]
Thermo-calc et DICTRA	Composés purs et solutions	Nombreuses bases de données pour des applications métallurgiques	
MTDATA	Composés purs et solutions	Nombreuses bases de données pour les sels et les scories fondues	[11]

En ce qui concerne spécifiquement le comportement des métaux lourds, le nombre de composés et les données thermodynamiques associées varient beaucoup d'une base à l'autre, ce qui rend la prédiction du comportement de ces éléments très difficile. Talonnen [12] a par exemple comparé les données thermodynamiques des composés de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Mo, Zn issues de cinq bases de données commerciales (HSC, FACT, SGTE, IVTANTHERMO et JANAF) lors de la combustion et de la pyro-gazéification des déchets. De même, Lundholm et al. [13] ont examiné et comparé les données thermodynamiques des composés de Cd, Cr, Cu, As et Pb dans quatre bases de données (HSC, SGTE, FACT et JANAF). Ils ont confirmé que le nombre de composés et les données thermodynamiques associées varient de manière significative. Ces variations sont plus importantes pour les espèces gazeuses que pour les phases condensées. Lundholm et al. [13] ont par ailleurs signalé que la base HSC

contient le plus de données, mais Lindberg et al. [4] indiquent que la combinaison des bases de données SGTE + Fact revient au même.

Parmi les différents travaux sur le sujet, Konttinen et al. [14] se sont démarqués en créant leur propre base de données à partir de FactSage et en la complétant par les bases de données de HSC, SGTE et GFE, sur la base de l'évaluation de Talonen [12] et des remarques de Lindberg et al. [4]. Ils pointent l'importance de prendre en considération les composés comportant plus d'un métal (par ex. CaBaC_{14} , PbOSiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$) pour l'étude du comportement des éléments traces.

En ce qui concerne les solutions liquides, Lindberg et al. [4] identifient deux systèmes chimiques bien distincts : (i) les silicates et les oxydes qui représentent les mâchefers « bottom ash ». Ces composés ont un point de fusion élevé et une faible volatilité et forment des solutions polymériques visqueuses. (ii) Les sels, représentant généralement les cendres volatiles « fly ash », sont des solutions ioniques sans Si qui peuvent contenir des chlorures, des sulfures, des carbonates et des phosphates.

La base de données commerciale FTsalt reste la base la plus large pour les systèmes de sels selon Bale et al. [14]. Cette base contient des données de sels purs et de solutions salines formées entre les diverses combinaisons de 21 cations et 8 anions [4]. FTpulp est aussi une base de données de sels principalement liée aux procédés de combustion de la liqueur noire et de la biomasse.

Les calculs de l'état d'équilibre de cendres réalisés par Kaknics et al. [15], avec la base FTsalt, ont montré que le comportement des sels change en fonction des atmosphères oxydantes (excès d'air) ou réductrices (un mélange de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-N}_2$). Dans un milieu oxydant, ils ont trouvé que le soufre forme des solutions de sulfates. Par contre, dans un milieu réducteur, la majorité du soufre se vaporise sous la forme $\text{H}_2\text{S(g)}$ et n'intervient donc quasiment pas dans les solutions.

Pour les silicates et les oxydes, la base de données la plus aboutie pour les calculs thermodynamiques impliquant ces composés est la base de données commerciales FToxid [9][16]. Cependant, Lindberg et al. [4] pointent des lacunes, reportées par Berjonneau et al. [17], dans la description de mélanges de silicates K-Si. Ils ont montré

que les températures de liquidus calculées pour les mélanges riches en K_2O ont des écarts de 200 °C par rapport aux valeurs mesurées. En comparant les résultats expérimentaux et des calculs thermodynamiques, Kaknics et al. [15] ont trouvé que la base GToxid, issue des travaux de Yazhenskikh et al. [18]–[21], est mieux adaptée pour les silicates. Cependant, d'après Pelton [22], cette base ne serait pas apte à intégrer d'autres composants que Na-K-Al.

Une limitation importante pour les calculs thermodynamiques reste le manque d'une base de données thermodynamique intégrale qui contient toutes les phases, tous les composés de cendres et éléments traces. Le développement d'une telle base nécessite encore, selon l'avis des principaux développeurs, une quantité de travail très importante. On note également que la majorité des travaux traitant des calculs d'équilibres avec des éléments inorganiques de la biomasse [15], [23] ont été réalisés à l'aide du logiciel FactSage, notamment du fait de ses bases de données particulièrement étendues. Ce logiciel a également été utilisé dans ce travail.

3.2.3 Contraintes de calculs et stratégies adoptées

En plus de la limitation des bases de données, d'autres contraintes importantes sont liées à la réalisation des calculs d'équilibre : (i) la capacité du logiciel à gérer un grand nombre de composés et donc un grand nombre de calculs ; (ii) le fait que les systèmes réels ne sont pas à l'équilibre en tout point du réacteur et à tout moment ; (iii) la prise en compte des interactions d'une partie de la matière (par exemple les cendres volatiles qui se condensent, les dépôts de laitiers) avec les matériaux de structure du réacteur (parois, échangeurs, lit fluidisé). Dans la majorité des travaux publiés, des stratégies de calculs spécifiques sont donc mises en place en fonction de la nature du problème étudié.

Le système réactionnel est généralement considéré comme un système fermé où : (i) les vitesses des réactions sont infiniment rapides (l'équilibre est atteint) ; (ii) le mélange est parfait et (iii) la température est uniforme dans tout le système [24]. Afin d'étudier l'influence de la température ou de la teneur initiale des éléments sur la

composition du système à l'équilibre, les calculs thermodynamiques sont réalisés en variant ces paramètres.

Pour pallier aux limites de calculs des logiciels, des hypothèses de simplification, rarement évoquées dans les publications, doivent être émises. Dans leur travail, Froment et al. [23] et Petit et al. [25] se sont ainsi intéressés à l'étude du comportement des espèces inorganiques lors de la pyro-gazéification d'une biomasse contenant 29 éléments. Ils ont trouvé que le nombre d'espèces susceptibles d'être produites dépasse la limite du nombre des espèces traitables par la version du logiciel FactSage qu'ils utilisaient (1500 espèces). Petit et al. [25] ont donc éliminé les trois éléments les moins présents dans leur biomasse (Hg, Cr et Cd) et tous les liquides qui selon eux ne se forment pas. Ils ont par ailleurs introduit la solution d'oxydes fondus SLAGA de la base FTOxid. Au contraire, Froment et al. [23] ont gardé les 29 éléments mais n'ont pris en compte aucune solution. De plus, dans ces deux travaux [23][25], les auteurs ont éliminé les hydrocarbures comportant plus de 3 carbones, ainsi que les espèces pour lesquelles les données thermodynamiques ne sont pas valables au-dessus de 700 K (limite basse de température de leurs calculs).

D'autre part, Konttinen et al. [26] et Froment et al. [23] soulignent l'importance de prendre en compte les interactions avec les matériaux d'un réacteur donné (par exemple les éléments du lit fluidisé (CaCO_3 et SiO_2), les éléments de structure, les échangeurs, les matériaux réfractaires, etc.) pour comprendre le comportement global des inorganiques lors de la pyro-gazéification de la biomasse.

La plupart des études utilisent des approches avec une seule étape de calcul (Figure 3.1), faisant intervenir l'ensemble du système (biomasse complète + agent gazéifiant + éventuel matériau de structure) [15], [23], [25], [27].

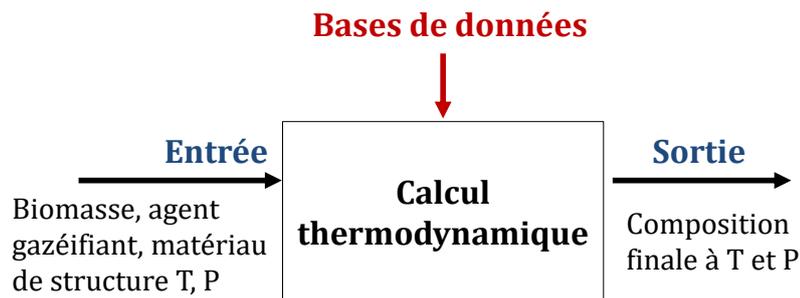


Figure 3.1. Calcul thermodynamique sur une seule étape.

Très récemment, certains auteurs ont proposé des méthodes de calculs thermodynamiques réalisées en plusieurs étapes. Ma et al. [28] ont ainsi traité des équilibres dans un réacteur PEEG (Pressurized Entrained-Flow Gasification), en s'intéressant à la formation de laitiers sur les parois du réacteur. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés avec FactSage 6.4 en prenant en compte les phases de silicates et de sels liquides (FToxid, FTsalt, FTPulp). Leur approche consiste à ne pas mettre en équilibre toute la biomasse mais à réaliser deux séquences de calculs. La première séquence est la pyro-gazéification où ils ont défini le bois en composant élémentaire (C-H-N-O-K), en excluant toute réaction du potassium (K) avec les cendres afin de déterminer la pression partielle des espèces gazeuses de K en fonction de la température et de la pression. Les résultats de la première étape ont permis de définir une atmosphère gazeuse (pressions partielles de K(g), KOH(g) et CO₂). Ces pressions ont été introduites dans la deuxième séquence de calcul en ajoutant le Ca et le Si afin de simuler la formation de phases liquides (silicates et carbonates) à la surface de particules de cendres dispersées.

D'autre part, Konttinen et al. [26] utilisent des calculs d'équilibres pour comprendre le comportement de 16 éléments traces et leurs réactions avec le chlore et le soufre. Leur idée est d'introduire progressivement les principaux composants de cendres dans le système de calcul afin de comprendre les réactions entre cendres et éléments traces dans le gazéifieur :

- premier calcul (A₁) : biomasse (C, H, O, S, Cl), éléments traces et (air + vapeur);
- deuxième calcul (A₂) : A₁+ éléments principaux des cendres (Na, K, Mg, Fe, P) ;
- troisième calcul (A₃) : A₂ + excès de SiO₂ et CaO représentant le lit fluidisé.

L'intérêt de la démarche est illustré par une volatilisation parfois modifiée des éléments traces en fonction du cas A_1 , A_2 , A_3 considéré, alors que les phases solides formées sont de même nature.

3.3 Méthodologie adoptée dans ce travail

Les choix spécifiques liés aux calculs thermodynamiques réalisés dans ce travail sont exposés dans ce paragraphe. La composition précise de la biomasse utilisée pour les calculs est tout d'abord rappelée, afin de fixer le nombre d'éléments pris en compte et leur quantité. Ensuite, le logiciel, les bases de données et les conditions de calculs choisis pour les calculs thermodynamiques sont présentés.

3.3.1 Composition de la biomasse

Une étude des conditions d'imprégnation réalisée dans le chapitre 2 a permis d'obtenir la composition moyenne du bois brut et imprégné dont seul la concentration en Ni et beaucoup moins en chlore, varie d'une manière significative. Cette composition élémentaire, présentée dans le Tableau 3.2, est utilisée pour tous les calculs d'équilibres. Pour le nickel et le chlore, nous avons gardé initialement les teneurs trouvées dans le bois brut. Les concentrations de ces deux éléments seront variées par la suite afin d'étudier leur influence sur les spéciations et les fractions libérées des différents éléments du bois.

Tableau 3.2. Composition molaire (mol/kg) du bois de saule.

Elément	mol.kg ⁻¹	Elément	mol.kg ⁻¹	Elément	mol.kg ⁻¹
C	41,23	S	1,84 × 10 ⁻²	Mo	1,76 × 10 ⁻⁴
H	59,70	Al	2,97 × 10 ⁻³	Pb	2,25 × 10 ⁻⁴
N	0,51	B	4,54 × 10 ⁻⁴	Sb	1,81 × 10 ⁻⁴
O	27,67	Ba	3,49 × 10 ⁻⁵	Si	1,25 × 10 ⁻²
Ni	4,44 × 10 ⁻⁴	Cd	1,65 × 10 ⁻⁴	Sn	3,32 × 10 ⁻⁴
Ca	1,03 × 10 ⁻¹	Co	6,93 × 10 ⁻⁵	Zn	7,56 × 10 ⁻⁴
K	1,96 × 10 ⁻²	Cr	1,36 × 10 ⁻⁴	Cl	2,36 × 10 ⁻³
Mg	7,92 × 10 ⁻³	Cu	4,38 × 10 ⁻⁴	F	7,18 × 10 ⁻²
Na	6,03 × 10 ⁻³	Fe	1,45 × 10 ⁻³		
P	1,22 × 10 ⁻²	Mn	2,66 × 10 ⁻⁴		

3.3.2 Logiciel et bases de données utilisés

Les calculs des équilibres thermodynamiques sont réalisés à l'aide du logiciel FactSage [9], versions 6.3 et 7.0. Dans ce travail deux modules du logiciel sont utilisés : 'Equilib' pour les calculs des équilibres thermodynamiques et 'Predom' pour définir les composés stables.

Les bases de données prises en compte, en se basant notamment sur les travaux de Kaknics [15] et Ma [28], sont les suivantes :

- SGTE – SGPS : base de données des substances pures ;
- FactPS : base de données des substances pures ;
- FToxid : base de données de composés et solutions oxydes ;
- FTsalt : base de données de composés et solutions de sels.

L'ordre de priorité de ces bases de données dans les calculs, utile quand la description thermodynamique d'une phase ou d'une espèce se retrouve dans plusieurs d'entre elles, est toujours le suivant :

- FToxid, FTsalt, FactPS, SGTE-SGPS.

3.3.2.a Limitations du logiciel

Comme évoqué dans l'étude bibliographique, le nombre d'espèces et des phases traitables lors des calculs thermodynamiques est toujours limité par les possibilités du logiciel. Les limitations pour le cas du logiciel FactSage sont présentées au Tableau 3.3. La version 7.0 ayant été disponible mi-2015, les capacités de la version précédente sont également indiquées dans le Tableau 3.3. Le nombre de phases correspond à la somme des espèces solides, liquides et des solutions, plus une phase gaz regroupant toutes les espèces gazeuses.

Tableau 3.3. Nombres maximum d'espèces, solutions et phases imposés par FactSage.

	FactSage 6.3	FactSage 7.0
Espèces	1500	3000
Solutions	40	40
Phases	1500	1500

Pour le cas du bois de saule utilisé dans notre étude, comportant 28 éléments, le nombre d'espèces susceptibles de se former en fonction des différentes bases de données, est présenté dans le Tableau 3.4.

Comme l'indique ce tableau, la base SGPS contient plus d'espèces inorganiques gazeuses, alors que la base FactPS inclut plus d'espèces condensées.

Afin de mieux décrire le système de bois de saule, il faut donc tenir compte de ces deux bases de données dans nos calculs. Cependant, le nombre total des espèces dans ce cas (3131 espèces) dépasse les limites imposés par les deux versions de logiciel. Il est donc clair que le logiciel n'est pas en capacité de gérer l'ensemble des composés et solutions, et donc que des simplifications doivent être mises en place pour pouvoir réaliser les calculs.

Tableau 3.4. Nombres des espèces, phases et solutions dans le système du bois de saule pour plusieurs bases de données.

	Gaz*	Liquides	Solides	Solutions	Phases	Espèces
SGPS	957 / 921	293	837	0	1131	2087
FactPS	1094 / 692	279	1135	0	1415	2508
FactPS + FToxid + FSalt	1094	280	1124	142	1547	3477
FactPS + SALTF + SLAGA	1094	280	1124	4	1409	2618
SGPS + FactPS + SALTF + SLAGA	1401	379	1231	4	1615	3131

* avec les espèces organiques C_xH_y où $x=20 / x=2$

Dans cette optique, plusieurs simplifications ont été réalisées :

- Non prise en compte des gaz, liquides et solides C_nH_m avec $n > 3$. Ce choix est essentiellement dû au fait que ces composés ne sont pas stables dans les conditions de calcul. La thermodynamique n'est ainsi pas en mesure de rendre compte de la formation des goudrons lors de la pyro-gazéification.
- Non prise en compte de toutes les solutions solides, dont la vitesse de formation à des températures inférieures à 1000 °C est généralement très lente.
- Prise en compte de deux solutions liquides uniquement (SALTF dans la base FTSalt, et SLAGA dans la base FTOxid), en se basant notamment sur la revue de Lindberg [4] et les travaux de Ma [28] et Kaknics [15]. L'influence de la prise en compte de ces deux solutions liquides est discutée plus loin dans ce chapitre.
- Non prise en compte de certaines espèces gazeuses, selon un protocole mis au point au cours de ce travail et décrit dans le paragraphe suivant.

3.3.2.b Exclusion d'espèces gazeuses

Afin de diminuer le nombre total d'espèces prises en compte dans les calculs, une méthode de simplification visant à éliminer les espèces gazeuses non stables a été mise au point. Cette simplification est réalisée à partir de la base SGPS qui contient beaucoup plus d'espèces inorganiques que la base FactPS (921 contre 692). L'approche consiste dans une première étape à réaliser deux séquences de calculs avec le module 'Equilib' :

- La première séquence en définissant le bois uniquement en termes de ses composés élémentaires majoritaires (C, H, O et S). Ce calcul permet de sélectionner les principaux produits organiques susceptibles de se former et contenant C, H, N, O et S.
- La deuxième en prenant en compte la composition du bois décrite au Tableau 3.2, mais uniquement les espèces gazeuses. Cette étape permet de déterminer la valeur maximale des pressions partielles des éléments chimiques susceptibles de former des composés (O_2 , H_2 , Cl_2 , F_2 , C_2 et S_2). La Figure 3.2 indique les variations de ces pressions partielles maximales en fonction de la température et de la pression dans ce système virtuel.

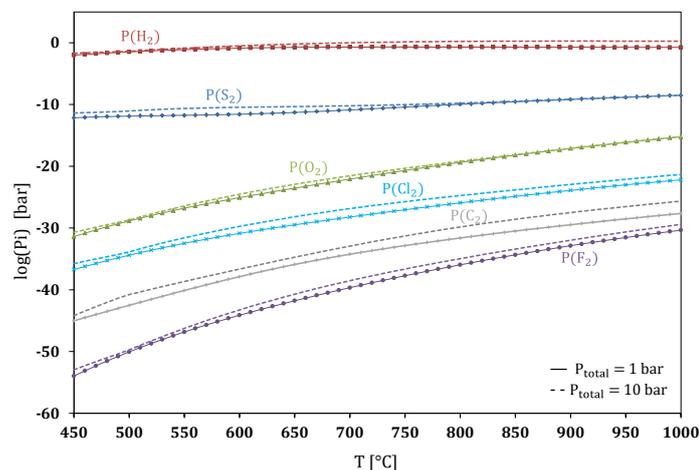


Figure 3.2. Variation des pressions partielles dans un système virtuel composé uniquement de gaz.

La deuxième étape consiste à déterminer les espèces gazeuses stables parmi toutes les espèces susceptibles de se produire (dans ce cas 921 espèces) à partir des calculs de diagrammes de prédominance (module 'Predom'). Ces diagrammes, appelés

aussi diagrammes de KELLOG, offrent un moyen d'identifier les espèces les plus stables en fonction des pressions partielles de O_2 , H_2 , Cl_2 , F_2 , C_2 et S_2 [10]. Avec un élément métallique, ces espèces permettent de tenir compte de la formation des oxydes, des hydrures, des sulfures, des fluorures, des chlorures et leurs combinaisons (par exemple, les hydroxydes, les oxyfluorures, etc). Ces diagrammes peuvent être tracés à des valeurs de température et de pression fixées. Pour cela, nous avons choisi deux conditions extrêmes de la pyro-gazéification, pour le calcul des diagrammes : 500 et 1000 °C pour la température et 1 et 10 bar pour la pression. Donc, pour chaque triplé (un métal et deux espèces gazeuses), deux diagrammes sont tracés à 500 °C-1 bar et 1000 °C-10 bar. Deux exemples de ces diagrammes pour les systèmes Cr-H-O et Cr-F-O sont présentés dans la Figure 3.3 et la Figure 3.4.

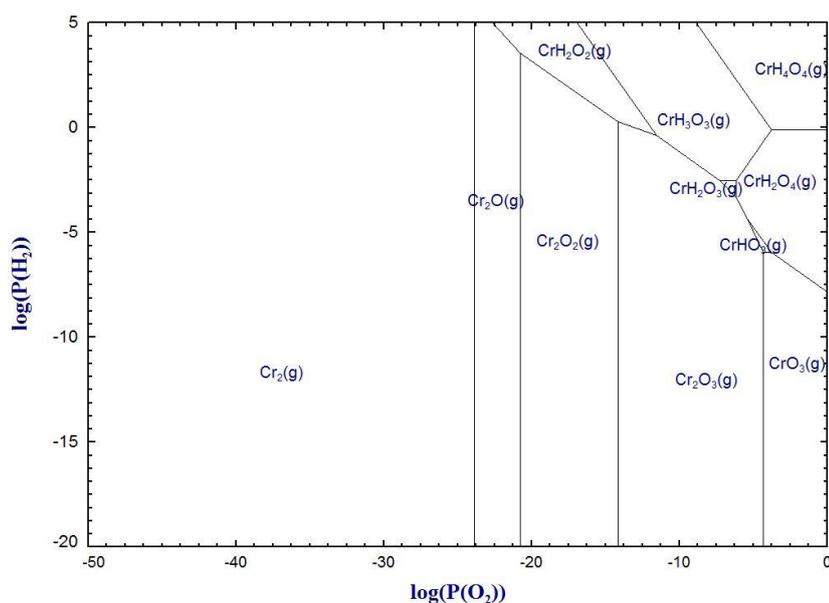


Figure 3.3. Diagramme de prédominance Cr-H-O à 500 °C et 1 bar.

Toutes les espèces qui apparaissent sur les diagrammes sont alors ajoutées à la nouvelle base de données « GAZE », générée spécifiquement pour cette étude. De plus, en raison du nombre élevé de composés fluorés, nous avons décidé d'éliminer les composés qui ne sont pas susceptibles de se former dans des conditions de pyro-gazéification en raison de la faible pression partielle de F_2 .

Des calculs préliminaires, en utilisant une composition du bois simplifiée (C, H, O, N, S et F) et en variant la concentration en fluor, ont montré qu'à 500 °C et 1 bar la

valeur de $P(\text{F}_2)$ est toujours inférieure à 10^{-39} bar. A 1000 °C et 10 bar , $P(\text{F}_2)$ est toujours inférieur à 10^{-21} bar. Donc, tous les composés stables qui apparaissent sur les diagrammes de prédominance à des valeurs supérieures à ces deux pressions n'ont pas été pris en compte. Par exemple, les espèces CrF_5 et CrF_4 qui sont présents dans le diagramme de Cr-F-O (Figure 3.4) n'ont pas été ajoutés à la base de données GAZE.

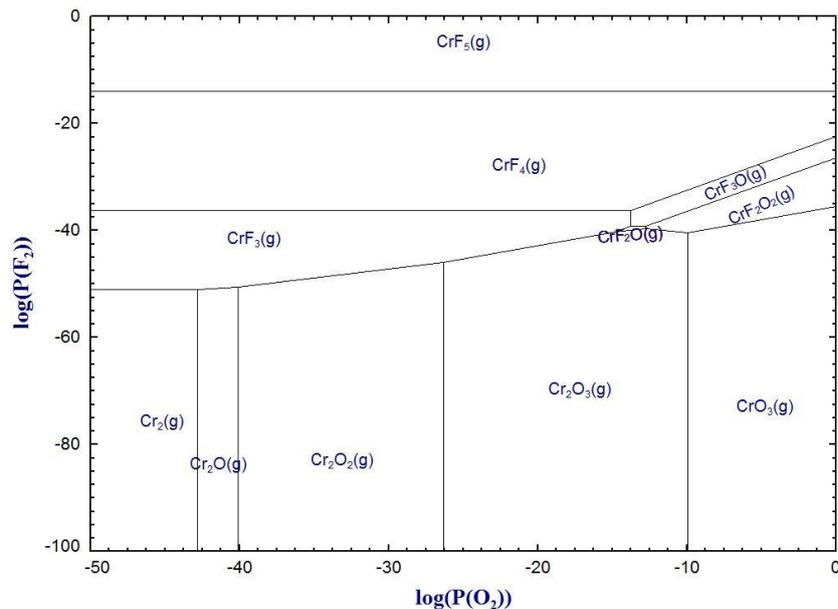


Figure 3.4. Diagramme de prédominance Cr-F-O à 1000 °C et 10 bar .

Les données thermodynamiques des composés gazeux dont la gamme de validité de $C_p(T)$ est en dehors de l'intervalle $[400\text{ °C} - 1500\text{ °C}]$ ont été aussi éliminées de la base de données GAZE.

Cette procédure de sélection a conduit à la création d'une base de données simplifiée par rapport à SGPS. Avec cette base, le nombre des espèces gazeuses de notre système est de 373 au lieu de 921 espèces. La liste de ces espèces est regroupée en Annexe A.

Ainsi pour les calculs réalisés dans ce travail, nous prenons en compte 373 espèces gazeuses, 1124 espèces solides, 280 espèces liquides (donc 1405 phases) et 4 solutions.

3.3.3 Conditions des calculs

3.3.3.a Température et pression

Le système de pyro-gazéification du bois est un système très complexe où un grand nombre de composés (réactifs et produits) réagissent entre eux. La compréhension du comportement de ces composés au cours de ce procédé est loin d'être évidente, surtout pour les goudrons. La représentation de ces composés très complexes pose souvent des problèmes lors des simulations des équilibres de la pyro-gazéification du bois vu qu'il n'existe aucune base de données qui décrive leurs données thermodynamiques ($C_p(T)$, $H(T)$, $S(T)$ et $G(T)$). Etant donné que 30 % des composés produits lors de la décomposition du bois entre 300 et 400 °C d'après Nanda et al. [29] sont des goudrons, nous avons choisi de commencer les calculs thermodynamiques qu'à partir de 450 °C. La température maximale sera égale à 1000 °C car nous nous intéressons au calcul des équilibres thermodynamiques dans un réacteur en lit fixe dont la température maximale ne dépasse pas cette valeur.

La pression sera principalement égale à 1 bar dans nos calculs vu que nous travaillons sous pression atmosphérique.

3.3.3.b Système fermé / ouvert

Grâce aux possibilités offertes par le logiciel FactSage, les calculs d'équilibre ont été réalisés de deux manières, d'une part dans un système fermé et d'autre part dans un système ouvert. Le système fermé représente l'état d'équilibre d'un réacteur fermé où tous les composés élémentaires sont conservés, selon le schéma présenté à la Figure 3.5. Il est donc considéré qu'à toute température, l'ensemble des espèces gazeuses est en équilibre avec l'ensemble des phases condensées. Ceci représente un cas extrême, relativement éloigné des réacteurs de gazéification dans lesquels un flux de gaz circule, et exclue par exemple la possibilité de condensation d'une partie du flux gazeux.

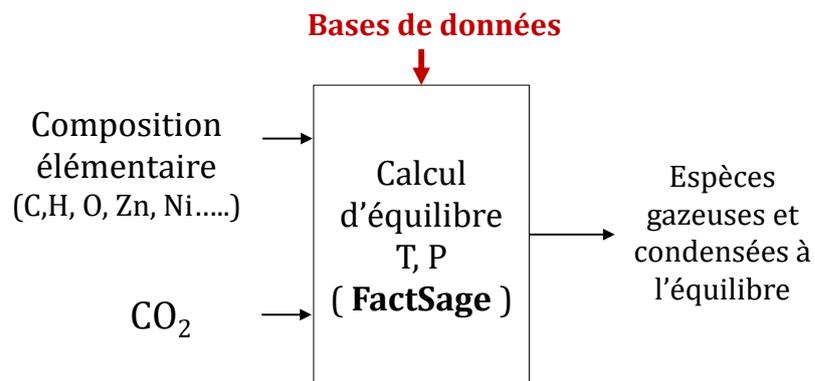


Figure 3.5. Calcul d'équilibre dans un système fermé.

Au contraire, dans un système ouvert, les espèces gazeuses produites à une température T sont soutirées du système et n'interviennent plus dans le calcul de l'état d'équilibre. Ce type de calcul, dont le principe est présenté sur la Figure 3.6, représente un autre cas extrême.

Par exemple, pour notre système la température varie entre 450 et 1000 °C avec un pas de calcul de 50 °C. Le premier calcul s'effectue avec la composition initiale de la biomasse à 450 °C. A partir de ce résultat, seule la phase condensée est conservée et un calcul est effectué sur cette phase à 500 °C. La phase condensée de composition obtenue à cette température est utilisée pour un nouveau calcul à 550 °C. Le processus est réitéré jusqu'à atteindre 1000 °C.

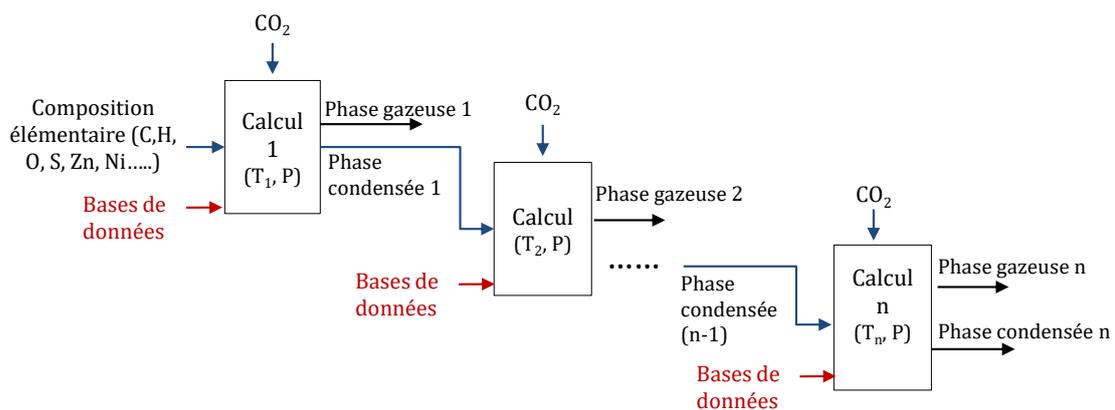


Figure 3.6. Calcul d'équilibre dans un système ouvert.

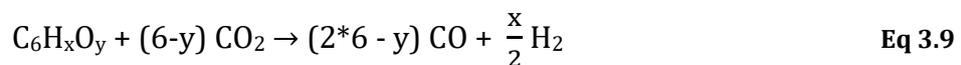
Les résultats des calculs obtenus en système fermé sont d'abord présentés. Les calculs réalisés en système ouvert, plus représentatifs du dispositif expérimental utilisé, sont présentés et discutés par la suite.

3.3.3.c Agent gazéifiant

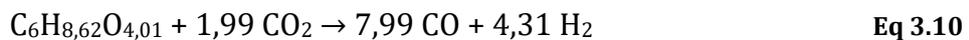
Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, l'agent gazéifiant utilisé dans cette étude est le CO₂. Il faut bien noter que la majorité des études réalisées dans la littérature sur le comportement des métaux lourds au cours du traitement thermique de la biomasse utilisent comme agent gazéifiant l'O₂, l'H₂O ou un mélange de ces deux gaz alors que peu de résultats sous CO₂ sont disponibles.

➤ *Pour un système fermé*

Afin de déterminer la quantité de CO₂ qui sera utilisée pour les calculs dans un système fermé, nous allons définir la réaction de pyro-gazéification du bois comme suit :



A partir des compositions indiquées sur le Tableau 3.2, il est possible d'établir une formule brute du bois sous la forme C₆H_xO_y. Pour le bois de saule utilisé, la formule est : C₆H_{8,62}O_{4,01}. La réaction de pyro-gazéification Eq 3.6 devient ainsi :



Donc pour 1 kg du bois de saule qui correspond à 6,907 moles, la quantité stœchiométrique de CO₂ nécessaire est 13,745 moles. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre bibliographique (section 1.3.1.d) pour favoriser cette réaction et obtenir une conversion complète du carbone, nous avons choisi de réaliser les calculs thermodynamiques en triplant la quantité de CO₂ injecté dans notre système.

➤ **Pour un système ouvert**

Dans le deuxième type de calcul, nous essayons de reproduire les essais de pyro-gazéification du bois en calculant l'état d'équilibre à chaque pas de calcul entre la phase condensée présente dans le réacteur et le CO₂ injecté simultanément.

La quantité de CO₂ introduite dans le système pour la pyro-gazéification d'un kg de bois à chaque pas de calcul est calculée en fonction du volume de CO₂ introduit expérimentalement dans le réacteur (v_{CO_2} en L), le volume molaire de CO₂ (v_{mCO_2} en L/mol) et la masse de l'échantillon du bois (m en kg).

$$n_{CO_2} = \frac{v_{CO_2}}{v_{mCO_2} \times m} \quad \text{Eq 3.11}$$

Avec le v_{CO_2} calculé à partir de la valeur du débit expérimental de CO₂ (\dot{D}_{CO_2} en L/min), le pas de calcul d'équilibre (pas en °C) et la rampe de chauffe utilisée durant les essais de pyro-gazéification (r en °C/min):

$$v_{CO_2} = \frac{\dot{D}_{CO_2} \times pas}{r} \quad \text{Eq 3.12}$$

Donc pour un débit de CO₂ égal à 88 mL/min, un pas de calcul de 10 °C, une rampe de 5 °C/min et une masse de bois de 5 g, le nombre de moles injectées dans le système pour la pyro-gazéification est égal à 1,496 mol de CO₂/kg de bois chaque 10 °C.

3.4 Simulation thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule dans un système fermé

Les résultats de l'étude thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule sous CO₂ entre 450 °C et 1000 °C à pression atmosphérique sont présentés dans cette partie. Les calculs d'équilibres sont réalisés à l'aide du logiciel FactSage 7.0, avec un pas de calcul de 10 °C, en utilisant les bases de données FACTPS, FToxid et FTSalt pour les phases condensées et les solutions. Pour les espèces gazeuses, nous utilisons la base de données simplifiée de SGPS que nous avons créée.

Cette étude permet de prévoir : (i) le comportement des métaux lourds ainsi que de tous les composés du bois de saule présentés dans le Tableau 3.2 et (ii) l'influence de

la variation de la teneur en Ni et Cl dans le système étudié sur la spéciation physique et chimique de tous les autres éléments.

3.4.1 Résultats de spéciation à composition fixée, sans prise en compte des solutions SALTF et SLAGA

3.4.1.a Spéciation des composés majoritaires

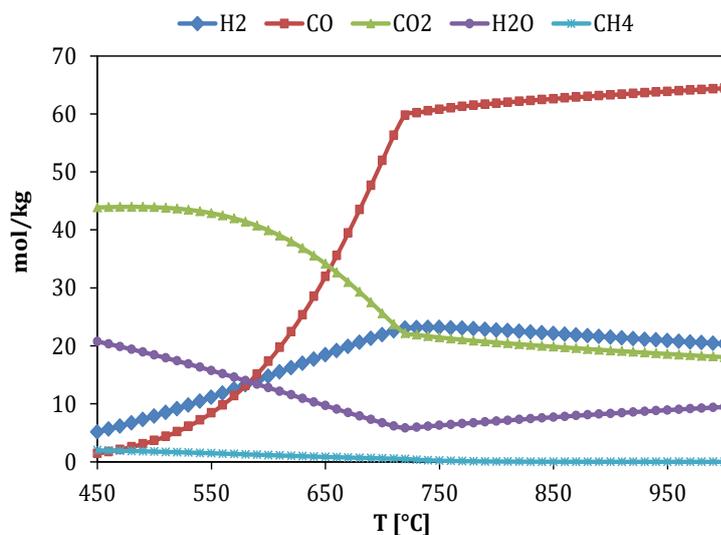


Figure 3.7. Evolution de la quantité d'espèces gazeuses majoritaires en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé)

La Figure 3.7 présente l'évolution des équilibres thermodynamiques en fonction de la température entre les principaux composés gazeux formés lors de la pyro-gazéification du bois de saule. Plusieurs études thermodynamiques se sont intéressées à prévoir et comprendre cette évolution sous différentes conditions [1], [2], [23]. Grâce à ces travaux et à la connaissance des principales réactions de pyro-gazéification de bois, présentées dans le premier chapitre, nous pouvons ainsi mieux expliquer ces résultats.

Le comportement des gaz majoritaires dans notre cas peut se diviser en deux intervalles distincts : le premier de 450 à 720 °C, et le deuxième pour des températures supérieures à 720 °C. Sur le premier intervalle, l'augmentation de la température entraîne une hausse de la quantité de CO produit alors que le nombre de mole de CO₂ diminue. Ces évolutions résultent de la réaction de Boudouard (Eq 1.7) qui se trouve favorisée par l'augmentation de la température [1]. Parallèlement, la consommation du

méthane augmente avec l'élévation de la température, ce qui s'explique par l'intensification de la réaction de reformage à sec du méthane (Eq 1.3). Enfin, la quantité de H_2 produite augmente avec la température sous l'effet conjugué des réactions de gazéification du carbone par la vapeur d'eau (Eq 1.6) et de reformage à sec du méthane. Le même comportement a été observé par Froment et al. [23], surtout pour l' H_2O et l' H_2 , dans les résultats des calculs thermodynamiques de pyro-gazéification du bois de pin sous H_2O .

A partir de 720 °C, tout le carbone solide est converti en gaz. Dans ce deuxième intervalle, la quantité de H_2 diminue progressivement à mesure que la température augmente. Cette évolution résulte de la réaction inverse du gaz à l'eau (rWGS) qui est favorisée sur cette gamme de température. Heidi et al. [30] ont effectivement montré lors d'une étude expérimentale de la pyro-gazéification de la biomasse sous CO_2 et H_2O qu'à des hautes températures (700 – 1200 °C) la réaction rWGS est l'une des réactions dominantes. Ils ont également montré que la pyro-gazéification sous un excès de CO_2 favorise effectivement la production de CO au détriment de H_2 .

3.4.1.b Spéciation des principaux inorganiques

La fraction libérée d'un élément "i" est définie comme le nombre de moles dans la phase gazeuse divisé par la quantité initiale dans la biomasse. C'est un moyen simple pour présenter la proportion de chaque élément transférée dans la phase gazeuse, le reste étant sous une forme condensée liquide ou solide. La Figure 3.8 présente l'évolution en fonction de la température des fractions libérées des éléments constituant le bois de saule, dans les conditions de pyro-gazéification.

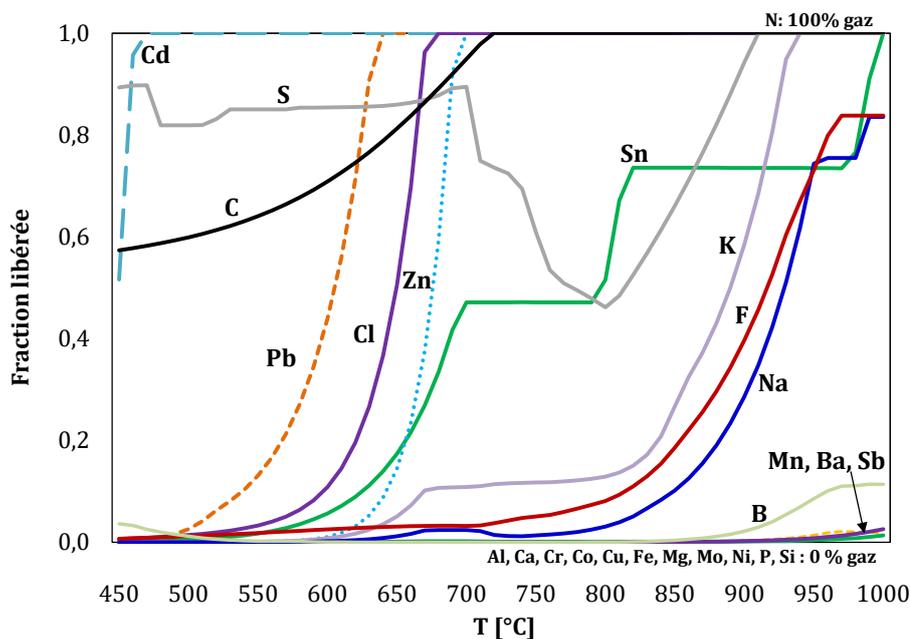


Figure 3.8. Fractions libérées des inorganiques en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé)

Dix éléments (N, Cd, C, Pb, Cl, Zn, S, K et Sn) sont complètement volatilisés à 1000 °C, ainsi qu'environ 80 % de la quantité initiale de Na et F. A l'inverse, une faible proportion de B, de Mn, de Ba et de Sb sont vaporisés. Enfin, les éléments Al, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, P et Si restent sous forme condensée quelle que soit la température.

Les analyses des gaz produits au cours de la pyro-gazéification de la biomasse réalisée par Syc et al. [31], ont montré que les trois métaux lourds les plus volatils après le Hg sont Cd > Pb > Zn, ce qui est effectivement le cas pour nos calculs.

En comparant ces résultats avec les calculs thermodynamiques de pyro-gazéification de bois sous H₂O réalisés par Froment et al. [23], on remarque que les éléments trouvés dans la phase condensée à 1000 °C sont les mêmes sauf le Cu. Pour les gaz, quelques éléments comme le carbone, le soufre, le zinc et le potassium ont également les mêmes comportements que nos résultats mais leurs températures finales de vaporisation sont différentes vu que la teneur et les espèces présentes dans les deux bois étudiés sont différentes. En effet, même si plusieurs études thermodynamiques sont déjà réalisées dans la littérature avec plusieurs types de bois, chaque système « du bois » reste unique vu que la composition du bois est très variée surtout au niveau des concentrations des inorganiques.

La spéciation des éléments inorganiques vaporisés, sauf le Cd, le Zn et le Pb, est présentée sur la Figure 3.8. Comme attendu, le soufre est principalement vaporisé sous forme de H_2S dès 450 °C. En revanche, on remarque que le S est piégé par le calcium sous forme de $CaS(s)$ entre 700 et 900 °C. La Figure 3.8 montre également que l'étain est vaporisé sous forme de sulfure SnS à partir de 650 °C alors que le fluor se retrouve en phase gaz essentiellement en HF. Du et al. [32] ont également montré que le fluor est vaporisé surtout en HF lors de leur étude expérimentale et thermodynamique sur la pyrolyse de déchet agricole riche en fluor.

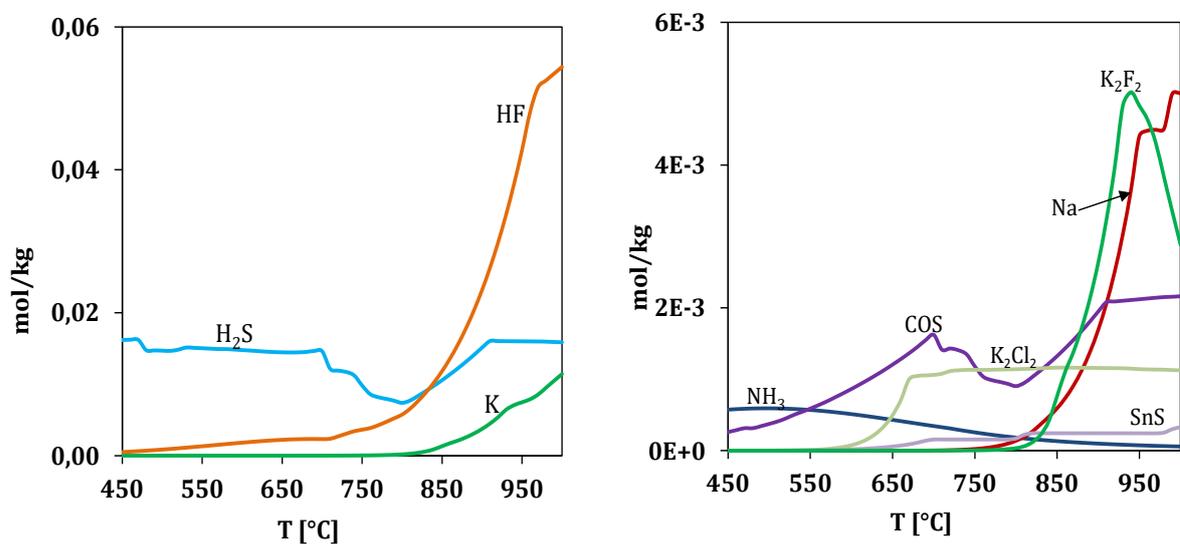


Figure 3.9. Evolutions de la quantité des principales espèces gazeuses inorganiques en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé)

Le comportement des alcalins K et Na est semblable. En effet ils se vaporisent principalement sous formes métalliques. Ils forment également des chlorures, surtout le potassium. A des hautes températures (à partir de 800 °C), on observe la formation de K_2F_2 et de NaOH en faible quantité. Dans le cas de la pyro-gazéification du bois sous O_2 , les calculs thermodynamiques réalisée par Petit et al. [25] ont montré que ces deux éléments ont également un comportement similaire car ils sont souvent liés aux mêmes espèces.

Les éléments Al, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, P et Si restent en totalité dans une phase condensée, majoritairement sous forme d'oxydes solides. Comme le récapitule le

Tableau 3.5, ces éléments peuvent être sous forme d'oxydes simples comme MgO et MnO ou de phases oxydes plus complexes telle que $\text{Ca}_6\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($6\text{CaO}+4\text{SiO}_2+2\text{BaO}$).

Il est à noter que le calcium, qui se trouve exclusivement sous forme d'oxyde solide, est lié à de nombreux autres inorganiques tels que l'Al, le B, le Ba, le Cr, le F, le Fe, le P et le Si. D'après l'étude expérimentale et les calculs d'équilibres réalisés par Risnes et al. [33] sur la composition des cendres issues de la pyro-gazéification des pailles à différentes teneurs en Ca, cet élément pourrait constituer un piège intéressant dans l'épuration des gaz produits lors de la pyro-gazéification.

Tableau 3.5. Récapitulatif de la spéciation des éléments inorganiques à 1000 °C (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , P=1 bar, système fermé).

Composés gazeux		Composés solides
Al		$\text{Ca}_8 \text{Na}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$
B	H_3BO_3	$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$
Ba	BaFOH , BaCl_2	$\text{Ca}_6\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$
Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaF_2	$(\text{CaO})(\text{MoO}_3)$, CaO , $\text{Ca}_8 \text{Na}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, $\text{Ca}_5\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, CaCr_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Cl	KCl , HCl , NaCl	
Cr		CaCr_2O_4
F	FH , $\text{BF}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_5\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
K	K , KCl , KF	
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgO
Mn	Mn , MnH	MnO
Mo		$(\text{CaO})(\text{MoO}_3)$
N	N_2 , NH_3	
Na	Na , NaCl , NaOH	$\text{Ca}_8 \text{Na}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$
P		$\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
S	PbS , H_2S , COS	
Sb	Sb , SbCl	NiSb
Sn	SnS	
Si		$\text{Ca}_5\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$

3.4.1.c Spéciation des métaux lourds sélectionnés

Le plomb

Le plomb est le seul métal lourd qui forme une phase liquide au cours de la pyro-gazéification. A 650 °C, toute la quantité de plomb passe à l'état gazeux. Il est distribué à parts égales entre deux formes : métallique Pb et sulfure PbS. Avec l'augmentation de la température, la quantité de PbS(g) diminue au profit de Pb(g).

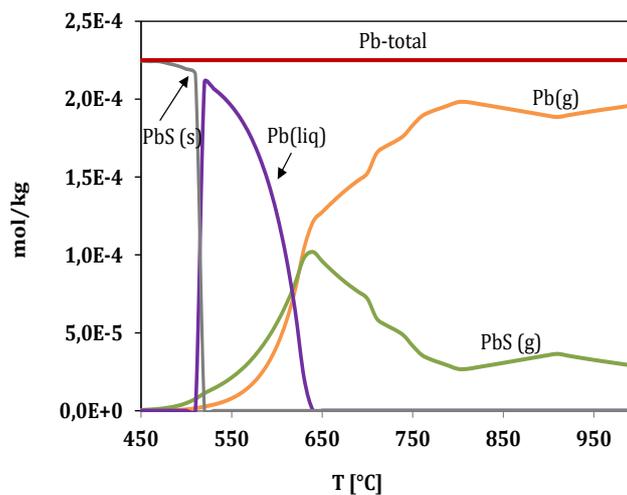


Figure 3.10. Comportement du plomb en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

Le zinc et le cadmium

Le comportement du Zn et Cd au cours de la pyro-gazéification est présenté sur la Figure 3.11. A l'état condensé, le zinc est présent sous forme de sulfure ZnS. A partir de 600 °C, il se vaporise sous forme métallique. Le cadmium présente un comportement similaire, avec une température de volatilisation beaucoup plus basse, proche de 450 °C.

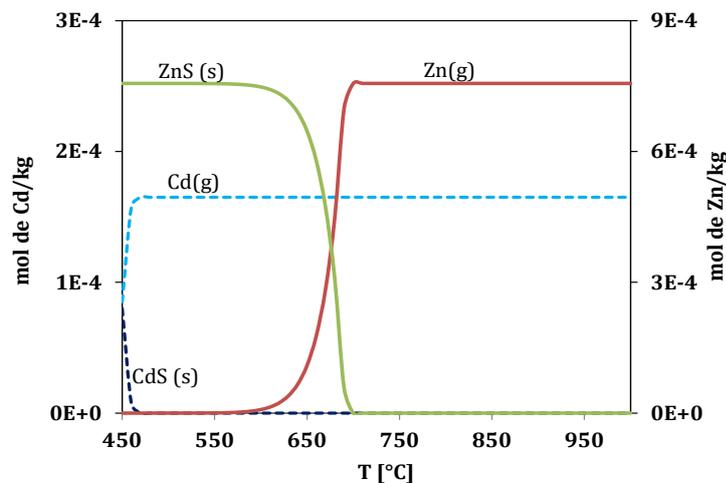


Figure 3.11. Comportement du zinc et du cadmium en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé)

Ces calculs sont en cohérence avec toutes les études présentées dans la littérature (voir paragraphe 1.4.1.a du premier chapitre) car, effectivement, le Cd, le Zn et le Pb sont les métaux lourds les plus volatils au cours du traitement thermique de la biomasse en général. Cependant, une fois vaporisées, ces métaux ont tendance à se condenser par la suite sur les particules fines. Ils se retrouvent donc en réalité dans les cendres volantes.

Le cuivre et le cobalt

Ces deux métaux montrent aussi un comportement similaire présenté sur la Figure 3. 12. A 450 °C, ils sont sous formes de sulfures Cu₂S et Co₉S₈, puis sont réduits sous forme métallique pure, à 570 °C pour le cobalt, et vers 740 °C pour le cuivre.

Dans cette étude le cuivre a montré un comportement différent par rapport à plusieurs travaux présentés dans la littératures [23], [34] où il est trouvé dans la phase gazeuse. Ce changement de comportement est probablement dû à la différence des hypothèses de calcul et à la composition du bois utilisée dans cette étude.

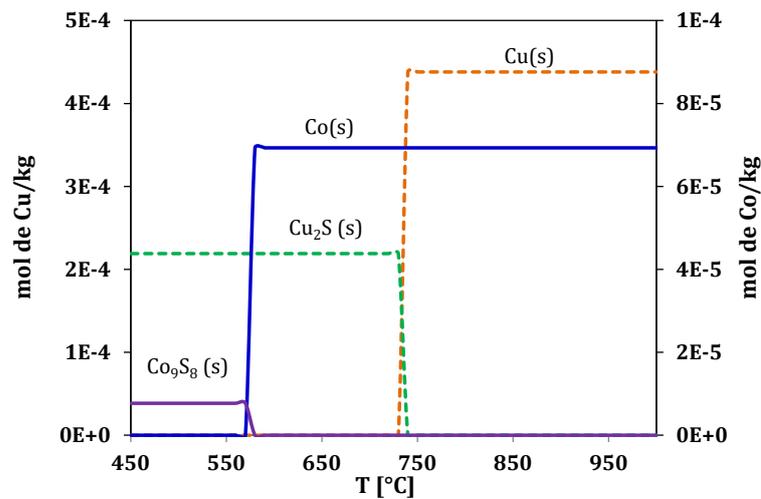


Figure 3.12. Comportement du Cu et Co en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé)

Le Nickel

La Figure 3.13 présente le comportement du nickel dans le système du bois de saule au cours de la pyro-gazéification. Les calculs d'équilibre montrent que le nickel reste en majorité dans une phase solide, en formant des alliages de type Ni_3Sn_x et NiSb . A partir de 980 °C, une partie de l'étain se libère de l'alliage Ni_3Sn_x pour former $\text{Ni}(s)$. Dans les conditions des calculs, à 1000 °C, 60 % du nickel est donc présent dans les cendres sous forme métallique pure et 40 % sous forme NiSb .

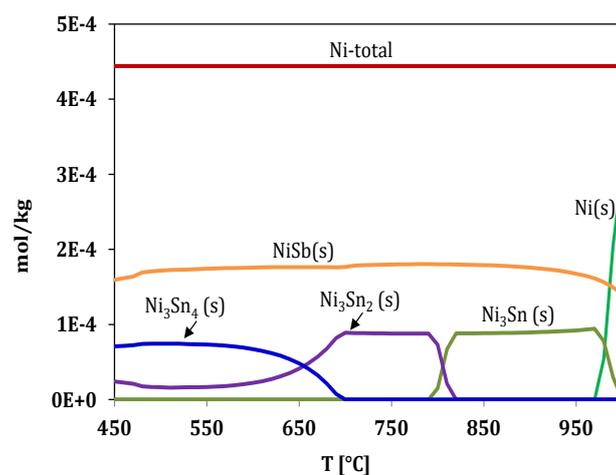


Figure 3.13. Comportement du nickel en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé).

Les résultats des calculs d'équilibre montrent que tous les métaux, sauf le Ni, sont présents sous forme de sulfures dans la phase solide à des basses températures (entre 450 et maximum 750 °C) puis ils se transforment en forme métallique que ce soit dans la phase gaz ou solide. Ces calculs montrent également qu'après la pyro-gazéification du bois de saule sous CO₂, parmi les métaux lourds présents, seuls le cadmium, le plomb et le zinc se vaporisent.

3.4.2 Influence de la prise en compte des solutions liquides sur le comportement des métaux lourds

Comme détaillé dans le début de ce chapitre, la majorité des études portant sur la simulation du comportement des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse ne prennent pas en compte les solutions liquides dans les calculs d'équilibres. Cependant, leur prise en compte est susceptible d'améliorer la représentation des interactions entre les éléments inorganiques majoritaires de la biomasse (Ca, K, Na, P, Si...) qui forment des phases liquides complexes pouvant influencer le comportement des métaux lourds.

En se basant notamment sur la revue de Lindberg [4] et les travaux de Kaknics [15] et Ma [28], il a été décidé de prendre en compte deux solutions liquides en plus des composés purs et des composés gazeux :

- une solution de sels (SALTF) intégrant une description du système Na, K, F, Cl, OH, SO₄ et CO₃, pour rendre compte des cendres volantes à bas point de fusion ;
- une solution liquide d'oxydes et de silicates fondus (SLAGA) pour représenter les mâchefers à point de fusion plus élevé, intégrant le système réciproque (Si, K, Ca //O, S) ainsi que la majorité des éléments métalliques, à l'exception de Cd, V, Sr et Ba.

La formation de ces solutions au cours de la pyro-gazéification peut permettre d'évaluer de manière plus précise le comportement des métaux lourds, en prenant notamment en compte deux phénomènes : (i) la dissolution de composés gazeux dans la phase liquide, ce qui modifie leur volatilité et (ii) la dissolution de composés solides pouvant être catalyseurs ou inhibiteurs de réactions chimiques dans cette phase liquide.

Dans cette optique, deux calculs d'équilibre, décrits dans les paragraphes suivants, ont été réalisés en prenant en compte les solutions SALTF et SLAGA.

3.4.2.a Composition des solutions liquides formé lors de la pyro-gazéification d'une composition type de bois (sans métaux lourds)

La Figure 3.14 présente la quantité des deux solutions SLAGA et SALTF au cours de la pyro-gazéification, en prenant en compte tous les éléments du bois de saule (Tableau 3.2) sauf Cd, Cr, Cu, Co, Mo, Ni, Pb, Sn, Sb et Zn. Il apparaît que la solution SALTF est produite à partir des basses températures à 550 °C alors que la solution SLAGA se forme à plus haute température (890 °C).

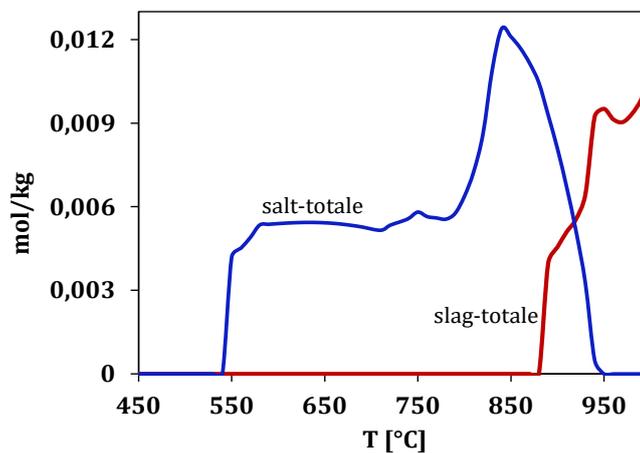


Figure 3.14. Quantité des solutions SLAGA et SALTF en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

La composition de la phase SALTF, présentée sur la Figure 3.15, est dominée par les carbonates (K, Na), ce qui est une conséquence de l'agent gazéifiant utilisé. Des chlorures et fluorures de potassium et de sodium sont également dissous dans cette phase. En effet, environ 11 % et 64 % de la teneur initiale du potassium et du sodium sont dissoutes dans cette solution à 550 °C. Avec l'augmentation de la température, ces valeurs peuvent atteindre les 83 % à 840 °C pour les deux éléments.

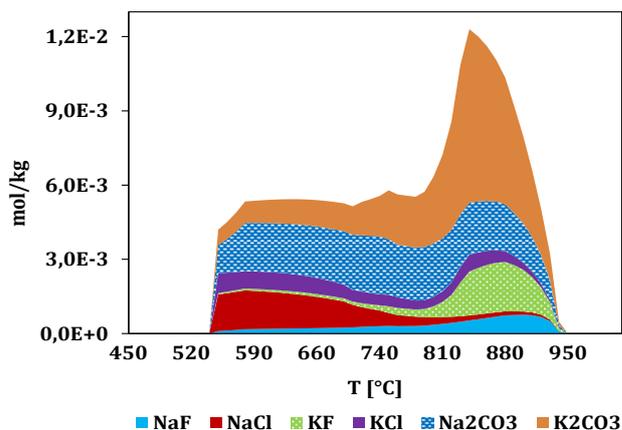


Figure 3.15. Spéciation des espèces fondues dans la solution SALTF en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

La phase SLAGA (Figure 3.16) est formée principalement des oxydes et peu des sulfures. L'oxyde de calcium est le composé majoritaire de cette solution même si seulement 6 % de la quantité initiale du calcium est dissoute dans cette solution.

Vu que l'oxyde de calcium est le composé majoritaire dans la phase liquide, l'augmentation de sa teneur dans le système peut favoriser la production des cendres liquides et ainsi la dissolution des inorganiques et surtout les métaux lourds dans ces solutions.

La Figure 3.16 montre également la présence d'Al, Fe, K, Mn, Na, P et du Si sous forme oxyde. Les sulfures, tels que CaS et FeS, sont en comparaison très peu présents dans cette phase liquide. Ceci est en accord avec différents travaux [15] qui mentionnent le fait que dans les conditions non oxydantes et à haute température, le soufre est principalement sous forme gazeuse H₂S.

Toute la quantité de B, de Fe et de Mn est trouvée dans cette phase liquide à 1000 °C alors qu'on retrouve 39 % d'Al et seulement 7 % de P et de Si. Une partie de K et de Na est également dissoute dans cette phase (environ 1 % du K et 26 % du Na).

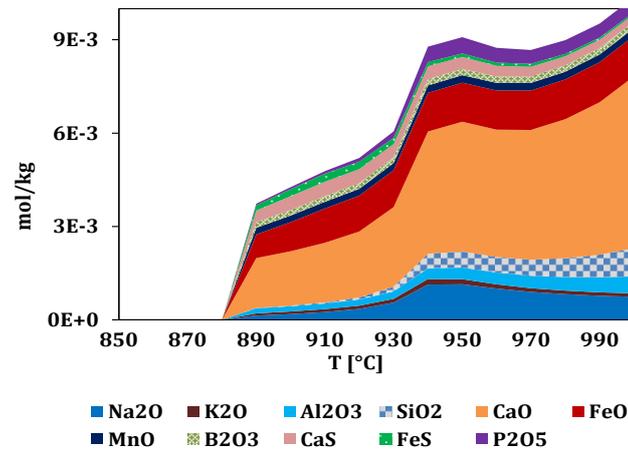


Figure 3.16. Spéciation des espèces fondues dans la solution SLAGA en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé).

La phase SLAGA est donc majoritairement une phase d'oxydes fondus avec une composition qui dépend de la quantité d'Al, Si, Ca, Na et du Fe dans le système, mais peu de sa teneur en S.

3.4.2.b Influence des solutions SALTF et SLAGA sur le comportement des métaux lourds

La Figure 3.17 illustre le comportement des solutions SLAGA et SALTF au cours de la pyro-gazéification du bois de saule en prenant en compte sa composition complète (Tableau 3.2).

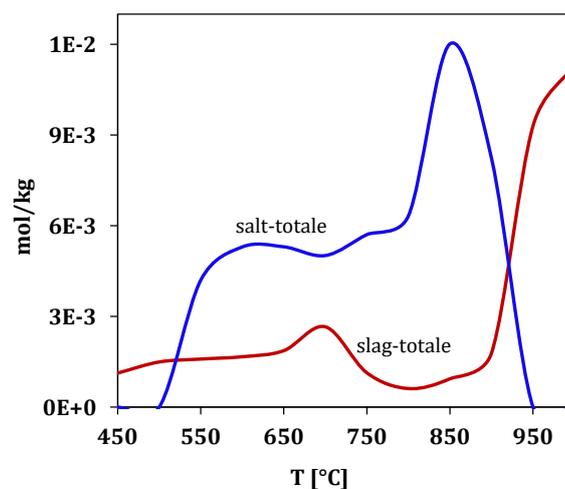


Figure 3.17. Profil global des solutions SLAGA et SALTF en présence des métaux lourds (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé).

Les résultats montrent qu'en présence des métaux lourds, la solution SLAGA apparaît aux basses températures. Comme l'illustre la Figure 3.18, la solution liquide formée entre 450 °C et 750 °C est principalement composée par des sulfures de métaux (PbS, ZnS...). A 450 °C, tout le plomb est dissout dans cette solution, au lieu de former Pb(liq) et PbS(s) dans le calcul précédent.

Pour le zinc, une partie du sulfure ZnS est dissout dans SLAGA et une partie reste en phase solide. L'évaporation totale du zinc se produit à 750 °C alors que sans solution, cette température est égale à 700 °C. L'effet de solubilisation d'un élément dans la phase SLAGA, induisant un retard de volatilisation, est donc illustré dans le cas du zinc.

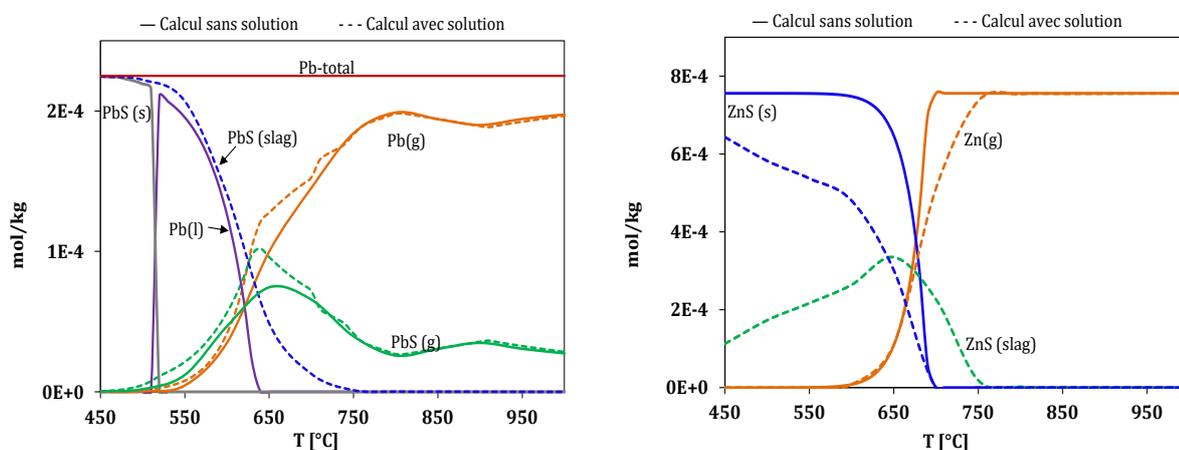


Figure 3.18. Comportement du Pb et Zn en présence des solutions liquides fondus (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

Similairement, le cuivre (Figure 3.19) est présent dans la solution SLAGA sous forme de sulfure jusqu'à 850 °C. A 1000 °C, le cuivre est à 90 % sous forme métallique et à 10 % dissout dans SLAG sous forme de CuO. Il est envisageable que ce comportement puisse affecter le rôle catalytique du cuivre métallique dans les procédés de pyro-gazéification.

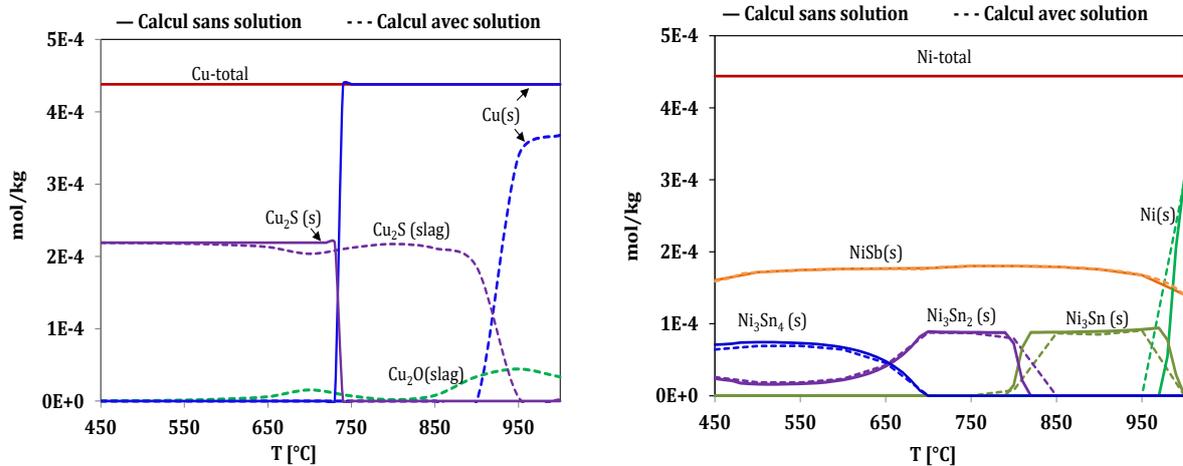


Figure 3.19. Comportement du Cu et Ni en présence des solutions liquides fondus (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

Comme l'illustre la Figure 3.19, le nickel est le seul métal lourd, parmi ceux étudiés, qui ne change quasiment pas de comportement du fait de la prise en compte des solutions liquides. Même en augmentant sa teneur, le comportement de nickel n'a subi aucune modification significative en présence de la solution SLAGA.

En conclusion, il a été montré que la prise en compte des solutions SALTF et SLAGA dans les calculs d'équilibres modifie en partie la prédiction du comportement de plusieurs métaux lourds dans les conditions de pyro-gazéification. Cet effet est principalement marqué pour le Cu, le Pb et le Zn à des températures inférieures à 750 °C, puisqu'ils sont susceptibles de former une phase de sulfures fondus. A 1000 °C, un comportement quasiment inchangé est mis en évidence. Dans le cas du nickel, aucun changement de comportement notable n'est introduit par la prise en compte des deux solutions liquides.

Par ailleurs, la description de la phase SALTF n'intègre pas les éléments métalliques, ce qui limite la portée de ce type de calcul. De plus, comme cela a été souligné dans l'étude bibliographique de ce début de chapitre, le modèle de la phase SLAGA n'est pas non plus exhaustif et comporte notamment des lacunes dans la description de mélanges de silicates K-Si. Du fait des restrictions des modèles actuels, des changements relativement peu importants engendrés par la prise en compte des

solutions sur les métaux étudiés, et spécifiquement pour le nickel, il a été décidé, par manque de temps, de ne pas refaire tous les calculs présentés par la suite et initialement faits sans prendre en compte les solutions liquides.

3.4.3 Influence des teneurs en Cl et Ni sur l'état d'équilibre

3.4.3.a Effet de la teneur en Cl

L'influence de la teneur en chlore dans la biomasse a déjà été largement étudiée. Toledo et al. [35] et Fraissler et al. [36] ont montré que la présence d'une teneur élevée de chlore dans la biomasse favorise la formation de chlorures métalliques particulièrement volatils.

Après l'imprégnation des particules de bois de saule dans le nitrate de nickel, la teneur initiale de chlore a augmenté (de $2,36 \cdot 10^{-3}$ mol pour le bois-brut à $1,86 \cdot 10^{-2}$ mol pour le bois-0,07-Ni) à cause des impuretés présentes dans les nitrates de nickel utilisés pour l'imprégnation. Pour cette raison, et vu les importants effets du chlore déjà présentés, des calculs thermodynamiques en multipliant la teneur en chlore par un facteur dix ($Cl = 0,0263$ mol/kg) sont réalisés afin de déterminer l'influence de la teneur en Cl sur le comportement des métaux lourds dans notre système.

Les calculs d'équilibres (Figure 3.20) montrent que le chlore est présent en majorité sous forme de chlorure d'hydrogène (HCl) et de chlorures alcalins (NaCl, KCl) ainsi que sous forme de dichlore (Cl_2) et de chlorures de métaux lourds ($ZnCl_2$, $PbCl_2$...). Ces derniers ne sont pas représentés sur la Figure 3.20, du fait de leur faible quantité. La présence de chlore a effectivement accéléré la vaporisation de sodium et de potassium d'environ 200 °C (Figure 3.20). Cependant aucun changement n'a été mis en évidence pour les métaux lourds. Ainsi, la concentration maximale du chlorure de plomb, qui est le composé de métaux lourds le plus présent dans les gaz, n'est que de $4 \cdot 10^{-6}$ mol/kg à 640 °C.

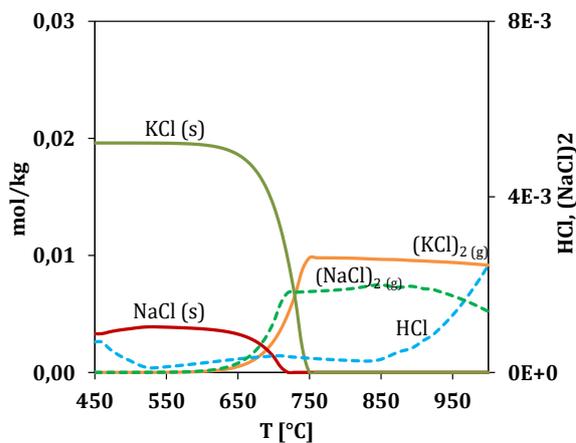


Figure 3.20. Spéciation des espèces chlorées majoritaires en excès du chlore (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé).

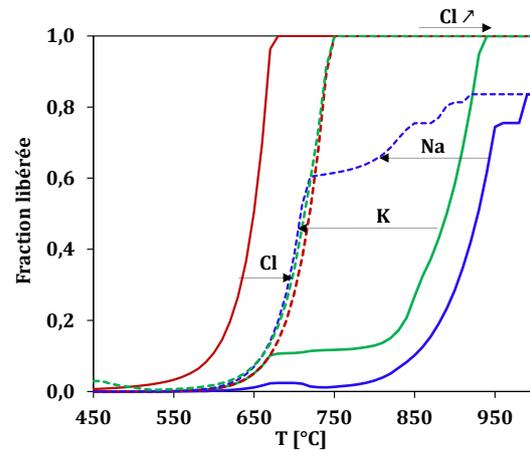


Figure 3.21. Fraction libérée du Na, K et Cl en excès du chlore (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO_2 , $P=1$ bar, système fermé).

3.4.3.b Effet de la teneur en Ni

Afin d'étudier l'influence de l'augmentation de la concentration du Ni dans la matrice du bois de saule sur le comportement des différents composés de notre système, plusieurs calculs d'équilibres ont été réalisés en variant la quantité de Ni dans le système. En se basant sur les analyses élémentaires des échantillons imprégnés, présentées dans le tableau 2.5 (chapitre 2), nous avons choisi de travailler avec trois concentrations : $1,61 \cdot 10^{-2}$; $5,75 \cdot 10^{-2}$ et $8,45 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni / kg de bois. Pour rappel, la concentration dans le bois de saule de référence est de $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol de Ni/kg de bois (Tableau 3.2).

Il s'est avéré qu'aucune différence n'est apparue entre les deux concentrations les plus élevées ; les résultats obtenus pour la concentration $8,45 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni / kg ne sont donc pas présentés.

Les Figure 3.22 et Figure 3.23 présentent respectivement la spéciation du Ni pour $1,61 \cdot 10^{-2}$ et $5,75 \cdot 10^{-2}$ moles de Ni. L'importante augmentation de la quantité de nickel par rapport à sa concentration initiale dans le bois brut se traduit, en plus de la formation des alliages de type Ni_3Sn_x et NiSb identifiés précédemment (Figure 3.13), par la formation de composés solides Ni_3S_2 puis Ni métal. Dans les conditions des

calculs, l'effet majeur de l'augmentation de la teneur en nickel est donc la formation d'une quantité importante de nickel métallique, et ce à des températures peu élevées.

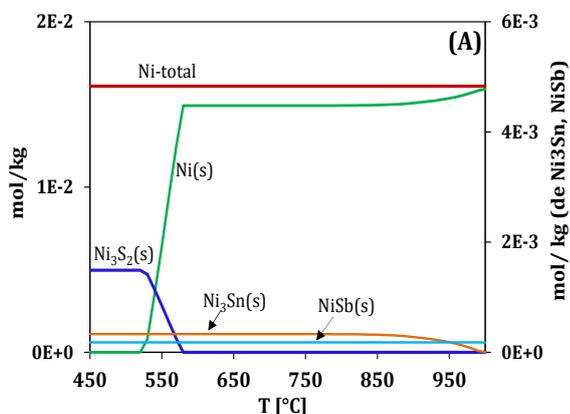


Figure 3.22. Comportement du Ni pour une teneur initiale en Ni égale à 0,016 mol/kg (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

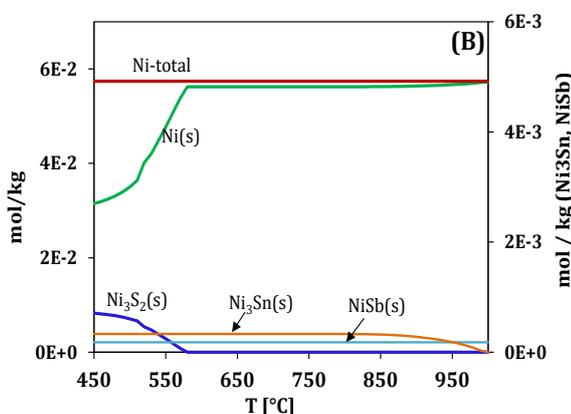


Figure 3.23. Comportement du Ni pour une teneur initiale en Ni égale à 0,0575 mol/kg (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé).

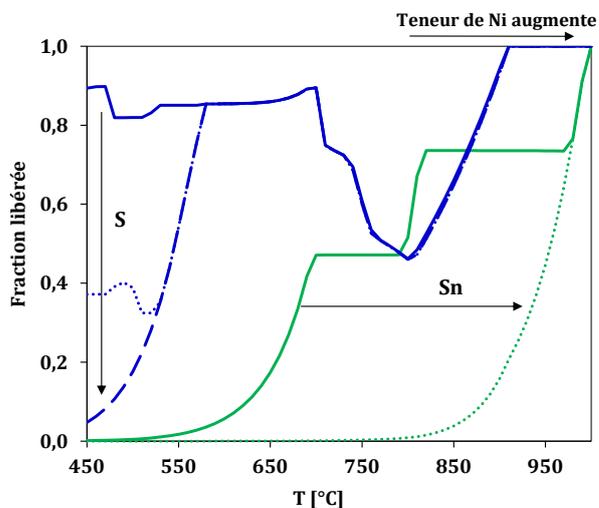


Figure 3.24. Evolution des fractions libérées de S et Sn en fonction de la teneur en Ni dans le bois (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO₂, P=1 bar, système fermé)

Par ailleurs, la Figure 3.24 illustre l'effet de l'augmentation de la teneur en nickel sur les fractions libérées de S et Sn. Le soufre, majoritairement sous forme gazeuse en l'absence de Ni, est fixé jusque 550 °C dans une phase condensée de sulfure de nickel (Ni₃S₂ – voir la Figure 3.22). Similairement, l'étain, stabilisé sous la forme Ni₃Sn, n'est volatilisé qu'à une température beaucoup plus élevée.

Ce calcul illustre l'importance de prendre en compte tous les éléments du système simultanément, puisque de nombreuses interactions sont susceptibles de se produire entre les différents éléments.

En conclusion, les calculs thermodynamiques réalisés en système fermé ont montré que tous les métaux lourds ont une importante affinité avec le soufre, que ce soit en phase condensée ou en phase gazeuse. Parmi les métaux lourds présents dans le bois étudié, seul le cadmium, le plomb et le zinc passent en phase gazeuse au cours de la pyro-gazéification du bois sous CO₂. Le nickel, le cobalt et le cuivre restent en phase condensée sous forme de sulfures à faibles températures ($T < 750$ °C), sauf pour le Ni à faible concentration, et sous forme métallique à des hautes températures (750-1000 °C).

L'étude du comportement du nickel à différentes concentrations a montré que le Ni a une affinité avec le Sb, le Sn et le S. Quelle que soit la concentration du Ni dans le bois, il réagit en premier lieu avec le Sb, le Sn puis le soufre.

Les calculs ont mis en évidence aussi que les solutions liquides fondus peuvent piéger les métaux lourds sauf le nickel qui a été dissous seulement en très faible proportion en augmentant sa teneur à plus de 0,0575 mol/kg de bois

L'augmentation de la teneur en chlore dans la composition initiale du bois n'a modifié que la température de vaporisation du zinc en l'augmentant de 50 °C.

3.5 Simulation thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule dans un système ouvert

Même si les calculs d'équilibres réalisés dans ce travail ne tiennent pas compte de la cinétique des différentes réactions qui ont lieu au cours de la pyro-gazéification du bois, une bonne représentation du système étudié permet de mieux prévoir le comportement des différentes espèces inorganiques dans le système.

A notre connaissance, aucune étude sur les équilibres thermodynamiques de la pyro-gazéification du bois ne repose sur une approche de calculs d'équilibres en système ouvert dont le principe a été présenté dans le paragraphe 3.2.3.b. Pour ces calculs nous utilisons les mêmes logiciels, bases de données et gamme de températures

(450 à 1000 °C) que ceux utilisés pour les calculs en système fermé. La composition initiale du bois introduite dans le système est présentée dans le Tableau 3.2. La quantité de CO₂ introduite dans le système à chaque pas de calcul (10 °C) est égale à 1,496 mol. Seule l'influence de la teneur en nickel dans le bois est étudiée dans cette partie.

3.5.1 Résultats de spéciation à composition fixée

3.5.1.a Comportement des gaz majoritaires

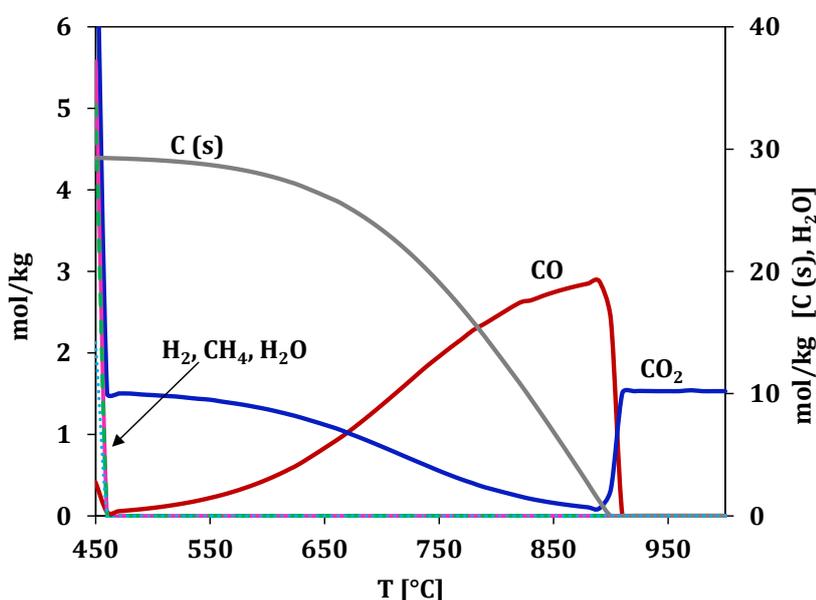


Figure 3.25. Evolution de la quantité de C(s), de CO₂ et de CO au cours de la pyro-gazéification du bois dans un système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO₂/10 °C, P=1 bar).

Les calculs des équilibres dans un système ouvert montrent que l'ensemble du CH₄, de l'H₂O et de l'H₂ issus de la pyro-gazéification du bois de saule sont produits dès les deux premiers calculs d'équilibres à 450 et 460 °C. Or, plusieurs études expérimentales ont montré que ces gaz sont également produits au cours de la pyro-gazéification sous CO₂ à des températures plus importantes [30], [37]. Cet écart de comportement s'explique par le fait que les calculs thermodynamiques ne prennent pas en considération les liaisons H-O et H-C présentes dans la structure du bois. En effet, la composition du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) n'est prise en compte dans les calculs que comme un ensemble d'éléments atomiques libres C, H et O. Les lacunes des calculs d'équilibres thermodynamiques pour reproduire l'évolution réelle des gaz

majoritaires au cours de la pyro-gazéification du bois sont ainsi mises plus en évidence par les calculs réalisés en système ouvert que ceux en système fermé.

Les résultats présentés sur la Figure 3.25 montrent qu'à partir de 470 °C, la pyro-gazéification du bois dans ce système ne se résume qu'à la réaction de Boudouard. En effet, entre 470 et 900 °C le C(s) et le CO₂ sont consommés pour produire du CO. A partir de 900 °C, tout le carbone solide a été gazéifié.

3.5.1.b Comportement physique des inorganiques

Dans le système ouvert, la fraction libérée de l'élément α (x_α) à T_f est calculée à partir de la formule suivante :

$$x_{\alpha, T_f} = \frac{\sum_i^{T_f} n_{\alpha, T_i}}{n_{\alpha, initial}} \quad \text{Eq 3.13}$$

avec n_{α, T_i} le nombre de moles à T_i , $n_{\alpha, initial}$ le nombre initial de moles et $450 \text{ °C} \leq i \leq 1000 \text{ °C}$.

La Figure 3.26 montre l'évolution des fractions libérées des éléments inorganiques dans la phase gazeuse durant la pyro-gazéification du bois brut en système ouvert. Comme dans le cas du système fermé, l'Al, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, P et Si restent totalement dans la phase condensée à la fin de la pyro-gazéification. En effet, ces éléments sont très peu volatils au cours des traitements thermiques du bois à 1000 °C. Ils se retrouvent dans les cendres à la fin de la pyro-gazéification (voir

Tableau 3.5) sous formes d'oxydes simples (MgO) ou complexes (Ca₆Ba₂Si₄O₁₆). Environ 82 % de la quantité de soufre passent en phase gaz sous forme de H₂S et de COS à partir de 450 °C pour atteindre les 89,9 % à 1000 °C.

Le Cd, Pb, Cl, Zn et Sb sont les seuls qui se vaporisent totalement à 1000 °C en système ouvert. Par rapport au système fermé, les températures auxquelles ces éléments se libèrent (voir Figure 3.27), augmentent respectivement de 50 °C, de 90 °C, de 80 °C et de 60 °C pour le Cd, le Pb, le Cl et le Zn.

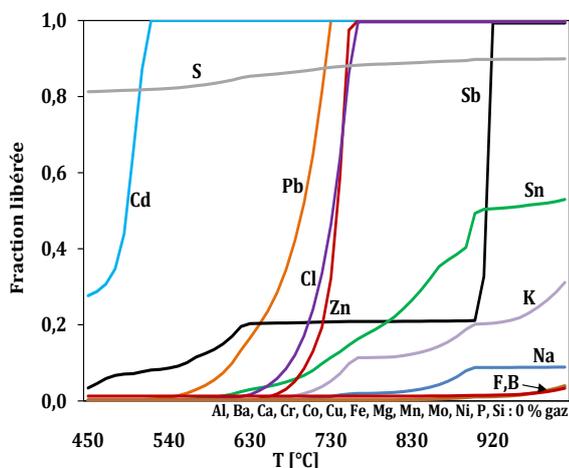


Figure 3.26. Fractions libérées des éléments dans la phase gazeuse dans un système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO_2 / 10 °C, P=1 bar).

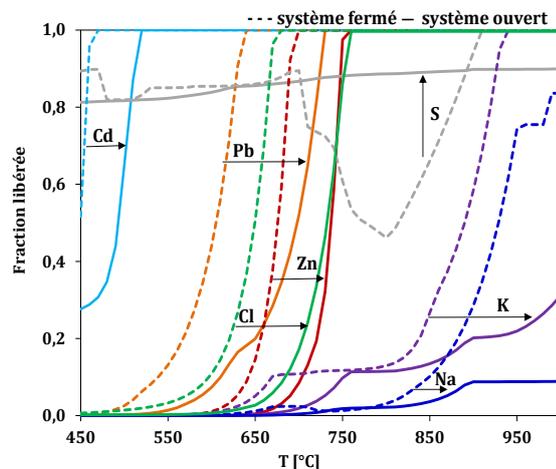


Figure 3.27. Comparaison des fractions libérées de Cd, de Pb, de Zn, de S, de K et de Na entre un système ouvert et un système fermé.

Un changement plus important est constaté sur le comportement des alcalins où les fractions libérées du K et du Na diminuent respectivement de 70 % et 74,6 % par rapport aux valeurs trouvées en système fermé. En effet, en système fermé, ces deux éléments se vaporisent généralement sous formes de $\text{X}(\text{g})$ et de $\text{XCl}(\text{g})$ (voir

Tableau 3.5 et Tableau 3.6). Par contre, en système ouvert, tout le chlore est évacué du réacteur avant que le Na et le K ne commencent à se vaporiser. On les retrouve alors dans le système ouvert sous forme de $\text{X}(\text{g})$ comme le montre le e système sont prises en compte.

Tableau 3.6. En phase gaz, le K forme également du KF, du KBO_2 et du K_2SO_4 .

Les alcalins (K et Na) sont les seuls éléments qui forment des phases liquides à 1000 °C où on les trouve sous forme de K_2CrO_4 (liq) et de $\text{Na}_2\text{O}(\text{MoO}_3)$ (liq). En phase solide, le potassium est lié à des sulfates et forme un complexe avec le Ca et le F alors que le Na est sous forme de phosphates. Ces résultats montrent que l'atmosphère devient oxydante à cette gamme de températures. En effet, à partir de 900 °C, tout le carbone solide est gazéifié donc seul le CO_2 est présent dans le système. La présence d'une phase condensée composée des sulfates ainsi que de K_2SO_4 gazeux découle ainsi de l'oxydation de ces espèces par le CO_2 . Il faut bien noter également qu'en système ouvert, le fluor se trouve à 96 % dans la phase condensée à 1000 °C où il forme des

complexes principalement avec le Ca alors qu'il passe à 84 % en phase gaz en système fermé.

Ces résultats montrent que les calculs d'équilibre en système ouvert représentent un deuxième cas extrême où les réactions entre les gaz produits à chaque étape et la phase condensée sont négligées. Seules les réactions entre la phase condensée et l'agent gazéifiant introduit dans le système sont prises en compte.

Tableau 3.6. Récapitulatif de la spéciation des éléments inorganiques à 1000 °C (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO₂/10 °C, P=1 bar, système ouvert)

	Composés gazeux	Composés solides
Al	AlF ₄ K	Ca ₈ Na ₂ Al ₆ O ₁₈
B	KBO ₂	Ca ₁₁ B ₂ Si ₄ O ₂₂
Ba	BaF ₂	Ca ₆ Ba ₂ Si ₄ O ₁₆
Ca	CaF ₂	CaO, Ca ₈ Na ₂ Al ₆ O ₁₈ , Ca ₁₁ B ₂ Si ₄ O ₂₂ , CaF ₂ Ca ₅ F ₂ Si ₂ O ₈ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaKF ₃
Cr		CaCr ₂ O ₄ , K ₂ CrO ₄ (liq)
F	AlF ₄ K, KF, MnF ₂	Ca ₅ F ₂ Si ₂ O ₈ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaKF ₃
Fe		Ca ₂ Fe ₂ O ₅
K	K, KF, BKO ₂ , K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ , CaKF ₃ , K ₂ CrO ₄ (liq)
Mg		MgO
Mn	MnF ₂	MnO
Mo		(CaO)(MoO ₃)
Na	Na	Na ₃ PO ₄ , Na ₂ O(MoO ₃) (liq)
P		Na ₃ PO ₄ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
S	COS, K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
Sn	SnO, SnFO	SnO ₂
Si		Ca ₅ F ₂ Si ₂ O ₈ , Ca ₁₁ B ₂ Si ₄ O ₂₂

3.5.1.c Spéciation chimique des métaux lourds

La Figure 3.28 présente l'évolution de la spéciation du Zn, Cd, Pb, Co et Cu en fonction de la température durant la pyro-gazéification du bois en système ouvert. Le comportement du Ni sera discuté dans le paragraphe suivant.

Pour le Pb, le Cd et le Zn, ils ont la même spéciation chimique qu'en système fermé. Cependant, comme nous l'avons remarqué sur l'évolution de leur fraction libérée, la température à laquelle ils passent en phase gazeuse augmente. Pour le plomb, la fraction du PbS(g) à la sortie du système augmente car toute la quantité produite à 740 °C sort du système alors que, dans le cas d'un système fermé (Figure 3.10), une fois formé le PbS réagit avec la phase condensée et libère du Pb(g). Le comportement du Pb montre encore une fois que les calculs d'équilibre en système ouvert présentent un autre état d'équilibre thermodynamique de la pyro-gazéification du bois de saule en faisant l'hypothèse que tous les gaz produits sont directement évacués du réacteur.

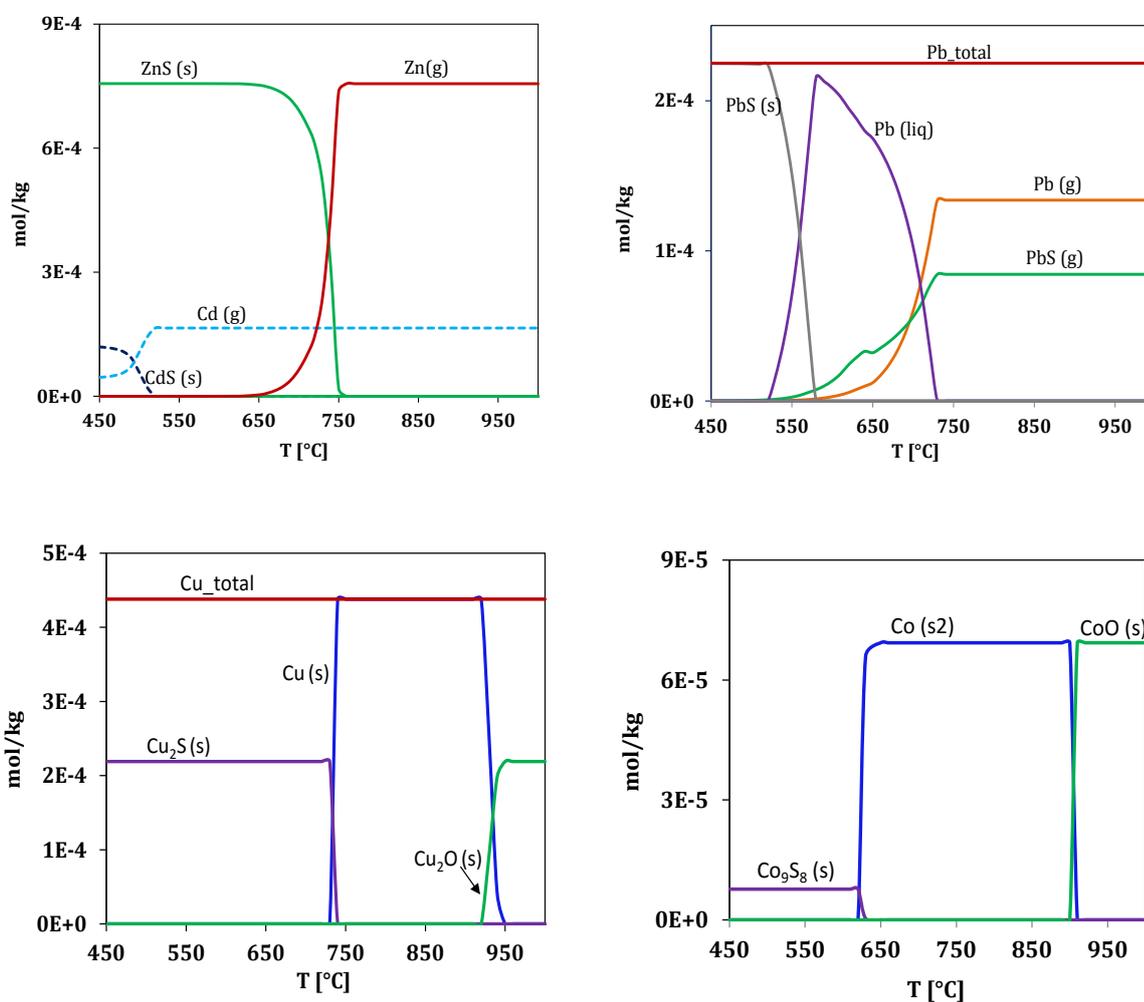


Figure 3.28. Comportement des métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cu et Co) au cours de la pyro-gazéification de bois brut en système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO₂/10 °C, P=1 bar).

3.5.2 Influence de la teneur en Ni sur l'état d'équilibre

Pareillement au système fermé, nous avons varié la concentration du Ni selon les valeurs trouvées dans les trois échantillons imprégnés et en gardant la composition du bois présentée dans le Tableau 3.2.

La Figure 3.29 présente le comportement du nickel à l'équilibre pour les quatre échantillons étudiés en système ouvert. Dans tous les cas le Ni reste totalement en phase condensée. Toutefois sa spéciation chimique change en fonction de sa teneur initiale.

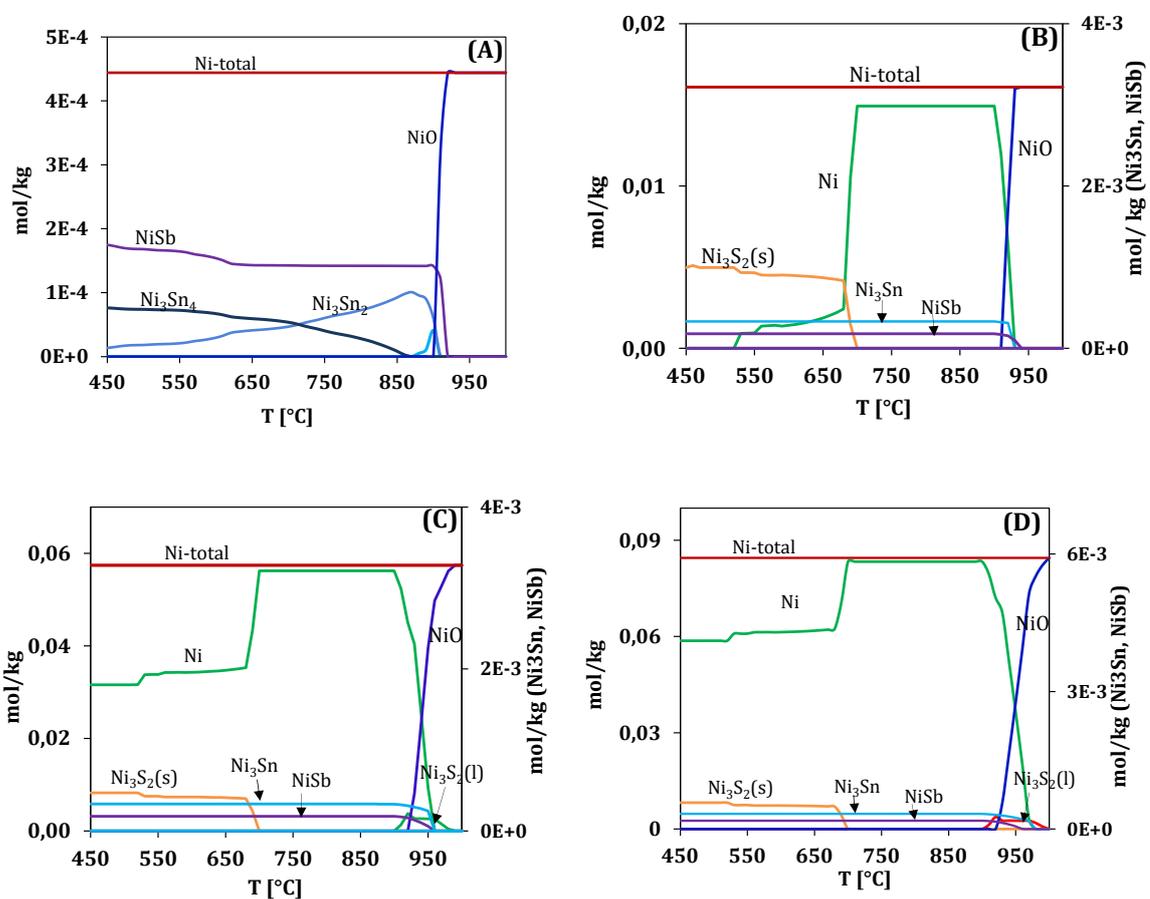


Figure 3.29. Evolution du comportement du Ni au cours de la pyro-gazéification du bois à 1 bar en système ouvert pour différentes teneurs de Ni : (A) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol de Ni (bois-brut), (B) $1,61 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni (bois-0,01-Ni), (C) $5,74 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni (bois-0,05-Ni), (D) $8,45 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni (bois-0,07-Ni).

Les espèces majoritaires de Ni sont les mêmes dans les deux systèmes entre 450 et 900 °C. En effet, le nickel réagit toujours avec les mêmes éléments : dans un premier temps (i) avec le Sb (NiSb), puis (ii) avec le Sn en formant des Ni₃Sn_x et enfin (iii) avec

le S pour former Ni_3S_2 . Quand la température atteint les 700 °C, tout le Ni_3S_2 se transforme en Ni.

A partir d'une teneur égale à $1,61 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni/kg de bois (Figure 3.29 (B)), le nickel métallique apparaît à partir de 500 °C alors que pour des teneurs plus importantes (Figure 3.29 (C) et (D)), le Ni(s) se forme dès 450 °C.

Cependant, à partir de 900 °C, tout le Ni se transforme en oxyde du nickel vue que l'atmosphère devient oxydante. Ceci permet ainsi de libérer tout le Sb piégé par le Ni tout au long de la réaction (voir Figure 3.26). Il faut bien noter également que quand le Ni commence à s'oxyder, on observe la formation d'une phase liquide de sulfure de nickel (Ni_3S_2 (liq)) qui se vaporise totalement à 1000 °C.

Afin de mieux évaluer l'influence de l'augmentation du Ni dans le bois sur le comportement des différentes espèces, on a superposé les courbes des fractions libérées obtenues pour les quatre calculs d'équilibres. La Figure 3.30 présente les éléments dont le comportement a subi un changement avec l'augmentation du Ni.

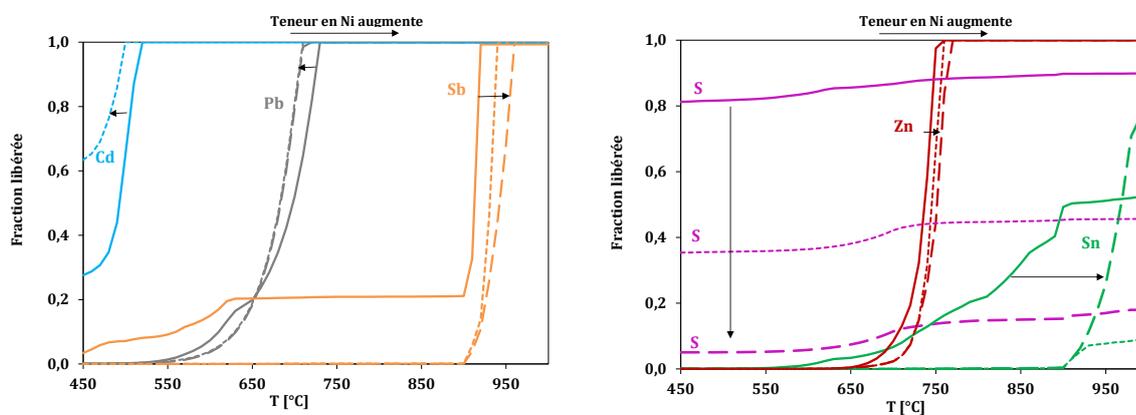


Figure 3.30. Influence du Ni sur le comportement du Cd, Pb, Zn, Sb, Sn et S (conditions : 1 kg de bois de saule, $1,496$ mol de $CO_2/10$ °C, $P=1$ bar, système ouvert).

Cette figure montre qu'avec l'augmentation de la concentration du Ni, le Sn et le Sb sont plus piégés dans la phase condensée alors que le Cd et le Pb se vaporisent à des températures plus faibles vue qu'ils ne sont plus piégés avec le soufre dans la phase solide ($PbS(s)$ et $CdS(s)$). En effet, avec l'augmentation du Ni, le soufre est piégé avec le Ni sous forme de $Ni_3S_2(s)$. Comme le montre la Figure 3.30, la fraction libérée de cet élément diminue dès 450 °C de 81 %, pour une teneur de $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol de Ni, à 35 %,

pour $1,61 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni, pour atteindre les 5 %, pour une teneur supérieure à $5,45 \cdot 10^{-2}$ mol de Ni. Les calculs d'équilibres montrent ainsi qu'en système ouvert plus de 60 % de la quantité initiale du soufre est piégée dans la phase solide au cours de tout le procédé de 450 à 1000 °C pour une concentration supérieure à $1,61 \times 10^{-2}$ mol de Ni. Alors qu'en système fermé, le soufre est piégé seulement à des faibles températures (450 à 550 °C). En système ouvert, le piégeage du soufre par le Ni à ces températures empêche son évaporation même à une température égale à 1000 °C. En effet, des études expérimentales [38], [39] réalisées sur différents catalyseurs à base de Ni, ont montré qu'effectivement le soufre a une grande affinité avec le Ni et peut être un inhibiteur de l'activité catalytique de ce métal.

En conclusion, les calculs d'équilibre en système ouvert présentés dans cette section ont montré que le comportement des différents éléments dans le système dépend directement de l'atmosphère dans laquelle ils se trouvent. Dans notre cas, le milieu réactionnel entre les différents composés du bois est principalement contrôlé par la réaction de Boudouard. Ce milieu, une fois tout le carbone consommé, devient oxydant. Cette méthode de calcul des équilibres thermodynamiques a ainsi permis de présenter l'atmosphère dans un réacteur ouvert où tous les gaz produits sont évacués dès leur production. Cependant, cette méthode de calcul conduit à négliger les réactions entre les différents gaz produits et la phase condensée et à prendre uniquement en compte les réactions de la phase condensée avec l'agent gazéifiant introduit dans le système.

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le comportement du Pb, Zn, Cd, Cu, et Ni ainsi que tous les autres éléments au cours de la pyro-gazéification du bois brut et imprégné en utilisant deux méthodes de calculs thermodynamiques qui permettent de décrire notre système.

La première méthode, habituellement utilisée dans les calculs d'équilibres, consiste à réaliser les calculs en système fermé où toutes les interactions entre les gaz produits et la phase condensée sont prises en compte. Les résultats de ces calculs montrent que les métaux lourds étudiés se retrouvent dans la phase condensée sous

forme des sulfures et seul le Cd, le Pb et le Zn sont vaporisés au cours de la pyro-gazéification. Ceci signifie que ces métaux se retrouvent dans les cendres volantes à la fin du procédé tandis que le Cu, le Co et le Ni restent dans la phase condensée donc dans les mâchefers.

La prise en compte des solutions liquides dans les calculs d'équilibre en système fermé a modifié en partie la prédiction du comportement de certains métaux lourds comme le Cu, Pb et Zn surtout à des faibles températures ($T < 750$ °C). Cependant aucun changement de comportement notable sur le Ni, élément sur lequel nous portons plus particulièrement notre intérêt dans cette étude, n'est remarqué lors de la prise en compte des solutions liquides.

La deuxième méthode de calcul, en système ouvert, a permis d'étudier et de prédire le comportement des différents métaux dans un réacteur ouvert en mettant en avant les réactions entre la phase condensée et l'agent gazéifiant. Ces calculs montrent que le comportement des métaux lourds marque un changement notable lors de la consommation complète du carbone solide à 900 °C. A partir de cette température qui correspond à la disparition complète du carbone solide, le milieu devient oxydant et tous les métaux s'oxydent.

L'augmentation de la teneur de Ni a mis en évidence que le nickel forme dans un premier temps un complexe avec le Sb puis le Sn et le S alors qu'à partir de 700 °C la majorité du Ni se trouve sous forme métallique. Les calculs en système ouvert ont permis de mieux mettre en évidence l'effet de Ni sur les différents éléments.

Afin d'évaluer la validité et l'intérêt des résultats des calculs d'équilibres, une confrontation de ces résultats avec ceux des essais expérimentaux sera réalisée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] T. Renganathan, M. V. Yadav, S. Pushpavanam, R. K. Voolapalli, and Y. S. Cho, "CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 83, pp. 159–170, 2012.
- [2] W.-J. Jang, D.-W. Jeong, J.-O. Shim, H.-M. Kim, H.-S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, "Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application," *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, 2016.
- [3] M. Zevenhoven, P. Yrjas, and M. Hupa, "Ash-Forming Matter and Ash-Related Problems," in *Handbook of Combustion-Solid Fuels*, vol. 4, M. Lackner, F. Winter, and A. A. Agarwal, Eds. 2010, pp. 493–531.
- [4] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand, and M. Hupa, "Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion — Current situation and future developments," *Fuel Process Technol.*, vol. 105, pp. 129–141, Jan. 2013.
- [5] VIDAL and Jean, *Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Editions T. Publications de l'Institut Français du Pétrole, 1997.
- [6] S. Jarunthammachote and A. Dutta, "Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 6, pp. 1345–1356, 2008.
- [7] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational thermodynamics: The Calphad method*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [8] A. Nordin, "Chemical elemental characteristics of biomass fuels," *Biomass and Bioenerg.*, vol. 6, no. 5, pp. 339–347, 1994.
- [9] Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov S.A, Eriksson .G, Hack K., Jung I.H, Kang Y.B, Melançon J., P. A.D., Robelin C., and Petersen S., "FactSage thermochemical software and databases — recent developments," *Calphad*, vol. 33, no. 2, pp. 295–311, Jun. 2009.
- [10] A. Roine, "Outokumpu HSC Chemistry for Windows: Chemical Reaction and

- Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database.,” *User’s Guid.*, no. version 5, 2002.
- [11] R. H. Davies, A. T. Dinsdale, J. A. Gisby, J. A. J. Robinson, and S. M. Martin, “MTDATA - Thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory,” *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 229–271, 2002.
- [12] T. Talonen, “Chemical equilibria of heavy metals in waste incineration: comparison of thermodynamic databases,” Thèse de doctorat, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, 2008.
- [13] K. Lundholm, A. Nordin, and R. Backman, “Trace element speciation in combustion processes — Review and compilations of thermodynamic data,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, pp. 1061–1070, 2007.
- [14] J. Kramb, J. Konttinen, A. Gomez-Barea, A. Moilanen, and K. Umeki, “Modeling biomass char gasification kinetics for improving prediction of carbon conversion in a fluidized bed gasifier,” *Fuel*, vol. 132, pp. 107–115, 2014.
- [15] J. Kaknics, F. Defoort, and J. Poirier, “Inorganic Phase Transformation in Miscanthus Ash,” *Energ Fuel*, vol. 29, no. 10, pp. 6433–6442, 2015.
- [16] M. Blander and A. D. Peltona, “Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations,” *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, pp. 85–95, 1987.
- [17] J. Berjonneau, L. Colombel, J. Poirier, M. Pichavant, F. Defoort, and J. M. Seiler, “Determination of the liquidus temperatures of ashes from the biomass gazification for fuel production by thermodynamical and experimental approaches,” *Energ Fuel*, vol. 23, no. 12, pp. 6231–6241, 2009.
- [18] E. Yazhenskikh, K. Hack, and M. Michael, “Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 3 : Silica – alumina system,” *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, pp. 195–205, 2008.
- [19] E. Yazhenskikh, K. Hack, and M. Michael, “Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 2 : Alkali oxide – alumina systems,” *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 30, pp. 397–404, 2006.

- [20] E. Yazhenskikh, K. Hack, and M. Müller, "Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags , Part 4 : Sodium oxide – potassium oxide – silica," *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, pp. 506–513, 2008.
- [21] E. Yazhenskikh, K. Hack, and M. Michael, "Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags . Part 1 : Alkali oxide – silica systems," *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 30, pp. 270–276, 2006.
- [22] A. D. Pelton, "Thermodynamic models and databases for slags, fluxes and salts," *Miner. Process. Extr. Metall. Trans.*, vol. 114, 2005.
- [23] K. Froment, F. Defoort, C. Bertrand, J. M. Seiler, J. Berjonneau, and J. Poirier, "Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification," *Fuel*, vol. 107, pp. 269–281, 2013.
- [24] M. J. Prins, K. J. Ptasiński, and F. J. J. G. Janssen, "From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency," *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1248–1259, 2007.
- [25] M. Petit, "Etude du comportement des espèces inorganiques dans une installation de gazéification de la biomasse : condensation des aérosols et dépôts," Thèse de doctorat en Mécanique et Energétique, Université de Nancy, 2011.
- [26] J. Konttinen, R. Backman, M. Hupa, A. Moilanen, and E. Kurkela, "Trace element behavior in the fluidized bed gasification of solid recovered fuels – A thermodynamic study," *Fuel*, vol. 106, pp. 621–631, 2013.
- [27] B. Coda, M. K. Cieplik, P. J. De Wild, and J. H. A. Kiel, "Slagging Behavior of Wood Ash under Entrained-Flow Gasification Conditions," *Energ Fuel*, no. 6, pp. 3644–3652, 2007.
- [28] C. Ma, R. Backman, and O. Marcus, "Thermochemical equilibrium study of slag formation during pressurized entrained-flow gasification of woody biomass," *Energ Fuel*, vol. 29, p. 4399–4406, 2015.
- [29] S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, and J. A. Kozinski, "Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials," *Waste Biomass Valor*, vol. 7, no. 2, pp. 201–235, 2016.

- [30] H. C. Butterman and M. J. Castaldi, "CO₂ as a carbon neutral fuel source via enhanced biomass gasification," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 23, pp. 9030–9037, 2009.
- [31] M. Syc, M. Pohorely, M. Jeremias, M. Vosecky, P. Kameníková, S. Skoblia, K. Svoboda, and M. Pun, "Behavior of heavy metals in steam fluidized bed gasification of contaminated biomass," *Energ Fuel*, pp. 2284–2291, 2011.
- [32] S. Du, X. Wang, J. Shao, H. Yang, G. Xu, and H. Chen, "Releasing behavior of chlorine and fluorine during agricultural waste pyrolysis," *Energy*, vol. 74, pp. 295–300, 2014.
- [33] H. Risnes, J. Fjellerup, U. Henriksen, A. Moilanen, P. Norby, K. Papadakis, D. Posselt, and L. H. Sorensen, "Calcium addition in straw gasification," *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 641–651, 2003.
- [34] C. S. Yuan, H. Y. Lin, C. H. Wu, and M. H. Liu, "Partition and size distribution of heavy metals in the flue gas from municipal solid waste incinerators in Taiwan," *Chemosphere*, vol. 59, no. 1, pp. 135–145, 2005.
- [35] J. M. Toledo, J. Corella, and L. M. Corella, "The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed. 2. Interpretation of results with a conceptual model," *J. Hazard. Mater.*, vol. 126, no. 1–3, pp. 158–168, 2005.
- [36] G. Fraissler, M. Jöller, H. Mattenberger, T. Brunner, and I. Obernberger, "Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 1, pp. 152–164, 2009.
- [37] A. Sharma, A. Matsumura, and T. Takanohashi, "Effect of CO₂ addition on gas composition of synthesis gas from catalytic gasification of low rank coals," *Fuel*, vol. 152, pp. 13–18, 2015.
- [38] P. M. Mortensen and I. Dybkjær, "Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 495, pp. 141–151, 2015.
- [39] P. J. Woolcock and R. C. Brown, "A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas," *Biomass Bioenerg.*, vol. 52, pp. 54–84, 2013.

Chapitre 4

Rôle du nickel au cours de la pyro-gazéification de bois imprégné

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2 nous avons sélectionné les échantillons de bois imprégnés avec des faibles concentrations en Ni telles que la structure du bois ne soit pas changée tout en permettant de voir l'effet catalytique du Ni. De plus, ces teneurs en Ni sont similaires à celles habituellement trouvées dans la littérature pour les plantes de phytoextraction utilisées pour la décontamination des sols [1]. Ensuite, dans le chapitre 3, nous avons simulé le comportement de différents métaux lourds, dont le nickel, durant la pyro-gazéification à partir de calculs thermodynamiques.

Enfin ce dernier chapitre est consacré à l'étude expérimentale du rôle du Ni au cours de la pyro-gazéification de bois brut et de bois imprégné.

Dans une première partie, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour les essais de pyro-gazéification des échantillons ainsi que les différentes analyses physico-chimiques et thermiques.

Dans la seconde partie, des expériences à micro-échelle (15 mg de bois) sont présentées afin d'identifier l'influence du Ni sur la vitesse de perte de masse du bois durant la pyro-gazéification. Cette étude est essentiellement basée sur des analyses thermogravimétriques qui ont permis par la suite de calculer les paramètres cinétiques de la gazéification du char pour différentes concentrations en Ni.

L'étude expérimentale de pyro-gazéification des bois bruts et imprégnés à l'échelle laboratoire (5 g de bois) est menée dans un réacteur à lit fixe et une analyse des produits (gaz, char, cendres) est réalisée. L'effet catalytique du Ni sur les produits de la pyrolyse du bois et de la gazéification du char est présenté séparément.

Dans la dernière partie, nous confrontons les résultats expérimentaux de la pyro-gazéification de différents échantillons étudiés avec les résultats obtenus par les simulations thermodynamiques.

4.2 Procédure expérimentale de pyro-gazéification du bois imprégné

4.2.1 Dispositif expérimental de pyro-gazéification

Le dispositif utilisé pour l'étude de la pyro-gazéification du bois imprégné est un réacteur à lit fixe. Ce réacteur présenté sur la Figure 4.1 est constitué de :

- un réacteur en quartz ($L = 58$ cm et $\phi = 2,5$ cm) dans lequel l'échantillon est introduit (1) ;
- un fritté (2) : disque de quartz poreux situé à l'intérieur du réacteur pour maintenir l'échantillon et assurer un meilleur contact entre le gaz réactif et le solide ;
- deux débitmètres volumiques (6) pour contrôler les débits de N_2 et CO_2 ;
- deux bouteilles de gaz : 100 % N_2 et 100 % CO_2 (la pureté des deux gaz est égale à 99,995 %) ;
- un four électrique (7) ;
- une vanne à trois voies pour collecter dans des sacs les gaz produits au cours de la pyro-gazéification (5).

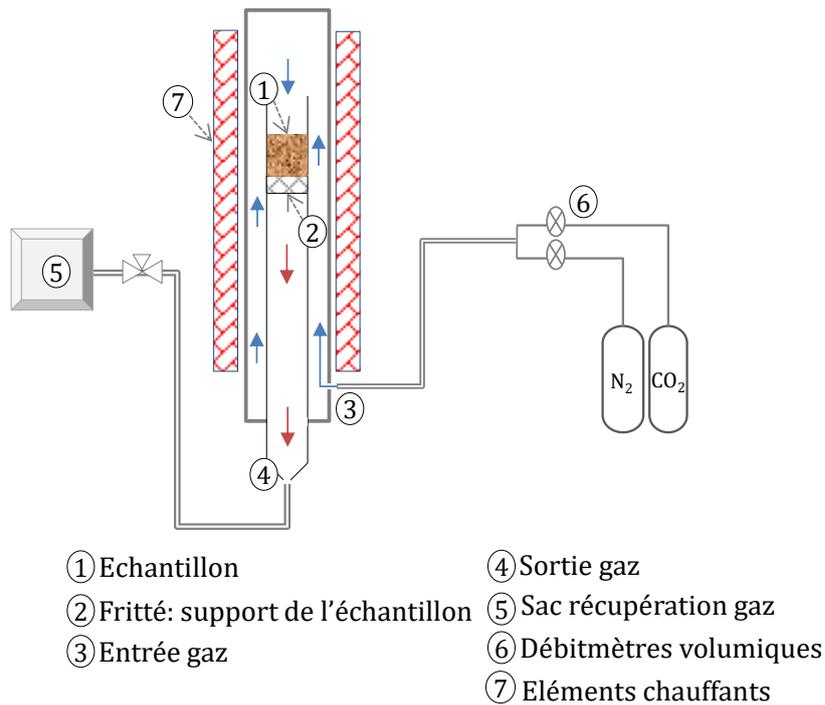


Figure 4.1. Schéma du réacteur à lit fixe utilisé pour les tests de pyro-gazéification.

Pour la production des chars, les échantillons de bois sont chauffés sous une atmosphère d'azote (100 mL/min) jusqu'à la température de 450 °C puis maintenus durant une heure à cette température afin de s'assurer que la réaction de pyrolyse est menée à son terme. Dans le cas d'essais de gazéification, l'expérience est poursuivie sous une atmosphère mixte, 88 mL/min de CO₂ et 12 mL/min de N₂, en imposant une augmentation de température de 450 à 950 °C. L'échantillon est ensuite maintenu pendant une heure à 950 °C sous la même atmosphère. Le profil de température au cours du temps est présenté sur la Figure 4.2. Pour toutes les expériences, la vitesse de chauffe est de 5 °C/min. Les échantillons de chars ou de cendres, refroidis sous azote jusqu'à la température ambiante, sont ensuite pesés et analysés.

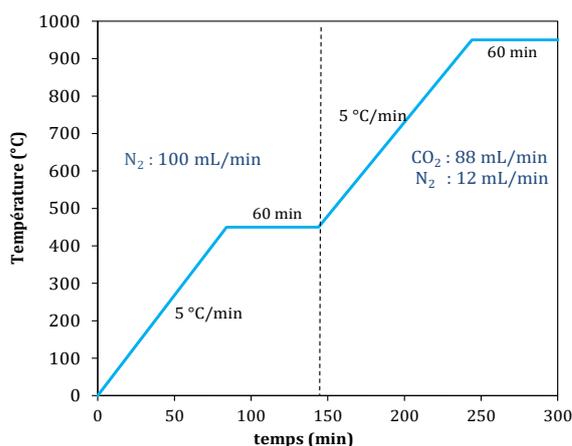


Figure 4.2. Profil de température et composition du gaz vecteur au cours de la pyro-gazéification des échantillons (réacteur à lit fixe et ATG).

4.2.2 Analyses de la composition des chars et des cendres

La composition des échantillons en C, H, N et en minéraux est déterminée respectivement par analyses élémentaires et ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Le pourcentage d'oxygène est déduit par différence lors de la mesure de C, H et N et du taux de cendres. Les méthodes et appareils d'analyses sont similaires à ceux utilisés pour l'analyse des échantillons de bois bruts et imprégnés, décrites dans le chapitre 2 (section 2.3).

4.2.3 Analyses des phases cristallines dans les chars et les cendres

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour déterminer principalement la spéciation des phases métalliques cristallines du nickel présent dans les chars et les cendres lors de la pyro-gazéification [2]. La DRX est aussi employée pour calculer la quantité de phase amorphe dans les échantillons contenant principalement du carbone (bois / char), ainsi que l'indice de cristallinité pour les échantillons cristallins (cendres).

Les analyses ont été faites avec un diffractomètre Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD. Le tube à rayons X est en cuivre avec une longueur d'onde de radiation K_{α} égale à 1,543 Å. Un filtre en Nickel est utilisé afin d'éliminer la raie $K_{\alpha 2}$. L'appareil est alimenté à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les pics de diffraction sont enregistrés sur une gamme allant de 10 à 70 ° en 2θ avec un pas de mesure égal à

0,017° (2θ). L'identification des phases se fait avec les bases de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et COD (Crystallography Open Database).

4.2.4 Analyse des gaz

Les gaz produits durant la réaction de pyro-gazéification des échantillons imprégnés ont été analysés à différentes températures afin d'étudier les effets conjoints du Ni et de la température sur la quantité et la composition des différents gaz produits. Deux types de prélèvement ont été effectués, d'une part à différentes températures et d'autre part tout au long de l'expérience. Aux températures de mesure (500, 600, 700, 800 et 900 °C), les produits gazeux sont collectés dans des sacs d'échantillonnage de 0,5 L durant 5 minutes. Durant toute l'expérience (la pyrolyse, la gazéification et les deux isothermes), les gaz produits sont collectés dans des grandes poches de 5 L afin d'évaluer et de comparer la production globale des gaz pour les différents échantillons. Des prélèvements de gaz sont aussi effectués au début, au milieu et à la fin des deux isothermes afin d'évaluer l'évolution des réactions de pyro-gazéification. Les gaz sont analysés à l'aide d'un μ -GC (My-GC), équipé de deux colonnes de séparation et de deux détecteurs de conductivité thermique (TCD). N₂, O₂, H₂, CO et CH₄ sont analysés sur une colonne Molsieve 5A alors que les analyses du CO₂, C₂H₄ et C₂H₆ sont réalisées sur une colonne Poraplot Q. L'étalonnage du μ -GC a été fait pour chaque gaz en utilisant des gaz étalons avec au minimum deux concentrations. Pour chaque échantillon, les expériences de pyro-gazéification ont été réalisées trois fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Les rendements en gaz (n_i), exprimés en moles de gaz formées par kilogramme de bois, sont calculés à partir des fractions molaires (x_i) et des volumes molaires (V_i) de chacun des gaz « i », de la fraction molaire de N₂ (x_{N_2}), du débit volumique de N₂ (D_{N_2}), du temps d'échantillonnage (t) et de la masse de bois en kg (m), selon la formule suivante :

$$n_i = \frac{D_{N_2} \times t \times x_i}{x_{N_2} \times V_i \times m} \quad \text{Eq 4.1}$$

4.3 Influence du nickel sur la perte de masse et sur les paramètres cinétiques de la pyro-gazéification du bois

4.3.1 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques des échantillons contenant différentes concentrations en Ni rappelées au Tableau 4.1 sont réalisées dans des conditions les plus proches possibles de celles du réacteur à lit fixe (Figure 4.2), afin d'évaluer l'évolution de la perte de masse.

Tableau 4.1. Concentration du Ni dans les quatre échantillons étudiés.

	bois-brut	bois-0,01-Ni	bois-0,05-Ni	bois-0,07-Ni
Ni (mol/kg de bois)	-	0,016	0,058	0,086

La Figure 4.3 représente les thermogrammes des échantillons bois-brut, bois-0,01-Ni, bois-0,05-Ni et bois-0,07-Ni. La zone A présente l'évolution de la perte de masse lors de la pyrolyse de 30 à 450 °C. La dégradation thermique des quatre échantillons est quasi identique pour des températures inférieures à 365 °C. A partir de cette température (qui correspond à t=65 min), la perte de masse des échantillons imprégnés augmente de 2,5 % par rapport à celle du bois brut.

Cette différence pourrait être due d'une part à l'effet catalytique, montré par Richardson et al. [2], des ions Ni^{2+} sur les réactions primaires de pyrolyse et d'autre part à la libération d'une partie des ions nitrates (NO_3^-). En effet, comme nous l'avons déjà montré dans le deuxième chapitre, les solutions de nitrate de nickel utilisé pour l'imprégnation du bois contiennent des ions NO_3^- , Ni^{2+} et NiNO_3^+ . Ces ions sont ensuite introduits en différentes proportions dans la matrice du bois lors de l'imprégnation. Sachant que la décomposition des nitrates de nickel se déroule en général vers les 350 °C [3] pour produire des Ni^{2+} , il est possible que les ions NiNO_3^+ absorbés dans les échantillons imprégnés soient décomposés à cette température pour donner des Ni^{2+} et libérer les NO_3^- dans la phase gazeuse.

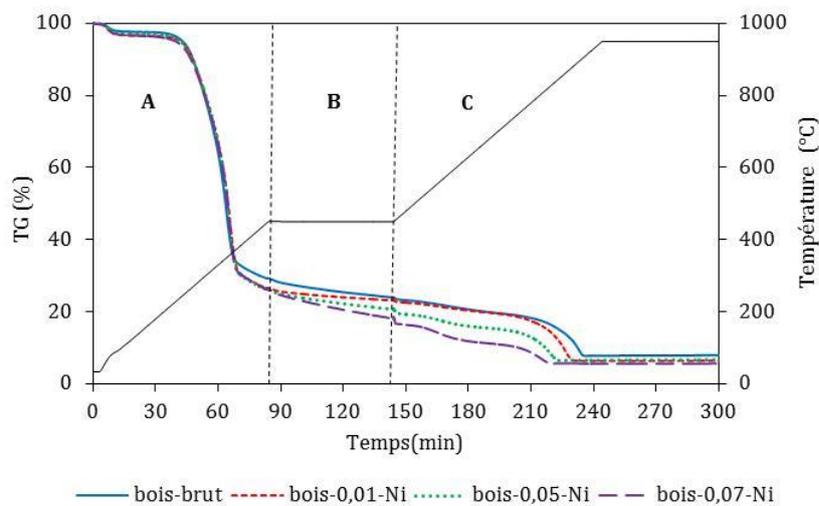


Figure 4.3. Comparaison des profils de perte de masse des échantillons de bois brut et imprégnés lors de la pyro-gazéification.

La zone B (voir le zoom sur la Figure 4.4) présente la variation de la perte de masse des échantillons au cours de l'isotherme d'une heure à la température de 450 °C. Pour l'échantillon de bois brut, la partie du char qui n'a pas réagi entre 350 et 450 °C est consommée durant l'isotherme ce qui permet d'expliquer la faible différence entre la courbe du bois brut et celle du bois-0,01-Ni à la fin de l'isotherme (i.e. $t = 144$ min). D'autre part, avec l'augmentation de la teneur en Ni, la perte de masse par rapport à celle du bois brut augmente à la fin de l'isotherme de 6 % pour l'échantillon bois-0,05-Ni et de 7,6 % pour l'échantillon bois-0,07-Ni. Ce résultat sera discuté et détaillé dans la partie 4.4.1.d.

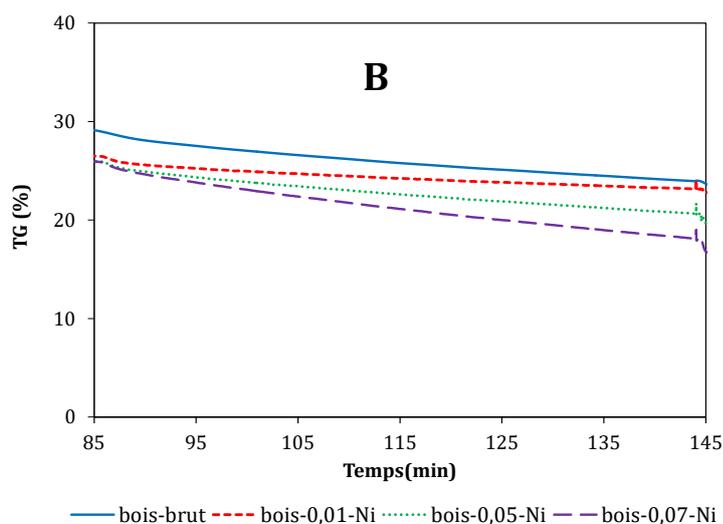


Figure 4.4. Zoom sur la perte de masse des échantillons étudiés durant l'isotherme de 60 min à 450 °C (sous N₂).

A partir de 144 min, le CO₂ est introduit pour gazéifier le char produit (zone C). Avec l'augmentation de la teneur en Ni dans les échantillons bois-0,05-Ni et bois-0,07-Ni, la gazéification du char est plus rapide pour ces deux échantillons que pour le bois brut et le bois-0,01-Ni. Les courbes de DTG présentées sur la Figure 4.5 illustrent l'existence d'une "nouvelle" réaction entre 150 min / 480 °C et 175 min / 600 °C pour les échantillons bois-0,05-Ni et bois-0,07-Ni. Alors que pour la concentration du Ni la plus faible (bois-0,01-Ni), l'effet catalytique est marqué seulement par la diminution de 30 °C de la température finale de gazéification du char par rapport à celle du bois brut.

Afin de confirmer l'effet du Ni, et l'augmentation de la vitesse de réaction de gazéification du char observée sur les courbes DTG (Figure 4.5), les paramètres cinétiques des échantillons le moins et le plus concentrés en Ni sont calculés et présentés dans le paragraphe suivant.

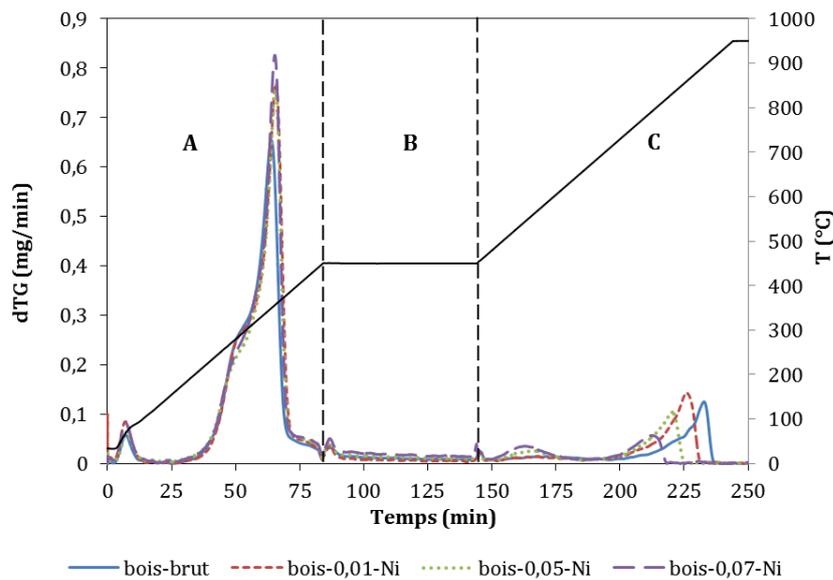


Figure 4.5. Profils dTG de la perte de masse des échantillons de bois brut et imprégnés lors de la pyro-gazéification.

4.3.2 Paramètres cinétiques de la gazéification du char

La cinétique de gazéification du char est largement étudiée dans la littérature en utilisant plusieurs types de biomasse comme le bois [2],[3], les résidus agricoles [6] ou les boues de station d'épuration [7]. Di Blasi [8] a réalisé un état de l'art dans lequel sont présentés les différents mécanismes et paramètres qui influencent la réactivité du char, ainsi que les modèles cinétiques de la gazéification du char sous CO_2 et H_2O . Plusieurs auteurs ont montré la complexité de la modélisation des cinétiques de gazéification du char en raison des nombreux facteurs qui influencent la réactivité du char comme sa structure chimique, sa porosité et sa teneur en éléments inorganiques [8][9]. Pour ces raisons, il n'y a pas jusqu'à présent de lois universelles qui tiennent compte de tous les phénomènes complexes mis en jeu simultanément lors des réactions gaz-solide.

Cependant, une approche simplifiée est souvent utilisée pour représenter la réaction solide-gaz de la gazéification du char en régime chimique. Cette approche repose sur l'expression suivante :

$$\frac{dx}{dt} = K(p_g, T) F(x) \quad \text{Eq 4.2}$$

Avec K , la constante apparente de vitesse de la réaction qui dépend de la température T et de la pression du gaz réactif p_g . $F(x)$ représente la fonction du mécanisme cinétique qui permet de décrire l'évolution des propriétés du char lors de la gazéification, t est le temps et x est le taux de conversion du char.

Si la pression partielle du réactif dans la phase gazeuse reste constante au cours de la réaction, la constante apparente de vitesse de la réaction peut être exprimée en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$K(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq 4.3}$$

avec A , le facteur pré-exponentiel, E_a , l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la cinétique de la réaction gaz-solide comme le modèle des pores aléatoires (RPM) [10] ou le modèle de la loi de puissance [8][11] dont l'expression est la suivante :

$$F(x) = (1 - x)^n \quad \text{Eq 4.4}$$

L'ajout d'un catalyseur dans la structure du char modifie énormément la cinétique de la réaction de gazéification [12] et la détermination des paramètres cinétiques devient alors plus complexe. Plusieurs auteurs ont étudié les paramètres cinétiques de la réaction gaz-solide en présence d'un catalyseur, soit à base de métaux alcalins et alcalino-terreux [11], [13] soit à base de métaux de transition [14], [15], afin de quantifier son effet sur le processus. Dans tous ces travaux, les mêmes modèles cinétiques que ceux d'une réaction non-catalysée sont utilisés.

Dans ce travail, une approche simplifiée est utilisée pour le calcul des paramètres cinétiques de la gazéification du char brut et imprégné en utilisant la loi de puissance (Eq 4.4) afin d'identifier l'influence du nickel sur la vitesse de la réaction de gazéification.

Le taux de conversion expérimental du char x est calculé à partir des thermogrammes et de l'équation suivante :

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Eq 4.5}$$

où m_0 représente la masse initiale du char au début de la gazéification (à 450 °C), m_t la masse de char à l'instant t et m_f la masse restante des cendres à la fin de la réaction de gazéification. L'hypothèse est que toute la matière organique est convertie.

Les taux de conversion expérimentaux (moyenne des deux essais) des chars issus des bois brut et imprégnés (Figure 4.6) confirme que la présence du Ni accélère la vitesse de conversion du char et réduit de manière significative les températures de gazéification (environ 100 °C).

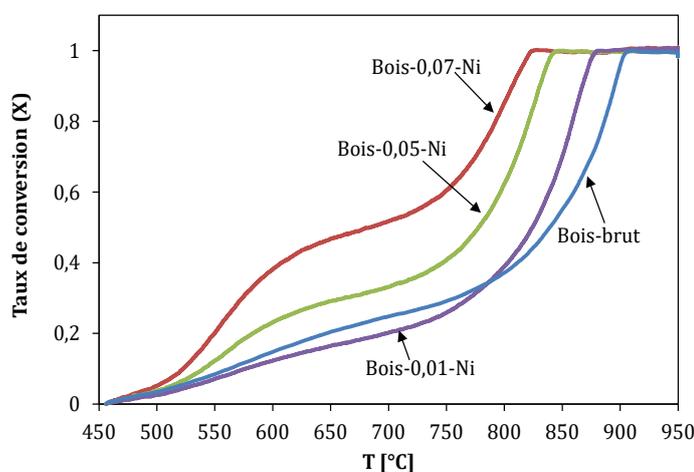


Figure 4.6. Taux de conversion des différents échantillons de char durant la gazéification.

L'augmentation de la teneur en Ni dans l'échantillon intensifie la vitesse de gazéification et met en évidence la présence de deux réactions de gazéification, celle du char issu de la pyrolyse puis celle du carbone résiduel (réaction de Boudouard), alors que les modèles cinétiques généralement utilisés ne prennent en compte qu'une seule réaction gaz-solide. Afin de pouvoir déterminer les paramètres cinétiques, il a ainsi été décidé de diviser la zone de gazéification en deux intervalles à 650 °C : 450-650 °C et 650-950 °C vue que cette température correspond à la valeur minimale des DTG (voir Figure 4.5). Le second intervalle est celui pris en compte pour les calculs des paramètres cinétiques, où se produit principalement la réaction de gazéification du carbone résiduel avec le CO_2 [16].

A partir des données de perte de masse, le taux de conversion est recalculé en considérant comme masse initiale (m_0) la masse à 650 °C. Le modèle de la loi de puissance (Eq 4.3), utilisé notamment par Huang et al. [11] pour étudier l'influence de la

présence de plusieurs métaux (comme le Ca, Na, Fe...) sur les paramètres cinétiques de la gazéification du char sous CO_2 , est utilisé pour calculer le taux de conversion pour chaque échantillon.

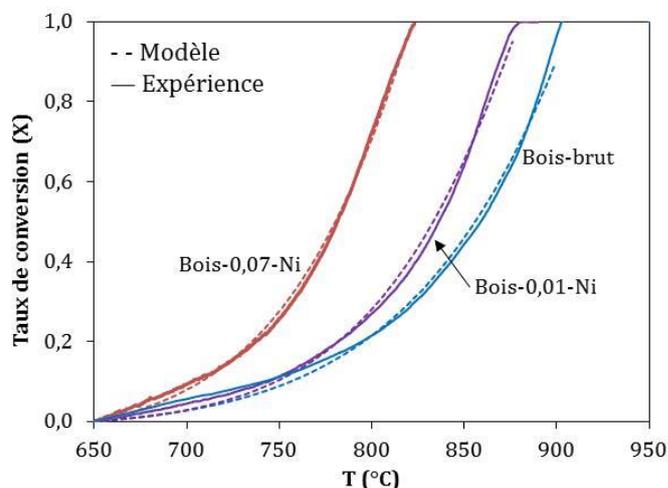


Figure 4.7. Profil du taux de conversion des chars entre 650 °C et 950 °C.

La Figure 4.7 présente les profils des taux de conversion calculés à partir du modèle et des données TG pour l'échantillon bois-brut, l'échantillon le plus concentré et l'échantillon le moins concentré en Ni. L'évolution de ces profils montre que le modèle permet de reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales du taux de conversion. Les valeurs des paramètres cinétiques (E_a , k et n) présentées dans le Tableau 4.2 montrent que l'énergie d'activation diminue de presque 16 kJ/mol en présence de Ni par rapport au bois brut.

Ces résultats montrent qu'en présence du Ni la vitesse de la réaction de gazéification du char augmente même à une teneur égale à 0,016 mol/kg de bois.

Tableau 4.2. Paramètres cinétiques de gazéification du char.

	T (°C)	E_a (kJ/mol)	$K_0 \cdot 10^4$ (min^{-1})	n
Bois-brut	650-900	160,56	2,38	0,509
Bois-0,01 Ni	650-880	153,07	1,25	0,108
Bois-0,07 Ni	650-820	144,57	1,18	0,070

Afin de mieux comprendre et interpréter les mécanismes mis en jeu au cours de la pyro-gazéification des échantillons du bois brut et imprégnés observés à partir des analyses thermogravimétriques et de la variation des paramètres cinétiques, des essais de pyro-gazéification en lit fixe avec des quantités de bois plus importantes (5 g) sont réalisés. Ces expériences nous permettent ainsi d'analyser les phases gazeuses et solides obtenus après la pyrolyse du bois et la gazéification du char obtenu.

4.4 Expériences de pyro-gazéification en lit fixe

4.4.1 Effet du nickel sur la pyrolyse du bois

Cette section est consacrée à l'étude du rôle du Ni sur les réactions et les produits de pyrolyse. Les essais sont réalisés dans un réacteur à lit fixe en utilisant 5 g de bois.

4.4.1.a Compositions des chars

Les résultats des analyses élémentaires et du taux de cendres (mesuré selon la norme NF-EN-ISO-18122 [17] des chars produits à 450 °C - 60 min sont présentés dans le Tableau 4. 3.

Tableau 4. 3. Composition élémentaire et taux de cendres des échantillons de char produits à 450 °C - 60 min (Erreur relative maximale = 1,5 %)

(%) massique	C	H	N	O*	Taux de cendres
Char brut	74,37	4,54	0,78	17,81	2,50
Char 0,01 Ni	73,17	3,43	0,88	18,80	3,70
Char 0,05 Ni	73,32	3,31	0,91	17,36	5,20
Char 0,07 Ni	71,82	3,20	0,99	17,88	6,12

* Valeur calculée par différence

Ces analyses montrent que les quantités de carbone et d'hydrogène dans le char diminuent avec l'augmentation de la quantité de Ni imprégnée, au profit du taux de cendres. La teneur en O est quant à elle relativement constante. L'évolution la plus marquée concerne l'hydrogène, avec une diminution de 24 % dans l'échantillon char-0,01-Ni par rapport au char-brut.

La Figure 4.8 représente les ratios atomiques H/C et O/C établis à partir des analyses élémentaires des bois (Tableau 2.2) et des chars produits (Tableau 4. 3). Cette figure montre tout d’abord que les ratios H/C et O/C des quatre échantillons de bois étudiés sont quasiment égaux. L’état initial étant le même (H/C= 1,43 et O/C= 0,67), toute évolution de ces ratios après la pyrolyse peut être attribuée à l’imprégnation du Ni.

La pyrolyse à 450 °C a pour effet global de diminuer les valeurs des ratios H/C et O/C. Ceci est dû à la déshydratation, la décarboxylation et la décarbonylation d’oligosaccharides.

Contrairement aux bois avant pyrolyse, le ratio H/C du char brut et des trois chars contenant du Ni ne sont pas égaux. Après la pyrolyse et en présence du Ni, la valeur de H/C est de 0,73 pour le char brut et de 0,56 ; 0,54 et 0,53 respectivement pour char-0,01-Ni, char-0,05-Ni et char-0,07-Ni. Les rapports O/C sont eux relativement similaires et de l’ordre de 0,18-0,19.

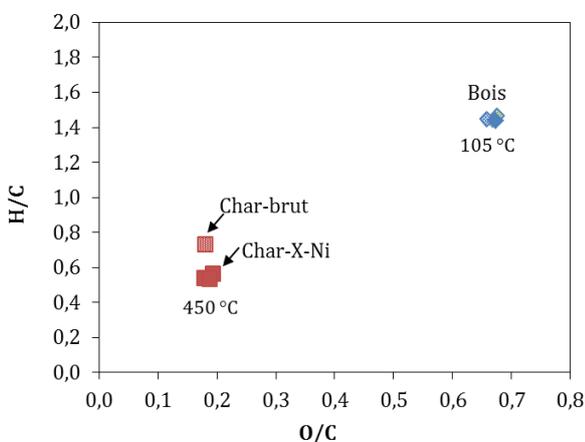


Figure 4.8. Ratios atomiques H/C et O/C des échantillons de bois et de chars étudiés.

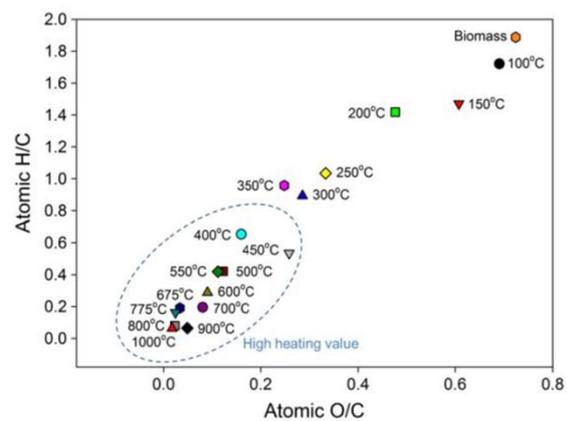


Figure 4.9. Ratios atomiques H/C et O/C de biochars produits à différentes T de pyrolyse [18].

Nanda et al. [18] ont tracé le même type de graphique en représentant les ratios des différents biochars produits à des températures allant de 100 à 1000 °C afin de les comparer à ceux de la biomasse brute. Cette représentation, reproduite sur la Figure 4.9, est inspirée du diagramme de Van Krevelen, et permet d’identifier le type de combustible ainsi que l’effet de la température sur sa composition.

Les coordonnées de nos échantillons de bois brut et imprégnés sur le diagramme de Van Krevelen correspondent aux valeurs présentées par Nanda et al. avec un ratio $O/C > 0,6$ et un ratio $H/C > 1,4$. De même, les chars produits entre 400 et 500 °C ont un ratio O/C de l'ordre de 0,20 selon la même référence, tout à fait comparable à nos échantillons ($O/C = 0,18-0,19$).

Comme le montrent les valeurs de taux de cendres présentées dans le Tableau 4.3, les chars contiennent aussi des proportions importantes de minéraux. Le Tableau 4.4 présente la composition élémentaire, déterminée par analyses ICP, des minéraux majoritaires présents dans les quatre échantillons de char. Comme cela est décrit dans la littérature [13], les alcalins et les alcalino-terreux sont les éléments majoritaires dans le cas du char brut. Le calcium et le potassium sont les éléments les plus concentrés, avec respectivement 0,92 et 0,40 % de la masse totale du char brut. Cependant, avec l'imprégnation de Ni, les concentrations de potassium diminuent en raison des échanges ioniques avec ce dernier.

Comme cela a déjà été montré dans la littérature, ces métaux peuvent avoir un effet catalytique (K, Na et Ca) [11][19] ou inhibiteur (Si et P) [5-6] sur la cinétique de la gazéification du char. Dans notre cas, les analyses élémentaires présentées dans le Tableau 4.4 montrent que la variation des concentrations des minéraux dans les différents échantillons étudiés est bien inférieure à celle du Ni. Cela permet de faire l'hypothèse que leur influence sur la réaction de gazéification des quatre chars est identique et donc que seul l'effet du Ni est mesuré.

Tableau 4.4. Composition élémentaire en minéraux dans les échantillons de char brut et de char imprégnés (Erreur relative maximale = 8 %).

mass (%)	Ni	Ca	K	Mg	Si	P	S
Char brut	0,01	0,92	0,40	0,12	0,26	0,30	0,33
Char 0,01 Ni	0,36	1,56	0,31	0,13	0,32	0,24	0,37
Char 0,05 Ni	1,83	1,68	0,27	0,11	0,34	0,19	0,38
Char 0,07 Ni	2,54	1,64	0,29	0,09	0,54	0,21	0,40

En complément des analyses élémentaires, des analyses par DRX ont été réalisées afin d'identifier la nature des phases présentes dans les chars. La Figure 4.10 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons de chars.

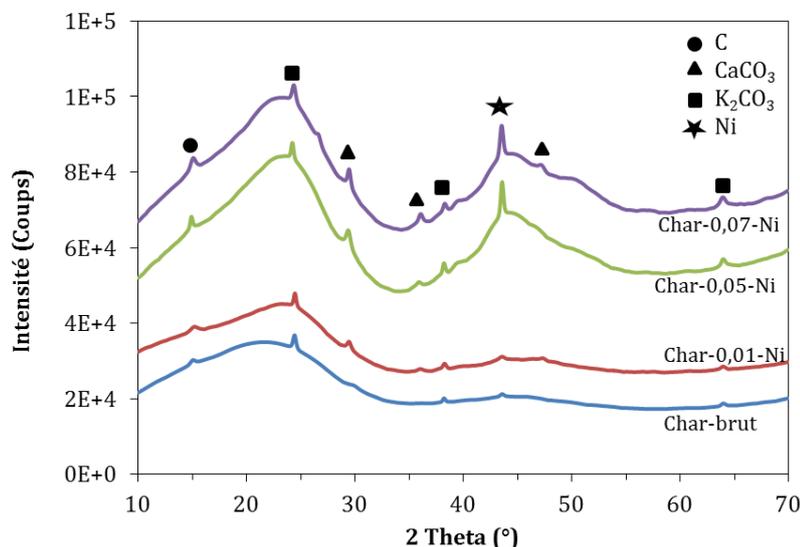


Figure 4.10. Diffractogrammes de rayons X des échantillons de char produits à 450 °C - 60 min.

Bien que les diffractogrammes des quatre échantillons de chars montrent globalement que les phases amorphes dominent, la présence de cristaux de carbone graphite, de carbonate de calcium et carbonate de potassium est détectée dans tous les échantillons. Les diffractogrammes des échantillons char-0,05-Ni et char-0,07-Ni mettent de plus en évidence la présence d'une phase cristalline de Ni métal avec une structure cubique à faces centrées (cfc).

D'autres part, l'image obtenue par micro-tomographie X (Figure 4.11) montre une dispersion hétérogène des particules du Ni (couleur jaune) sur la surface de l'échantillon bois-0,07-Ni après la pyrolyse. Cette image montre néanmoins une bonne distribution du Ni, ce qui est favorable pour la réaction de pyro-gazéification. D'autres images de la structure du char ainsi que la méthode d'analyse sont présentés dans l'Annexe B.

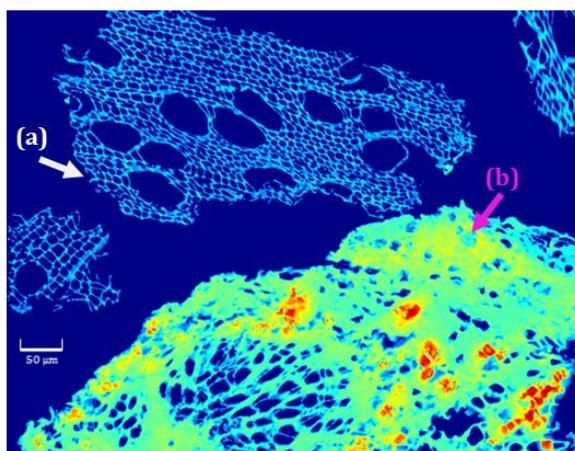


Figure 4.11. Vues 2D par micro-tomographie X de l'échantillon bois-0,07-Ni après pyrolyse : (a) particule sans Ni, (b) particule chargée en Ni.

4.4.1.b Bilans massiques de l'étape de pyrolyse

L'établissement des bilans massiques est basé sur quatre mesures : (i) la masse initiale de l'échantillon (pesée) ; (ii) la masse de char obtenu après l'étape de pyrolyse (pesée) ; (iii) la masse de gaz produits au cours de la pyrolyse (analyses des gaz incondensables par chromatographie en phase gazeuse) et enfin (iv) la masse de liquides récupérés après la pyrolyse (pesée). Le Tableau 4.5 présente les rendements des quatre échantillons étudiés, en considérant comme référence (100 %) la masse initiale de l'échantillon.

Tableau 4.5. Rendement en produits de pyrolyse et bilan massique obtenu.

	Gaz (% mass.)	Solide (% mass.)	Liquide (% mass.)	Bilan massique
Bois brut	14,1 ± 0,4	30,4 ± 0,4	36,6 ± 2,1	81,1 ± 2,9
Bois-0,01-Ni	14,5 ± 0,6	29,7 ± 0,6	37,9 ± 1,4	82,1 ± 2,6
Bois-0,05-Ni	15,0 ± 0,2	29,6 ± 0,9	36,2 ± 2,4	80,8 ± 3,5
Bois-0,07-Ni	17,2 ± 0,1	28,9 ± 1,0	34,0 ± 2,6	80,1 ± 3,7

Les valeurs présentées dans le Tableau 4.6 montrent que pour chaque essai, environ 19 % de matière n'est pas récupérée. Ceci est essentiellement attribué au fait qu'une importante partie de la phase liquide n'a pu être récupérée, car la configuration du réacteur utilisé ne permet pas de récupérer toute la quantité des goudrons produits.

Une partie importante des goudrons est en effet condensée sur les parois du réacteur et dans le circuit de récupération des gaz. D'une manière générale, la récupération des produits condensables est une difficulté expérimentale importante reportée par plusieurs auteurs dans la littérature et nécessite la mise en place d'un dispositif spécifique dans la zone de récupération [21].

La présence du Ni lors des expériences de pyrolyse se traduit par une augmentation des rendements en gaz de 2,8 % pour l'échantillon bois-0,01-Ni et de 21,9 % pour l'échantillon bois-0,07-Ni. Ceci est probablement dû à la présence du nickel qui catalyse le craquage des hydrocarbures à l'intérieur du bois. En effet, comme le nickel est ajouté à la matrice du bois, ces liquides sont craqués dès qu'ils sont produits. Ces résultats pourraient expliquer les pertes de masse supplémentaires mesurées par ATG lors de l'ajout du Ni durant l'étape de pyrolyse.

L'effet catalytique du Ni sur les réactions de pyrolyse est très étudié dans la littérature. Bru et al. [22] et Collard et al. [23] ont étudié respectivement l'influence du Ni sur les rendements des phases produites au cours de la pyrolyse du bois de hêtre à 700 °C et du bois de chêne à 600 °C. Ils ont constaté une diminution significative dans la production des goudrons en faveur des gaz, ce qui est en cohérence avec les résultats présentés dans le Tableau 4.5. Cependant, ils ont trouvé que la présence du Ni favorise la production du char alors que nos résultats montrent l'inverse. En effet dans leurs études, la concentration en Ni dans le bois après imprégnation était supérieure à 0,12 mol/kg de bois alors que dans notre étude la concentration maximale insérée dans l'échantillon bois-0,07-Ni est égale à 0,086 mol/kg. Selon l'étude de Richardson [24], le Ni présente des effets contraires sur la production de CO et de char en fonction de sa teneur dans le bois. Pour les faibles concentrations (0,07 mol de Ni/kg de bois), selon cet auteur, la production du CO augmente grâce à la catalyse des réactions de dépolymérisation qui provoque une baisse de la production de char. Alors que des quantités plus importantes de Ni favorisent plutôt les réactions de déshydratation donnant lieu ainsi à la formation de char.

Afin de confirmer ces hypothèses, et de mieux expliquer les mécanismes catalytiques impliqués dans les réactions de pyrolyse, une analyse qualitative de la phase gaz a été réalisée.

4.4.1.c Composition des gaz produits

La Figure 4.12 présente les rendements (en moles de gaz formé par kg de bois et calculés par l'Eq 4.1) des différentes espèces gazeuses produites au cours de la pyrolyse pour différentes concentrations de Ni. La présence de Ni augmente la production des gaz d'environ 500 % pour l' H_2 , de 27 % pour le CO_2 et de 5 % pour le CO. En revanche la production de C_2H_4 , de C_2H_6 , et de CH_4 diminue respectivement de 36 %, 18 % et 19 %. Cette tendance se renforce avec l'augmentation de la teneur en Ni dans le bois. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats trouvés par Richardson et al. [24]. En effet, pour de faibles teneurs en Ni (inférieure à 0,09 mol/kg), il y a une augmentation de la production de CO au détriment de la production du char grâce à la catalyse des réactions de dépolymérisation.

L'évolution du rendement en H_2 révèle que le nickel est un catalyseur très performant puisque la quantité produite d' H_2 est multipliée respectivement par 6 et 14 fois pour l'échantillon bois-0,01-Ni et bois-0,07-Ni.

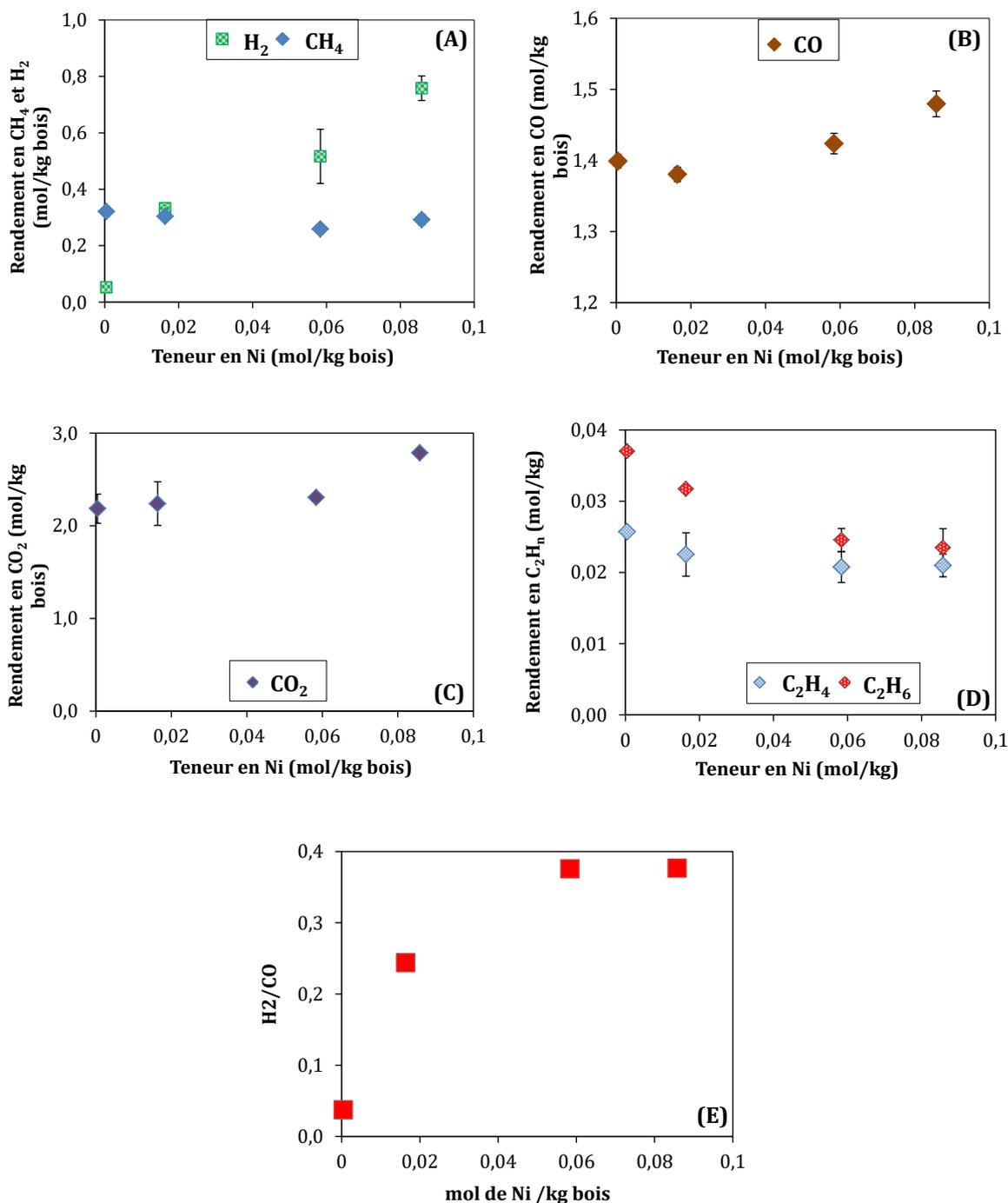
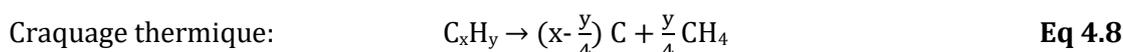
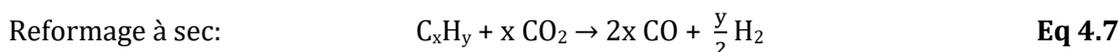
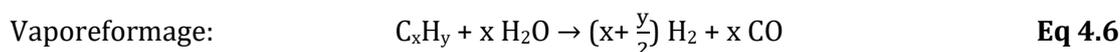


Figure 4.12. Rendements en différents gaz produits dans la gamme 150 °C - 450 °C (isotherme inclus) en fonction de la teneur en Ni dans l'échantillon de bois. A) H₂-CH₄, B) CO, C) CO₂, D) C₂H₄ et C₂H₆, E) Ratio H₂/CO.

Comme déjà discuté dans le chapitre 1 (§ 1.3.1.c et § 1.4.2a), cette augmentation est due en grande partie à l'effet catalytique du Ni sur les réactions de craquage (Eq 4.8) et de reformage des hydrocarbures (Eq 4.6/ 4.7) vu que le Ni est l'un des catalyseurs les

plus performants à l'échelle industrielle pour, par exemple, le craquage des hydrocarbures et le reformage du méthane [25-27].

La baisse respective des rendements en CH₄, C₂H₄ et C₂H₆ de 19,3 %, 19,2 % et 37,8 % en présence de Ni par rapport au bois brut confirme ces hypothèses.



Ces résultats expliquent ainsi les légères pertes de masse supplémentaires que nous avons constatées lors des analyses thermogravimétriques de ces échantillons imprégnés présentées précédemment sur la Figure 4.3.

La Figure 4.12 (C) montre par ailleurs que la production de CO₂ augmente de 2,5 à 20 % avec la concentration en Ni. Cette évolution peut être expliquée par l'effet catalytique des particules de Ni sur la réaction du gaz à eau (WGS) présentée par l'Eq 4.9 où une partie du CO et une partie du H₂O produites sont transformées en CO₂ et H₂.



Comme le montre la Figure 4.12 (E), en raison de la catalyse de la production d'hydrogène, la valeur du ratio H₂/CO est multipliée par 10 pour atteindre la valeur de 0,38 lors de la pyrolyse de l'échantillon le plus concentré en Ni.

4.4.1.d Discussions

Les analyses de la composition des chars et de la production de gaz lors de la pyrolyse des échantillons de bois brut et de bois imprégnés ont révélé que, même à faibles concentrations (<0,1 mol Ni /kg de bois), le Ni présente une activité catalytique importante sur les réactions de pyrolyse, marquée surtout par l'augmentation significative du ratio atomique H₂/CO et la diminution de la production du CH₄ et C₂H_y. Cet effet catalytique est directement lié à la présence des particules de Ni métalliques au cours de la pyrolyse comme nous l'avons montré avec les analyses de la phase

cristalline des chars à 450 °C. En effet, il est reconnu dans la littérature que la phase active du nickel pour les réactions de pyrolyse est le nickel métallique [28].

Avec l'augmentation de la température, la concentration du carbone amorphe dans l'échantillon augmente ce qui favorise ainsi la réduction des particules de Ni²⁺ par le carbone pour produire des particules de Ni⁰ et de CO selon la réaction Eq 4.10 [2][3]. Cette réaction peut également participer à l'augmentation de la production de CO que nous avons constatée lors de l'ajout du Ni dans l'échantillon.



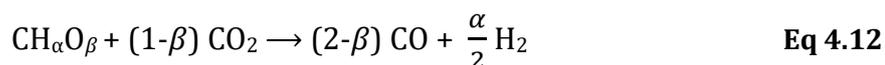
La production de H₂ durant la pyrolyse peut également conduire à la réduction de l'oxyde de nickel comme suit [31] :



Ces particules (Ni⁰) sont incorporées dans la structure du char pour former des sites actifs pour les réactions de craquage des goudrons produits lors de la pyrolyse ce qui expliquerait l'augmentation de la perte de masse des échantillons chargés en Ni durant l'isotherme de 450 °C (Figure 4.4).

4.4.2 Effet du Ni sur la réaction de gazéification du char

Dans la seconde étape du travail expérimental mettant en œuvre le réacteur à lit fixe, les échantillons des chars produits au cours de l'étape de pyrolyse, présentés dans la section précédente, sont gazéifiés sous CO₂ jusqu'à 950 °C. Dans le but de réaliser une gazéification complète, l'échantillon est conservé dans le réacteur durant une heure à 950 °C tout en continuant le balayage de CO₂. L'objectif de cette étape de gazéification est de convertir le char formé par pyrolyse en CO et H₂, selon la réaction principale suivante :



4.4.2.a Effet de la teneur en nickel sur la production totale des gaz

La production totale de CH₄, H₂ et CO durant toute l'expérience de gazéification (rampe + isotherme), calculée à l'aide de l'Eq 4.1 pour un temps d'échantillonnage égal à

la durée de l'expérience, est présentée sur la Figure 4.13. Cette figure montre que l'augmentation de la teneur en nickel dans l'échantillon n'a pas d'effet significatif dans ce cas sur le rendement global en CO vu que même pour le bois brut, la totalité du C est convertie en CO. Par contre, l'effet catalytique du Ni est nettement observé sur la réaction de reformage à sec du méthane (Eq 4.7), puisqu'une baisse de la production de CH_4 de 36 % pour bois-0,01-Ni et de 72 % pour bois-0,07-Ni est observée en faveur de la production d' H_2 (+0,8 % et +21,8 % respectivement).

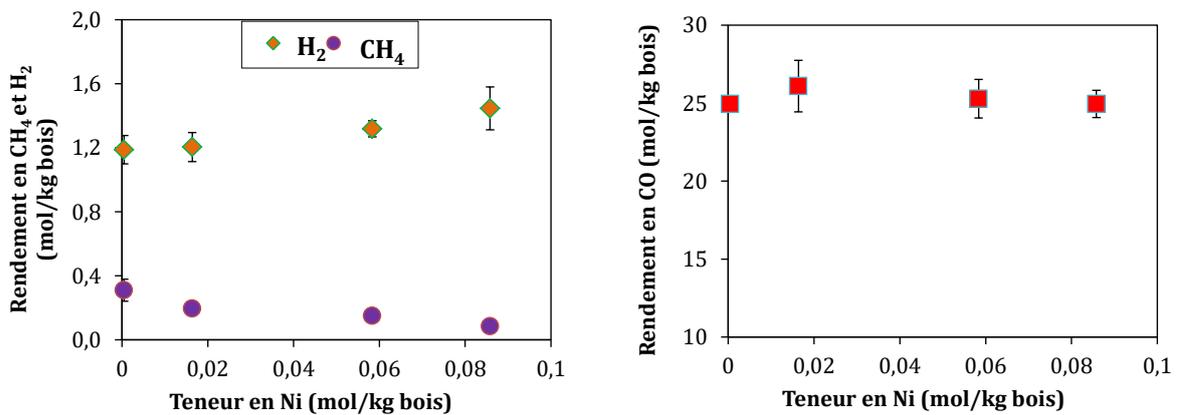


Figure 4.13. Production globale de CH_4 , H_2 et CO durant les tests de gazéification en fonction de la teneur initiale du Ni dans l'échantillon.

Comme déjà montré dans la littérature [30-32], la gazéification du char sous CO_2 conduit majoritairement à la formation de CO par la réaction de Boudouard. Ceci explique les faibles valeurs (de l'ordre de 0,05) du ratio H_2/CO présenté sur la Figure 4.14. Ces valeurs sont en cohérence avec les résultats compilés par Butterman et al. [34], présentés sur la Figure 4.15, et montrant que la valeur du ratio H_2/CO diminue avec l'augmentation du pourcentage de CO_2 injecté dans le réacteur. Ce ratio est égal à 0,2 pour 50 % de CO_2 alors que dans notre étude le pourcentage de CO_2 injecté dans le réacteur est égal à 88 %. Avec l'augmentation de la teneur en Ni dans l'échantillon, la valeur de H_2/CO augmente de 23 % par rapport au bois brut.

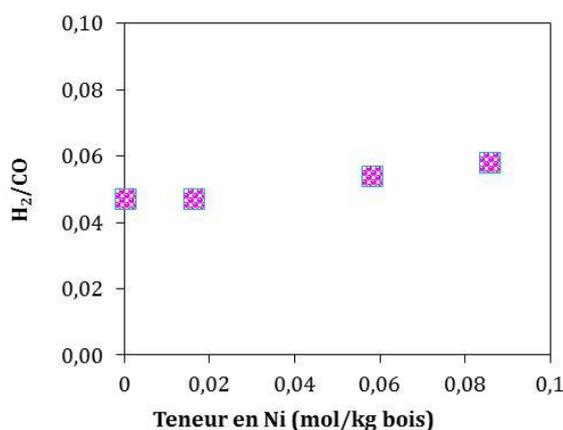


Figure 4.14. Evolution du ratio H₂/CO en fonction de la teneur en Ni dans les échantillons.

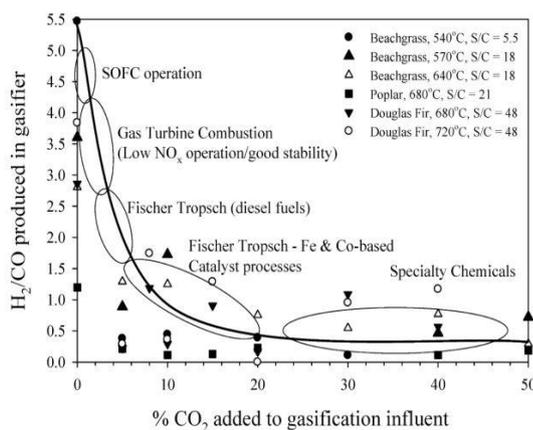


Figure 4.15. Evolution du ratio H₂/CO et domaine d'application en fonction de la quantité de CO₂ [34].

4.4.2.b Effet de la teneur du Ni sur la vitesse de production du gaz

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'activité catalytique du Ni au cours de la gazéification des échantillons, les profils de production des gaz non condensables en fonction de la température et de la durée de l'isotherme à 950 °C ont été mesurés, en mettant en œuvre la méthode d'échantillonnage et d'analyse décrite dans le § 4.1.1.a. La Figure 4.16 présente les profils de production d'H₂ (A), de CH₄ (B) et de CO (C), où chaque point correspond à une analyse pour les quatre échantillons étudiés. Des modifications significatives associées à la présence du Ni sont observées sur ces profils, essentiellement entre 500 et 800 °C.

Ainsi, la production des gaz et la fin des réactions a lieu à des températures plus basses en présence de bois imprégné de Ni. Pour le bois brut, la production de H₂ et CO se termine durant l'isotherme de 950 °C (jusqu'à 30 min) alors que pour le bois-0,01-Ni et bois-0,05-Ni, les analyses ne montrent aucune présence de ces deux gaz dès le début de l'isotherme à 950 °C (les 5 premières minutes de l'isotherme) et même à 900 °C pour l'échantillon bois 0,07-Ni. Ce comportement est en accord avec les résultats des analyses thermogravimétriques présentés sur la Figure 4.3 où il est mis en évidence que la réaction de gazéification, suivie par la mesure de perte de masse, se termine plus rapidement avec l'augmentation de la teneur en Ni dans l'échantillon.

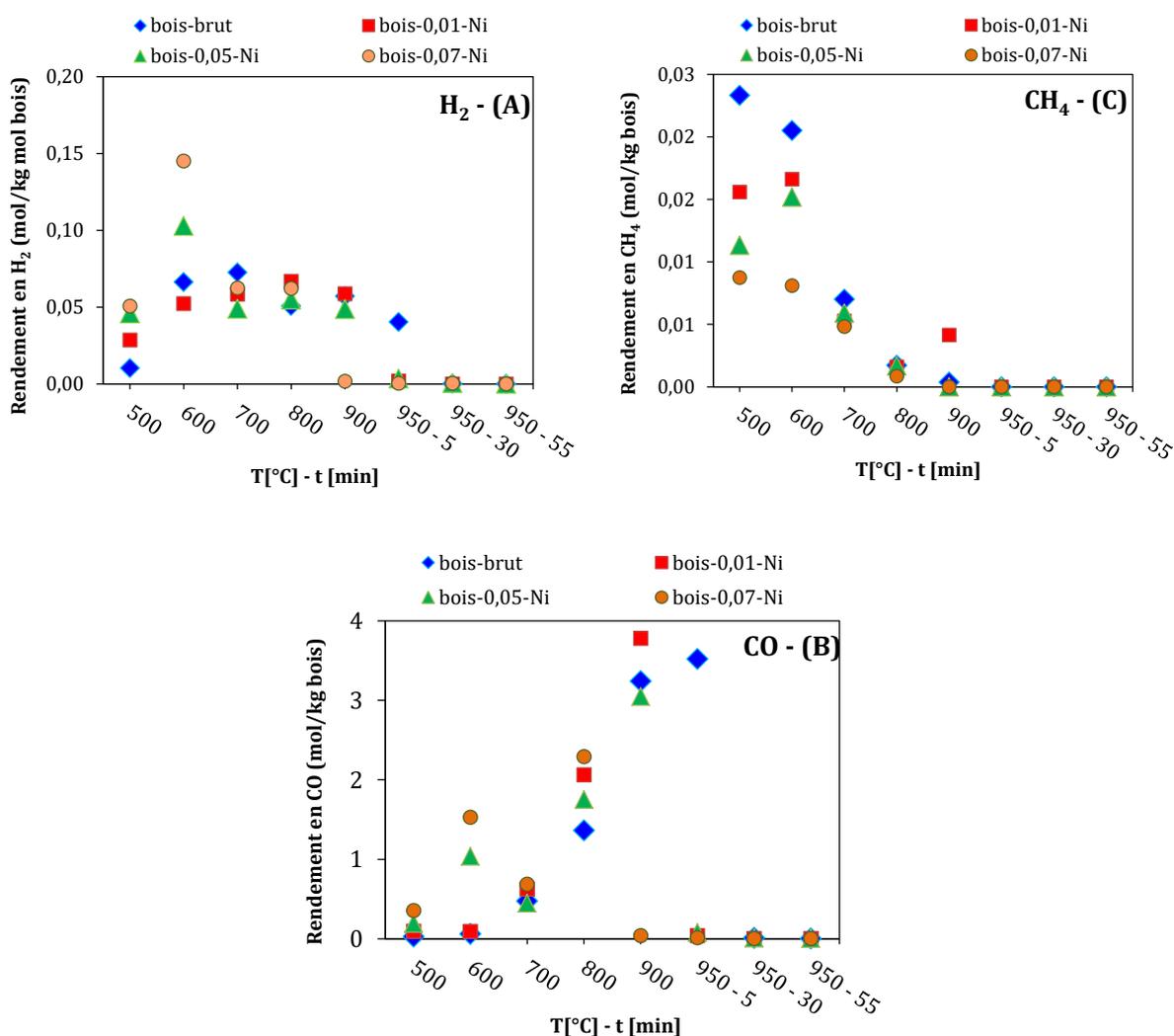


Figure 4.16. Profils de rendement en H₂ (A), CH₄ (B) et CO (C) au cours de la gazéification des échantillons étudiés en fonction de la température et de la durée de l'isotherme à 950 °C.

Le profil de production de H₂ montre notamment une augmentation de 55,3 à 118 % de son rendement à 600 °C pour les échantillons bois-0,05-Ni et bois-0,07-Ni. En effet, ce comportement est dû à l'activité catalytique des particules Ni⁰ déjà présentes dans le char, d'une part sur la réaction de gazéification du char (Eq 4.12) qui est favorisée dans cette gamme de température, et d'autre part sur la réaction de reformage à sec du méthane (Eq 4.13).



Cet effet explique la baisse de 153 % (pour l'échantillon bois-0,07-Ni par rapport au bois-brut) de la quantité de CH₄ produite à 600 °C. Le pic de production simultanée de H₂ et de CO observé sur la Figure 4.16 (A) et (C) à 600 °C confirme ainsi ces hypothèses.

La Figure 4.16 (C) met en évidence la présence de deux réactions de gazéification successives qui génèrent deux pics de production de CO. En effet, la production de CO diminue à 700 °C, puis augmente encore une fois pour atteindre le maximum à 900 °C pour l'échantillon bois-0,05-Ni et à 800 °C pour l'échantillon bois-0,07-Ni. Pour l'échantillon bois-0,01-Ni et bois-brut la production maximale de CO est détectée respectivement à 900 °C et 950 °C- 5 min. En effet le profil de production de CO pour les quatre échantillons étudiés reproduit exactement le profil de leurs courbes DTG (voir Figure 4.5) ce qui montre qu'il est le produit majoritaire de la gazéification du char. Tous ces résultats mettent en évidence la présence de deux réactions de gazéification qui seront discutées dans le § 4.3.2.d.

4.4.2.c Composition des cendres

Tout comme le char produit après la pyrolyse, les cendres obtenues après gazéification sous CO₂ à 950°C ont été caractérisées par pesées, analyses ICP et DRX.

Le Tableau 4.7 regroupe les valeurs des teneurs en cendres des échantillons de bois, déjà présentées dans le Tableau 2.6, ainsi que le pourcentage de matière non convertie après la pyro-gazéification, déterminée à partir des masses initiale et finale de l'échantillon. Ces valeurs sont relativement comparables, de l'ordre de 1 %. La perte d'une petite proportion des échantillons à la fin des expériences, liée aux faibles quantités de cendres à récupérer (de l'ordre de 50 mg), est l'explication vraisemblable de l'écart systématique existant entre le taux de cendre mesurée selon la norme NF-EN-ISO-18122 [17] (2 h à 550 °C sous O₂) et celui obtenu dans le réacteur à lit fixe.

Les résultats présentés sur le Tableau 4.7 qui montrent que la matière restante dans le réacteur présente que les minéraux initialement présents dans le bois ainsi que les analyses des gaz (Figure 4.16) qui prouvent qu'aucun produit gazeux n'a été détecté après 950 °C-30 min, nous permette de dire que les conditions de pyro-gazéification choisies dans ce travail ont permis de convertir toute la matière organique dans le bois.

Tableau 4.7. Comparaison entre le taux de cendres des échantillons de bois et le taux de la matière non convertie après la pyro-gazéification.

Echantillon	Taux de cendres du bois (%)	Matières récupérées à la fin de la pyro-gazéification (%)
Bois-brut	0,84	0,63
Bois-0,01-Ni	1,09	0,90
Bois-0,05-Ni	1,51	1,04
Bois-0,07-Ni	1,62	1,10

Afin de déterminer la composition des cendres produites après la pyro-gazéification des échantillons, une analyse élémentaire par ICP est réalisée. Les résultats présentés dans le Tableau 4.8 montrent que ces cendres sont principalement composées de calcium, potassium, phosphore et silicium. Pour les bois imprégnés, la teneur en Ni augmente dans ces échantillons pour atteindre les 41,5 % pour le bois-0,07-Ni. Cependant, la concentration de tous les minéraux diminue au profit de la teneur en nickel et, dans une moindre mesure, du soufre.

Tableau 4.8. Composition élémentaire des cendres produites après la pyro-gazéification complète des échantillons étudiés (% B, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn et Zn < 0,1 %) (Erreur relative maximale = 19 %).

% mass	bois-brut	bois-0,01-Ni	bois-0,05-Ni	bois-0,07-Ni
Al	0,3	0,3	0,2	0,2
Ca	66,9	63,6	44,9	38,1
Fe	0,3	0,3	0,2	0,2
K	5,6	3,8	4,6	3,6
Mg	7,5	3,9	1,6	1,8
Mn	1,6	1,1	0,5	0,6
Na	0,2	0,2	0,1	0,1
Ni	0,1	10,7	32,2	41,5
P	8,0	5,7	2,7	2,7
S	3,3	5,2	9,2	8,5
Si	5,8	4,8	2,4	2,2
Total	99,6	99,6	98,2	99,5

Les diffractogrammes de rayon X des cendres produites par la pyro-gazéification des échantillons de bois (Figure 4.17) montrent la présence de phases cristallisées

impliquant, dans chaque échantillon, tous les éléments majoritaires décelés par ICP : Ca, K, Si, S, P et Mg. La limite de détection par DRX étant typiquement de l'ordre de 1 %, il est cohérent de ne pas détecter les éventuelles phases composées des éléments minoritaires (Al, Fe, Mn, Na).

Le calcium est présent sous trois formes : (i) oxyde (CaO), (ii) hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) et (iii) silicate $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. Le sulfate de potassium est également présent dans tous les échantillons.

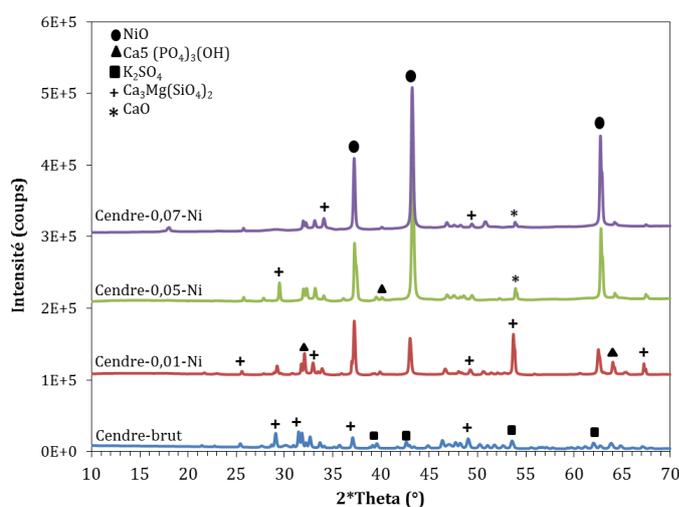


Figure 4.17. Diffractogrammes de rayons X des cendres produites après la pyro-gazéification des quatre échantillons de bois à 950 °C- 1 h.

A l'issue de la pyro-gazéification à 950 °C, le nickel est lui détecté dans les trois échantillons initialement imprégnés, sous forme de l'oxyde NiO.

Dans l'optique de mieux préciser l'évolution de la forme chimique du nickel, qui est détecté sous forme métallique dans les chars formés à 450 °C (Figure 4.10) et sous forme d'oxyde dans les cendres finales, un essai supplémentaire a été réalisé avec l'échantillon bois-0,05-Ni, en stoppant la gazéification à 800 °C. Le diffractogramme du résidu obtenu, présenté sur la Figure 4.18, montre la présence d'une phase cristalline de nickel métallique. L'oxydation Ni en NiO se produit donc à une température supérieure à 800 °C.

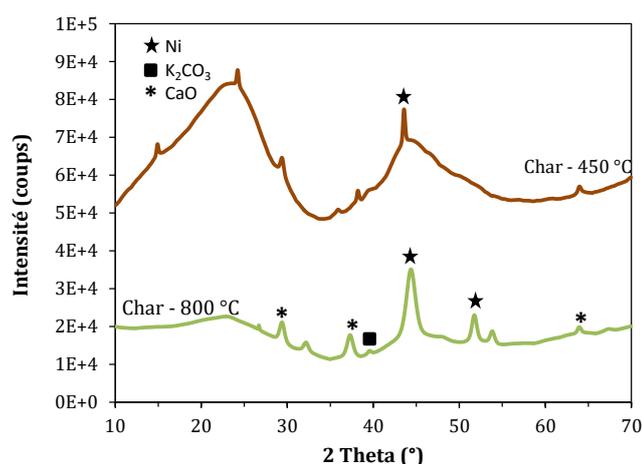


Figure 4.18. Diffractogrammes de rayons X du char-0,05-Ni produit après la pyro-gazéification de l'échantillon de bois-0,05-Ni à 450 °C et à 800 °C.

4.4.2.d Discussions

Les analyses des phases gaz et solides produites lors de la gazéification des chars en lit fixe permettent de confirmer la présence d'une activité catalytique du Ni que nous avons observé à partir des résultats des analyses thermogravimétriques et les calculs des paramètres cinétiques présentés dans la première partie de ce chapitre. En effet, la présence du nickel sous sa forme active Ni^0 , dès le début de la gazéification (Figure 4.10) et même à 800 °C (Figure 4.18), favorise la réaction de gazéification du char (Eq 4.12) en augmentant le rendement global en H_2 de 21 % grâce à la catalyse de la réaction de reformage du méthane et du craquage des goudrons. L'augmentation de la teneur en Ni dans la matrice de char favorise également la production de CO à des basses températures (500 °C), ce qui réduit la température de gazéification du carbone d'environ 100 °C.

En présence d'une quantité supérieure à 0,016 mol de Ni dans un kg de bois au cours de la gazéification, l'activité catalytique des particules Ni^0 permet de distinguer la présence de deux réactions de gazéification. En effet, les courbes d'TG et le profil de production de CO montrent l'existence de deux pics à 600 et 800 °C (cas de l'échantillon bois-0,07-Ni). Le premier pic à 600 °C correspond à la réaction de gazéification du char (Eq 4.12) qui produit à la fois du CO et de l' H_2 . Une fois que le char est décomposé, le carbone résiduel qui est sous forme de graphite est ensuite gazéifié sur les sites actifs

de Ni (entre 700 et 900 °C), selon la réaction de Boudouard, d'où la présence d'un deuxième pic de production de CO et non de H₂ sur la Figure 4.16.

Pour l'échantillon de bois brut et même de bois-0,01-Ni, la décomposition ou la gazéification du char et la gazéification de carbone graphitique sont simultanées et se déroulent dans la même gamme de température.

Cependant, les calculs des paramètres cinétiques et les analyses des gaz ont montré que même à des faibles teneurs en Ni dans l'échantillon bois-0,01-Ni (0,016 mol Ni dans un kg de bois), la vitesse de la gazéification augmente et la température de gazéification baisse d'au moins 30 °C comparativement à celle du bois brut.

Ces résultats montrent que les particules de Ni catalysent en premier lieu les réactions de décomposition/ gazéification du char et le craquage du méthane puis la réaction de gazéification du carbone graphite (la réaction de Boudouard).

En effet, le mécanisme de la réaction de Boudouard a été présenté par Laurendau [35] comme suit :



Où C_f désigne un site actif de carbone libre et C(O) un site actif de carbone contenant de l'oxygène produit lors de la dissociation de CO₂ sur ce site. La présence du Ni favorise la dissociation des molécules de CO₂ sur les sites actifs de Ni (Ni⁰) par l'extraction d'oxygène du CO₂. Ceci conduit à la formation d'un complexe intermédiaire nickel-carbone-oxygène qui participe à la formation de CO entraînant une accélération de la conversion de CO₂ en CO sur la surface des sites actifs [15].

En conclusion, tous les résultats expérimentaux des analyses des gaz et thermogravimétriques ainsi que l'estimation des paramètres cinétiques lors de la pyro-gazéification de bois brut et imprégnés montrent que, même à des faibles teneurs, le Ni peut jouer un rôle catalytique important sur cette réaction sous sa forme métallique.

4.5 Etudes expérimentales et thermodynamiques de la pyro-gazéification du bois imprégné : complémentarités et différences

L'étude cinétique de la pyro-gazéification du bois par ATG est la méthode la plus employée pour évaluer les vitesses des réactions mises en jeu ainsi que pour étudier l'influence d'un paramètre ou d'un élément sur la cinétique de ces réactions. Cependant, la compréhension du rôle des inorganiques présents dans le bois sur les différentes réactions par cette méthode reste toujours incomplète au vu de la difficulté d'une part d'analyser ces éléments et d'autre part de comprendre l'intégralité des réactions secondaires qui se déroulent dans le système. En augmentant la teneur de l'élément étudié (par exemple Ni, Fe...) dans le bois, plusieurs études ont réussi à déterminer l'influence catalytique ou inhibitrice de ces éléments au cours de la pyro-gazéification de bois [36]. Il a ainsi été clairement montré que cette activité dépend à la fois de la forme physique et chimique sous laquelle cet élément est présent dans le système au cours de la réaction.

Bien que l'équilibre ne soit pas toujours atteint durant les réactions de pyro-gazéification, les calculs thermodynamiques ont quant à eux montré une certaine efficacité à prévoir la spéciation de ces éléments inorganiques dans ce type de procédé [35–37].

Dans ce travail, les deux approches ont été menées en parallèle. Une discussion portant sur l'apport de ces deux approches, en terme de données expérimentales (thermogrammes, caractérisations élémentaires des bois et cendres, spéciations des cendres par DRX) et de calculs thermodynamique (nature et quantité des phases à l'équilibre, en systèmes ouvert et fermé) est présentée dans les paragraphes qui suivent.

Cette discussion est axée sur trois points : la représentation globale des réactions (évolution des gaz majoritaires), la distribution des éléments (soit en phase gaz, soit en phases condensées) et la nature des phases condensées. L'influence de la teneur en nickel est également abordée.

4.5.1 Evolution des gaz majoritaires au cours de la pyro-gazéification

Afin de mettre en évidence la différence entre les approches de calculs en « système ouvert » et en « système fermé » détaillées au chapitre 3, une comparaison entre les résultats expérimentaux et les états d'équilibres calculés respectivement en système fermé et ouvert est réalisée.

La Figure 4.19 et la Figure 4.20 présentent ainsi l'évolution de la fraction molaire des deux gaz majoritaires de notre système (CO et CO₂) au cours de la pyro-gazéification de bois brut lors des expériences réalisées dans le réacteur à lit fixe.

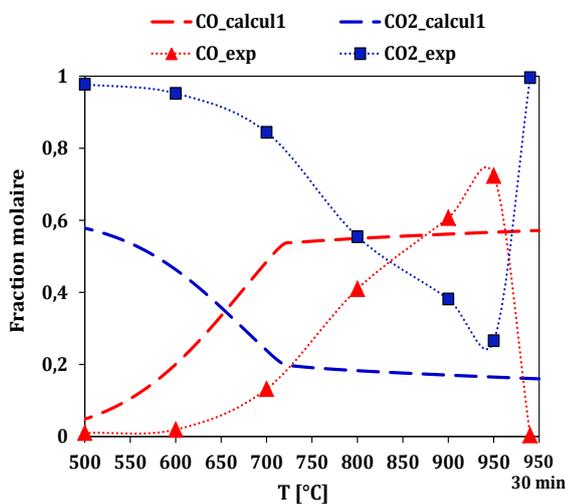


Figure 4.19. Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs d'équilibres en système fermé.

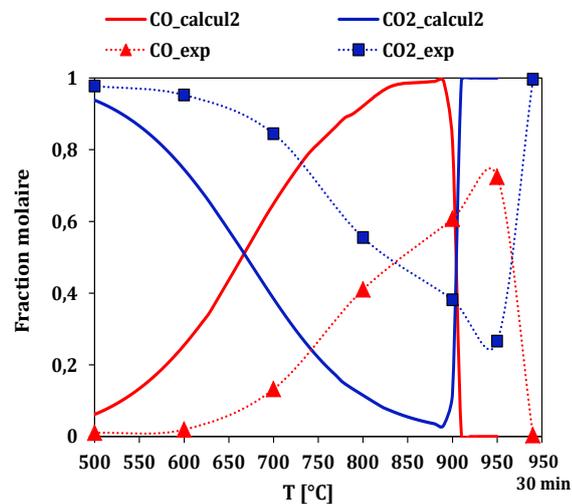


Figure 4.20. Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs d'équilibres en système ouvert.

Il apparaît que les profils de CO et de CO₂ expérimentaux sont plus proches de ceux de la configuration en système ouvert. En effet, les calculs d'équilibres en système ouvert (Figure 4.20) montrent que la réaction de pyro-gazéification se termine à une température de 900 °C, puisqu'au-delà de cette température la proportion de monoxyde de carbone généré tombe à zéro. Dans le réacteur à lit fixe, cet état est atteint après une isotherme de 30 min à 950 °C.

Dans le cas du calcul en système fermé, un équilibre CO/CO₂ s'établit à partir d'environ 700°C, et ne permet pas de reproduire l'état final.

4.5.2 Distribution des éléments après la pyro-gazéification

4.5.2.a Distribution des éléments : cas du bois brut

Les calculs d'équilibres thermodynamiques permettent d'avoir un aperçu de la distribution théorique des différents éléments contenus dans le bois, dont les métaux lourds, au cours de la pyro-gazéification. Dans l'objectif d'établir une comparaison avec les données expérimentales disponibles, les valeurs expérimentales de la fraction libérée ont été déterminées à partir des analyses élémentaire des échantillons solides avant et après la pyro-gazéification. La fraction libérée d'un élément i (α_i^{exp}) est ainsi calculée à partir de la formule Eq 4.16, avec $x_{i,b}$ la teneur initiale en i dans le bois brut (Tableau 2.7), $x_{i,c}$ la teneur de i dans les cendres (Tableau 4.8) et TC le taux de cendre du bois (Tableau 4.7):

$$\alpha_i^{exp} = \frac{x_{i,b} - (x_{i,c} \times TC)}{x_{i,b}} \times 100 \quad \text{Eq 4. 16}$$

Les valeurs calculées par la thermodynamique (α_i^{cal}) sont déterminées par un calcul similaire à partir de la formule Eq 4.17, avec x_i^g la fraction totale de i dans la phase gaz à 950 °C et x_i^l la fraction totale de i dans la phase liquide à 950 °C :

$$\alpha_i^{cal} = \frac{x_i^g + x_i^l}{x_{i,b}} \times 100 \quad \text{Eq 4. 17}$$

Une comparaison des fractions libérées expérimentales et calculées en système ouvert et fermé est présentée sur la Figure 4.21.

Il apparaît en premier lieu que les calculs d'équilibres, tout comme les données expérimentales, indiquent que l'intégralité des éléments Ca, B, Ba, Si, Mn, Mg, et Ni restent dans les cendres.

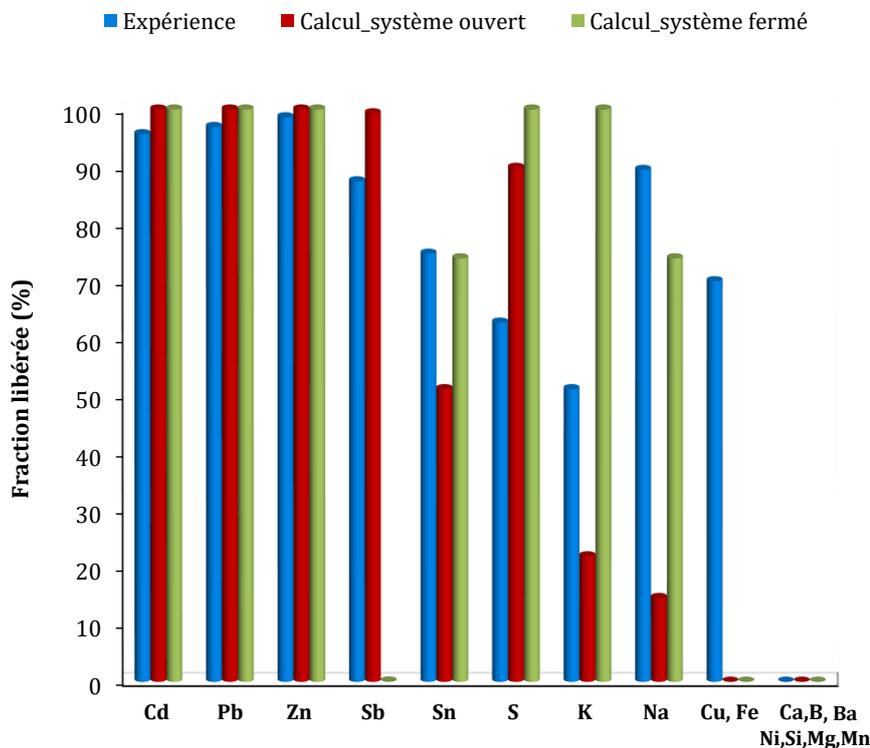


Figure 4.21. Fractions libérées expérimentales et théoriques du B, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Si et Zn lors de la pyro-gazéification du bois brut à 950 °C.

Les métaux lourds Zn, Pb et Cd passent eux intégralement en phase gaz selon les calculs d'équilibre. Les données expérimentales sont en bon accord, car les fractions libérées de ces trois métaux lourds dépassent 97 %.

Pour l'étain, sa fraction libérée calculée en système fermé (74 %) est très proche de la valeur expérimentale (75 %) alors que celle trouvée en système ouvert est inférieure (51 %). Pour l'antimoine, la valeur calculée en système ouvert est plus représentative de la valeur expérimentale. En effet, en système fermé, Sb reste « piégé » sous forme d'un composé intermétallique avec le Ni alors qu'en système ouvert, il passe totalement en phase gaz, car Ni s'oxyde en NiO et ne reste donc pas sous forme métallique.

Comme le montre la Figure 4.21 et comme discuté dans le chapitre 3 (§ 3.4.1.b), le comportement des alcalins (K et Na) et du soufre varie fortement selon le système pris en compte (ouvert et fermé) et diffère des valeurs expérimentales. Les écarts observés sur le Na, K, S et même l'Al, le Cu et le Fe peuvent être dus à la formation de solutions

liquides dans lesquelles ces éléments sont dissous, comme évoqué dans le chapitre précédent à propos de la prise en compte des solutions SLAGA et SALTF et de la limitation globale des bases de données. De plus pour le système ouvert, les interactions entre les gaz produits et le solide (char) sont négligées alors qu'en réalité, elles peuvent contribuer à la vaporisation d'une partie de ces éléments. En système fermé, ces interactions sont poussées jusqu'aux équilibres thermodynamiques et sont donc surestimées par rapport aux conditions expérimentales. Tous ces facteurs peuvent contribuer aux écarts observés entre les calculs d'équilibre et les valeurs expérimentales.

Pour les calculs en système fermé, la même problématique a été rencontrée par Froment et al [38], ces auteurs n'ayant pas pu faire correspondre leurs calculs thermodynamiques et leurs données expérimentales surtout pour les éléments alcalins K et Na.

Ces résultats montrent que les calculs thermodynamiques en système fermé ou en système ouvert sont en très bonne adéquation avec les mesures expérimentales pour plusieurs éléments malgré la différence entre les systèmes étudiés (système ouvert/fermé/réacteur en lit fixe).

Ces calculs permettent ainsi de prévoir les températures de vaporisation et la spéciation des métaux lourds (Zn, Cd et Pb) qui sont libérés de la phase condensée au cours de la pyro-gazéification des bois brut et imprégnés. La détermination de ces paramètres est expérimentalement très délicate et le recours aux calculs thermodynamiques permet ainsi de mieux gérer par la suite les méthodes et les configurations adéquates pour le piégeage de ces métaux lors de la pyro-gazéification des biomasses contaminées.

Les calculs d'équilibre ont également permis de prévoir le comportement de Ca, B, Ba, Si, Mn, Mg et Ni, qui sont tous récupérés dans les cendres.

Les autres éléments, dont Al, Cu, K, Fe et Na, présentent un comportement intermédiaire (une partie est volatilisée, l'autre non), qui est donc fortement lié à la nature du réacteur expérimental utilisé. Pour ces éléments, même si des calculs supplémentaires tenant compte des solutions liquides pourraient être réalisés pour affiner la compréhension d'un point de vue purement thermodynamique, il est clair

qu'une simulation précise de leur comportement passe par la modélisation complète du réacteur utilisé, ce qui dépasse le cadre de ce travail.

4.5.2.b Distribution des éléments - Effet du Nickel

Lors de la modification de la teneur en Ni dans le bois, les valeurs des fractions libérées calculées et mesurées de la majorité des éléments ne varient pas, à l'exception des éléments S, Sn et Zn. L'évolution des valeurs de ces fractions est présentée dans le Tableau 4.9.

Les calculs d'équilibre en système ouvert ainsi que les données expérimentales montrent que la quantité de soufre libérée diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni. Les calculs indiquent (Figure 3.31 du chapitre 3) que cette diminution est due au piégeage du soufre par le nickel, sous forme $Ni_3S_2(l)$. Par ailleurs, plusieurs études sur les catalyseurs de la réaction de reformage du méthane ont montré que le soufre peut être un poison pour les catalyseurs à base de nickel car il est parmi les matériaux ayant la plus forte affinité pour l'adsorption du soufre [40-41].

Tableau 4.9. Influence du Ni sur la fraction libérée de S, Sn et Zn entre les calculs d'équilibres et les valeurs expérimentales.

%	S			Sn			Zn		
	①	②	③	①	②	③	①	②	③
bois brut	63	90	100	75	51	74	99	100	100
bois-0,01-Ni	28	46	100	61	8	45	86	100	100
bois-0,05-Ni	-	17	100	59	26	45	85	100	100
bois-0,07-Ni	-	17	100	24	26	45	78	100	100

① Expérience ② Calcul système ouvert ③ Calcul système fermé

Le Tableau 4.9 montre également qu'avec l'augmentation de la teneur en Ni dans le bois, le pourcentage d'étain dans les cendres augmente. La même tendance est trouvée avec les valeurs des fractions libérées en système fermé et ouvert.

Pour le zinc nous n'observons aucune variation sur les résultats de calculs d'équilibre dans les deux systèmes alors que la fraction expérimentale diminue

légèrement. Ceci est peut-être dû à un effet inhibiteur du soufre sur l'évaporation de cet élément.

4.5.3 Spéciation des éléments après la pyro-gazéification

4.5.3.a Spéciation des inorganiques majoritaires dans le bois brut

Le Tableau 4.10 regroupe une comparaison de la spéciation des éléments majoritaires, après la pyro-gazéification du bois brut dans le réacteur à lit fixe et selon les calculs d'équilibre.

Tableau 4.10. Comparaison de la spéciation des éléments majoritaires à 950 °C.

	Analyse DRX	Equilibre en système ouvert	Equilibre en système fermé
Ca	Ca₅(PO₄)₃(OH) - Ca₃Mg(SiO₄)₂ - CaO	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ - Ca ₅ (SiO ₄) ₂ F ₂ - CaO - Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - CaF ₂	Ca₅(PO₄)₃(OH) - Ca₅(SiO₄)₂F₂ - CaO - Ca₂Fe₂O₅ - CaF₂
K	K₂SO₄	K₂SO₄	-
Mg	MgO - Ca₃Mg(SiO₄)₂	MgO	MgO
P	Ca₅(PO₄)₃(OH)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	Ca₅(PO₄)₃(OH)
Si	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ F ₂	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ F ₂

Comme le montre ce tableau, que ce soit pour les analyses par DRX ou les calculs d'équilibre, la majorité des éléments sont sous forme d'oxydes comme le CaO et le MgO. L'élément le plus présent est le calcium qui forme des phases avec le Si, le Mg et le P. La spéciation de cet élément est mieux représentée par le système fermé où nous retrouvons le Ca sous forme d'hydroxyapatite. Alors qu'en système ouvert, vu que tout l'hydrogène est évacué du système dès 470 °C (voir § 3.4.1.a du chapitre 3) et que la majorité du fluor est piégé dans la phase condensée (voir Figure 3.31 du chapitre 3), le Ca est présent dans le système sous forme de fluorapatite. Les calculs d'équilibre laissent de plus envisager la présence d'autres formes du Ca (CaF et Ca₂Fe₂O₅) non détectables par analyses DRX vu leurs faibles concentrations dans l'échantillon.

Pour le potassium, qui est détecté par DRX sous forme des sulfate après la pyro-gazéification, les calculs en système ouvert ont permis de bien prédire sa spéciation et

donc son comportement. Alors qu'en système fermé, tout le potassium passe à la phase gazeuse à partir de 940 °C.

Ces résultats montrent finalement que les deux méthodes de calculs thermodynamiques, que ce soit en système ouvert ou en système fermé, fournissent des informations complémentaires sur le comportement des différents éléments et aident à comprendre leurs interactions.

4.5.3.b Spéciation du nickel

L'état sous lequel se trouve le nickel est un indicateur de son activité catalytique. Comme nous l'avons montré dans la section précédente (§ 4.4.1), la spéciation du Ni est un facteur déterminant pour son activité catalytique : seul le nickel sous forme métallique non alliée est un catalyseur actif.

Lors des essais de pyro-gazéification dans un réacteur à lit fixe, les analyses DRX nous ont permis de déterminer la spéciation du Ni à 450 et 950 °C pour tous les échantillons. De plus, l'échantillon bois-0,05-Ni a été analysé à 800 °C. Les comparaisons sont donc réalisées pour tous les échantillons principalement à 450 °C (Tableau 4.11) et à 950 °C (Tableau 4.12).

Le Tableau 4.11 résume les résultats de spéciation du Ni obtenus avec les analyses DRX des chars produits à 450 °C et les résultats des calculs d'équilibres qui leur correspondent (chapitre 3).

Tableau 4.11. Comparaison de la spéciation du Ni à 450 °C dans les différents échantillons entre les expériences et la simulation.

Echantillon initial	Expérience (DRX) à 450 °C	Simulation en système ouvert et fermé à 450 °C
Bois brut	-	Ni ₃ Sn ₄ (s) – NiSb (s)
Bois-0,01-Ni	-	Ni ₃ S ₂ (s)
Bois-0,05-Ni	Ni (s)	Ni (s)
Bois-0,07-Ni	Ni (s)	Ni (s)

Ce tableau montre que les résultats expérimentaux sont en cohérence avec les résultats des calculs thermodynamiques en système ouvert et fermé pour le bois-0,05-Ni et le bois-0,07-Ni où le nickel est sous sa forme métallique.

Pour des concentrations initiales en Ni correspondant au bois brut et au bois-0,01-Ni, les calculs d'équilibres montrent qu'à 450°C la majorité du Ni est présent sous forme d'alliage pour le bois brut et sous forme de sulfure pour bois-0,01-Ni. Par contre en DRX le Ni n'a pas été détecté vu sa faible teneur dans le char pour ces deux échantillons.

Pour le bois brut, les résultats des calculs d'équilibres montrent que la quantité initiale de Ni ne permet pas la production de nickel métallique alors que pour l'échantillon bois-0,01-Ni, la majorité du Ni(s) se forme à partir de 700 °C. Les résultats des analyses de CO pour cet échantillon (Figure 4.16 (C)) ont confirmé qu'effectivement la production de ce gaz a été catalysée seulement à partir de cette température. Pour les deux autres échantillons, les quantités initiales de Ni sont suffisantes pour former Ni métallique à des faibles températures ($T < 450$ °C), ce qui est en accord avec une détection expérimentale de l'activité catalytique du Ni dès le début de la réaction de gazéification.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Richardson et al. [28] qui ont montré par une étude expérimentale que l'augmentation de la teneur en Ni dans le bois accélère la production des particules métalliques de Ni à des faibles températures. La formation de ces particules accélère donc l'activité catalytique du Ni à des températures plus basses.

Pour l'échantillon bois-0,05-Ni, l'analyse DRX (Figure 4.18) a montré que le Ni est sous forme métallique à 800 °C. Les calculs thermodynamiques en système ouvert comme en système fermé avec la même teneur montrent qu'effectivement le Ni est sous forme métallique à cette température.

Contrairement aux résultats trouvés à 450 °C et 800 °C, une différence est constaté entre la spéciation du Ni à 950 °C en système ouvert et fermé (Tableau 4.12). En effet, le Ni est majoritairement sous forme de NiO dans un système ouvert ce qui est en cohérence avec les analyse DRX. Alors qu'en système fermé, il est principalement sous forme métallique.

Tableau 4.12 Comparaison de la spéciation du Ni à 950 °C pour les différents échantillons entre les expériences et la simulation.

	Analyse (DRX)	Calcul d'équilibre (système ouvert)	Calcul d'équilibre (système fermé)
Bois brut	-	NiO	NiSb* - Ni ₃ Sn
Bois-0,01-Ni	NiO	NiO	Ni* - NiSb - Ni ₃ Sn
Bois-0,05-Ni	NiO	NiO* - Ni - Ni ₃ Sn - Ni ₃ S ₂ (l)	Ni* - Ni ₃ Sn - NiSb
Bois-0,07-Ni	NiO	NiO* - Ni - Ni ₃ Sn - Ni ₃ S ₂ (l)	Ni* - Ni ₃ Sn - NiSb

* Composé majoritaire

En effet, comme nous l'avons établi dans le chapitre 3, en système ouvert, une fois tout le carbone gazéifié, le milieu est composé essentiellement de CO₂ et devient oxydant, impliquant l'oxydation de tous les métaux lourds qui restent dans la phase condensée. Alors qu'en système fermé ces métaux, dont le nickel, restent sous forme métallique, du fait d'un équilibre CO/CO₂ plus réducteur.

La présence de sulfure de nickel (Ni₃S₂ (l)) dans la phase condensée en système ouvert, même en faible quantité, explique la diminution de la fraction libérée de soufre observée dans les calculs d'équilibres et aussi expérimentalement (Tableau 4.9).

En conclusion cette étude nous a permis de valider la spéciation du Ni dans les deux systèmes fermé et ouvert à 450 °C et à 800 °C grâce aux analyses DRX. Les calculs en système ouvert reproduisent mieux les conditions du réacteur étudié (sous balayage de CO₂), et permettent de calculer la spéciation du nickel de manière cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux, et de reproduire les conditions (température et quantité) sous lesquelles le nickel est sous sa forme active pour la catalyse des réactions de pyro-gazéification.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des essais de pyro-gazéification de bois brut et imprégnés à des faibles teneurs en Ni. Les analyses thermogravimétriques et les analyses des gaz et des solides produits permettent de valider l'activité catalytique du nickel sur les vitesses des réactions et la production de

gaz de synthèse. L'effet le plus significatif a été observé sur la production d' H_2 où elle a augmenté de plus de 500 % durant la pyrolyse et d'environ 22 % durant la gazéification. Ces résultats montrent que, même à des faibles teneurs en Ni (entre 0,016 et 0,086 mol/ kg de bois) par rapport aux teneurs habituellement utilisées dans la littérature (entre 0,28 et 0,49 mol/kg de bois) [27][41], ce métal a une activité catalytique importante.

Il a également été montré que cette activité catalytique dépend de la teneur et surtout de la forme chimique de cet élément au cours de la réaction. L'augmentation de la teneur en Ni dans le bois favorise les réactions de pyro-gazéification à des températures plus basses (d'environ 100 °C), grâce à la diminution des températures de formation des particules de Ni métalliques.

La confrontation des calculs d'équilibre avec les résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur à lit fixe montre qu'aucune des deux options de calcul (systèmes ouvert et fermé) ne reproduit parfaitement le comportement des 28 éléments présents dans le bois. En effet, que ce soit en système ouvert ou fermé, les calculs thermodynamiques ont pour objectif d'apporter un complément d'informations par rapport aux essais expérimentaux, et non de simuler le comportement du réacteur à lit fixe.

Les analyses des chars produits après les réactions de pyrolyse et de gazéification ont cependant permis de valider la spéciation du Ni déterminée par les calculs d'équilibres dans les deux systèmes. Les calculs d'équilibres en système ouvert prévoient de manière plus satisfaisante la spéciation ainsi que la zone de température dans laquelle ce métal est actif. Ces calculs, ainsi que les bilans élémentaires réalisés sur les différentes espèces présentes dans les cendres, montrent également que le nickel empêche l'évaporation du soufre et de l'étain lors de la pyro-gazéification du bois imprégné.

La validation de la présence du Ni sous sa forme métallique (Ni^0) par les calculs thermodynamiques dans les zones où nous avons détecté expérimentalement son effet catalytique (entre 450 et 900 °C) confirme donc que ces calculs sont un outil efficace pour réduire l'effort expérimental fourni lors de la détermination et la compréhension de l'activité du Ni au cours de la pyro-gazéification de la biomasse contaminée.

De plus, grâce à l'étude thermodynamique, la connaissance des teneurs et des spéciations des métaux lourds comme le Zn, Pb et Cd, dans les gaz permettrait de prévoir les méthodes et les configurations le mieux adéquates pour le piégeage de ces métaux lors de la pyro-gazéification des biomasses contaminées.

Références bibliographiques

- [1] I. K. PBAN, D. V. M. H, and RASKIN, "Phytoextraction - the use of plants to remove heavy-metals from soils," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 1232–1238, 1995.
- [2] J. Melorose, R. Perroy, and S. Careas, *X-Ray Techniques in Catalysis*, vol. 5. Berlin Heidelberg: Springer, 1984.
- [3] W. Brockner, C. Ehrhardt, and M. Gjikaj, "Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, in comparison to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$," *Thermochim. Acta*, vol. 456, no. 1, pp. 64–68, 2007.
- [4] C. Dupont, T. Nocquet, J. A. Da Costa, and C. Verne-Tournon, "Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 20, pp. 9743–9748, 2011.
- [5] I. Sircar, A. Sane, W. Wang, and J. P. Gore, "Experimental and modeling study of pinewood char gasification with CO_2 ," *Fuel*, vol. 119, pp. 38–46, 2014.
- [6] A. Bhat, J. V. Ram Bheemarasetti, and T. Rajeswara Rao, "Kinetics of rice husk char gasification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, no. 18, pp. 2061–2069, 2001.
- [7] S. Nilsson, A. Gómez-Barea, and D. F. Cano, "Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed," *Fuel*, vol. 92, no. 1, pp. 346–353, 2012.
- [8] C. Di Blasi, "Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 121–140, 2009.
- [9] C. Dupont, S. Jacob, K. O. Marrakchy, C. Hognon, M. Grateau, F. Labalette, and D. Da Silva Perez, "How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics," *Energy*, vol. 109, pp. 430–435, 2016.
- [10] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control," *AIChE J.*, vol. 26, no. 3, pp. 379–386, 1980.
- [11] Y. Huang, X. Yin, C. Wu, C. Wang, J. Xie, Z. Zhou, L. Ma, and H. Li, "Effects of metal catalysts on CO_2 gasification reactivity of biomass char," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 5, pp. 568–572, 2009.
- [12] P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, "Conversion of the greenhouse gas CO_2 to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review,"

- Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 615–632, 2015.
- [13] N. Sadhwani, S. Adhikari, M. R. Eden, Z. Wang, and R. Baker, “Southern pines char gasification with CO₂-Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 150, pp. 64–70, 2016.
- [14] P. Lahijani, Z. A. Zainal, and A. R. Mohamed, “Catalytic effect of iron species on CO₂ gasification reactivity of oil palm shell char,” *Thermochim. Acta*, vol. 546, pp. 24–31, 2012.
- [15] J. L. Figueiredo, J. Rivera-Utrilla, and M. A. Ferro-Garcia, “Gasification of active carbons of different texture impregnated with nickel, cobalt and iron,” *Carbon N. Y.*, vol. 25, no. 5, pp. 703–708, 1987.
- [16] J. Kramb, J. Konttinen, A. Gomez-Barea, A. Moilanen, and K. Umeki, “Modeling biomass char gasification kinetics for improving prediction of carbon conversion in a fluidized bed gasifier,” *Fuel*, vol. 132, pp. 107–115, 2014.
- [17] NF-EN-ISO-18122, “Biocombustibles solides — Méthode de détermination de la teneur en cendres,” p. 3, 2015.
- [18] S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, and J. A. Kozinski, “Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials,” *Waste Biomass Valor*, vol. 7, no. 2, pp. 201–235, 2016.
- [19] Y. Zhang, M. Ashizawa, S. Kajitani, and K. Miura, “Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars,” *Fuel*, vol. 87, no. 4–5, pp. 475–481, 2008.
- [20] C. Dupont, G. Boissonnet, J.-M. Seiler, P. Gauthier, and D. Schweich, “Study about the kinetic processes of biomass steam gasification,” *Fuel*, vol. 86, no. 1–2, pp. 32–40, Jan. 2007.
- [21] M. M. Yung, W. S. Jablonski, and K. A. Magrini-Bair, “Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 1874–1887, 2009.
- [22] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, and G. Volle, “Pyrolysis of metal impregnated biomass : An innovative catalytic way to produce gas fuel,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, pp. 291–300, 2007.
- [23] F. X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, and J. Valette, “Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol.

- 95, pp. 213–226, 2012.
- [24] Y. Richardson, “Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse: Génération in-situ de nanoparticules à base de nickel ou de fer au cours de l’étape de pyrolyse,,” Thèse de doctorat en Chimie des matériaux, Université Montpellier 2, 2010.
- [25] Z. Boukha, M. Kacimi, M. F. R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, and M. Ziyad, “Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 317, no. 2, pp. 299–309, 2007.
- [26] J. T. Gallagher and H. Harker, “Reaction of carbon with oxidizing gases: Catalysis by compounds of iron, cobalt and nickel,” *Carbon N. Y.*, vol. 2, pp. 163–173, 1964.
- [27] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross, “Review of literature on catalysts for biomass gasification,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 155–173, 2001.
- [28] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, and A. Julbe, “General in situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂ -rich syngas production from biomass gasification,” *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 382, no. 2, pp. 220–230, 2010.
- [29] T. G. Devi and M. P. Kannan, “Nickel catalyzed air gasification of cellulosic chars s jump in reactivity,” *Energy and Fuels*, no. 16, pp. 583–590, 2001.
- [30] Sharma.K., F. J. Vastola, and P. L. Walker, “Reduction of nickel oxide by carbon: II. Interaction between nickel oxide and natural graphite,” *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 4, pp. 529–533, 1997.
- [31] J. T. Richardson, R. Scates, and M. V. Twigg, “X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, no. 1, pp. 137–150, 2003.
- [32] W.-J. Jang, D.-W. Jeong, J.-O. Shim, H.-M. Kim, H.-S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, “Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application,” *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 80–91, 2016.
- [33] I. Wender, “Reactions of synthesis gas,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 189–297, 1996.
- [34] H. C. Butterman and M. J. Castaldi, “CO₂ as a carbon neutral fuel source via enhanced biomass gasification,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 23, pp. 9030–9037, 2009.
- [35] N. M. Laurendeau, “Heterogeneous kinetics of coal char gasification and

- combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 221–270, 1978.
- [36] A. Nzihou, B. Stanmore, and P. Sharrock, "A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal," *Energy*, vol. 58, pp. 305–317, Sep. 2013.
- [37] K. Lundholm, A. Nordin, and R. Backman, "Trace element speciation in combustion processes — Review and compilations of thermodynamic data," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, pp. 1061–1070, 2007.
- [38] K. Froment, F. Defoort, C. Bertrand, J. M. Seiler, J. Berjonneau, and J. Poirier, "Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification," *Fuel*, vol. 107, pp. 269–281, 2013.
- [39] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, and D. Baxter, "Trace element concentrations and associations in some biomass ashes," *Fuel*, vol. 129, pp. 292–313, Aug. 2014.
- [40] P. M. Mortensen and I. Dybkjær, "Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 495, pp. 141–151, 2015.
- [41] P. J. Woolcock and R. C. Brown, "A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas," *Biomass Bioenerg.*, vol. 52, pp. 54–84, 2013.
- [42] C. Guizani, F. J. Escudero Sanz, and S. Salvador, "The nature of the deposited carbon at methane cracking over a nickel loaded wood-char," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 4, pp. 423–432, 2016.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Ce travail de recherche avait pour objectif de comprendre le comportement des métaux lourds et d'évaluer leur influence sur les réactions de pyro-gazéification de biomasse contaminée. Cette étude est basée sur une approche combinée, expérimentale et thermodynamique. Les essais expérimentaux ont été réalisés à deux échelles : micro, via des analyses thermogravimétriques, et pilote, via des essais sur un réacteur à lit fixe. L'approche thermodynamique, basée sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs d'un système constitués de 28 éléments pouvant former des milliers de composés, permet de conforter et compléter les résultats expérimentaux et d'aider à mieux comprendre le comportement des métaux lourds présents dans le bois. Parmi les métaux lourds qui peuvent être présents dans la biomasse contaminée comme le Pb, le Zn et le Cd, nous avons axé notre étude principalement sur le nickel. Ce choix est motivé par deux raisons majeures : la performance catalytique importante de ce métal déjà connue dans la littérature et sa stabilité au cours du processus de la pyro-gazéification. Cette dernière propriété permet d'étudier l'influence de sa présence dans le bois sur toute la gamme de température du procédé de pyro-gazéification.

Les résultats majeurs obtenus au cours de ces travaux de recherche sont les suivants :

- le développement d'une méthodologie d'insertion du nickel dans le bois, sans altérer sa structure et en maîtrisant la composition et l'homogénéité des échantillons étudiés. Ces travaux ont donné lieu à une publication à paraître dans *Waste and Biomass Valorization* [1] ;
- la prévision du comportement de tous les éléments présents dans le bois, plus particulièrement les métaux lourds, au cours de la pyro-gazéification grâce aux calculs d'équilibres thermodynamiques. La méthodologie associée à ces calculs a

été publiée sous forme d'un acte de conférence dans la série d'ouvrage Computer Aided Chemical Engineering [2];

- l'évaluation de l'effet catalytique du Ni lors de la pyro-gazéification du bois : influence de la quantité de Ni sur la composition et la nature des gaz émis.
- la mise en évidence du lien entre la spéciation chimique et physique du Ni, déterminée par des calculs d'équilibre et validée par analyse, et son effet catalytique, déterminée expérimentalement, sur les réactions de pyro-gazéification.

Ces quatre résultats majeurs sont développés ci-dessous.

Méthodologie d'insertion du nickel dans le bois

Dans le but de contrôler l'homogénéité et la composition des échantillons utilisés et d'étudier l'influence de la teneur du nickel, nous avons choisi de l'insérer dans la matrice du bois brut par imprégnation liquide. Une étude approfondie sur la méthode d'insertion du nickel dans la matrice du bois par imprégnation a été effectuée afin de définir les conditions d'imprégnation adaptées à l'étude du seul effet catalytique du Ni et éviter une dégradation prononcée du bois. A cette fin, les échantillons imprégnés dans des solutions de différentes concentrations de nitrate du nickel ont été caractérisés par des analyses thermogravimétriques afin d'évaluer l'influence de l'étape d'imprégnation et de la présence du Ni sur leurs dégradations thermiques. En parallèle, des analyses élémentaires de la composition de tous les échantillons ont été réalisées pour quantifier leurs compositions après l'imprégnation, à l'aide d'un protocole analytique spécifiquement développé dans ce travail.

Il a été démontré que l'imprégnation du métal est une étape clé pour la compréhension de son impact sur le mécanisme de pyro-gazéification de la biomasse. L'imprégnation du bois durant 24 heures à des concentrations inférieures à 0,1 % massique de Ni dans la solution d'imprégnation a permis (i) de limiter les modifications de la structure du bois habituellement observées lors de l'étape d'imprégnation et (ii) d'augmenter la teneur en Ni dans le bois brut afin de se trouver dans l'ordre de grandeur caractéristique des plantes de phytoextraction [3].

Prévision du comportement des métaux lourds

Les échantillons sélectionnés ont ensuite été utilisés pour étudier le comportement des métaux lourds présents dans le bois (Pb, Zn, Cd, Cu, et Ni), ainsi que tous les autres éléments, au cours de la pyro-gazéification des bois brut et imprégnés. En raison des limitations imposées par le logiciel de calculs thermodynamiques FactSage, une méthode de simplification de la base de données SGPS des composés gazeux purs (base de données du logiciel FactSage), a été proposée. Cette simplification a permis de réaliser les calculs d'équilibre en tenant compte de la composition complète du bois (28 éléments). Deux méthodes de calculs thermodynamiques ont été ensuite utilisées pour mieux décrire les interactions entre les différents composés au cours de la pyro-gazéification de bois sous CO₂.

La première méthode, habituellement utilisée dans les calculs d'équilibres, consiste à réaliser les calculs en système fermé où toutes les interactions entre les gaz produits et la phase condensée sont prises en compte. Les résultats de ces calculs montrent que les métaux lourds étudiés se retrouvent dans la phase condensée sous forme de sulfures et seul le Cd, le Pb et le Zn sont vaporisés au cours de la pyro-gazéification. Cela signifie que ces métaux se retrouvent dans les cendres volantes à la fin du procédé tandis que le Cu, le Co et le Ni restent dans la phase condensée donc dans les mâchefers. La prise en compte de deux solutions liquides dans les calculs d'équilibres en système fermé a modifié en partie la prédiction du comportement de certains métaux lourds comme le Cu, le Pb et le Zn surtout à des faibles températures ($T < 750$ °C). Cependant aucun changement de comportement notable sur le Ni, élément sur lequel nous portons plus particulièrement notre intérêt dans cette étude, n'est remarqué lors de la prise en compte des solutions liquides.

La deuxième méthode de calcul, en système ouvert, a permis d'étudier et de prédire le comportement des différents métaux dans un réacteur ouvert en mettant en avant les réactions entre la phase condensée et l'agent gazéifiant. Cette méthode de calcul des équilibres a permis de présenter l'atmosphère dans un réacteur ouvert où tous les gaz produits sont évacués dès leur production. Ces calculs montrent que le comportement des métaux lourds marque un changement notable à 900 °C, lors de l'évacuation de tout le CO produit et de la consommation de tout le carbone disponible dans le char. A partir de cette température le milieu gazeux, constitué essentiellement

de CO₂, devient oxydant et tous les métaux considérés s'oxydent. L'augmentation de la teneur de Ni a mis en évidence que le nickel forme dans un premier temps un composé intermétallique avec le Sb puis le Sn, et finalement des sulfures, puis qu'à partir de 700 °C la majorité du Ni se trouve sous forme métallique. Les calculs en système ouvert ont également mis en évidence la capacité du Ni à piéger l'étain et surtout le soufre.

Effet catalytique du Ni - Complémentarité des approches expérimentales et thermodynamique

Les essais de pyro-gazéification de bois brut et contaminés sous CO₂ ont montré que, même à des faibles teneurs en Ni (entre 0,016 et 0,086 mol/ kg de bois) ce métal a une activité catalytique importante. En effet les analyses thermogravimétriques et les analyses des gaz et des solides produits ont montré que le Ni catalyse les réactions de craquage des goudrons, de reformage du méthane, de la gazéification du char et également la réaction de Boudouard. L'augmentation de la teneur en Ni dans le bois a favorisé (i) les réactions de pyro-gazéification à des températures plus basses (d'environ 100 °C) et (ii) la production de gaz de synthèse surtout l'H₂ (+ de 500 %), grâce à la diminution des températures de formation des particules de Ni métallique. Ceci a permis de conclure que l'activité catalytique du Ni dépend de sa teneur et surtout de sa spéciation au cours de la réaction. Moyennant l'utilisation de méthodes expérimentales spécifiques, la spéciation du Ni a été déterminée à trois températures d'essais (450 °C, 800 °C et 950 °C) principalement pour les échantillons les plus concentrés en Ni. Les calculs thermodynamiques quant à eux permettent de déterminer aisément cette spéciation tout au long de la réaction de pyro-gazéification pour tous les échantillons étudiés.

Les calculs en système ouvert, comparés aux résultats expérimentaux, permettent de prévoir d'une manière plus satisfaisante la spéciation du nickel (Ni⁰), ainsi que la zone de température correspondant à son activité catalytique. A partir des calculs et des bilans élémentaires réalisés sur les différentes espèces minérales, un taux croissant de soufre et d'étain a été observé dans les cendres. La rétention de ces éléments est due à la présence de nickel, limitant ainsi leur volatilisation au cours de la pyro-gazéification du bois imprégné.

La présence du Ni métallique (Ni^0) dans les zones où nous avons détecté expérimentalement son effet catalytique (entre 450 et 900 °C) a été validée par les calculs thermodynamiques. Ces calculs constituent donc un outil prédictif et efficace pour la détermination des conditions opératoires permettant d'observer l'activité du Ni au cours de la pyro-gazéification de la biomasse contaminée. Par ailleurs, la connaissance des teneurs et des spéciations des métaux lourds comme le Zn, Pb et Cd dans les gaz permettrait de prévoir les méthodes et les configurations les plus adéquates pour le piégeage de ces métaux lors de la pyro-gazéification des biomasses contaminées.

Cette étude met ainsi en exergue l'apport mutuel des approches thermodynamiques et expérimentales à la compréhension du comportement des métaux lourds et plus spécifiquement de l'effet catalytique du Ni.

Perspectives

Le travail de recherche réalisé dans le cadre de cette thèse, donne lieu à plusieurs perspectives :

- prendre en compte, dans les calculs d'équilibres, les solutions liquides et étudier leur influence sur le comportement des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification dans le cas d'un système ouvert ;
- étudier le comportement des métaux lourds dans le réacteur de pyro-gazéification de la biomasse contaminée au cours de l'étape de condensation, ce qui nécessite la mise au point d'un dispositif expérimental spécifique ;
- établir un mécanisme réactionnel ainsi qu'un modèle cinétique adapté et déterminer les paramètres cinétiques des réactions de pyro-gazéification de la biomasse contaminée en tenant compte des teneurs en métaux lourds ;
- exploiter les méthodologies expérimentales et numériques mises en place dans ce travail pour améliorer la compréhension du devenir et du rôle d'autres métaux lourds comme le cadmium, le zinc ou le cuivre au cours de la pyro-gazéification de la biomasse contaminée ;
- utiliser des échantillons avec des fortes teneurs en deux ou plusieurs métaux lourds (par exemple Ni-Pb), en vue de prévoir et de comprendre les interactions entre ces métaux au cours des réactions de pyro-gazéification.

Enfin, la réalisation d'essais de pyro-gazéification et des calculs d'équilibre en utilisant des biomasses contaminées comme les plantes de phytoextraction serait un moyen pour évaluer la validité des travaux réalisés avec la biomasse imprégnée et favoriser ainsi sa valorisation et son utilisation à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- [1] M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, "Effect of heavy metals impregnation on wood gasification mechanism: case of Nickel," *Waste Biomass Valor*, 2017, 10.1007/s12649-017-9911-3.
- [2] M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, "Behavior of heavy metals during gasification of phytoextraction plants : thermochemical modelling," 12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (PSE2015/ESCAPE25), Copenhagen, Denmark, 31 may – 4 june 2015, in: *Computer Aided Chemical Engineering*, 37 (2015) pp. 341-346.
- [3] I. Kumar, V. Dushenkov, H. Motto, and I. Raskin, "Phytoextraction - the use of plants to remove heavy-metals from soils," *Environ. Sci. Technol*, vol. 29, no. 5, pp. 1232–1238, 1995.

Communications et publications liées à ce travail

- M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, “Effect of Nickel impregnation on wood gasification mechanism” *Waste Biomass Valor*, 2017, 10.1007/s12649-017-9911-3.
- M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, “Behavior of heavy metals during gasification of phytoextraction plants : thermochemical modelling,” , **Oral Communication**, 12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (PSE2015/ESCAPE25), Copenhagen, Denmark, 31 May – 4 June 2015, in: *Computer Aided Chemical Engineering*, 37 (2015) pp. 341-346.
- M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, “Fate and behavior of heavy metals during biomass gasification: Thermodynamic analysis”, **Oral Communication**, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10), 27 September – 1 October 2015, Nice, France.
- M. Said, L. Cassayre, J. Dirion, X. Joulia, and A. Nzihou, “Effect of heavy metals on the kinetics of the gasification reaction: Case of Nickel and Cadmium”. **Oral Communication**, 6th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, 23-26 Mai 2016, Albi, France.

Annexe A

Liste des composés gazeux inorganiques retenus pour les calculs d'équilibres

Al ₂	AlClH ₂ O ₂	B ₂ Cl ₄	CaH ₂ O ₂	Cl ₃ Cr	BK ₂ O ₂	OSn	CSi ₄
AlH	AlClHO	B ₃ Cl ₂ FO ₃	Cd	Cl ₄ Cr	CK ₂ O ₃	F ₂ Sn	C ₂ H ₈ Si
AlH ₃	B ₂	B ₃ Cl ₃ O ₃	CdH ₂ O ₂	ClCrO ₂	KNO ₂	FOSn	NSi ₂
AlC ₂	B ₁₀ H ₁₄	B ₃ ClF ₂ O ₃	CdF ₂	Cu ₂	KNO ₃	SSn	O ₂ Si
Al ₂ C ₂	B ₃ H ₆ N ₃	BCl	CdCl ₂	CuHO	F ₂ K ₂	S ₂ Sn ₂	O ₂ Si ₂
AlN	B ₂ O	BCl ₂ F	Cr	Cu ₄ F ₄	BF ₄ K	Cl ₂ Sn	H ₂ O ₃ Si
Al ₂ O	B ₂ O ₂	BCl ₂ H	Cr ₂	AlCu	KNa	Cl ₂ O ₂ Sn	H ₄ O ₄ Si
Al ₂ O ₂	B ₂ O ₃	BCl ₂ HO	CrN	Cu ₂ S	AlF ₄ K	Cl ₂ O ₄ Sn	C ₂ H ₆ OSi
Al ₂ O ₃	BH ₃ O ₃	BCl ₃	CrO ₃	AlCuS	K ₂ S	Cl ₄ Sn	F ₄ Si
AlH ₃ O ₃	B ₃ H ₃ O ₃	BClFH	Cr ₂ O	AlCuS ₂	K ₂ O ₄ S	ClSn	F ₂ H ₂ Si
AlBO ₂	B ₃ H ₃ O ₆	BClH ₂ O ₂	Cr ₂ O ₂	Cl ₃ Cu ₃	Cl ₂ K ₂	Cl ₃ Sb	CF ₃ H ₃ Si
AlF	BF	BClHO	Cr ₂ O ₃	Cl ₄ Cu ₄	Mg	ClSb	F ₂ O ₂ Si
Al ₂ F ₆	BF ₃	Ba	CrH ₂ O ₂	Fe ₂	MgN	Sb ₄	PSi ₂
AlFO	B ₂ F ₄	Ba ₂ O	CrH ₃ O ₃	FeO ₂	MgO	H ₃ Sb	SSi
AlFHO	BF ₂ H	BaClHO	CrH ₂ O ₄	FeH ₂ O ₂	H ₂ MgO ₂	NSb	S ₂ Si
AlFH ₂ O ₂	B ₃ F ₃ O ₃	BaF	CrH ₄ O ₄	C ₅ FeO ₅	F ₄ Mg ₂	O ₂ Sb	C ₂ Cl ₂ H ₆ Si
AlF ₂ HO	BFH ₂ O ₂	BaF ₂	CrF ₃	F ₄ Fe ₂	MgS	O ₆ Sb ₄	C ₂ ClH ₇ Si
Al ₂ F ₈ Na ₂	B ₃ FH ₂ O ₃	BaFHO	CrFO ₂	FeS	Cl ₄ Mg ₂	F ₃ Sb	CCL ₂ H ₄ Si
AlF ₂ NaO	B ₃ F ₂ HO ₃	BaH ₂ O ₂	CrF ₂ O	Cl ₂ Fe	Sr	F ₅ Sb	CCL ₃ H ₃ Si
Al ₂ Cl ₆	BNaO ₂	BaMoO ₄	CrF ₂ O ₂	Cl ₆ Fe ₂	OSr	P ₃ Sb	Cl ₂ Si
Al ₂ Cl ₈ Ni	AlBO ₂	BaO	CrF ₃ O	Cl ₄ Fe ₂	H ₂ O ₂ Sr	S ₃ Sb ₂	Cl ₃ HSi
AlCl	BS ₂	BaS	CrS	Cl ₃ Fe	BO ₂ Sr	S ₄ Sb ₂	Cl ₄ Si
AlCl ₂ F	B ₂ S ₂	BBaO ₂	CrS ₂	K	F ₂ Sr	Si ₃	ClH ₃ Si
AlCl ₂ HO	B ₂ S ₃	Ca	Cl ₂ Cr	C ₂ K ₂ N ₂	FHOSr	H ₄ Si	P ₄
AlCl ₃	BHS	CaO	Cl ₂ CrO	K ₂ O	SSr	H ₆ Si ₂	C ₂ P ₂
AlClF ₂	BK ₂ O ₂	CaF ₂	Cl ₂ CrO ₂	K ₂ O ₂	Sn ₂	C ₂ Si	CHP
AlClFH	BO ₂ Sr	CaS	Cl ₃ CrO	H ₂ K ₂ O ₂	H ₄ Sn	C ₂ Si ₃	C ₂ H ₇ P
CH ₆ NP	CH ₆ NP	C ₂ H ₈ NP	C ₂ H ₈ NP	O ₉ P ₄	O ₁₀ P ₄	CH ₅ OP	C ₂ H ₇ OP
CF ₂ H ₃ PS	CF ₂ H ₃ PS	CF ₂ H ₃ OPS	C ₂ Cl ₂ H ₅ OP	C ₂ Cl ₂ H ₅ OP	C ₂ Cl ₂ H ₅ P	C ₂ Cl ₂ H ₆ NP	C ₂ ClH ₆ OP
CF ₂ H ₃ P	CF ₂ NP	C ₂ F ₂ H ₆ NP	CF ₂ H ₃ OP	CF ₂ H ₃ OP	CF ₂ H ₃ O ₂ P	AlP	AlP ₂
CCL ₂ H ₃ OPS	CCL ₂ H ₃ OPS	CCL ₂ H ₃ P	CCL ₂ H ₃ PS	CCL ₂ H ₃ PS	CCL ₂ H ₃ PS ₂	CClF ₂ H ₂ PS	CClFH ₃ OP
ClF ₄ P	C ₂ H ₇ PS	F ₃ PS	Cl ₃ P	ClF ₂ OP	ClF ₂ P	S ₂ Ti	Cl ₂ OTi
Cl ₃ OV	Cl ₄ V	Cl ₅ V	Cl ₃ V	Cl ₂ V	Ti ₂	NTi	OTi

Liste des composés gazeux inorganiques retenus pour les calculs d'équilibres

CH ₆ NP	CF ₂ H ₃ PS	Pb	Na	CH ₅ O ₃ P	C ₂ ClH ₆ P	Cl ₄ Pb	NNaO ₃
CH ₆ NP	CF ₂ H ₃ PS	Pb ₂	Na ₂	C ₂ H ₇ O ₃ P	CCl ₂ H ₃ O ₂ P	Mn	F ₃ Na ₃
C ₂ H ₈ NP	CF ₂ H ₃ OPS	OPb	C ₂ N ₂ Na ₂	F ₃ P	CCl ₂ H ₃ OP	HMn	Cl ₂ Na ₂
C ₂ H ₈ NP	C ₂ Cl ₂ H ₅ OP	F ₂ Pb	Na ₂ O	C ₂ FH ₆ P	CCl ₂ H ₃ OP	MnO	Cl ₂ MoO
O ₉ P ₄	C ₂ Cl ₂ H ₅ OP	PbS	Na ₂ O ₂	CF ₂ H ₃ P	CCl ₂ H ₃ OPS	MnO ₂	Cl ₂ MoO ₂
O ₁₀ P ₄	C ₂ Cl ₂ H ₅ P	Pb ₂ S ₂	H ₂ Na ₂ O ₂	CF ₂ NP	CCl ₂ H ₃ OPS	HMnO	Cl ₃ Mo
CH ₅ OP	C ₂ Cl ₂ H ₆ NP	Cl ₂ Pb	BNaO ₂	C ₂ F ₂ H ₆ NP	CCl ₂ H ₃ P	F ₂ Mn	Cl ₃ MoO
C ₂ H ₇ OP	C ₂ ClH ₆ OP	ClPb	NNaO ₂	CF ₂ H ₃ OP	CCl ₂ H ₃ PS	MnS	Cl ₄ Mo
CF ₂ H ₃ OP	CCl ₂ H ₃ PS	Cl ₂ Mn	Cl ₄ MoO	ClF ₄ P	Cl ₃ P	NiS	O ₁₀ V ₄
CF ₂ H ₃ O ₂ P	CCl ₂ H ₃ PS ₂	Cl ₄ Mn ₂	Zn	C ₂ H ₇ PS	ClF ₂ OP	Cl ₂ Ni	F ₂ V
AlP	CClF ₂ H ₂ PS	ClMn	H ₂ O ₂ Zn	F ₃ PS	ClF ₂ P	Cl ₄ Ni ₂	SV
AlP ₂	CClFH ₃ OP	Ni ₂	F ₄ Zn ₂	CH ₅ O ₃ P	C ₂ H ₇ O ₃ P	F ₃ P	C ₂ FH ₆ P
PSi ₂	CClH ₄ P	NiO	SZn	C ₂ ClH ₆ P	CCl ₂ H ₃ O ₂ P	CCl ₂ H ₃ OP	CCl ₂ H ₃ OP
CPSi ₂	Cl ₂ FOP	H ₂ NiO ₂	Cl ₄ Zn ₂	PSi ₂	CPSi ₂	P ₄ S ₃	CH ₅ PS
P ₄ S ₃	Cl ₂ FP	C ₄ NiO ₄	V	CClH ₄ P	Cl ₂ FOP	Cl ₂ FP	Cl ₃ OP
CH ₅ PS	Cl ₃ OP	F ₄ Ni ₂	NV	Cl ₂ Ti	Cl ₃ Ti	Cl ₄ Ti	Cl ₆ Ti ₂
SCL ₂	Cl ₂ S ₂	Cl ₂ SO	SCL ₂ O ₂	ClHO ₃ S	ClF ₅ S	ClFO ₂ S	Cl ₃ PS
Cl ₂	ClH	ClC ₂ F					

Annexe B

1. Analyses de la dispersion de Ni sur les particules de char

La structure du char et la dispersion de nickel sont observées à l'aide de la microtomographie aux rayons X. Cette technique d'imagerie permet la reconstruction et l'inspection 3D non destructive d'un échantillon. L'utilisation de sources de rayons X synchrotron repousse les limites de cette technologie en offrant une haute résolution (jusqu'à 30 nm) et une qualité d'image inégalée grâce au contraste de phase.

Le principe de cette analyse consiste à placer l'échantillon entre une source et un détecteur de rayons X sur un support en rotation (Figure 1). Plusieurs radiographies en 2D sont ensuite prises à différents angles. Des algorithmes mathématiques sont ensuite utilisés pour reconstruire à partir des collections de projections 2D une image en 3D dans laquelle les niveaux de gris sont corrélés à la densité locale de l'échantillon. C'est-à-dire que si l'échantillon contient des particules plus denses que la majorité de sa composition, elles auront un contraste plus clair.

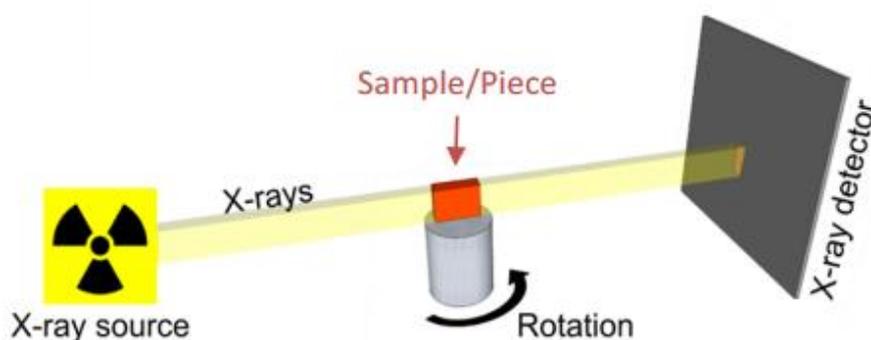


Figure 1. Principe d'analyse micro-tomographie par un rayonnement synchrotron.

2. Structure du char et dispersion de Ni

Sur les images obtenues par microtomographie X (Figure 1 et 2), on peut observer la présence de particules plus denses (Points (a) et (b) de la Figure 2) dans

l'échantillon bois-0,07-Ni (B) par rapport à l'échantillon du bois-brut (A). Cette analyse n'a pas permis de détecter clairement les particules de Ni. Par contre, en comparant les échantillons du bois brut et du bois-0,07-Ni nous avons pu voir une couche plus dense sur la surface de la particule imprégnée.

Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une couche de nickel dispersé sur toute la surface de la particule.

Il faut noter que l'adsorption des particules de Ni dans la matrice du bois est principalement réalisée à travers un échange ionique avec les métaux alcalins et les alcalino-terreux comme le calcium. Par conséquent le Ni est principalement présent sur les particules du char chargées en Ca (d). Un agrandissement du cliché de l'échantillon bois-0,07-Ni sur la Figure le confirme par la présence d'une couche jaune sur l'échantillon du char imprégné et des particules de calcium en rouge.

Les parties bleues à l'intérieure de la particule (c) représentent des macrospores et microspores du char vides. Par contre, pour la particule chargée en Ni (e) on voit que la majorité des pores sont remplis notamment par le Ni adsorbé au cours de l'imprégnation.

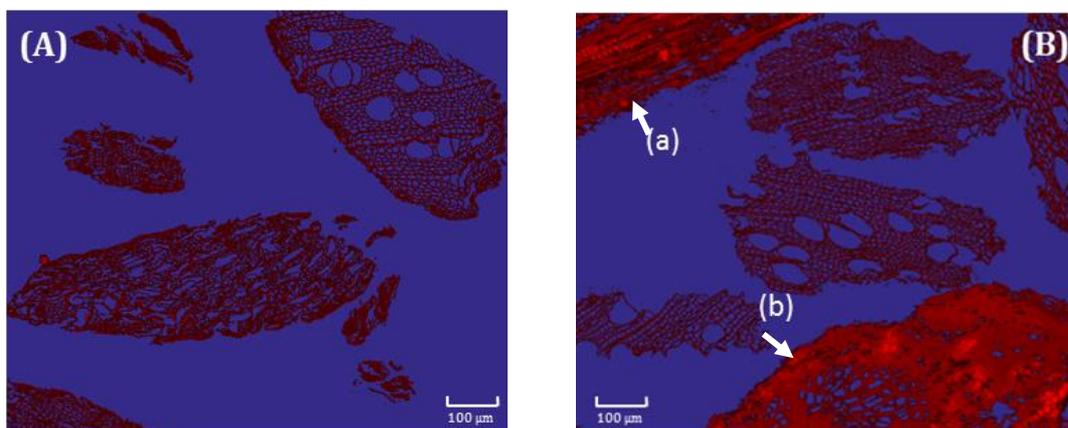


Figure 2. Vues 2D par micro-tomographie X des chars issus de la pyrolyse à 450 °C - 60 min du bois-brut (A) et bois-0,07-Ni (B) .

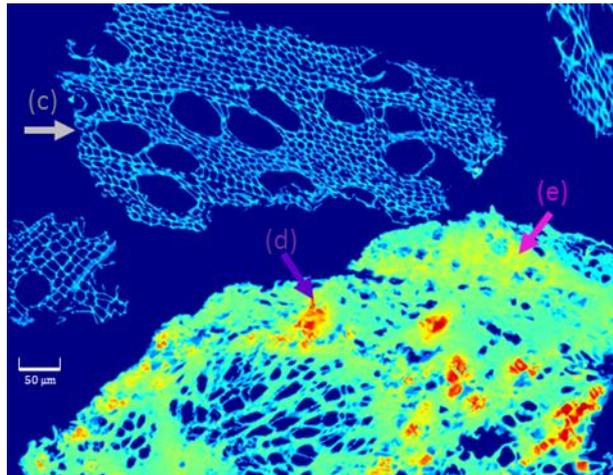


Figure 3. Vues 2D par micro-tomographie X de l'échantillon bois-0,07-Ni après pyrolyse :
(c) particule sans Ni, (e) particule chargée en Ni, (d) Ca.

Liste des Figures

Figure 1. 1. Représentation schématique de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine	19
Figure 1. 2. Diagramme de Van Krevelen de divers produits carbonés	22
Figure 1.3. Teneurs en cendres de plusieurs types de biomasse en % massique de la matière sèche	23
Figure 1. 4. Absorption de métaux lourds par phytoextraction.	26
Figure 1.5. Les étapes de la pyro-gazéification de la biomasse	31
Figure 1.6. Evolution du ratio H ₂ /CO et domaine d'utilisation du syngas en fonction de la quantité de CO ₂ dans l'agent gazéifiant	35
Figure 1.7. Diagramme de Van Krevelen pour des chars produits à différentes températures	36
Figure 1.8. Récapitulatif des effets de la température sur les propriétés du char	37
Figure 1.9. Répartition des classes de particules dans les cendres	38
Figure 1.10. Formation des cendres au cours du processus de combustion	41
Figure 1.11. Les éléments présents dans la biomasse et leurs rôles	47
Figure 1.12. Evolution de l'énergie d'activation d'une réaction chimique avec et sans catalyseur	50
Figure 2.1. Imprégnation liquide du bois.	63
Figure 2.2. Minéralisateur DAB-2.	64
Figure 2.3. Analyseur TGA de type SQT Q600.	67
Figure 2.4. Variation du pH mesuré et calculé (selon deux modèles différents) des solutions de nitrate de nickel à 25 °C.	69

Figure 2.5. Spéciation de Ni en utilisant le modèle LLNL.	70
Figure 2.6. Spéciation de Ni en utilisant le modèle SIT.	70
Figure 2.7. Influence des conditions d'imprégnation sur l'évolution des concentrations des éléments inorganiques majeurs des échantillons.	73
Figure 2.8. Coloration brune des échantillons du bois et de la solution après imprégnation.	73
Figure 2.9. Images MEB à deux grossissements des échantillons: (A) et (B) : bois-brut / (C) et (D): bois-0,05-Ni / (E) et (F): bois-5-Ni.	76
Figure 2.10. Profils TG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 3 jours.	78
Figure 2.11. Profils DTG des échantillons du bois brut et bois imprégnés durant 3 jours.	79
Figure 2.12. Profils TG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 24h.	80
Figure 2.13. Profils DTG des échantillons de bois brut et bois imprégnés pendant 24h.	81
Figure 2.15. Effet de la concentration de Ni sur son effet catalytique à 520 °C.	82
Figure 3.1. Calcul thermodynamique sur une seule étape.	98
Figure 3.2. Variation des pressions partielles dans un système virtuel composé uniquement de gaz.	103
Figure 3.3. Diagramme de prédominance Cr-H-O à 500 °C et 1 bar.	104
Figure 3.4. Diagramme de prédominance Cr-F-O à 1000 °C et 10 bar.	105
Figure 3.5. Calcul d'équilibre dans un système fermé.	107
Figure 3.6. Calcul d'équilibre dans un système ouvert.	107
Figure 3.7. Evolution de la quantité d'espèces gazeuses majoritaires en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	110
Figure 3.8. Fractions libérées des inorganiques en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	112
Figure 3.9. Evolutions de la quantité des principales espèces gazeuses inorganiques en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	113

Figure 3.10. Comportement du plomb en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	115
Figure 3.11. Comportement du zinc et du cadmium en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé)	116
Figure 3.12. Comportement du Cu et Co en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	117
Figure 3.13. Comportement du nickel en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	118
Figure 3.14. Quantité des solutions SLAGA et SALTF en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	119
Figure 3.15. Spéciation des espèces fondues dans la solution SALTF en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	120
Figure 3.16. Spéciation des espèces fondues dans la solution SLAGA en fonction de la température (conditions : 1 kg de bois de saule sans métaux lourds, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	121
Figure 3.17. Profil global des solutions SLAGA et SALTF en présence des métaux lourds (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	121
Figure 3.18. Comportement du Pb et Zn en présence des solutions liquides fondus (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	122
Figure 3.19. Comportement du Cu et Ni en présence des solutions liquides fondus (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	123
Figure 3.20. Spéciation des espèces chlorées majoritaires en excès du chlore (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	125
Figure 3.21. Fraction libérée du Na, K et Cl en excès du chlore (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	125
Figure 3.22. Comportement du Ni pour une teneur initiale en Ni égale à 0,016 mol/kg (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	126
Figure 3.23. Comportement du Ni pour une teneur initiale en Ni égale à 0,0575 mol/kg (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	126
Figure 3.24. Evolution des fractions libérées de S et Sn en fonction de la teneur en Ni dans le bois (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	126

Figure 3.25. Evolution de la quantité de C(s), de CO ₂ et de CO au cours de la pyro-gazéification du bois dans un système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO ₂ /10 °C, P=1 bar).	128
Figure 3.26. Fractions libérées des éléments dans la phase gazeuse dans un système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO ₂ / 10 °C, P=1 bar).	130
Figure 3.27. Comparaison des fractions libérées de Cd, de Pb, de Zn, de S, de K et de Na entre un système ouvert et un système fermé.	130
Figure 3.28. Comportement des métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cu et Co) au cours de la pyro-gazéification de bois brut en système ouvert (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO ₂ /10 °C, P=1 bar).	132
Figure 3.29. Evolution du comportement du Ni au cours de la pyro-gazéification du bois à 1 bar en système ouvert pour différentes teneurs de Ni : (A) 4,44 10 ⁻⁴ mol de Ni (bois-brut), (B) 1,61 10 ⁻² mol de Ni (bois-0,01-Ni), (C) 5,74 10 ⁻² mol de Ni (bois-0,05-Ni), (D) 8,45 10 ⁻² mol de Ni (bois-0,07-Ni).	133
Figure 3.30. Influence du Ni sur le comportement du Cd, Pb, Zn, Sb, Sn et S (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO ₂ /10 °C, P=1 bar, système ouvert).	134
Figure 4.1. Schéma du réacteur à lit fixe utilisé pour les tests de pyro-gazéification.	143
Figure 4.2. Profil de température et composition du gaz vecteur au cours de la pyro-gazéification des échantillons (réacteur à lit fixe et ATG).	144
Figure 4.3. Comparaison des profils de perte de masse des échantillons de bois brut et imprégnés lors de la pyro-gazéification.	147
Figure 4.4. Zoom sur la perte de masse des échantillons étudiés durant l'isotherme de 60 min à 450 °C (sous N ₂).	148
Figure 4.5. Profils dTG de la perte de masse des échantillons de bois brut et imprégnés lors de la pyro-gazéification.	149
Figure 4.6. Taux de conversion des différents échantillons de char durant la gazéification.	151
Figure 4.7. Profil du taux de conversion des chars entre 650 °C et 950 °C.	152
Figure 4.8. Ratios atomiques H/C et O/C des échantillons de bois et de chars étudiés.	154
Figure 4.9. Ratios atomiques H/C et O/C de biochars produits à différentes T de pyrolyse.	154

Figure 4.10. Diffractogrammes de rayons X des échantillons de char produits à 450 °C - 60 min.	156
Figure 4.11. Vues 2D par micro-tomographie X de l'échantillon bois-0,07-Ni après pyrolyse : (a) particule sans Ni, (b) particule chargée en Ni.	157
Figure 4.12. Rendements en différents gaz produits dans la gamme 150 °C - 450 °C (isotherme inclus) en fonction de la teneur en Ni dans l'échantillon de bois. A) H ₂ -CH ₄ , B) CO, C) CO ₂ , D) C ₂ H ₄ et C ₂ H ₆ , E) Ratio H ₂ /CO.	160
Figure 4.13. Production globale de CH ₄ , H ₂ et CO durant les tests de gazéification en fonction de la teneur initiale du Ni dans l'échantillon.	163
Figure 4.14. Evolution du ratio H ₂ /CO en fonction de la teneur en Ni dans les échantillons.	164
Figure 4.15. Evolution du ratio H ₂ /CO et domaine d'application en fonction de la quantité de CO ₂ .	164
Figure 4.16. Profils de rendement en H ₂ (A), CH ₄ (B) et CO (C) au cours de la gazéification des échantillons étudiés en fonction de la température et de la durée de l'isotherme à 950 °C.	165
Figure 4.17. Diffractogrammes de rayons X des cendres produites après la pyro-gazéification des quatre échantillons de bois à 950 °C- 1 h.	168
Figure 4.18. Diffractogrammes de rayons X du char-0,05-Ni produit après la pyro-gazéification de l'échantillon de bois-0,05-Ni à 450 °C et à 800 °C.	169
Figure 4.19. Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs d'équilibres en système fermé.	172
Figure 4.20. Comparaison des résultats expérimentaux et des calculs d'équilibres en système ouvert.	172
Figure 4.21. Fractions libérées expérimentales et théoriques du B, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Si et Zn lors de la pyro-gazéification du bois brut à 950 °C.	174

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Exemples de concentrations en métaux lourds pour 4 essences de bois brut.	24
Tableau 1.2. Concentrations maximales absorbées par les hyper-accumulateurs	27
Tableau 1.3. Exemples des teneurs en métaux lourds dans le bois du saule.	28
Tableau 1.4. Répartition des métaux lourds dans les fractions des cendres.	43
Tableau 2.1: Conditions des analyses TG.	68
Tableau 2.2: Compositions élémentaires des échantillons du bois brut et imprégnés.	71
Tableau 2.3: Influence de l'imprégnation sur les teneurs des éléments inorganiques majoritaires.	71
Tableau 2.4. Compositions des échantillons en éléments inorganiques minoritaires.	74
Tableau 2.5. Récapitulation des compositions molaires des échantillons retenus (mol/kg).	84
Tableau 2.6. Analyses immédiates des échantillons retenus (%m sur sec).	85
Tableau 3.1. Principaux logiciels de calculs thermodynamiques adaptés à la modélisation du comportement des cendres.	94
Tableau 3.2. Composition molaire (mol/kg) du bois de saule.	100
Tableau 3.3. Nombres maximum d'espèces, solutions et phases imposés par FactSage.	101
Tableau 3.4. Nombres des espèces, phases et solutions dans le système du bois de saule pour plusieurs bases de données.	102
Tableau 3.5. Récapitulatif de la spéciation des éléments inorganiques à 1000 °C (conditions : 1 kg de bois de saule, 41,2 mol de CO ₂ , P=1 bar, système fermé).	115
Tableau 3.6. Récapitulatif de la spéciation des éléments inorganiques à 1000 °C (conditions : 1 kg de bois de saule, 1,496 mol de CO ₂ /10 °C, P=1 bar, système	131

ouvert).

Tableau 4.1. Concentration du Ni dans les quatre échantillons étudiés.	146
Tableau 4.2. Paramètres cinétiques de gazéification du char.	152
Tableau 4.3. Composition élémentaire et taux de cendres des échantillons de char produits à 450 °C – 60 min (Erreur relative maximale = 1,5 %).	153
Tableau 4.4. Composition élémentaire en minéraux dans les échantillons de char brut et de char imprégnés (Erreur relative maximale = 8 %).	155
Tableau 4.5. Rendement en produits de pyrolyse et bilan massique obtenu.	157
Tableau 4.6. Comparaison entre le taux de cendres des échantillons de bois et le taux de la matière non convertie après la pyro-gazéification.	167
Tableau 4.7. Composition élémentaire des cendres produites après la pyro-gazéification complète des échantillons étudiés (% B, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn et Zn < 0,1 %) (Erreur relative maximale = 19 %).	167
Tableau 4.8. Influence du Ni sur la fraction libérée de S, Sn et Zn entre les calculs d'équilibres et les valeurs expérimentales.	176
Tableau 4.9. Comparaison de la spéciation des éléments majoritaires à 950 °C.	177
Tableau 4.10. Comparaison de la spéciation du Ni à 450 °C dans les différents échantillons entre les expériences et la simulation.	178
Tableau 4.11. Comparaison de la spéciation du Ni à 950 °C pour les différents échantillons entre les expériences et la simulation.	180

Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques

Résumé : Malgré sa disponibilité, la biomasse de troisième génération est peu utilisée pour la production d'énergie en raison notamment de sa forte contamination en métaux lourds. Afin d'améliorer la compréhension du comportement et de l'éventuel rôle catalytique ou inhibiteur de ces métaux au cours de la pyro-gazéification, et optimiser ainsi la valorisation énergétique de la biomasse contaminée, une approche intégrée expérimentale et thermodynamique a été utilisée. Pour mener à bien ces travaux, une méthode d'insertion dans le bois du métal spécifiquement étudié pour son rôle catalytique, le nickel, a été développée. Cette méthode permet de maîtriser la composition et l'homogénéité des échantillons étudiés, sans altérer la structure du bois. Les essais de pyro-gazéification de bois brut et contaminés dans un réacteur à lit fixe, montrent que, même à faibles teneurs en nickel (entre 0,016 et 0,086 mol/kg de bois), celui-ci a une activité catalytique importante. Les analyses des phases gaz et solides confirment que l'augmentation de la teneur en Ni dans le bois favorise les réactions de pyro-gazéification qui ont ainsi lieu à des températures plus basses (d'environ 100 °C). En parallèle, une étude thermodynamique a été réalisée afin de conforter les résultats expérimentaux et d'aider à mieux comprendre le comportement des métaux lourds présents dans le bois. Les calculs thermodynamiques, basés sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs d'un système constitué de 28 éléments (C, H, O, N et 24 éléments mineurs ou traces), fournissent la spéciation et la répartition dans les différentes phases (gaz, liquides et cendres) des métaux lourds, dont le Ni. Ces calculs, et des analyses spécifiques, ont notamment permis de déterminer la spéciation chimique et physique du nickel au cours de la pyro-gazéification et fournir ainsi une base théorique à son activité catalytique en fonction de la température.

Mots-clés : Biomasse, Métaux lourds, Pyro-gazéification, Equilibres thermodynamiques, Cinétiques.

Behaviors and roles of heavy metals during thermochemical conversion of biomass: experimental and thermodynamic study

Abstract: Despite its availability, contaminated biomass is not widely used for energy production due to its high contamination with heavy metals. Understanding the role and behavior of those heavy metals in the pyro-gasification process is a major scientific challenge for optimizing the thermochemical valorization of contaminated biomass. For this purpose, experimental and thermodynamic approaches were used. To carry out this work, a methodology for inserting the studied metal (nickel) in the wood matrix was developed without modifying its structure and controlling the composition and homogeneity of the studied samples. The pyro-gasification tests in a fixed bed reactor has shown that nickel has a catalytic performance even at low concentrations (between 0.016 and 0.086 mol / kg wood). The analysis of gas and solid products confirmed that the increase of Ni content in the wood generated a decrease in the samples pyro-gasification temperature by 100°C. In parallel, a thermodynamic study was conducted to confirm the experimental results and improve the understanding of heavy metals behaviors during pyro-gasification reactions. Thermodynamic calculations based on the Gibbs free energy minimization of a system consisting of 28 elements provide speciation and distribution in the different phases of heavy metals, including Ni. These calculations and specific analyses have made it possible to determine the chemical and physical speciation of nickel during pyro-gasification and thus provide a theoretical basis for its catalytic activity as a function of temperature.

Key words: Biomass, Heavy metals, Pyro-gasification, Thermodynamic equilibrium, Kinetics.