

Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules azotées

Cas des polyuréthannes, polyamides et de l'O-nitrophénol



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 97-0212/3A

**PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE
DES MOLECULES AZOTEES**

**CAS DES POLYURETHANNES, POLYAMIDES
ET DE L'O-NITROPHENOL**

RAPPORT FINAL

mars 1999

**J.-C. GOUDEAU - LCD ENSMA Poitiers
R. GADIOU - LGRE ENSCM Mulhouse**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules azotées : Cas des polyuréthanes, polyamides et de l'O-nitrophénol, 1999, 85 p, n°97-0212/3A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1999

Etude RECORD n°97-0212/3A

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| I. PRÉSENTATION DES MOLÉCULES | 3 |
| I.1 LES POLYAMIDES..... | 3 |
| I.1.1 <i>Caractéristiques générales</i> | 3 |
| I.1.2 <i>Le polyamide-6,6</i> | 4 |
| I.2 LES POLYURÉTHANNES..... | 5 |
| I.2.1 <i>Caractéristiques générales</i> | 5 |
| I.2.2 <i>Synthèse du polyuréthane</i> | 5 |
| I.2.3 <i>Les mousses de polyuréthane</i> | 6 |
| I.3 CONCLUSION..... | 7 |
| II. FORMATION ET RÉDUCTION DES OXYDES D'AZOTE..... | 8 |
| II.1.1 <i>Le mécanisme du « NO thermique »</i> | 8 |
| II.1.2 <i>Le mécanisme du « NO du combustible »</i> | 9 |
| II.1.3 <i>Le mécanisme de « NO précoce »</i> | 11 |
| II.1.4 <i>Conclusion</i> | 12 |
| IV. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX | 13 |
| IV.1 LE DISPOSITIF DE FOUR TUBULAIRE..... | 13 |
| IV.1.1 <i>Le dispositif expérimental</i> | 14 |
| IV.1.2 <i>Déroulement des expériences</i> | 15 |
| IV.1.3 <i>Conclusion</i> | 15 |
| IV.2 LE RÉACTEUR À LIT FIXE À CONTRE-COURANT | 16 |
| IV.2.1 <i>Présentation du dispositif expérimental</i> | 16 |
| IV.2.2 <i>Déroulement des expériences</i> | 20 |
| IV.2.3 <i>Conclusions</i> | 20 |
| V. RÉSULTATS SUR LA DÉGRADATION THERMIQUE DU POLYAMIDE | 21 |
| V.1 CARACTÉRISATION DU POLYAMIDE UTILISÉ | 21 |
| V.1.1 <i>Généralités</i> | 21 |
| V.1.2 <i>Etudes de caractérisation du polyamide utilisé</i> | 22 |
| V.2 ESSAIS EN FOUR TUBULAIRE | 25 |
| V.2.1 <i>Essais en pyrolyse</i> | 25 |
| V.2.2 <i>Essais en combustion</i> | 27 |
| V.2.3 <i>Conclusions</i> | 30 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| V.3 | ESSAIS EN RÉACTEUR À LIT FIXE À CONTRE-COURANT | 33 |
| V.3.1 | <i>Recherche de conditions opératoires</i> | 33 |
| V.3.2 | <i>Résultats et discussion</i> | 34 |
| V.3.3 | <i>Conclusions</i> | 41 |
| VI. | RÉSULTATS SUR LA DÉGRADATION THERMIQUE DU POLYURÉTHANNE | 42 |
| VI.1 | CARACTÉRISATION DES MOUSSES DE POLYURÉTHANNE UTILISÉES..... | 42 |
| VI.1.1 | <i>Généralités</i> | 42 |
| VI.1.2 | <i>Etudes de caractérisation des mousses de polyuréthane utilisées</i> | 42 |
| VI.2 | ESSAIS EN FOUR TUBULAIRE..... | 46 |
| VI.2.1 | <i>Essais en pyrolyse</i> | 46 |
| VI.2.2 | <i>Essais en combustion</i> | 48 |
| VI.2.3 | <i>Conclusions</i> | 50 |
| VI.3 | ESSAIS EN RÉACTEUR À LIT FIXE À CONTRE-COURANT | 53 |
| VI.3.1 | <i>Définition des conditions opératoires</i> | 53 |
| VI.3.2 | <i>Résultats et discussion</i> | 54 |
| VI.3.3 | <i>Conclusions</i> | 59 |
| VII. | RECIRCULATION DES FUMÉES | 61 |
| VII.1 | CONDITIONS DE RECIRCULATION..... | 61 |
| VII.1.1 | <i>Principe de la recirculation</i> | 61 |
| VII.1.2 | <i>Dispositif expérimental</i> | 63 |
| VII.1.3 | <i>Conditions opératoires</i> | 64 |
| VII.2 | RÉSULTATS ET DISCUSSION | 65 |
| VII.2.1 | <i>Températures et vitesses de propagation du front d'inflammation</i> | 65 |
| VII.2.2 | <i>Emissions en monoxyde de carbone</i> | 66 |
| VII.2.3 | <i>Emissions d'oxydes d'azote</i> | 67 |
| VII.2.4 | <i>Détermination de conditions optimales</i> | 70 |
| VII.3 | MÉCANISMES DE FORMATION ET DE RÉDUCTION DES OXYDES D'AZOTE..... | 71 |
| VII.3.1 | <i>Mécanisme de réduction des NO_x</i> | 71 |
| VII.3.2 | <i>Conclusion</i> | 71 |
| VII.4 | CONCLUSIONS | 72 |
| VIII. | DÉGRADATION THERMIQUE DE L'ORTHO-NITRO-PHÉNOL..... | 73 |
| VIII.1 | CONDITIONS EXPÉRIMENTALES | 73 |
| VIII.2 | ESSAIS EN PYROLYSE..... | 74 |
| VIII.2.1 | <i>Essais à 850°C</i> | 74 |
| VIII.2.2 | <i>Essais à 1000°C</i> | 74 |
| VIII.3 | ESSAIS EN COMBUSTION | 75 |
| VIII.4 | CONCLUSIONS | 75 |

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les mécanismes de décomposition des molécules étudiées, afin de suivre les réactions de formation des oxydes d'azote lors de leur incinération. Les trois molécules choisies répondent à des besoins industriels (elles sont contenues dans de nombreux déchets) et ont des caractéristiques très différentes qui permettent de noter l'influence de ces propriétés sur les mécanismes de dégradation thermique.

Ainsi, les mousses de polyuréthane et les polyamides sont présents en quantités importantes dans les résidus de broyage automobile dont l'élimination pose problème. L'ortho-nitro-phénol, quant à lui, est un produit parasite généré lors de la formation de para-nitro-phénol et dont l'industrie chimique ne sait que faire.

Pour les deux premières molécules désignées, le cheminement de l'étude a été le même : dans un premier temps, les mécanismes de décomposition ont été déterminés pour diverses conditions, avec un suivi particulier des atomes d'azote, puis, dans un second temps, les paramètres de combustion qui permettent de réduire les émissions de NO_x lors de l'incinération ont été définis.

Pour résoudre ces problèmes, deux dispositifs expérimentaux ont été construits et mis au point au cours de cette étude. Le premier, composé d'un four tubulaire couplé à un système d'analyse des gaz, permet de préciser les mécanismes de dégradation et de suivre le devenir de l'azote lors de la dégradation. Il permet également de tester l'influence de nombreux

paramètres sur la qualité de cette dégradation : température, atmosphère environnante, temps de séjour, etc.

Les résultats obtenus sur ce premier dispositif ont ensuite été utilisés pour déterminer des conditions optimales de combustion qui permettent de réduire les émissions polluantes lors de l'incinération. Un second dispositif, composé d'un réacteur à lit fixe à contre-courant, est alors employé pour atteindre cet objectif et tester les effets de divers paramètres. Des réductions importantes des émissions en oxydes d'azote (de 30 à 60%) ont été obtenues en optimisant les paramètres de combustion. La recirculation des fumées en mélange avec l'air primaire a par exemple permis de réduire considérablement les émissions de NO_x et de CO.

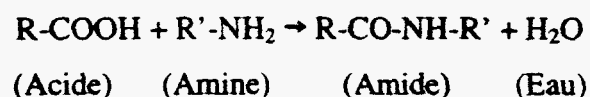
Pour l'ortho-nitro-phénol, seule l'étude de la décomposition thermique a eut lieu, la combustion en réacteur à lit fixe n'étant pas possible. Toutefois, l'étude de ce composé n'est pas encore terminée et seuls quelques résultats préliminaires seront présentés ici.

I. Présentation des molécules

I.1 Les polyamides

I.1.1 Caractéristiques générales

Les polyamides sont des polymères de polycondensation, thermoplastiques, issus de la réaction entre une fonction acide et une fonction amine, qui s'accompagne d'un dégagement d'eau, selon la réaction suivante :



Les principaux types de polyamide utilisés sont le polyamide-6,6, le polyamide 6, le polyamide 11 et le Kevlar. Leurs caractéristiques générales ainsi que leur structure sont identiques, seules les longueurs et disposition de chaînes intermédiaires les différencient (voir ci-dessous). Ils ont ainsi des particularité propres qui les prédisposent à certains usages particuliers.

| | |
|---------------|---|
| * Nylon-6,6 : | $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_n$ |
| * Nylon 6 : | $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$ |
| * Nylon 11 : | $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-]_n$ |
| * Kevlar : | $[-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}-\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}-]_n$ |

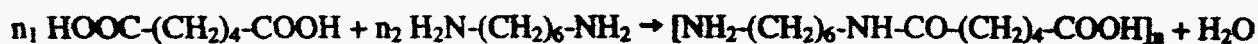
Les utilisations majeures du polyamide sont les fils, qu'ils soient textiles ou industriels et les granulés qui servent ensuite à la fabrication de pièces par moulage. On trouve ainsi des produits contenant du polyamide dans de nombreux objets de notre quotidien, que ce soient les vêtements, les moquettes, certains meubles, des bidons ou des équipements automobiles : pare-chocs, poignées, moquettes, tissus de siège, certaines parties de tableau de bord, etc. Le marché du polyamide est dominé par les nylons 6 et-6,6, et continue de croître depuis 1970, tout en demeurant le plus petit en volume par rapport aux autres polymères.

1.1.2 Le polyamide-6,6

Le nylon-6,6 étant le polyamide le plus utilisé, il a été choisi comme molécule test.

1.1.2.a) Synthèse du nylon-6,6

Le polyamide-6,6 est formé à partir d'un acide et d'une amine comportant chacun six atomes de carbone : il s'agit de l'acide adipique ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) et de l'héxaméthylène diamine 1,6 ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$). La réaction mise en jeu est la suivante :



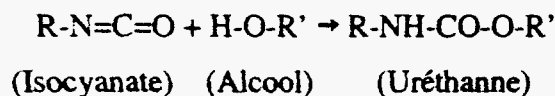
1.1.2.b) Caractéristiques générales du nylon-6,6

Le nylon-6,6 est caractérisé par ses propriétés de résistances chimiques et mécaniques importantes : bonne résistance à l'action d'huiles, de peintures et de solvants, ainsi qu'à l'abrasion, à l'usure, à la traction ou à la flexion. Il est par contre sensible à l'humidité ambiante : il a tendance à absorber une partie de cette eau. Les études de Ifrim (1976) montrent qu'il contient environ 2% d'eau, c'est d'ailleurs cette eau qui lui procure ses qualités de flexion et de résistance. Il est le plus souvent présenté sous forme de granulés à mouler, et est très utilisé dans la fabrication de pièces soumises à des efforts fréquents : poignées de porte, pneus, moquettes.

1.2 Les polyuréthannes

1.2.1 Caractéristiques générales

Les polyuréthannes sont des polymères de polycondensation, qui peuvent présenter toutes les caractéristiques : il existe des polyuréthannes thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères. Les réactions de formation du monomère ont lieu entre un alcool et un isocyanate, selon la réaction de base suivante :



Du fait de leur grande variété de présentation et de propriétés, les polyuréthannes sont très largement utilisés dans toutes les industries. Ils servent ainsi beaucoup dans l'industrie automobile, que ce soit sous forme de mousses de différentes densités dans les sièges, en tant qu'isolants (aussi bien thermique que phonique), sous forme de joints de porte, en revêtement de tableau de bord, en mélange dans les peintures (qualités d'adhérence sur certains supports), dans certaines colles, etc.

1.2.2 Synthèse du polyuréthane

Selon l'utilisation ultérieure du polyuréthane, divers composés de départ peuvent être choisis, les plus fréquents étant :

* Pour les isocyanates :

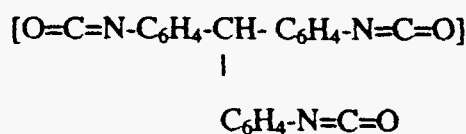
- Le TDI (Toluène DiIsocyanate) : en général on prend un mélange de -2,4 et -2,6 :



- Le MDI (diphénylMéthane DiIsocyanate) : surtout -4,4', mais aussi -2,2' et -2,4' :

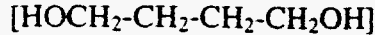


- Quelques triisocyanates (par exemple triphénylMéthane TriIsocyanate -4,4',4'') :

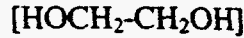


* Pour les alcools :

- Le butanediol -1,4 (BDI) :



- L'éthanediol ou éthylène glycol (EG) :

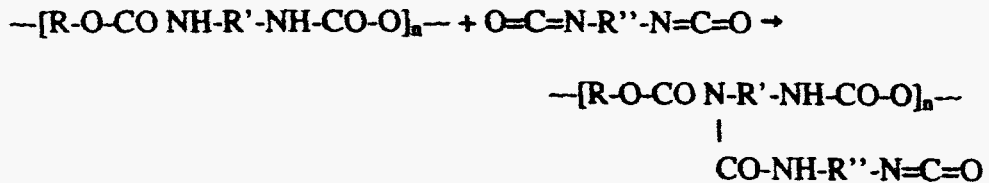


Des alcools peuvent également contenir des fonctions éther ou étheroxyde.

1.2.3 Les mousses de polyuréthane

Les polyuréthanes sont utilisés surtout sous forme de mousses : cette présentation représente environ 90% de la production. Ces mousses sont ensuite utilisées pour la fabrication de sièges pour automobile, de coussins, d'isolant thermique ou phonique, ...

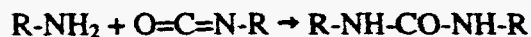
Pour synthétiser les polyuréthanes, un prépolymère contenant des groupements hydroxyles à ses extrémités est généralement utilisé. Le diisocyanate est alors additionné à ce prépolymère pour former le polyuréthane, selon les réactions suivantes :



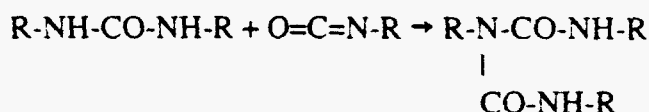
La synthèse des mousses de polyuréthane se fait en ajoutant à l'isocyanate et à l'alcool de départ de l'eau, qui par réaction avec les atomes de carbone de l'isocyanate donne lieu à la formation de dioxyde de carbone, gaz qui en se dégageant donne l'effet moussant. Les réactions mises en jeu sont alors les suivantes :



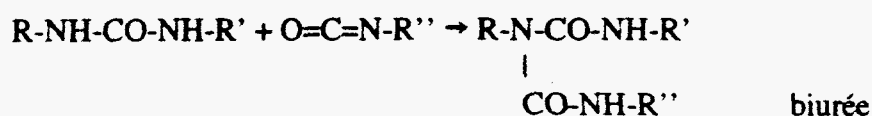
Une partie des fonctions isocyanates est ainsi hydrolysée en amines, en dégageant du CO_2 qui donnera l'effet moussant. Les fonctions amines formées par cette réaction réagissent ensuite avec l'excès d'isocyanates pour former des molécules de type urée :



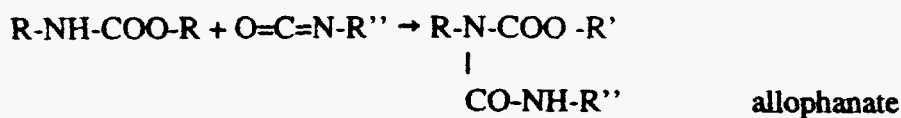
La formation de cette urée permet d'accroître les qualités de dureté du polyuréthane. Le pontage s'effectue ensuite de la façon suivante :



Cependant, de nombreuses réactions secondaires coexistent. En effet, les amines réagissent beaucoup plus rapidement que les alcools (environ 100 fois plus vite), ce qui fait que les réactions amines-isocyanates sont favorisées au détriment des réactions alcool-isocyanate. Ainsi, de nombreux produits parasites sont libérés lors de ces réactions : urée, biurée, amines, amides et allophanates, selon les réactions :



ou



Il est ainsi impossible de connaître la structure chimique exacte de mousses de polyuréthane. Nous pouvons simplement déterminer la composition élémentaire à partir de laquelle nous pouvons donner une formule brute.

1.3 Conclusion

L'azote contenu dans ces deux molécules fait partie de la fonction amide ou uréthane et il est dans les deux cas lié à un hydrogène et à deux carbones. La teneur en azote du nylon-6,6 est connue et stable (teneur massique de 12,4%), mais celle des mousses de polyuréthane est beaucoup plus difficile à maîtriser et est très variable selon la longueur de la chaîne hydrocarbonée : elle peut facilement varier de 3% à plus de 10% selon les produits de synthèse choisis. Toutefois, les mécanismes de décomposition sous l'effet de la chaleur sont semblables.

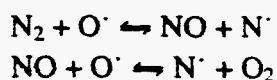
II. Formation et réduction des oxydes d'azote

Sont regroupés sous le terme NO_x trois produits : le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). Toutefois, la majeure partie des oxydes d'azote formés dans un système de combustion se trouvent sous forme de monoxyde d'azote.

Trois mécanismes de formation des oxydes d'azote lors de la combustion ont été mis en évidence à ce jour : le mécanisme du NO_x thermique, celui du NO_x du combustible et celui du NO_x précoce.

II.1.1 Le mécanisme du « NO thermique »

Zeldovitch en 1946 a été le premier à mettre en évidence ce mécanisme de formation et de destruction des oxydes d'azote lors de la combustion. L'azote mis en jeu ici pour la formation des NO_x est celui contenu dans le diazote moléculaire de l'air, qui, sous l'effet de la température, se scinde pour réagir avec l'oxygène selon les deux réactions principales suivantes :



Un troisième équilibre peut compléter ce schéma réactionnel, le mécanisme obtenu est alors appelé *mécanisme de Zeldovitch élargi* :



L'épithète « thermique » associé à ce mécanisme provient du fait que l'énergie d'activation pour la réaction d'initiation est élevée, d'où une forte dépendance vis à vis de la température. Deux paramètres influencent fortement ce mécanisme : le temps de séjour, qui doit être assez long dans des zones chaudes pour apporter l'énergie nécessaire à ces réactions et la richesse locale du mélange qui conditionne la température de flamme et influe donc sur la production de NO_x .

II.1.2 Le mécanisme du « NO du combustible »

La source d'azote est ici contenue dans le combustible. Des études sur la combustion du charbon ont montré que lorsque la teneur en azote du combustible est au moins de 0,5 à 2% (composition massique), la production de NO selon la mécanisme du « NO du combustible » devient importante. Le rendement en oxydes d'azote dépend alors principalement de l'environnement local dans la flamme (richesse, température) (Fenimore, 1972). De Soete (1974) ou Morley (1976, 1981) ont montré que les principaux produits azotés issus de la dégradation de combustibles contenant de l'azote sont l'acide cyanhydrique (majoritaire le plus souvent, surtout pour des produits contenant des cycles aromatiques) et l'ammoniac (principalement lorsque le combustible a une forme proche de celle d'amines). Ainsi, la formation de NO se fait principalement par oxydation d'un de ces deux produits (HCN ou NH_3). Ces réactions prennent place dans la zone d'oxydation, selon les mécanismes décrits par De Soete en 1989.

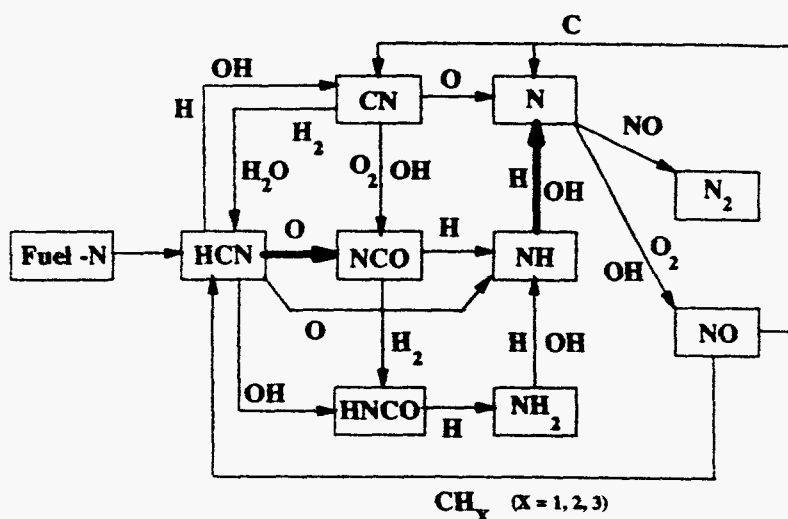
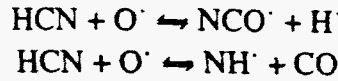


Figure 1 : Schéma réactionnel de formation et réduction des oxydes d'azote du combustible.

Miller & al. (1985) ont pu mettre en évidence (par l'expérience et le calcul) que deux voies majeures d'oxydation du HCN dans la flamme coexistent :



Ils aboutissent ainsi au mécanisme simplifié suivant :

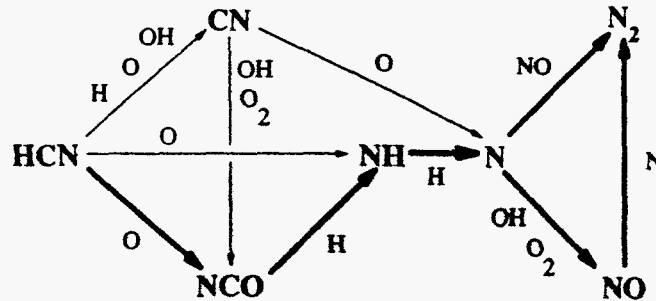
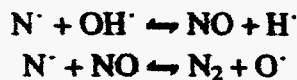


Figure 2 : mécanisme de formation et destruction du NO à partir du HCN.

Il apparaît également sur cette figure que ce mécanisme peut mener à la formation de NO comme à celle de diazote moléculaire N₂ selon la richesse locale en radicaux. En effet, deux réactions majeures ont lieu à partir du radical N[·] :



Il semble donc que la formation d'azote soit directement liée à la richesse locale en radicaux oxygénés de type O[·] ou OH[·]. De Soete a donné une expression du rendement η en NO en fonction des concentrations en espèces azotées, en oxygène et de la température :

$$\eta = \sqrt{\frac{k_{A0} X_{\text{O}_2}^b e^{\frac{\theta_A}{T}}}{k_{B0} X_{\text{NO}_x}^b e^{\frac{\theta_B}{T}}}} = \sqrt{\frac{k_{A0}}{k_{B0}} \frac{X_{\text{O}_2}^b}{X_{\text{NO}_x}^b} e^{\frac{\theta_B - \theta_A}{T}}}$$

- η = rendement en NO du combustible,
- k = facteurs préexponentiels des réactions A et B,
- X = fractions molaires des produits désignés,
- θ = températures d'activation,
- T = température du milieu.

Les indices A et B se réfèrent respectivement aux réactions conduisant à la formation de NO par réaction d'espèces azotées et à la formation de diazote moléculaire par réaction de ces composés avec le NO lui-même. La différence $\theta_A - \theta_B$ étant faible quelles que soient les

énergies d'activation des composés azotés, la température n'a que peu d'influence sur ce rendement. En fait, la quantité de NO produite dépend principalement de la concentration en dioxygène du milieu, dont elle est une fonction croissante. De plus, les réactions mises en jeu dans ce mécanisme sont beaucoup plus rapides que celles qui participent à la formation des NO_x thermiques.

La formation de NO à partir d'ammoniac implique davantage de réactions intermédiaires. De plus, de nombreux radicaux NH_i[•] sont formés et peuvent participer à la réduction du NO, comme on peut le voir sur la partie basse de la figure 3 présentée ci-dessous.

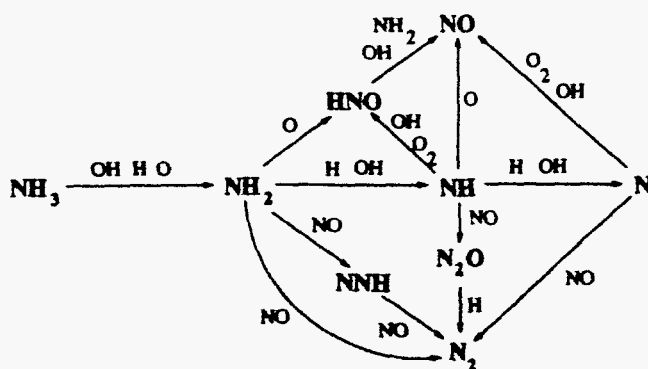
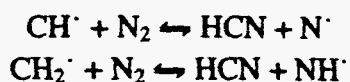


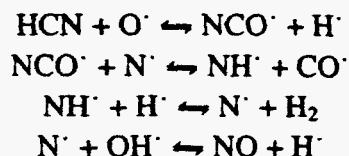
Figure 3 : mécanisme de formation du NO et du N₂ à partir d'ammoniac.

II.1.3 Le mécanisme de « NO précoce »

C'est Fenimore en 1970 qui a mis en évidence ce mécanisme. En effet, en réalisant un champ de présence de NO dans une flamme de prémélange, il se rend compte que la concentration zéro devant exister à la base du brûleur n'est pas obtenue. Il en déduit qu'un mécanisme beaucoup plus rapide que celui du NO thermique existe. Les principales réactions mises en jeu pour cette formation de NO sont celles de radicaux hydrocarbonés avec le diazote moléculaire pour former des cyanures et amines (Miller, 1989) :



Les molécules de HCN ainsi formées réagissent avec des radicaux oxygénés pour former ou détruire le monoxyde d'azote.



Deux autres phénomènes participent à la formation du NO précoce : une accélération du mécanisme thermique dû à la présence importante de radicaux O^{\cdot} , et un mécanisme faisant intervenir le protoxyde d'azote N_2O , qui réagit avec des radicaux O^{\cdot} ou H^{\cdot} pour former du NO.

II.1.4 Conclusion

Lors de l'incinération des déchets, le mécanisme prioritaire, pour ne pas dire unique est celui du NO du combustible (Jabouille, 1996). En effet, les conditions de température (de l'ordre de 1200 K) et de richesses ne permettent pas d'obtenir les conditions nécessaires à la formation du NO par les autres mécanismes. De plus, les déchets contiennent une part assez importante d'azote dans leur composition, ce qui accentue la formation de NO.

IV. Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux ont été mis au point pour cette étude. Le premier, constitué d'un réacteur placé dans un four tubulaire, est couplé à différents analyseurs. Il permet de suivre et de comprendre les mécanismes de décomposition des molécules étudiées dans des conditions diverses. Le second, composé d'un réacteur à lit fixe à contre-courant, est utilisé pour simuler le processus de combustion au sein d'un four d'incinération à grilles. Il sera utilisé ici pour valider les résultats obtenus sur le premier dispositif et pour les compléter en vue d'une application industrielle pour la réduction des émissions polluantes, principalement les NO_x (Rogaume, 1998).

IV.1 Le dispositif de four tubulaire

Ce dispositif a été entièrement conçu et mis au point pour cette étude. Il a été construit au Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement de Mulhouse. L'objectif est de disposer d'un dispositif expérimental permettant de déterminer les mécanismes chimiques de décomposition des molécules étudiées sous l'effet de la chaleur, afin de caractériser les gaz issus de cette dégradation. Un suivi particulier sera effectué pour les gaz qui contiennent de l'azote, soit principalement les amines, le NH₃, les cyanures (surtout HCN) et les oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O). Les conditions opératoires (vitesse de chauffe, temps de séjour,

température et atmosphère environnante) ayant d'après la bibliographie une grande importance sur ces mécanismes et sur la qualité et la quantité des gaz libérés, ce dispositif doit permettre de tester une large gamme de conditions différentes afin de déterminer précisément les mécanismes mis en jeu lors de l'incinération.

IV.1.1 Le dispositif expérimental

Le schéma présenté ci-dessous permet de visualiser les différentes composantes de ce dispositif expérimental.

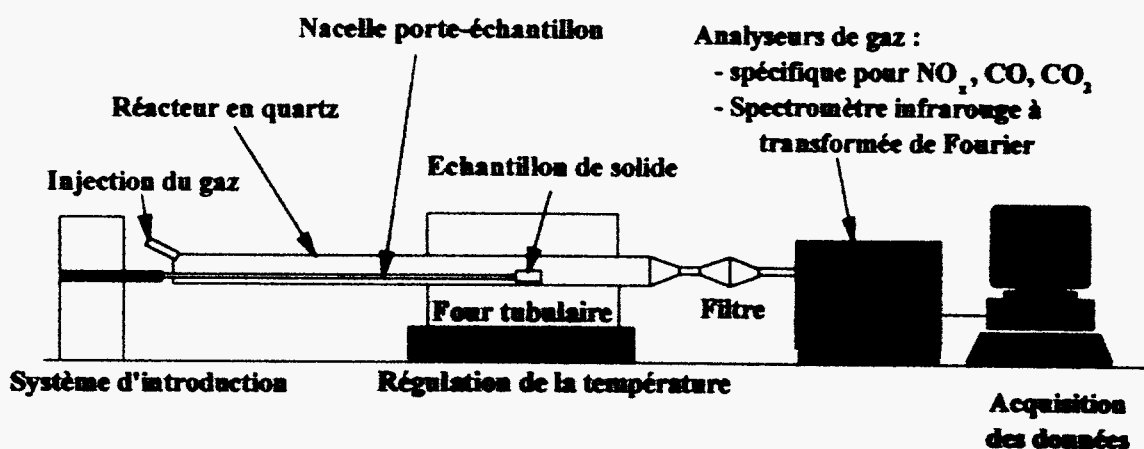


Figure 4 : dispositif expérimental de four tubulaire.

La partie centrale du montage est constituée du four tubulaire et du réacteur en quartz. Le four est disposé horizontalement, mesure 40 cm de long et est relié à un dispositif de régulation de la température. Le réacteur en quartz d'une longueur totale de 100 cm et d'un diamètre de 5,2 cm est en partie disposé à l'intérieur du four. Un thermocouple de type K placé au centre du réacteur permet de connaître la température exacte à l'endroit de la décomposition du solide.

La vitesse de chauffe de l'échantillon étant un paramètre très influant sur les mécanismes de dégradation, un système d'introduction du solide dans le four a été mis au point de façon à conserver une vitesse d'introduction, donc également une vitesse de chauffe, constante dans tous les cas. Cette vitesse a été choisie en fonction de ce qui a pu être identifié dans un four d'incinération. Le système d'introduction composé d'un moteur couplé à une crémaillère pousse donc la nacelle porte-échantillon dans le réacteur, jusqu'au centre du four. Le temps de séjour des gaz dans la partie chaude est variable, et dépend simplement du débit de gaz injecté. Des débitmètres massiques permettent de fixer le débit, des gaz Air Liquide (de pureté R) étant utilisés (N_2 et O_2 dans cette étude) pour constituer ce gaz selon les conditions souhaitées.

Les gaz issus de la dégradation sont ensuite dirigés vers un coffret de filtration permettant de capter les suies et les goudrons à l'aide de filtres en fibres de verre. Ceux qui sont destinés aux analyseurs spécifiques sont ensuite dirigés vers un coffret de perméation qui permet de supprimer l'eau.

IV.1.2 Déroulement des expériences

Les expérimentations réalisées sur ce dispositif sont rapides et assez simples de mise en œuvre. Dans un premier temps, nous fixons les débits d'azote et d'oxygène voulus. Il est alors possible de faire varier la composition du mélange (plus ou moins d'oxygène) et le débit total, qui permet, en fonction de la température, d'imposer le temps de séjour des gaz dans la zone chaude. Ensuite, nous fixons la température de consigne en fonction de la température souhaitée à l'endroit de la décomposition.

L'échantillon est d'abord pesé, la masse introduite étant de 50 mg quel que soit le combustible, puis disposé dans la nacelle. Il suffit alors de commander l'introduction de l'ensemble nacelle + porte-nacelle dans le four par l'intermédiaire du dispositif prévu à cet effet, la dégradation du solide ayant instantanément lieu. Les gaz issus de la décomposition du polymère sont alors transportés vers les différents analyseurs, les résultats étant traités par informatique en temps réel. La température de décomposition est mesurée à chaque instant par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K.

Lors de nos expériences, les températures sont fixées à 800 ou 1000°C selon les cas. Le temps de séjour des gaz dans la partie chaude varie entre 0,3 et 2 secondes. De nombreuses manipulations pour des compositions de gaz vecteur diverses ont été effectuées. Les résultats les plus intéressants et les plus significatifs ont été obtenus pour une atmosphère de pyrolyse (100% de N₂) ou d'air (21% d'O₂). Des taux d'oxygène variant jusqu'à 100% ont été testés, les résultats obtenus n'ayant pas d'intérêt particulier. Nous nous limiterons donc à l'étude des deux cas cités précédemment.

IV.1.3 Conclusion

De nombreux essais ont été réalisés avec ce dispositif. Les résultats obtenus ont ensuite servis de base aux choix des conditions expérimentales étudiés sur le deuxième dispositif. Ce dispositif est resté en place, et sera réutilisé dans la suite pour de nombreuses études afin de déterminer les mécanismes de décomposition de différentes molécules solides ou liquides.

IV.2 Le réacteur à lit fixe à contre-courant

IV.2.1 Présentation du dispositif expérimental

Ce dispositif a été construit au Laboratoire de Combustion et Détonique de Poitiers en 1991 par Zhou, puis modifié par Jabouille en 1994.

La conception de ce dispositif provient de l'idée de simuler le processus de combustion dans un four d'incinération à grilles. Le schéma proposé ci-dessous permet de mieux comprendre la démarche.

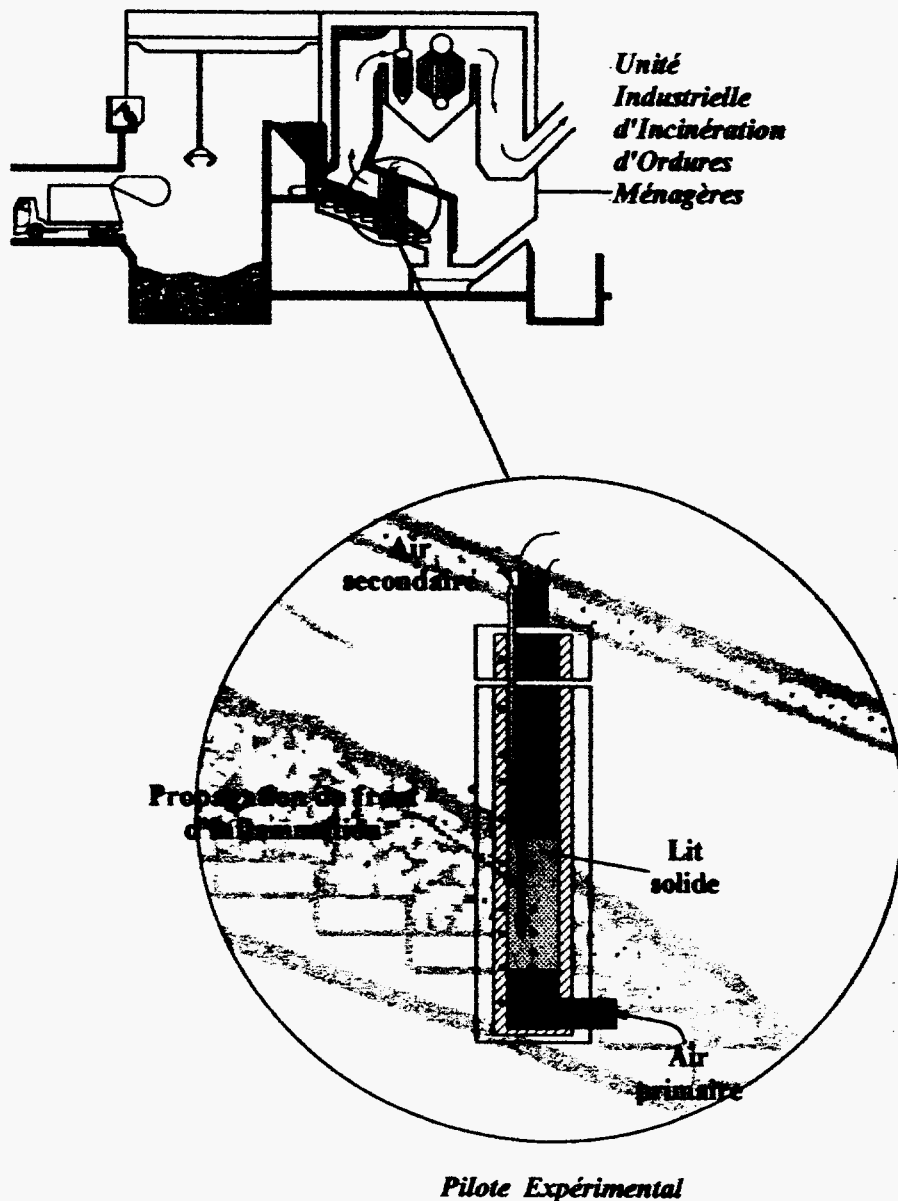


Figure 5 : idée de conception du dispositif de réacteur à lit fixe à contre courant.

Il s'agit de simuler la combustion d'une tranche verticale de déchets et de suivre au cours du temps l'évolution de cette tranche dans son cheminement le long des grilles d'un four d'incinération. Le processus de combustion peut alors être simplifié ainsi: il y a propagation du front d'inflammation vers le bas, alors que l'air primaire arrive à contre-courant et traverse le lit solide vers le haut; le solide se décompose en libérant des gaz volatils qui brûlent au-dessus grâce à l'apport d'oxygène fourni par l'air secondaire. Le réacteur construit au laboratoire reproduit exactement ce processus, de l'air primaire est injecté sous une grille au-dessus de laquelle le solide est disposé. De l'air secondaire est injecté au-dessus de ce lit solide. La combustion est initiée au sommet du lit solide par un apport de chaleur extérieur (pour nos expériences, nous utiliserons une flamme pilote issue d'un petit chalumeau), puis le front de propagation, après s'être étendu sur toute la surface du lit, se propage vers le bas, à contre-courant de l'air primaire. Après quelques instants (de l'ordre de 30 secondes), une combustion secondaire se crée au dessus du lit solide, lorsque les gaz volatils chauds se trouvent au contact de l'air secondaire. Le processus de combustion est alors exactement le même que dans un four industriel d'incinération (Rogaume, 1997).

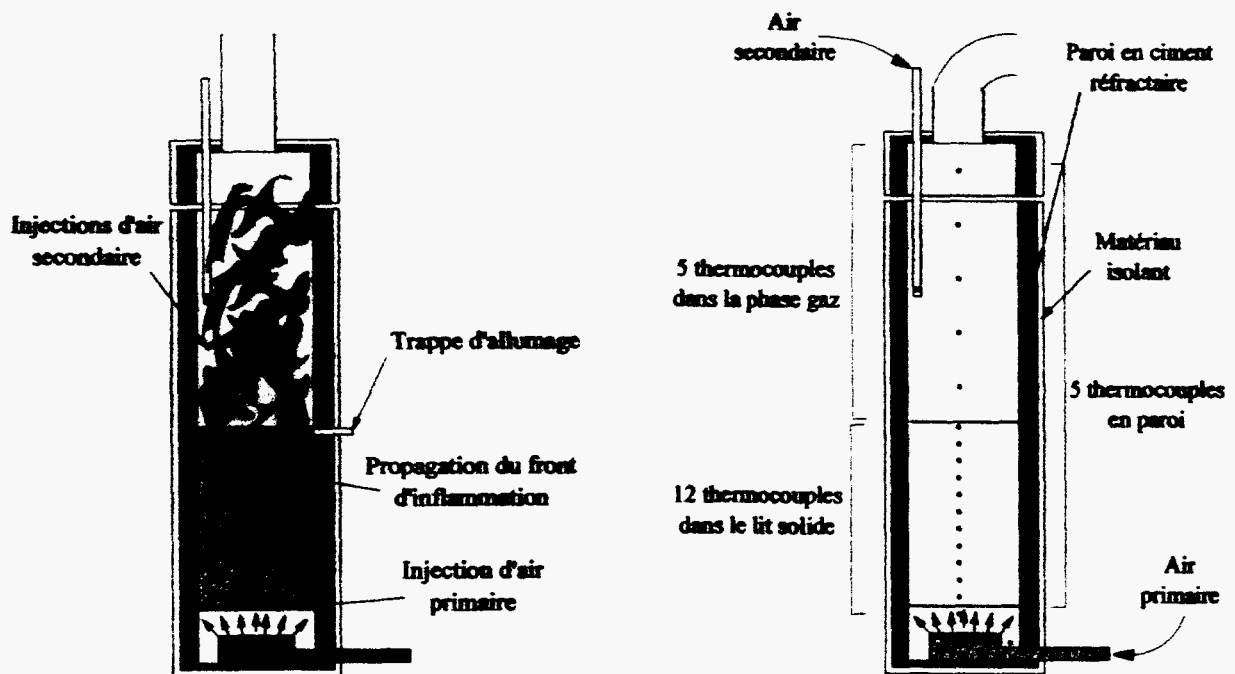


Figure 6 : présentation du réacteur à lit fixe à contre courant.

Le réacteur a un diamètre intérieur de 15 cm, sur une hauteur de 140 cm. Les dix premiers centimètres, en partant du bas, accueillent le système d'injection de l'air primaire, puis le lit solide s'étale sur 60 cm, le reste (soit 70 cm) étant consacré à la combustion secondaire. Sur la partie droite de la figure 6, l'instrumentation spécifique du réacteur est

présentée : 22 thermocouples permettent de suivre à chaque instant l'évolution de la combustion au sein du réacteur. Les 12 thermocouples placés dans le lit solide servent à suivre en temps réel la propagation du front d'inflammation (voir la figure 7). Les cinq thermocouples positionnés dans la phase gaz, au dessus du lit solide, permettent de surveiller la combustion en phase homogène et le rôle de l'injection d'air secondaire. Les cinq thermocouples dissimulés dans la paroi ont été disposés pour déterminer les pertes et prévoir la quantité d'énergie rayonnée par le ciment réfractaire.

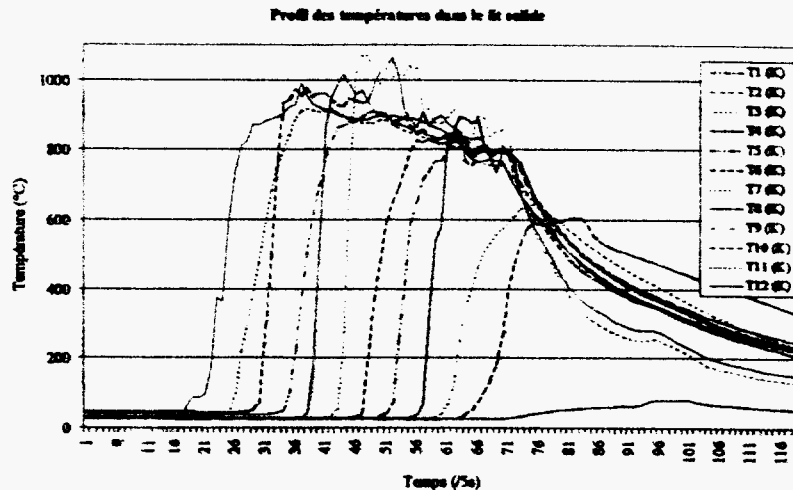


Figure 7 : évolution des températures au sein du lit solide.

Le calcul de la vitesse de propagation du front d'inflammation se fait simplement en calculant le temps mis par la flamme pour parcourir les soixante centimètres de la hauteur de lit. Les phases d'allumage et d'extinction n'étant pas stables, le calcul se fait sur 50 centimètres, entre les thermocouples 11 et 2.

L'injection de l'air primaire est réalisée par l'intermédiaire d'une grille de brûleur, ce qui permet une alimentation homogène sur toute la surface du réacteur. La grille sur laquelle reposent les déchets a une porosité de l'ordre de 0,5, le diamètre des trous de passage de l'air étant d'environ 1 mm. L'injection de l'air secondaire se fait par l'intermédiaire d'une canne dont le positionnement en hauteur est réglable. Le nombre d'injecteurs sur la canne est variable, de un à trois trous. Les conclusions de Jabouille (1996) ayant montré que l'injection sur trois niveaux permet de réduire jusqu'à 30% les émissions de NO_x par rapport à une injection sur un seul niveau, ainsi, nous nous limiterons à l'utilisation de la canne à trois injecteurs pour toutes les expérimentations effectuées.

Pour la combustion de plastiques, le dispositif a été assez largement modifié et reconstruit (Rogaume, 1997, 1998). Le dispositif global est présenté sur ce schéma :

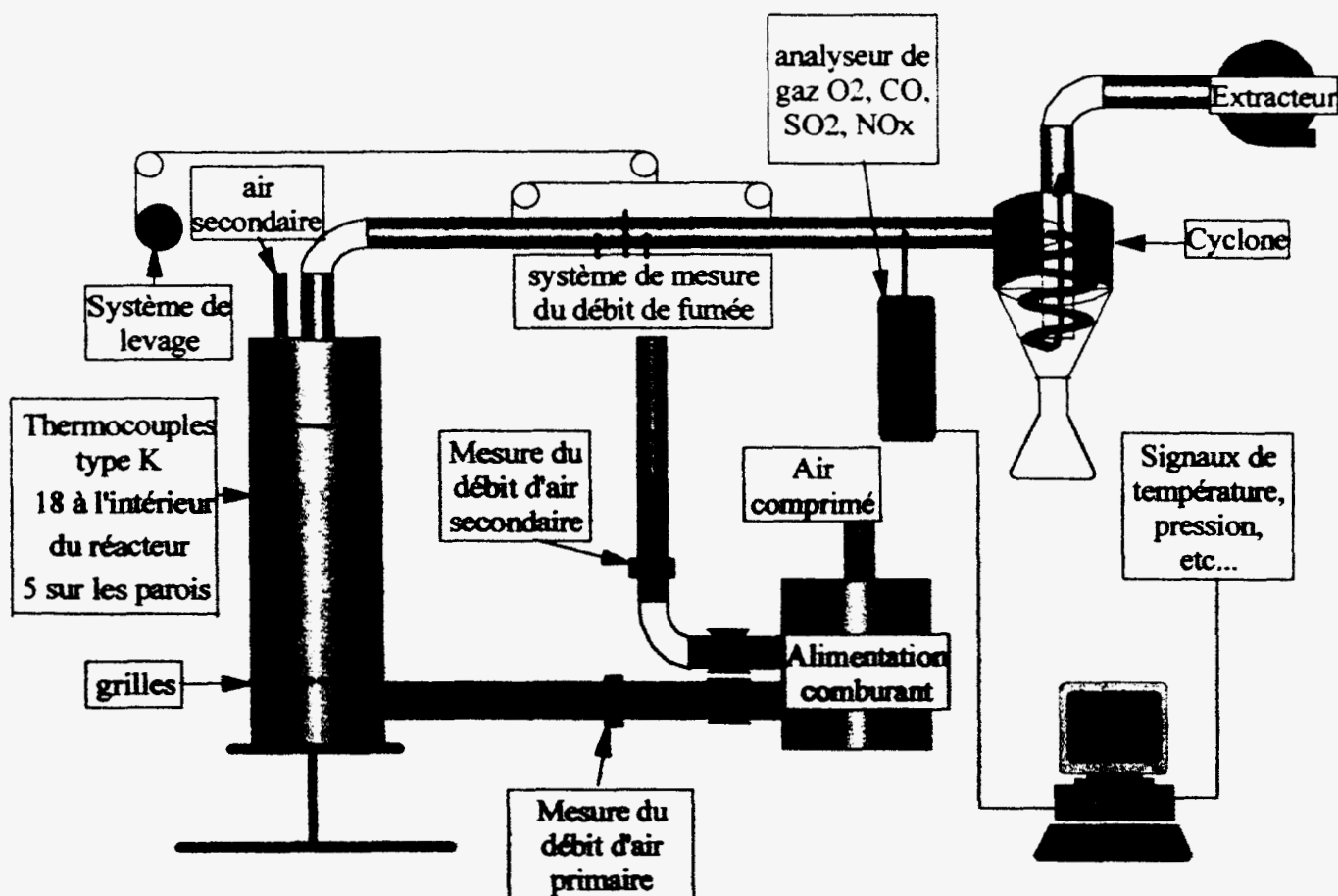


Figure 8 : vue d'ensemble du dispositif expérimental.

L'alimentation en comburant provient d'un circuit d'air comprimé, qui passe par un détendeur. Les débits d'air sont mesurés et régulés par l'intermédiaire de anémomètres à hélice de type Mini-air qui sont placés dans une conduite fixe, l'écoulement étant stabilisé par des nids d'abeille. La gamme de mesure est de 0 à 150 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour l'air primaire et de 0 à 40 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour l'air secondaire. Un système de levage du conduit d'évacuation des fumées permet d'avoir accès à l'intérieur du réacteur : c'est de cette manière que le combustible est chargé en début de manipulation. Le débit de fumées est mesuré par l'intermédiaire d'un dispositif de diaphragme et de capteur de pression différentielle.

L'analyse de la composition gazeuse des fumées est réalisée par l'intermédiaire d'une sonde placée dans la conduite d'évacuation qui est reliée à un appareil de mesure de type Testoterm 350. Cet analyseur fonctionne avec des cellules électrochimiques qui permettent d'analyser en temps réel la composition des fumées en O_2 , CO , NO , NO_2 et SO_2 . Un calcul par différence entre le taux de dioxygène résiduel, la concentration en CO et la teneur en carbone du combustible permet de fournir une indication sur le taux de CO_2 . Ce système d'analyse a été étalonné plusieurs fois durant les campagnes d'expérimentations, le taux

maximum d'erreur relevé étant de + ou - 3%. L'annexe 1 présente le fonctionnement et le détail de chacune des cellules de mesure.

Enfin, les fumées sont aspirées dans un cyclone qui permet de récupérer la majeure partie des cendres volantes et des poussières. L'extracteur positionné après le cyclone sert à maintenir une pression voisine de 1 bar dans le réacteur et crée une aspiration dans le cyclone qui permet le bon dépoussiérage des fumées.

IV.2.2 Déroulement des expériences

La procédure expérimentale est assez simple : le combustible est d'abord placé sur la grille ~~sur~~ une hauteur de 60 cm. Le réacteur est ensuite refermé. Les débits d'air sont alors fixés à la valeur souhaitée : les débits d'air primaire et secondaire sont régulés et mesurés séparément. L'extracteur de fumées est ensuite mis sous tension. Pendant ce temps, l'analyseur de gaz est étalonné et le logiciel d'acquisition et de traitement des données est activé.

Lorsque tous les paramètres sont stabilisés, il suffit alors de placer la sonde de prélèvement des gaz dans le conduit de fumées, de commander la sauvegarde des données et d'initier la combustion.

Le principal paramètre étudié est le débit en air primaire et en air secondaire, ainsi que le rapport débit d'air primaire/débit d'air total. Les essais effectués se sont déroulés pour un débit d'air primaire variant de 10 à 25 Nm³.h⁻¹ et un air secondaire variant de 0 à 20 Nm³.h⁻¹. Des essais de recirculation d'une partie des fumées en mélange avec de l'air primaire ont ensuite été réalisés.

IV.2.3 Conclusions

Les résultats obtenus sur ce dispositif montrent que les émissions de NO_x peuvent être réduites de l'ordre de 50% en optimisant les conditions expérimentales. De plus, les études de Zhou (1995) effectuées à la société TIRU dans trois usines d'incinération parisiennes ont mis en évidence que les résultats obtenus sur notre réacteur sont directement applicables dans un four industriel, les effets des conditions opératoires sur les émissions polluantes étant les mêmes.

V. Résultats sur la dégradation thermique du polyamide

V.1 Caractérisation du polyamide utilisé

V.1.1 Généralités

Le polyamide choisi pour cette étude se nomme « Nyltech » (marque déposée). Il est fabriqué par la société Technyl, filiale du groupe Rhône-Poulenc. Il s'agit d'un produit de type polyamide-6,6 pur, qui se présente sous la forme de granulés de petite taille : environ $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$. Il est principalement utilisé pour faire des objets par moulage (on utilise alors ses qualités de polymère thermoplastique). Il peut contenir jusqu'à 2 à 3% d'eau selon son mode et son lieu de stockage.

Avant d'étudier en détail le processus de dégradation thermique de ce polyamide, nous allons dans un premier temps chercher à mieux le caractériser, principalement d'un point de vue chimique.

V.1.2 Etudes de caractérisation du polyamide utilisé

V.1.2.a) Composition chimique élémentaire

Pour nous assurer de la qualité du polyamide utilisé, nous avons procédé à une analyse chimique élémentaire. La composition massique du produit est regroupée dans le tableau 1 :

| Elément | Carbone | Hydrogène | Azote | Oxygène |
|-----------------|---------|-----------|-------|---------|
| Teneur massique | 63,2% | 9,8% | 12,0% | 15,0% |

Tableau 1 : composition massique élémentaire

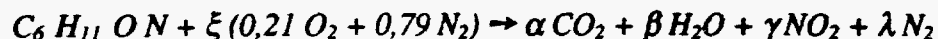
La formule brute déduite de ces mesures est :



Cette composition est très proche de la composition théorique du polyamide-6,6, qui est de la forme suivante :



Pour la suite des calculs, nous utilisons donc cette composition théorique. Ainsi, nous pouvons faire un calcul de besoin en oxygène pour une combustion complète, en supposant que dans ces conditions, le carbone, l'hydrogène et l'azote s'oxydent respectivement en CO_2 , H_2O et NO_2 . La réaction globale de combustion du polyamide avec de l'air s'écrit alors :



Pour la combustion complète, les constantes sont :

$$\alpha = 6$$

$$\beta = 11/2 = 5,5$$

$$\gamma = 1$$

$$\xi = (\alpha \times 2 + \beta + \gamma \times 2) / (2 \times 0,21) - 1 = 45,43$$

$$\lambda = \xi \times 0,79 = 35,89$$

Ainsi, pour brûler une mole de polyamide (soit $12 \times 6 + 11 + 16 + 14 = 113$ grammes), il est nécessaire d'apporter 45,43 moles d'air, soit 1017,63 Nlîtres.

Ce calcul de besoin en oxygène sera important pour toutes nos expériences, car il fixe un débit minimum nécessaire pour brûler totalement ce produit.

V.1.2.b) Caractérisation de la dégradation thermique du polyamide-6,6

Dans un troisième temps, nous avons effectué des essais d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'analyse thermique gravimétrique (ATG) qui permettent de caractériser les processus de la dégradation thermique du produit considéré et de déterminer les températures caractéristiques de décomposition. Les résultats des essais en pyrolyse, sous atmosphère d'azote, sont présentés sur le graphe suivant :

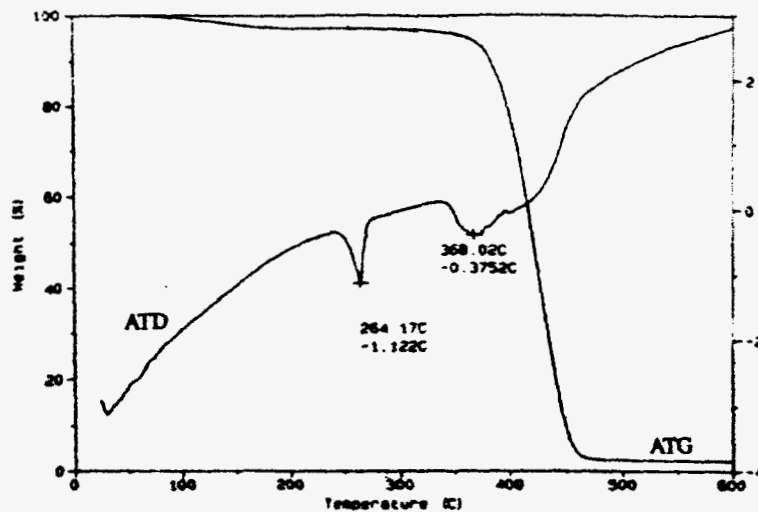


Figure 9 : Courbes d'ATD et ATG du polyamide sous atmosphère d'azote

L'analyse de la courbe d'ATD permet de déterminer les températures caractéristiques de la décomposition. Le premier pic endothermique (vers 265°C) indique le point de fusion. Le second pic endothermique vers 370°C correspond à la décomposition proprement dite du produit et à la rupture des liaisons. Ces réactions s'étalent entre 350 et 400°C.

Sur la courbe d'ATG, la première perte de masse a lieu vers 100°C sur une hauteur d'environ 3 ou 4%. Elle est due à l'évaporation de l'eau contenue dans le produit de départ. Ensuite, la perte de masse débute exactement au même moment que la décomposition, vers 370°C, et se termine vers 450°C. Entre ces deux points, la perte de masse se fait à vitesse constante. A 450°C, la perte de masse est de l'ordre de 98%, un léger résidu charbonneux étant présent en fin d'expérience.

Les mêmes essais ont ensuite été réalisés en conditions de combustion, sous atmosphère d'air.

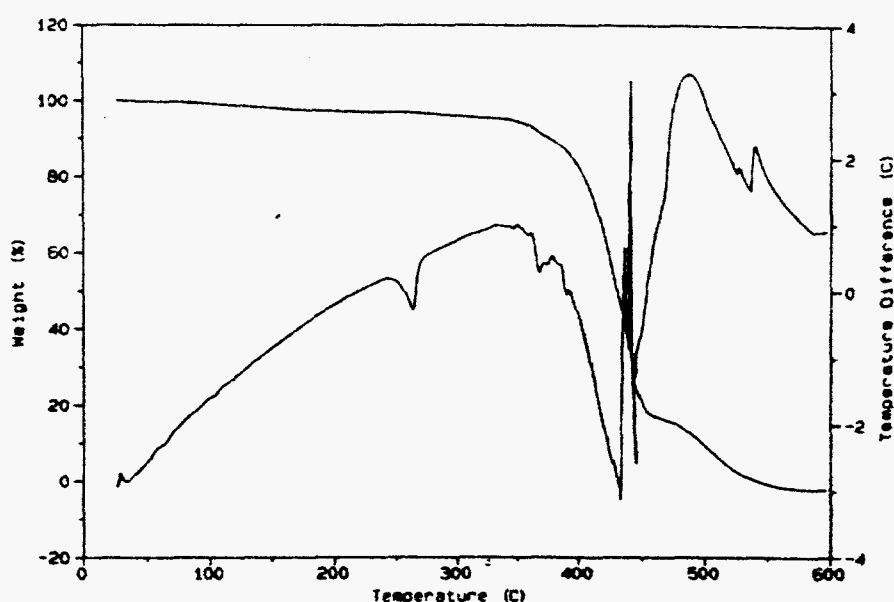


Figure 10 : courbes d'ATD et ATG du polyamide sous atmosphère d'air.

L'examen de la courbe d'ATD laisse apparaître une grande complexité lors de la dégradation du polyamide étudié en présence de dioxygène. Un premier pic endothermique situé vers 270°C est identique à celui noté en conditions de pyrolyse et correspond à la fusion du solide. Ensuite, un deuxième pic endothermique apparaît, toujours vers 350°C. Contrairement à ce qui se passe en pyrolyse, ce pic est ici d'une part beaucoup plus endothermique et d'autre part s'étale sur une plage de température beaucoup plus importante : jusqu'à 430°C. Entre 430 et 450°C, un pic fortement exothermique apparaît (plusieurs essais ont donné les mêmes résultats). Il est certainement dû à la combustion de produits volatils issus de la première dégradation. Puis, entre 450 et 480°C, un nouveau pic fortement endothermique marque la fin de la décomposition du solide, avant un pic fortement exothermique à partir de 480°C, qui correspond à la combustion proprement dite des produits issus de la décomposition.

Ce processus de dégradation en deux étapes est d'ailleurs confirmé par l'étude de la courbe d'ATG. Une perte de masse rapide a lieu entre 370 et 430°C, 80% de la masse étant alors dissipée, puis, une perte de masse beaucoup plus lente s'étale de 450 à 550°C. A la fin de l'expérience, aucune trace de produit ne reste dans la nacelle.

Ces résultats sont très intéressants pour fixer des conditions opératoires de combustion du polyamide-6,6. En effet, il apparaît nécessaire pour brûler ce polymère d'atteindre une température suffisante et d'apporter une quantité d'énergie importante. Une température minimale de 500°C semble primordiale pour obtenir une dégradation complète du polyamide et permettre des réactions exothermiques nécessaires à l'auto-entretien de la combustion. De

plus, la forte endothermicité des pics de décomposition montrent qu'une très forte quantité d'énergie est indispensable à la dégradation de ces molécules.

V.2 Essais en four tubulaire

Ces essais en four tubulaire ont pour objectif de déterminer les processus chimiques de la dégradation thermique du polyamide-6,6 dans des conditions de température et de vitesse de chauffe semblables à celles de l'incinération. Deux types de manipulations ont ainsi été réalisés, en pyrolyse, puis en combustion (sous atmosphère d'air). A chaque fois, l'influence de la température et du temps de séjour ont été étudiées.

V.2.1 Essais en pyrolyse

Pour ces expériences, le gaz vecteur utilisé est du diazote moléculaire. Dans chaque série d'expériences, nous avons pu déterminer les principaux gaz libérés par la décomposition des molécules, nous avons quantifié les principaux gaz afin de donner les principales voies de dégradation et de fixer la composition des gaz qui brûleront ensuite.

Pour la quantification du CO, du CO₂ et du CH₄, des analyseurs spécifiques ont été employés. Pour l'acide cyanhydrique et l'ammoniac, les mesures sont effectuées par l'intermédiaire de l'IRTF. Les résultats obtenus pour des températures de 800 et de 1000°C sont présentés dans les deux tableaux ci-dessous (ils sont exprimés en mg de produit par gramme de polyamide dégradé).

| Débits (l/h) | Temps de séjour (s) | éq. CH ₄ (mg/g) | CO (mg/g) | CO ₂ (mg/g) | HCN (mg/g) | NH ₃ (mg/g) |
|--------------|---------------------|----------------------------|-----------|------------------------|------------|------------------------|
| 140 | 1,7 | 421 | 99 | 153 | 55 | 41 |
| 200 | 1,2 | 412 | 97 | 148 | 41 | 31 |
| 250 | 0,93 | 450 | 83 | 137 | 37 | 36 |
| 400 | 0,58 | 323 | 59 | 142 | 23 | 32 |
| 700 | 0,33 | 225 | 32 | 139 | 8 | 38 |

Tableau 2 : composition massique des fumées issues de la pyrolyse de polyamide-6,6 à 800°C

| Débits (l/h) | Temps de séjour (s) | éq. CH ₄ (mg/g) | CO (mg/g) | CO ₂ (mg/g) | HCN (mg/g) | NH ₃ (mg/g) |
|--------------|---------------------|----------------------------|-----------|------------------------|------------|------------------------|
| 250 | 0,79 | 500 | 113 | 139 | 85 | 28 |
| 400 | 0,49 | 467 | 113 | 157 | 78 | 27 |
| 700 | 0,28 | 448 | 106 | 145 | 74 | 31 |

Tableau 3 : composition massique des fumées issues de la pyrolyse de polyamide-6,6 à 1000°C

Les teneurs en composés organiques volatils (équivalent CH_4 ici) augmentent avec l'accroissement de la température et du temps de séjour. Les spectres infrarouges montrent que les quantités de molécules légères (CH_4 et C_2H_4 principalement) suivent la même tendance. Ce phénomène signifie que lors de la décomposition du polyamide, des molécules organiques de masses moléculaires élevées sont libérées, puis se dégradent dans un deuxième temps. C'est cette deuxième phase qui dépend directement du temps de séjour et de la température.

De même, les quantités de HCN sont directement dépendantes de la température et du temps de séjour. De plus, les pics de composés de type nitriles relevés sur les spectres infrarouges sont, quant à eux, moins élevés lorsque le temps de séjour ou la température augmentent. Il est donc probable que ces composés nitriles sont dégradés dans un second temps de la même façon que les composés organiques lourds. Les quantités de CO émises suivent la même tendance pour des températures de 800°C , alors qu'elles sont supérieures et stables à 1000°C .

Par contre, à température donnée, les quantités d'ammoniac ne semblent pas dépendre du temps de séjour. Ceci tend à prouver que le NH_3 est un produit primaire de décomposition du polyamide-6,6. Lorsque la température augmente, les quantités d'ammoniac diminuent, ce qui semble logique, ce produit n'étant pas stable à haute température.

Les quantités de dioxyde de carbone dégagées lors de la pyrolyse ne sont pas affectées par la température, ni par le temps de séjour. Il semble donc que le CO_2 soit également un produit primaire de la dégradation du polyamide-6,6. De plus, ce produit étant très stable, il ne subit aucune transformation secondaire.

Pour mieux utiliser ces résultats, nous présentons dans les deux tableaux ci-dessous les bilans en carbone, azote et oxygène lors de la décomposition à 800 et à 1000°C du polyamide choisi. Par exemple, pour le carbone, nous présenterons le taux de C contenu dans les gaz analysés, c'est à dire dans le CO, le CO_2 , le CH_4 et le HCN. Pour l'oxygène, le bilan est effectué sur les molécules de monoxyde et de dioxyde de carbone, et pour l'azote, les résultats seront séparés pour la contribution du HCN et celle du NH_3 .

| Ts (s) | % C | % HCN | % NH_3 | % N | % O |
|--------|-----|-------|-----------------|-----|-----|
| 1,7 | 67 | 23 | 28 | 51 | 112 |
| 1,2 | 65 | 18 | 21 | 39 | 109 |
| 0,9 | 68 | 16 | 25 | 41 | 98 |
| 0,6 | 50 | 10 | 22 | 32 | 91 |
| 0,3 | 35 | 4 | 26 | 30 | 80 |

Tableau 4 : bilan élémentaire des principaux produits de pyrolyse à 800°C du polyamide-6,6.

| Ts (s) | % C | % HCN | % NH ₃ | % N | % O |
|--------|-----|-------|-------------------|-----|-----|
| 0,8 | 79 | 36 | 19 | 55 | 111 |
| 0,5 | 75 | 33 | 19 | 52 | 119 |
| 0,3 | 72 | 32 | 21 | 53 | 111 |

Tableau 5 : bilan élémentaire des principaux produits de pyrolyse du polyamide-6,6 à 1000°C.

Le bilan sur le carbone confirme le fait que lorsque les temps de séjour sont faibles et les températures plus basses, peu de carbone est libéré sous forme de molécules légères. Les résultats des expériences à 800°C montrent qu'il est nécessaire d'avoir un temps de séjour supérieur à 0,9 secondes pour obtenir un taux de conversion en molécules légères supérieur à 65%. Par contre, les essais effectués à 1000°C donnent des taux de conversion en molécules légères assez importants, compris entre 72 et 79%, quels que soient les temps de séjour étudiés (entre 0,3 et 0,8 s). Les quantités d'azote émis sous forme de HCN ou de NH₃ sont très dépendantes des conditions expérimentales. Ces différences sont toutefois moins visibles à 1000°C, les bilans étant alors peu influencés par le temps de séjour, du moins dans les conditions étudiées ici. Par contre, il est intéressant de noter qu'à 800°C, les taux de HCN dépendent très fortement du temps de séjour. Les spectres infrarouges montrent bien qu'à ces températures, avec de faibles temps de séjour, des nitriles sont présents. La dégradation de ces composés ne se fait que dans un second temps, produisant alors principalement du HCN.

Pour l'oxygène, le bilan supérieur à 100% a plusieurs explications. Nous savons que le polyamide a pour caractéristique d'être sensible à l'humidité, et contient une petite quantité d'eau, qui peut atteindre 2 à 3% de la masse de produit. Il est donc plausible de croire qu'une petite quantité d'eau fait partie de l'échantillon, augmentant ainsi la proportion d'oxygène dans le produit de départ. Enfin, une dernière explication provient du fait que l'azote utilisé comme gaz vecteur dans nos expériences contient des traces d'oxygène (de l'ordre de 5 ppm).

En ce qui concerne les bilans en azote et en carbone, qui sont inférieurs à 100%, on peut supposer qu'une partie de ces produits est contenue dans les molécules plus lourdes identifiées mais non dosées (par exemple les nitriles). Cette hypothèse est confirmée par le fait que sur les spectres infrarouges, la présence de pics caractéristiques de ces molécules lourdes a tendance à diminuer en même temps que nos bilans deviennent plus complets.

V.2.2 Essais en combustion

Les différents essais de combustion se sont déroulés sous atmosphère d'air, dans des conditions d'apport en oxygène suffisant pour obtenir une combustion complète. En effet,

étant donné que la masse de l'échantillon est de 50 mg et brûle en environ 20 secondes, un rapide calcul de besoin en oxygène donne les résultats suivant :

La composition chimique élémentaire présentée au début de cette partie permet de calculer la quantité d'air nécessaire pour brûler ces 50 mg. Une mole de polyamide-6,6 pesant 113 grammes et nécessitant 1017,63 Nlitres d'air, le besoin pour nos expériences est de :

$$[(50 \times 10^{-3}) / 113] \times 1017,63 = 0,45 \text{ Nlitres}$$

Or, la combustion de ces 50 mg dure environ 20 secondes, donc le débit d'air minimum pour apporter suffisamment d'oxygène pour une combustion complète est de :

$$(0,45 / 20) \times 3600 = 81 \text{ NL.h}^{-1}$$

Le débit d'air minimum utilisé lors de nos essais étant de 200 NL.h⁻¹, nous serons toujours en large excès d'air, ce qui permet théoriquement une combustion complète.

Les spectres réalisés par IRTF ne permettant pas une analyse quantitative des résultats, les mesures prises en compte pour les calculs présentés ci-dessous sont donc celles effectuées par l'intermédiaire des analyseurs spécifiques. Les deux tableaux présentés ci-après regroupent les différents résultats obtenus pour les essais à 800 et à 1000°C. Les résultats sont exprimés en mg de produit considéré par gramme de polyamide brûlé.

| Débits (nl.h ⁻¹) | Ts (s) | NO | NO ₂ | N ₂ O | NO _x | CO | CO ₂ |
|------------------------------|--------|----|-----------------|------------------|-----------------|----|-----------------|
| 200 | 1,2 | 20 | 4 | 9 | 33 | 35 | 2420 |
| 250 | 0,9 | 20 | 4 | 9 | 33 | 32 | 2400 |
| 400 | 0,6 | 18 | 4 | 5 | 27 | 30 | 2290 |
| 700 | 0,3 | 20 | 6 | 3 | 29 | 54 | 2200 |

Tableau 6 : composition massique des produits issus de la combustion du polyamide-6,6 à 800°C.

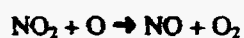
| Débits (nl.h ⁻¹) | Ts (s) | NO | NO ₂ | N ₂ O | NO _x | CO | CO ₂ |
|------------------------------|--------|----|-----------------|------------------|-----------------|----|-----------------|
| 200 | 1 | 22 | 1 | 4 | 27 | 5 | 2340 |
| 250 | 0,8 | 20 | 1 | 5 | 26 | 4 | 2420 |
| 400 | 0,5 | 20 | 1 | 2 | 23 | 2 | 2310 |
| 700 | 0,3 | 22 | 2,5 | 2 | 26,5 | 6 | 2320 |

Tableau 7 : composition massique des produits issus de la combustion du polyamide-6,6 à 1000°C.

Nous remarquons que les quantités d'oxydes d'azote sont les mêmes quelles que soient les conditions de température et de temps de séjour, dans le domaine étudié. Nous pouvons ainsi supposer que les oxydes d'azote sont formés assez rapidement lors de la combustion. Les essais en pyrolyse ont montré que le passage privilégié par l'azote lors de la décomposition du polyamide est l'acide cyanhydrique, surtout pour des températures et des

temps de séjour élevés. Ainsi, lors de la combustion, une partie de cet HCN s'oxyde pour former du NO. Or, la présence de HCN, de NH₃ et de C_xH_y avec du NO a tendance à réduire ensuite ces oxydes d'azote en diazote moléculaire. Il semble donc qu'après la formation rapide de NO, il y a compétition entre les réactions d'oxydation des molécules azotées et les réactions de réduction des oxydes d'azote, ce qui mène à une stabilité des émissions.

Les quantités de dioxyde d'azote sont faibles comparées à celles de monoxyde d'azote, surtout pour une température élevée. De plus, ces quantités augmentent lorsque le temps de séjour diminue. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par le fait que dans l'un ou l'autre des cas, la quantité d'oxygène libre dans la zone de réaction est plus importante : lorsque le temps de séjour diminue, pour un intervalle de temps donné, la quantité d'oxygène qui passe au niveau de la zone de réaction est plus importante, et quand la température augmente, le nombre de radicaux O ou H présents augmente aussi. Ainsi, on favorise alors des réactions du type :



Les quantités de protoxyde d'azote augmentent avec le temps de séjour, donc lorsque le débit d'air diminue. Ceci s'explique par deux phénomènes : d'une part, lorsque le débit d'air augmente, la probabilité pour du protoxyde d'azote de rencontrer de l'oxygène pour s'oxyder en NO est plus élevée, et, d'autre part, le N₂O est principalement formé par réaction entre du monoxyde d'azote et du HCN ou du NH₃. Or, ces gaz ont d'autant plus de chance de se trouver dans la zone de réaction que le temps de séjour est élevé.

Pour le monoxyde de carbone, les quantités émises ont tendance à diminuer lorsque le débit passe de 200 à 400 nl.h⁻¹, puis réaugmentent fortement pour un débit d'air de 700 nl.h⁻¹, quelle que soit la température étudiée. La diminution des émissions en CO lorsque le débit d'air augmente de 200 à 400 nl.h⁻¹ peut s'expliquer par le fait que tant que le temps de séjour est suffisant, un apport d'oxygène plus important favorise l'oxydation du monoxyde de carbone en CO₂. Mais, lorsque le débit d'air augmente encore, le temps de séjour des gaz dans la partie chaude devient alors trop faible pour dégrader correctement les molécules de polyamide, et l'oxydation totale du carbone ne peut pas se faire. Il y a alors une libération plus importante de monoxyde de carbone. En quelque sorte, nous serions arrivés à un temps de séjour minimum (environ 0,5 s) en deçà duquel la dégradation ne peut pas être complète.

Les essais à 800°C montrent que les quantités de dioxyde de carbone formées lors de la combustion diminuent lorsque le temps de séjour diminue. Pourtant, la diminution du temps de séjour correspond à un apport plus important en oxygène, qui théoriquement permet une oxydation plus complète. Il semble donc bien que le temps de séjour soit trop faible pour

permettre à toutes les réactions de s'opérer. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les essais effectués à 1000°C, où ce phénomène de dépendance vis à vis du temps de séjour n'existe plus, la quantité de chaleur apportée permettant une dégradation plus rapide.

Les tableaux 14 et 15 présentent les bilans en azote et en carbone par rapport à ce qui est contenu dans le polyamide. Pour l'azote, le bilan est décomposé en NO, NO₂ et N₂O :

| Ts (s) | % NO | % NO ₂ | % N ₂ O | % N | % C |
|--------|------|-------------------|--------------------|-----|-----|
| 1,2 | 8 | 1 | 4 | 13 | 107 |
| 0,96 | 8 | 1 | 5 | 14 | 106 |
| 0,6 | 7 | 1 | 3 | 11 | 101 |
| 0,34 | 8 | 2 | 1 | 11 | 99 |

Tableau 8 : bilan élémentaire de la combustion du polyamide-6,6 à 800°C.

| Ts (s) | % NO | % NO ₂ | % N ₂ O | % N | % C |
|--------|------|-------------------|--------------------|-----|-----|
| 0,96 | 8 | 0 | 2 | 10 | 102 |
| 0,77 | 8 | 0 | 3 | 11 | 105 |
| 0,48 | 8 | 0 | 1 | 9 | 100 |
| 0,28 | 9 | 1 | 1 | 11 | 100 |

Tableau 9 : bilan élémentaire de la combustion du polyamide-6,6 à 1000°C.

Le rendement en oxydes d'azote est quasiment constant quelles que soient les conditions expérimentales, toujours compris entre 10 et 15%. Sachant qu'aucune trace de molécules organiques, ni d'acide cyanhydrique, ni d'ammoniac n'a pu être relevée, on peut penser que le reste de l'azote contenu dans le polyamide de départ se retrouve dans les fumées sous forme de N₂. Dans les conditions étudiées ici, le rendement en diazote moléculaire est donc compris entre 85 et 90%, ce qui est supérieur à ce qu'avait noté Braun et Levin (1987, 2 articles) qui donnent une valeur de 70%.

Le bilan en carbone laisse apparaître que tout le produit de départ est transformé en oxydes, prioritairement du dioxyde de carbone, qui selon les conditions représente entre 98 et 100% du carbone de départ.

V.2.3 Conclusions

Les essais en ATD et ATG ont permis de vérifier les températures de décomposition du polyamide-6,6 : fusion vers 265°C, début de décomposition vers 370°C et libération de chaleur à partir de 480°C. Ces résultats montrent que la dégradation thermique totale du polyamide nécessite une température élevée (au moins 500°C) et une quantité d'énergie importante due à la forte endothermicité de la décomposition. Ces tendances sont d'ailleurs encore plus marquées dans des conditions de combustion. De plus, nous avons pu noter deux

temps distincts dans la décomposition, surtout en conditions de combustion. La courbe de perte de masse peut ainsi être séparée en deux zones avec des pentes différentes, la première entre 370 et 430°C, la seconde entre 450 et 550°C. Il semble qu'une partie du produit de départ soit volatilisé rapidement dans un premier temps, puis, dans un second temps, une matrice solide plus résistante est dégradée.

Les essais en four tubulaire ont permis de mieux caractériser ces phénomènes. La pyrolyse du nylon-6,6 produit un grand nombre de composés organiques ou non : hydrocarbures, nitriles, cétones, CO, CO₂, HCN, NH₃, etc. Le rendement de transformation en molécules légères dépend directement de la température et du temps de séjour : il augmente lorsque ces paramètres augmentent. Ainsi, les quantités d'hydrocarbures légers tels que le méthane augmentent largement lorsque la température passe de 800 à 1000°C, ce qui confirme la nécessité d'une grande quantité de chaleur pour dégrader totalement le polyamide. De plus, ces résultats permettent de mettre en évidence le processus de dégradation en deux temps de ce produit : pour un temps de séjour court, seule la première phase a lieu, et de nombreuses molécules lourdes sont libérées. Par contre, lorsque le temps de séjour dans la zone chaude est suffisant, les deux phases de la décomposition ont lieu et les molécules légères sont libérées.

Concernant l'azote, les principaux produits formés lors de la pyrolyse sont l'ammoniac et l'acide cyanhydrique. Cependant, des pics caractéristiques de nitriles ont pu être détectés lorsque la température est de 800°C, principalement pour des temps de séjour courts (dégradation incomplète). Lorsque la température augmente, ces pics disparaissent et la production de HCN est favorisée. Pour les essais à 800°C, le temps de séjour influe beaucoup sur les résultats : le taux de conversion de l'azote contenu dans le polyamide en HCN et NH₃ passe de 50 à 30% lorsque le temps de séjour varie de 1,7 à 0,3 secondes. Par contre, à 1000°C, la production d'acide cyanhydrique et d'ammoniac est stable en fonction du temps de séjour, respectivement voisins de 33 et de 20% de l'azote de départ, soit un total supérieur à 50%. Les pics de nitriles disparaissent, et on peut supposer que le reste de l'azote est libéré sous forme de diazote.

Dans les conditions de combustion testées ici, les résultats obtenus sont ceux d'une combustion complète : pratiquement tout le carbone est transformé en CO₂ (plus de 97%) quels que soient la température et le temps de séjour, et peu d'oxydes d'azote sont formés. De plus, les spectres d'IRTF ne montrent pas de trace d'acide cyanhydrique, ni de NH₃, ni d'hydrocarbures, ce qui prouve que la combustion est bien complète. Il convient tout de même de remarquer que lorsque la température est de 800°C, les émissions de CO sont assez

fortes et représentent environ 2% du carbone de départ. Par contre, lorsque la température passe à 1000°C, les teneurs en CO sont très faibles et ne représentent que moins de 0,5% du carbone de départ.

Peu d'oxydes d'azote sont produits par cette combustion (environ 12% de l'azote contenu dans le polyamide-6,6 est émis sous forme de NO_x), le produit azoté largement majoritaire étant le diazote moléculaire (entre 85 et 90% de l'azote de départ). Le principal oxyde d'azote produit est le NO, qui représente entre 60 et 85% des NO_x émis.

V.3 Essais en réacteur à lit fixe à contre-courant

Suite aux essais de caractérisation de la décomposition du polyamide-6,6 effectués précédemment, nous avons dans un second temps cherché à déterminer des conditions opératoires permettant de brûler correctement ce produit.

V.3.1 Recherche de conditions opératoires

L'objectif de cette recherche est de permettre de brûler totalement le polyamide (taux de CO le plus bas possible) tout en produisant le moins d'oxydes d'azote possible. Toutefois, dans un premier temps, nous avons été confrontés à des problèmes d'allumage et d'auto-entretien de la combustion. La résolution de ces problèmes est passée par la recherche de solutions adaptées au produit, notamment la combustion en mélange avec d'autres solides.

V.3.1.a) Conditions de mélange et d'allumage

Lors des premiers essais réalisés sur ce dispositif, nous avons cherché à brûler le polyamide seul. Nous nous sommes alors heurtés à des problèmes d'auto-entretien de la combustion, car une couche visqueuse se forme à la surface du lit solide et bloque la propagation du front d'inflammation.

Ce résultat s'explique par le fait que la combustion du polyamide-6,6 nécessite une température élevée (elle ne devient exothermique qu'à partir de 500°C), alors que sa température de fusion est de 270°C. Cette importante différence de température est à l'origine de cette couche visqueuse qui bloque l'arrivée d'air primaire et stoppe ainsi la combustion par manque d'oxygène au dessus du lit solide pour brûler les gaz issus de la décomposition du polyamide.

Pour solutionner ces problèmes, nous avons effectué plusieurs essais en mélange avec divers autres solides, les meilleurs résultats étant obtenus avec des sarments de vigne broyés, avec un mélange à 70% de sarments et 30% de polyamide (pourcentages massiques).

V.3.1.b) Contrôle des paramètres de combustion

Nous avons ensuite déterminé des conditions opératoires qui permettent d'optimiser la combustion du mélange, principalement en terme de pollution gazeuse par les NO_x et le CO, en modifiant les débits d'air injectés. Un rapide calcul théorique de besoin en oxygène pour brûler le mélange dans le réacteur a été effectué.

Lors des essais préliminaires, nous avons noté un temps de combustion moyen de 1100 secondes pour une masse de 290 g de polyamide et de 677 g de sarments de vigne.

La composition chimique élémentaire massique de chacun des combustibles est :

Polyamide-6,6 : 63,2% C ; 9,8% H ; 12% N ; 15% O

Sarments : 50% C ; 5,5% H ; 44,3% O ; 0,2% N

La composition du mélange disposé dans le réacteur est donc :

Carbone : $63,2\% \times 290 + 50\% \times 677 = 521,78 \text{ g}$, soit 43,5 moles ;

Hydrogène : $9,8\% \times 290 + 5,5\% \times 677 = 65,66 \text{ g}$, soit 65,7 moles ;

Azote : $12\% \times 290 + 0,2\% \times 677 = 36,15 \text{ g}$, soit 2,6 moles ;

Oxygène : $15\% \times 290 + 44,3\% \times 677 = 343,41 \text{ g}$, soit 21,5 moles.

En cas de combustion complète (tout le carbone se transforme en CO_2 , l'azote en NO_2 et l'hydrogène en H_2O), le besoin en dioxygène pour brûler cette masse de combustible est donc de :

$$[43,5 + (65,7 / 4) + 2,6] - (21,5 / 2) = 51,8 \text{ moles de dioxygène.}$$

Soit dans les conditions normales de température et de pression, un volume de :

$$51,8 \times 22,4 = 1160,3 \text{ Nlitres d'O}_2.$$

Sachant que cette masse de combustible brûle en 1100 secondes et que l'air qui sert de comburant ne contient que 20,9% de dioxygène, le débit d'air moyen pour atteindre la stœchiométrie est donc de :

$$(1160,3 \times 10^3 / 20,9\%) \times (3600 / 1100) = 18,1 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}.$$

Connaissant ce besoin en air minimum, nous avons décidé de réaliser une série d'expériences en faisant varier le débit d'air primaire de 15 à 30 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (soit un excès d'air de 0,8 à 1,7) et le débit d'air secondaire de 5 à 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (soit un excès d'air de 0,3 à 1,1). Pour chaque condition de débit différents, deux essais ont été effectués, le premier avec du bois seul comme combustible, le second avec le mélange prédéfini bois + polyamide.

V.3.2 Résultats et discussion

Les températures de combustion ne sont pas influencées par les différents débits étudiés.

V.3.2.a) Analyse des résultats

Les principales données étudiées sont les émissions de CO et de NO en fonction des conditions opératoires testées. Les valeurs seront exprimées en milligramme de polluant émis par gramme de combustible brûlé. Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire de connaître à chaque instant le débit de fumées et la masse de produit décomposé. Or, le système de diaphragme et capteur de pression différentielle utilisé lors de nos expériences nous limite à un débit maximum de 35 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ainsi, nous avons, par un calcul, explicité le débit de fumées et la masse de produit brûlé à chaque instant en fonction des données recueillies. Ce calcul est présenté ci dessous :

Les fumées sont constituées de trois sources différentes : l'azote contenu dans l'air injecté au départ, qui ne réagit et qui traverse les zones de combustion pour se retrouver entièrement dans les fumées, une partie de l'oxygène de départ (celle qui ne réagit pas) et les produits issus de la combustion du mélange.

- la quantité d'azote est simple à déterminer, elle est égale à 79% de la quantité de comburant injecté (D), soit :

$$0,79 \times D$$

- la quantité de dioxygène qui ne réagit pas est également facile à connaître, elle est égale au taux de dioxygène mesuré x le débit de fumées (Q_F) :

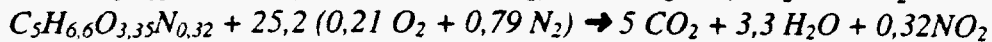
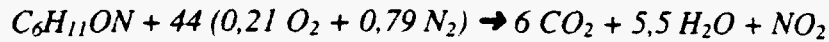
$$(O_2/100) \times Q_F$$

- la quantité de produits issus de la combustion est plus difficile à déterminer : Pour cela, considérons la combustion du mélange utilisé :

La formule brute du polyamide est : $C_6H_{11}ON$

Celle du sarment est proche de : $C_5H_{6,6}O_{3,35}N_{0,32}$

Ainsi, la combustion complète d'une mole de chacun de ces composés peut s'écrire :



La composition de notre mélange de départ est de 290 g de polyamide et 677 g de sarments. La masse molaire moléculaire de chacun de ces produits étant respectivement de 113 g.mole^{-1} et $124,7 \text{ g.mole}^{-1}$, et les deux produits brûlant à la même vitesse, lorsque qu'une mole de polyamide est brûlée, 2,12 moles de sarments le sont également.

Ainsi, la disparition de $(44 + 25,2 \times 2,12) \times 0,21 = 20,46$ moles de dioxygène correspond à la création de $(6 + 5,5 + 1) + 2,12 \times (5 + 3,3 + 0,32) = 30,77$ moles de produits. Finalement, lorsque qu'une mole d' O_2 est utilisée dans la combustion, $(30,77 / 20,46) = 1,504$ moles de produits sont donc formées.

Or, la quantité d' O_2 qui disparaît est connue, il s'agit de la quantité injectée au départ, moins celle qui réagit : $(21 - O_2) / 100 \times Q_F$

Le débit de fumées due aux produits de la combustion du mélange est donc :

$$[(21 - O_2) / 100] \times 1,504 \times Q_F$$

Finalement, le débit total de fumées peut donc s'écrire :

$$Q_F = 0,79 \times D + (O_2/100) \times Q_F + [(21 - O_2) / 100] \times 1,504 \times Q_F$$

Soit :

$$Q_F = (79 \times D) / (68,42 + 0,504 O_2)$$

Avec : $Q_F = \text{débit de fumées (Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1})$

$D = \text{débit total d'air injecté (Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1})$

$O_2 = \text{taux de dioxygène résiduel (\%)}$.

Les résultats obtenus par ce calcul ont été comparés aux mesures réalisées par le système de diaphragme, capteur de pression différentielle, le taux d'erreur étant inférieur à 3%. Ainsi, tous les résultats seront présentés dans la partie suivante en fonction de cette évaluation.

V.3.2.b) Emissions de monoxyde de carbone

Les essais de décomposition en four tubulaire ont montré que les taux de CO émis par la combustion du polyamide peuvent être élevés lorsque la température est inférieure à 1000°C et le temps de séjour peu élevé.

Les essais effectués en réacteur à lit fixe à contre courant ont confirmé ces résultats. Lorsque les débits d'air sont insuffisants, les émissions de CO peuvent être importantes (dues surtout à un manque d'oxygène), les températures chutent et la combustion a du mal à s'auto-entretenir. De même, lorsque les débits sont trop élevés, le temps de séjour des gaz dans la partie chaude devient faible et les émissions de monoxyde de carbone augmentent de nouveau. Les courbes présentées sur la figure 12 montrent l'évolution des émissions de CO en fonction du débit d'air total injecté dans le four, pour quatre débits d'air primaire différents.

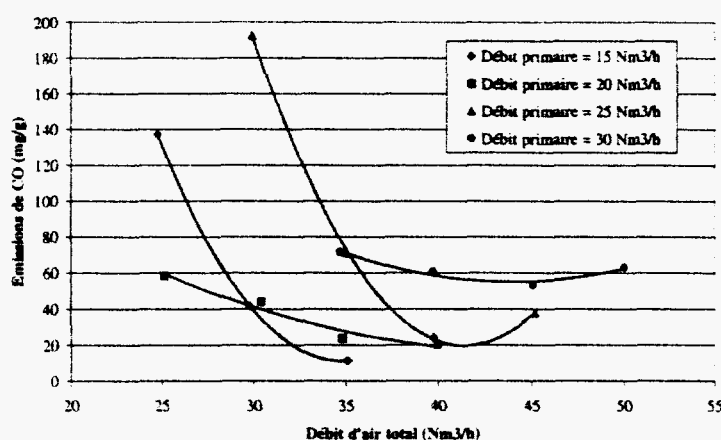


Figure 12 : évolution des teneurs en CO en fonction du débit total

Il apparaît nettement que quelles que soient les conditions prises en compte, un débit d'air total de 35 à 40 Nm³.h⁻¹ est nécessaire pour limiter les émissions. En dessous de ce débit, un manque d'oxygène dans les zones où ont lieu les réactions chimiques ne permet pas une oxydation complète du carbone. Par contre, si le débit d'air devient trop élevé, il y a refroidissement de la zone de combustion, et les taux de CO augmentent de nouveau. Les émissions de CO dépendent fortement du débit d'air secondaire injecté, comme le montre la figure 25 présentée ci-après.

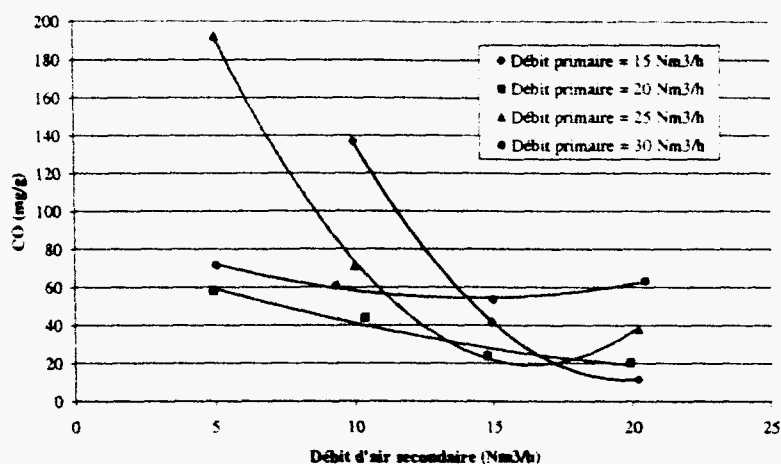


Figure 13 : évolution des teneurs en CO en fonction du débit d'air secondaire.

Comme nous pouvons le remarquer en étudiant ces courbes, un débit d'air secondaire compris entre 15 et 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est nécessaire pour limiter les émissions de CO.

A partir de ces différents résultats, nous pouvons déterminer des conditions opératoires qui semblent optimales pour limiter les émissions de CO : quatre points expérimentaux apparaissent comme optimums : débit primaire de 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=0,8$) et secondaire de 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=1,1$) ; débit primaire de 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=1,1$) avec un débit secondaire de 15 ($e_2=0,8$) ou 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=1,1$) ; et débit primaire de 25 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=1,4$) et secondaire de 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=0,8$). Quelles que soient ces conditions, nous pouvons remarquer que les débits d'air primaire et secondaire sont pour chacun de ces points voisins l'un de l'autre. Ainsi, il semble que le meilleur rapport débit d'air primaire/débit d'air total soit compris entre 50% et 70%.

V.3.2.c) Emissions de monoxyde d'azote

Les différentes mesures effectuées dans les fumées issues de l'incinération du mélange utilisé ont montré que le seul oxyde d'azote présent est le NO, aucune trace de N_2O ni de NO_2 n'ayant été relevée.

Afin de réaliser un bilan sur le devenir de l'azote contenu dans le combustible, nous avons également cherché à détecter d'autres composés azotés. Ainsi, nous avons effectué quelques analyses ponctuelles des taux de HCN et de NH_3 présents dans les fumées. Quelles que soient les conditions opératoires, aucune trace d'ammoniac n'a été relevée. Par contre, dans certaines conditions, nous avons noté la présence de molécules d'acide cyanhydrique. C'est principalement le cas lorsque les quantités d'oxygène apportées ne sont pas suffisantes :

débit total inférieur à $30 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Cependant, les teneurs mesurées sont toujours restées très basses, dans tous les cas inférieures à 10 ppm.

Compte tenu de ces différents résultats, dans la suite de cette étude, nous nous limiterons à la seule analyse des mesures pour les émissions de monoxyde d'azote.

Le graphe 14 présente l'évolution des teneurs en monoxyde d'azote en fonction du débit d'air total, pour différents débits d'air primaire.

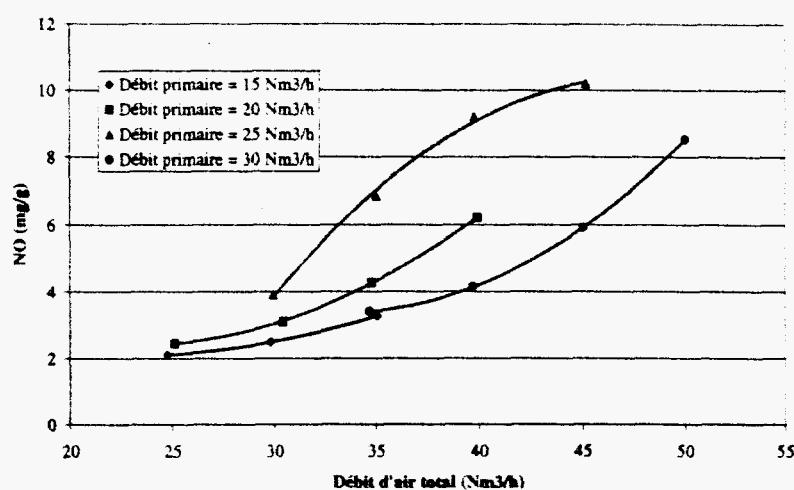


Figure 14 : évolution des teneurs en NO en fonction du débit total.

Il apparaît clairement que les taux les plus bas sont enregistrés pour des faibles débits d'air, et que ces taux ont tendance à augmenter lorsque le débit total d'air augmente. C'est une des principales propriétés du mécanisme de formation des oxydes d'azote dit du « combustible », le rendement en NO selon ce mécanisme dépend principalement de la richesse en oxygène du milieu réactionnel (De Soete, 1989). Ainsi, lorsque le débit d'air est plus élevé, la richesse moyenne en oxygène est localement plus élevée, et la formation de NO à partir des molécules légères azotées telles que le HCN ou le NH_3 est facilitée.

Les émissions les plus basses en NO sont atteintes pour un débit d'air primaire faible (15 à $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), principalement pour des débits secondaires également peu élevés.

L'influence de l'air secondaire sur la production de NO est très importante (cf. figure 15) et il est nécessaire de rester dans des débits assez faibles pour ne pas engendrer de trop grandes émissions.

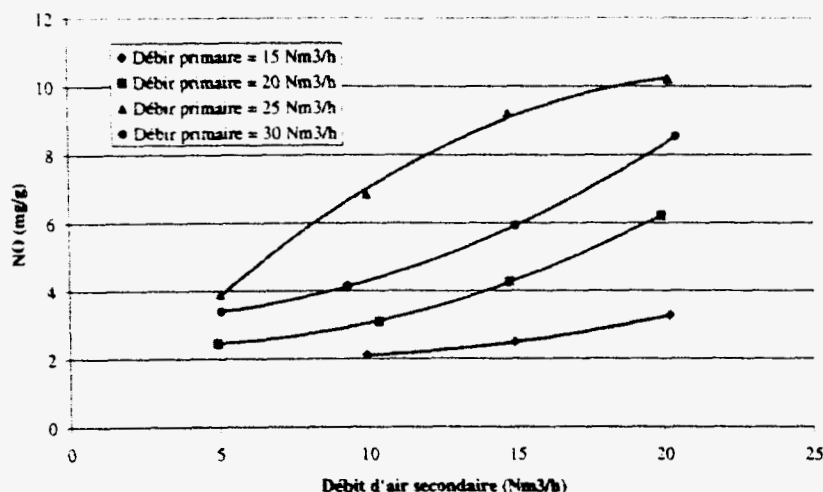


Figure 15 : évolution des teneurs en NO en fonction du débit d'air secondaire.

Quels que soient les débits d'air primaire choisis, il apparaît clairement que les émissions minimales en NO sont obtenues pour des débits d'air secondaire faibles, compris entre 5 et 10 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A partir de ces différents résultats, nous sommes en mesure de donner des conditions optimales de débits d'air pour limiter les émissions d'oxydes d'azote : le débit d'air primaire optimum est compris entre 15 et 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (excès d'air de 0,8 à 1,1) et le débit d'air secondaire entre 5 et 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (excès d'air de 0,3 à 0,8).

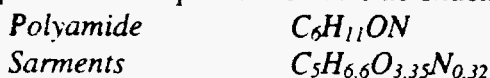
V.3.2.d) Conditions optimales de combustion

L'analyse des divers résultats permet de déterminer des conditions optimales de débits d'injection d'air pour limiter les émissions polluantes en CO et en NO. En rapprochant les différentes conclusions, nous pouvons fixer deux types de conditions optimums : soit un débit d'air primaire de 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=0,8$) et un air secondaire de 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=1,1$), soit l'inverse, c'est à dire un débit d'air primaire de 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=1,1$) et un air secondaire également de 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=0,8$).

Parmi ces deux solutions, la première engendre les teneurs en CO et en NO étant alors les plus faibles. Cependant, ce type d'injection, avec un air secondaire plus important que l'air primaire est très peu utilisé dans l'industrie, et semble très spécifique au produit de départ, le polyamide.

Pour faire une analyse quantitative des résultats, nous devons connaître, pour chaque gaz, les quantités maximales qui peuvent être émises :

Dans un gramme de mélange, il y a 0,3 g de polyamide et 0,7 g de sarments.
La composition chimique élémentaire de chacun de ces produits est la suivante :



Ainsi dans un gramme de mélange, nous pouvons quantifier la masse de carbone et d'azote :

Carbone :

$$\left(\frac{0,3 \times 6}{113} + \frac{0,7 \times 5}{124,7} \right) \times 12000 = 528 \text{ mg}$$

Azote :

$$\left(\frac{0,3}{113} + \frac{0,7 \times 0,32}{124,7} \right) \times 14000 = 62,3 \text{ mg}$$

A partir de ce calcul, nous pouvons donc déterminer, pour chaque gaz, les masses maximales qui peuvent être émises par la combustion d'un gramme de mélange :

Monoxyde de carbone :

$$528 \times \frac{28}{12} = 1232 \text{ mg}$$

Monoxyde d'azote :

$$62,3 \times \frac{30}{14} = 133,5 \text{ mg}$$

L'analyse des résultats pour le CO montre que les quantités émises sont très élevées quelles que soient les conditions expérimentales. En effet, les valeurs relevées, comprises entre 10 et 140 mg.g⁻¹, signifient que le rendement en monoxyde de carbone est compris entre 0,8% et 11,4%. Si la valeur de 0,8% semble convenable, elle ne représente que les conditions optimales, et de façon moyenne, les valeurs sont plutôt élevées, de l'ordre de 4%. D'autre part, les essais effectués avec du sarment seul comme combustible ont montré des taux de CO très faibles (dans tous les cas inférieurs à 0,5%). Ces résultats confirment bien le fait que la combustion de polyamide est difficilement totale et produit des quantités de CO importantes. Ces résultats avaient déjà été remarqués lors des essais en four tubulaire.

Les difficultés pour brûler le polyamide-6,6 sont directement liées aux difficultés pour le décomposer. En effet, nous avons pu noter combien il est compliqué de dégrader entièrement les molécules de polyamide, les températures et le temps de séjour nécessaires pour obtenir des gaz volatils légers étant très élevés. Ces conditions étant difficilement atteintes dans un four d'incinération, les émissions de gaz tels que le CO sont assez élevées.

Concernant les émissions de NO, nous retrouvons également les tendances remarquées lors des essais en four tubulaire. En particulier, ces émissions sont inférieures à 10% de

l'azote de départ. Les différents résultats obtenus en réacteur à lit fixe donnent des rendements d'azote convertis en NO compris entre 1,5 et 7,6%. Le champ d'investigations pour réduire encore davantage les émissions de monoxyde d'azote est alors limité, et il devient plus difficile de mettre en place des conditions primaires de réduction des oxydes d'azote.

Cependant, nos travaux montrent que les techniques qui consistent à optimiser les débits et les injections d'air permettent, malgré tout, de réduire de façon très significative les émissions d'oxydes d'azote.

V.3.3 Conclusions

Les résultats obtenus permettent de confirmer ceux des essais en four tubulaire, et de les utiliser directement pour optimiser le processus de combustion. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence le fait que la dégradation du polyamide demande un fort temps de séjour dans une zone de température élevée. De même, la combustion du polyamide a tendance à produire des quantités assez importantes de CO et plutôt faibles de NO.

Ces divers résultats ont été obtenus de nouveau en réacteur à lit fixe à contre-courant. Les diverses expérimentations ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus pour un faible débit d'air primaire (excès d'air de 0,8), ce qui augmente le temps de séjour dans la première phase de combustion, où la température est élevée. Il faut ensuite un débit d'air secondaire assez important (excès d'air de 1,1), de façon à apporter la quantité d'oxygène nécessaire à une oxydation complète du carbone.

Dans ces conditions optimales, les émissions de CO et de NO sont assez faibles : respectivement 11,4 et 3,3 mg.g⁻¹. Ces teneurs représentent respectivement 0,9% du carbone de départ et 2,5% de l'azote de départ.

VI. Résultats sur la dégradation thermique du polyuréthane

VI.1 *Caractérisation des mousses de polyuréthane utilisées*

VI.1.1 *Généralités*

Le polyuréthane utilisé pour nos expériences se présente sous forme de mousses. Elles proviennent de sièges d'automobiles de marque Renault qui ont été broyés en morceaux d'une taille voisine de 100 mm³. Deux mousses de couleur différentes (blanc et gris) et de densité proches constituent le mélange pris comme échantillon.

Ces mousses ont une masse volumique moyenne de l'ordre de 20 kg.m⁻³.

VI.1.2 *Etudes de caractérisation des mousses de polyuréthane utilisées*

Différentes mesures ont été effectuées pour mieux caractériser les mousses utilisées : une analyse chimique élémentaire qui permet de connaître la composition chimique de ce polyuréthane, puis des mesures de pouvoir calorifique et des essais en Analyseurs Thermo-Gravimétrique, Thermique Différentiel et Enthalpique Différentiel. Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

VI.1.2.a) Composition chimique élémentaire

Ces mesures ont été réalisées par un laboratoire d'analyse du CNRS, les principaux résultats sont présentés dans le tableau suivant :

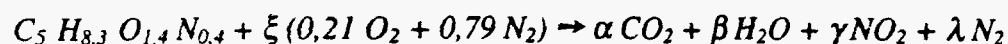
| Elément | Carbone | Hydrogène | Azote | Oxygène |
|-----------------|---------|-----------|-------|---------|
| Teneur massique | 59,8% | 8,3% | 5,6% | 23,1% |

Tableau 12 : composition massique élémentaire

Ainsi, une formule brute du polyuréthane que nous utilisons est par exemple la suivante :

$$C_5 H_{8,3} O_{1,4} N_{0,4}$$

Connaissant la composition chimique élémentaire du polyuréthane utilisé, nous pouvons faire un calcul de besoin en air pour une combustion complète stœchiométrique (nous supposons que le carbone, l'hydrogène et l'azote s'oxydent respectivement en CO_2 , H_2O et NO_2). La réaction globale de combustion est alors la suivante :



Pour atteindre l'équilibre, les constantes sont :

$$\alpha = 5$$

$$\beta = 8,3/2 = 4,15$$

$$\gamma = 0,4$$

$$\xi = (\alpha \times 2 + \beta + \gamma \times 2) / (2 \times 0,21) - 1,4 = 34,20$$

$$\lambda = \xi \times 0,79 = 27,01$$

Ainsi, pour brûler une mole de polyuréthane (soit 96,3 grammes), il est nécessaire d'apporter 34,20 moles d'air, soit $34,20 \times 22,4 = 766,08$ Nlitres.

VI.1.2.b) Pouvoir calorifique des mousses de polyuréthane utilisées

Dans un second temps, nous nous sommes plus spécialement intéressés à la dégradation thermique des mousses utilisées. Nous avons alors effectué des mesures de pouvoir calorifique par l'intermédiaire d'une bombe calorimétrique. Les résultats sont présentés dans le tableau 13.

| Essai | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pouvoir Calorifique (kJ.kg ⁻¹) | 28300 | 27300 | 27100 | 27700 | 27200 |

Tableau 13 : pouvoir calorifique des mousses de polyuréthane.

Ces mesures ont été réalisées pour différentes masses de produit de 200 à 800 mg. La valeur moyenne sur ces cinq essais est voisine de 27500 kJ.kg⁻¹. L'incertitude relative entre les différents résultats est inférieure à 3%. L'incertitude sur les pastilles tests utilisées pour

étalonner l'appareil étant inférieure à 1%, nous pouvons considérer une incertitude globale sur la mesure est de 4%.

VI.1.2.c) *Caractérisation de la dégradation thermique des mousses de polyuréthane*

Les mesures de pouvoir calorifique effectuées précédemment permettent de donner une première idée globale de la combustion des mousses de polyuréthane. Afin de mieux caractériser les processus de décomposition de ce produit, nous avons, comme pour le polyamide procédé à des essais d'analyse thermo-gravimétrique, thermique différentielle et enthalpique différentielle.

Les résultats d'ATD et ATG sous atmosphère d'air sont présentés sur la figure 16 proposée ci-dessous :

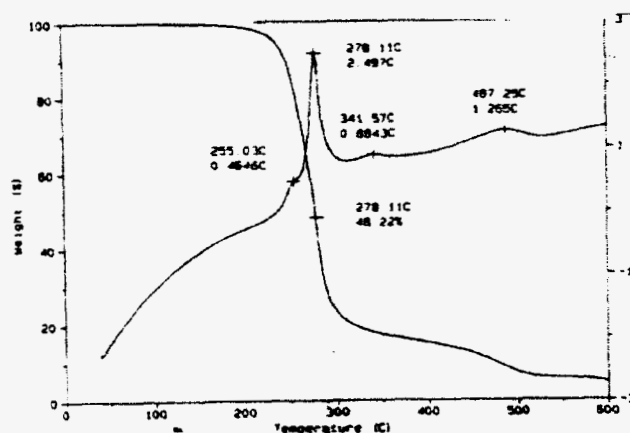


Figure 16 : courbes d'ATD et ATG du polyuréthane sous air.

Les résultats sont semblables à ceux relevés dans la bibliographie (Guichard, 1993) : la perte de masse s'initie à partir de 200°C et devient importante entre 250 et 300°C. A 300°C, elle atteint 80%. Le reste du produit se décompose alors lentement, jusqu'à 500°C. A la fin de l'expérience, un résidu reste au fond de la coupelle, qui représente environ 3% de la masse de départ. Ce résidu très blanc correspond certainement aux composés minéraux et autres adjuvants présents dans l'échantillon.

La courbe d'analyse thermique différentielle est plus difficile à interpréter, de nombreux petits pics exothermiques étant recueillis. Un premier petit pic vers 255°C correspond à la première décomposition du polyuréthane et est suivi par un second pic très exothermique vers 280°C. Ce second pic est dû à la combustion des gaz qui sont issus de la décomposition importante du produit. Ensuite, deux pics légèrement exothermiques apparaissent à 340 et

490°C et correspondent à des températures pour lesquelles la courbe de perte de masse subit des changements de pente. Pour mieux analyser les phénomènes qui apparaissent lors de cette dégradation, nous avons effectué une analyse enthalpique différentielle dont les résultats sont présentés sur la figure suivante :

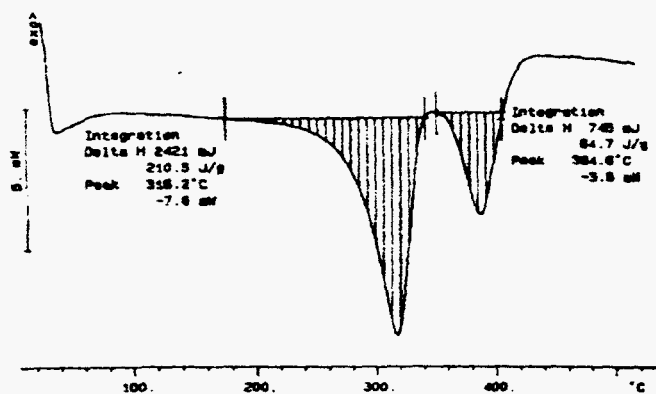


Figure 17 : courbe d'AED du polyuréthane sous air.

Sur cette courbe, deux pics essentiels apparaissent. Ils correspondent aux deux étapes successives de la décomposition. Dans un premier temps, à partir de 200°C, avec un maximum à 315°C, la première décomposition des mousses a lieu. Des essais de chauffe en four ont montré que lors de cette première dégradation, les mousses de polyuréthane sont décomposées pour former un liquide visqueux qui reste au fond de la coupelle et une fumée jaune qui s'échappe du solide. Ces résultats sont en concordance directe avec ce que nous avons pu noter dans la littérature. De plus, ce premier pic se termine vers 320°C, température à laquelle 80% de la masse de produit de départ a disparu. Un second pic s'étale entre 330 et 410°C, avec un maximum vers 385°C. Il correspond à la dégradation et la combustion du résidu liquide issu de la première décomposition.

Le mécanisme de décomposition mis en évidence par ces différentes analyses est semblable à ceux relevés dans la bibliographie et confirme bien le fait que les mousses de polyuréthane se décomposent à basses températures (à partir de 250°C) et en deux étapes : vers 300°C, il y a rupture des liaisons et apparition d'une fumée jaune qui contient principalement des amines et des isocyanates, et d'un liquide qui contient le polyol ; puis, vers 380°C, apparaît la décomposition lente de ce liquide visqueux en gaz volatils plus ou moins lourds.

VI.2 Essais en four tubulaire

Comme dans le cas du polyamide, les essais en four tubulaire sur les mousses de polyuréthane permettent de caractériser le processus de dégradation d'un point de vue chimique, dans des conditions semblables à l'incinération. Pour cela, des essais en pyrolyse (atmosphère d'azote) et en combustion (sous air), pour différents temps de séjour ont été effectués.

VI.2.1 Essais en pyrolyse

L'analyse quantitative des résultats va permettre de connaître le processus de décomposition des mousses utilisées, et ainsi de faire des bilans sur chacun des composés constitutifs de ce produit.

Les mesures n'ont pas pu être réalisées avec tous les analyseurs spécifiques et proviennent principalement des mesures effectuées par IRTF. De plus, quels que soient les temps de séjour étudiés (de 0,5 à 2 secondes), les résultats sont similaires. Nous ne présenterons donc que les différences entre les deux températures étudiées : 850 et 1000°C. Les résultats sont exprimés en mg de produit émis par gramme de polyuréthane dégradé.

| Composé | CO | CH ₄ | HCN | NH ₃ | NO |
|------------|-------|-----------------|------|-----------------|------|
| Masse (mg) | 365,0 | 141,1 | 36,8 | 5,2 | 24,9 |

Tableau 14 : composition massique des fumées issues de la pyrolyse de polyuréthane à 800°C.

| Composé | CO | CH ₄ | HCN | NH ₃ | NO |
|------------|-------|-----------------|------|-----------------|------|
| Masse (mg) | 332,8 | 136,6 | 68,7 | 9,3 | 23,1 |

Tableau 15 : composition massique des fumées issues de la pyrolyse de polyuréthane à 1000°C.

Ces résultats montrent que les teneurs en CO, CH₄ et NO ne dépendent que très peu de la température. Par contre, les teneurs en HCN et NH₃ doublent pratiquement lorsque la température passe de 850 à 1000°C. De plus, lorsque la température augmente, les pics caractéristiques des composés nitriles ont tendance à disparaître, ce qui montre que ces composés lourds formés en début de dégradation sont cassés dans un second temps, lorsque la température est suffisamment élevée.

Pour mieux se rendre compte des mécanismes de décomposition des mousses de polyuréthane, nous avons fait un bilan sur l'azote et le carbone émis sous forme des gaz précédemment cités. Pour cela, calculons le nombre de mole de carbone et d'azote contenu dans l'échantillon de 50 mg de polyuréthane :

Connaissant la composition chimique élémentaire des mousses de polyuréthane utilisées, un échantillon de 50 mg contient :

- Carbone : $(59,8\% \times 50 \times 10^{-3}) / 12 = 2,49 \cdot 10^{-3}$ mole
- Azote : $(5,6\% \times 50 \times 10^{-3}) / 14 = 2 \cdot 10^{-4}$ mole

Ainsi, le bilan sur chaque élément, pour chacun des composés mesurés est regroupé dans les tableaux 23 et 24 :

| Elément | Carbone | | | Azote | | |
|---------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|-------|
| | CO | CH ₄ | HCN | HCN | NH ₃ | NO |
| Bilan | 26,2% | 17,7% | 2,7% | 34,1% | 7,6% | 20,7% |

Tableau 16 : bilans sur le carbone et l'azote du combustible lors de la pyrolyse à 850°C.

| Elément | Carbone | | | Azote | | |
|---------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|-------|
| | CO | CH ₄ | HCN | HCN | NH ₃ | NO |
| Bilan | 23,8% | 17,1% | 5,1% | 63,6% | 13,8% | 19,2% |

Tableau 17 : bilans sur le carbone et l'azote du combustible lors de la pyrolyse à 1000°C.

Sur le carbone, le bilan total est de l'ordre de 50% du carbone de départ pour les deux températures étudiées, le principal produit formé étant le monoxyde de carbone. Ce résultat n'est pas surprenant, étant donné que ce groupement existe déjà au sein de la molécule. Notons également que lors de ces essais, nous n'avons pas pu quantifier de manière exacte les taux de dioxyde de carbone (trop faible quantité), mais ce produit fait également partie de la composition des fumées. D'autre part, nous voyons que les teneurs en méthane ne varient pas beaucoup en fonction de la température et restent voisins de 17%. Ces divers résultats montrent qu'une partie importante du carbone constitutif des mousses de polyuréthane est libérée sous une autre forme, très certainement sous forme d'hydrocarbures plus lourds. Il est également possible que certains alcools soient formés lors de la dégradation, bien que nous n'en ayons pas détecté (Grassie, 1983 ou Yang, 1986, ont pu noter la présence d'alcools).

Le bilan sur les molécules azotées qui prend en compte les molécules de HCN, NH₃ et NO varie beaucoup en fonction de la température. En effet, le bilan total passe de 60 à pratiquement 100% de l'azote de départ quand la température passe de 850 à 1000°C. Dans chaque cas, l'acide cyanhydrique représente environ 60% de l'azote et est le produit largement majoritaire. Les taux d'ammoniac ne sont pas très élevés, mais suivent la même évolution que le HCN, c'est à dire qu'ils ont tendance à augmenter lorsque la température croît. En outre, les quantités de monoxyde d'azote émises ne varient pas avec la température et représente toujours environ 20% de l'azote constitutif du polyuréthane.

L'azote étant libéré sous forme de HCN, de NH₃ ou de NO, il sera difficile de déterminer des conditions susceptibles de limiter la formation de NO_x lors de la combustion. De plus, 20% de l'azote étant émis sous forme de NO en pyrolyse, il semble difficile de réduire les émissions de NO_x en dessous de cette limite.

VI.2.2 Essais en combustion

Comme pour le polyamide, les différents essais de combustion se sont déroulés sous atmosphère d'air, dans des conditions d'apport en oxygène suffisant pour obtenir une combustion complète. La masse de l'échantillon est de 50 mg et brûle en environ 15 secondes. Un rapide calcul de besoin en air donne les résultats suivant :

La composition chimique élémentaire présentée au début de cette partie permet de calculer le débit en air nécessaire pour brûler ces 50 mg. Une mole de polyuréthane pèse 96,3 grammes et nécessite 766,08 Nlitres d'air pour brûler complètement. Le besoin pour brûler les 50 mg de l'échantillon est donc de :

$$[(50 \times 10^{-3}) / 96,3] \times 766,08 = 0,40 \text{ Nlitres}$$

Or, la combustion de ces 50 mg dure environ 15 secondes, donc le débit d'air minimum pour apporter suffisamment d'oxygène pour une combustion complète est de :

$$(0,40 / 15) \times 3600 = 96 \text{ Nl.h}^{-1}$$

Les différentes expériences que nous avons pu réalisées se sont toujours déroulées avec un débit d'air minimum de 200 Nlitres.h⁻¹, ce qui représente quelles que soient les conditions un fort excès d'oxygène. Les différents résultats obtenus sont présentés, comme pour la pyrolyse, d'un point de vue qualitatif puis quantitatif, pour deux températures (850 et 1000°C).

Les mesures de CO et de CO₂ ont été effectuées par l'intermédiaire d'un analyseur spécifique à infrarouge, celles de NO et NO₂ par l'intermédiaire d'un appareil de type chimiluminescence, et le N₂O par analyseur infrarouge spécifique. L'eau n'a pas pu être quantifiée, elle est seulement piégée dans un coffret de perméation.

Suivant les conditions, les résultats sont regroupés dans les tableaux 25 et 26 et sont exprimés en mg de produit considéré par g de polyuréthane brûlé. Les effets du temps de séjour sur les résultats étant négligeables dans les conditions testées, nous n'en tiendrons pas compte dans la présentation des résultats. La masse de combustible est resté fixe à 50 mg, de façon à ne pas être en défaut d'oxygène au sein du réacteur.

| Composé | CO ₂ | CO | NO | NO ₂ | N ₂ O |
|--------------------------------|-----------------|----|----|-----------------|------------------|
| Quantité (mg.g ⁻¹) | 1936 | 56 | 62 | 0 | 15 |

Tableau 18 : composition massique des fumées issues de la combustion de polyuréthane à 850°C.

| Composé | CO ₂ | CO | NO | NO ₂ | N ₂ O |
|--------------------------------|-----------------|----|----|-----------------|------------------|
| Quantité (mg.g ⁻¹) | 2112 | 41 | 76 | 0 | 9 |

Tableau 19 : composition massique des fumées issues de la combustion de polyuréthane à 1000°C.

Ces résultats montrent d'une part que la combustion est assez complète quelle que soit la température, le principal produit formé est le dioxyde de carbone, et il est formé en quantité élevée. De plus, lorsque la température augmente, les teneurs en CO₂ ont tendance à croître légèrement, au détriment du monoxyde de carbone, complétant ainsi la combustion.

Concernant les oxydes d'azote, le produit le plus fortement émis est le NO. Nous n'avons pas noté de traces de dioxyde d'azote quelles que soient les conditions étudiées, par contre du protoxyde d'azote a été détecté. Les quantités de N₂O ne sont pas très élevées, mais ce produit est assez stable, et demeure présent pour des températures supérieures à 1000°C. Des essais qualitatifs à des températures de 1100°C ont d'ailleurs été effectuées, des traces de N₂O ont été relevées.

Un bilan des produits formés par rapport aux composants du combustible de départ permet de se rendre compte de la qualité de la combustion et des problèmes de formation des polluants. Les résultats sont présentés dans les deux tableaux suivants.

| Elément | Carbone | | | Azote | | |
|---------|-----------------|----|--------|-------|-----------------|------------------|
| | CO ₂ | CO | Autres | NO | NO ₂ | N ₂ O |
| Bilan | 88% | 4% | 8% | 51% | 0% | 9% |

Tableau 20 : bilan sur le carbone et l'azote lors de la combustion de polyuréthane à 850°C.

| Elément | Carbone | | | Azote | | |
|---------|-----------------|----|--------|-------|-----------------|------------------|
| | CO ₂ | CO | Autres | NO | NO ₂ | N ₂ O |
| Bilan | 96% | 3% | 1% | 62% | 0% | 5% |

Tableau 21 : bilan sur le carbone et l'azote lors de la combustion de polyuréthane à 1000°C.

A la lecture de ces tableaux, il apparaît que la combustion dans les conditions expérimentées est assez complète : entre 88 et 96% du carbone de départ est transformé en dioxyde de carbone. De plus, les émissions de monoxyde de carbone sont assez faibles, inférieures à 4% du carbone de départ. Le bilan sur le carbone est complet à 1000°C, seuls 1% des produits n'étant pas comptabilisés, mais incomplets à 850°C : 8% du carbone n'est pas émis sous forme de CO ou de CO₂. Nous pouvons donc supposer que quelques hydrocarbures sont émis à ces températures, bien que nous n'ayons pu en détecter la présence par IRTF. D'autre part, une partie du carbone manquant est certainement contenu dans les suies qui sont présentes en forte quantité pour cette température plus faible.

Le bilan sur les molécules azotées montre que le NO est majoritaire, le protoxyde d'azote représente seulement 5 à 9% du produit de départ. Il convient également de remarquer que la combustion du polyuréthane produit de grosses quantités de NO_x, les rendements en oxydes d'azote sont très élevés, compris entre 60 et 67%, ce qui pose un gros problème pour l'incinération. Le schéma de formation du monoxyde d'azote est ici typique du mécanisme du NO du combustible : la molécule se décompose en formant un peu de NO (qui représente 20% de l'azote de départ) et beaucoup de HCN (jusqu'à 60% de l'azote constitutif est libéré sous cette forme). Cet acide cyanhydrique, en présence d'oxygène est oxydé en NO, les réactions de réduction du type « $\text{HCN} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HCO}$ » n'étant pas ici significatives.

L'absence de ce processus de réduction des oxydes d'azote par les molécules de type HCN a deux explications majeures : d'une part, le régime d'écoulement dans le réacteur tubulaire fait que le mélange ne se fait pas très bien ; d'autre part, la combustion des mousses de polyuréthane se fait très rapidement, de façon « flash », en forte présence d'oxygène, ce qui fait que les molécules de HCN sont oxydées très rapidement, avant même qu'elles puissent réagir avec les oxydes d'azote. Cette seconde hypothèse est confirmée par le fait que lorsque nous avons réalisé des essais avec une masse supérieure de polyuréthane (200 mg), les bilans en oxydes d'azote ont été légèrement inférieurs. La décomposition étant toujours aussi rapide, lorsque la masse de produit augmente, la richesse locale en oxygène devient plus faible et des réactions de réduction des NO_x peuvent avoir lieu.

Lors de l'incinération de ces mousses de polyuréthane, il faudra donc veiller à maintenir une quantité suffisante d'oxygène pour brûler totalement et complètement le carbone, sans créer de zones localement trop riches en oxygène, qui seraient propices à la formation en grosse quantité de NO. Il apparaît ainsi nécessaire, dans ce cas, de laisser un temps de séjour suffisant aux gaz avant l'oxydation complète, afin de favoriser les réactions de réductions des oxydes d'azote.

VI.2.3 Conclusions

Les mousses de polyuréthane utilisées dans cette étude proviennent de sièges automobiles et se présentent sous forme de petits morceaux de 100 mm³ de moyenne. Les différents essais de caractérisations ont permis de déterminer les principales propriétés de la décomposition de ce produit sous l'influence de la température.

Ainsi, les essais en ATD, ATG et AED ont montré que ce polyuréthane se décompose en deux phases majeures : à partir de 250°C, la première phase de décomposition fournit une fumée jaune, qui d'après la littérature contient la plus grande partie des isocyanates et des

amines. Un résidu liquide reste au fond de la coupelle. Il semble contenir principalement le polyol. Dans un deuxième temps, entre 300 et 500°C, ce résidu liquide se décompose lentement, laissant à la fin un faible résidu solide minéral qui représente environ 3% de la masse initiale de produit.

La première phase de la dégradation s'étale entre 250 et 300°C et est très rapide, la perte de masse étant alors de 80%. Les molécules libérées par cette première décomposition brûlent très vite en présence d'oxygène, en libérant une assez forte quantité d'énergie. La seconde phase de décomposition est beaucoup plus lente, les produits sont libérés lentement en fournissant une quantité moins élevée d'énergie. Ces essais montrent que le polyuréthane se dégrade facilement, à des températures assez faibles, en libérant une quantité de chaleur suffisante pour auto-entretenir aisément la combustion.

Les essais effectués en four tubulaire permettent de mieux connaître la cinétique de décomposition des mousses et ainsi de prévoir des conditions expérimentales susceptibles de réduire les émissions polluantes lors de leur incinération.

Les tests réalisés en pyrolyse ont montré que les principaux produits formés dans ces conditions sont le CO et le CH₄, ainsi que l'eau. Nous avons toutefois pu identifier de nombreux autres composés, comme de l'acide cyanhydrique, du dioxyde de carbone, de l'ammoniac, du monoxyde d'azote et de l'éthylène. La présence d'autres molécules a également été suspectée, comme des nitriles et des hydrocarbures en C₃, C₄ ou C₅.

Le bilan en produits carbonés montre qu'environ 25% du carbone constitutif des mousses est libéré sous forme de CO, 18% sous forme de méthane et environ 3% sous forme de HCN. Ces trois produits contiennent donc environ 50% du carbone constitutif. Ce résultat montre qu'une partie non négligeable du carbone est émise sous une autre forme, certainement des hydrocarbures plus lourds et des nitriles ou alcools.

Le bilan en produits azotés dépend fortement de la température. A 850°C, l'acide cyanhydrique contient 35% de l'azote constitutif, le NO 20% et l'ammoniac 8%. Par contre à 1000°C, le HCN contient 64% de l'azote de départ, l'ammoniac 14% et le monoxyde d'azote toujours 20%. Ainsi, le bilan en azote incomplet à 850°C avec les trois produits mesurés, le devient à 1000°C. Quelles que soient les températures, le produit azoté majoritairement émis est toujours le HCN, qui représente environ 60% de l'azote de départ. De plus, il est intéressant de noter que quelles que soient les conditions expérimentales testées, du monoxyde d'azote est libéré et représente environ 20% de l'azote de départ. Ce résultat est très important pour la recherche de conditions permettant la réduction des émissions de NO_x lors de l'incinération de polyuréthane. En effet, il apparaît alors nécessaire, pour limiter les

émissions d'oxydes d'azote, de mettre en place des stratégies de réduction du NO préformé lors de la pyrolyse.

Les essais effectués en combustion ont d'ailleurs tendance à confirmer ce phénomène, étant donné que dans ces conditions, plus de 60% de l'azote de départ est susceptible d'être transformé en NO_x, dont environ 50% sous forme de NO et 10% N₂O. D'autre part, nous avons pu vérifier que lorsque l'apport en oxygène est suffisant, pratiquement tout le carbone est oxydé en CO₂ (plus de 95%).

La combustion de ces mousses ne semblent donc pas poser de problème quant à l'allumage et à l'auto-entretien, ni du point de vue de l'oxydation complète du carbone. Par contre, la production d'oxydes d'azote est très importante et semble difficile à maîtriser.

VI.3 Essais en réacteur à lit fixe à contre-courant

A partir des différents résultats de caractérisation de la dégradation thermique des mousses de polyuréthane, la deuxième phase de l'étude a consisté en la recherche de conditions opératoires qui permettent d'optimiser la combustion de ces mousses dans les conditions de l'incinération.

VI.3.1 Définition des conditions opératoires

VI.3.1.a) Mise au point des conditions expérimentales

Les mousses de polyuréthane utilisées s'enflamment très facilement et dégagent une quantité de chaleur largement suffisante pour auto-entretenir la dégradation et la combustion. Ainsi, elles seront donc placées et brûlées seules au sein du dispositif de réacteur à lit fixe.

VI.3.1.b) Contrôle des paramètres de combustion

La première phase du travail a consisté à déterminer les conditions de débits d'air injecté, que ce soit en air primaire ou en air secondaire. Nous avons donc, après les premiers tests, fait un calcul théorique de besoin en oxygène pour brûler le mélange dans le réacteur.

Lors des essais préliminaires, nous avons noté un temps de combustion moyen de 280 secondes pour une masse de 200 g de polyuréthane.

La composition chimique élémentaire massique de ce combustible est :

59,8% C ; 8,3% H ; 5,6% N ; 23,1% O

La composition du produit disposé dans le réacteur est donc :

Carbone : $59,8\% \times 200 = 119,6 \text{ g}$, soit 10 moles ;

Hydrogène : $8,3\% \times 200 = 16,6 \text{ g}$, soit 16,6 moles ;

Azote : $5,6\% \times 200 = 11,2 \text{ g}$, soit 0,8 moles ;

Oxygène : $23,1\% \times 200 = 46,2 \text{ g}$, soit 2,9 moles.

Pour une combustion complète (tout le carbone se transforme en CO_2 , l'azote en NO_2 et l'hydrogène en H_2O), le besoin en dioxygène pour brûler cette masse de combustible est donc de :

$[10 + (16,6 / 4) + 0,8] - (2,9 / 2) = 13,5 \text{ moles de dioxygène.}$

Soit dans les conditions normales de température et de pression, un volume de :

$13,5 \times 22,4 = 302,4 \text{ Nlitres d'O}_2.$

Sachant que cette masse de combustible brûle en moyenne en 280 secondes et que l'air qui sert de comburant ne contient que 20,9% de dioxygène, le débit d'air moyen pour atteindre la stœchiométrie est de :

$(302,4 \times 10^3 / 20,9\%) \times (3600 / 280) = 18,6 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}.$

Connaissant ce besoin en air, les expériences menées sur ce combustible l'ont été en faisant varier graduellement le débit d'air primaire de 15 à 25 Nm³.h⁻¹ (excès d'air de 0,8 à 1,3) et le débit d'air secondaire de 0 à 20 Nm³.h⁻¹ (excès d'air de 0 à 1,1).

VI.3.2 Résultats et discussion

VI.3.2.a) Analyse des résultats

Les principales données mesurées et étudiées sont la composition des fumées (O₂, CO, NO, NO₂), avec un suivi particulier pour les émissions de gaz polluants : surtout CO et NO. Les valeurs seront exprimées en milligrammes de composé émis par gramme de combustible brûlé. Pour effectuer ce calcul, nous nous sommes heurtés au même problème que pour les essais sur le polyamide, c'est à dire qu'il est nécessaire de connaître à chaque instant le débit de fumées et la masse de produit décomposé. Le même type de calcul a donc été réalisé, le détail étant présenté ci-après :

Les fumées sont constituées de trois sources différentes : l'azote contenu dans l'air injecté au départ, qui ne réagit pas et qui traverse les zones de combustion pour se retrouver entièrement dans les fumées, une partie de l'oxygène de départ (celle qui ne réagit pas) et les produits issus de la combustion du mélange.

- la quantité d'azote est simple à déterminer, elle est égale à 79% de la quantité de comburant injecté (D), soit :

$$0,79 \times D$$

- la quantité de dioxygène qui ne réagit pas est également facile à connaître, elle est égale au produit du taux de dioxygène mesuré par le débit de fumées (Q_F) :

$$(O_2 / 100) \times Q_F$$

- la quantité de produits issus de la combustion est plus difficile à déterminer : Pour cela, considérons la combustion du mélange utilisé :

La formule brute du polyuréthane utilisé est : C₅H_{8,3}O_{1,4}N_{0,4}

La combustion complète d'une mole de ce produit peut donc s'écrire :



Ainsi, lorsque qu'une mole de polyuréthane est brûlée, cela correspond à la disparition de 32,3 x 0,21 = 6,8 moles d'oxygène et à la création de 5 + 4,15 + 0,4 = 9,55 moles de produits de combustion.

Enfin, lorsque qu'une mole d'O₂ est utilisée par la combustion, φ moles de produits sont formés, avec φ = 9,55 / 6,8 = 1,404.

Or, la quantité d'O₂ qui disparaît est connue : il s'agit de la quantité injectée au départ, moins celle qui réagit :

$$[(21 - O_2) / 100] \times Q_F$$

Le débit de fumées due aux produits de la combustion du mélange est donc :

$$[(21 - O_2) / 100] \times 1,404 \times Q_F$$

Enfin, le débit total de fumées peut donc s'écrire :

$$Q_F = 0,79 \times D + (O_2/100) \times Q_F + [(21 - O_2) / 100] \times 1,404 \times Q_F$$

Soit :

$$Q_F = (79 \times D) / (70,52 + 0,404 O_2)$$

Avec : Q_F = débit de fumées
 D = débit d'air total
 O_2 = taux résiduel d'oxygène (%).

Comme pour les essais en polyamide, ce calcul a été étalonné par rapport aux mesures effectuées avec le système de diaphragme, capteur de pression différentielle, les résultats montrant également un taux d'erreur inférieur à 3%. Ainsi, tous les résultats seront présentés en fonction de cette évaluation.

VI.3.2.b) Emissions de monoxyde de carbone

Les émissions en monoxyde de carbone représentent un très bon indicateur de la qualité de la combustion et permettent de fixer des débits minimums nécessaires à la bonne combustion du produit considéré : en effet, si l'apport d'air est insuffisant, cela crée un manque de dioxygène qui ne permet pas aux molécules carbonées de s'oxyder complètement en CO_2 , les émissions de CO étant alors élevées ; de même, si le débit d'air est trop élevé, une partie de celui-ci ne participe pas aux réactions et a tendance à refroidir la zone de combustion, les émissions de CO augmentent également.

Le graphe 18 présente l'évolution des teneurs en CO en fonction du débit d'air total, pour différents débits d'air primaire.

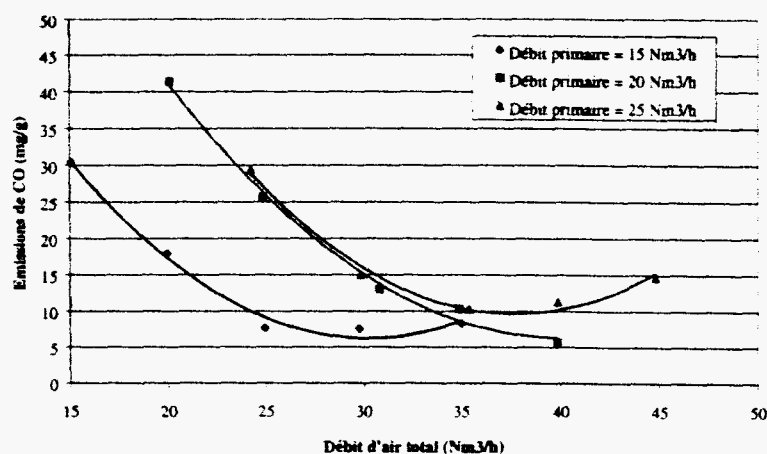


Figure 18 : évolution des teneurs en CO en fonction du débit d'air total.

Deux résultats principaux apparaissent sur ce graphique : d'une part, les concentrations en monoxyde de carbone les moins élevées sont obtenues pour un débit d'air total compris entre 30 et 40 $Nm^3 \cdot h^{-1}$ (soit un excès d'air de 1,6 à 2,2) ; d'autre part, les meilleurs résultats sont fournis par les essais effectués avec un débit d'air primaire faible (15 ou 20 $Nm^3 \cdot h^{-1}$).

De plus, le processus de combustion des mousses de polyuréthane dépend fortement des conditions d'injection de l'air secondaire. C'est effectivement cet air secondaire qui va permettre la bonne combustion des gaz volatils issus de la décomposition du solide, et surtout de compléter l'oxydation du CO en CO₂. La figure 19 qui présente l'évolution des teneurs en CO en fonction du débit d'air secondaire, pour plusieurs débits d'air primaire est ainsi très intéressante pour déterminer des conditions optimales.

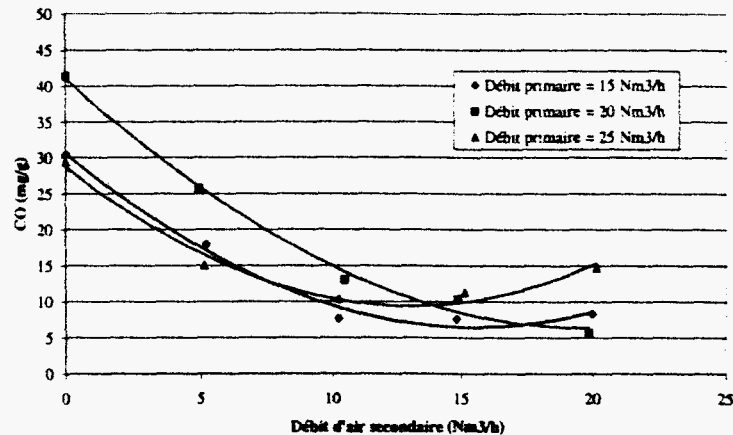


Figure 19 : évolution des teneurs en CO en fonction du débit d'air secondaire.

Ces courbes montrent qu'un débit d'air secondaire d'au moins 10 Nm³.h⁻¹ est nécessaire à la réduction des émissions de CO. Les meilleurs résultats apparaissent également pour le débit d'air primaire le plus faible testé (15 Nm³.h⁻¹) qui correspond environ à une richesse 1 au niveau du lit solide.

Les conditions optimums pour limiter les émissions de CO sont donc obtenues avec un air primaire de 15 Nm³.h⁻¹ (soit un excès d'air de 0,8) et un air secondaire compris entre 10 et 20 Nm³.h⁻¹ (excès d'air de 0,55 à 1,1) ou pour un air primaire de 20 Nm³.h⁻¹ (e₁=1,1) et un air secondaire de 15 ou 20 Nm³.h⁻¹ (e₂ compris entre 0,8 et 1,1). Le débit d'air total est ainsi compris entre 25 et 40 Nm³.h⁻¹, soit un excès d'air compris entre 1,35 et 2,15.

VI.3.2.c) Emissions de monoxyde d'azote

Afin de compléter ces résultats et de déterminer les conditions les plus favorables pour la combustion de ces mousses, nous devons également chercher les conditions qui permettent de réduire au maximum les émissions d'oxydes d'azote.

Les émissions en NO dépendent directement du débit d'air total et augmentent en même temps que celui-ci, comme le montre le graphe 36. De plus, il semble que pour un même débit

d'air total, les émissions en NO augmentent lorsque le débit primaire augmente. Ainsi, les meilleurs résultats sont ici obtenus pour un débit primaire de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

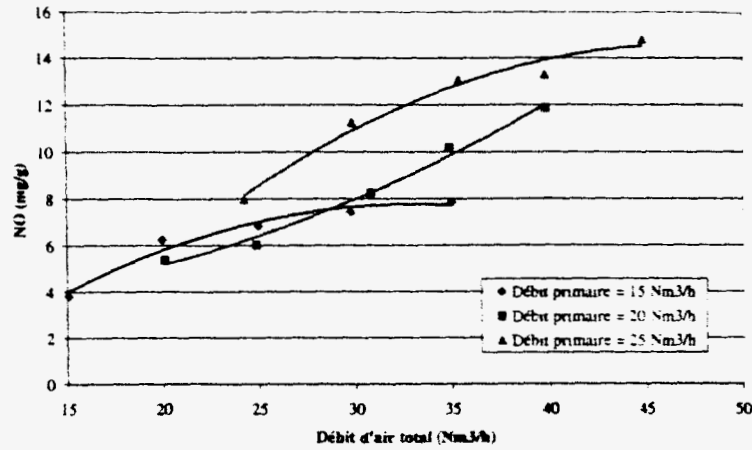


Figure 20 : évolution des teneurs en NO en fonction du débit d'air total injecté.

L'explication de ce phénomène est assez simple : étant donné que les mousses de polyuréthane ont une vitesse de combustion quasi-constante au cours du temps et pour les différentes conditions testées, nous pouvons supposer que les quantités et la nature des gaz volatils émis sont les mêmes quelles que soient les conditions. Sachant en outre que dans les conditions de température du réacteur, les oxydes d'azote sont formés selon le mécanisme dit du « NO du combustible », la quantité de NO_x formée est directement proportionnelle à la quantité d'oxygène présente dans la zone de flamme. Il semble donc normal que les émissions de NO augmentent lorsque le débit d'air augmente, le taux de dioxygène étant alors également supérieur. La figure 21 présente l'évolution des quantités de NO émis en fonction du taux de dioxygène résiduel.

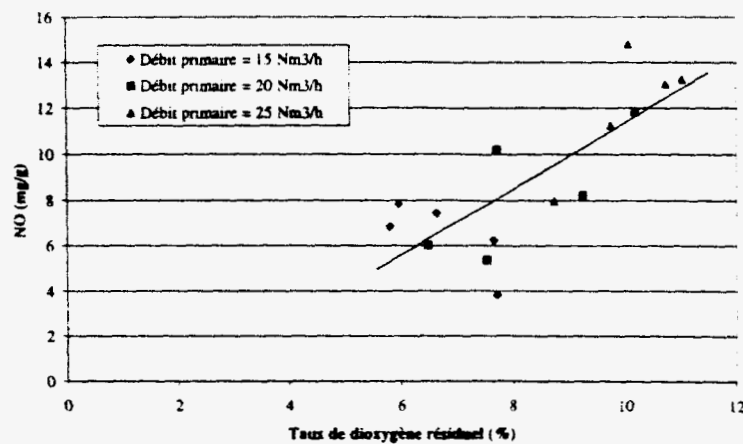


Figure 21 : évolution des teneurs en NO en fonction du taux résiduel en oxygène dans les fumées.

Les émissions de NO croissent avec le taux de dioxygène résiduel, conformément à la loi mise en évidence par De Soete (cf. p.5). Ceci permet également d'expliquer l'importance du niveau d'injection de l'air. L'air primaire permet, pour ce combustible, de le dégrader et de commencer l'oxydation, alors que l'air secondaire permet de compléter les réactions en phase gazeuse. L'influence du débit d'air secondaire est de ce fait très importante sur les émissions de NO. Le graphique 38 présenté ci-dessous permet de visualiser ce résultat.

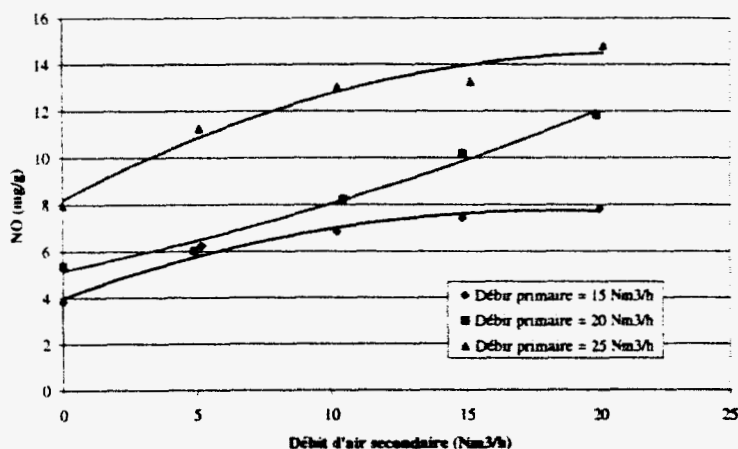


Figure 22 : évolution des teneurs en NO en fonction du débit d'air secondaire.

Les teneurs des fumées en NO augmentent de façon quasi linéaire avec le débit d'air secondaire. De plus, il apparaît que pour le débit primaire optimum de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, les taux de NO sont les plus bas pour toute la gamme des débits secondaires. Les autres points optimums sont obtenus pour un débit d'air primaire de $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et un débit secondaire compris entre 0 et $10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

VI.3.2.d) Conditions optimales de combustion

A partir des différents résultats obtenus sur les émissions de CO et de NO, nous pouvons mettre en évidence des conditions optimales de combustion. Ces conditions doivent permettre de brûler totalement le carbone du combustible (en obtenant des rejets en CO faibles) et de limiter au maximum la pollution par les oxydes d'azote.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un débit d'air primaire de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=0,8$). Les conditions optimales sont obtenues pour un débit d'air primaire de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_1=0,8$) et un débit d'air secondaire de $10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($e_2=0,55$), les émissions en CO et en NO sont alors respectivement de $7,63$ et $6,83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les quantités maximales de CO et NO susceptibles d'être émises pour chacun des gaz précités sont calculées ci-dessous pour pouvoir faire un bilan :

A partir de la composition massique élémentaire de nos mousses de polyuréthane, nous pouvons déterminer la masse que représente chacun des éléments dans un gramme de polyuréthane :

Carbone :

$$59,8\% \times 1000 = 598 \text{ mg}$$

Azote :

$$5,6\% \times 1000 = 56 \text{ mg}$$

Connaissant ces valeurs, il est facile de déterminer la quantité maximale de chaque gaz qui est susceptible d'être émise lors de la combustion d'un gramme de produit de départ :

Monoxyde de carbone :

$$(598 \times 28) / 12 = 1395 \text{ mg}$$

Monoxyde d'azote :

$$(56 \times 30) / 14 = 120 \text{ mg}$$

Nous pouvons donc à partir de ce résultat calculer les rendements en CO et en NO lors de l'incinération. Les rendements en monoxyde de carbone sont très faibles, compris entre 0,4 et 3% du carbone constitutif. Ce résultat prouve que la combustion est bien complète dans la majorité des cas, plus de 97% du carbone étant transformé en CO₂. La moyenne pour toutes les conditions expérimentées étant de l'ordre de 1,2%. Pour le cas optimum, le rendement en monoxyde de carbone est de 0,55%.

Les valeurs relevées en émissions de monoxyde d'azote correspondent à des rendements faibles également, compris entre 2,7 et 12,3%. La disparité entre les différentes mesures est plus importante que dans le cas du monoxyde de carbone, la valeur moyenne étant quant à elle de 7,5%. Pour le cas optimum, le rendement est faible, égal à 5,7%.

Toutefois, pour réduire davantage les émissions en oxydes d'azote, la recirculation d'une partie des fumées issues de la combustion en mélange avec l'air primaire a été testée. Le but de cette manipulation est de faire repasser les oxydes d'azote issus de la combustion dans la zone de réduction comprise entre le front d'inflammation et le point d'injection de l'air secondaire. Nous pensons ainsi qu'il est possible de réduire une partie des oxydes d'azote.

Des essais ont été effectués avec cette technique, les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

VI.3.3 Conclusions

Les résultats des essais en réacteur à lit fixe montrent que la combustion des mousses de polyuréthane se fait assez facilement et ne produit que très peu de CO, ce qui prouve qu'elle est complète. Ces résultats avaient déjà été remarqués lors des essais en four tubulaire, la

quasi totalité des molécules carbonées étant, dans des conditions de combustion, transformées en CO₂.

Concernant les oxydes d'azote, les expériences menées en réacteur à lit fixe sont par contre assez différentes de celles réalisées en four tubulaire. En effet, alors qu'en four tubulaire, plus de 60% de l'azote est émis sous forme d'oxydes lors de la combustion sous air, en réacteur à lit fixe les émissions représentent moins de 10% de l'azote constitutif du polyuréthane. Le fait que ce produit se dégrade très rapidement est certainement la principale cause de ces différences liées au fait que les conditions d'écoulement de la phase gazeuse sont très différentes. Dans le four tubulaire, les gaz volatils émis par la dégradation des mousses sont directement au contact d'une importante quantité d'oxygène et s'oxydent donc très rapidement, alors que dans le réacteur à lit fixe, suivant les conditions d'injection de l'air, les temps de séjour dans des zones réductrices, pauvres en oxygène peuvent être plus ou moins longs. Ainsi, les chances de réduire les oxydes d'azote sont plus importantes en réacteur à lit fixe qu'en four tubulaire.

Dans les conditions testées ici, des points optimaux ont tout de même pu être mis en évidence : pour un débit d'air primaire de 15 Nm³.h⁻¹ (excès d'air de 0,8) et un débit secondaire de 10 Nm³.h⁻¹ (excès d'air de 0,55), les émissions couplées en CO et NO sont les plus intéressantes et sont égales respectivement à 7,63 et 6,83 mg.g⁻¹.

VII. Recirculation des fumées

Suite aux essais de combustion du polyuréthane effectués en réacteur à lit fixe à contre-courant, et afin de réduire les émissions polluantes, des essais de recirculation d'une partie des fumées en mélange avec l'air primaire injecté sous la grille ont été effectués. Après avoir présenté le principe théorique de ce procédé, nous exposerons les résultats obtenus et les conclusions qui en découlent. Dans une dernière partie, un modèle de formation et de réduction du NO a été mis en place pour mettre en évidence les mécanismes de sa réduction lors de la recirculation.

VII.1 Conditions de recirculation

VII.1.1 Principe de la recirculation

Le processus de décomposition et de combustion des mousses de polyuréthane nous a amené à chercher des solutions alternatives pour réduire les émissions d'oxydes d'azote. En effet, les essais effectués en four tubulaire ont permis de montrer que du monoxyde d'azote est émis lors de la décomposition de ce produit : en pyrolyse, l'azote contenu dans ce NO représente environ 20% de l'azote constitutif du polyuréthane. Ainsi, il apparaît impossible

d'éviter ou même de limiter la formation du NO. Nous avons donc cherché à mettre au point des conditions secondaires propices à sa réduction.

Sachant que nous sommes dans les conditions du mécanisme du « NO du combustible » mis en évidence par De Soete (1989) ou Miller (1989), la réduction du NO peut se faire en présence de molécules de type NH_x et CH_x principalement (cf. figure 23 ci-dessous).

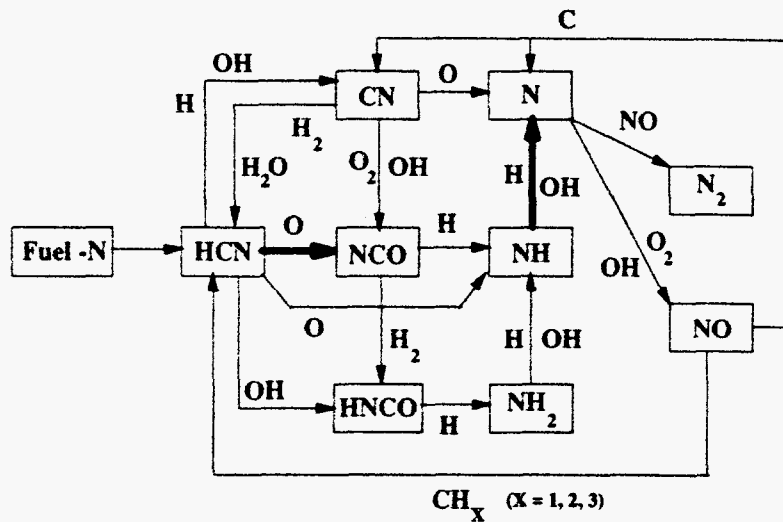


Figure 23 : mécanisme de formation et de réduction du NO dit mécanisme du « NO du combustible »

Sur ce schéma, il apparaît clairement que la meilleure voie pour réduire les oxydes d'azote est de placer ces molécules en présence d'hydrocarbures légers pour former du HCN ou du NH qui par réactions avec les radicaux présents dans la zone de flamme (OH, H, O, ...) forment des radicaux N qui réduisent ensuite le NO en diazote moléculaire. Ce qui apparaît sur la figure 24 présentée ci-dessous :

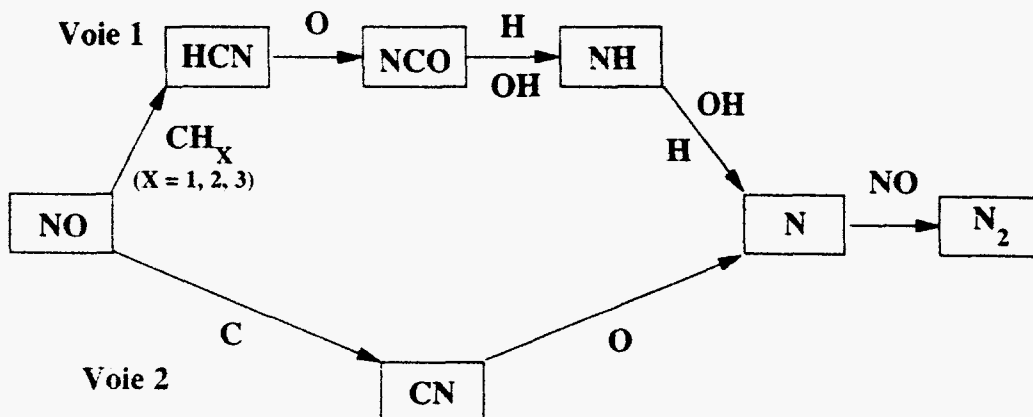


Figure 24 : principales voies de réduction des NO lors de la combustion.

En faisant recirculer une partie des fumées émises par la combustion en mélange avec l'air primaire injecté sous la grille, des conditions propices à la réduction de NO seront obtenues. En effet, cette technique permet de créer deux conditions nécessaires pour réduire les oxydes d'azote :

- pour un débit de gaz primaire inchangé, la teneur en oxygène contenu dans ce gaz primaire est légèrement inférieure. L'équation du rendement en NO donnée par De Soete étant principalement dépendante de la richesse en oxygène, cet abaissement de la teneur en O_2 doit permettre de limiter la formation d'oxydes d'azote.
- de plus, les fumées qui recirculent en mélange avec l'air primaire contiennent du NO qui va repasser dans la zone du front de flamme. Or, dans cette zone, le manque d'oxygène ne permet pas une combustion complète et des molécules de type CH_x et NH_x par exemple sont présentes. Les réactions entre ces molécules et le NO doivent donc permettre de réduire ces dernières et d'en limiter les émissions.

La recirculation d'une partie des fumées en mélange avec l'air primaire n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée au cours d'un processus d'incinération. Par contre, des essais industriels de recirculation en mélange avec l'air secondaire ont déjà été effectués. Les émissions de NO sont alors légèrement abaissées. La recirculation des fumées en mélange avec l'air primaire doit permettre d'allonger le temps de contact entre le NO contenu dans les fumées et les molécules qui le réduisent et donc d'améliorer encore le processus de réduction.

VII.1.2 Dispositif expérimental

Pour les besoins de ces expériences, le dispositif expérimental a été légèrement modifié et une boucle de recirculation des fumées a été mise en place. Un système de ventilateur couplé à un débitmètre permet de mesurer et de réguler à chaque instant le débit de fumées recirculées. La figure 25, sur la page suivante, présente ces modifications.

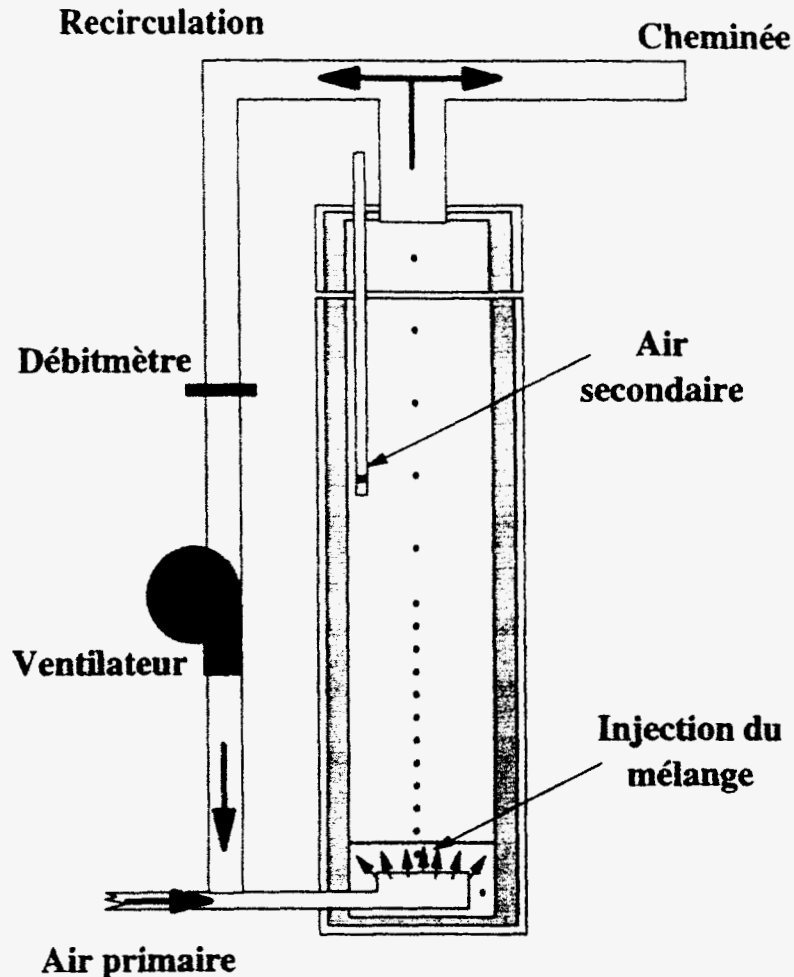


Figure 25 : dispositif de recirculation des fumées.

VII.1.3 Conditions opératoires

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées sur ce dispositif, en faisant varier les débits primaire et secondaire ainsi que le débit de fumées recirculées.

Les meilleurs résultats de combustion en air primaire pur ayant été obtenus avec des débits primaire de 15 à 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, nous avons conservé ces débits en modifiant uniquement le rapport entre l'air et les fumées dans le gaz primaire. Les quatre séries de mesures ont été effectuées dans les conditions suivantes : débit d'air primaire de 5 et débit de fumées recirculées de 10 puis 15 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et débit d'air primaire de 10 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et débits de fumées recirculées de 5 et 10 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Pour ces différents débits de gaz primaire, quatre débits d'air secondaire ont été testés, celui-ci variant de 5 à 20 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pour tous ces essais, la combustion a bien eu lieu.

VII.2 Résultats et discussion

VII.2.1 Températures et vitesses de propagation du front d'inflammation

Afin de s'assurer du bon déroulement des expériences en recirculation, nous nous sommes d'abord intéressés aux mesures de températures et de vitesse de propagation du front d'inflammation. Les températures mesurées sont du même ordre de grandeur que celles relevées en air primaire pur et oscillent entre 800 et 920°C au niveau du front de flamme. La figure 26 présentée ci-dessous montre les différents résultats obtenus.

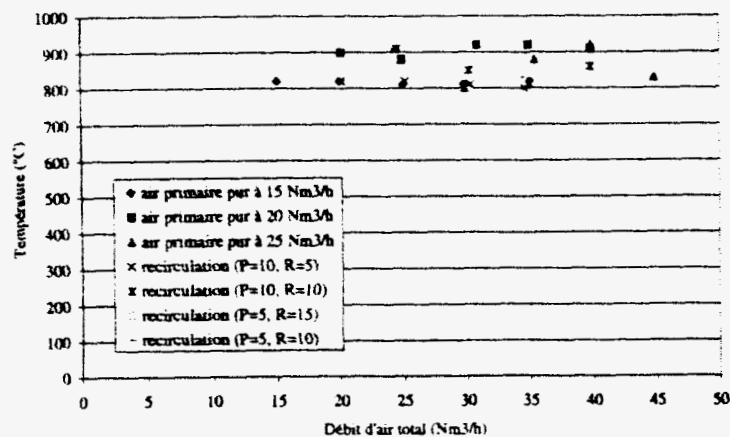


Figure 26 : températures au niveau du solide en fonction du débit total de gaz injecté.

Il apparaît clairement sur ce graphe que les températures ne sont pas modifiées par la recirculation. Cependant, les essais avec un débit d'air primaire de $5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et un débit de fumées recirculées de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (représentés par les ronds sur la figure 26) montrent des températures légèrement supérieures aux autres conditions. Ceci est certainement dû à un léger préchauffage du gaz primaire dans ces conditions de mélange (le mélange est alors préchauffé à une température de 40°C contre 15 à 20°C dans les conditions normales).

Les vitesses de propagation du front d'inflammation sont elles aussi dans la même gamme de valeurs quelles que soient les conditions expérimentales.

Dans la légende de cette figure, la lettre P signale le débit d'air primaire et la lettre R le débit de fumées recirculées.

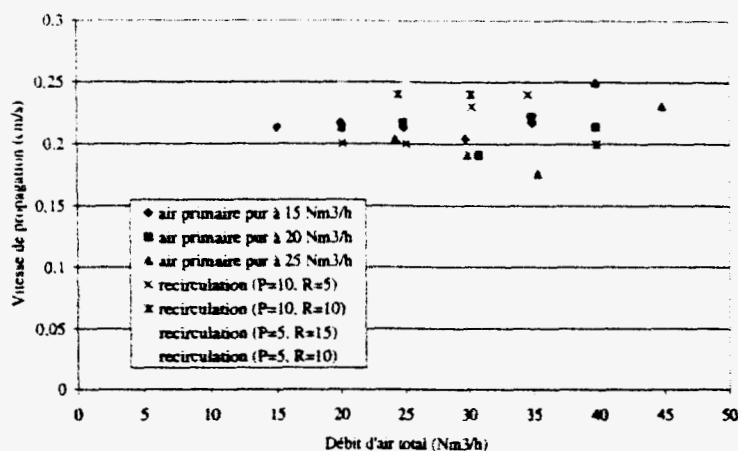


Figure 27 : vitesses de propagation du front d'inflammation pour différentes conditions.

L'écart entre les différentes valeurs n'est pas très élevé et ne dépend pas directement du débit de gaz injecté.

Les différents résultats présentés ici permettent de remarquer que la recirculation d'une partie des fumées en mélange avec l'air primaire ne modifie pas le processus physique de dégradation du solide et ne limite pas les performances en terme de capacités de traitement et de températures. Ce résultat est très important pour l'application industrielle du procédé, les performances thermiques et mécaniques des fours d'incinération étant une des préoccupations principales de ces industries..

VII.2.2 Emissions en monoxyde de carbone

L'étude des émissions de CO permet à la fois de vérifier en partie la viabilité de ce procédé et de suivre la qualité de la combustion. En effet, les fumées contiennent du monoxyde de carbone qui va repasser au sein du réacteur dans des zones fortement oxydantes au niveau de l'air secondaire qui sont susceptibles de le transformer en dioxyde de carbone.

La figure 28 présentée ci-dessous permet de comparer les résultats de ces essais en recirculation avec ceux des essais en air primaire seul.

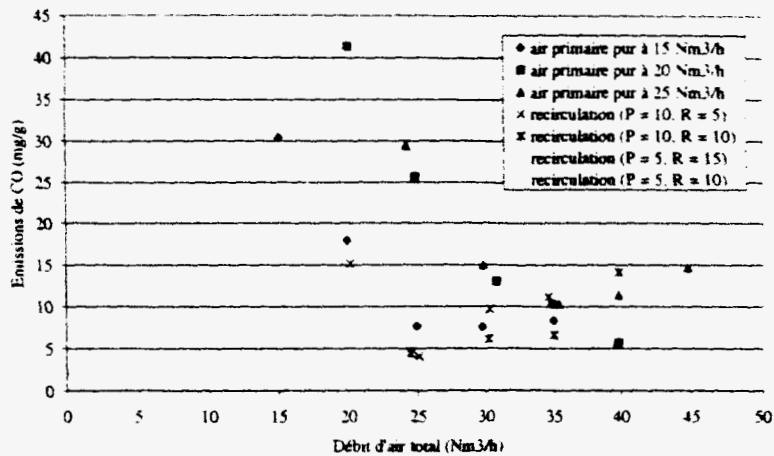


Figure 28 : émissions de CO en fonction du débit d'air total.

Avant tout, il convient de noter le faible écart entre les différentes valeurs obtenues dans les conditions de recirculation. En effet, quels que soient les débits utilisés (en air primaire et en air secondaire), les émissions en CO demeurent stables et faibles. Même si la recirculation d'une partie des fumées n'a pas une influence très importante sur ces émissions (les meilleurs résultats obtenus en conditions de recirculation sont de $4,1 \text{ mg.g}^{-1}$, alors qu'avec un air primaire injecté pur, les émissions les plus faibles sont de $5,7 \text{ mg.g}^{-1}$) La stabilité dans ces résultats permet d'élargir le domaine de variation des divers paramètres (débits d'air) pour réduire les émissions d'oxydes d'azote.

VII.2.3 Émissions d'oxydes d'azote

La réduction des émissions en oxydes d'azote est le principal objectif de ces essais

La comparaison entre les différents résultats est présentée sur les courbes de la figure 29 qui présente l'évolution des émissions en NO en fonction du débit d'air total pour les différentes mesures effectuées.

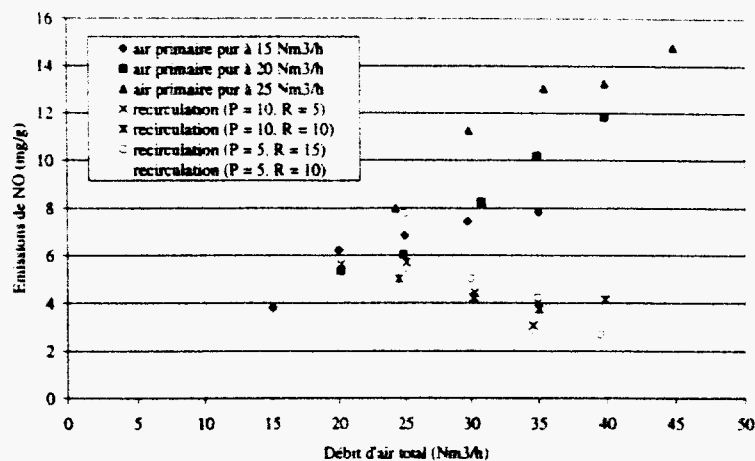


Figure 29 : émissions de NO en fonction du débit d'air total pour les différentes conditions testées.

Deux phénomènes principaux apparaissent à l'examen de cette figure : d'une part, les émissions en NO sont beaucoup plus faibles lors des essais avec recirculation et d'autre part, l'évolution des émissions en fonction du débit d'air total est inversée par rapport aux essais avec de l'air primaire seul. Ainsi, alors que les teneurs en monoxyde d'azote ont tendance à augmenter lorsque le débit d'air augmente dans le cas d'une injection normale, elles ont tendance à diminuer dans les mêmes conditions lorsqu'une partie des fumées recircule en mélange avec l'air primaire.

Ce phénomène est d'ailleurs montré sur la figure 48 qui présente l'évolution des teneurs en NO en fonction du débit d'air secondaire pour les différentes conditions testées.

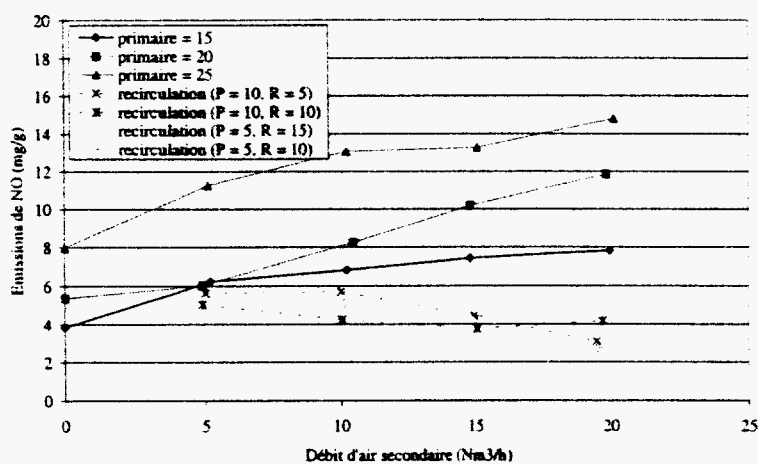


Figure 30 : émissions de NO en fonction du débit d'air secondaire pour différentes conditions.

Dans les conditions de recirculation, les émissions en monoxyde d'azote diminuent lorsque le débit d'air secondaire augmente, contrairement à ce qui se passe dans des conditions d'injection d'air primaire seul. Ce résultat peut sembler étonnant étant donné que l'augmentation du débit d'air secondaire augmente la richesse en oxygène et peut ainsi être à

l'origine de la formation accrue d'oxyde d'azote. Toutefois, en étudiant les mécanismes de réduction du NO présenté sur la figure 31 (et rappelé ci-dessous), il apparaît que la seconde phase de la réduction se fait en présence de radicaux O ou OH principalement pour ensuite former des radicaux N qui ensuite réagissent avec le NO pour le réduire en diazote moléculaire (cf. figure 49 ci-dessous).

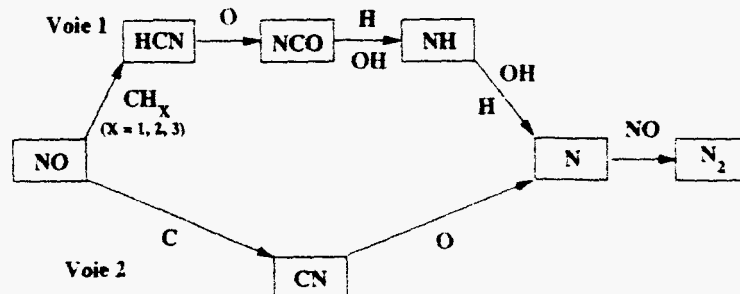


Figure 31 : mécanisme de réduction du monoxyde d'azote.

Nous pouvons donc supposer que les réductions initiales des molécules de NO sous l'influence des molécules de CH_x , de HCN, de NH_3 et de molécules carbonées (C) ont lieu dans la première partie du réacteur (dans la zone comprise entre le front d'inflammation et l'injection d'air secondaire). Cela permet à une partie des molécules d'oxydes d'azote contenues dans les fumées qui recirculent d'être réduites en CN ou HCN (c'est la première phase de la réduction). Puis, dans un second temps, l'injection d'air secondaire permet aux molécules carbonées de s'oxyder et libère ainsi des radicaux O ou OH qui sont alors susceptibles de réagir avec les intermédiaires azotés (HCN, NCO, NH ou CN) pour former des radicaux N qui réduiront des molécules de NO en N_2 (c'est la deuxième phase du mécanisme).

Ce mécanisme assez complexe semble donc décomposé dans le cas de la recirculation des fumées, ce qui permet d'assurer un meilleur rendement et ainsi de réduire davantage les émissions de NO_x . Ainsi, lorsque le débit d'air secondaire augmente, la concentration en radicaux O ou OH augmente dans la zone secondaire et permet donc de favoriser la réduction du NO.

Les meilleurs résultats obtenus avec recirculation d'une partie des fumées sont très largement en dessous de ceux relevés en air primaire seul : si l'on ne tient pas compte des premiers points des conditions dites « normales » (ces points sont caractérisés par des débits d'air secondaire inférieurs à $5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et correspondent à des émissions de CO très importantes), la réduction des émissions de NO est de l'ordre de 60% en faisant recirculer une partie des fumées.

VII.2.4 Détermination de conditions optimales

Les résultats sur les températures et la vitesse de propagation du front d'inflammation n'étant pas influencés par la recirculation d'une partie des fumées, les conditions optimales de combustion sont déterminées en choisissant les conditions qui permettent une réduction maximale des émissions polluantes (CO et NO). Ainsi, la figure 32 qui présente l'évolution des teneurs en NO en fonction de celles en CO permet de définir les conditions optimales.

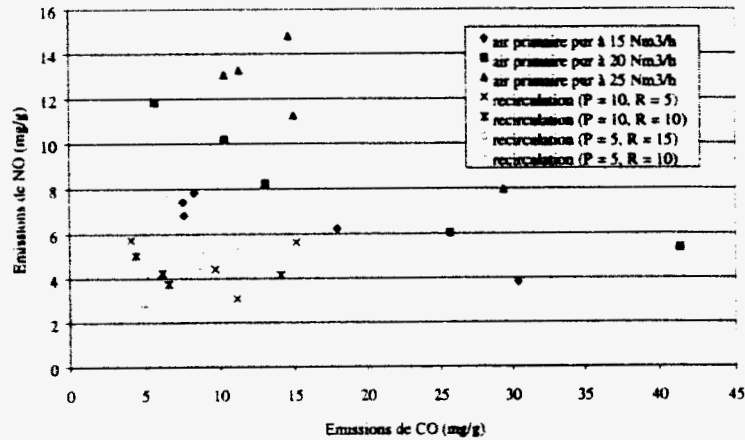


Figure 32 : teneurs en NO en fonction de celles en CO.

La première remarque concerne la différence entre les points issus des expériences en air seul et ceux issus des expériences avec recirculation d'une partie des fumées : il apparaît que tous les points issus de tests de recirculation sont placés dans une zone optimale par rapport aux autres. Ce premier résultat met en évidence l'apport important de ce procédé sur la réduction des émissions polluantes.

Le second résultat est la détermination de conditions optimales : deux points semblent représenter les meilleures conditions, lorsque le débit d'air primaire est fixé à $5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (excès d'air de 0,26) et le débit d'air secondaire à $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (soit un excès d'air de 1,07), avec un débit de fumées recirculées de 10 (excès d'air de 0,25) ou $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (excès d'air de 0,38). Parmi ces deux points, le meilleur résultat est obtenu avec un débit de fumées recirculées de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, les émissions en CO étant alors de $4,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et celles de NO de $2,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en optimisant les niveaux d'injection de l'air montre une réduction de 36% des émissions de monoxyde de carbone et une réduction de 60% des émissions de monoxyde d'azote. Les conditions optimales obtenues ici correspondent à un excès d'air total toujours compris entre 1,5 et 1,7, mais le débit d'air secondaire est plus important que pour les essais sans recirculation (il représente un excès

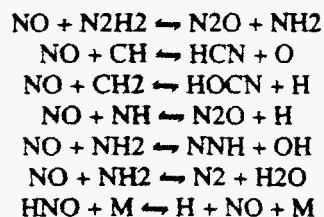
d'air de plus de 1). La combustion au sein du réacteur est ainsi découpée en deux zones importantes : entre le front de flamme et l'injection d'air secondaire, une zone déficiente en oxygène où le NO est réduit, puis avec l'apport d'air secondaire, une zone riche en oxygène qui permet de compléter la combustion.

VII.3 Mécanismes de formation et de réduction des oxydes d'azote

Pour mettre en évidence les réactions qui permettent de réduire le NO dans les conditions de recirculation, nous avons fait des essais de modélisation de ce processus. Le but de ces calculs n'est pas de modéliser quantitativement la formation de NO dans le réacteur à lit fixe, mais de déterminer les principales réactions de formation et de réduction des oxydes d'azote, pour mieux comprendre les effets de la recirculation.

VII.3.1 Mécanisme de réduction des NO_x

En étudiant les différents résultats, nous avons pu déterminer ces principales réactions :



La réaction la plus importante pour la réduction de monoxyde d'azote est celle avec le NH₂ pour former du N₂ et de l'eau, qui sont deux espèces stables qui ne seront plus oxydées par la suite. D'après le calcul, cette réaction représente la moitié du flux de réduction du NO. Les autres réactions présentées ici complètent le mécanisme. On retrouve ainsi les réactions du NO avec les radicaux NH_i ou CH_i qui conduisent à la formation de protoxyde d'azote ou d'acide cyanhydrique ou de diazote moléculaire. Le protoxyde d'azote formé lors de ces réactions réagit avec des radicaux H ou OH pour former du diazote moléculaire.

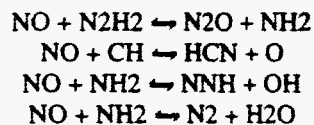
VII.3.2 Conclusion

Les résultats obtenus avec ces calculs permettent de mettre en évidence les mécanismes de formation et de réduction des oxydes d'azote dans le réacteur à lit fixe. La nature des gaz issus de la dégradation du polyuréthane ayant été déterminée expérimentalement, elle est directement utilisable pour la modélisation. De même, les conditions de mélange, de temps de séjour et de température étudiées sont semblables à celles rencontrées dans le réacteur. Ainsi,

les réactions mises en jeu lors de ces calculs sont semblables à ceux qui opèrent dans le dispositif expérimental.

Deux aspects principaux semblent concourir ensemble à réduire le NO lors de la recirculation. D'une part, le taux d'oxygène est abaissé en faisant recirculer les fumées, ce qui limite l'oxydation des molécules de HCN ou de NH_i. D'autre part, la recirculation des fumées permet aux molécules d'oxydes d'azote d'être au contact de molécules réductrices de type CH_i et NH_i. Ces deux phénomènes couplés permettent de réduire considérablement les émissions de NO_x, de l'ordre de 50% selon le calcul, ce qui est proche des 60% qui ont pu être observés expérimentalement.

Les quatre principales réactions de réduction de NO_x qui ont été mises en évidence par le calcul sont les suivantes :



Il faut toutefois noter que le mécanisme utilisé pour ces calculs n'a pas été optimisé en vue d'un modèle quantitatif. Il a cependant permis de recenser les réactions de réduction.

VII.4 Conclusions

Ces essais de recirculation d'une partie des fumées en mélange avec de l'air primaire permettent une réduction importante des émissions de gaz polluants. Ce résultat est d'autant plus intéressant que tant la performance thermique que le rendement en dégradation du solide ne sont pas affectés par cette technique. En effet, les températures au sein du réacteur sont restées les mêmes et la vitesse de propagation du front d'inflammation reste inchangée.

En terme de réduction des émissions polluantes, le gain est très important, notamment pour le monoxyde d'azote dont les émissions sont réduites de plus de la moitié par rapport aux conditions optimales obtenues sans recirculation des fumées. L'utilisation d'un modèle simple a permis de déterminer les réactions importantes de réduction du NO, qui sont celles avec le NH₂ et le CH.

Ces essais ont été réalisés en utilisant les mousses de polyuréthane comme combustible, la préparation et la mise au point des expériences étant ainsi plus simples. Toutefois, le principe même de réduction des NO_x par ce procédé montre que les résultats seraient semblables avec des combustibles azotés différents.

VIII. Dégradation thermique de l'ortho-nitro-phénol

Très peu de données bibliographiques existent sur la décomposition thermique de ce composé. Les seules données recueillies concernent la dégradation de phénols ou de benzène ou de composés nitrés. De plus, la majeure partie des études ont été réalisées pour des températures relativement faibles et des temps de séjour peu élevés.

Les expérimentations réalisées sur ce produit ont été effectuées sur le dispositif de four tubulaire dans des conditions de pyrolyse et de combustion, pour différents temps de séjour. Seules des données qualitatives ont pu être obtenues pour le moment, des essais étant en cours pour mieux caractériser cette décomposition et obtenir des données quantitatives.

De plus, nous nous sommes heurtés à des problèmes de mise en place du dispositif : en effet, l'ortho-nitro-phénol a un point de fusion

VIII.1 *Conditions expérimentales*

Deux températures ont été étudiées à chaque fois : 850°C et 1000°C, avec un temps de séjour de deux secondes. Pour les essais en pyrolyse, le gaz vecteur utilisé est du diazote moléculaire, alors que pour la combustion, nous avons utilisé de l'air. Pour l'analyse des gaz, nous avons utilisé des analyseurs spécifiques de type infrarouge pour les oxydes de carbone et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier pour les autres gaz, en suivant

particulièrement les teneurs en NO, NO₂, N₂O, HCN et NH₃ ainsi que les différents hydrocarbures.

VIII.1 Essais en pyrolyse

VIII.1.1 Essais à 850°C

Dans ces conditions, les principales molécules azotées libérées sont le monoxyde d'azote et l'acide cyanhydrique. Aucune trace d'ammoniac n'a été relevée et nous n'avons pas pu identifier clairement la présence de dioxyde d'azote. Par contre, des traces de protoxyde d'azote ont été décelées, mais les quantités apparaissent très faibles.

Concernant les hydrocarbures, nous avons noté la présence de C₂H₂ et de C₂H₄ en petites quantités. Aucune trace de méthane ni de benzène n'a pu être relevée. D'autres hydrocarbures sont présents (pics caractéristiques des liaisons CH entre 700 et 1000 cm⁻¹ ainsi qu'aux alentours de 3000 cm⁻¹) mais n'ont pas pu être identifiés.

Nous avons également pu remarquer la présence de molécules d'eau, les quantités étant difficiles à déterminer.

Ces premiers résultats laissent penser que la décomposition de l'ortho-nitro-phénol est assez complète dans les conditions étudiées ici. En effet, nous n'avons pas noté la présence de molécules de benzène, ni de dioxyde d'azote, ce qui laisse supposer que ces molécules qui sont probablement formées au début de la décomposition sont dans un deuxième cas cassées sous l'effet de la chaleur pour former des espèces plus légères.

VIII.1.2 Essais à 1000°C

Les résultats obtenus sont légèrement différents :

- Pour les molécules azotées, on note la présence de molécules de HCN et de NO en quantités assez importantes. Par contre, aucune trace de NO₂ ni de N₂O n'a été remarquée.
- Pour le carbone, nous avons déceler la présence de CH₄, d'un peu de CO₂ et de CO en quantité assez importante. Des traces d'hydrocarbures plus lourds ont également été relevées, mais leur identification n'a pas pu être réalisée.

De l'eau a également été identifiée, en quantités plus importantes que pour une température plus faible.

Ainsi, il semble que dans ces conditions de température supérieure, la décomposition de l'ortho-nitro-phénol conduit à la formation de molécules très légères. De plus, il est probable que de nombreux radicaux hydrocarbonés de type CH^\cdot ou CH_2^\cdot soient libérés, mais leur détection n'est pas possible avec nos moyens de mesure.

Le deuxième résultat important de ces essais préliminaires réside dans le fait qu'aucune trace de dioxyde d'azote n'a été relevée quelles que soient les conditions étudiées.

VIII.3 Essais en combustion

Quelles que soient les températures étudiées (850 ou 1000°C), les résultats ont été équivalents dans les deux cas : aucune trace de CO, beaucoup de CO₂ et d'eau formés, ainsi que des traces de protoxyde d'azote. Très peu de monoxyde d'azote a été mesuré et aucune trace de dioxyde d'azote.

Le temps de séjour de deux secondes étudié lors de ces essais préliminaires semble suffisant dans nos conditions pour brûler entièrement le carbone contenu dans la molécule de départ. De plus, des quantités faibles d'oxydes d'azote semblent être produites. Ce résultat peut être lié au fait que de nombreux radicaux hydrocarbonés sont libérés lors de la décomposition de l'ortho-nitro-phénol, et ces radicaux sont de bons réducteurs des NO_x.

VIII.4 Conclusions

Les résultats présentés ici ne sont que des résultats préliminaires qui permettent de se faire une première idée de la décomposition de l'ortho-nitro-phénol. Toutefois, aucune conclusion définitive ne peut être déduite de ceux-ci, et les essais en cours au LGRE permettront de compléter le programme de recherche et de déterminer tant qualitativement que quantitativement les processus de pyrolyse et de combustion de ce composé.

CONCLUSION

Les matières plastiques sont de plus en plus nombreuses dans les déchets ménagers ou industriels. Une grande partie de ces matériaux peuvent être dirigés vers le recyclage, mais certains doivent être éliminés. Ces matières étant très énergétiques, l'incinération apparaît comme un bon moyen, qui permet une récupération d'énergie sous forme de vapeur qui peut être utilisée comme source de chauffage ou d'électricité (le plus souvent, les deux sont réalisés, c'est la cogénération). Cependant, la combustion de matières azotées (comme certains plastiques) conduit à la formation d'oxydes d'azote nocifs pour l'environnement : problèmes de pluies acides, de smog, de destruction de la couche d'ozone. Les températures de combustion dans un four d'incinération ne permettent pas la formation de NO_x à partir de diazote issu de l'air, et ce n'est que par le mécanisme du NO du combustible que les oxydes d'azote sont formés.

Ainsi, en choisissant deux polymères azotés types (polyamide-6,6 et polyuréthane), cette étude a permis de suivre les mécanismes de formation et de réduction de ces oxydes d'azote lors de la combustion, et de définir des conditions opératoires susceptibles d'en limiter les émissions. Pour chacun des polymères testés, des essais de caractérisation de la décomposition par analyses thermogravimétrique, enthalpique et thermique différentielles ont permis de fixer des températures et des énergies nécessaires à la dégradation. Deux dispositifs expérimentaux ont également été mis au point pour avoir un suivi global de la combustion : de la connaissance des mécanismes de décomposition des produits choisis à celle des mécanismes de formation et de réduction des NO_x dans un four d'incinération.

Un dispositif de four tubulaire couplé à différents analyseurs de gaz (analyse des composés CO , CO_2 , CH_4 , NO , NO_2 , N_2O et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier) permet de suivre les mécanismes de décomposition des solides étudiées dans des conditions proches de celles de l'incinération (températures, vitesse de chauffe, temps de

séjour). Ce dispositif permet de faire varier de nombreux paramètres : gaz vecteur (conditions de pyrolyse ou de combustion), températures (nous nous sommes limités à une gamme comprise entre 800 et 1000°C), temps de séjour (de 0,2 à 1,5 secondes), etc. Les résultats obtenus fournissent des données complètes sur la nature et la quantité des gaz issus de la décomposition du solide, avec un suivi particulier pour les produits azotés.

Le polyamide-6,6 choisi pour nos expériences provient de la société technyl et se présente sous forme de petits granules de 1 mm³ environ. Les essais de caractérisation de la dégradation de ce produit ont montré une décomposition en deux étapes distinctes : vers 265°C, il fusionne, puis il se dégrade ensuite pour une température comprise entre 370 et 480°C. Outre la haute température nécessaire pour initier sa dégradation, nous avons pu noter la nécessité d'une importante quantité de chaleur.

Les essais de pyrolyse effectués avec le dispositif de four tubulaire pour des températures de 800 et 1000°C ont montré la présence de nombreux composés plus ou moins lourds selon le temps de séjour étudié. La plus grande partie de carbone est émise sous forme de méthane, des quantités moindres de CO et de CO₂ étant également présentes. L'azote est principalement libéré sous forme de HCN (qui représente 15 à 35% de l'azote de départ) et de NH₃ (15 à 20% de l'azote constitutif). Le reste du carbone et de l'azote est libéré sous forme de molécules plus lourdes, des traces d'hydrocarbures en C₂ ont été détectées ainsi que des traces de composés nitriles. Le temps de séjour a une grande influence sur les résultats : plus il est important, plus les espèces libérées sont légères. Les essais en combustion ont montré une combustion complète, plus de 97% du carbone étant libéré sous forme de CO₂ et les émissions de CO sont très faibles. Les oxydes d'azote ne sont pas très nombreux : ils représentent environ 12% de l'azote de départ et sont principalement émis sous forme de NO.

Les résultats obtenus avec ces premiers essais de caractérisation de la dégradation sont ensuite utilisés pour déterminer des conditions opératoires qui permettent de réduire les émissions de NO_x lors de l'incinération de ces polymères. Le dispositif de réacteur à lit fixe mis au point permet de reproduire le processus de combustion observé dans un four d'incinération industriel. En modifiant les paramètres expérimentaux (les températures et temps de séjour sont régulés en modifiant les débits d'air), nous pouvons donc déterminer des conditions optimales pour réduire les émissions d'oxydes d'azote sans limiter la performance thermique de l'ensemble.

Des essais de combustion du polyamide-6,6 seul dans le réacteur ont posé des problèmes, la combustion n'ayant pas pu être entretenue. Ce phénomène est dû au processus de décomposition de ce produit : nécessité d'une grande quantité d'énergie et de dégradation en

deux étapes font qu'une couche visqueuse épaisse se forme au dessus du lit solide et empêche le passage de l'air nécessaire à la combustion. Celle-ci est donc stoppée très rapidement. Pour réaliser les essais dans ce réacteur, nous avons donc choisi de brûler le polyamide en mélange avec un combustible connu, du sarment de vigne (de nombreux essais ont été effectués avec ce combustible au laboratoire). La combustion a alors pu s'auto-entretenir durant tout le temps nécessaire. L'optimisation des injections d'air au sein du réacteur ont permis de limiter les émissions de NO et de CO, les meilleures conditions étant obtenues pour un excès d'air total de 2, les débits d'air primaire et secondaire étant égaux. Les émissions en CO et en NO sont alors respectivement de 11,4 et de 3,3 mg.g⁻¹, ce qui équivaut à un transfert de 0,9% du carbone initial sous forme de CO et de 2,5% de l'azote contenu dans le combustible sous forme de NO. L'optimisation des débits réalisée ici permet une nette réduction des émissions polluantes (de l'ordre de 20 à 30% par rapport à des conditions « normales »).

Pour le polyuréthane, le choix de l'échantillon s'est porté sur des mousses issues de sièges automobiles. Leur décomposition est plus simple que celle du polyamide-6,6. La caractérisation de la dégradation de ces mousses par ATD, ATG et AED a montré une décomposition continue, en deux étapes : à partir de 200°C, la décomposition débute, elle est importante entre 250 et 300°C, 80% de la masse ayant disparu à cette température. Ensuite, le reste se décompose lentement entre 300 et 500°C. La première phase correspond à la libération d'une fumée jaune qui contient surtout des amines et des isocyanates, et la formation d'un résidu liquide qui contient des polyols. C'est ce liquide qui se décompose ensuite lentement.

Les essais de pyrolyse en four tubulaire ont montré une dégradation rapide avec formation d'espèces gazeuses légères. Le carbone est principalement libéré sous forme de méthane et de monoxyde de carbone qui représentent environ 40% du carbone initial. Ces résultats ne dépendent pas du temps de séjour et assez peu de la température. Pour l'azote, le bilan est complet à 1000°C : 65% est libéré sous forme de HCN, 15% en NH₃ et 20% en NO. La libération de NO lors de la pyrolyse est un résultat intéressant qui modifie l'approche pour réduire les émissions de ce produit en incinération : en effet, il apparaît difficile dans ces conditions de réduire ce monoxyde d'azote préformé. Il faudra donc mettre en place des techniques secondaires de réduction pour espérer diminuer les émissions de NO. Les essais de combustion en four tubulaire ont montré une influence plus importante de la température sur les résultats, le CO₂ contient 88% du carbone initial à 850°C contre 96% à 1000°C. Les produits azotés sont en grande partie émis sous forme de NO_x, dont principalement du NO qui

contient environ 60% de l'azote constitutif du polyuréthane. Ces émissions sont élevées et posent un problème dans des conditions d'incinération.

Les essais en réacteur à lit fixe ont montré une combustion facilement entretenue. Les mousses de polyuréthane ont donc été brûlées seules, la combustion étant rapide et assez énergétique (les températures oscillent entre 800 et 900°C). Les conditions optimales ont été obtenues pour un débit d'air primaire de $15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit un excès d'air de 0,8, et un débit d'air secondaire de $10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit un excès d'air de 0,55, l'excès d'air total étant donc de 1,35. Dans ces conditions, les émissions de CO sont de $7,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, soit 0,55% du carbone de départ. Les émissions de NO sont alors de $6,83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, soit 5,7% de l'azote initial. Ces teneurs en NO étant assez élevées, nous avons cherché des solutions pour limiter.

Des essais de recirculation d'une partie des fumées en mélange avec l'air primaire injecté sous le lit solide ont ainsi été effectués. En effet, les mécanismes de formation et de réduction du monoxyde d'azote montrent que pour le réduire, il faut le placer dans des zones qui contiennent des radicaux de type CH_i ou NH_i et qui sont pauvres en oxygène : c'est le cas de la zone comprise entre le front de flamme et l'injection d'air secondaire. Ainsi, le NO contenu dans les fumées qui sont injectées sous le lit solide va traverser cette zone pauvre, une partie du NO pourra alors être réduite en N_2 . Le dispositif de réacteur à lit fixe a donc été modifié pour permettre l'étude de ce procédé. Les résultats obtenus sont très concluants, les émissions de CO ont été réduites de 35% et celle de NO de 60% en optimisant les conditions. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que la performance thermique de l'appareil n'a pas été modifiée lors de ces essais. La réduction des émissions de CO est due principalement à l'allongement du temps de séjour de ces gaz dans la flamme : en repassant une seconde fois dans cette zone, les molécules de CO augmentent leur chances d'être oxydées en CO_2 . Pour le monoxyde d'azote, la réduction est due à la combinaison de deux phénomènes : le mélange air primaire/fumées injecté sous le lit solide est globalement moins riche en oxygène que pour de l'air seul, ce qui limite la richesse locale en oxygène dans le réacteur, donc la formation de NO ; de plus, les molécules de NO présentes dans les fumées qui recirculent passent dans la zone du front de flamme qui contient des radicaux CH_i et NH_i qui réduisent le NO en diazote moléculaire. Dans les conditions optimales, les quantités émises sont respectivement de $4,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le CO et de $2,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le NO.

Pour mettre en évidence les réactions de réduction qui opèrent dans ces conditions de recirculation, des calculs de cinétique chimique utilisant le logiciel Chemkin ont été effectués. Un mécanisme comprenant une partie spécifique pour les molécules azotées (issue du mécanisme de Miller & Bowman, 1989) et une partie pour des hydrocarbures simples (issu

d'un mécanisme de combustion des hydrocarbures mis au point par Tan, 1994) a été utilisé. Les résultats obtenus sont uniquement qualitatifs, mais ils permettent de mettre en évidence les réactions de réduction du NO dans des conditions de recirculation.

Dans une dernière partie, les essais préliminaires de décomposition de l'ortho-nitro-phénol dans des conditions de pyrolyse et de combustion, pour des températures de 850 et 1000°C, et pour un temps de séjour de 2 secondes ont mis en évidence les difficultés pour caractériser le processus de dégradation de cette molécule. Des essais plus complets sont actuellement en cours au LGRE et permettront de mieux déterminer l'influence des paramètres sur la composition des gaz issus de cette décomposition.

L'approche utilisée au cours de ce travail a permis de maîtriser la totalité du processus physico-chimique de dégradation des polymères étudiés. En partant de petites masses (de 50 mg à 1g) sur lesquelles nous avons caractériser les processus de décomposition pour différentes conditions, nous avons pu imaginer des conditions opératoires pour limiter la formation des oxydes d'azote lors de la combustion de matières azotées. Ces conditions ont ensuite été testées sur un réacteur pilote d'une capacité beaucoup plus importante (masses de 200 à 1000 g selon les solides) qui reproduit les conditions de l'incinération. La validation des résultats sur ce pilote permet ainsi de fournir des indications directement applicables sur le plan industriel. La compréhension des mécanismes de formation et de réduction des NO_x dans les conditions de l'incinération a permis de mettre au point le dispositif de recirculation des fumées en mélange avec l'air primaire.

L'application industrielle de la recirculation des fumées est certainement une perspective intéressante pour limiter les coûts de traitement des fumées actuellement utilisés, voire pour les éviter en partie.