



Projet SEDITERRA (N°CUP : I42F17000010006)



ACTIVITÉ T2.3 : PILOTES DE TRAITEMENTS DE SÉDIMENTS NON IMMERGEABLES

ATTIVITÀ T2.3 : PILOTI DI TRATTAMENTO DEI SEDIMENTI NON IMMERGIBILI

LIVRABLE T2.3.6 : TRAITEMENT PAR CALCINATION (ESSAIS DE FAISABILITÉ DE PRÉPARATION ET DE GAZÉIFICATION DE RÉSIDUS VÉGÉTAUX DE SÉDIMENTS MARINS DRAGUÉS)

PRODOTTO T2.3.6 : TRATTAMENTO DI CALCINAZIONE (TEST DI FATTIBILITÀ PER LA PREPARAZIONE E LA GASSIFICAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI DEI SEDIMENTI MARINI DRAGATI)

Avril/Aprile 2020

TRAVAUX Á LA CHARGE DE : INSA DE LYON



Nom du livrable :	ESSAIS DE FAISABILITÉ DE PRÉPARATION ET DE GAZÉIFICATION DE RÉSIDUS VÉGÉTAUX DE SÉDIMENTS MARINS DRAGUÉS
Nome del deliverable :	TEST DI FATTIBILITÀ PER LA PREPARAZIONE E LA GASSIFICAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI DEI SEDIMENTI MARINI DRAGATI)
Rédigé par / Redatto da:	Jean-Philippe TAGUTCHOU (PROVADEMSE) Arezki BOUNACEUR (PROVADEMSE) Emmanuel VERNUS (PROVADEMSE)
Mise en forme finale / Formattazione finale :	Erwan Tessier (INSA de Lyon)

ANNÉE : 2020

ANNO : 2020

ORGANISATION DU DOCUMENT :

LIVRABLE T2.3.6 – P5

LIVRABLE T2.3.6 TRADUIT EN ITALIEN – P62

SOMMAIRE

	RÉSUMÉ	5
	REMERCIEMENTS	9
I.	INTRODUCTION	10
I.1	CONTEXTE GÉNÉRAL	10
I.2	OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	10
II.	PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS VÉGÉTAUX	12
II.1	APPROVISIONNEMENT ET PRÉPARATION DES RÉSIDUS VÉGÉTAUX	12
2.1.1	Approvisionnement	12
2.1.2	Méthode de préparation	13
2.1.3	Opération de séchage et cinétique de séchage	13
2.1.4	Étude de la séparation par tamisage	16
2.1.5	Opérations de densification par pelletisation	19
II.2	CARACTÉRISATION DES PELLETS DE BIOMASSE MARINE	20
2.2.1	Analyses immédiates et PCI	20
2.2.2	Analyses élémentaires	22
2.2.3	Composition des inorganiques	23
2.2.4	Comportement à la fusion des cendres	25
III.	RÉALISATION DES ESSAIS PILOTES DE GAZÉIFICATION	26
III.1	INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET FONCTIONNEMENT	27
3.1.1	Présentation de l'installation	27
3.1.2	Fonctionnement de l'installation	31
III.2	CONDUITE DES ESSAIS DE GAZÉIFICATION	32
3.2.1	Présentation des essais réalisés	32
3.2.2	Conduite du procédé	32
3.2.3	Maintenance de la chaudière : mise en évidence des effets de corrosion	32
III.3	RÉSULTATS DES ESSAIS DE GAZÉIFICATION	36
3.3.1	Déroulement des essais	36
3.3.2	Caractérisation des produits en sortie du procédé	42
3.3.3	Détermination des taux de conversion et réalisation des bilans matière et énergie	55
IV.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	59
V.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61

ORGANIZZAZIONE DEL DOCUMENTO

PRODOTTO T2.3.6 IN FRANCESE – P5

PRODOTTO T2.3.6 TRADOTTO IN ITALIANO – P62

SOMMARIO

	SINTESI	62
	RINGRAZIAMENTI	66
I.	INTRODUZIONE	67
I.1	QUADRO GENERALE	67
I.2	OBIETTIVI DELLO STUDIO	67
II.	PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI	69
II.1	FORNITURA E PREPARAZIONE DI RESIDUI VEGETALI	69
2.1.1	Forniture	69
2.1.2	Metodo di preparazione	70
2.1.3	Operazione di asciugatura e cinetica di asciugatura	70
2.1.4	Studio della separazione per setacciatura	73
2.1.5	Operazioni di densificazione della pellettizzazione	76
II.2	CARATTERIZZAZIONE DEI PELLET DI BIOMASSA MARINA	77
2.2.1	Analisi immediata e PCI	77
2.2.2	Analisi elementari	79
2.2.3	Composizione degli inorganici	80
2.2.4	Comportamento alla fusione delle ceneri	83
III.	REALIZZAZIONE DI TESTS DI GASSIFICAZIONE PILOTA	84
III.1	INSTALLAZIONE E FUNZIONAMENTO SPERIMENTALE	85
3.1.1	Presentazione dell'impianto	85
3.1.2	Funzionamento dell'impianto	89
III.2	ESECUZIONE DI TEST DI GASSIFICAZIONE	90
3.2.1	Presentazione dei prove effettuate	90
3.2.2	Controllo di processo	90
3.2.3	Manutenzione della caldaia: evidenziare gli effetti della corrosione	93
III.3	RISULTATI DEI TEST DI GASSIFICAZIONE	94
3.3.1	Svolgimento dei test	94
3.3.2	Caratterizzazione dei prodotti alla fine del processo	101
3.3.3	Determinazione dei tassi di conversione e realizzazione dei bilanci dei mezzi e dell'energia	115
IV.	RISULTATI E PROSPETTIVE	118
V.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	120

LIVRABLE T2.3.6

ESSAIS DE FAISABILITÉ DE PRÉPARATION ET DE GAZÉIFICATION DE RÉSIDUS VÉGÉTAUX DE SÉDIMENTS MARINS DRAGUÉS

RÉSUMÉ :

Le présent rapport synthétise les principaux résultats des études de faisabilité de préparation et de valorisation par gazéification des résidus de biomasse marine issues du traitement des sédiments marins de Toulon, dans le cadre du projet INTERREG SEDITERRA.

Production des résidus de biomasse marine

Les sédiments de Toulon acheminés sur le CPEM ENVISAN de La Seyne s/ mer ont fait l'objet, par ENVISAN, d'un traitement en deux étapes permettant la séparation de la fraction principalement minérale des sédiments, susceptible de faire l'objet d'autres modes de valorisation, de la fraction principalement organique, destinée à la valorisation énergétique.

La première étape consiste à envoyer les sédiments dans une cuve d'eau possédant des plans inclinés et une vis sans fin qui permet par différence de densité de séparer les résidus organiques les plus grossiers. Un deuxième traitement est ensuite effectué sur les résidus qui consiste en 2 trommels sous eau qui permettent de séparer les résidus végétaux.

Les résidus végétaux qui ont fait l'objet de cette étude sont issus de cette deuxième étape de traitement.

Préparation des résidus de biomasse marine

Les parties valorisables énergétiquement des résidus végétaux sont les parties fibreuse et granulaire non sableuse. Comme la technologie visée en traitement thermique est la pyro-gazéification à lit fixe, les déchets sous forme de fibres et grains ne sont pas adaptés du fait de leur faible densité. Il est donc indispensable que les déchets soient préparés (tamisage, séparation et pelletisation) afin de correspondre aux caractéristiques physiques adéquates pour le traitement en lit fixe.

Pour préparer les échantillons de résidus de biomasse marine afin de les gazéifier, nous avons, au préalable déterminé le taux d'humidité et étudié la cinétique de séchage des échantillons, déterminé la composition des échantillons par nature (fibres, grains) et leur distribution granulométrique. Nous avons aussi étudié leurs caractéristiques physico-chimiques et reconditionné les échantillons avant de les pelletiser avec un taux d'humidité optimal.

Ainsi les résidus de biomasse marine ont été préparés après optimisation de leur valeur énergétique par séchage et extraction par tamisage de la fraction supérieure à 500 µm qui représente plus de 90% de la masse sèche des résidus végétaux, dont le taux de cendre (21%) est réduit par rapport à l'échantillon brut et dont la valeur énergétique (>17 MJ/kg) est supérieure à celle de l'échantillon brut et proche de celle de combustibles tels que le bois. La fraction inférieure à 500 µm, quant à elle, essentiellement sableuse, pourrait faire l'objet d'une valorisation matière qui reste à étudier. Après élimination de la fraction inférieure à 500 µm, les échantillons ont été reconstitués au prorata de chaque fraction (fibres : 25% et grains : 75%), et humidifiés à 30% avant d'être pelletisés. Les pellets ont été ensuite séchés à l'air libre pour atteindre une humidité résiduelle inférieure à 20% avant la gazéification.

Caractéristiques des pellets de biomasse marine

Ces pellets présentent une composition en chlore supérieure à la limite fixée pour une valorisation énergétique en chaudière à biomasse. En revanche, leur composition (analyse élémentaire et teneur en métaux) est compatible avec leur valorisation énergétique comme CSR (Combustible Solide de Récupération). Ces pellets peuvent donc être valorisés dans les installations relevant de la rubrique ICPE 2971 comme par exemple une unité de pyro-gazéification.

Compte tenu de l'important taux de cendre de ces résidus de biomasse marine, malgré l'élimination de la fraction <500µm, l'étude du comportement à la fusion des cendres s'est avérée nécessaire et a montré que la gazéification de ces résidus végétaux peut présenter un risque de production d'importantes quantités de cendres fondues susceptibles de se solidifier par refroidissement avec des conséquences graves sur l'écoulement de la matière dans le réacteur ou dans le système d'évacuation des cendres. Cet aspect constitue une limite opérationnelle à vérifier et éventuellement résoudre dans le cadre du développement industriel de cette solution de valorisation énergétique des résidus de biomasse marine.

Dispositif expérimental de gazéification

Le dispositif expérimental de gazéification utilisé pour les essais de faisabilité de valorisation énergétique est un réacteur de pyro-gazéification à lit fixe co-courant d'une puissance de 100 kW spécifiquement mis au point pour les besoins de PROVADEMSE afin de l'adapter au traitement de certains déchets et de disposer de l'ensemble des données nécessaires pour vérifier le comportement de la matière dans le réacteur, évaluer les performances de la gazéification et établir un bilan matière énergie de l'opération. Ce réacteur est complété par un échangeur permettant le refroidissement du syngaz produit ainsi qu'une chaudière destinée à la combustion du syngaz refroidi et un aérotherme pour la dissipation des calories produites par la chaudière.

Suivi de la gazéification

Le fonctionnement du réacteur de gazéification a été suivi par la mesure des paramètres suivants :

- Débit d'air injecté au niveau des différentes zones du réacteur (séchage/pyrolyse, oxydation, réduction)
- Température des différentes zones, y compris du gaz produit (syngaz) depuis la sortie du réacteur jusqu'à son introduction dans la chaudière via son refroidissement
- Pression et perte de charge en différents points du réacteur
- Combustion du syngaz, évolution des débits de syngaz, d'air de combustion et des fumées
- Récupération de chaleur et détermination de la puissance du syngaz

Résultats des essais de gazéification

Ces essais ont permis de valider le bon comportement mécanique du lit de gazéification (écoulement, perte de charge, tassement, voûtage, etc) malgré la formation observée de solidifiats parmi les résidus. Par comparaison avec la mise en œuvre des mêmes essais à partir de déchets de bois A voire plaquettes de bois B, la conduction des essais apparaît même plus aisée.

Les essais ont montré que la chaleur produite en sortie de réacteur de gazéification des résidus de biomasse marine peut être utilisés pour les opérations de séchage des résidus végétaux avant leur préparation et gazéification.

Les caractéristiques de combustion du syngaz produit sont similaires à celles observées à partir d'autres combustibles comme des plaquettes de bois.

La combustion du syngaz dans la chaudière a permis de produire une puissance moyenne autour de 50 kW dont 17 kW apporté par du propane. Une optimisation pourrait permettre de fonctionner sans apport de propane. Le bilan énergétique de la chaudière montre que les goudrons contenus dans le syngaz constituent une part non négligeable du contenu énergétique produit par la gazéification.

La mise en œuvre des essais de pyro-gazéification et les opérations de maintenance qui ont suivi ont permis de mettre en évidence des phénomènes de corrosion de la chaudière utilisée pour la combustion du syngaz produit. Ceci constitue une nouvelle limite opérationnelle à vérifier et éventuellement résoudre dans le cadre du développement industriel de cette solution de valorisation énergétique des résidus de biomasse marine.

Caractéristiques de produits de gazéification

La caractérisation des différents produits issus du procédé, résidus solides, syngaz et fumées a été réalisée au moyen d'analyses physico-chimiques, analyses élémentaires et analyses de la composition des inorganiques.

Les résidus solides issus du procédé de gazéification de pellets de biomasse marine présentent des teneurs en chlorures et en métaux relativement importantes du fait d'un effet de concentration dans la matière débarrassée d'une partie de son contenu en matière organique. Cette composition les rend impropres à une valorisation énergétique secondaire dans une installation de combustion de biomasse.

La composition du syngaz produit à partir de pellets de biomasse marine montre que celui-ci est de moins bonne qualité qu'un syngaz produit à partir de plaquettes forestières ce qui se traduit par un PCI plus faible (3,85 MJ/Nm³ contre 4,65 MJ/Nm³ pour le syngaz produit à partir de plaquettes forestières). De plus, la gazéification des pellets de biomasse marine conduit à la production, dans le syngaz, d'une teneur de 0,12% en H₂S, en partie responsable des phénomènes de corrosion observés lors des opérations de maintenance.

L'analyse du syngaz a été menée par le prélèvement des goudrons (tar-Protocol), dont l'analyse spécifique a été confiée au CIRAD de Montpellier, et la mesure en continu des gaz permanents en micro-chromatographie en phase gazeuse. Le syngaz des pellets de biomasse marine contient une teneur en goudrons de 4,1 g/Nm³, proche de celle de syngaz de plaquettes de bois B. Ces goudrons sont principalement constitués de composés aromatiques et de HAP pour environ 70%. Selon les applications visées par le syngaz, une étape d'épuration (non nécessaire dans notre cas d'alimentation d'une chaudière adaptée) pourrait s'avérer nécessaire.

L'analyse des fumées de combustion du syngaz révèle des teneurs en NO_x, SO_x, HCl, plomb et somme des métaux (Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V, Zn) supérieures aux valeurs limites d'émission fixées pour les installations de combustion de biomasse et de combustibles solides soumises à la réglementation ICPE 2910. Ainsi, si l'application visée du syngaz doit être la combustion, il est indispensable de mettre en place un traitement de fumées, notamment des équipements de Denox des fumées afin de se mettre en adéquation avec les limites d'émission fixées par la réglementation.

Performances du procédé de gazéification

En termes de performances, les essais réalisés ont permis de convertir 91,2% de la matière organique sous la forme de gaz combustible. Ce taux de conversion est relativement important mais pourrait être amélioré par des actions sur la conduite de procédé pour se rapprocher des taux de conversion (de l'ordre de 96%) obtenus avec des déchets de bois A ou des plaquettes forestières.

Le bilan matière montre que 93% de l'alimentation (charge brute et air de process) est transformé en syngaz alors que les résidus solides représentent 3,8% de la matière entrante.

Le bilan énergétique de ces essais, qui ne correspondent pas à des conditions optimisées de fonctionnement, montre que la puissance entrante (47 kW) basée sur le PCI de la charge, a permis de produire 30 kW de syngaz, 3,2 kW d'énergie dans les résidus (PCI), 3 kW de chaleur issue du refroidissement du syngaz et 10,7 kW d'énergie spécifique des résidus et pertes pariétales.

Conclusions et perspectives

Nous avons donc démontré que la gazéification des résidus végétaux issus du traitement des sédiments marins présentait un fort potentiel. Cependant, une autre filière devrait être trouvée pour les fractions fines (<500µm), en majorité du sable, mais qui représente moins de 10% en masse des résidus végétaux bruts. Par ailleurs, si le gaz a vocation à être brûlé, une attention particulière doit être portée aux émissions atmosphériques et des équipements de traitement de fumées (NOx, HCl, métaux) doivent être prévus.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tous les collaborateurs techniques et administratifs qui ont contribué à la bonne conduite de cette étude.

Cette étude n'aurait jamais pu avoir lieu sans la contribution et l'implication de certaines personnes qu'il convient de remercier vivement :

- **Dr. Jean-Philippe TAGUTCHOU**, PROVADEMSE, Responsable scientifique et technique de l'étude
- **Dr. Emmanuel VERNUS**, Directeur Technique de PROVADEMSE
- **Pr. Jacques MÉHU**, Directeur Scientifique de PROVADEMSE
- **Mme Carole GAIGNAIRE**, Assistante Ingénieur à PROVADEMSE
- **M. Mario MASAPOLLO**, Technicien Supérieur, INSA de Lyon - GEOMAS
- **M. Karim LOUNIS**, Assistant Ingénieur à PROVADEMSE
- **Dr. Mohamed ABDELGHAFOUR**, Chef de Projets PROVADEMSE
- **M. Foued NOUI**, Technicien Supérieur Electrotechnicien, PROVADEMSE
- **M. Nicolas SANCHEZ**, Ingénieur-Stagiaire PROVADEMSE
- **Dr. Arezki BOUNACEUR**, Ing. Chef de projets, PROVADEMSE
- **Dr. Erwan TESSIER**, Ingénieur de Recherche INSA de Lyon, coordinateur du projet SEDITERRA
- **M. Lilian RAHYR**, Responsable du CPEM ENVISAN de La Seyne s/ mer

Beaucoup d'autres personnes ont de près ou de loin contribué au bon déroulement de cette étude ; nous tenons à les remercier tous.

I. INTRODUCTION

I.1) CONTEXTE GÉNÉRAL

La valorisation des déchets et le développement des énergies renouvelables sont deux enjeux environnementaux majeurs du XXI^{ème} siècle. En effet, depuis une trentaine d'années, les contextes réglementaires européen et français conduisent les acteurs du secteur de déchets (industriels, collectivités territoriaux, etc.) à prévenir la production de déchets, promouvoir les opérations de valorisation matière et/ou énergie et minimiser le recours au stockage ultime (directive 2008/98/CE).

En France, la hiérarchisation des opérations de gestion des déchets s'est accompagnée d'objectifs nationaux chiffrés, précisés par la loi de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle Environnement (Grenelle 1, 2009). La loi sur la Transition Énergétique pour la croissance verte (LTECV) du 17 août 2015 reprend ces deux piliers que sont la valorisation des déchets et le développement des énergies renouvelables, en y donnant des objectifs chiffrés, renforcés par la Loi du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et l'économie circulaire :

- D'une part la réduction de la mise en décharge des déchets de 30% en 2020 et de 50% en 2025 par rapport à 2010, la valorisation énergétique d'au moins 70 % des déchets ne pouvant faire l'objet d'une valorisation matière d'ici 2025,
- D'autre part la réduction de 40% les émissions de gaz à effet de serre d'ici 2030 par rapport aux niveaux de 1990 et de la consommation primaire des énergies fossiles de 30% en 2030 par rapport au niveau de 2012.

Les opérations de dragage des sédiments marins entraînent, dans certains cas, la récupération de quantités importantes de biomasse marine, à l'instar des résidus de posidonies. Les opérations de traitement des sédiments dragués permettent de séparer une fraction principalement minérale valorisable et de produire des résidus végétaux, qui malgré la présence de sable pourraient être valorisés énergétiquement et éviter ainsi leur mise en décharge.

I.2) OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Initié par le département du Var (en continuité des travaux réalisés lors des projets SEDIMARD, SEDIMED et CAP Sédiments), le projet collaboratif SEDITERRA mobilise des partenaires français (INSA Lyon, Collectivité de Corse) et italiens (ISPRA Livourne, DISTAV Gènes, Région Autonome Sardaigne, Province de Pise).

Le programme INTERREG franco-italien SEDITERRA vise à élargir un processus de capitalisation par un échange de bonnes pratiques et une appropriation à l'échelle transfrontalière (Italie/France) permettant l'émergence d'une réglementation adaptée, et commune, de la gestion à terre des sédiments.

Au travers du contrat de sous-traitance conclu entre l'INSA de Lyon et INSAVALOR – Plateforme PROVADEMSE, le 21/04/2017, l'INSA de Lyon a confié à PROVADEMSE la réalisation de l'étude intitulée « Conception et réalisation de pilotes sur site ».

La première partie de cette étude est relative à la conception, réalisation et mise en œuvre de pilotes de réutilisation de matériaux traités dans des filières route ou remblai et béton, sur le Centre de Production d'Eco Matériaux de Toulon, géré par ENVISAN France Groupe Yan de Null. Les essais sont effectués sur des sédiments seuls et sur des sédiments avec résidus végétaux pour étude de l'impact de leur présence.

La seconde partie traite la possibilité de la valorisation énergétique des résidus de biomasse marine : PROVADEMSE effectue une étude de traitement thermique des fractions de fibres et grains de résidus végétaux afin d'en déterminer le potentiel de valorisation énergie et en assurer l'évaluation. L'expérimentation est réalisée à l'échelle pilote dans les laboratoires et sur la plateforme de PROVADEMSE. Le présent rapport permet de décrire l'étude réalisée et les résultats obtenus.

PROVADEMSE est une plateforme d'innovation technologique d'INSAVALOR, la filiale de valorisation de l'INSA de Lyon. Au travers de ses experts hautement qualifiés et jouissant de plus de 30 ans d'expérience dans le domaine de la gestion des déchets, PROVADEMSE soutient le développement des écotechnologies en favorisant les relations entre les laboratoires et les entreprises, avec cet avantage de disposer d'un accès privilégié aux connaissances, au savoir-faire et aux compétences du réseau académique et industriel national et européen. Elle développe et expérimente des solutions techniques innovantes de dépollution de sols et de sédiments, et de valorisation des déchets en matière et en énergie. Créée et labellisée par le pôle de compétitivité AXELERA depuis 2008, PROVADEMSE a, depuis 2015, intégré en son sein l'ensemble de l'équipe POLDEN créée depuis 1988 avec INSAVALOR pour répondre des problématiques des industriels liées à la gestion et valorisation de leurs déchets.

PROVADEMSE dispose des équipements d'essai performant et notamment une installation pilote de gazéification à lit fixe hautement instrumentée. Cette installation a ainsi été mise à contribution pour les essais de préparation d'une part, et de gazéification des pellets de biomasse marine d'autre part.

Le présent rapport synthétise les principaux résultats des études de faisabilité de préparation et de valorisation par gazéification des résidus végétaux issues du traitement des sédiments marins de Toulon, dans le cadre du projet INTERREG SEDITERRA.

II. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS VÉGÉTAUX

II.1) APPROVISIONNEMENT ET PRÉPARATION DES RÉSIDUS VÉGÉTAUX

Les sédiments de Toulon acheminés sur le CPEM ENVISAN de La Seyne s/ mer ont fait l'objet, par ENVISAN, d'un traitement en deux étapes permettant la séparation de la fraction principalement minérale des sédiments, destinée à la valorisation en génie civil, de la fraction principalement organique, destinée à la valorisation énergétique.

La première étape consiste à envoyer les sédiments dans une cuve d'eau possédant des plans inclinés et une vis sans fin qui permet par différence de densité de séparer les résidus organiques les plus grossiers. Un deuxième traitement est ensuite effectué sur les résidus qui consiste en 2 trommels sous eau qui permettent de séparer les résidus végétaux.

La biomasse marine qui a fait l'objet de cette étude est issue de cette deuxième étape de traitement.

2.1.1) Approvisionnement

PROVADÉMSE a constitué deux échantillons d'environ 500 kg de résidus végétaux, en deux périodes distinctes. Les échantillons ont été stockés à une température ambiante. La figure 1 représente un échantillon brut de ces résidus végétaux.



Figure 1 : Aperçu de l'échantillon de biomasse marine telle que réceptionnée

Dès réception des échantillons, les premières étapes consistent en la caractérisation physico-chimique. Nous avons réalisé les caractérisations suivant les normes de caractérisation des CSR (combustibles solides de récupération). En plus des exigences de ces normes, certaines propriétés liées au comportement mécanique de la matière durant le traitement thermique sont scrutées.

Les parties valorisables énergétiquement des résidus végétaux sont les parties fibreuse et granulaire non sableuse. Comme la technologie visée en traitement thermique est la technologie à lit fixe, les déchets sous forme de fibres et grains ne sont pas adaptés. Il est donc indispensable que les déchets soient préparés (tamisage, séparation et pelletisation) afin de correspondre aux caractéristiques physiques adéquates pour le traitement en lit fixe.

2.1.2) Méthode de préparation

Pour préparer les échantillons de biomasse marine afin de les gazéifier, nous avons, au préalable déterminé le taux d'humidité et étudié la cinétique de séchage des échantillons, déterminé la composition des échantillons et leur distribution granulométrique. Nous avons aussi défini la composition et reconditionné les échantillons avant pelletisation. Les différentes étapes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

2.1.3) Opération de séchage et cinétique de séchage

Pour connaître le comportement thermique des échantillons de biomasse marine lors des opérations de séchage, nous avons étudié la cinétique de séchage suivant diverses conditions opératoire (température de séchage, durée du séchage et épaisseur de la couche traitée). La cinétique de séchage des résidus végétaux est déterminée en plaçant les échantillons à l'étuve à 60°C et en relevant la masse de l'échantillon, toutes les demi-heures dans un premier temps puis toutes les heures. L'influence de l'épaisseur des résidus végétaux sur le temps de séchage est également évaluée en utilisant des couches de différentes épaisseurs.

Les échantillons suivants ont été constitués pour déterminer la cinétique de séchage :

- 3 échantillons d'épaisseur 1 cm
- 3 échantillons d'épaisseur 2 cm
- 3 échantillons d'épaisseur 3 cm

Les résultats de l'étude sont portés dans les **Figure 2, Figure 3 et Figure 4**.

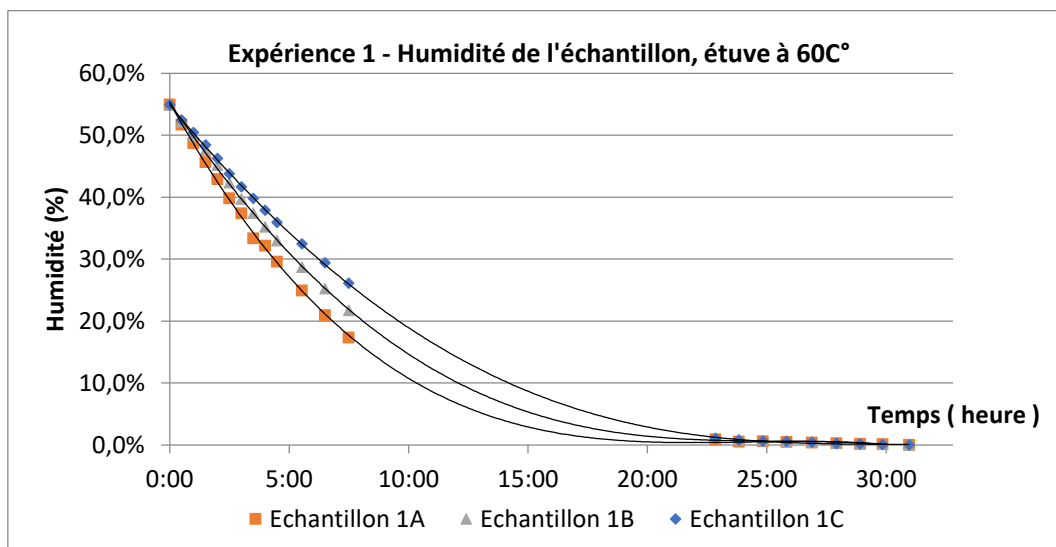


Figure 2 : Cinétique de séchage, 1 cm d'épaisseur

Au cours de la première expérience, l'ensemble des échantillons possède une teneur en eau initiale comprise entre 55 % et 56 % sur masse sèche. Dans des conditions opératoires identiques, la variation d'humidité dépend de la composition de l'échantillon. On peut considérer que l'échantillon a une humidité inférieure à 10% à partir de 15 heures de passage à l'étuve et sec à partir de 30 heures de passage à l'étuve à 60°C.

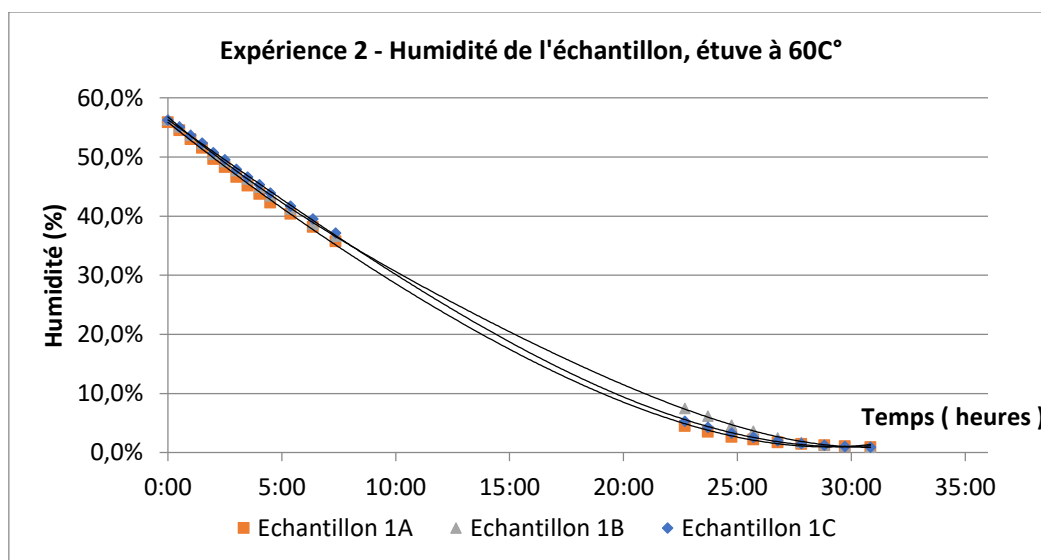


Figure 3 : Cinétique de séchage, 2 cm d'épaisseur

Dans la seconde expérience, les échantillons ont une humidité initiale de 56%. La cinétique de séchage des échantillons est semblable par conséquent, on peut conclure que ces échantillons sont plus homogènes que lors de l'expérience 1. L'humidité est inférieure à 10% à partir de 20 heures d'étuve. On peut considérer l'échantillon sec à partir de 35 heures.

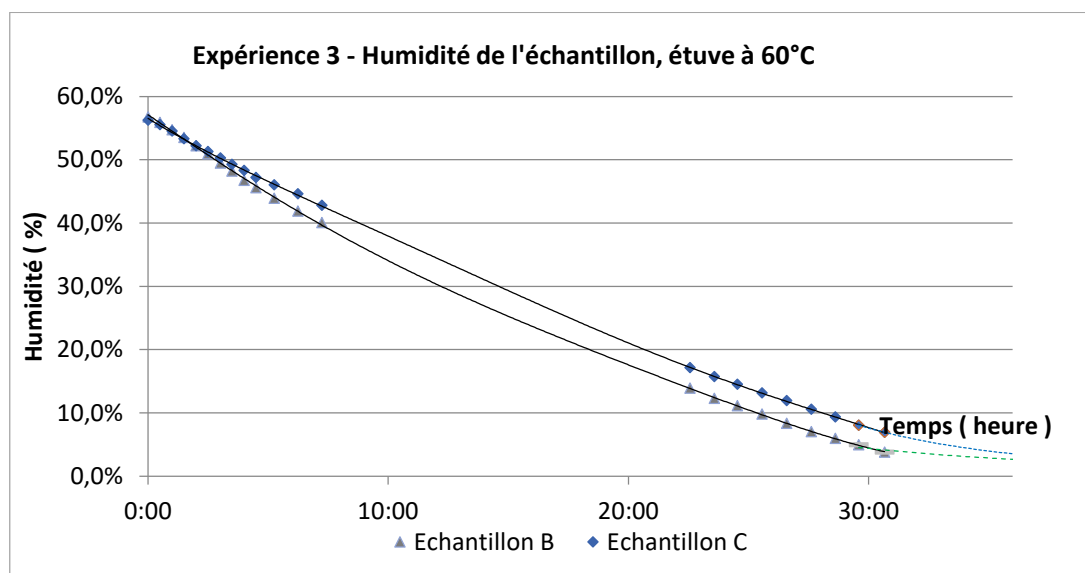


Figure 4 : Cinétique de séchage, 3 cm d'épaisseur

Dans la troisième expérience l'humidité initiale des échantillons est aussi de 56%. L'échantillon A de cette expérience n'a pas été pris en compte en raison d'un regain d'humidité dû à un apport extérieur. A cette épaisseur, l'humidité est inférieure à 10% à partir de 30 heures de séchage, et on considère l'échantillon sec après 60 heures d'étuve.

L'épaisseur de la couche de résidus végétaux est un facteur déterminant dans le temps accordé au séchage des échantillons et à l'humidité que l'on souhaite obtenir.

Les cinétiques de séchage obtenues dans cette étude sont impactées par le type et les caractéristiques de l'étuve utilisée. Dans une étuve plus grande telle que celle utilisée pour le séchage des 500 kg de résidus végétaux, le séchage est plus rapide en raison d'un meilleur brassage de l'air qui permet un transfert favorisé.

Les résultats de cette étude nous donnent des éléments d'information et une connaissance de la cinétique de séchage des échantillons de biomasse marine.

2.1.4) Étude de la séparation par tamisage

2.1.4.1- Opérations de tamisage

L'opération de tamisage a été réalisée pour déterminer la composition des échantillons de résidus végétaux. Les échantillons reçus sont composés de fibres et d'un mélange de grains (graines, racines et sable). La partie fibreuse a été écartée manuellement de la partie granulaire pour obtenir une meilleure répartition visuelle de l'échantillon. La **Figure 5** illustre cette opération.



Figure 5 : Illustration du tamisage

2.1.4.2- Distribution granulométrique

Nous avons réalisé les coupures granulométriques suivantes : 0-125µm, 125-200µm, 200-500µm, 500-1000µm, 1000-3150µm et supérieure à 3150µm.

La **Figure 6** montre une représentation des différentes fractions massiques et l'évolution des fractions massiques cumulées obtenues lors de cette la distribution granulométrique.

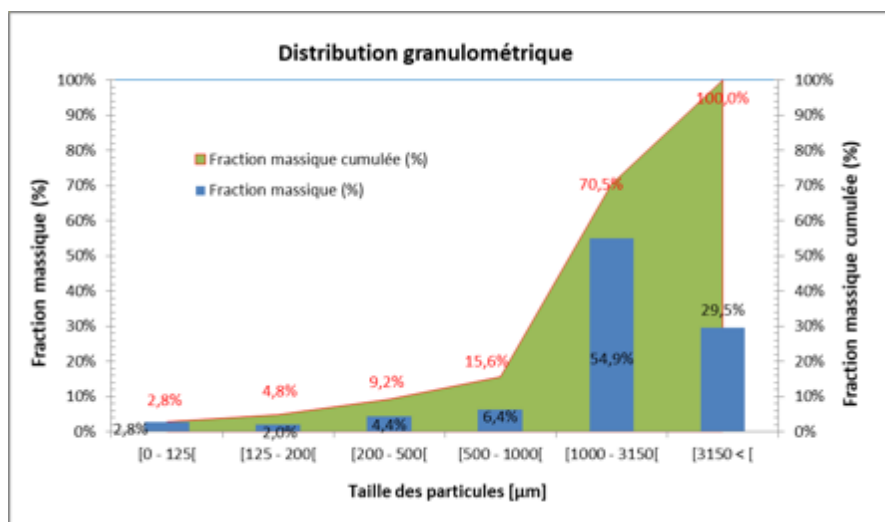


Figure 6 : Distribution granulométrique des résidus végétaux

Nous constatons que moins de 10% en masse ont une granulométrie inférieure à 500µm alors que plus de 90% des particules ont une granulométrie supérieure à 500µm. En outre, environ 85% des résidus végétaux ont une taille supérieure à 1000µm. Le tableau suivant synthétise la composition des différentes fractions tamisées.

Tableau 1 : Composition des différentes fractions tamisées des résidus végétaux

Référence de l'échantillon	Composition	Fraction	Photos
[f>3.15].4	Principalement des fibres	Supérieure à 3.15 mm, broyée à 1 mm	
[f>3.15].5			
[f>3.15].6			
[f<3.15,f].7	Fibres	Inférieure à 3.15 mm Supérieure à 1 mm	
[f<3.15,f].8			
[f<3.15,f].9			
[f<3.15,g].10	Grains	Inférieure à 3.15 mm Supérieure à 1 mm	
[f<3.15,g].11			
[f<3.15,g].12			
[f<1,f].14	Fibres	Inférieure à 1 mm Supérieure à 0.5 mm	
[f<1,f].15			
[f<1,f].16			
[f<1,g].18	Grains	Inférieure à 1 mm Supérieure à 0.5 mm	
[f<1,g].20			
[f<1,g].22			
[f<0.5,f].23	Fibres	Inférieure à 0.5 mm Supérieure à 0.2 mm	
[f<0.5,f].24			
[f<0.5,f].25			
[f<0.5,g].26	Grains	Inférieure à 0.5 mm Supérieure à 0.2 mm	
[f<0.5,g].28			
[f<0.5,g].30			
[f<0.2,f].32	Fibres	Inférieure à 0.2 mm Supérieure à 0.125 mm	
[f<0.2,f].33			
[f<0.2,f].36			
[f<0.2,g].38	Grains	Inférieure à 0.2 mm Supérieure à 0.125 mm	
[f<0.2,g].55			
[f<0.2,g].57			
[f<0.125,f].58	Principalement grains	Inférieure à 0.125 mm	
[f<0.125,f].59			
[f<0.125,f].60			

La fraction supérieure à 3,150 mm est principalement constituée de fibres et celle inférieure à 125 µm est principalement constituée de grains. Les fractions intermédiaires sont des mélanges de fibres et de grains. Les fractions inférieures à 200 µm sont principalement composées de sable fin.

2.1.4.3- Caractéristiques énergétiques des différentes fractions

La **Figure 7** montre l'évolution du taux de cendre et du contenu énergétique de chaque fraction obtenue après tamisage.

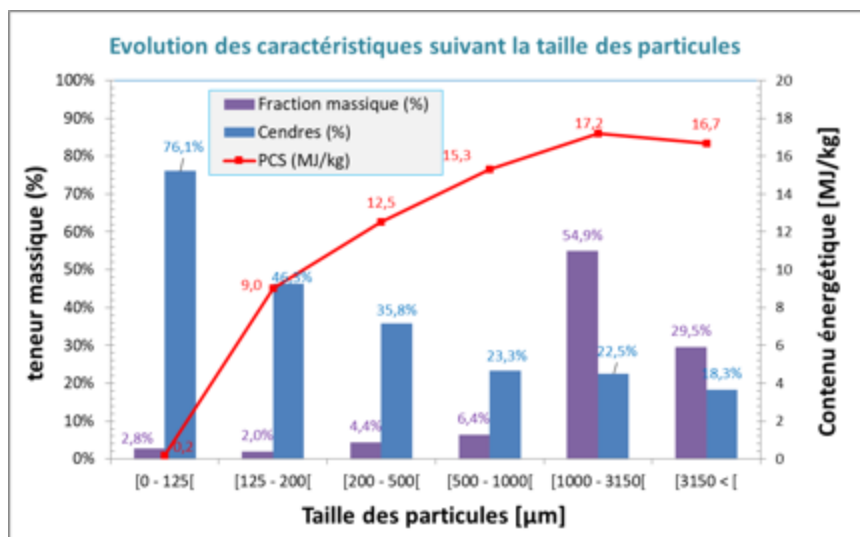


Figure 7 : Evolution de quelques caractéristiques des résidus végétaux suivant la taille des particules

Nous remarquons que le taux de cendres diminue au fur et à mesure que la taille augmente, passant de 76% pour les fractions [0-125μm] à 18% pour les fraction supérieure à 3150μm. En revanche, nous remarquons en même temps que le contenu énergétique évolue dans le sens contraire. Nous savons qu'un combustible avec un taux de cendre élevé n'est pas bon pour la gazéification, ce qui signifie que nous devons préparer la matière de façon à éviter le maximum de matière minérale dans la matière à valoriser. En même temps, nous devons privilégier aussi les fractions qui contiennent le maximum d'énergie. Les fractions supérieures à 500μm sont donc celles qui concentrent la majeure partie de l'énergie tandis qu'elle voit son taux de cendre diminuer considérablement.

Le **Tableau 2** présente les mêmes caractéristiques lorsque nous séparons les résidus végétaux en deux fractions, l'une inférieure à 500μm et l'autre supérieure à 500μm.

Tableau 2 : quelques caractéristiques des résidus végétaux après séparation par tamisage

Taille particule (μm)	Fraction massique (%)	Taux de cendres (%)	Energie (MJ/kg)
500 μm < f	10%	50,4%	8,0
f > 500 μm	90%	21,2%	17,0

Nous constatons que nous avons moins de 10% en masse de particules qui ont une taille inférieure à 500µm. Mais cette fraction est essentiellement constituée à plus de 50% de matière minérale pour une valeur énergétique moyenne inférieure à 8 MJ/kg. En revanche plus de 90% des particules ont une taille supérieure à 500µm. Qui plus est, cette fraction a un taux de cendres de 21% pour une valeur énergétique supérieure à 17 MJ/kg. Ceci fait de cette dernière fraction un combustible de grande qualité et un véritable candidat pour la gazéification.

C'est donc la fraction de taille supérieure à 500µm qui sera densifiée (pelletisée) pour les essais de gazéification. La fraction inférieure à 500µm, quant à elle, essentiellement sableuse, pourrait faire l'objet d'une valorisation matière (en rechargement de plages par exemple voire, sous conditions d'acceptabilité du fait de la présence résiduelle de fibres, dans l'élaboration de matériaux cimentaires pour le génie civil).

2.1.5) Opérations de densification par pelletisation

L'opération de pelletisation a été réalisée en deux temps.

La première campagne est réalisée sans tamisage préalable et à différents taux d'humidité. La Préparation est très difficile et laborieuse du fait de la présence d'une fraction sableuse. Le pelletiseur chauffe très rapidement lors de la pelletisation, ce qui a engendré la fusion des pellets sur la grille, nécessitant un lavage intermédiaire avant de reprendre la pelletisation.

La **figure 8** présente l'état de la grille du pelletiseur après pelletisation. La **figure 9** présente l'apparence des pellets en fonction du taux d'humidité.



Figure 8 : Etat de la grille après pelletisation (20% humidité)



Figure 9 : Apparence des pellets en fonction du taux d'humidité

La pelletisation à grande échelle est réalisée sur le second lot de biomasse marine. Pour la préparation de ce lot, nous nous sommes basés sur les essais préliminaires en prenant un taux d'humidification à 30% (humidification après séchage dans une étuve de grand gabarit à 40°C) qui permet d'avoir une durabilité intéressante des pellets et un lavage de grille très rapide dès lors que la fraction sablonneuse inférieure à 500 µm a été rejetée et le problème de vitrification résolu. Les échantillons ont été reconstitués au prorata de chaque fraction (fibres : 25% et grains : 75%). Les pellets ont été séchés à l'air libre pour atteindre une humidité résiduelle inférieure à 20% avant la gazéification.

II.2) CARACTÉRISATION DES PELLETS DE BIOMASSE MARINE

2.2.1) Analyses immédiates et PCI

Une fois les pellets produits, nous avons procédé à leur caractérisation physico-chimique.

Les analyses immédiates et le PCI ont été réalisés au sein de la plate-forme PROVADEMSE à l'aide des équipements dédiés (four à moufle et bombe calorimétrique). Elles concernent les analyses réalisées en vue de la détermination de la densité vrac, les analyses immédiates (humidité, taux de cendres, indice de matières volatiles, taux de carbone fixe, taux de matières organique totale) ainsi que le contenu énergétique (pouvoir calorifique).

Les analyses ont été réalisées suivant les méthodes normalisées **NF EN 15103, NF EN 15414-3, NF EN 15403, NF EN 15402, NF EN 15400**. Ces normes sont actuellement en discussion au sein des différentes commissions de normalisation au niveau national (AFNOR), européen (CEN) et international (ISO) et PROVADEMSE y participe activement.

Les résultats obtenus sont synthétisés dans le **Tableau 3** où nous avons mis à titre de comparaison les résultats d'analyse des plaquettes forestières de bois.

Tableau 3 : Analyses physico-chimique et immédiate sur échantillons reçus

Echantillons	Densité (kg/m ³)	Humidité (%)	Analyses immédiates (sur sec) (%)				Contenu énergétique (MJ/kg)	
			Ce	MV	CF	MOT	PCI _{db}	PCI _{ar}
Biomasse marine brute	119	61.6%	27.8%	50.1%	22.1%	72.2%	15.7	4.5
Biomasse marine pellets	481	16.8%	21.7%	53.2%	25.1%	78.3%	17.8	14.4
Biomasse marine f<500µm	412	6.4%	62.5%	36.1%	1.4%	37.5%	8.6	7.9
Plaquettes Bois A	166	11,8%	0,5%	82,1%	17,4%	99,5%	19,6	17,00

Nous remarquons que les résidus végétaux bruts ont une humidité globale de près de 62%, ce qui implique que cette matière ne peut être valorisée sans recourir au séchage. Nous avons présenté précédemment la cinétique de séchage à 40°C, qui pourrait non seulement donner une idée de la quantité d'énergie nécessaire pour cette opération indispensable, mais fournir quelques informations pour le dimensionnement de séchoirs adaptés. Cette étape est d'autant plus nécessaire qu'à réception, cette biomasse marine a un contenu énergétique très faible (4,5MJ/kg).

Après séparation, nous remarquons que la fraction inférieure à 0,5mm ne représente qu'une faible valeur énergétique et, qui plus est, a un taux de cendre très élevé (62,5%).

Après pelletisation de la fraction supérieure à 0,5mm, nous avons un combustible aux caractéristiques compatibles à la gazéification en lit fixe. Nous avons un taux de cendres réduit (21%) comparé au taux de cendres de la fraction complémentaire (62,5%) et du taux de cendres global (28 à 35%). Mais ce taux de cendres reste très élevé si nous le comparons au taux de cendre de la biomasse de type bois qui se situe par exemple à 0,5% pour les plaquettes d'épicéa. Une autre particularité de ces pellets est d'avoir un taux de carbone fixe élevé comparé à celui du bois (25% contre 17% pour le bois). La valeur énergétique des pellets en termes de pouvoir calorifique inférieur sur base sèche avoisine les 18MJ/kg et reste proche de celle de combustible biomasse comme le bois.

2.2.2) Analyses élémentaires

Ces analyses permettent de donner la composition élémentaire de la matière, notamment les éléments constituant sa fraction organique (C, H, O, N, S) et les halogènes (Cl, Br, I, F). Les éléments halogénés sont particulièrement ciblés (en plus du mercure) par l'arrêté du 23 mai 2016 relatifs à la préparation des CSR pour les installations relevant de la nomenclature ICPE 2971. Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire « SOCOR » du groupe « CARSO » après préparation des échantillons par PROVADEMSE. Les normes utilisées sont les normes européennes (en cours de modification et d'adoption au niveau ISO) : **NF EN 15407, NF EN 16948, NF EN 15296, NF EN 15408 et NF EN ISO 16994 (méthode A)**. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4, où nous avons inséré une colonne rappelant les valeurs seuils préconisées par la réglementation française en matière de préparation de CSR.

Tableau 4 : Résultats des analyses élémentaires

Paramètres	Unités	Pellets Biomasse marine	Seuils entrants arrêté CSR du 23/05/2016	Seuils entrants arrêté biomasse du 24/09/2013
Carbone (C)	%	46,8	-	-
Hydrogène (H)	%	6	-	-
Oxygène (O)	%	22,8	-	-
Azote (N)	%	0,64	-	-
Cendres	%	22,4	-	-
Brome (Br)	mg/kg MS	149	15 000	-
Chlore (Cl)	mg/kg MS	11718	15 000	900
Fluor (F)	mg/kg MS	74	-	-
Iode (I)	mg/kg MS	147	-	-
halogènes (Cl, Br, I, F)	mg/kg MS	12088	20 000	-
Soufre (S)	mg/kg MS	16190	-	-
Mercure	mg/kg MS	1,52	3	-

Les résidus végétaux ont une teneur en chlore dépassant, la valeur seuil de l'arrêté Biomasse (24 Sept 2013). Les pellets ne peuvent donc pas être valorisés en chaudière à biomasse par exemple.

On remarque que les teneurs en halogènes restent en dessous de la valeur seuil (1,5%) de l'arrêté du 23 mai 2016. Les valeurs de chlore sont tout de même supérieures aux valeurs régulièrement observées sur la biomasse, mais restent inférieures aux valeurs observées dans plusieurs CSR et combustibles alternatifs.

2.2.3) Composition des inorganiques

Les éléments inorganiques constituent la fraction inerte de la matière du point de vue thermochimique. Ils sont généralement rassemblés sous le terme « cendres » et sont constitués essentiellement des éléments métalliques de la matière. L'analyse de la composition de ces cendres renseigne donc de la composition de la matière initiale en éléments métalliques, y compris les polluants métalliques redoutés dans le combustible. En dehors du mercure, l'arrêté du 23 mai 2016 ne fixe pas de valeurs seuils pour ces composés, mais en revanche, le producteur de CSR est tenu de produire l'ensemble de ces analyses et notamment les éléments de trace (Tl, **Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, V**) et la somme des métaux lourds (Sb, As, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni et V). D'après la réglementation française, les analyses doivent être réalisées suivant les normes **NF EN 15411** (comme les autres normes précédentes, ces normes sont en cours de révision).

De même que les analyses élémentaires, ces analyses ont été réalisées par le laboratoire SOCOR. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le **Tableau 5** suivant. Les éléments en gras et colorés sont les éléments ciblés par l'arrêté du 23 mai 2016.

Tableau 5 : Analyse des éléments inorganiques sur brut

Paramètres	Unités	Pellets Biomasse marine	Seuils entrants arrêté CSR du 23/05/2016	Seuils entrants arrêté biomasse du 24/09/2013
Aluminium (Al)	mg/kg MS	8 135,92		
Antimoine (Sb)	mg/kg MS	8		
Argent (Ag)	mg/kg MS	<5		
Arsenic (As)	mg/kg MS	37,4		4
Baryum (Ba)	mg/kg MS	59		
Béryllium (Be)	mg/kg MS	1		
Bismuth (Bi)	mg/kg MS	<1		
Bore (B)	mg/kg MS	1 190		
Cadmium (Cd)	mg/kg MS	1		5
Calcium (Ca)	mg/kg MS	31 900,5		
Chrome (Cr)	mg/kg MS	33		30
Cobalt (Co)	mg/kg MS	9		
Cuivre (Cu)	mg/kg MS	59		30
Etain (Sn)	mg/kg MS	22		
Fer (Fe)	mg/kg MS	12 409,9		
Lithium (Li)	mg/kg MS	5		
Magnésium (Mg)	mg/kg MS	6 955,98		
Manganèse (Mn)	mg/kg MS	117		
Mercure (Hg)	mg/kg MS	1,52	3	0,2
Molybdène (Mo)	mg/kg MS	25		

Paramètres	Unités	Pellets Biomasse marine	Seuils entrants arrêté CSR du 23/05/2016	Seuils entrants arrêté biomasse du 24/09/2013
Nickel (Ni)	mg/kg MS	30		
Phosphore (P)	mg/kg MS	1 158,16		
Plomb (Pb)	mg/kg MS	127		50
Potassium (K)	mg/kg MS	3 274,2		
Sélénium (Se)	mg/kg MS	1		
Silicium (Si)	mg/kg MS	21 508		
Sodium (Na)	mg/kg MS	13 499,1		
Strontium (Sr)	mg/kg MS	174		
Tellure (Te)	mg/kg MS	<0.1		
Thallium (Tl)	mg/kg MS	<10		
Titane (Ti)	mg/kg MS	318,95		
Tungstène	mg/kg MS	10,00		
Vanadium (V)	mg/kg MS	35		
Zinc (Zn)	mg/kg MS	3 100		200
Zirconium (Zn)	mg/kg MS	23		

En plus des composés ciblés par l'arrêté sur la production de CSR, nous avons réalisé un certain nombre d'analyses d'autres composés métalliques. Un screening a ainsi été fait afin de connaître la composition de tous les inorganiques dans les pellets de biomasse marine. Ceci nous a amené à constater par exemple que les éléments suivants sont présents en quantités non négligeable :

- Le silicium (21505 mg/kgMS) : ceci s'explique par le taux élevé de sable marin dans les résidus végétaux
- Le zinc (3100 mg/kgMS), valeur supérieur à 200 mg/kgMS qui est la valeur limite pour l'arrêté biomasse
- Le mercure (1,5 mg/kgMS), valeur supérieur à 0,2 mg/kgMS qui est la valeur limite pour l'arrêté biomasse ; mais cette valeur reste inférieure à la valeur limite réglementaire en ce qui concerne l'arrêté CSR du 23 mai 2016 en France
- Le plomb (127 mg/kgMS), valeur supérieur à 50 mg/kgMS qui est la valeur limite pour l'arrêté biomasse
- Le fer (12409 mg/kgMS)
- L'arsenic (37 mg/kgMS), valeur supérieure à la valeur limite imposée par l'arrête biomasse
- L'aluminium (8135 mg/kgMS)
- Les valeurs du cuivre, cadmium et chrome dépassent aussi les valeurs seuils exigées par l'arrêté biomasse du 24 septembre 2013 (200 mg/kgMS)

Force est de constater que tous les constituants métalliques élémentaires ont des valeurs compatibles avec les exigences de l'arrêté CSR du 23 mai 2016 en France. Ces pellets peuvent donc être valorisés dans les installations relevant de la rubrique ICPE 2971, mais pas les installations comme les chaudières à biomasse qui elles relèvent des rubriques ICPE 2910.

Il faut noter que pour certains procédés comme la gazéification, la présence des éléments métalliques dans le combustible ne constitue pas un inconvénient. Ces éléments métalliques, notamment des composés comme le Nickel, le chrome, etc. pourraient constituer des atouts pour la gazéification. En effet, plusieurs chercheurs (*Tagutchou, 2008 ; Tagutchou & al, 2013 ; Mermoud, 2006, Mermoud & al., 2006 ; Gozde Duman & al., 2014*) ont démontré l'existence d'un effet catalytique des cendres pour les réactions de pyrogazéification. C'est ainsi que pour certains procédés traitant des charges riches en ces éléments métalliques, on peut envisager de recycler les cendres dans le réacteur de gazéification pour bénéficier de cet effet catalytique des cendres et améliorer ainsi le rendement de conversion.

2.2.4) Comportement à la fusion des cendres

Compte tenu des taux de cendres élevés dans les résidus végétaux, il a été jugé nécessaire de réaliser des analyses de comportement à la fusion de leurs cendres produites.

La fusibilité des cendres est déterminée par une méthode standardisée (**SIS-CEN/TS 15404 : 2007**) permettant de connaître les températures pour lesquelles les cendres adoptent certaines propriétés (contraction, déformation, écoulement). Le Tableau 6 récapitule les différentes températures caractéristiques de ce comportement pour les résidus végétaux où figurent à titre de comparaison les mêmes paramètres pour des déchets de bois B, de CSR, des boues de STEP et même des déchets de cuir, charges déjà amplement étudiées et traitées par PROVADEMSE.

Tableau 6 : Comportement à la fusion des cendres à 550°C (oxydation) sur combustibles

Echantillons	Températures caractéristiques de la fusion des cendres (°C)			
	T° de contraction (ST)	T° de déformation des cendres (DT)	T° d'hémisphère (HT) ou T° de fusion pâteuse	T° d'écoulement (FT)
Pellets Biomasse marine	944	1149	1245	1245
Palets Bois B	1100	1130	1140	1170
Déchets de cuir	1000	1280	1370	1420
CSR	1240	1340	1440	1450
Boues de STEP	930	1250	1350	1370

La fusibilité est un état physique caractéristique des cendres obtenues par chauffage dans des conditions de test spécifiques. Les températures de fusion sont des paramètres essentiels du contrôle qualité permettant de prévoir si un combustible fonctionnera correctement pour une application industrielle donnée. En effet, dans un procédé de gazéification, à partir d'une certaine température (T° de contraction), les cendres passent de l'état solide à l'état liquide (écoulement) en passant par une succession d'états intermédiaire (frittage, fusion pâteuse) sur un intervalle de température de plusieurs centaines de degrés.

Il s'agit de paramètres importants pour la conduite des procédés de gazéification puisqu'il faut opérer de façon à éviter la fusion des cendres dans le réacteur. Ce phénomène risquerait de bloquer le lit en empêchant aux gaz et aux solides de s'écouler convenablement.

Nous remarquons (Le Tableau 6) que la température de contraction des cendres de résidus végétaux reste faible (944°C), du même ordre de grandeur que celle des cendres des boues de step (930°C). Ces valeurs restent par exemple faibles devant celles des CSR (1200°C) ou celle des déchets de bois B (1100°C). Il est donc à noter que la gazéification des pellets de biomasse marine risque de produire d'importantes quantités de cendres fondues, qui vont se solidifier par refroidissement, d'où l'appellation « solidifiat ». Ceux-ci peuvent avoir pour conséquences de bloquer l'écoulement dans le réacteur ou le système d'évacuation des cendres.

III. RÉALISATION DES ESSAIS PILOTES DE GAZÉIFICATION

Le principal et ultime objectif visé par cette étude est de réaliser des essais de faisabilité technique de valorisation thermochimique par gazéification des pellets de biomasse marine. Pour ce faire, une campagne d'essais de gazéification en lit fixe a été réalisée. Il convient de rappeler que c'est ce type de technologie qui est adapté pour des installations de petites puissances jusqu'à 5MW, contrairement aux autres technologies comme les lits fluidisés qui ne sont économiquement rentables que pour des tailles supérieures à 10MW. Les installations à lit fixe sont alors les technologies capables de répondre à des enjeux locaux et territoriaux de la gestion des gisements de déchets comme les résidus végétaux séparés de sédiments marins dragués.

Les essais réalisés dans cette partie nous permettent de comprendre le comportement thermo-mécanique des résidus végétaux (préalablement préparés sous forme de pellets), dans un réacteur de gazéification à lit fixe. Ces essais nous permettent également de collecter un ensemble d'informations nécessaires pour réaliser des bilans masse et énergie complet du procédé de valorisation énergétique par gazéification. La taille d'installation que nous avons choisie pour ces essais est une taille pilote de 100 kW.

III.1) INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET FONCTIONNEMENT

3.1.1) Présentation de l'installation

L'installation de gazéification de PROVADEMSE d'une puissance de 100 kW a été construite par COGEBIO sur la base de son procédé GASCLEAN®. Dans sa version initiale, le pilote Gasclean® de COGEBIO était destiné à la gazéification de la biomasse pure et pas très adapté aux déchets, encore moins pour la R&D. Le pilote de 100 kW de PROVADEMSE a ainsi été conçu suivant un cahier des charges défini par les experts de PROVADEMSE afin de pouvoir facilement s'adapter au traitement de certains types de déchets et de servir pour la R&D. C'est ainsi que des modifications de conception ont été apportées à la version initiale, ainsi qu'une instrumentation plus poussée afin de permettre la collecte des données nécessaires à une meilleure compréhension du procédé de gazéification et de l'optimiser.

Cette installation comprend :

- *Une armoire de contrôle-commande*
- *Une trémie d'alimentation d'une capacité d'1m³*
- *Un foyer de gazéification et un bac de récupération des cendres*
- *Un cyclone de dépoussiérage du syngaz*
- *Un ventilateur d'extraction des gaz*
- *Un bruleur de gaz pauvre et une chaudière de combustion du syngaz*
- *Un échangeur permettant d'absorber les calories produites à l'aide d'un aérotherme placé à l'extérieur du bâtiment (échangeur à eau)*
- *Une cheminée munie d'une trappe normalisée pour les prélèvements et l'analyse des fumées de combustion par des organismes agréés sous accréditation (APAVE, VERITAS, IRH, etc.)*

Tous ces éléments sont présentés dans les **Figures 10 & 11** ci-dessous.

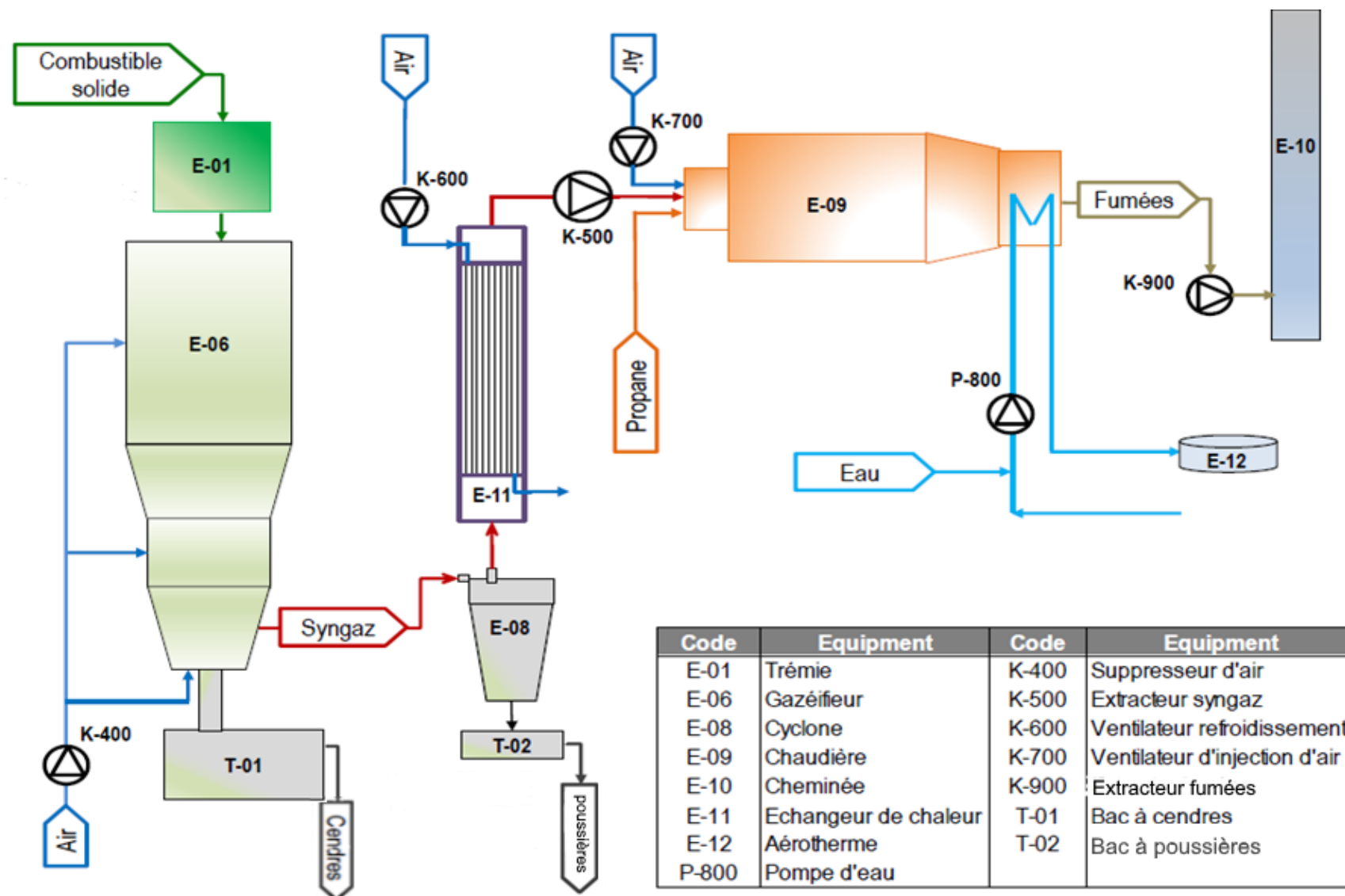


Figure 10 : Présentation synoptique de l'installation de gazéification de la plateforme PROVADENSE

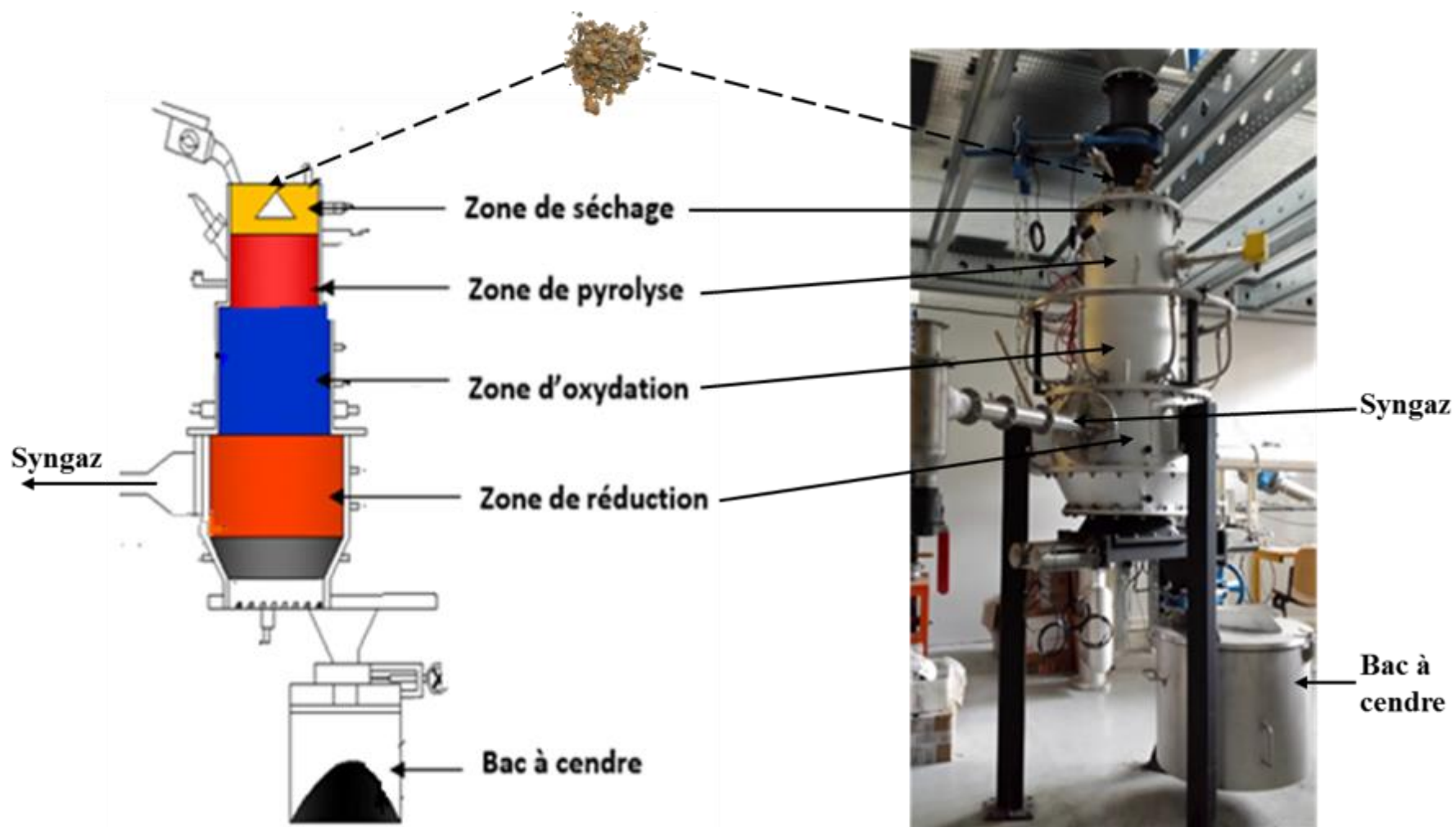


Figure 11 : Aperçu du réacteur de gazéification de la plateforme PROVADÉMSE avec les différentes zones de réactions

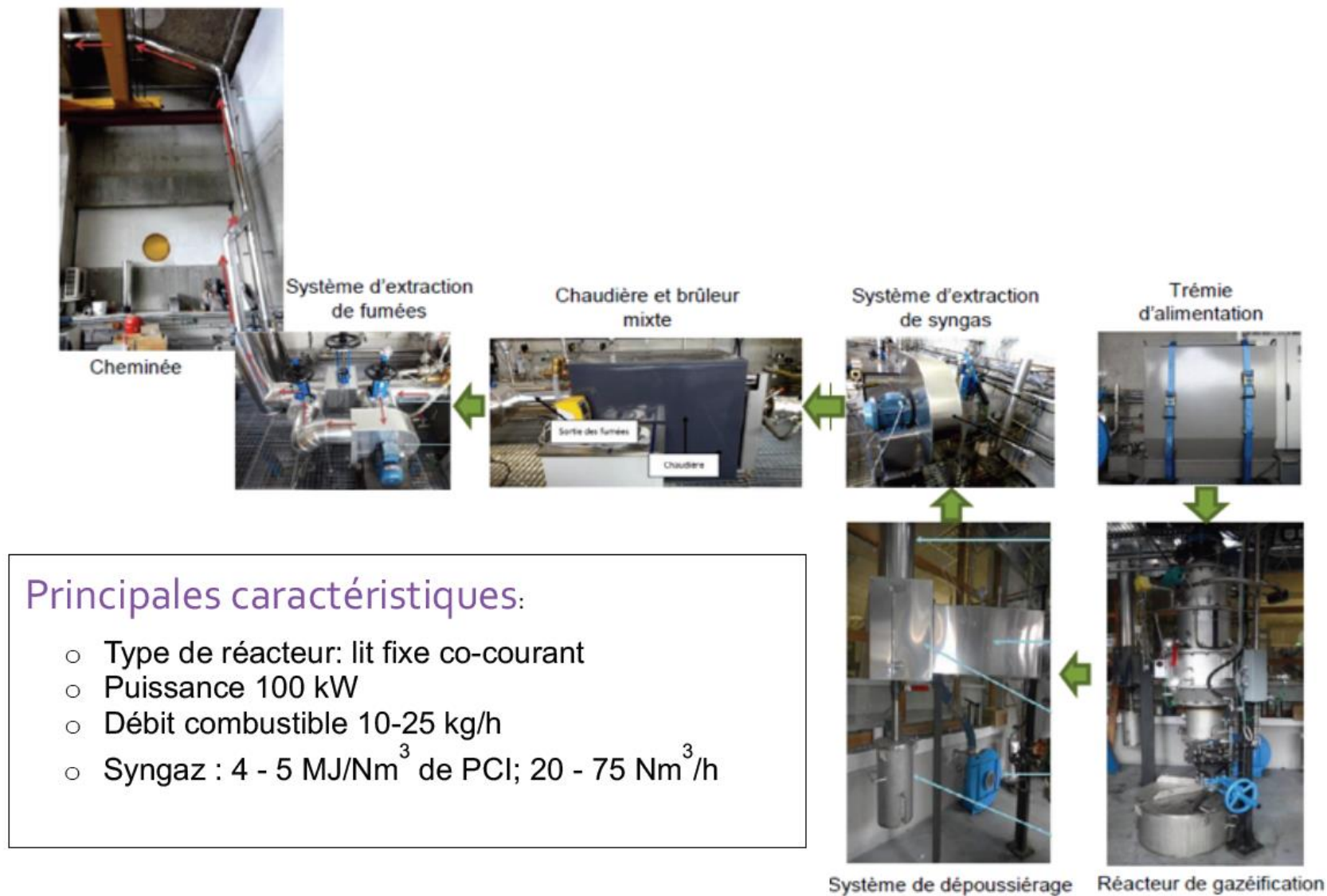


Figure 12 : Présentation des équipements de l'installation pilote de gazéification de PROVADEMSE

3.1.2) Fonctionnement de l'installation

Dans son fonctionnement général, la trémie assure l'alimentation du foyer de gazéification en déchet par le haut à l'aide d'un système d'alimentation à échelle racleuse automatiquement actionné par des vérins hydrauliques. Une fois dans le gazéifieur, le combustible suit les différentes étapes du processus de gazéification avec un débit de traitement pouvant aller jusqu'à 25 kg/h suivant la densité et le PCI du combustible. Un dispositif de décendrage à échelle racleuse (même principe que l'alimentation) permet d'assurer l'extraction des cendres de gazéification dans un bac à cendres. A la sortie du réacteur, le syngaz produit sort à un débit d'environ 30 à 75 Nm³/h et à une température d'environ 600°C. Le syngaz est d'abord dépoussiéré par un cyclone et refroidi par un échangeur à air jusqu'à 400°C, température maximale admissible dans l'extracteur de syngaz. Une fois extrait, il est directement envoyé chaud dans la chaudière où un brûleur mixte (syngaz / propane) permet sa post-combustion. Le brûleur est équipé d'un ventilateur d'injection d'air qui fournit un débit d'air de combustion suffisant pour atteindre le taux d'oxygène souhaité dans les fumées. Ce taux d'oxygène est mesuré par une sonde lambda et permet la régulation automatique du débit d'air de post-combustion. La valeur donnée par la sonde lambda permet ainsi d'asservir le système et de contrôler de manière automatique le débit d'injection d'air de combustion du syngaz. Les fumées de combustion sont soit évacuées directement à travers la cheminée, soit sont by-passées par des installations de traitement appropriés avant rejet en cas de nécessité.

Cette installation est susceptible de traiter divers types de déchets seuls ou en mélange, entre autres les agro-résidus (coque d'anacarde, coques d'arachides, coques de palmistes, coques de cacao, grignons d'olive, anas de lins, balle de riz, rafle de maïs, sarment de vigne, etc.), les bois traités (broyat de meuble, bois de déconstruction, poteaux téléphoniques, traverses de chemin de fer, etc.), les boues de station d'épuration, les digestats de méthanisation, les refus de compostage, les combustibles solides de récupération (CSR), etc.

Pour un bon fonctionnement du gazéifieur, certains déchets doivent être préconditionnés (broyage, pelletisation, extrusion, séchage, mélange, etc.) afin de se rapprocher au mieux des caractéristiques suivantes :

- Fraction principale (>80% masse entrante) : $3,15\text{mm} \leq dp \leq 75\text{mm}$ (dp =diamètre de particules)
- Fraction de fines (<12% masse entrante) : $dp < 3,15\text{mm}$
- Longueur max : 120mm
- Taux d'humidité relative sur brut : <20%
- Masse volumique : > 200 kg/m³

Durant les essais, la quasi-totalité des données est collectée automatiquement pour un post-traitement ultérieur.

III.2) CONDUITE DES ESSAIS DE GAZÉIFICATION

3.2.1) Présentation des essais réalisés

Nous avons réalisé une campagne d'essais de gazéification de 3 jours. Le premier jour est un jour de préparation et de réalisation d'un essai de réglage et de constitution du lit. Les essais proprement dits de gazéification se sont étalés sur 2 jours à raison de 10 heures environ d'essai par jour.

3.2.2) Conduite du procédé

Au cours de la conduite du procédé de gazéification, plusieurs opérations sont menées.

3.2.2.1- Alimentation de combustible

L'alimentation du combustible se fait automatiquement. Le débit d'alimentation est asservi à la hauteur du lit qui est déterminée en temps réel par un capteur de niveau.

3.2.2.2- Injection d'air dans le réacteur

L'injection d'air dans le procédé à différentes zones du réacteur constitue l'opération la plus importante, puisque d'elle dépend le taux de conversion de la charge, les différentes températures dans le réacteur, la qualité et la quantité du syngaz produit, le comportement thermomécanique du lit, la stabilisation du procédé, la puissance de fonctionnement, etc. Il s'agit donc d'une opération qui est minutieusement suivie, surtout en phase de démarrage et de stabilisation du procédé. L'air est ainsi injecté en trois zones principales du procédé à des débits variables : zone de pyrolyse, zone d'oxydation et zone de réduction. Les débits des différentes zones sont fixés par l'opérateur, et sont ajustés au fur et à mesure en fonction de l'évolution du procédé jusqu'au régime permanent.

3.2.2.3- Contrôle des températures le long du réacteur

La température est sans aucun doute le paramètre influençant le plus la cinétique des différentes réactions intervenant dans les mécanismes de gazéification (loi d'Arrhénius) (Tagutchou & al., 2008, 2010, 2011). Aussi leur contrôle dans les différentes zones de réaction est nécessaire pour le contrôle du procédé de gazéification.

Au cours, du procédé, l'évolution de plusieurs températures est observée. On dispose ainsi des thermocouples dans diverses zones du procédé : zones de séchage, zone de pyrolyse, zone d'oxydation, zone de réduction, zone post-réduction, syngaz sortie réacteur et entrée échangeur air, syngaz sortie échangeur air et entrée extracteur et chaudière, etc.

Pour certaines de ces zones, notamment la zone de réduction du réacteur de gazéification, certaines températures sont des températures pariétales et ne reflètent pas véritablement les températures réactionnelles, puisque les thermocouples sont placés à la paroi afin d'éviter tout obstacle à l'écoulement des particules dans le lit. En d'autres termes, les températures réelles de réaction sont supérieures aux valeurs annoncées par les capteurs.

3.2.2.4- Contrôle de la combustion du syngaz

La combustion du syngaz produit est réalisée dans la chaudière où il est injecté un certain débit d'air (air primaire et air secondaire). Ces débits d'air sont mesurés au même titre que le débit de syngaz. Au final, le débit des fumées produites est assimilé à la somme de ces deux débits et est obtenu donc par calcul.

Le débit d'air de combustion est asservi au pourcentage d'excès d'air dans les fumées de combustion. Cet excès d'air est mesuré à travers la mesure du pourcentage d'O₂ dans les fumées obtenues à l'aide d'une sonde lambda. Ce pourcentage est donc fixé dès le départ et le débit d'air de combustion est ajusté automatiquement en fonction de la quantité et de la qualité (PCI) du syngaz produit. Ce débit d'air de combustion constitue ainsi durant la conduite du procédé un indicateur de la quantité et de la richesse du syngaz produit. Sa variation ou sa stabilité est directement la conséquence de la variation ou de la stabilité de la quantité (débit) et qualité (PCI) du syngaz.

3.2.2.5- Refroidissement des fumées et détermination de puissance du syngaz

Après la combustion du syngaz, l'énergie peut être valorisée via une chaudière sous forme de chaleur. Dans l'installation actuelle, les calories des fumées sont consommées par un aérotherme fonctionnant sous la forme d'un échangeur à eau. A partir des températures d'entrée et de sortie de l'échangeur, nous pouvons estimer la puissance apportée par le syngaz.

Ainsi, trois températures sont mesurées à ce niveau :

- Température entrée eau froide
- Température sortie eau chaude
- Température des fumées, sortie chaudière et entrée système de traitement des fumées ou entrée cheminée.

Pour calculer la puissance du syngaz, nous prenons en compte la puissance totale échangée via l'aérotherme, la puissance apportée par le propane éventuellement mélangé au syngaz en co-combustion ainsi que la puissance résiduelle des fumées. La formule de calcul au final est donnée ainsi qu'il suit :

$$P_{\text{syngaz}} = \rho_{\text{eau}} \dot{Q}_{v_{\text{eau}}} \cdot C_{p_{\text{eau}}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} - \dot{Q}_{v_{C_3H_8}} \cdot PCI_{C_3H_8} + \text{Puissance fumées}$$

Avec :

$$P_{\text{fumées}} = \rho_{\text{fumées}} \cdot \dot{Q}_{v_{\text{fumées}}} \cdot C_{p_{\text{fumées}}} \cdot (T_{\text{fumées}} - T_0)$$

ρ_{eau} , $C_{p_{\text{eau}}}$, $\dot{Q}_{v_{\text{eau}}}$ et ΔT_{eau} = masse volumique, la capacité calorifique, le débit volumique et la différence de température de l'eau circulant dans l'échangeur de chaleur et l'aérotherme ;

$\dot{Q}_{C_3H_8}$ et $PCI_{C_3H_8}$ = débit volumique et pouvoir calorifique du propane éventuellement apporté au brûleur

La puissance du syngaz peut aussi être calculée sur la base du PCI des composés combustibles gazeux mesurés (CO, H₂, CH₄, H₂S, C_xH_y, etc.) ainsi que sa chaleur sensible (mC_pΔT), compte tenu de sa température qui varie autour de 400°C.

Généralement, la puissance des fumées est négligeable comparée à celle du syngaz, ce qui donne une bonne indication sur l'efficacité de refroidissement via l'aérotherme.

3.2.2.6- Détermination du taux de conversion

Le taux de conversion désigne la fraction de la matière entrante qui s'est gazéifiée (transformée en gaz) rapportée à celle qui devrait à priori se gazéifier (matière organique sans cendres).

Nous disposons pour ce faire, de deux méthodes de détermination : l'une dite directe basée sur les bilans matières et l'autre dite indirecte basée sur une hypothèse qui considère les matières minérales (cendres) comme traceur, c'est-à-dire comme ne participant pas à la réaction (Tagutchou & al., 2008, 2010, 2011).

La méthode de détermination du taux de conversion par voie indirecte repose sur l'hypothèse de conservation de la masse (pas toujours vraie) des matières minérales à travers le réacteur. Sur la base de cette hypothèse et connaissant les taux de matières minérales (taux de cendres) de la matière entrante et celui des résidus solides, le taux de conversion X peut être donné par les formules suivantes (Tagutchou & al., 2008, 2010, 2011) :

$$X (\%) = \frac{\text{masse qui a réagi}}{\text{masse supposée réagir}} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_{ce}}$$

$$X (\%) = \frac{\left(1 - \frac{C_{ei}}{C_{ef}}\right)}{(1 - C_{ei})}$$

Où :

m_i , m_f et m_{ce} sont les masses brutes de la charge initiale, des résidus et de matières minérales dans la charge initiale

C_{ei} et C_{ef} sont les taux de cendres de la charge en entrée du réacteur et celui des résidus en sortie du réacteur

3.2.2.7- Bilan matière & énergie

Après chaque essai, un bilan matière et énergie entre les entrants et les sortants est réalisé. La **Figure 13** montre un exemple de présentation des bilans matière et énergie obtenus sur un essai de gazéification. Les calculs sont effectués à partir d'une moyenne des données (débits, températures, pouvoir calorifiques, etc.) recueillies pendant plusieurs heures durant une période de fonctionnement en régime permanent établi de l'installation.

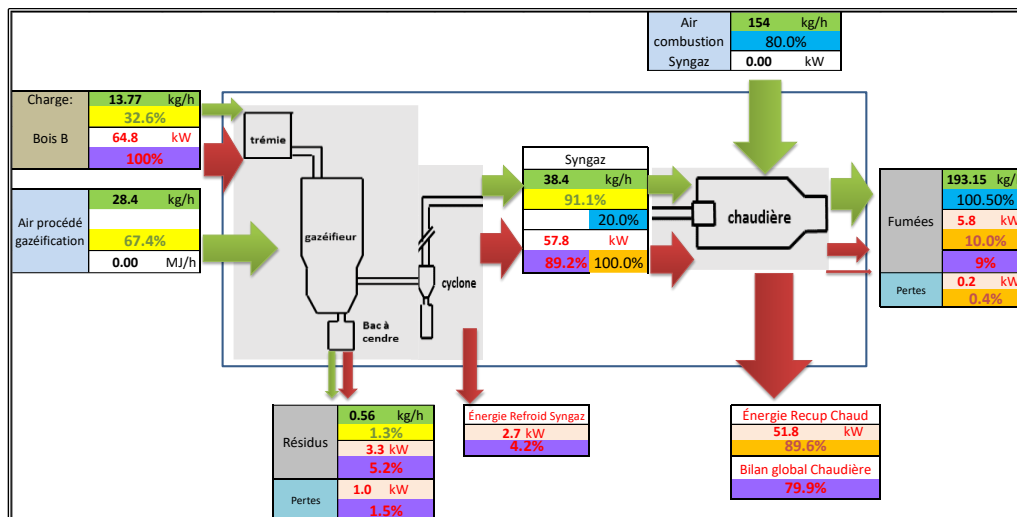


Figure 13 : Exemple de présentation des bilans matière et énergie sur un essai de gazéification à PROVADEMSE

3.2.3) Maintenance de la chaudière : mise en évidence des effets de corrosion

Compte tenu de la composition des pellets de résidus végétaux en composés corrosifs (Si, Cl, S, etc.) il est possible que les tuyauteries et le corps de chaudière soient le siège de dépôts corrosifs.

Nous avons mis en évidence ces phénomènes en menant des opérations de maintenance de la chaudière. Ces opérations ont permis de récupérer des dépôts et autres débris liés à la corrosion. La **Figure 14** illustre à juste titre ce phénomène qui se doit d'être regardé avec plus d'attention.



Figure 14 : Illustration du phénomène de corrosion de la chaudière, dû aux éléments corrosifs (Si, Cl, S)

III.3) RÉSULTATS DES ESSAIS DE GAZÉIFICATION

3.3.1) Déroulement des essais

Les résultats que nous présentons, concernent les essais réalisés sur pellets de biomasse marine. Nous ferons de temps en temps références aux essais conduits, au moyen de la même installation, avec 100% de bois A, voire de plaquettes de bois B, à titre de comparaison.

Durant ces essais, nous avons été attentifs au comportement mécanique de la charge et de ses conséquences sur le déroulement du processus de gazéification. Les phénomènes de voûtage et d'autres phénomènes physiques affectant le comportement mécanique du lit (perte de charge, fracturation, passages préférentiels, ...) sont directement liées à certaines caractéristiques de la charge. Nous avons remarqué que du point de vue de la conduite de procédé, il était plus aisé de conduire les essais de gazéification dans le cas des pellets de résidus de biomasse marine que dans les cas d'autres combustibles.

3.3.1.1- Débits d'air injectés dans le réacteur de gazéification

Nous avons souligné précédemment l'importance de l'injection d'air dans le réacteur par rapport au procédé de gazéification.

La **Figure 15** ci-dessous présente l'évolution dans le temps des débits d'air injectés dans le réacteur dans les trois zones que sont, la zone de pyrolyse, la zone d'oxydation et la zone de réduction.

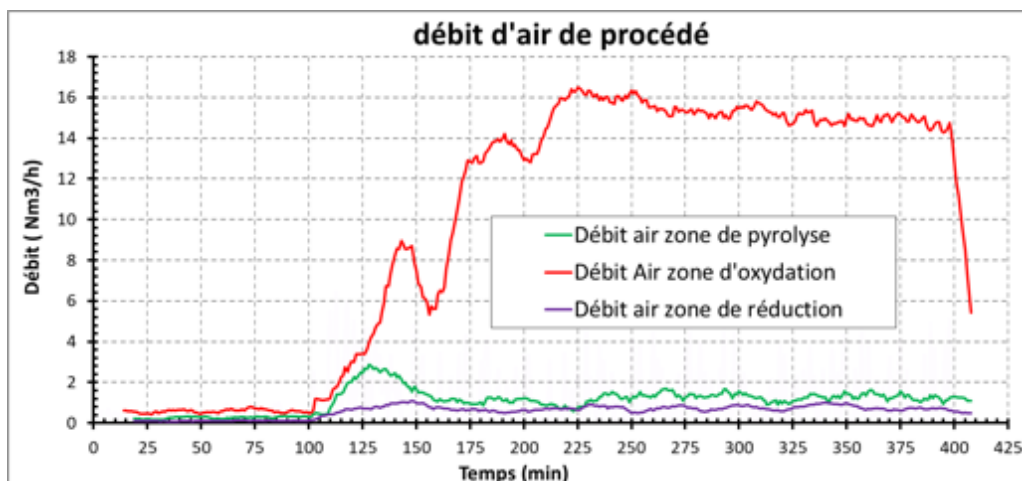


Figure 15 : Evolution des débits d'air injecté dans différentes zones durant le procédé

Comme nous pouvons le remarquer, l'air injecté dans le réacteur se fait essentiellement dans la zone d'oxydation où le débit a été quasiment stabilisé aux environs de 15 Nm³/h durant les deux jours d'essais. Quant à la zone de séchage/pyrolyse le débit est important au début du procédé (période de démarrage ou de chauffe du réacteur) et se réduit en deçà de 2 Nm³/h. Le débit d'air dans la zone de réduction reste extrêmement faible (moins de 1 Nm³/h). Notons que dans cette zone, encore dite zone de gazéification proprement dite, ce sont seuls les produits de combustion de la zone d'oxydation (H₂O et CO₂) qui attaquent le charbon produit dans la zone de pyrolyse, le réduisant ainsi en gaz de synthèse, d'où l'appellation « zone de réduction ». Le peu d'air injecté à cet endroit permet simplement d'affiner le taux de conversion du char.

3.3.1.2- Différentes températures le long du réacteur

La température est sans aucun doute le paramètre influençant le plus la cinétique des différentes réactions intervenant dans les mécanismes de gazéification, comme nous l'avons mentionné précédemment.

Les résultats obtenus lors des essais sont présentés sur la **Figure 16** suivante où on peut observer l'évolution dans le temps des températures des différentes zones dans le réacteur pour les deux journées d'essai.

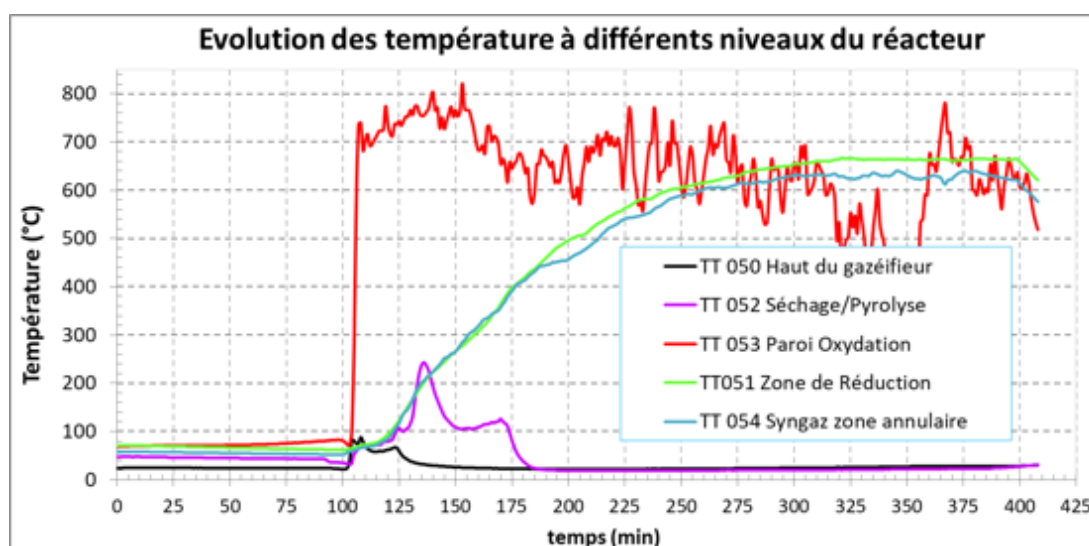


Figure 16 : Evolution des températures des différentes zones durant le procédé

Il est à noter que certaines températures sont des températures pariétales et ne reflètent pas véritablement les températures réactionnelles, puisque les thermocouples sont placés à la paroi afin d'éviter tout obstacle à l'écoulement des particules dans le lit. C'est le cas principalement de la température de la zone d'oxydation. En d'autres termes, les températures réelles de réaction sont supérieures aux valeurs affichées.

Malgré tout, nous notons que la température de la zone d'oxydation avoisine les 700°C ou 800°C (la température réelle au centre du réacteur est nettement plus élevée et tourne autour de 900 à 1000°C). Au début du procédé et ce pendant la phase de démarrage, seule la zone de pyrolyse est chauffée. Puis, la température chute dans cette zone au profit essentiellement de la zone d'oxydation (seule zone exothermique du réacteur). C'est ici qu'est produite toute l'énergie et une bonne partie de gaz réactants (H_2O et CO_2) nécessaire pour le procédé.

La **Figure 17** montre par ailleurs l'évolution de la ligne syngaz depuis la sortie du réacteur jusqu'à son introduction dans la chaudière. Rappelons que le syngaz sort du réacteur aux environs de 600°C et est ensuite refroidi via un échangeur tubulaire (double tube) à air de façon que la température soit ramenée en deçà de 400°C.

Ce premier échangeur de refroidissement du syngaz permet de produire de l'air chaud qui peut être utilisé pour les opérations de séchage des résidus végétaux avant leur gazéification. Ce refroidissement du syngaz constitue donc la première opération de valorisation du syngaz.

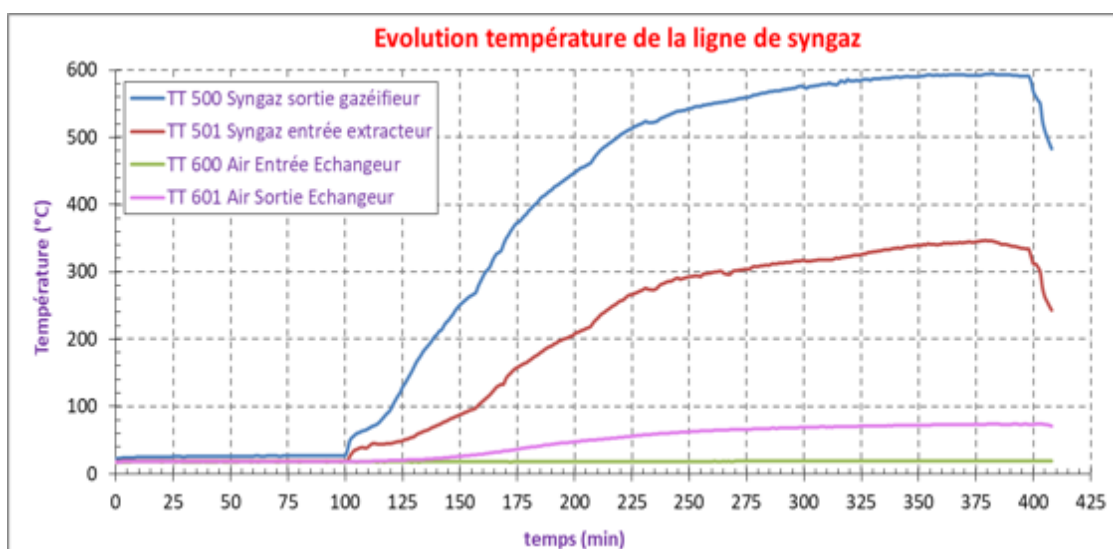


Figure 17 : Evolution des températures de la ligne syngaz

3.3.1.3- Différentes pressions et perte de charge

Plusieurs capteurs de pressions permettent de collecter les informations sur la pression à différents endroits du réacteur. La différence entre la pression en bas du lit et celle au-dessus permet d'avoir une idée de la perte de charge dans le lit. Plus la perte de charge est élevée, plus les gaz ont du mal à circuler. Il s'agit donc d'un indicateur important du comportement mécanique du lit au cours du procédé.

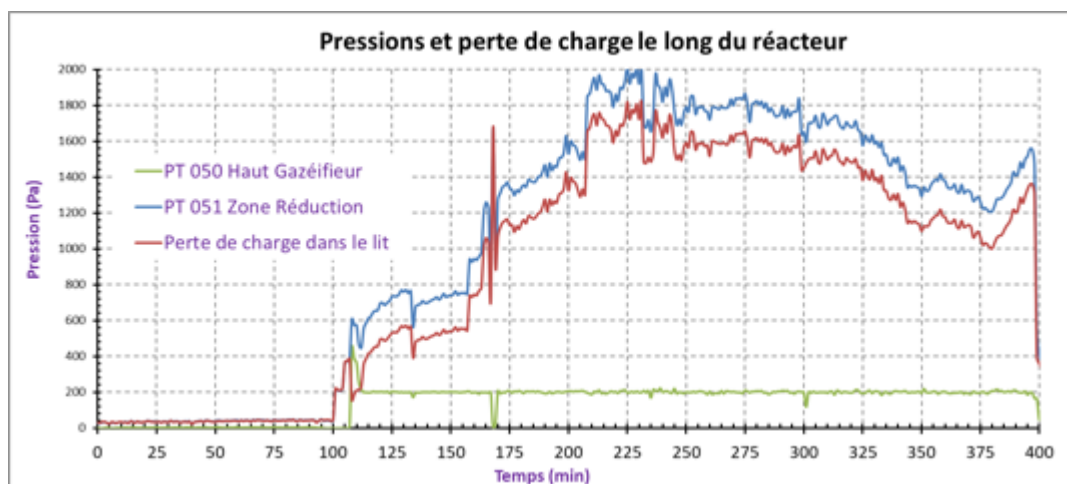


Figure 18 : Evolution des pressions et perte de charge le long du lit

Le phénomène de perte de charge au sein d'un lit est le plus souvent lié aux caractéristiques de la charge traitée, notamment la granulométrie, la porosité (macro et micro), la densité apparente, la résistance mécanique de la charge, etc. Une augmentation de la perte de charge est la conséquence du blocage de l'écoulement des gaz, phénomène le plus souvent lié à la diminution de la taille des particules et l'apparition des particules fines (cendres), du fait de la conversion du solide. Ceci a pour conséquence de jouer sur la puissance du syngaz produit et de solliciter davantage l'extracteur de tirage du gaz. Ceci pourrait ainsi limiter la puissance globale de l'installation lorsque l'extracteur atteint son régime maximal de fonctionnement.

La **Figure 18** ci-dessus présente l'évolution des pressions au-dessus et en dessous du lit, ainsi que la perte de charge du lit pour les deux journées d'essai. Nous pouvons constater que la pression au-dessus du lit est quasi-constante (200 Pa ou 2 mbar), puisque qu'elle permet l'asservissement de la puissance d'extraction du syngaz du lit. En revanche, la pression en dessous du lit subit des fluctuations au rythme de l'évolution de la perte de charge, tel que nous pouvons le voir sur la figure. Cette perte de charge varie normalement entre 10 et 16 mbar (1000 et 1600 Pa), mais on a pu observer des pics pouvant atteindre parfois 20 mbar lors de ces essais. Dans tous les cas, ces valeurs restent raisonnables et dénotent d'un bon comportement mécanique du lit au cours de la gazéification, preuve que la charge a été bien préparée pour les essais.

3.3.1.4- Combustion du syngaz

Durant les essais, le syngaz produit est brûlé dans une chaudière. Le débit d'air injecté pour la combustion de ce syngaz dépend de la qualité (PCI) et de la quantité (débit) du syngaz produit. Au final, le débit des fumées émises est assimilé à la somme des débits de syngaz et d'air de combustion. La **Figure 19** présente l'évolution de ces trois débits au cours du procédé.

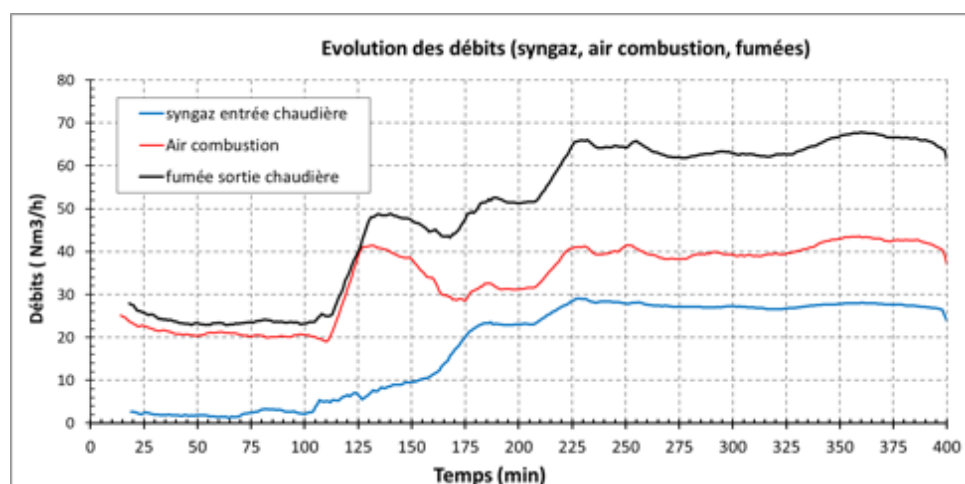


Figure 19 : Evolution des différents débits (syngaz, air de combustion, fumées de combustion)

On remarque que, pour un pourcentage d'O₂ dans les fumées fixées entre 6% et 7% (pourcentage d'excès d'air), le syngaz demande un peu plus de 4/3 de son débit en air pour la combustion. Même si ce débit d'air reste faible comparé à la quantité d'air nécessaire pour la combustion de la même quantité de syngaz dans certains cas, ce gaz reste de bonne qualité. Ceci peut aussi s'expliquer donc par sa composition, notamment par le fait que ce gaz reste dilué dans environ 43% d'azote et environ 20% de vapeur d'eau et 13% de CO₂. Mais cette tendance n'est pas propre aux résidus de biomasse marine, car reste similaire à celle observée pour la gazéification de biomasses pure (plaquettes de bois). Nous allons confirmer ce constat plus loin avec les analyses réalisées sur le syngaz produit.

3.3.1.5- Récupération de chaleur et détermination de la puissance du syngaz

Après la combustion du syngaz, l'énergie est valorisée via une chaudière sous forme de chaleur. Dans l'installation actuelle, les calories des fumées sont consommées par un aérotherme fonctionnant sous la forme d'un échangeur à eau. A partir des températures d'entrée et de sortie de l'échangeur, nous pouvons estimer la puissance apportée par le syngaz.

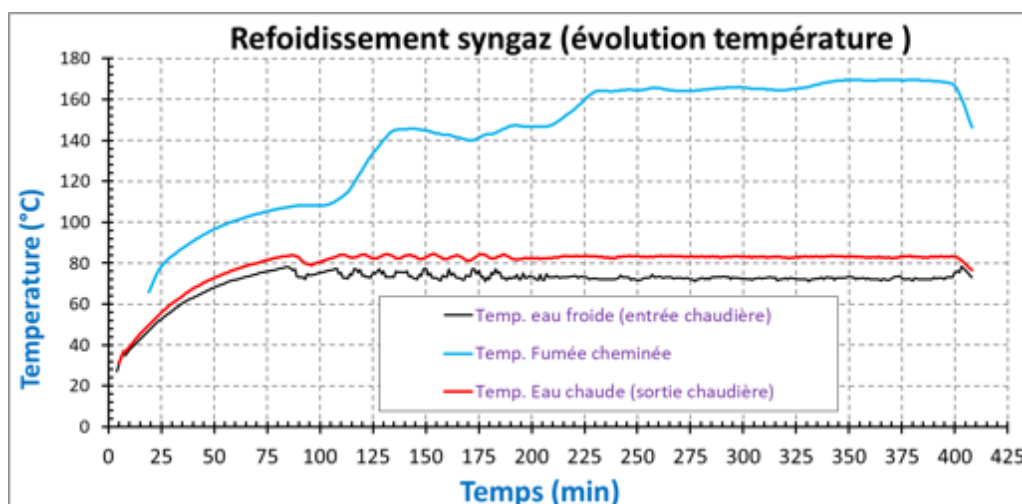


Figure 20 : Evolution des températures de l'échangeur de chaleur (aérotherme) et des fumées après refroidissement

La **Figure 20** présente l'évolution des différentes températures de l'échangeur ainsi que celle de la température des fumées à la sortie de l'échangeur pour chacune des deux journées d'essai. Nous pouvons y remarquer que la température des fumées varie globalement entre 150°C et 160°C.

Pour calculer la puissance du syngaz, nous avons pris en compte la puissance totale échangée via l'aérotherme, la puissance apportée par le propane éventuellement mélangé au syngaz (17kW) en co-combustion ainsi que la puissance résiduelle des fumées, telle que défini précédemment. Le détail sur la formule de calcul est présenté au paragraphe précédent de ce rapport.

La **Figure 21** quant à elle présente l'évolution des différentes puissances des fumées et du syngaz à l'entrée du brûleur ainsi que la puissance délivrée par la chaudière, hors propane éventuellement.

Nous pouvons remarquer que la puissance des fumées est négligeable comparée à celle du syngaz, ce qui donne une bonne indication sur l'efficacité de refroidissement via l'aérotherme.

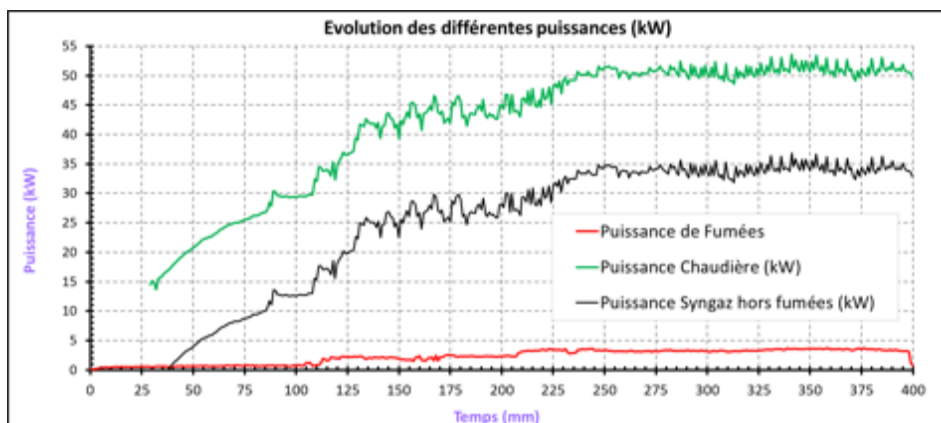


Figure 21 : Evolution des différentes puissances du syngaz en entrée de la chaudière et des fumées

Ce graphique montre que, la chaudière a fonctionné à une puissance en moyenne autour de 50 kW dont 17 kW apportés par le propane. Il convient de noter que la puissance du propane est ajustable et on pourrait être amené sans souci dans certains cas de faire fonctionner la chaudière avec 100% de syngaz.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les puissances théoriques de syngaz (celles utilisées dans les bilans et calculés sur la base de PCI des composés gazeux légers identifiés dans le syngaz –CO, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ -) est bien plus faible que les valeurs ci-dessus. L'explication réside simplement sur le fait que ce calcul n'intègre pas le contenu énergétique des goudrons du syngaz qui ont un PCI important et non négligeable. Nous nous rendons ainsi compte de ceci au niveau du bilan énergétique réalisé sur la chaudière.

On peut donc dire que plus une charge est susceptible de produire des goudrons (comme c'est le cas en ce qui concerne les déchets de bois B comparé à la charge actuelle issue de la biomasse marine), plus la puissance réellement reçue par la chaudière sera importante. Nous n'avons pas estimé le PCI des goudrons à cet effet dans cette étude.

3.3.2) Caractérisation des produits en sortie du procédé (résidus solides, syngaz, ...)

3.3.2.1- Caractérisation des résidus solides

Après gazéification, les résidus sont récupérés dans le bac à cendres puis préparés avant analyse. Compte tenu de la qualité de la charge, nous procédons au tri manuel de ces résidus pour enlever les éléments métalliques et/ou d'autres inerts grossiers. La **Figure 22** présente un aperçu des résidus de gazéification.



Figure 22 : Résidus de gazéification des pellets de biomasse marine

On peut remarquer dans les résidus de gazéification une partie d'éléments hétérogènes constitués de blocs de cendres fondues et d'éléments métalliques grossiers. On a trouvé aussi dans ces résidus des petits blocs métalliques pouvant atteindre jusqu'à 15g par élément comme l'illustre la **Figure 23**.



Figure 23 : Éléments solidifiés (cendres fondues) retrouvées dans les résidus de gazéification

Ces résidus ont ainsi été caractérisés, de la même manière que l'ont été la charge brute en entrée du gazéifieur.

❖ **Analyses physico-chimiques**

Plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les produits solides issus de la gazéification.

Le **Tableau 7** présente les analyses physiques (densité), les analyses immédiates (humidité, carbone fixe, cendres, matières volatiles) ainsi que les analyses du contenu énergétique (PCI).

Nous avons fait figurer sur ce tableau les résultats concernant d'autres types de combustibles à titre de comparaison.

Tableau 7 : Caractérisation des charges brutes et des résidus de gazéification

Echantillons	masse vol. (kg/m ³)	Humidité (%)	Analyses immédiates (sur sec)				Contenu énergétique	
			Cendres (%)	Mat. Vol (%)	Carb. Fixe (%)	MOT (%)	PCIdb (MJ/kg)	PClar (MJ/kg)
Pellets Biomasse marine	481	16,8%	21,6%	53,2%	25,1%	78,3%	17,80	14,39
Bois A (Plaquette d'écicéa)	166	11,8%	0,5%	82,1%	17,4%	99,5%	18,26	15,83
Palet bois B	489	10,62%	3,2%	78,8%	17,9%	96,7%	18,2	16,03
Résidus	597	0,0%	75,8%	4,9%	19,3%	24,2%	8,98	8,98
Poussières	518	4,4%	82,8%	3,7%	13,5%	17,2%	7,65	7,21
Solidifiat	1633	0,0%	97,2%	3,1%	0,0%	2,8%	1,12	<1
Résidus bois A	95	0,0%	11,1%	4,7%	84,2%	88,9%	28,3	28,3
Résidus palets bois B	287	0,0%	31,4%	4,8%	63,8%	68,7%	24,06	24,55

Ces résultats montrent notamment que les résidus de gazéification ont des teneurs de carbone fixe faible et un PCI faible au regard des valeurs habituellement obtenus pour d'autres types de combustible. Ceci est lié, non seulement aux taux de conversion élevés, mais également aux fortes teneurs de la charge en matière minérale. Ces résidus sont constitués à 75% de matières minérales et peuvent difficilement être envisagés pour une nouvelle valorisation thermochimique.

Il convient de noter que les taux de cendres élevés (précurseur des taux de conversion élevés –plus de 91%–) observé sur ces essais montrent bien que nous avons vérifié la « gazéificabilité » de cette charge et voire même affiné le taux de conversion. Nous connaissons bien comment le taux de conversion pourrait être mieux affiné afin d’obtenir des rendements plus importants. Par exemple, au niveau de la conduite de procédé, nous n’avons pas injecté d’air dans la zone de réduction, air qui a pour but d’affiner justement la conversion du char à ce niveau.

❖ Analyses élémentaires

Le **Tableau 8** présente les résultats de la composition élémentaire des résidus de gazéification des pellets de biomasse marine.

Ces résultats montrent la présence du chlore et du soufre dans les résidus, mais à des proportions peu importantes. On n’a pas vu de trace de brome, ni d’iode, mais en revanche quelques teneurs faibles en fluor. Une analyse plus spécifique dans les paragraphes suivants permettra de mieux comprendre le comportement de ces composés, notamment le chlore et le soufre qui sont des composés redoutés à plusieurs titres (émission de polluants dans les fumées, corrosion des tuyauteries, etc...).

Tableau 8 : Analyses élémentaires sur les résidus de gazéification

Paramètres	Unités	Pellets biomasse marine	Résidus biomasse marine	Résidus palet bois B	Résidus bois A	VL CSR (*)	VL Biomasse (**)
Carbone (C)	%	46,8	28,6	77,2	86,8	-	-
Hydrogène (H)	%	6	7	0,74	<0,6	-	-
Oxygène (O)	%	22,8	0,2	<0,01	1,34	-	-
Azote (N)	%	0,64	0,26	1,2	0,79	-	-
Brome (Br)	mg/kg MS	149	353	<50	NA	15 000	-
Chlore (Cl)	mg/kg MS	11718	29119	3770	2500	15 000	900
Fluor (F)	mg/kg MS	74	46	73	NA	-	-
Iode (I)	mg/kg MS	147	119	<50	NA	-	-

halogènes (Cl, Br, I, F)	mg/kg MS	12088	29637	3843	2500	20 000	-
Soufre (S)	mg/kg MS	16190	19114	2070	1400	-	-
Mercure	mg/kg MS	1,52	0,20	<0,05	0	3	-
Cendres	%	22,4	75	28,9	11,07	-	-

(*) VL CSR : Seuils entrants arrêté CSR du 23/05/2016

(**) VL Biomasse : Seuils entrants arrêté biomasse du 24/09/2013

Les résidus de gazéification de biomasse marine ont une valeur en chlore qui dépasse la valeur seuil de l'arrêté du 24 septembre 2013 relatif à l'utilisation de combustible biomasse dans les chaudières à biomasse et qui dépasse aussi considérablement la valeur seuil de l'arrêté du 23 Mai 2016 relatif à l'utilisation des CSR pour les installations relevant de la nomenclature ICPE 2971. Au regard de la réglementation française actuelle, les résidus ne peuvent donc pas être valorisés dans les filières thermochimiques. En effet, si nous voulons revaloriser les résidus dans une autre installation thermochimique, il se posera un problème de dépassement de seuil pour le Chlore.

❖ Analyse de la composition des inorganiques

Des analyses de la composition des inorganiques dans les résidus de gazéification ont été réalisées, Nous avons ainsi pu déterminer la teneur des résidus en métaux lourds ou ETM (éléments de trace métalliques), en éléments métalliques majeurs. Dans cette caractérisation, nous avons inclus le chlore (halogène) et le soufre (chalcagène), dont la connaissance de la teneur dans les résidus de gazéification nous semble d'une grande importance,

Tableau 9 : composition en inorganiques des résidus de gazéification

Paramètres	Unités	Résidus de pellets de biomasse marine	VL CSR (*)	VL biomasse (**)
Aluminium (Al)	mg/kg MS	29000,00		
Antimoine (Sb)	mg/kg MS	7		
Argent (Ag)	mg/kg MS	8,00		
Arsenic (As)	mg/kg MS	76		4

Paramètres	Unités	Résidus de pellets de biomasse marine	VL CSR (*)	VL biomasse (**)
Baryum (Ba)	mg/kg MS	153,6		
Béryllium (Be)	mg/kg MS	1		
Bismuth (Bi)	mg/kg MS	4		
Bore (B)	mg/kg MS	4666		
<i>Cadmium (Cd)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>3,5</i>		<i>5</i>
Calcium (Ca)	mg/kg MS	123000		
<i>Chrome (Cr)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>96</i>		<i>30</i>
<i>Cobalt (Co)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>23</i>		
<i>Cuivre (Cu)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>230</i>		<i>30</i>
Etain (Sn)	mg/kg MS	16		
Fer (Fe)	mg/kg MS	51000		
Lithium (Li)	mg/kg MS	5		
Magnésium (Mg)	mg/kg MS	24000,00		
<i>Manganèse (Mn)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>258</i>		
<i>Mercuré (Hg)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>0,2</i>	<i>3</i>	<i>0,2</i>
Molybdène (Mo)	mg/kg MS	59,2		
<i>Nickel (Ni)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>97</i>		
Phosphore (P)	mg/kg MS	2000		
<i>Plomb (Pb)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>75</i>		<i>50</i>
Potassium (K)	mg/kg MS	13000		
Sélénium (Se)	mg/kg MS	2		
Silicium (Si)	mg/kg MS	85000		
Sodium (Na)	mg/kg MS	41000		

Paramètres	Unités	Résidus de pellets de biomasse marine	VL CSR (*)	VL biomasse (**)
Strontium (Sr)	mg/kg MS	352		
Tellure (Te)	mg/kg MS	<2		
<i>Thallium (Tl)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>4</i>		
Titane (Ti)	mg/kg MS	2000,00		
Tungstène	mg/kg MS	4,00		
<i>Vanadium (V)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>105</i>		
<i>Zinc (Zn)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>10483</i>		<i>200</i>
Zirconium (Zn)	mg/kg MS	59		

(*) VL CSR : Seuils entrants arrêté CSR du 23/05/2016

(**) VL Biomasse : Valeur limite d'acceptation de biomasse selon la réglementation (Arrêté du 24 septembre 2013 relatif aux installations relevant du régime d'enregistrement au titre de la rubrique ICPE 2910-B

Le **Tableau 9** présente l'ensemble des résultats obtenus. Nous y avons adjoint les valeurs limites en contenu total des déchets répondant à la définition de biomasse visés par la réglementation, notamment l'arrêté du 24 septembre 2013 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime d'enregistrement au titre de la rubrique ICPE-2910-B. Nous constatons qu'au regard de ces valeurs limites, plusieurs éléments sont problématiques (Chrome, nickel, cuivre, plomb, zinc...). On peut donc dire que les résidus de gazéification ne peuvent pas être considérés comme des déchets de biomasse acceptable en installation relevant de l'ICPE 2910-B contrairement aux résidus de gazéification du bois A (plaquettes forestières).

Ces résultats sont comparables aux résultats issus des mêmes types d'essais concernant les déchets de bois B, essais conduits par PROVADEMSE (projet GABOREC). En effet, nous avons remarqué dans cette étude réalisée pour l'ADEME que les résidus de gazéification avaient des teneurs élevées en cuivre, zinc et pour la somme des métaux Cu, Cr, Ni, Zn, teneurs qui dépassaient les valeurs limites préconisées par la réglementation en ce qui concerne les résidus solides de traitement.

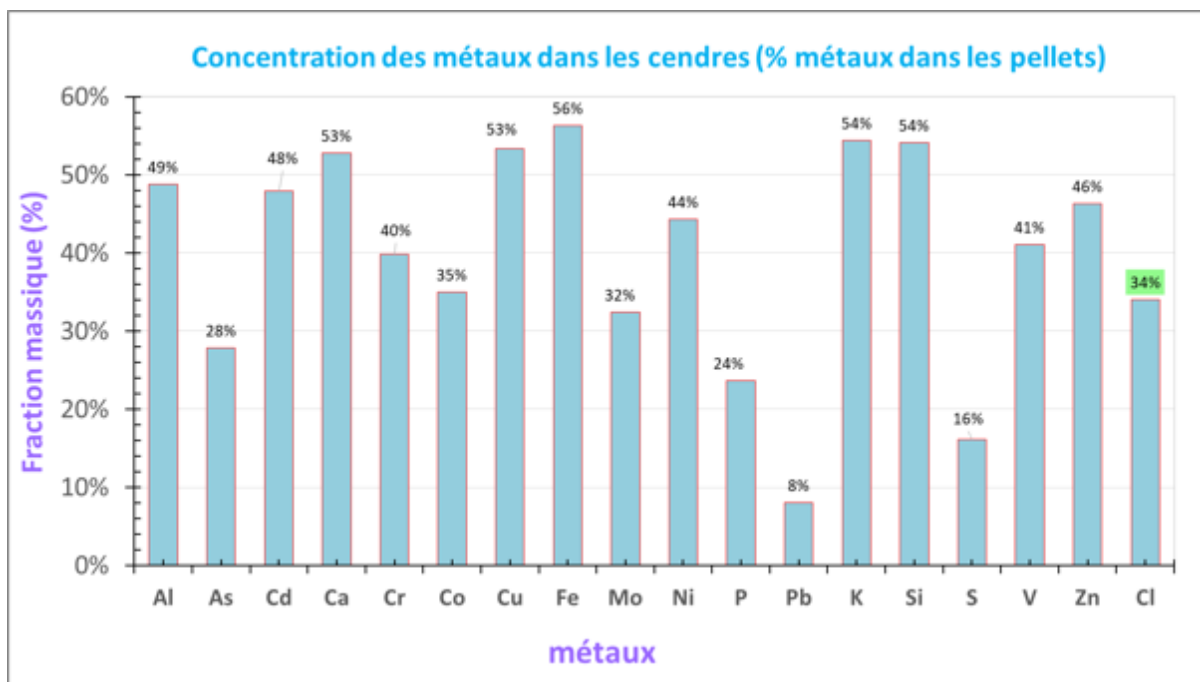


Figure 24 : Concentration des métaux dans les résidus solides

La **Figure 24** illustre la concentration des métaux dans les cendres de gazéification sur la base des métaux initialement présents dans les pellets avant gazéification.

Il faut noter que ces résultats n'incluent pas les métaux concentrés dans les solidifiats et qui sont présents en quantités non négligeables.

3.3.2.2- Caractérisation du syngaz (hors goudrons)

Les tableaux (**Tableau 10**, **Tableau 11**) suivants présentent les différentes compositions du syngaz produits au cours de la gazéification du bois A seul (données PROVADEMSE) et des essais de gazéification sur pellets de biomasse marine. Nous remarquons que la composition du syngaz dans les 2 cas est un peu différente en fonction de la charge traitée. Le syngaz produit à partir du bois A (plaquettes forestière) est de meilleure qualité que celui produit à partir pellets de biomasse marine.

Tableau 10 : Composition du syngaz sur l'essai de gazéification de plaquettes de bois A (sur gaz sec)

N°	H2 (%)	O2 (%)	N2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO2 (%)	C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	H ₂ S (ppm)	H ₂ O (%)	PCI (MJ/Nm ³)
1	13,31	2,05	48,03	1,51	19,22	11,65	0,33	442,33	10,89	<100	9,71	4,63
2	13,31	2,13	47,72	1,51	19,08	11,72	0,34	453,09	13,41	<100		4,62
3	13,2	1,96	47,53	1,52	19,28	11,74	0,34	461,29	15,18	<100		4,64
4	13,09	1,74	48,23	1,49	20,13	10,97	0,34	447,76	12,45	<100		4,72
5	13,75	0,75	46,37	1,67	20,73	11,75	0,37	491,69	14,79	<100		4,96
6	12,42	0,79	50,85	1,12	19,06	11,79	0,27	356,06	13,8	<100		4,34
Moy,	13,18	1,57	48,12	1,47	19,58	11,60	0,33	442,04	13,42	<100	9,71	4,65

En effet, le syngaz obtenu lors de la gazéification du bois A seul est constitué en moyenne de 19,5%CO, 13%H₂, 2%CH₄. Il faut noter que toutes ces valeurs sont des valeurs sur gaz humide et que nous avons une teneur en eau très élevée dans le syngaz issu des pellets de biomasse marine.

Tableau 11 : composition du syngaz pellets de biomasse marine (gaz sec)

N° Analyse	H2 (%)	O2 (%)	N2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO2 (%)	C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	H ₂ S (ppm)	PCI (MJ/Nm ³)
PCI (MJ/Nm ³)	10,82	-	-	35,86	12,65	-	57,71	63,85	90,54	-	
1	12,60	0,25	52,68	0,93	16,68	12,69	0,129	256,03	11,58	961,67	3,90
2	12,37	0,20	52,59	0,87	16,39	13,32	0,129	269,44	18,76	1494,94	3,82
3	12,48	0,22	52,72	0,83	17,17	12,64	0,115	242,88	15,04	1067,32	3,90
4	12,48	0,23	52,68	0,83	16,65	13,06	0,115	233,61	16,32	1153,23	3,84
5	12,37	0,27	53,06	0,78	16,94	12,74	0,106	217,87	13,54	1008,08	3,84
6	12,60	0,26	52,81	0,85	16,42	12,80	0,12	243,98	14,88	985,20	3,83
7	12,82	0,23	52,09	0,88	16,12	13,15	0,122	251,74	16,52	1145,96	3,83
Moy.	12,53	0,24	52,66	0,85	16,62	12,91	0,12	245,08	15,23	1116,63	3,85

Sur gaz sec, le syngaz issu de la gazéification de biomasse marine a un PCI de 3,85 MJ/Nm³, avec une teneur en eau avoisinant les 20%. On a une composition de 12,5% de H₂, 17% de CO, 0,9% de CH₄, 0,12% de C₂H₂ et surtout 0,12% de H₂S. Cette teneur non négligeable de H₂S est en partie responsable des phénomènes de corrosion observés lors des opérations de maintenance, phénomènes que nous avons mentionné précédemment.

Le **Tableau 12** présente quelques propriétés caractéristiques du syngaz produit lors des 2 jours d'essai. Il s'agit du gaz humide et sec débarrassé des goudrons. En réalité, comme nous l'avons déjà mentionné, le PCI du syngaz, goudrons inclus est plus élevé que les valeurs présentées ci-dessous, dans la mesure où, les goudrons quoiqu'étant en très faible proportion ont une valeur énergétique très élevée.

Tableau 12 : quelques propriétés caractéristiques du syngaz produit

Paramètre (unité)	Pellets Biomasse marine	Palet bois B
ρ (kg/Nm ³)	1,08	1,07
C _p (kJ/kg/K)	1,44	1,44
MM (kg/kmol)	24,15	23,90
PCI _{ar} (MJ/Nm ³)	3,16	3,67
PCI _{ar} (kWh/Nm ³)	0,878	1,020
PCI _{db} (MJ/Nm ³)	3,91	4,46
PCI _{db} (kWh/Nm ³)	1,087	1,238
Débit syngaz (Nm ³ /h)	27,520	28,951
Débit syngaz (kg/h)	29,671	30,89

3.3.2.3- Echantillonnage et caractérisation des goudrons du syngaz

En ce qui concerne les composés lourds généralement appelés « goudrons », nous les avons quantifiés à l'aide de la méthode appelée « tar protocol ». Il s'agit de la méthode internationale de référence en la matière, PROVADEMSE a depuis plusieurs années acquis une expérience en matière de prélèvement des goudrons et a mis en place un ensemble d'équipement dédiés.

Le prélèvement des gaz se fait à l'aide d'une ligne d'échantillonnage chauffée. Cette ligne est constituée d'une canne d'échantillonnage (1), d'un filtre à particule (2), d'un condenseur (3) et d'un dispositif de contrôle des conditions de prélèvement et de mesure de débit (4) (**Figure 25**).

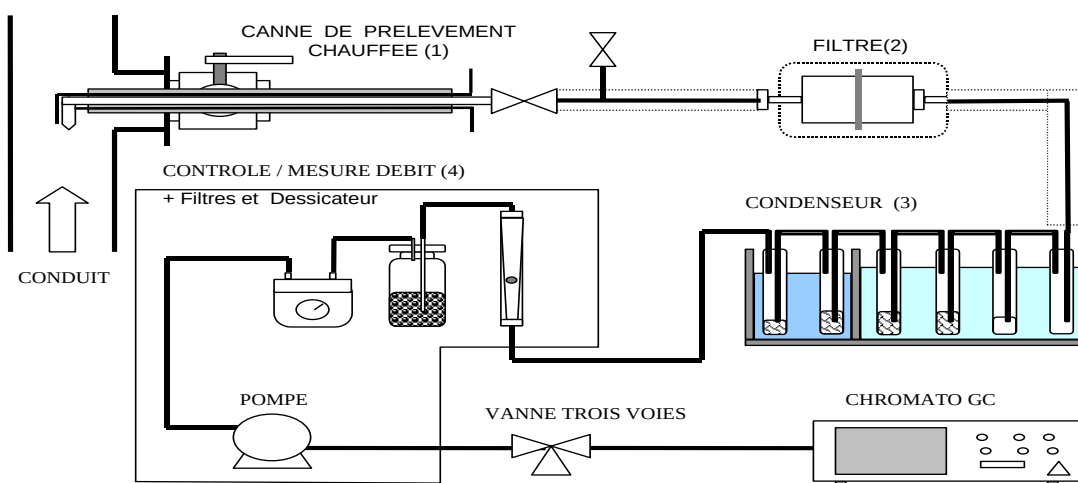


Figure 25 : Schéma de principe de la ligne d'échantillonnage des gaz (tar protocol)

Les goudrons sont ainsi récupérés dans des barboteurs de solvants, notamment de l'isopropanol. Ils sont analysés ultérieurement en GC-MS tandis que les gaz incondensables sont directement analysés en micro-GC (*Figure 27*). Cet analyseur de gaz donne au final la fraction molaire de chaque espèce gazeuse par rapport à la quantité totale des incondensables échantillonnés. En toute rigueur, pour avoir la composition finale du gaz produit, il est nécessaire de prendre en compte la fraction représentant les condensats (vapeur d'eau et éventuels goudrons).



Figure 26 : système d'échantillonnage et d'analyse en ligne du syngaz (tar-Protocol)



Figure 27 : Barboteurs de récupération des goudrons (à gauche) et micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC) pour les analyses en continue des gaz permanents (à droite)

Les analyses de détection des différents composés présents dans les goudrons ont ensuite été réalisées avec la collaboration du laboratoire d'analyse du CIRAD (Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement) de Montpellier, notamment le laboratoire de l'UR BioWooEB. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le **Tableau 13**. Ce tableau présente uniquement les grandes familles de goudrons. Les pourcentages dans le tableau représentent la part de chaque groupe de famille par rapport aux goudrons totaux. Nous avons mis en annexe les détails des différents constituants en goudrons du syngaz produit lors de la gazéification.

Tableau 13 : Composition des goudrons dans le syngaz pour différents types de déchets

Groupe de composés	Biomasse marine		Bois B		Palets Bois B	
	mg/Nm ³	%	mg/Nm ³	%	mg/Nm ³	%
Alcools	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldéhydes et cétones	11,42	0,28%	305,64	6,02%	33,88	0,41%
Acides	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	214,94	2,58%
Furanes	59,30	1,44%	119,97	2,36%	42,60	0,51%
Aromatiques azotés	99,09	2,41%	130,12	2,56%	168,05	2,02%
Aromatiques	2725,88	66,39%	3374,33	66,52%	5855,96	70,35%
Terpènes (1-R- α -pinene)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Sucres	<LQ	<LQ	71,61	1,41%	43,41	0,52%
Phénols	871,46	21,22%	544,94	10,74%	672,99	8,09%
Guaiacols	18,08	0,44%	68,53	1,35%	63,77	0,77%
HAPs	305,91	7,45%	457,81	9,02%	1214,19	14,59%
Anisoles	14,95	0,36%	<LQ	<LQ	13,69	0,16%
Total Général	4106,09	100%	5072,95	100%	8323,47	100%

Nous pouvons remarquer que les teneurs en goudrons dans le syngaz produit sont très élevées en fonction de la charge. Nous avons par exemple pour nos pellets de biomasse marine, une concentration en goudrons de 4,1 g/Nm³, contre 5 g/Nm³ pour les plaquettes de bois B et 8,3 pour les briquettes de bois B. La plus grande partie de ces goudrons est constituée des aromatiques et des HAPs, notamment du benzène à environ entre 65% et 70%. En fonction des applications visées par le syngaz, la problématique d'épuration du syngaz reste un point de vigilance à ne pas négliger.

Notons quand même que pour des applications chaleur comme cela a été le cas dans le cadre des essais réalisés dans cette étude, ces goudrons ne constituent pas un problème, puisqu'ils sont directement brûlés (donc thermiquement craqués) avec le syngaz. En revanche, pour d'autres types d'application, il faudra envisager des modes de conduite de procédé permettant de minimiser ces goudrons, sinon envisager le traitement et la purification du syngaz avant son utilisation.

3.3.2.4- Caractérisation des fumées

Les fumées de combustion ont été analysées en ligne au niveau de la cheminée à l'aide d'un analyseur de combustion industriel portable (*Figure 28*).



Figure 28 : Analyseur KIGAZ 500 pour le suivi des gaz émis

Cet analyseur portable de marque Kigaz 500 de fabrication KIMO intègre les techniques de mesures infrarouge et électrochimique, permettant ainsi son utilisation dans de multiples domaines avec une large gamme de paramètres. Cet appareil, permet des analyses semi-continues et continues des paramètres tels que : O₂, CO, H₂, NO, NO_x, NO₂, SO₂, CO₂, H₂S, C_xH_y. Par rapport aux versions commerciales identiques, celui de la plateforme PROVADEMSE dispose en plus de deux cellules électrochimiques pour SO₂ et NO₂ et d'un sécheur à effet Peltier type SEP-K5 intégré permettant ainsi une plus grande souplesse d'analyse, notamment en continue.

Les composés comme HF, HCl ont été analysés par les normes NF EN 1911, NF EN ISO 10304 et NF X 43-304, Ils ont en effet été piégés par barbotage dans des solvants appropriés, puis analysés en GC-MS.

Le **Tableau 14** présente la synthèse des résultats d'analyse de ces fumées.

Nous pouvons remarquer que les NO_x, les SO_x, le HCl, le plomb et les métaux sont élevés par rapport aux valeurs seuils d'émission exigées par la réglementation (arrêté du 4 Août 2018, relatif aux émissions atmosphériques pour les installations de combustion de biomasse et de combustibles solide soumises à la réglementation ICPE 2910).

Ainsi, si l'application faite du syngaz doit être la combustion, il est indispensable de penser au traitement de fumées, notamment des équipements de Denox des fumées afin de se mettre en adéquation avec les limites d'émission préconisées par la réglementation.

Tableau 14 : Emissions avec les VLE correspondant à l'arrêté du 3 août 2018 (2910) concernant les installations d'incinération (biomasse, combustibles solides, gazeux et liquides)

Composés	Essais Jour 1	Essais jour 2	VLE 2910 août 2018 (Autres combustibles solides)	VLE 2910 août 2018 (Biomasse)
Poussières (mg/Nm ³)	NA	NA	30	30
Monoxyde de carbone CO (mg/Nm ³)	65	0	200	250
Oxyde de soufre en équivalent SO ₂ (mg/Nm ³)	NA	NA	400	200
Oxyde d'azote en équivalent NO ₂ (mg/Nm ³)	936	899	300	300
HAP (mg/Nm ³)	NA	NA	0,1	0,1
COV hors méthane (mg/Nm ³)	NA	NA	50	50
HCl (mg/Nm ³)	117	NA	30	30
HF (mg/Nm ³)	<1.5	NA	25	25
Dioxine et furane (ng I-TEQ/Nm ³)	NA	NA	0,1	0,1
Cd, Hg, Tl et leurs composés	0,04	NA	0,05 mg/Nm ³ par métal et 0,1 mg/Nm ³ pour la somme exprimée en (Cd+Hg+Tl)	0,05 mg/Nm ³ par métal et 0,1 mg/Nm ³ pour la somme exprimée en (Cd+Hg+Tl)
As, Se, Te et leurs composés	0,17	NA	2 mg/Nm ³ exprimée en (As+Se+Te)	1 mg/Nm ³ exprimée en (As+Se+Te)
Pb et ses composés	2,20	NA	2 mg/Nm ³ exprimée en Pb	1 mg/Nm ³ exprimée en Pb
Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V, Zn et leurs composés (mg/Nm ³)	42,06	NA	20	20

Résultats et valeurs VLE à une référence de 6% d'oxygène dans les fumées

3.3.3) Détermination du taux de conversion et réalisation des bilans matière et énergie

3.3.3.1- Détermination du taux de conversion

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le taux de conversion peut être calculé de manière directe et indirecte (cf Tagutchou, 2008). L'estimation directe est basée sur le bilan matière entre l'entrée et la sortie ; la méthode indirecte considère les matières inorganiques de la charge en entrée comme traceur, en se basant sur l'hypothèse réaliste que celles-ci ne réagissent pas (ou très faiblement) au cours du procédé.

Tableau 15 : Taux de conversion calculé par voie indirecte (à partir du taux de cendres des résidus)

Echantillon	Taux de cendres		Taux de conversion
	Charge brute	Résidus	
Résidus Gazéif, Bois A	0,5%	11,8%	96,2%
Résidus gazéif, Briquette Bois B	3,26%	31,43%	92,65%
Résidus gazéif, pellets de biomasse marine	21,66%	75,85%	91,20%

Sur la base de ces calculs et à partir des résultats d'analyse donnés dans le **Tableau 15**, nous avons obtenu les taux de conversion de 91,20%. Ce taux de conversions est relativement plus faible que celui obtenu pour les plaquettes forestières dans une autre étude (96,2%), mais reste très élevé.

Nous remarquons donc que pour ces essais, nous avons environ 8% de la fraction organique de la charge qui n'a pas été convertie en gaz. Ceci montre que le taux de conversion du carbone doit encore être amélioré au niveau de la conduite de procédé afin de baisser encore au mieux cette fraction non convertie.

3.3.3.2- Bilan matière & énergie

Après chaque essai, nous avons réalisé un bilan matière entre les entrants et les sortants, Les données utilisées sont les données moyennes obtenues pendant plusieurs heures, dans une plage de fonctionnement de l'installation en régime permanent. Nous avons présenté précédemment la façon dont les principaux composants de ce bilan étaient calculés. Nous réalisons en effet un bilan matière sur l'ensemble de l'installation en subdivisant l'installation en 2 systèmes : système réacteur de gazéification et système chaudière de combustion du syngaz. Pour chaque système, nous identifions toutes les entrées et les sorties :

- L'entrée du système gazéification : débits d'alimentation charge, débits d'air procédé
- Sortie du système gazéification : débit de décendrage des résidus, débit de syngaz
- Entrée système combustion : Débit propane, débit syngaz sortie réacteur, débit air de combustion du syngaz
- Sortie du système de combustion : fumées de combustion de syngaz,

Pour l'ensemble de l'installation on peut dire que les entrants sont constitués du débit d'alimentation de la charge, des débits d'air process, du débit d'air de combustion du syngaz et du débit de propane tandis que les sortants sont constitués du débit de décendrage des résidus et du débit des fumées.

Suivant la même façon de procéder, nous pouvons réaliser le bilan d'énergie en considérant les mêmes systèmes et les mêmes entrants et sortants.

La **Figure 29** présente le bilan matière et énergie des essais de gazéification des pellets de biomasse marine. Ce bilan montre que pour le premier cas, nous avons en termes de bilan matière 93% de l'alimentation (charge brute + air process) qui est transformée en syngaz alors qu'on recueille 3,8% sous forme de résidus solides.

En ce qui concerne le bilan énergétique, nous pouvons dire que l'essai s'est déroulé à une puissance (base PCI de la charge entrante) de 47kW. Cette puissance a permis de produire 30kW (64%) de syngaz, 3,2 kW (7,1%) d'énergie dans les résidus (base PCI), 3kW (6,3%) de chaleur issue du refroidissement du syngaz et près de 10,7kW (22,6%) constituant l'énergie spécifique des résidus ($mCp\Delta T$) + les pertes pariétales.

Il est important de noter que ces essais n'ont pas été optimisés puisque ce n'était pas le premier objectif visé par cette étude. Les bilans et rendement d'un procédé optimisé seraient bien meilleurs.

Par ailleurs il convient aussi de noter que les pertes pariétales sont fonction des dimensions du réacteur. Or dans l'extrapolation de la taille (en termes de puissance) de l'installation, l'extrapolation des dimensions ne suit pas une équation linéaire. En quelque sorte, par exemple, un réacteur de 100 kW pourrait avoir un diamètre extérieur de 1m sans que pour autant un réacteur de 1MW ait un diamètre extérieur de 10 m. Ceci signifie que les pertes pariétales ne sont pas non plus une fonction linéaire de la puissance et ne sauraient être aussi liées à la quantité de déchets traitée.

Les réacteurs industriels ont des pertes pariétales beaucoup plus faibles que celles observées à l'échelle pilote.

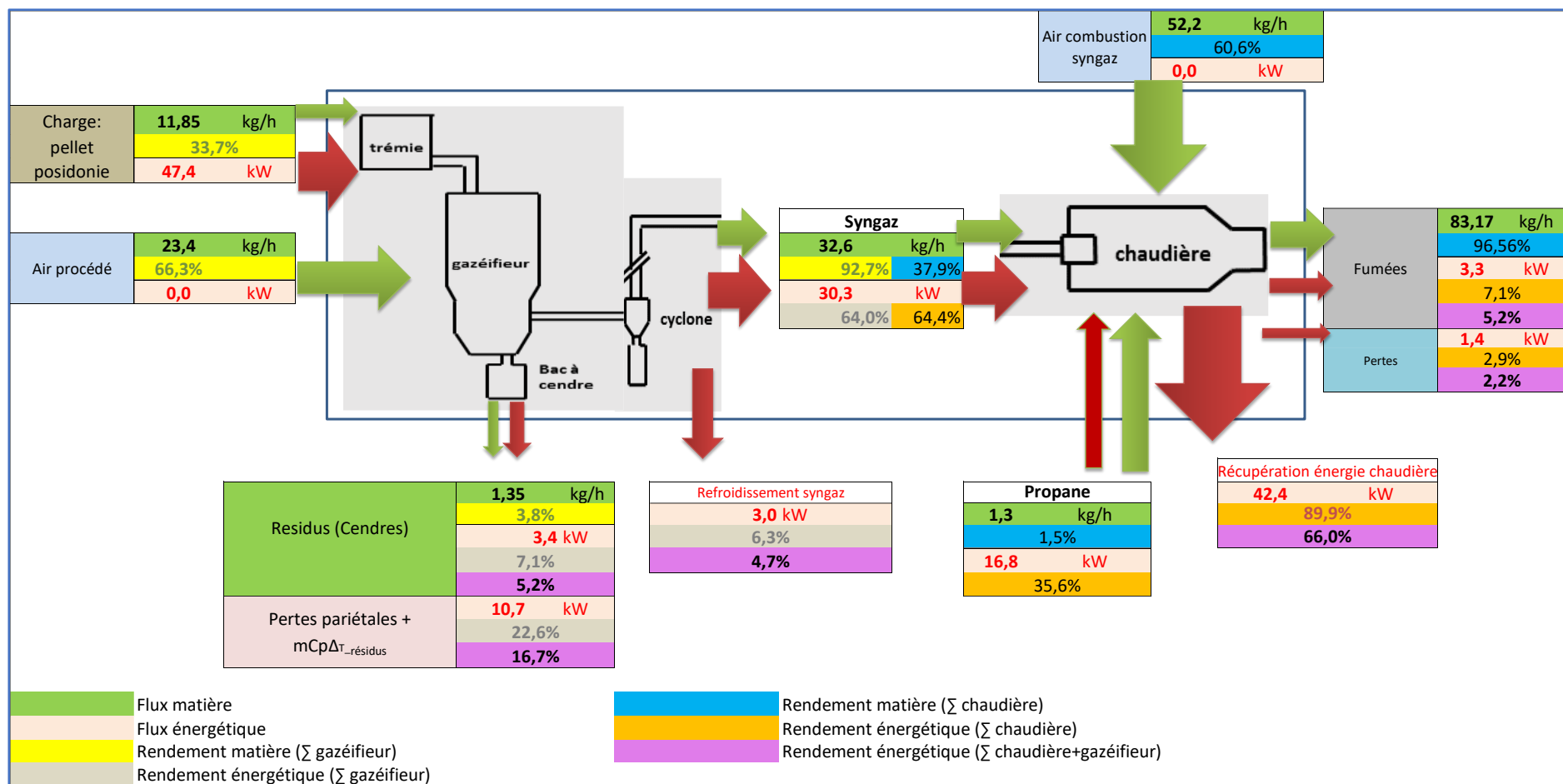


Figure 29 : Bilan matière et énergie de l'ensemble du procédé de gazéification des pellets de biomasse marine

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude réalisée au sein de la plateforme PROVADEMSE de l'INSA de Lyon avait pour objectif de réaliser des recherches de R&D sur la faisabilité technique et environnementale de traitement des résidus de biomasse marine par gazéification. Un accent a été mis sur la préparation de la charge avant traitement. Ces opérations de préparation ont montré qu'il était indispensable que les résidus de biomasse marine subissent quelques opérations unitaires avant gazéification. Les principales opérations unitaires identifiées et réalisées avant gazéification sont :

- *Séchage*
- *Tamissage et séparation des fractions fines (fraction <0,5mm)*
- *Densification par pelletisation*

- ❖ **Séchage** : Les opérations de séchage ont été précédées d'une étude de la cinétique de séchage suivant diverses conditions opératoire (température de séchage, durée du séchage, épaisseur de la couche, etc.). En phase de préparation, il a été démontré qu'il fallait ramener l'humidité des résidus de biomasse marine de plus de 60% à environ 15 à 20%.
- ❖ **Tamissage / séparation** : une étude granulométrique fine a été réalisée sur les résidus de biomasse marine et des analyses (MOT, PCI, taux de cendres) réalisées sur chaque fraction. L'interprétation des résultats obtenus nous ont permis de constater que les fractions fines (en deçà de 500µm) représentaient environ 10% de la masse totale. Mais ce qui a été important c'est que cette fraction concentrait la grande partie des matières minérale de la charge brute tandis que la quasi-totalité de la fraction organique, donc de l'énergie était concentrée dans la fraction opposée (sup. à 500µm). C'est ce qui dans notre démarche a justifié le bien fondé de réaliser en phase de préparation la séparation des fractions fines inférieures à 500µm.
- ❖ **Densification** : La masse volumique des résidus de biomasse marine séchés ne représente que 119 kg/m³). Cette valeur est trop faible pour que ce déchet convienne à un réacteur de gazéification à lit fixe, dont l'écoulement dans le réacteur est gravitationnel. Il était donc nécessaire de procéder à la pelletisation de cette charge et nous avons pu obtenir, après cette opération, des pellets d'une densité de plus de 480 kg/m³, densité qui convient mieux pour ce genre de procédés de gazéification à lit fixe.

Après les opérations de préparation suivant la démarche ci-dessus synthétisée, nous avons réalisé plusieurs heures d'essais de gazéification s'étalant sur plus de 2 jours. Ces essais ont été précédés par une phase de caractérisation fine des pellets de biomasse marine obtenus après préparation.

Enfin, l'étude proprement dite de faisabilité de gazéification à l'échelle pilote a porté sur des pellets de biomasse marine. Ces essais nous ont permis de valider le bon comportement mécanique du lit de gazéification (écoulement, perte de charge, tassement, voûtage, etc.).

Nous avons ensuite analysé tous les effluents solides, liquides et gazeux issus du procédé. Une attention particulière a été portée à l'analyse du syngaz et l'identification des goudrons (composés considérés comme tels). En termes d'émissions gazeuses (émissions atmosphériques) nous avons réalisé une analyse des fumées, ce qui nous a permis de confronter les résultats obtenus à la réglementation en vigueur. Nous avons noté particulièrement les teneurs élevées en NOx qui dépassent les valeurs limites préconisées par les diverses réglementations.

Les résidus solides ont été caractérisés, ce qui nous a permis de remarquer que ces résidus ne respectaient pas les valeurs limite préconisées pour les cendres issues des installations relevant de la rubrique ICPE 2910-B.

Nous avons donc démontré que la gazéification des résidus végétaux issus du traitement des sédiments marins présentait un fort potentiel. Cependant, une autre filière devrait être trouvée pour les fractions fines (<500µm), en majorité du sable, mais qui représente moins de 10% en masse des résidus végétaux bruts. Par ailleurs, si le gaz a pour vocation à être brûlé, une attention particulière doit être portée aux émissions atmosphériques. Il serait même plus judicieux d'envisager des équipements de traitement de fumées (NOx, HCl, métaux).

V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✓ **J.P. Tagutchou, L. Van de Steene, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador** (2013) "Gasification of Wood Char in Single and Mixed Atmospheres of H₂O and CO₂"; *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 35, Issue 13, may 2013, P, 1266-1276 (11p)
- ✓ **J.P. Tagutchou, P. Naquin** (2012) : "Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou", *Déchets Sciences & Techniques, Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*, Vol, 62, Nov, 2012, Lyon – France
- ✓ **L. Van de Steene, J.P. Tagutchou, F. Mermoud, E. Martin, S. Salvador** (2010) "A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterize wood char gasification" *Fuel*, Vol, 89, Issue 11, Nov, 2010, P, 3320-3329 (10p)
- ✓ **L. Van de steene, J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador** (2011) "Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂ and char-O₂ reactions"; *Chemical Engineering Science*, Vol, 66, Issue 20, oct, 2011, P, 4499-4509 (10p)
- ✓ **Thierry Godjo, Jean-Philippe Tagutchou, Pascale Naquin, Rémy Gourdon** (2015) « Valorisation des coques d'anacarde par pyrolyse au Bénin », doi: 10.4267/déchets-sciences-techniques, *Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*, 3282, Vol, 70, Nov, 2015, Lyon - France
- ✓ **J.P. Tagutchou, P. Naquin** (2012) : "Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou" colloque international E3D sur « l'Eau, les Déchets et le Développement Durable », 21-24 mars 2012, Agadir (Maroc)
- ✓ **Tagutchou J.P., Van de Steene L., Salvador S., Golfier F., Martin E., Mermoud F., Moalic J.B.,** (2007) "Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical characterisation" *EUROTHERM 81*, Albi, France, 4-6 juin 2007; 7p
- ✓ **Jenna Jambeck, Keith Weitz, Helena Solo-Gabriele, Timothy Townsend, Susan Thorneloe** (2007)," CCA-Treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs With waste-to-energy and MSW landfill disposal", *Waste Management*, Vol, 27, 21–28
- ✓ **L. Helsen, E. Van den Bulck** (2005), "Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes", *Environmental Pollution*, (134), 301–314
- ✓ **L. Helsen and E. Van den Bulk** (2003), "Metal retention in the solid residue after temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood", *Environmental Engineering Science*, Vol 20, 569-580
- ✓ **Thomas W. Marrero, Brendan P. McAuley, William R. Sutterlin, J. Steven Morris, Stanley E. Manahan** (2004), " Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of Sewage sludge", *Waste Management* (24)193–198
- ✓ **Ange Nzihou, Brian Stanmore** (2013), "The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass - A brief review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol, 256–257, 56–66
- ✓ **ADEME** (2016) « Gazéification des bois de recyclage », Rapport final du projet GABOREC – Convention ADEME n°1301C0097 ; Etude réalisée en partenariat avec : PRROVADEMSE, COGEBIO, SUEZ, DEEP-INSA Lyon

PRODOTTO T2.3.6 : TEST DI FATTIBILITA PER LA PREPARAZIONE E LA GASSIFICAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI DEI SEDIMENTI MARINI DRAGATI

SINTESI

La presente relazione riassume i principali risultati degli studi di fattibilità sulla preparazione e il recupero mediante gassificazione dei residui delle biomasse marine provenienti dal trattamento dei sedimenti di dragaggio di Tolone, eseguiti nell'ambito del progetto INTERREG SEDITERRA.

Produzione dei residui di biomasse marine

I sedimenti provenienti da Tolone e inoltrati al CPEM ENVISAN di La Seyne-sur-Mer sono stati sottoposti da parte di ENVISAN a un trattamento in due fasi, che ha consentito di separare la frazione minerale dei sedimenti, indirizzata verso altri canali di recupero, da quella organica, destinata alla valorizzazione energetica.

La prima fase consiste nel collocare i sedimenti all'interno di un serbatoio d'acqua, munito di piani inclinati e di una coclea che permette di separare i residui organici più grossolani in base alla densità. La seconda parte del trattamento viene eseguita sui residui ottenuti e consiste nella separazione sott'acqua dei residui vegetali con l'ausilio di due setacci a tamburo.

I residui organici oggetto del presente studio sono stati ricavati grazie a questa seconda fase.

Preparazione dei residui di biomasse marine

Le parti di residui vegetali che possono essere destinate alla valorizzazione energetica sono quella fibrosa e quella granulare non sabbiosa. La tecnologia utilizzata nel trattamento termico è la pirogassificazione in letto fisso, per la quale i rifiuti sotto forma di fibre e granuli non sono adatti, a causa della loro scarsa densità. Risulta dunque indispensabile la preparazione dei rifiuti (setacciatura, separazione e pellettizzazione), affinché questi rispondano alle caratteristiche fisiche necessarie per il trattamento in letto fisso.

Per preparare i campioni di residui di biomasse marine ai fini della gassificazione, abbiamo prima stabilito il tasso di umidità e studiato la cinetica di essiccazione dei campioni, ne abbiamo determinato la composizione in base alla loro natura (fibre e granuli) e la rispettiva distribuzione granulometrica. Abbiamo inoltre studiato le loro caratteristiche fisico-chimiche e ricondizionato i campioni a un tasso d'umidità ottimale, prima della loro pellettizzazione.

I residui di biomassa marina sono stati dunque preparati, dopo l'ottimizzazione del loro valore energetico mediante essiccazione e l'estrazione mediante setacciamento della frazione superiore a 500 µm. Questa rappresenta più del 90% della massa secca di residui vegetali, il cui contenuto di cenere (21%) è ridotto rispetto al campione grezzo e il cui valore energetico (>17 MJ/kg) è superiore a quello del campione grezzo e simile a quello di combustibili come il legno. Quanto alla frazione inferiore a 500 µm, essenzialmente sabbiosa, potrebbe essere oggetto di una valorizzazione ancora da studiare. Dopo aver eliminato la frazione inferiore a 500 µm, i campioni sono stati ricostituiti in proporzione a ciascuna frazione (fibre 25% e granuli: 75%) e umidificati al 30%, prima di essere ridotti in pellets. I pellets sono stati poi essiccati all'aria aperta per raggiungere un'umidità residua inferiore al 20%, prima della gassificazione.

Caratteristiche dei pellets di biomasse marine

I pellets di biomasse marine presentano un contenuto di cloro superiore alla soglia stabilita per la valorizzazione energetica in caldaia a biomassa. La loro composizione (analisi degli elementi e del contenuto di metalli) è, invece, compatibile con la loro valorizzazione energetica come CSS (combustibile solido secondario). Tali pellets possono dunque essere recuperati negli impianti elencati nella lista ICPE 2971, come per esempio gli impianti di pirogassificazione.

Considerato l'elevato contenuto di cenere di questi residui di biomasse marine, nonostante l'eliminazione della frazione inferiore a 500µm, si è reso necessario uno studio del comportamento alla fusione delle ceneri che ha dimostrato che la gassificazione di tali residui vegetali può presentare il rischio di produrre quantità importanti di ceneri fuse, che potrebbero solidificarsi per raffreddamento, con conseguenze gravi sul deflusso del materiale nei reattori o nei sistemi d'evacuazione delle ceneri. Questo aspetto costituisce un limite operativo da verificare ed eventualmente risolvere nell'ambito dello sviluppo industriale di questa soluzione di valorizzazione energetica dei residui di biomasse marine.

Dispositivo sperimentale di gassificazione

Il dispositivo sperimentale di gassificazione utilizzato per le prove di fattibilità della valorizzazione energetica è un reattore di pirogassificazione a letto fisso equicorrente, della potenza di 100 kW. Il reattore è stato specialmente predisposto per le esigenze di PROVADEMSE, per poterlo adattare al trattamento di determinati rifiuti e di disporre dell'insieme dei dati necessari per la verifica del comportamento della materia nel reattore, la valutazione del rendimento della gassificazione e la determinazione del bilancio di materia ed energia dell'operazione. Il reattore è completato da uno scambiatore per il raffreddamento del syngas prodotto, da una caldaia destinata alla combustione del syngas raffreddato e da un aerotermostato per la dissipazione delle calorie prodotte dalla caldaia.

Monitoraggio della gassificazione

Il funzionamento del reattore di gassificazione è stato monitorato attraverso la misurazione dei seguenti parametri:

- flusso d'aria iniettato nelle varie zone del reattore (essiccazione o pirolisi, ossidazione, riduzione);
- temperature di zone diverse, compreso il gas prodotto (syngas), dalla sua fuoriuscita dal reattore fino all'ingresso in caldaia al momento del raffreddamento;
- pressione e perdita di carico in diversi punti del reattore;
- combustione del syngas, andamento dei flussi di syngas, dell'aria di combustione e dei fumi;
- recupero del calore e determinazione della potenza del syngas.

Risultati degli esperimenti di gassificazione

Questi esperimenti hanno permesso di verificare il comportamento meccanico del letto di gassificazione (deflusso, perdita di carico, ristagno, curvatura, etc...), nonostante l'osservata formazione di solidificazioni tra i residui. L'esecuzione di queste prove, sembra essere anche più semplice rispetto a quella degli stessi esperimenti condotti a partire da residui di legno (cippato).

Le prove hanno dimostrato che il calore in uscita prodotto dal reattore di gassificazione di biomassa marina residuale può essere utilizzato per le operazioni di essiccazione dei residui vegetali, che precedono la gassificazione.

Le caratteristiche di combustione del syngas prodotto sono simili a quelle osservate in altri combustibili come il cippato.

La combustione del syngas all'interno della caldaia ha permesso di produrre una potenza media intorno ai 50 kW, di cui 17 kW apportati dal propano. Un'ottimizzazione del processo potrebbe consentire un buon funzionamento anche senza l'apporto di propano. Il rapporto energetico della caldaia mostra che i catrami contenuti nel syngas costituiscono una parte non trascurabile del contenuto energetico prodotto dalla gassificazione.

La realizzazione delle prove di pirogassificazione e le operazioni di manutenzione successive hanno permesso di mettere in evidenza fenomeni di corrosione all'interno della caldaia impiegata per la combustione del syngas. Questo costituisce un limite operativo da verificare e, eventualmente, risolvere nell'ambito dello sviluppo industriale di questa soluzione di valorizzazione energetica delle biomasse marine residuali.

Caratteristiche dei prodotti della gassificazione

La caratterizzazione dei diversi prodotti ottenuti con questo procedimento, residui solidi, syngas e fumi, è stata realizzata mediante analisi fisico-chimiche, analisi elementali e analisi del contenuto di inorganici.

I residui solidi derivati dal processo di gassificazione di pellets di biomasse marine presentano contenuti di cloruro e di metalli relativamente importanti, per via della loro concentrazione all'interno della materia, privata di una parte del suo contenuto organico. Tale composizione li rende inadeguati per una valorizzazione energetica secondaria all'interno di impianti di combustione di biomasse.

La composizione del syngas prodotto a partire da pellets di biomasse marine dimostra che esso è di qualità inferiore rispetto a un syngas ottenuto dal cippato, il che si traduce in un PCI più scarso (3,85 MJ/Nm³ contro i 4,65 MJ/Nm³ del syngas derivato dal cippato). Inoltre, la gassificazione dei pellets di biomasse marine conduce alla produzione, nel syngas, di un contenuto dello 0,12% di H₂S, in parte responsabile dei fenomeni di corrosione osservati al momento delle operazioni di manutenzione.

L'analisi del syngas è stata condotta attraverso il prelievo dei catrami (*Tar Protocol*), la cui analisi specifica è stata affidata al CIRAD di Montpellier, e la misurazione costante dei gas permanenti in fase gassosa, mediante micro gascromatografo. Il syngas derivato da pellets di biomasse marine ha un contenuto di catrami pari a 4,1 g/Nm³, simile a quello del syngas derivato da cippato di legno B. Questi catrami sono principalmente costituiti da composti aromatici e da IPA, per circa il 70%. Secondo le applicazioni previste per il syngas, potrebbe rendersi necessaria una fase di depurazione (non necessaria nel nostro caso di alimentazione di una caldaia adattata).

L'analisi dei fumi di combustione del syngas rileva contenuti di NO_x, SO_x, idrocarburi, piombo e somme di elementi metallici (Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V, Zn) superiori alle soglie di emissione stabilite per gli impianti di combustione delle biomasse e dei combustibili solidi, soggette al regolamento per gli impianti classificati per l'ambiente (ICPE 2910). Dunque, se il syngas è destinato alla combustione, è indispensabile effettuare un trattamento dei fumi, in particolare mediante impianti di abbattimento delle emissioni di NO_x (DeNO_x), per adeguarsi alle soglie di emissione consentite dal regolamento.

Rendimento del processo di gassificazione

In termini di rendimento, i test realizzati hanno consentito di convertire il 91,2% della materia organica in gas combustibile. Tale tasso di conversione è piuttosto importante ma potrebbe essere migliorato con alcuni interventi sulla condotta del procedimento, in modo tale da avvicinarsi al tasso di conversione ottenuto con scarti di legno A o cippato (96%).

Il bilancio di materia mostra che il 93% dell'alimentazione (carico lordo e aria di processo) è trasformato in syngas, mentre i residui solidi rappresentano il 3,8% della materia in ingresso. Il bilancio energetico di questi esperimenti, che non corrispondono a delle condizioni ottimali di funzionamento, mostra che la potenza in ingresso (47 kW), basata sul PCI del carico, ha permesso di produrre 30 kW di syngas, 3,2 kW di energia nei residui (PCI), 3 kW di calore derivato dal raffreddamento del syngas e 10,7 kW di energia specifica dei residui e delle perdite parietali.

Conclusioni e prospettive

Abbiamo dunque dimostrato che la gassificazione dei residui vegetali derivati dal trattamento dei sedimenti marini presenta un forte potenziale. Ciononostante, per le frazioni sottili (<500µm), sarebbe necessario individuare un'altra filiera di valorizzazione. Si tratta in particolare di sabbie, che rappresentano meno del 10% della massa vegetale residuale lorda. Inoltre, se il gas è destinato alla combustione, particolare attenzione deve essere prestata alle emissioni nell'atmosfera e devono essere previsti degli impianti di trattamento dei fumi (NO_x, Idrocarburi insaturi, metalli).

RINGRAZIAMENTI

Vogliamo ringraziare tutti i collaboratori tecnici e amministrativi che hanno contribuito alla realizzazione del presente studio.

Quest'ultimo non avrebbe potuto aver luogo senza il contributo e l'impegno di alcune persone che intendiamo ringraziare calorosamente.

- **Dott. Jean-Philippe TAGUTCHOU**, *PROVADEMSE, Responsabile scientifico e tecnico dello studio*
- **Dott. Emmanuel VERNUS**, *Direttore tecnico di PROVADEMSE*
- **Pr. Jacques MÉHU**, *Direttore scientifico di PROVADEMSE*
- **Mme Carole GAIGNAIRE**, *Assistente ingegnere presso PROVADEMSE*
- **M. Mario MASAPOLLO**, *Tecnico superiore, INSA de Lyon - GEOMAS*
- **M. Karim LOUNIS**, *Assistente ingegnere presso PROVADEMSE*
- **Dott. Mohamed ABDELGHAFOUR**, *Project manager PROVADEMSE*
- **M. Foued NOUI**, *Tecnico superiore elettrotecnico, PROVADEMSE*
- **M. Nicolas SANCHEZ**, *Ingegnere stagista PROVADEMSE*
- **Dott. Arezki BOUNACEUR**, *Ing. project manager, PROVADEMSE*
- **Dott. Erwan TESSIER**, *Ing. Ricercatore INSA de Lyon, coordinatore del progetto SEDITERRA*
- **M. Lilian RAHYR**, *Responsabile del CPEM ENVISAN di La Seyne s/ mer*

I. INTRODUZIONE

I.1) CONTESTO GENERALE

La valorizzazione dei rifiuti e lo sviluppo delle energie rinnovabili sono due tra le poste in gioco di primaria importanza del ventunesimo secolo. In effetti, da una trentina d'anni a questa parte, i contesti regolamentari europei e francesi inducono gli attori del settore dei rifiuti (industriali, collettività territoriali, etc...) a prevenire la produzione dei rifiuti, a promuovere le operazioni di conversione in materia e/o energia e a minimizzare il ricorso allo stoccaggio definitivo (Direttiva 2008/98/CE).

In Francia, la gerarchizzazione delle operazioni di gestione dei rifiuti è andata di pari passo con gli obiettivi nazionali espressi in cifre, precisati dalla legge di programmazione relativa alla realizzazione di Grenelle Environnement (Grenelle 1, 2009). La legge francese sulla transizione energetica per la crescita verde (LTECV) del 17 agosto 2015 riprende i due pilastri della valorizzazione dei rifiuti e dello sviluppo delle energie rinnovabili, fornendo degli obiettivi in cifre, ribaditi dalla legge del 10 febbraio 2020 relativa alla lotta contro gli sprechi e all'economia circolare:

- da una parte, una riduzione della messa a discarica dei rifiuti pari al 30% nel 2020 e al 50% nel 2025, rispetto al 2010, e la valorizzazione energetica di almeno il 70% dei rifiuti che non possono essere riconvertiti in materia;
- dall'altra, una riduzione del 40% delle emissioni di gas a effetto serra, rispetto ai livelli del 1990, e del 30% del consumo primario di energia fossile, rispetto ai livelli del 2012, entro il 2030.

Le operazioni di dragaggio dei sedimenti marini comportano, in alcuni casi, il recupero di quantità importanti di biomasse marine, così come di poseidonia. Le operazioni di trattamento dei sedimenti di dragaggio permettono di separare una frazione prevalentemente minerale valorizzabile e di produrre residui vegetali, i quali, malgrado la presenza di sabbia, potrebbero essere destinati alla valorizzazione energetica evitandone così la messa a discarica.

I.2) OBIETTIVI DELLO STUDIO

Avviato dal dipartimento del Var (in continuità con i lavori realizzati nell'ambito dei progetti SEDIMARD, SEDIMED e CAP Sédiments), il progetto di collaborazione SEDITERRA coinvolge partner francesi (INSA di Lione, Collettività di Corsica) e italiani (ISPRA di Livorno, DISTAV di Genova, Regione Autonoma della Sardegna, Provincia di Pisa).

Il programma INTERREG franco-italiano SEDITERRA mira a estendere un processo di capitalizzazione attraverso uno scambio di buone pratiche e la relativa appropriazione a livello transfrontaliero (Italia/Francia) che permetta l'emergere di una regolamentazione adeguata e comune della gestione terrestre dei sedimenti.

Attraverso il contratto di subappalto stipulato tra l'INSA di Lione e INSAVALOR (piattaforma PROVADEMSE) il 21/04/2017, l'INSA di Lione ha affidato a PROVADEMSE la realizzazione dello studio intitolato «Concezione e realizzazione di impianti pilota *in situ*».

La prima parte dello studio riguarda la concezione, la realizzazione e l'avviamento di impianti pilota per il riutilizzo dei materiali trattati nelle filiere delle tecniche stradali o dei terrapieni in cemento, nel centro di produzione di materiali ecologici di Tolone, gestito da ENVISAN France, gruppo di Yan de Null. Gli esperimenti sono effettuati su sedimenti con e senza residui vegetali, al fine di studiare l'impatto della presenza di questi ultimi.

La seconda parte tratta della possibilità di valorizzazione energetica dei residui di biomasse marine: PROVADEMSE ha effettuato uno studio sul trattamento termico delle frazioni fibrose e granulari di residui vegetali, al fine di determinarne il potenziale di valorizzazione energetica e di assicurarne la valutazione. La sperimentazione è stata realizzata a livello pilota nei laboratori e sulla piattaforma PROVADEMSE. La presente relazione descrive lo studio realizzato e i risultati ottenuti.

PROVADEMSE è una piattaforma d'innovazione tecnologica di proprietà di INSAVALOR, la filiale di valorizzazione dell'INSA di Lione. Grazie ai suoi esperti altamente qualificati e a più di 30 anni d'esperienza nel campo della gestione dei rifiuti, PROVADEMSE sostiene lo sviluppo delle eco-tecnologie, favorendo le relazioni tra i laboratori e le imprese, con il vantaggio di disporre di un accesso privilegiato alle conoscenze, al know-how e a alle competenze della rete accademica e industriale, sia nazionale che europea. Sviluppa e sperimenta soluzioni tecniche innovative di bonifica del suolo e dei sedimenti e di riconversione dei rifiuti in materiali ed energia. Creata e etichettata nel 2008 dal polo concorrenziale AXELERA, dal 2015 PROVADEMSE ha riunito l'insieme della squadra di POLDEN creata nel 1998 e quella di INSAVALOR, al fine di rispondere alle problematiche legate alla gestione e alla valorizzazione dei rifiuti industriali.

PROVADEMSE dispone di attrezzature efficienti per effettuare le prove, in particolare di un impianto pilota di gassificazione a letto fisso ben equipaggiato. Tale impianto ha consentito lo svolgimento degli esperimenti sia di preparazione, sia di gassificazione dei pellets di biomasse marine.

La presente relazione riassume i principali risultati degli studi di fattibilità della preparazione e della valorizzazione, mediante gassificazione, dei residui delle biomasse marine provenienti dal trattamento dei sedimenti di dragaggio marino di Tolone, nell'ambito del progetto INTERREG SEDITERRA.

II. PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI

II.1) APPROVVIGIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI RESIDUI VEGETALI

I sedimenti provenienti da Tolone e inoltrati al CPEM ENVISAN di La Seyne-sur-Mer sono stati sottoposti da parte di ENVISAN, a un trattamento in due fasi, che consente di separare la frazione minerale dei sedimenti, indirizzata verso altri canali di recupero, dalla frazione organica, destinata alla valorizzazione energetica.

La prima fase consiste nel mettere i sedimenti all'interno di un serbatoio d'acqua munito di piani inclinati e di una coclea che permette di separare i residui organici più grossolani, in base alla densità. La seconda parte del trattamento viene effettuata sui residui e consiste nella separazione dei residui vegetali mediante due setacci a tamburo subacquei. Le biomasse marine oggetto del presente studio sono state ottenute grazie a questa seconda fase.

2.1.1) Approvvigionamento

PROVADEMSE ha confezionato due campioni di circa 500 kg di residui vegetali ciascuno, in due periodi distinti. I campioni sono stati conservati a temperatura ambiente. La figura 1 illustra un campione grezzo di questi residui vegetali.



Figura 1: Il campione di biomasse marine come ricevuto

Dal momento della ricezione dei campioni, la prima fase è la caratterizzazione fisico-chimica. Abbiamo effettuato la caratterizzazione seguendo le modalità previste dalla normativa per i CSS (combustibili solidi secondari). Oltre a tali norme, sono state prese in considerazione alcune proprietà legate al comportamento meccanico della materia durante il trattamento termico.

Le parti di residui vegetali che possono essere oggetto di una valorizzazione energetica sono quella fibrosa e quella granulare non sabbiosa. Dal momento che la tecnologia prevista per il trattamento termico è quella a letto fisso, i rifiuti sotto forma di fibre e granuli non sono idonei. Risulta dunque indispensabile la loro preparazione (setacciatura, separazione e pellettizzazione) affinché essi assumano le caratteristiche adeguate per il trattamento in letto fisso.

2.1.2) Metodo di preparazione

Per preparare i campioni di biomasse marine alla gassificazione abbiamo prima determinato il tasso di umidità e studiato la cinetica di essiccazione dei campioni, stabilito la loro composizione e la loro distribuzione granulometrica. Abbiamo inoltre ricondizionato i campioni prima della loro pellettizzazione. Le diverse fasi sono descritte nel dettaglio nei seguenti paragrafi.

2.1.3) Operazione di essiccazione e cinetica d'essiccazione

Per conoscere il comportamento termico dei campioni di biomasse marine durante le operazioni di essiccazione, abbiamo studiato la cinetica di essiccazione in diverse condizioni (temperatura, durata e spessore dello strato trattato). La cinetica di essiccazione dei residui vegetali è determinata mettendo i campioni in essiccatore a 60°C e rilevandone la massa, in un primo momento ogni mezz'ora e poi ogni ora. Viene valutata anche influenza dello spessore dei residui vegetali sui tempi di essiccazione, utilizzando strati di diverso spessore.

I seguenti campioni sono stati costituiti per determinare la cinetica di essiccazione:

- 3 campioni dello spessore di 1 cm
- 3 campioni dello spessore di 2 cm
- 3 campioni dello spessore di 3 cm

I risultati dello studio sono presentati nelle seguenti figure: **Figure 2, Figure 3 e Figure 4.**

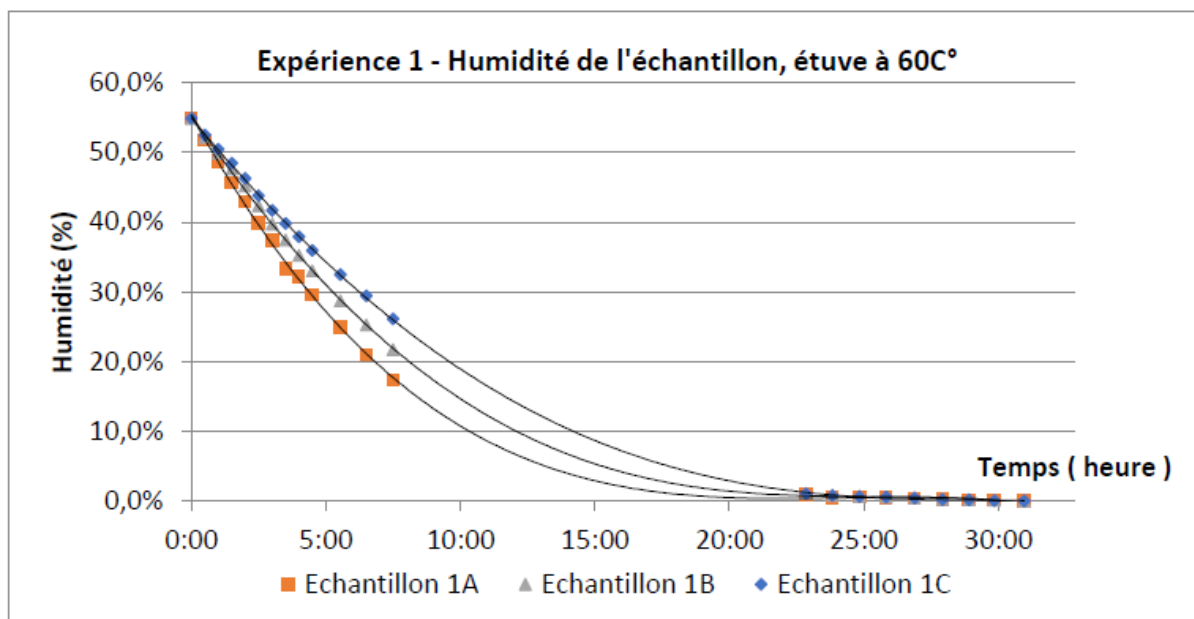


Figura 2 : Cinetica d'essiccazione, 1 cm di spessore

Nel corso del primo esperimento, l'insieme dei campioni possiede un contenuto d'acqua compreso tra il 55 % e il 56 % sulla massa secca. In condizioni operative identiche, la variazione dell'umidità dipende dalla composizione del campione. Si può considerare che il campione abbia un tasso di umidità inferiore al 10%, a partire da 15 ore di essiccazione e che sia completamente secco a partire dalle 30 ore di essiccazione a 60°C.

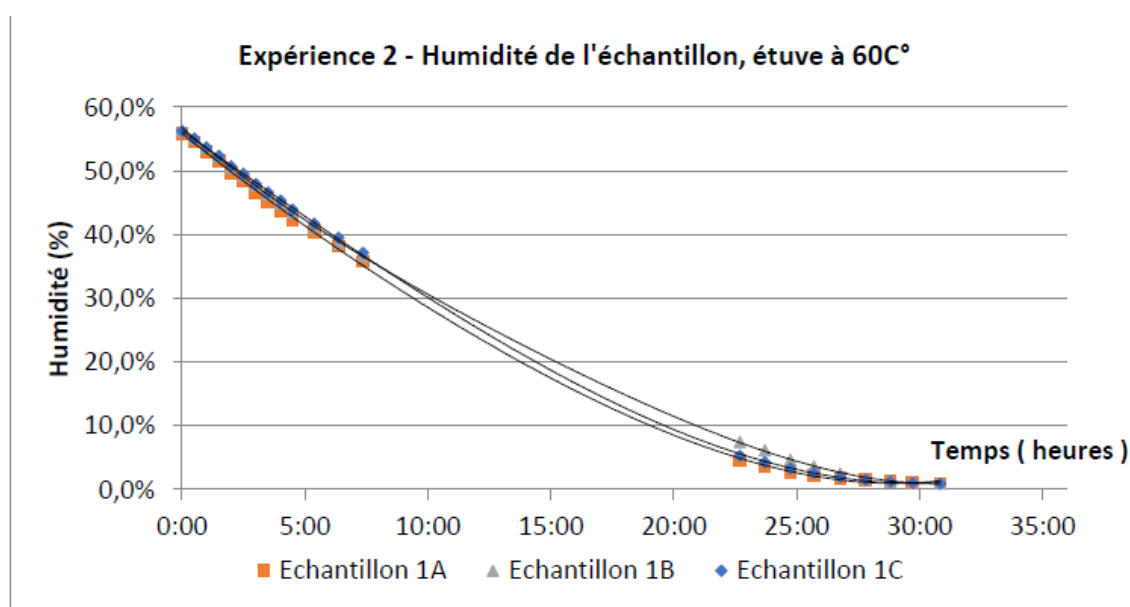


Figura 3 : Cinetica d'essiccazione, 2 cm di spessore

Nel secondo esperimento, i campioni hanno un'umidità iniziale del 56%. La cinetica di essiccazione dei campioni presi in esame in questo esperimento è simile e, di conseguenza, si può concludere che i campioni sono più omogenei di quelli dell'esperimento 1. L'umidità è inferiore al 10% dopo 20 ore di essiccazione. Il campione può essere considerato completamente secco dopo 35 ore in essiccatore.

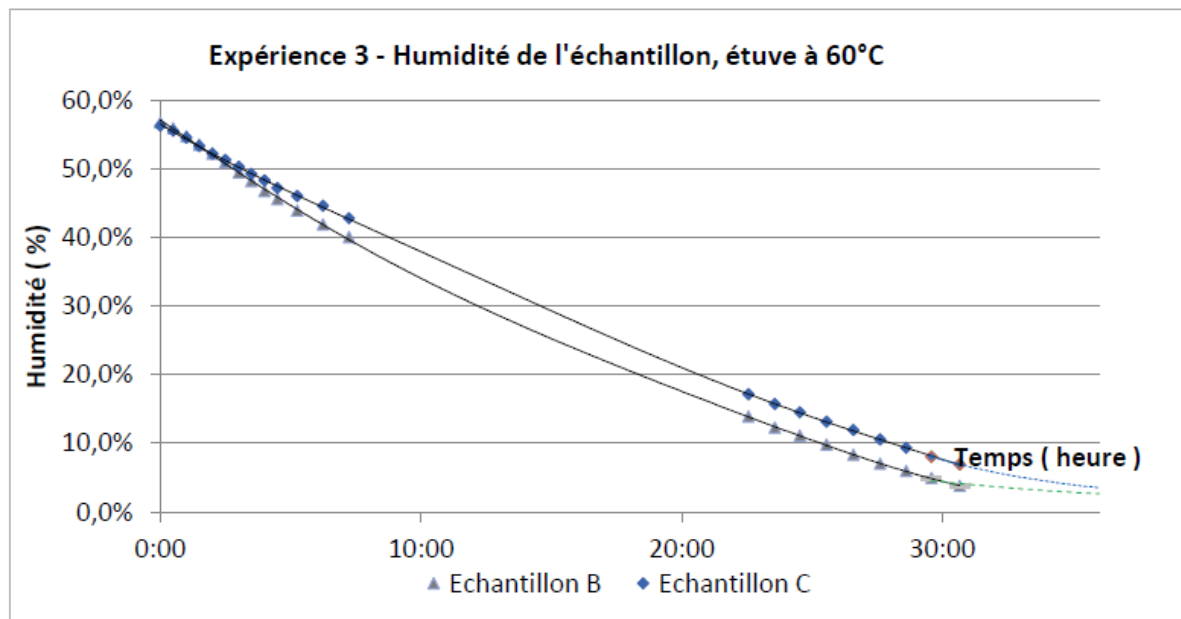


Figura 4 : Cinetica d'essiccazione, 3 cm di spessore

Nel terzo esperimento, l'umidità iniziale dei campioni è ugualmente del 56%. Il campione A non è stato preso in considerazione in questa prova, per via di un incremento della sua umidità, dovuto a un fattore esterno. A questo spessore, l'umidità è inferiore al 10% dopo 30 ore di essiccazione e il campione si può considerare completamente secco dopo 60 ore in essiccatore. Lo spessore dello strato di residui vegetali è un fattore determinante per quanto riguarda il tempo di essiccazione dei campioni e l'umidità che si desidera ottenere.

Le varie cinetiche di essiccazione ottenute in questo studio sono influenzate dal tipo di essiccatore e dalle relative caratteristiche. In un essiccatore più grande, come quello utilizzato per essiccare 500 kg di residui vegetali, l'essiccazione è più rapido grazie a un miglior spostamento dell'aria, che permette una circolazione ottimale.

I risultati di questo studio ci consentono di avere informazioni e conoscenze sulla cinetica di essiccazione dei campioni di biomassa marina.

2.1.4) Studio della separazione mediante setacciatura

2.1.4.1- Operazioni di setacciatura

L'operazione di setacciatura è stata realizzata per determinare la composizione dei campioni di residui vegetali. I campioni ricevuti sono composti da fibre e da un miscuglio granulare (granelli, radici e sabbia). La parte fibrosa è stata scartata manualmente da quella granulare per ottenere una migliore ripartizione visiva del campione. La **Figure 5** illustra quest'operazione.



Figura 5 : Setacciatura

2.1.4.2- Distribuzione granulometrica

Abbiamo utilizzato i seguenti intervalli granulometrici: 0-125 μ m, 125-200 μ m, 200-500 μ m, 500-1000 μ m, 1000-3150 μ m e superiore a 3150 μ m.

La **Figure 6** mostra una rappresentazione delle diverse frazioni massiche e l'evoluzione delle frazioni massiche cumulate ottenute al momento della distribuzione granulometrica.

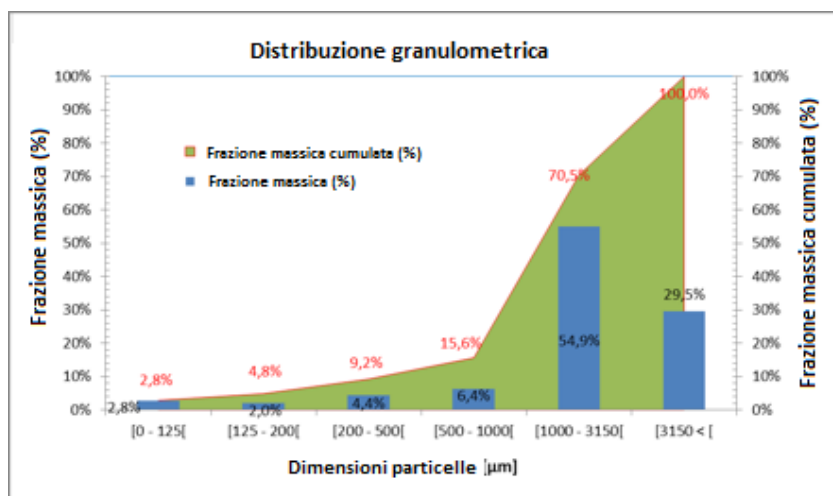
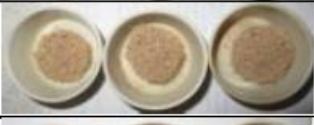
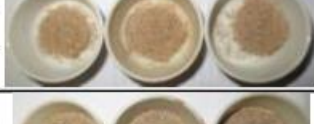
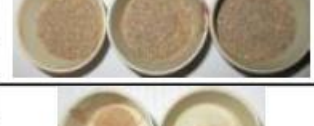
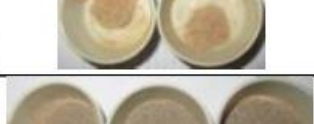


Figura 6: Distribuzione granulometrica dei residui vegetali

Possiamo constatare che meno del 10% delle masse presenta una granulometria inferiore ai 500µm, mentre più del 90 % delle particelle ha una granulometria superiore ai 500µm. Inoltre, circa l'85 % dei residui vegetali ha dimensioni superiori ai 1000µm. La seguente tabella riassume la composizione delle diverse frazioni setacciate.

Tabella 1: Composizione delle diverse frazioni setacciate dei residui vegetali

Référence de l'échantillon	Composition	Fraction	Photos
[f>3.15].4	Principalement des fibres	Supérieure à 3.15 mm, broyée à 1 mm	
[f>3.15].5			
[f>3.15].6			
[f<3.15,f].7	Fibres	Inférieure à 3.15 mm Supérieure à 1 mm	
[f<3.15,f].8			
[f<3.15,f].9			
[f<3.15,g].10	Grains	Inférieure à 3.15 mm Supérieure à 1 mm	
[f<3.15,g].11			
[f<3.15,g].12			
[f<1,f].14	Fibres	Inférieure à 1 mm Supérieure à 0.5 mm	
[f<1,f].15			
[f<1,f].16			
[f<1,g].18	Grains	Inférieure à 1 mm Supérieure à 0.5 mm	
[f<1,g].20			
[f<1,g].22			
[f<0.5,f].23	Fibres	Inférieure à 0.5 mm Supérieure à 0.2 mm	
[f<0.5,f].24			
[f<0.5,f].25			
[f<0.5,g].26	Grains	Inférieure à 0.5 mm Supérieure à 0.2 mm	
[f<0.5,g].28			
[f<0.5,g].30			
[f<0.2,f].32	Fibres	Inférieure à 0.2 mm Supérieure à 0.125 mm	
[f<0.2,f].33			
[f<0.2,f].36			
[f<0.2,g].38	Grains	Inférieure à 0.2 mm Supérieure à 0.125 mm	
[f<0.2,g].55			
[f<0.2,g].57			
[f<0.125,f].58	Principalement grains	Inférieure à 0.125 mm	
[f<0.125,f].59			
[f<0.125,f].60			

La frazione superiore a 3,150 mm è principalmente costituita da fibre e quella inferiore a 125 µm da granuli. Le frazioni intermedie sono dei miscugli di fibre e granuli. Quelle inferiori a 200 µm sono principalmente composte da sabbie sottili.

2.1.4.3- Caratteristiche energetiche delle diverse frazioni e interpretazione

La **Figura 7** mostra l'evoluzione del contenuto di ceneri e del contenuto energetico di ciascuna frazione ottenuta con la setacciatura.

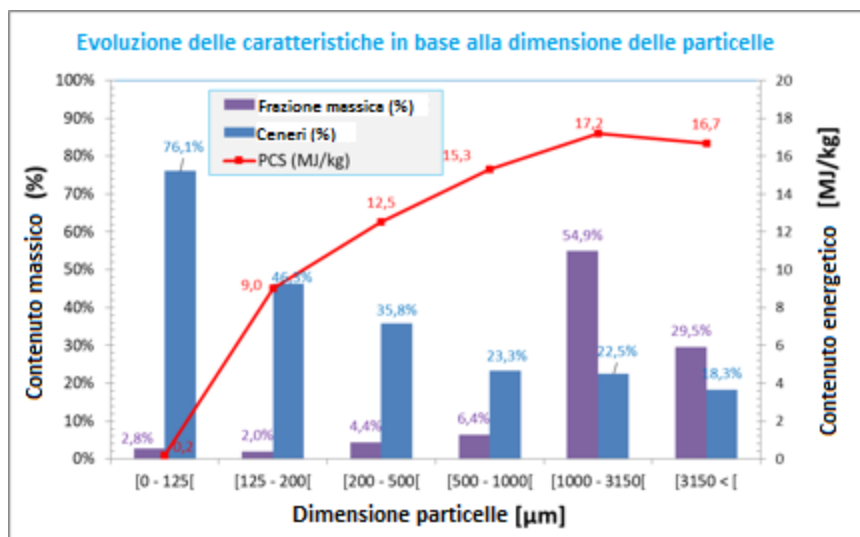


Figura 7: Evoluzione di alcune caratteristiche dei residui vegetali in base alle dimensioni delle particelle

Si nota che il contenuto di ceneri diminuisce man mano che le dimensioni aumentano, passando dal 76% delle frazioni comprese tra 0-125μm, al 18% di quelle superiori a 3150μm. Notiamo che allo stesso tempo il contenuto energetico evolve, invece, in direzione opposta. Sappiamo che un combustibile con un contenuto di cenere elevato non è idoneo alla gassificazione, il che significa che dobbiamo preparare il materiale da valorizzare in modo da evitare il più possibile la presenza di minerali. Contemporaneamente, dobbiamo privilegiare anche le frazioni con un contenuto massimo di energia. Le frazioni superiori a 500μm sono dunque quelle in cui si concentra la maggior parte dell'energia, mentre il contenuto di ceneri diminuisce notevolmente.

La **Tableau 2** mostra che separando i residui vegetali in due frazioni, una inferiore e una superiore a 500μm, si ottengono le stesse caratteristiche.

Tabella 2: alcune caratteristiche dei residui vegetali dopo la separazione mediante setacciatura

Dimensioni particelle (μm)	Frazione massica (%)	Contenuto di ceneri (%)	Energia (MJ/kg)
500 μm < f	10%	50,4%	8,0
f > 500 μm	90%	21,2%	17,0

Possiamo constatare che meno del 10% della massa è costituita da particelle di taglia inferiore a 500 μ m. Questa frazione è tuttavia costituita essenzialmente per più del 50% da materiali minerali, per un valore energetico medio inferiore a 8 MJ/kg. Più del 90% delle particelle ha invece dimensioni superiori a 500 μ m. Inoltre, tale frazione presenta un contenuto di ceneri pari al 21%, per un valore energetico superiore ai 17 MJ/kg. Questo fa dell'ultima frazione un combustibile di grande qualità e un ottimo candidato per la gassificazione. **È dunque la frazione di taglia superiore a 500 μ m che sarà addensata (pellettizzata) per gli esperimenti di gassificazione.** La frazione inferiore a 500 μ m, invece, essenzialmente sabbiosa, potrà essere oggetto di un reimpiego materiale (ad esempio nel ripascimento dei litorali, oppure, nella produzione di materiali cementizi ad uso civile, con riserva di accettabilità vista la presenza di residui fibrosi).

2.1.5) Operazioni di addensamento mediante pellettizzazione

L'operazione di pellettizzazione è stata realizzata in due tempi.

La prima campagna è stata realizzata senza precedente setacciatura e con diversi tassi di umidità. La preparazione è stata molto difficile e laboriosa per via della presenza di una frazione sabbiosa. La pellettizzatrice si riscalda molto rapidamente, il che comporta la fusione dei pellets sulla griglia e la conseguente necessità di un lavaggio intermedio, prima di riprendere la pellettizzazione.

La **figura 8** illustra lo stato della griglia dopo la pellettizzazione. La **figura 9** mostra come appaiono i pellets in base al loro tasso di umidità.



Figura 8 : La griglia dopo la pellettizzazione (20% di umidità)



Figura 9: Aspetto dei pellets a seconda del tasso di umidità

La pellettizzazione su grande scala è effettuata sul secondo lotto di biomasse marine. Per la preparazione di questo lotto, ci siamo basati sugli esperimenti preliminari, utilizzando un tasso di umidità del 30% (umidificazione successiva all'essiccazione in un essiccatore di grandi dimensioni a 40°C) che permette di avere una durezza dei pellets interessante e un lavaggio rapido della griglia, visto che la frazione sabbiosa inferiore a 500 µm è stata scartata, risolvendo il problema della vetrificazione. I campioni sono stati ricostituiti secondo le percentuali di ciascuna frazione (fibre: 25% e granuli: 75%). I pellets sono stati essiccati all'aria aperta per raggiungere un'umidità residua inferiore a 20%, prima della gassificazione.

II.2) CARATTERIZZAZIONE DEI PELLETS DI BIOMASSE MARINE

2.2.1) Analisi immediata e PCI

Una volta prodotti i pellets, abbiamo proceduto alla loro caratterizzazione fisico-chimica.

L'analisi immediata e quella del PCI sono state effettuate in seno alla piattaforma PROVADEMSE con l'ausilio di attrezzature dedicate (forno a muffola e bomba calorimetrica). Si tratta delle analisi realizzate per la determinazione della densità della massa, delle analisi immediate (umidità, contenuto di ceneri, indice di materie volatili, contenuto di carbonio fisso, contenuto totale di materie organiche).

Le analisi sono state effettuate seguendo i metodi standardizzati definiti nelle norme francesi **NF EN 15103, NF EN 15414-3, NF EN 15403, NF EN 15402, NF EN 15400**. Le suddette norme sono attualmente in discussione in seno a diverse commissioni di standardizzazione a livello nazionale (AFNOR), europeo (CEN) e internazionale (ISO) e PROVADEMSE partecipa attivamente al dibattito.

I risultati ottenuti sono riassunti nella **Tableau 3** dove abbiamo inserito, a titolo comparativo, i risultati delle analisi effettuate sul cippato di legno.

Tabella 3: Analisi fisico-chimica e immediata sui campioni ricevuti

Campioni	Densità (kg/m ³)	Umidità (%)	Analisi immediata (su materiale secco) (%)				Contenuto energetico (MJ/kg)
			Ce	MV	CF	MOT	
Biomasse marine grezze	119	61.6%	27.8%	50.1%	22.1%	72.2%	15.7
Biomasse marine pellets	481	16.8%	21.7%	53.2%	25.1%	78.3%	17.8
Biomasse marine f<500µm	412	6.4%	62.5%	36.1%	1.4%	37.5%	8.6
Cippato di legno A	166	11,8%	0,5%	82,1%	17,4%	99,5%	19,6

Notiamo che i residui vegetali grezzi hanno un'umidità globale circa del 62%. Questo implica che tali materiali non possono essere valorizzati senza ricorrere all'essiccazione. Abbiamo presentato in precedenza la cinetica di essiccazione a 40°C, che potrebbe non solo dare un'idea della quantità di energia necessaria per questa operazione indispensabile, ma anche fornire alcune informazioni per il dimensionamento degli essiccatori adeguati. Questa fase è ancora più necessaria visto che al momento della ricezione la biomassa marina ha un contenuto energetico molto scarso (4,5MJ/kg).

Dopo la separazione, notiamo che la frazione inferiore a 0,5mm rappresenta soltanto un valore energetico debole e presenta un contenuto di ceneri molto elevato (62,5%).

In seguito alla pellettizzazione della frazione superiore a 0,5mm, otteniamo un combustibile dalle caratteristiche compatibili con la gassificazione in letto fisso. Abbiamo un contenuto di ceneri ridotto (21%) rispetto a quello della frazione complementare (62,5%) e del contenuto globale di ceneri (da 28 a 35%). Ma questi contenuti restano molto elevati se confrontati con quelli di biomasse combustibili come il legno, che si colloca per esempio allo 0,5% per il cippato di abete rosso. Un'altra particolarità di questi pellets è di avere un contenuto di carbonio fisso elevato in confronto a quello del legno (25% contro 17%). Il valore energetico dei pellets in termini di potere calorifico inferiore su materiale secco, si avvicina ai 18MJ/kg e resta simile a quello di combustibili di biomasse come il legno.

2.2.2) Analisi elementali

Queste analisi hanno permesso di individuare gli elementi che compongono il materiale, in particolare quelli che ne costituiscono la frazione organica (C, H, O, N, S) e gli alogeni (Cl, Br, I, F). Gli elementi alogeni, in particolare, (così come il mercurio) sono presi in esame dal decreto del 23 maggio 2016, relativo alla preparazione dei CSS per gli impianti elencati nella nomenclatura ICPE 2971. Le analisi degli elementi sono state effettuate nel laboratorio «SOCOR» del gruppo «CARSO», in seguito alla preparazione dei campioni da parte di PROVADEMSE. Le normative standard di riferimento sono quelle europee (in via di modifica e di adozione al livello internazionale ISO): **NF EN 15407, NF EN 16948, NF EN 15296, NF EN 15408 et NF EN ISO 16994 (metodo A)**. I risultati ottenuti sono presentati nella **Tableau 4**, in cui abbiamo inserito una colonna per ricordare le soglie previste dalla normativa francese in materia di preparazione dei CSS.

Tabella 4: Risultati dell'analisi degli elementi

Parametri	Unità	Pellets di biomasse marine	Soglie in ingresso decreto CSS del 23/05/2016	Soglie in ingresso decreto biomasse del 24/09/2013
Carbonio (C)	%	46,8	-	-
Idrogeno (H)	%	6	-	-
Ossigeno (O)	%	22,8	-	-
Azoto (N)	%	0,64	-	-
Ceneri	%	22,4	-	-
Bromo (Br)	mg/kg MS	149	15 000	-
Cloro (Cl)	mg/kg MS	11718	15 000	900
Fluoro (F)	mg/kg MS	74	-	-
Iodio (I)	mg/kg MS	147	-	-
alogeni (Cl, Br, I, F)	mg/kg MS	12088	20 000	-
Zolfo (S)	mg/kg MS	16190	-	-
Mercurio	mg/kg MS	1,52	3	-

I residui vegetali hanno un contenuto di cloro superiore alla soglia prevista dal decreto francese sulle biomasse (del 24 settembre 2013). I pellets non possono dunque essere riutilizzati, per esempio, in caldaie a biomassa.

Si noti che il contenuto di alogeni resta al di sotto delle soglie consentite dal decreto francese del 23 maggio 2016 (1,5%). I valori di cloro sono superiori a quelli regolarmente osservati sulla biomassa, ma comunque inferiori a quelli rilevati in altri CSS e combustibili alternativi.

2.2.3) Composizione degli inorganici

I composti inorganici costituiscono la frazione inerte del materiale dal punto di vista termochimico. Sono generalmente raggruppati sotto l'etichetta di «ceneri» e sono essenzialmente costituiti dagli elementi metallici presenti nel materiale. L'analisi della composizione di queste ceneri fornisce informazioni sugli elementi metallici che costituivano il materiale iniziale e sugli agenti inquinanti pericolosi contenuti nel combustibile. A parte il mercurio, il decreto del 23 maggio 2016 non fissa le soglie per questi elementi. In compenso, il produttore del CSS è tenuto ad effettuare l'insieme di queste analisi e in particolare quelle degli elementi traccia (Tl, Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, V) e della somma dei metalli pesanti (Sb, As, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni e V). Secondo la normativa francese, le analisi devono essere effettuate nel rispetto delle norme **NF EN 15411** (che, come le altre norme citate in precedenza, sono in via di revisione).

Come le analisi degli elementi, anche queste sono state effettuate dal laboratorio SOCOR. I risultati ottenuti sono riepilogati nella **Tableau 5** qui di seguito. Gli elementi colorati e in grassetto sono quelli specificati nel decreto del 23 maggio 2016.

Tabella 5: Analisi degli elementi inorganici sul materiale grezzo

Parametri	Unità	Pellets biomasse marine	Soglie in ingresso decreto CSS del 23/05/2016	Soglie in ingresso decreto biomasse del 24/09/2013
Alluminio (Al)	mg/kg MS	8 135,92		
Antimonio (Sb)	mg/kg MS	8		
Argento (Ag)	mg/kg MS	<5		
Arsenico (As)	mg/kg MS	37,4		4
Bario (Ba)	mg/kg MS	59		
Berillio (Be)	mg/kg MS	1		

Parametri	Unità	Pellets biomasse marine	Soglie in ingresso decreto CSS del 23/05/2016	Soglie in ingresso decreto biomasse del 24/09/2013
Bismuto (Bi)	mg/kg MS	<1		
Boro (B)	mg/kg MS	1 190		
Cadmio (Cd)	mg/kg MS	1		5
Calcio (Ca)	mg/kg MS	31 900,5		
Cromo (Cr)	mg/kg MS	33		30
Cobalto (Co)	mg/kg MS	9		
Rame (Cu)	mg/kg MS	59		30
Stagno (Sn)	mg/kg MS	22		
Ferro (Fe)	mg/kg MS	12 409,9		
Litio (Li)	mg/kg MS	5		
Magnesio (Mg)	mg/kg MS	6 955,98		
Manganese (Mn)	mg/kg MS	117		
Mercurio (Hg)	mg/kg MS	1,52	3	0,2
Molibdeno (Mo)	mg/kg MS	25		
Nichel (Ni)	mg/kg MS	30		
Fosforo (P)	mg/kg MS	1 158,16		
Piombo (Pb)	mg/kg MS	127		50
Potassio (K)	mg/kg MS	3 274,2		
Selenio (Se)	mg/kg MS	1		
Silicio (Si)	mg/kg MS	21 508		
Sodio (Na)	mg/kg MS	13 499,1		
Stronzio (Sr)	mg/kg MS	174		

Parametri	Unità	Pellets biomasse marine	Soglie in ingresso decreto CSS del 23/05/2016	Soglie in ingresso decreto biomasse del 24/09/2013
Tellurio (Te)	mg/kg MS	<0.1		
Tallio (Tl)	mg/kg MS	<10		
Titanio (Ti)	mg/kg MS	318,95		
Tungsteno (W)	mg/kg MS	10,00		
Vanadio (V)	mg/kg MS	35		
Zinco (Zn)	mg/kg MS	3 100		200
Zirconio (Zr)	mg/kg MS	23		

Oltre all'analisi degli elementi specificati nel decreto sulla produzione di CSS, ne abbiamo effettuate alcune su altri composti metallici. Abbiamo fatto uno screening allo scopo di conoscere la composizione di tutti gli inorganici nei pellets di biomassa marina. Questo ci ha portati a constatare, per esempio, che i seguenti elementi sono presenti in quantità non trascurabili:

- il silicio (21505 mg/kg MS), per via dell'elevato contenuto di sabbia marina nei residui vegetali;
- lo zinco (3100 mg/kg MS), valore superiore alla soglia stabilita dal decreto sulla biomassa di 200 mg/kg MS;
- il mercurio (1,5 mg/kg MS), valore superiore a quello consentito dal decreto sulle biomasse (0,2 mg/kg MS). Questo valore resta comunque inferiore alla soglia stabilita dal decreto francese sui CSS del 23 maggio 2016;
- il piombo (127 mg/kg MS), valore superiore alla soglia di 50 mg/kgMS stabilita dal decreto sulla biomassa;
- il ferro (12409 mg/kg MS);
- l'arsenico (37 mg/kg MS), valore superiore alla soglia imposta dal decreto sulle biomasse;
- l'alluminio (8135 mg/kg MS).
- Anche i valori di rame, cadmio e cromo superano le soglie limite previste dal decreto sulle biomasse del 24 settembre 2013 (200 mg/kg MS).

Bisogna constatare che tutti i costituenti metallici elementari hanno valori compatibili con le disposizioni del decreto francese sui CSS del 23 maggio 2016. Questi pellets possono dunque essere recuperati negli impianti elencati nella rubrica ICPE 2971, ma non negli impianti enumerati in quella ICPE 2910, come le caldaie a biomassa.

È opportuno segnalare che per certi processi come la gassificazione, la presenza di metalli nei combustibili non costituisce un inconveniente. Tali metalli, in particolare elementi come il nichel, il cromo, etc., potrebbero avere addirittura dei vantaggi per la gassificazione. In effetti, diversi ricercatori (Tagutchou, 2008; Tagutchou & al, 2013 ; Mermoud, 2006, Mermoud & al., 2006 ; Gozde Duman & al., 2014) hanno dimostrato l'esistenza di un effetto catalitico delle ceneri per le reazioni di pirogassificazione. È così che per certi processi che trattano carichi ricchi di questi metalli, si può prevedere il riciclaggio delle ceneri nel reattore di gassificazione, al fine di beneficiare dell'effetto catalitico delle stesse e di migliorare quindi il rendimento della conversione.

2.2.4) Comportamento delle ceneri alla fusione

Considerato l'elevato contenuto di ceneri nei residui vegetali, è stato ritenuto necessario realizzare delle analisi relative al comportamento alla fusione delle ceneri prodotte.

La capacità di fusione delle ceneri è determinata da un metodo standardizzato (**SIS-CEN/TS 15404:2007**) che permette di conoscere le temperature alle quali le ceneri assumono determinate proprietà (contrazione, deformazione, deflusso). La **Tableau 6** riassume le diverse temperature caratteristiche di questo comportamento per i residui vegetali. A titolo di confronto sono presentati anche gli stessi parametri per i residui di legno B, di CSS, dei fanghi di depurazione e persino degli scarti di lavorazione del cuoio, tutti ampiamente indagati e trattati da PROVADEMSE.

Tabella 6 : Comportamento delle ceneri alla fusione a 550°C (ossidazione) su combustibili

Echantillons	Températures caractéristiques de la fusion des cendres (°C)			
	T° de contraction (ST)	T° de déformation des cendres (DT)	T° d'hémisphère (HT) ou T° de fusion pâteuse	T° d'écoulement (FT)
Pellets Biomasse marine	944	1149	1245	1245
Palets Bois B	1100	1130	1140	1170
Déchets de cuir	1000	1280	1370	1420
CSR	1240	1340	1440	1450
Boues de STEP	930	1250	1350	1370

La capacità di fusione è una proprietà fisica delle ceneri ottenute per riscaldamento in condizioni specifiche. Le temperature di fusione sono parametri essenziali di controllo della qualità che consentono di prevedere se un combustibile funzionerà correttamente per una data applicazione industriale. In effetti, in un processo di gassificazione, a partire da una certa temperatura (T° di contrazione), le ceneri passano dallo stato solido a quello liquido (deflusso), attraversando una serie di stati intermediari (sinterizzazione, fusione pastosa) su un intervallo di temperatura di diverse centinaia di gradi.

Si tratta di parametri importanti per la condotta dei processi di gassificazione poiché è necessario procedere in maniera da evitare la fusione delle ceneri all'interno del reattore. Questo fenomeno rischierebbe, infatti, di bloccare il letto impedendo al gas e ai solidi di fluire correttamente.

Si noti (**Tableau 6**) che la temperatura di contrazione delle ceneri dei residui vegetali resta poco elevata (944°C) come quella delle ceneri dei fanghi di depurazione (930°C). Questi valori restano bassi se confrontati, per esempio, con quelli dei CSS (1200°C) o degli scarti di legno B (1100°C). È dunque importante sottolineare che la gassificazione dei pellets di biomasse marine rischia di produrre quantità elevate di ceneri fuse che andranno a solidificarsi per raffreddamento, da qui il termine di «solidificazione». Le solidificazioni possono bloccare il sistema di evacuazione delle ceneri all'interno del reattore.

III. REALIZZAZIONE DI ESPERIMENTI PILOTA DI GASSIFICAZIONE

L'obiettivo principale e il fine ultimo di questo studio è quello di realizzare delle prove di fattibilità tecnica della valorizzazione termochimica mediante gassificazione dei pellets di biomasse marine. Per far questo, è stata realizzata una campagna di esperimenti di gassificazione in letto fisso. Bisogna ricordare che questo tipo di tecnologia è adeguato a impianti a bassa potenza, fino a un massimo di 5MW, contrariamente alle altre tecnologie come il letto fluido, che sono economicamente redditizie solo per gli impianti di potenza superiore ai 10MW. Gli impianti a letto fisso sono dunque le tecnologie capaci di rispondere alle poste in gioco locali e territoriali della gestione dei depositi di rifiuti come i residui vegetali separati dai sedimenti di dragaggio marino.

Gli esperimenti realizzati ci permettono di comprendere il comportamento termomeccanico dei residui vegetali (precedentemente preparati sotto forma di pellets) all'interno di un reattore di gassificazione a letto fisso. Queste prove permettono inoltre di raccogliere un insieme di informazioni necessarie per realizzare dei bilanci di massa e di energia completi del processo di valorizzazione energetica mediante gassificazione. L'impianto pilota che abbiamo scelto per questi esperimenti ha una potenza di 100kW.

III.1) IMPIANTO SPERIMENTALE E FUNZIONAMENTO

3.1.1) Presentazione dell'impianto

L'impianto di gassificazione di PROVADEMSE, della potenza di 100 kW, è stato costruito da COGEBIO sulla base del suo sistema GASCLEAN®. Nella versione iniziale, l'impianto pilota GASCLEAN® di COGEBIO era destinato alla gassificazione di biomasse pure e non era molto adatto per i rifiuti né tantomeno per la R&S. L'impianto pilota da 100 kW di PROVADEMSE è stato quindi concepito seguendo un disciplinare stabilito dagli esperti di PROVADEMSE, al fine di potersi adattare facilmente al trattamento di certi tipi di rifiuti e di essere utile per la R&S. La versione iniziale ha subito così delle modifiche concettuali ed è stata dotata inoltre di una strumentazione più all'avanguardia che potesse consentire la raccolta dei dati necessari per una migliore comprensione del processo di gassificazione e quindi di ottimizzarlo.

L'impianto comprende:

- *una cabina di controllo;*
- *una tramoggia di alimentazione della capacità di 1m³;*
- *una camera di gassificazione e un bacino di raccolta delle ceneri;*
- *un ciclone di abbattimento delle polveri;*
- *un ventilatore per l'estrazione del gas;*
- *un bruciatore di gas poveri e una caldaia per la combustione del syngas;*
- *uno scambiatore che permette di assorbire le calorie prodotte con l'ausilio di un aerotermo collocato all'esterno dell'edificio (scambiatore ad acqua);*
- *una ciminiera munita di un portello standard per i prelievi e l'analisi dei fumi di combustione da parte di aziende convenzionate e accreditate (APAVE, VERITAS, IRH, etc.).*

Tutti questi elementi sono presenti nelle figure qui sotto (Figura 10 & 11)

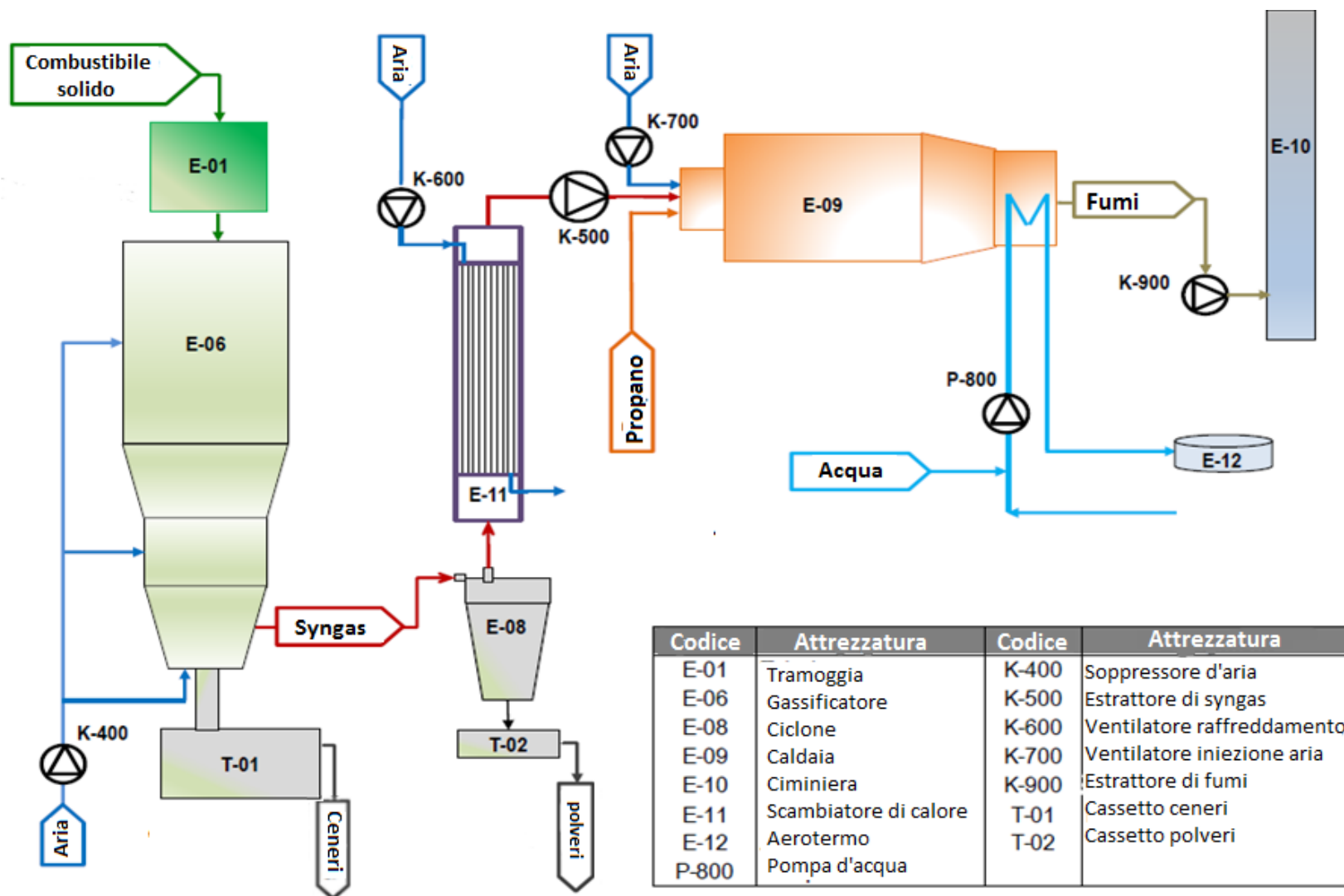


Figura 10 : Rappresentazione sinottica dell'impianto di gassificazione della piattaforma PROVADEMSE

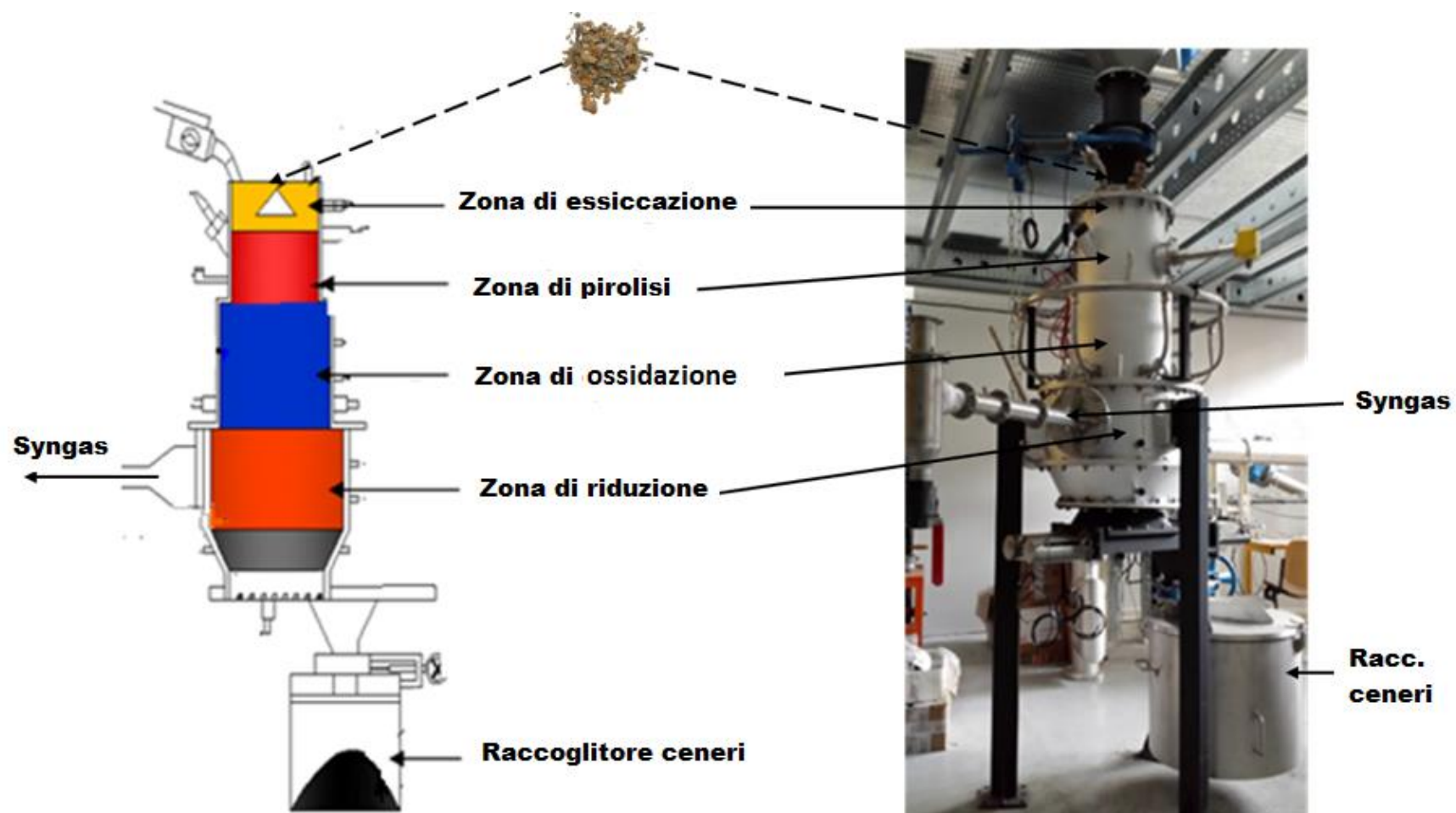


Figura 11 : Panoramica del reattore di gassificazione della piattaforma PROVADEMSE con le varie zone di reazione

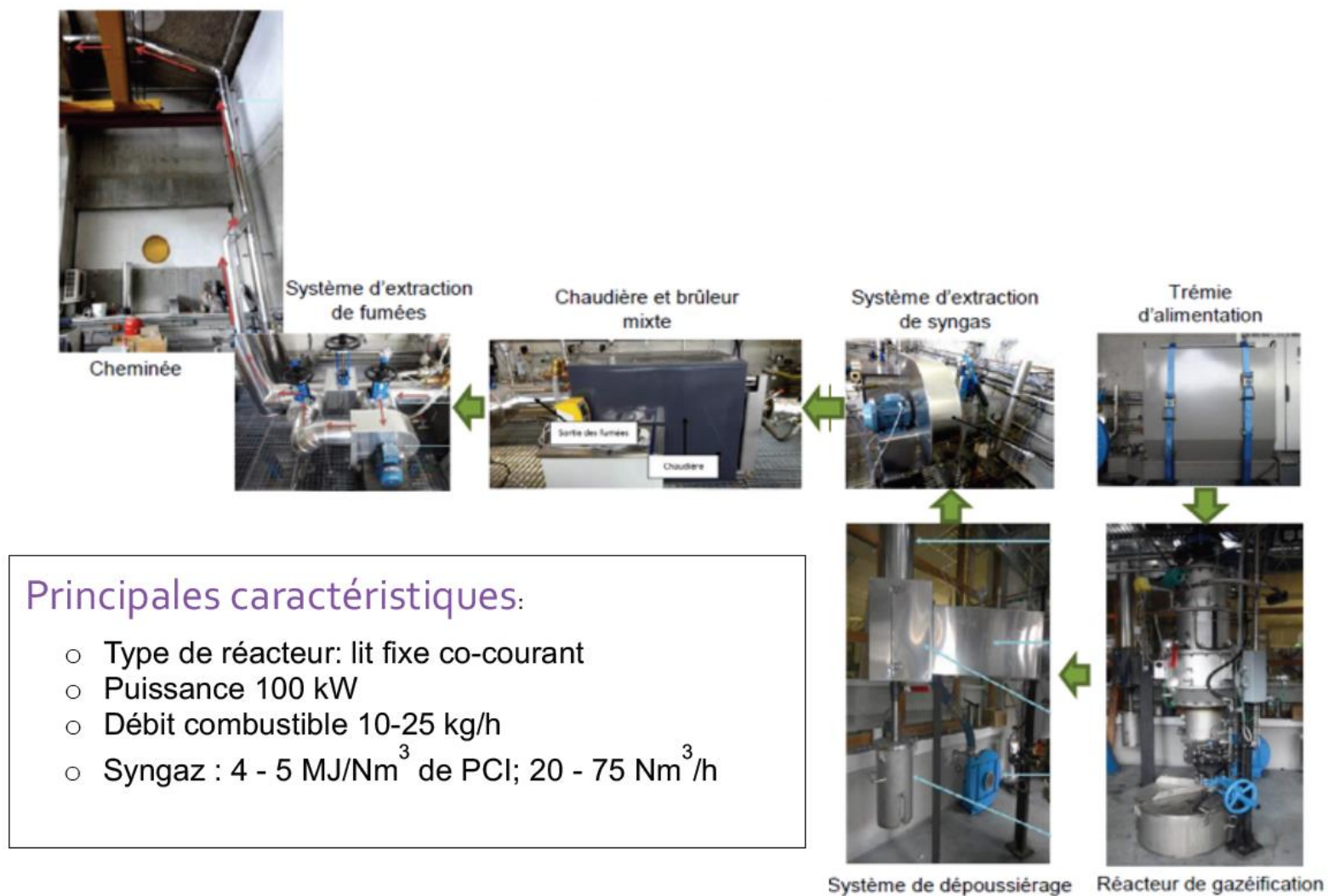


Figura 12 : Attrezzature dell'impianto pilota di gassificazione di PROVADEMSE

3.1.2) Funzionamento dell'impianto

Nel funzionamento generale dell'impianto, la tramoggia assicura l'alimentazione della camera di gassificazione dall'alto mediante un sistema di alimentazione a spinta azionato automaticamente da pistoni idraulici. Una volta nel gassificatore, il combustibile segue le diverse tappe del processo di gassificazione con un flusso di trattamento che può arrivare fino ai 25 kg/h, secondo la densità e il PCI del combustibile. Un dispositivo di estrazione delle ceneri a spinta (stesso principio dell'alimentazione) permette di raccogliere le ceneri di gassificazione in un cassetto. Il syngas prodotto fuoriesce dal reattore con un flusso che va all'incirca dai 30 ai 75 Nm³/h e ha una temperatura di circa 600°C. Il syngas viene prima di tutto privato delle polveri, grazie a un ciclone di abbattimento, e raffreddato da uno scambiatore ad aria fino a raggiungere i 400°C, temperatura massima ammissibile all'interno dell'estrattore di syngas. Una volta estratto, il syngas è inviato caldo direttamente nella caldaia dove un bruciatore combinato (syngas e propano) ne permette la combustione. Il bruciatore è dotato di un ventilatore d'iniezione d'aria che fornisce un flusso d'aria di combustione sufficiente per raggiungere la percentuale di ossigeno desiderata nei fumi. Questa percentuale di ossigeno è misurata da una sonda lambda e permette la regolazione automatica del flusso d'aria dopo la combustione. Il sistema è così asservito al valore rilevato dalla sonda e il flusso d'iniezione dell'aria di combustione del syngas è controllato automaticamente. I fumi di combustione vengono evacuati direttamente attraverso la ciminiera oppure vengono by-passati dagli impianti di trattamento appropriati prima di essere rigettati, se necessario.

Questo impianto può prendere in carico il trattamento di diverse tipologie di rifiuti, singoli o misti, tra cui anche i residui agroalimentari (gusci di anacardi, d'arachidi, di palmisti e di cacao, sansa d'oliva, canapuli o capecchi, pula di riso, tutolo di mais, sarmenti di vite, etc.), i legni trattati (segatura, legni di demolizione, pali telefonici, traverse ferroviarie, etc.), i fanghi di depurazione, i residui di metanizzazione, i residui di compost, i combustibili solidi secondari (CSS), etc.

Per un buon funzionamento del gassificatore, certi rifiuti devono essere pretrattati (macinazione, pellettizzazione, estrusione, essiccazione, miscela, etc.) per avvicinarsi al massimo alle seguenti caratteristiche:

- frazione principale (>80% di massa in ingresso): $3,15\text{mm} \leq dp \leq 75\text{mm}$ (dp = diametro delle particelle)
- frazione fine (<12% di massa in ingresso): $dp < 3,15\text{mm}$
- lunghezza massima: 120mm
- tasso di umidità relativa sul grezzo: <20%
- massa volumica: $> 200 \text{ kg/m}^3$

Durante gli esperimenti, la quasi totalità dei dati sono raccolti automaticamente per un ulteriore post-trattamento.

III.2) SVOLGIMENTO DEGLI ESPERIMENTI DI GASSIFICAZIONE

3.2.1) Presentazione degli esperimenti realizzati

Abbiamo realizzato una campagna di esperimenti della durata di 3 giorni. Il primo giorno si è effettuata la preparazione ed è stato condotto un test di regolazione e costituzione del letto. Le prove di gassificazione vere e proprie sono state distribuite su 2 giorni, per circa 10 ore totali al giorno.

3.2.2) Esecuzione del processo

Durante il processo di gassificazione sono state condotte diverse operazioni.

3.2.2.1- Alimentazione del combustibile

L'alimentazione del combustibile è automatizzata. Il flusso di alimentazione è subordinato all'altezza del letto, la quale è determinata a sua volta, in tempo reale, da una sonda.

3.2.2.2- Introduzione d'aria nel reattore

L'introduzione d'aria in diverse zone del reattore costituisce l'operazione più importate del processo, poiché da essa dipendono: la percentuale di conversione del carico, le diverse temperature all'interno del reattore, la qualità e la quantità del syngas prodotto, il comportamento termomeccanico del letto, la stabilizzazione del processo, la potenza di funzionamento, etc. Si tratta quindi di un'operazione da seguire minuziosamente, soprattutto nella fase di avviamento e di stabilizzazione del processo. L'aria viene dunque iniettata in tre zone principali con flussi variabili: zona di pirolisi, zona di ossidazione e zona di riduzione. I flussi d'aria delle diverse zone sono stabiliti dall'operatore e sono aggiustati man mano, in funzione dell'evoluzione del processo, fino al regime costante.

3.2.2.3- Controllo della temperatura in tutto il reattore

La temperatura è senza alcun dubbio il parametro che influenza maggiormente la cinetica delle diverse reazioni che intervengono nel processo di gassificazione, secondo l'equazione di Arrhenius (Tagutchou et al., 2008, 2010, 2011). Anche il controllo della temperatura nelle diverse zone di reazione è necessario per poter monitorare il processo di gassificazione.

Durante il processo, si osserva l'andamento di diverse temperature. Si dispongono così alcune termocoppie in diverse zone del processo: zona di essiccazione, zona di pirolisi, zona di ossidazione, zona di riduzione, zona post-riduzione, uscita del syngas dal reattore ed ingresso nello scambiatore d'aria, uscita del syngas dallo scambiatore d'aria e ingresso nell'estrattore, caldaia, etc.

Per alcune di queste zone, in particolare in quella di riduzione del reattore, le temperature sono parietali e non riflettono le temperature reali di reazione, poiché le termocoppie sono collocate sulla parete per evitare ogni eventuale ostacolo al deflusso delle particelle nel letto. In altre parole, le temperature reali di reazione sono superiori a quelle indicate dai sensori.

3.2.2.4- Controllo della combustione del syngas

La combustione del syngas prodotto avviene nella caldaia dove è iniettato un determinato flusso d'aria (aria primaria e aria secondaria). Tali flussi sono misurati alla stessa stregua di quelli di syngas. Alla fine, il flusso dei fumi generati viene calcolato sommando il flusso d'aria e quello di syngas.

Il flusso d'aria di combustione è subordinato alla percentuale di aria in eccesso nei fumi di combustione. L'eccesso d'aria è calcolato in base alla percentuale di O₂ nei fumi ottenuti, misurata con l'ausilio di una sonda lambda. Questa percentuale è dunque fissata dall'inizio e il flusso d'aria di combustione è regolato automaticamente in funzione della quantità e della qualità (PCI) del syngas prodotto. Durante lo svolgimento del processo, il flusso d'aria di combustione costituisce così un indicatore della quantità e della ricchezza del syngas prodotto. La sua variazione o la sua stabilità è la diretta conseguenza della variazione o della stabilità della quantità (flusso) e della qualità (PCI) del syngas.

3.2.2.5- Raffreddamento dei fumi e determinazione della potenza del syngas

Dopo la combustione del syngas, l'energia può essere convertita in calore tramite una caldaia. Nell'attuale impianto le calorie dei fumi sono consumate da un aerotermosto sotto forma di scambiatore d'acqua. A partire dalle temperature all'ingresso e all'uscita dello scambiatore, possiamo stimare la potenza apportata dal syngas.

In questo modo tre temperature vengono misurate a questo livello:

- temperatura d'ingresso acqua fredda;
- temperatura d'uscita acqua calda;
- temperatura dei fumi, all'uscita della caldaia e all'ingresso del sistema di trattamento dei fumi o all'ingresso della ciminiera.

Per calcolare la potenza del syngas, si prendono in considerazione: la potenza totale scambiata attraverso l'aerotermosto, la potenza apportata dal propano eventualmente mescolata al syngas in co-combustione e la potenza residua dei fumi. La formula di calcolo finale è la seguente :

$$P_{\text{syngaz}} = \rho_{\text{eau}} \dot{Q}_{v_{\text{eau}}} \cdot C_{p_{\text{eau}}} \cdot \Delta T_{\text{eau}} - \dot{Q}_{v_{C_3H_8}} \cdot PCI_{C_3H_8} + \text{Puissance fumées}$$

Con: $P_{\text{fumées}} = \rho_{\text{fumées}} \cdot \dot{Q}_{v_{\text{fumées}}} \cdot C_{p_{\text{fumées}}} \cdot (T_{\text{fumées}} - T_0)$

$$\rho_{\text{eau}}, C_{p_{\text{eau}}}, \dot{Q}_{v_{\text{eau}}} \text{ et } \Delta T_{\text{eau}}$$

massa volumica, capacità calorifica, flusso volumico e differenza di temperatura dell'acqua circolante all'interno dello scambiatore di calore e dell'aerothermo

$$\dot{Q}_{C_3H_8} \text{ et } PCI_{C_3H_8} =$$

flusso volumico e potere calorifico del propano eventualmente apportato nel bruciatore

La potenza del syngas può anche essere calcolata sulla base del PCI dei composti combustibili gassosi misurati (CO, H₂, CH₄, H₂S, C_xH_y, etc.), così come il suo calore percepito (mC_pΔT), tenuto conto del fatto che la sua temperatura si aggira intorno ai 400°C.

Generalmente la potenza dei fumi è trascurabile, se confrontata a quella del syngas, il che fornisce una buona indicazione sull'efficacia del raffreddamento tramite l'aerothermo.

3.2.2.6- Determinazione del tasso di conversione

Il tasso di conversione indica il rapporto tra la frazione di materia in ingresso che si è gassificata (trasformata in gas) e quella che dovrebbe gassificarsi a priori (materia organica senza ceneri).

Per ottenere questo dato, disponiamo di due metodi di determinazione: uno, detto diretto, basato sul bilancio di materia e l'altro, detto indiretto, basato su un'ipotesi che considera le sostanze minerali (ceneri) non coinvolte nella reazione (Tagutchou & al., 2008, 2010, 2011).

Il metodo della determinazione del tasso di conversione per via indiretta si basa sull'ipotesi della conservazione della massa (non sempre veritiera) delle sostanze minerali all'interno del reattore. Sulla base di questa ipotesi ed essendo a conoscenza delle percentuali di sostanze minerali (ceneri) contenute nel materiale in ingresso e di quelle contenute nei residui solidi, il tasso di conversione X può essere dato dalle seguenti formule (Tagutchou & al., 2008, 2010, 2011):

$$X(\%) = \frac{\text{masse qui a réagi}}{\text{masse supposée réagir}} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_{ce}}$$

$$X(\%) = \frac{\left(1 - \frac{C_{ei}}{C_{ef}}\right)}{(1 - C_{ei})}$$

Dove:

m_i , m_f e m_{ce} sono le masse lorde del carico iniziale, dei residui e delle sostanze minerali presenti nel carico iniziale

C_{ei} e C_{ef} sono le percentuali di ceneri presenti nel carico in ingresso nel reattore e quelle dei residui e delle sostanze minerali presenti nel carico iniziale

3.2.2.7- Bilancio di materia e di energia

Dopo ogni prova, viene effettuato un bilancio di materia e di energia tra il materiale in ingresso e quello in uscita. La **Figure 13** mostra un esempio di presentazione dei bilanci di materia e di energia ottenuti su una prova di gassificazione. I calcoli sono effettuati a partite da una media dei dati (flussi, temperature, potere calorifico, etc...) raccolti per svariate ore durante un periodo di funzionamento dell'impianto a regime fisso instaurato.

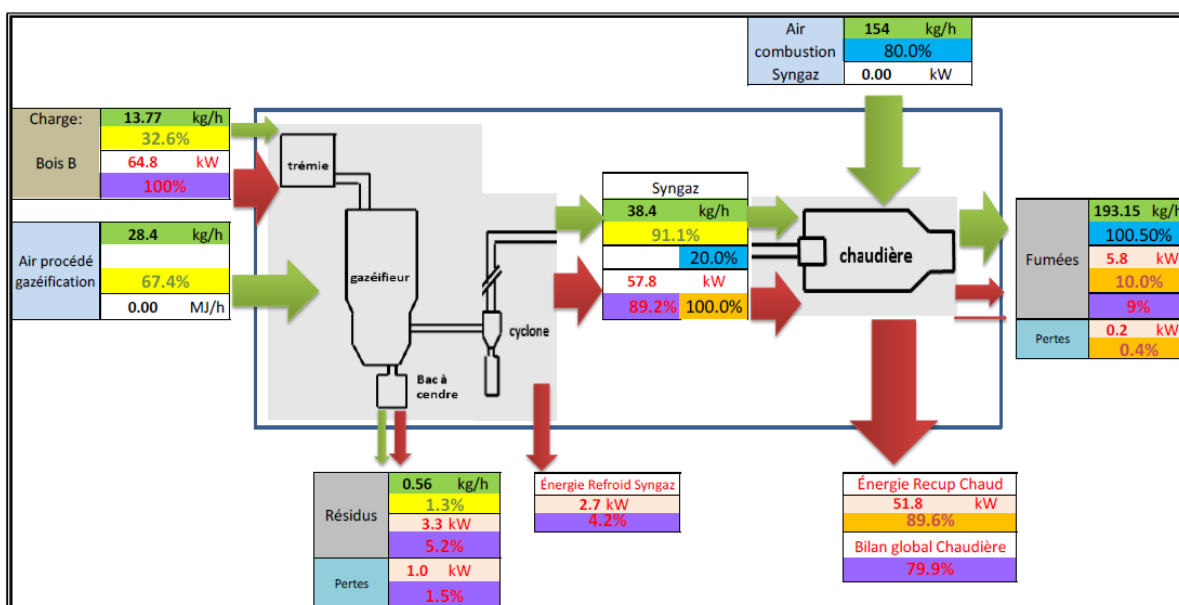


Figura 13: Esempio di presentazione dei bilanci di materia e di energia su una prova di gassificazione a PROVADEMSE

3.2.3) Manutenzione della caldaia: evidenziare gli effetti della corrosione

Considerato il contenuto di elementi corrosivi (Si, Cl, S, etc.) nei pellets di residui vegetali, è possibile che le tubature e i corpi della caldaia siano sede di depositi corrosivi.

Abbiamo rilevato questi fenomeni durante le operazioni di manutenzione della caldaia. Queste ultime hanno permesso di recuperare i depositi e altri frammenti dovuti alla corrosione. La **Figure 14** illustra a giusto titolo questo fenomeno, al quale bisogna guardare con maggiore attenzione.



Figura 14: Illustrazione del fenomeno di corrosione della caldaia, dovuto alla presenza di elementi corrosivi (Si, Cl, S)

III.3) RISULTATI DELLE PROVE DI GASSIFICAZIONE

3.3.1) Svolgimento delle prove

I risultati qui presentati, riguardano le prove effettuate sui pellets di biomasse marine. Faremo riferimento, di tanto in tanto, ai test realizzati nello stesso impianto con 100% legno A o cippato di legno B, a titolo comparativo.

Durante queste prove abbiamo prestato attenzione al comportamento meccanico del carico e alle conseguenze sullo svolgimento del processo di gassificazione. Il fenomeno di curvatura e altri fenomeni fisici che influiscono sul comportamento meccanico del letto (perdita di carico, frattura, passaggi preferenziali, etc.) sono strettamente legati ad alcune caratteristiche del carico. Abbiamo notato che dal punto di vista dello svolgimento del processo, è stato più semplice eseguire i test di gassificazione con i pellets ottenuti dai residui di biomasse marine che con altri combustibili.

3.3.1.1- Flussi d'aria immessi nel reattore

Abbiamo sottolineato in precedenza l'importanza dell'immissione d'aria nel reattore nel processo di gassificazione.

La **Figure 15** qui sotto illustra l'evoluzione nel tempo dei flussi d'aria immessi nel reattore nelle tre zone: zona di pirolisi, zona di ossidazione e zona di riduzione.

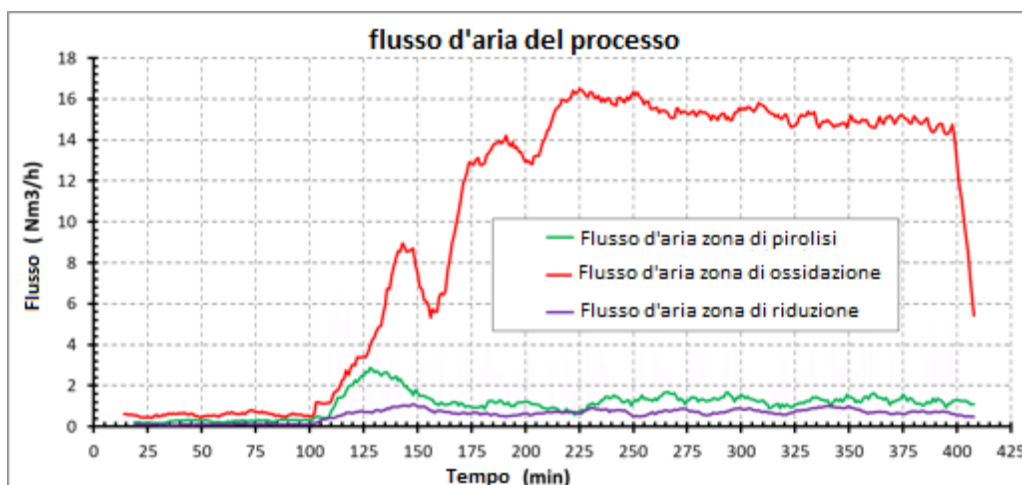


Figura 15: Evoluzione dei flussi d'aria iniettati nelle diverse zone durante il processo

Come possiamo notare, l'immissione d'aria nel reattore avviene essenzialmente all'interno della zona di ossidazione, dove il flusso è stato quasi stabilizzato intorno ai 15 Nm³/h durante i due giorni di prova. Per quanto riguarda la zona di essiccazione o pirolisi, il flusso è importante all'inizio del processo (al momento dell'avvio o del riscaldamento del reattore) e si riduce poi a 2 Nm³/h. Si nota che in questa zona, definita anche la zona di gassificazione vera e propria, sono soltanto i prodotti di combustione della zona di ossidazione (H₂O et CO₂) che attaccano il carbonio prodotto nella zona di pirolisi, riducendolo in gas di sintesi, da cui il nome di «zona di riduzione». La piccola quantità d'aria immessa in questa zona permette semplicemente di affinare il tasso di conversione del char.

3.3.1.2- Le diverse temperature del reattore

La temperatura è senza alcun dubbio il parametro che influenza maggiormente la cinetica delle diverse reazioni che intervengono nei meccanismi di gassificazione, come abbiamo già detto in precedenza.

I risultati ottenuti durante le prove sono presentati nella figura seguente (**Figure 16**) dove si può osservare l'evoluzione nel tempo delle temperature delle diverse zone del reattore nelle due giornate di prova.

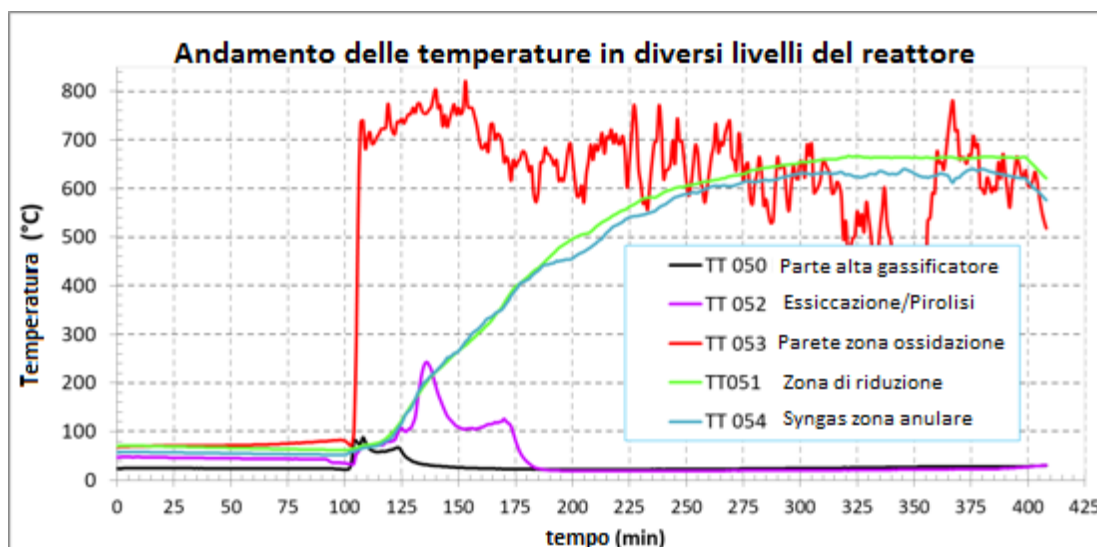


Figura 16: Andamento delle temperature delle diverse zone durante il processo

Bisogna segnalare che alcune temperature sono temperature parietali e non rispecchiano in maniera veritiera le reali temperature di reazione, poiché le termocoppie sono collocate nella parete al fine di evitare qualsiasi ostacolo alla circolazione delle particelle nel letto. È il caso soprattutto della temperatura della zona di ossidazione. In altre parole, le temperature reali di reazione sono superiori ai valori riportati.

Ciononostante, vogliamo sottolineare che la temperatura della zona di ossidazione si avvicina ai 700°C o agli 800°C (la temperatura reale al centro del reattore è nettamente più elevata e si aggira intorno ai 900 o ai 1000°C). All'inizio del processo, durante la fase di avvio, solo la zona di pirolisi è riscaldata. In seguito, la temperatura scende in questa zona e sale nella zona di ossidazione (unica zona esotermica del reattore). È qui che viene prodotta tutta l'energia e buona parte dei gas reagenti (H₂O et CO₂) necessari per il processo.

La **Figure 17** mostra inoltre l'evoluzione della linea del syngas a partire dall'uscita dal reattore fino al suo ingresso in caldaia. Ricordiamo che il syngas esce dal reattore a circa 600°C e viene poi raffreddato attraverso uno scambiatore ad aria tubolare (a doppio tubo), in modo tale da riportare la temperatura al di sotto dei 400°C.

Questo primo scambiatore di temperatura del syngas permette di produrre aria calda che può essere utilizzata per le operazione di essiccazione dei residui vegetali prima della gassificazione. Il raffreddamento del syngas costituisce dunque la sua prima operazione di valorizzazione.

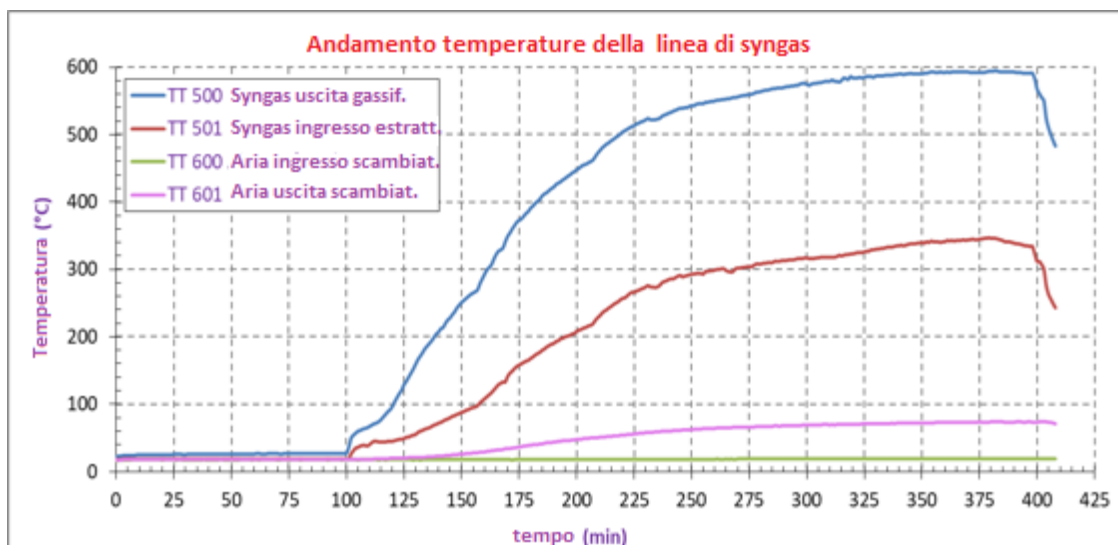


Figura 17: Andamento delle temperature della linea di syngas

3.3.1.3- Pressioni diverse e perdita di carico

Vari rilevatori di pressione permettono di raccogliere le informazioni riguardanti la pressione all'interno di diverse zone del reattore. La differenza tra la pressione al di sotto e quella al di sopra del letto permette di avere un'idea della perdita di carico nel letto. Più la perdita di carico è elevata, più i gas fanno fatica a circolare. Si tratta dunque di un indicatore importante del comportamento meccanico del letto nel corso del processo.

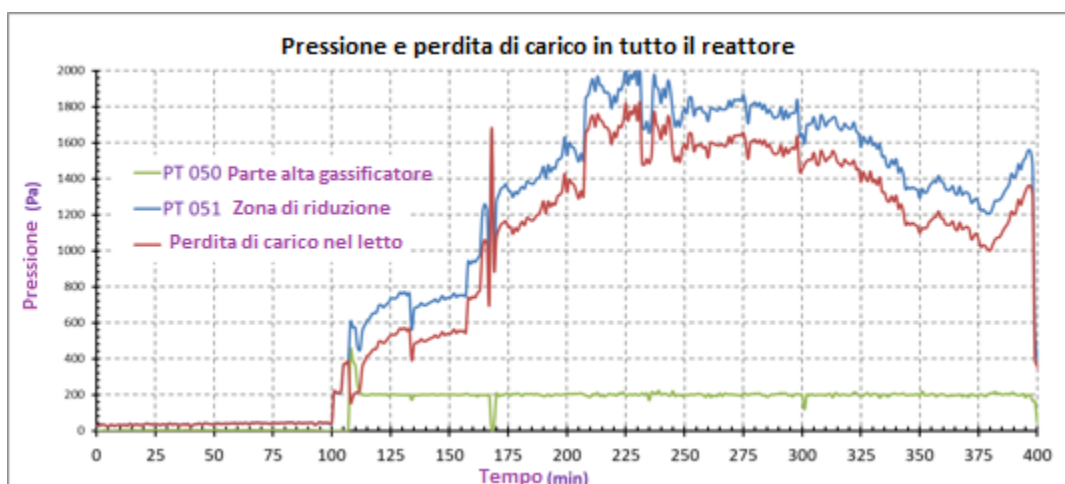


Figura 18: Andamento della pressione e perdita di carico in tutto il letto

Il fenomeno della perdita di carico all'interno di un letto è principalmente legato alle caratteristiche del carico trattato, in particolare la granulometria, la porosità (macro e micro), la densità apparente, la resistenza meccanica, etc. Un aumento della perdita di carico è la conseguenza del bloccaggio dello scorrimento dei gas, fenomeno molto spesso connesso alla riduzione delle dimensioni delle particelle e alla comparsa di particelle sottili (ceneri), dovute alla trasformazione del solido. Ne consegue una variazione della potenza del syngas prodotto e l'estrattore del gas viene sollecitato maggiormente. Questo potrebbe limitare la potenza globale dell'impianto se l'estrattore raggiunge il suo regime massimo di funzionamento.

La **Figure 18** presenta l'andamento della pressione al di sopra e al di sotto del letto, così come quello della perdita di carico del letto durante le due giornate di svolgimento delle prove. Possiamo constatare che la pressione al di sopra del letto è quasi costante (200 Pa o 2 mbar), poiché permette di asservire la potenza di estrazione di syngas del letto. Al contrario, la pressione al di sotto del letto subisce delle fluttuazioni che seguono l'andamento della perdita di carico, come possiamo vedere in figura. Tale perdita di carico varia generalmente dai 10 ai 16 mbar (1000 et 1600 Pa), ma durante le prove si sono potuti osservare picchi che hanno raggiunto talvolta i 20 mbar. In tutti i casi, questi valori restano ragionevoli e denotano il buon comportamento meccanico del letto durante la gassificazione, a riprova del fatto che il carico è stato correttamente preparato per i test.

3.3.1.4- Combustione del syngas

Durante le prove, il syngas viene bruciato all'interno di una caldaia. Il flusso d'aria introdotto per la combustione di questo syngas dipende dalla qualità (PCI) e dalla quantità (flusso) del syngas prodotto. Alla fine, il flusso dei fumi emessi viene assimilato alla somma dei flussi di syngas e d'aria di combustione. La **Figure 19** presenta l'evoluzione di questi tre flussi durante in processo.

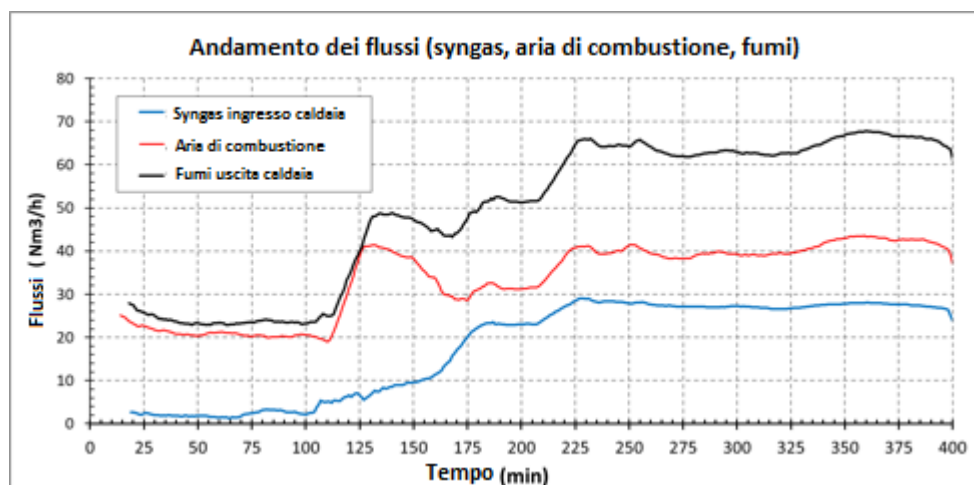


Figura 18: Andamento dei diversi flussi (syngas, aria di combustione, fumi di combustione)

Si nota che, per una percentuale di O₂ fissata tra il 6% e il 7% nei fumi (percentuale di aria in eccesso), per la combustione il syngas richiede una quantità d'aria pari a poco più dei 4/3 del suo flusso. Anche se, in certi casi, questo flusso d'aria resta scarso in confronto all'aria necessaria per la combustione della stessa quantità di syngas, il gas resta di buona qualità. Questo può trovare una spiegazione nella sua composizione, in particolare nel fatto che il gas resta diluito in circa il 43% di azoto e circa il 20% di vapore acqueo e il 13% di CO₂. Questa tendenza non è tuttavia esclusiva dei residui di biomasse marine, perché resta simile a quella osservata per la gassificazione di biomasse pure (cippato di legno). Confermeremo questa constatazione più avanti con le analisi realizzate sul syngas prodotto.

3.3.1.5- Recupero del calore e determinazione della potenza del syngas.

Dopo la combustione del syngas, l'energia viene valorizzata sotto forma di calore attraverso una caldaia. Nell'impianto attuale, le calorie dei fumi sono consumate da un aerotermo funzionante sotto forma di uno scambiatore ad acqua. A partire dalle temperature all'ingresso e all'uscita dallo scambiatore, possiamo stimare la potenza apportata dal syngas.

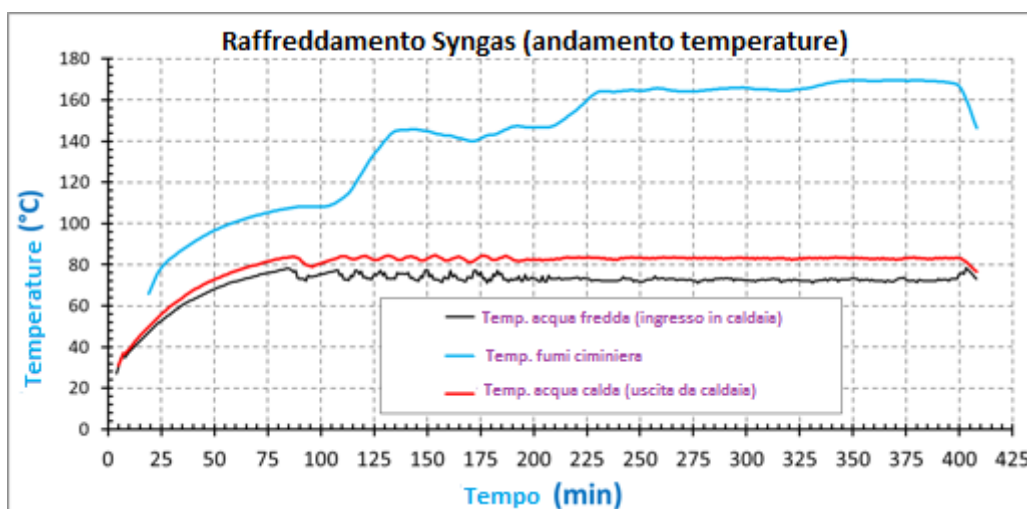


Figura 20 : Andamento delle temperature dello scambiatore di calore (aerotermo) e dei fumi dopo il raffreddamento

La **Figure 20** presenta l'evoluzione delle diverse temperature dello scambiatore e quella della temperatura dei fumi all'uscita dello scambiatore per ciascuna delle due giornate di prove. Possiamo notare che la temperatura dei fumi varia globalmente tra i 150°C e i 160°C.

Per calcolare la potenza del syngas abbiamo preso in considerazione la potenza complessiva scambiata attraverso l'aerotermo, la potenza apportata dal propano eventualmente miscelato al syngas (17kW) in co-combustione e la potenza residua dei fumi, come definito in precedenza. Il dettaglio della formula di calcolo è presentato al paragrafo della presente relazione.

La **Figure 21** illustra invece l'evoluzione delle diverse potenze dei fumi e del syngas all'ingresso del bruciatore e la potenza emanata dalla caldaia senza propano.

Possiamo notare che la potenza dei fumi è trascurabile, se confrontata con quella del syngas, il che fornisce una buona indicazione dell'efficacia del raffreddamento mediante aerotermo.

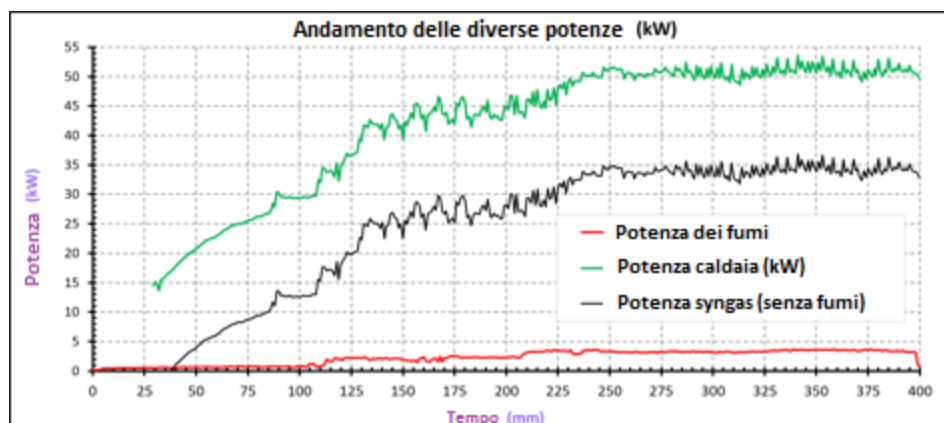


Figura 20: Andamento delle diverse potenze del syngas in ingresso nella caldaia e dei fumi

Il grafico mostra che la caldaia ha funzionato a una potenza media intorno ai 50 kW, di cui 17 kW apportati dal propano. Va sottolineato che la potenza del propano è regolabile e in alcuni casi si potrebbe far funzionare la caldaia senza alcun problema con il 100% di syngas.

Inoltre, possiamo notare che le potenze teoriche del syngas (quelle utilizzate nel bilancio e calcolate sulla base del PCI dei composti gassosi leggeri identificati nel syngas - CO, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ -) sono nettamente inferiori rispetto ai valori riportati qui sopra. La spiegazione sta nel semplice fatto che questo calcolo non comprende il contenuto energetico dei catrami di syngas che hanno un PCI importante e non trascurabile. Ce ne rendiamo conto a livello del bilancio energetico realizzato sulla caldaia.

Si può dunque dire che più un carico è soggetto alla produzione di catrami (come per esempio nel caso degli scarti di legno B confrontati con il carico attuale derivato dalle biomasse marine), maggiore sarà la potenza realmente ricevuta dalla caldaia. Il presente studio non ha effettuato nessuna stima relativa al PCI dei catrami.

3.3.2) Caratterizzazione dei prodotti in uscita del processo (residui solidi, syngas, fumi)

3.3.2.1/- Caratterizzazione dei residui solidi

Dopo la gassificazione, i residui sono stati raccolti nel cassetto delle ceneri e poi preparati prima di essere analizzati. Tenuto conto della qualità del carico, abbiamo proceduto alla selezione manuale di questi residui, per eliminare gli elementi metallici e/o altri materiali inerti grossolani. La **Figure 22** presenta i residui di gassificazione.



Figura 22: Residui di gassificazione di pellets di biomasse marine

Tra i residui di gassificazione si può notare una parte di elementi eterogenei costituiti da blocchi di ceneri fuse ed elementi metallici grossolani. Tra questi residui si sono trovati anche dei piccoli blocchi metallici che potevano raggiungere fino ai 15g per elemento, come illustra la **Figure 23**.



Figura 23: Elementi solidificati (ceneri fuse) rinvenuti tra i residui di gassificazione

Si è dunque effettuata la caratterizzazione di tali residui, nella stessa maniera adottata per il carico grezzo in ingresso nel gassificatore.

❖ *Analisi fisico-chimiche*

Una serie di analisi fisico-chimiche sono state effettuare sui prodotti solidi derivati dalla gassificazione.

La **Tableau 7** presenta i dati relativi all'analisi fisica (densità), a quella immediata (umidità, carbonio fisso, ceneri, sostanze volatili) e quella del contenuto energetico (PCI). Su questa tabella figurano anche i risultati riguardanti altre tipologie di combustibile, a titolo di confronto.

Tabella 7: Caratterizzazione del carico grezzo e dei residui di gassificazione

Echantillons	masse vol. (kg/m ³)	Humidité (%)	Analyses immédiates (sur sec)				Contenu énergétique	
			Cendres (%)	Mat. Vol (%)	Carb. Fixe (%)	MOT (%)	PCIdb (MJ/kg)	PClar (MJ/kg)
Pellets Biomasse marine	481	16,8%	21,6%	53,2%	25,1%	78,3%	17,80	14,39
Bois A (Plaquette d'épicéa)	166	11,8%	0,5%	82,1%	17,4%	99,5%	18,26	15,83
Palet bois B	489	10,62%	3,2%	78,8%	17,9%	96,7%	18,2	16,03
Résidus	597	0,0%	75,8%	4,9%	19,3%	24,2%	8,98	8,98
Poussières	518	4,4%	82,8%	3,7%	13,5%	17,2%	7,65	7,21
Solidifiat	1633	0,0%	97,2%	3,1%	0,0%	2,8%	1,12	<1
Résidus bois A	95	0,0%	11,1%	4,7%	84,2%	88,9%	28,3	28,3
Résidus palets bois B	287	0,0%	31,4%	4,8%	63,8%	68,7%	24,06	24,55

I risultati mostrano, in particolare, che i residui di gassificazione contengono una percentuale scarsa di carbonio fisso e uno scarso PCI rispetto ai valori abitualmente ottenuti per altri tipi di combustibile. Questo è legato non soltanto ad alti tassi di conversione ma anche alle elevate percentuali di minerali contenuti nel materiale. Tali residui sono infatti costituiti al 75% di sostanze minerali e difficilmente se ne può prevedere la valorizzazione termochimica.

C'è da sottolineare che il contenuto elevato di ceneri (presupposto per un tasso di conversione elevato, ovvero maggiore al 91%) osservato durante i presenti test dimostra che abbiamo verificato la «gassificabilità» di questo carico e persino affinato il tasso di conversione. Sappiamo bene come il tasso di conversione potrebbe essere affinato al meglio per ottenere un maggior rendimento. Per esempio, a livello dell'esecuzione del processo, non abbiamo introdotto aria nella zona di riduzione, quando, in questa zona l'aria ha proprio la funzione di migliorare la conversione del char.

❖ *Analisi elementali*

La **Tableau 8** presenta i risultati della composizione elementale dei residui di gassificazione dei pellets di biomasse marine.

Questi risultati mostrano la presenza di cloro e zolfo nei residui, ma in proporzioni di scarsa importanza. Non si sono rilevare tracce di bromo, né di iodio, ma in compenso scarsi contenuti di fluoro. Nei paragrafi che seguono un'analisi più specifica permetterà di comprendere meglio il comportamento di questi elementi, in particolare del cloro e dello zolfo, componenti considerati dannosi per diversi motivi (emissione di agenti inquinanti nei fumi, corrosione delle tubature, etc...).

Tabella 8: Analisi elementali sui residui di gassificazione

Parametri	Unità	Pellets di biomasse marine	Residui di biomasse marine	Residui di pallet di legno B	Residui di legno A	VL CSS (*)	VL Biomasse (**)
Carbonio (C)	%	46,8	28,6	77,2	86,8	-	-
Idrogeno (H)	%	6	7	0,74	<0,6	-	-
Ossigeno (O)	%	22,8	0,2	<0,01	1,34	-	-
Azoto (N)	%	0,64	0,26	1,2	0,79	-	-
Bromo (Br)	mg/kg MS	149	353	<50	NA	15 000	-
Cloro (Cl)	mg/kg MS	11718	29119	3770	2500	15 000	900
Fluoro (F)	mg/kg MS	74	46	73	NA	-	-
Iodio (I)	mg/kg MS	147	119	<50	NA	-	-
Alogeni (Cl, Br, I, F)	mg/kg MS	12088	29637	3843	2500	20 000	-

Zolfo (S)	mg/kg MS	16190	19114	2070	1400	-	-
Mercurio	mg/kg MS	1,52	0,20	<0,05	0	3	-
Ceneri	%	22,4	75	28,9	11,07	-	-

(*) VL CSS: Soglie in ingresso consentite dal decreto sui CSS del 23/05/2016

(**) VL Biomasse: Soglie in ingresso consentite dal decreto sulle biomasse del 24/09/2013

I residui della gassificazione di biomasse marine hanno un contenuto di cloro che supera la soglia consentita di cui al decreto del 24 settembre 2013, relativo all'utilizzo delle biomasse come combustibili all'interno di caldaie a biomassa. Questa soglia è nettamente superiore al valore limite definito nel decreto del 23 maggio 2016, relativo all'utilizzo dei CSS negli impianti elencati nella nomenclatura ICPE 2971. Secondo la normativa attualmente vigente in Francia, i residui di gassificazione non possono essere valorizzati nella filiera termochimica. In effetti, volendo recuperarli in un altro impianto termochimico, si porrebbe il problema del superamento delle soglie di cloro consentite.

❖ **Analisi degli elementi inorganici**

Sono state effettuate alcune analisi elementali dei composti inorganici presenti nei residui di gassificazione. In questo modo si sono potute determinare le concentrazioni di metalli pesanti o di elementi traccia metallici, o di elementi metallici primari. In questa analisi abbiamo incluso il cloro (un alogeno) e lo zolfo (un calcogeno) poiché la conoscenza delle loro concentrazioni ci sembra essere di grande importanza.

Tabella 9: Contenuto di elementi inorganici nei residui di gassificazione

Parametri	Unità	Residui di pellets di biomasse marine	VL CSS (*)	VL biomasse (**)
Alluminio (Al)	mg/kg MS	29000,00		
Antimonio (Sb)	mg/kg MS	7		
Argento (Ag)	mg/kg MS	8,00		
Arsenico (As)	mg/kg MS	76		4
Bario (Ba)	mg/kg MS	153,6		

Parametri	Unità	Residui di pellets di biomasse marine	VL CSS (*)	VL biomasse (**)
Berillio (Be)	mg/kg MS	1		
Bismuto (Bi)	mg/kg MS	4		
Boro (B)	mg/kg MS	4666		
<i>Cadmio (Cd)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>3,5</i>		<i>5</i>
Calcio (Ca)	mg/kg MS	123000		
<i>Cromo (Cr)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>96</i>		<i>30</i>
<i>Cobalto(Co)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>23</i>		
<i>Rame (Cu)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>230</i>		<i>30</i>
Stagno (Sn)	mg/kg MS	16		
Ferro (Fe)	mg/kg MS	51000		
Litio (Li)	mg/kg MS	5		
Magnesio (Mg)	mg/kg MS	24000,00		
<i>Manganese (Mn)</i>	<i>mg/kg MS</i>	258		
<i>Mercurio (Hg)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>0,2</i>	<i>3</i>	<i>0,2</i>
Molibdeno (Mo)	mg/kg MS	59,2		
<i>Nichel (Ni)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>97</i>		
Fosforo (P)	mg/kg MS	2000		
<i>Piombo (Pb)</i>	<i>mg/kg MS</i>	<i>75</i>		<i>50</i>
Potassio (K)	mg/kg MS	13000		
Selenio (Se)	mg/kg MS	2		
Silicio (Si)	mg/kg MS	85000		
Sodio (Na)	mg/kg MS	41000		

Parametri	Unità	Residui di pellets di biomasse marine	VL CSS (*)	VL biomasse (**)
Stronzio (Sr)	mg/kg MS	352		
Telluro (Te)	mg/kg MS	<2		
Tallio (Tl)	mg/kg MS	4		
Titanio (Ti)	mg/kg MS	2000,00		
Tungsteno	mg/kg MS	4,00		
Vanadio (V)	mg/kg MS	105		
Zinco (Zn)	mg/kg MS	10483		200
Zirconio (Zr)	mg/kg MS	59		

(*) VL CSS: Soglie in ingresso consentite dal decreto sui CSS del 23/05/2016

(**) VL Biomasse: Soglia di accettabilità consentita per legge in Francia (decreto sulle biomasse del 24 settembre 2013, relativo agli impianti che ricadono sotto il regime di registrazione, ai sensi della rubrica ICPE 2910-B)

La **Tableau 9** presenta l'insieme dei risultati ottenuti. Abbiamo aggiunto i valori massimi consentiti di contenuti totali dei rifiuti che corrispondono alla definizione di biomassa secondo la normativa, più precisamente il decreto del 24 settembre 2013, relativo alle prescrizioni generali applicabili agli impianti soggetti a registrazione, elencati nella rubrica ICPE - 2910-B. Constatiamo che rispetto a questi valori, molti elementi risultano problematici (cromo, nichel, rame, piombo, zinco...). Si può dunque affermare che i residui di gassificazione non possono essere considerati come rifiuti di biomasse accettabili negli impianti della nomenclatura ICPE 2910-B, contrariamente ai residui di gassificazione del legno A (cippato di legno). Questi risultati sono paragonabili a quelli prodotti da simili test effettuati sui rifiuti di legno B, eseguiti da PROVADEMSE (progetto GABOREC). In effetti, nello studio realizzato per l'ADEME, avevamo notato che i residui di gassificazione avevano delle concentrazioni elevate di rame, zinco e valori superiori a quelli consentiti secondo la normativa, relativamente ai residui solidi di trattamento, per la somma dei metalli Cu, Cr, Ni, Zn.

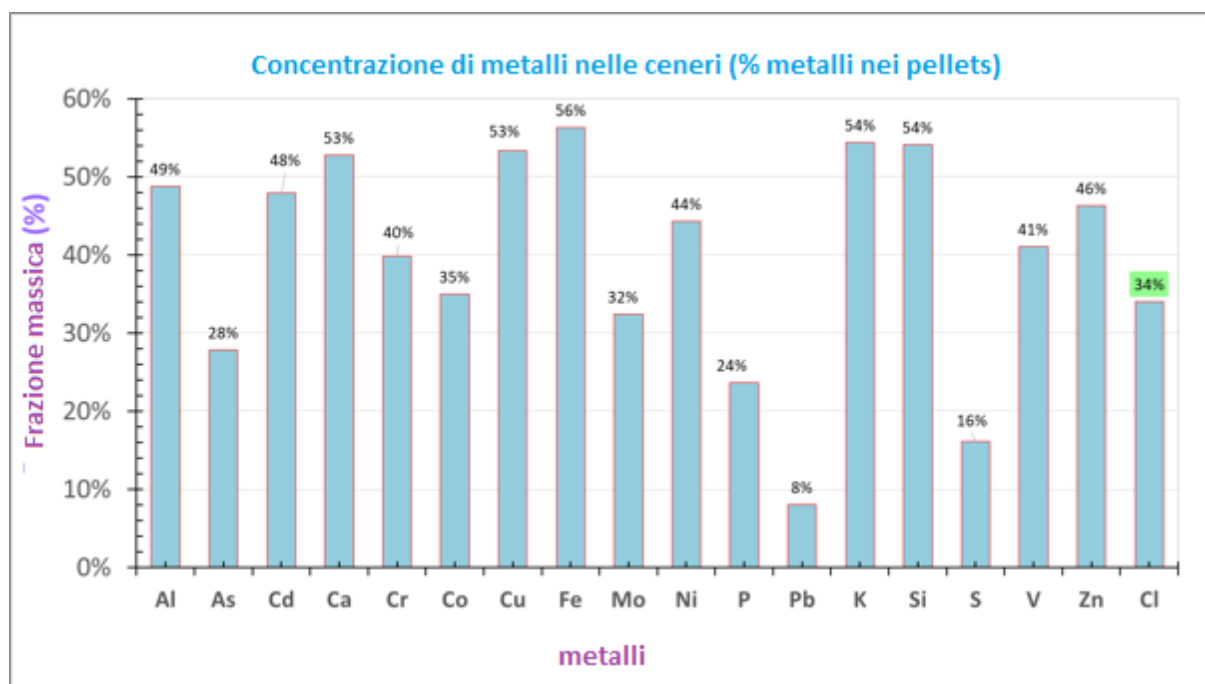


Figura 24 : Concentrazione dei metalli nei residui solidi

La **Figure 24** illustra la concentrazione dei metalli nelle ceneri di gassificazione sulla base dei metalli inizialmente presenti nei pellets prima del trattamento.

Bisogna segnalare che questi risultati non includono i metalli concentrati nelle solidificazioni che sono presenti in quantità non trascurabili.

3.3.2.2- Caratterizzazione del syngas (catrami esclusi)

Le tabelle seguenti (**Tableau 10**, **Tableau 11**) presentano le diverse composizioni del syngas prodotto nel corso della gassificazione del legno A (dati forniti da PROVADEMSE) e delle prove di gassificazione sui pellets di biomasse marine. Si può notare che la composizione del syngas varia leggermente nei due casi, in funzione del carico trattato. Il syngas prodotto a partire dal legno A (cippato di legno) è di qualità superiore rispetto a quello prodotto dai pellets di biomasse marine.

Tabella 10: Composizione del syngas sulla prova di gassificazione del cippato di legno A (gas secco)

N°	H2 (%)	O2 (%)	N2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO2 (%)	C2H2/C2H4 (%)	C2H6 (ppm)	C3H8 (ppm)	H2S (ppm)	H2O (%)	PCI (MJ/Nm3)
1	13,31	2,05	48,03	1,51	19,22	11,65	0,33	442,33	10,89	<100	9,71	4,63
2	13,31	2,13	47,72	1,51	19,08	11,72	0,34	453,09	13,41	<100		4,62
3	13,2	1,96	47,53	1,52	19,28	11,74	0,34	461,29	15,18	<100		4,64
4	13,09	1,74	48,23	1,49	20,13	10,97	0,34	447,76	12,45	<100		4,72
5	13,75	0,75	46,37	1,67	20,73	11,75	0,37	491,69	14,79	<100		4,96
6	12,42	0,79	50,85	1,12	19,06	11,79	0,27	356,06	13,8	<100		4,34
Media	13,18	1,57	48,12	1,47	19,58	11,60	0,33	442,04	13,42	<100	9,71	4,65

In effetti, il syngas ottenuto dalla gassificazione del singolo legno A è costituito in media dal 19,5% di CO, 13% di H2 e 2% di CH4. Bisogna sottolineare che tutti questi valori sono rilevati sul gas umido e che il syngas derivato da biomasse marine ha un elevato contenuto di acqua.

Tabella 11: Composizione del syngas di pellets di biomasse marine (gas secco)

N° Analisi	H2 (%)	O2 (%)	N2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO2 (%)	C2H2/C2H4 (%)	C2H6 (ppm)	C3H8 (ppm)	H2S (ppm)	PCI (MJ/Nm ³)
PCI (MJ/Nm ³)	10,82	-	-	35,86	12,65	-	57,71	63,85	90,54	-	
1	12,60	0,25	52,68	0,93	16,68	12,69	0,129	256,03	11,58	961,67	3,90
2	12,37	0,20	52,59	0,87	16,39	13,32	0,129	269,44	18,76	1494,94	3,82
3	12,48	0,22	52,72	0,83	17,17	12,64	0,115	242,88	15,04	1067,32	3,90
4	12,48	0,23	52,68	0,83	16,65	13,06	0,115	233,61	16,32	1153,23	3,84
5	12,37	0,27	53,06	0,78	16,94	12,74	0,106	217,87	13,54	1008,08	3,84
6	12,60	0,26	52,81	0,85	16,42	12,80	0,12	243,98	14,88	985,20	3,83
7	12,82	0,23	52,09	0,88	16,12	13,15	0,122	251,74	16,52	1145,96	3,83
Media	12,53	0,24	52,66	0,85	16,62	12,91	0,12	245,08	15,23	1116,63	3,85

Il syngas secco derivato dalla gassificazione di biomasse marine ha un PCI di 3,85 MJ/Nm³ e un contenuto d'acqua quasi del 20%. Abbiamo una composizione del 12,5% di H₂, 17% di CO, 0,9% di CH₄, 0,12% di C₂H₂ e soprattutto 0,12% di H₂S. Questa percentuale non trascurabile di H₂S è in parte responsabile dei fenomeni di corrosione osservati durante le operazioni di manutenzione di cui abbiamo già parlato.

La **Tableau 12** presenta alcune proprietà caratteristiche del syngas prodotto durante le due giornate di prove. Si tratta di gas umido e secco, privato dei catrami. In realtà, come già detto in precedenza, il PCI del syngas, catrami inclusi, è più elevato dei valori presentati qui sotto, nella misura in cui i catrami hanno un valore energetico molto elevato, seppur essendo presenti in proporzioni minime.

Tabella 12: Alcune proprietà caratteristiche del syngas prodotto

Parametro (unità)	Pellets di biomasse marine	Pallet di legno B
ρ (kg/Nm ³)	1,08	1,07
C _p (kJ/kg/K)	1,44	1,44
MM (kg/kmol)	24,15	23,90
PCI _{ar} (MJ/Nm ³)	3,16	3,67
PCI _{ar} (kWh/Nm ³)	0,878	1,020
PCI _{db} (MJ/Nm ³)	3,91	4,46
PCI _{db} (kWh/Nm ³)	1,087	1,238
Flusso syngas (Nm ³ /h)	27,520	28,951
Flusso syngas (kg/h)	29,671	30,89

3.3.2.3- Campionamento e caratterizzazione dei catrami del syngas

I componenti pesanti, generalmente detti «catrami», sono stati quantificati con l'aiuto del metodo denominato «Tar Protocol». Si tratta del metodo internazionale di riferimento in materia. PROVADEMSE ha acquisito un'esperienza pluriennale nel campo dei prelievi di catrami e ha predisposto un insieme di attrezzature dedicate.

Queste ultime sono costituite da: una canna di campionamento (1), un filtro di particelle (2), un condensatore (3) e un dispositivo di controllo delle condizioni di prelievo e di misurazione del flusso (4) (**Figure 25**).

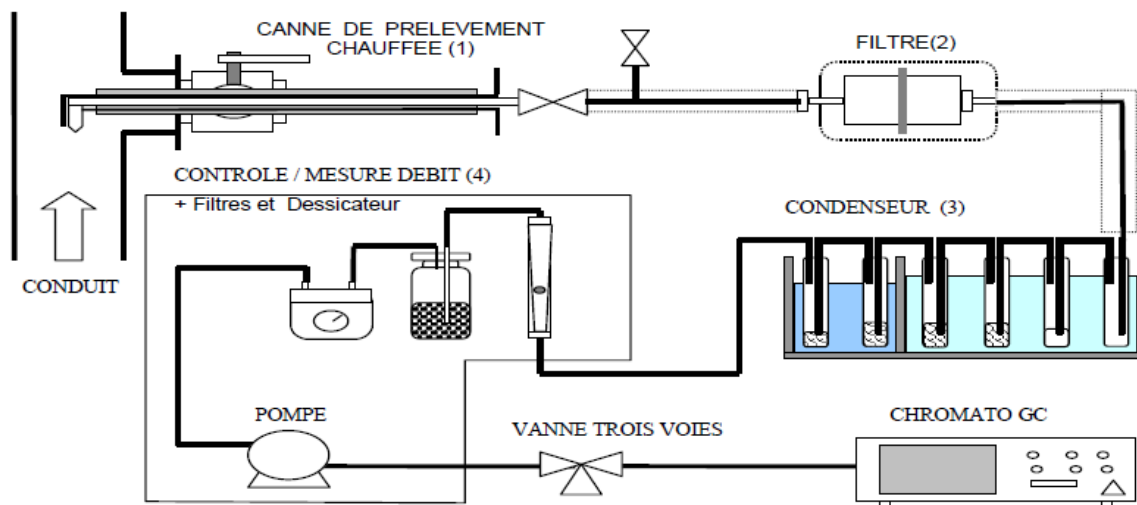


Figura 25 : Schema di principio della linea di campionamento del gas (Tar Protocol)

Essi vengono in seguito ulteriormente analizzati in GC-MS (gascromatografia spettrometria di massa) mentre i gas incondensabili sono direttamente analizzati in micro GC (**Figure 27**). L'analizzatore del gas da allora fornisce il dato della frazione molare di ciascuna specie gassosa rispetto alla quantità totale degli incondensabili campionati. Per ottenere la composizione finale del gas prodotto, è necessario prendere in considerazione la frazione che rappresenta i condensati (vapore acque e eventuali catrami).



Figura 26 : Sistema di campionamento e di analisi della linea del singas (Tar Protocol)



Figura 27 : Gorgogliatori di recupero dei catrami (a sinistra) e micro cromatografia in fase gassosa (μ -GC) per le analisi continue di gas permanenti (a destra)

Le analisi di rilevamento dei diversi composti presenti nei catrami sono state in seguito realizzate con la collaborazione del laboratorio d'analisi del CIRAD (Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement) di Montpellier, in particolare il laboratorio dell'UR BioWooEB. I risultati di queste analisi sono presentati nella **Tableau 13**. La tabella presenta soltanto le grandi famiglie di catrami. Le percentuali indicate rappresentano la porzione di ciascun gruppo rispetto al contenuto complessivo di catrami. Abbiamo allegato i dettagli della composizione dei diversi catrami contenuti nel syngas prodotto al momento della gassificazione.

Tabella 13: Composizione dei catrami contenuti nel syngas in diversi tipi di rifiuti

Gruppo di composti	<u>Biomasse marine</u>		<u>Legno B</u>		<u>Pallets di legno B</u>
	mg/Nm ³	%	mg/Nm ³	%	mg/Nm ³
Alcoli	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldeidi e chetoni	11,42	0,28%	305,64	6,02%	33,88
Acidi	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	214,94
Furani	59,30	1,44%	119,97	2,36%	42,60
Composti aromatici azotati	99,09	2,41%	130,12	2,56%	168,05
Composti aromatici	2725,88	66,39%	3374,33	66,52%	5855,96

Terpeni (1-R-α-pinene)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Zuccheri	<LQ	<LQ	71,61	1,41%	43,41
Fenoli	871,46	21,22%	544,94	10,74%	672,99
Guaiacoli	18,08	0,44%	68,53	1,35%	63,77
IPA	305,91	7,45%	457,81	9,02%	1214,19
Anisoli	14,95	0,36%	<LQ	<LQ	13,69
Totale complessivo	4106,09	100%	5072,95	100%	8323,47

Possiamo notare che il contenuto di catrami nel syngas prodotto sono molto elevati in funzione del carico. Per i nostri pellets di biomasse marine, per esempio, abbiamo una concentrazione di catrami pari a 4,1 g/Nm³, contro i 5 g/Nm³ per il cippato di legno B e gli 8,3 per i bricchette di legno B. La maggior parte di questi catrami è costituita da IPA, in particolare benzene per il 60% o il 70%. In base alle applicazioni previste per il syngas, il problema della sua depurazione resta un punto di vigilanza da non trascurare.

Notiamo comunque che nel caso dell'applicazione in caldaia, come nelle prove realizzate nell'ambito del presente studio, i catrami non rappresentano un problema, poiché vengono direttamente bruciati (e quindi termicamente distrutti) insieme al syngas. Per altri tipi di applicazioni, invece, bisognerà prevedere delle modalità di esecuzione del processo che permettano di ridurre al minimo i catrami, oppure prevedere il trattamento e la purificazione del syngas prima del suo impiego.

3.3.2.4- Caratterizzazione dei fumi

I fumi di combustione sono stati analizzati in linea, al livello della ciminiera, grazie a un analizzatore di combustione industriale portatile (*Figure 28*).



Figura 28 :
Analizzatore KIGAZ
500 per il
monitoraggio del
gas emesso

L'analizzatore portatile della marca Kigaz 500, fabbricato da KIMO, combina le tecniche di misurazione infrarossi ed elettrochimica consentendo un utilizzo in diversi campi con una vasta gamma di parametri. L'apparecchio permette di eseguire analisi semi-costanti e costanti dei seguenti parametri: O₂, CO, H₂, NO, NO_x, NO₂, SO₂, CO₂, H₂S, C_xH_y. Rispetto alle versioni commerciali identiche, quello di PROVADEMSE dispone in più di due cellule elettrochimiche per il SO₂ e il NO₂ e di un essiccatore a effetto Peltier di tipo SEP-K5 integrato che permette una maggiore flessibilità di analisi, in particolare quelle continue.

Composti come HF, HCl sono stati analizzati seguendo le norme NF EN 1911, NF EN ISO 10304 e NF X 43-304. Sono stati infatti intrappolati in dei solventi appropriati attraverso il gorgogliatore e poi analizzati in GC-MS.

La **Tableau 14** presenta la sintesi dei risultati delle analisi di questi fumi.

Possiamo notare che i NO_x, i SO_x, gli IPA, il piombo e i metalli sono elevati rispetto ai valori limite di esposizione definiti dalla normativa (decreto del 4 agosto 2018, relativo alle emissioni nell'atmosfera per gli impianti di combustione delle biomasse e dei combustibili solidi sottoposti alla normativa ICPE 2910).

Dunque, se l'applicazione prevista per il syngas è la combustione, è indispensabile pensare al trattamento dei fumi, in particolare alle attrezzature di Denox dei fumi al fine di adeguarsi ai limiti previsti dalla normativa.

Tabella 14: Emissioni con i VLE previsti dal decreto del 3 agosto 2018 (2910) relativo agli impianti d'incenerimento (biomasse, combustibili solidi, gassosi e liquidi)

Composti	Prove giorno 1	Prove giorno 2	VLE 2910 agosto 2018 (Altri combustibili solidi))	VLE 2910 agosto 2018 (Biomasse)
Polveri (mg/Nm ³)	NA	NA	30	30
Monossido di carbonio CO (mg/Nm ³)	65	0	200	250
Ossido di zolfo in equivalente SO ₂ (mg/Nm ³)	NA	NA	400	200
Ossido d'azoto in equivalente NO ₂ (mg/Nm ³)	936	899	300	300
IPA (mg/Nm ³)	NA	NA	0,1	0,1
COV metano escluso (mg/Nm ³)	NA	NA	50	50
HCl (mg/Nm ³)	117	NA	30	30
IF (mg/Nm ³)	<1.5	NA	25	25
Diossina e furano (ng I- TEQ/Nm ³)	NA	NA	0,1	0,1
Cd, Hg, Tl e loro composti	0,04	NA	0,05 mg/ Nm ³ per metallo e 0,1 mg/Nm ³ per la somma espressa in (Cd+Hg+Tl)	0,05 mg/ Nm ³ per metallo e 0,1 mg/ Nm ³ per la somma espressa in (Cd+Hg+Tl)
As, Se, Te e loro composti	0,17	NA	2 mg/ Nm ³ espresso in (As+Se+Te)	1 mg/Nm ³ espresso in (As+Se+Te)
Pb e suoi composti	2,20	NA	2 mg/Nm ³ espresso in Pb	1 mg/Nm ³ espresso in Pb
Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V, Zn e loro composti (mg/Nm ³)	42,06	NA	20	20

Risultati e valori limite di emissione (VLE) con un riferimento del 6% di ossigeno nei fumi

3.3.3) Determinazione dei tassi di conversione e realizzazione dei bilanci di materia e di energia

3.3.3.1- Determinazione del tasso di conversione

Come già detto, il tasso di conversione può essere calcolato in maniera diretta e indiretta (cf Tagutchou, 2008). La stima diretta si basa sul bilancio di materia tra l'entrata e l'uscita; il metodo indiretto considera invece le sostanze inorganiche del carico in ingresso come elementi di traccia, basandosi sull'ipotesi che questi non reagiscano (o lo facciano in maniera molto lieve) nel corso del processo.

Tabella 15: Tasso di conversione calcolato per via indiretta (a partire dal contenuto di ceneri dei residui)

Echantillon	Taux de cendres		Taux de conversion
	Charge brute	Résidus	
Résidus Gazéif, Bois A	0,5%	11,8%	96,2%
Résidus gazéif, Briquette Bois B	3,26%	31,43%	92,65%
Résidus gazéif, pellets de biomasse marine	21,66%	75,85%	91,20%

Sulla base di questi calcoli e partendo dai risultati illustrati nella **Tableau 15**, abbiamo ottenuto il tasso di conversione del 91,20%. Quest'ultimo è relativamente inferiore a quello ottenuto nel corso di un altro studio per il cippato di legno (96,2%), ma resta comunque piuttosto elevato. Notiamo dunque che per queste prove abbiamo circa l'8% della frazione organica del carico che non è stata convertita in gas. Questo dimostra che il tasso di conversione del carbonio deve essere ancora migliorato a livello di esecuzione del processo, per poter ridurre al massimo la frazione non convertita.

3.3.3.2- Bilancio di materia e di energia

Dopo ciascuna prova, abbiamo fatto un bilancio di materia tra ingressi e uscite. I dati utilizzati sono le medie ottenute nel corso di diverse ore, in un punto di funzionamento dell'impianto a regime continuo. Abbiamo già parlato di come sono stati calcolati i componenti principali di questo bilancio. Il bilancio di materia è stato effettuato sull'insieme dell'impianto suddividendolo in due sistemi: sistema reattore di gassificazione e sistema caldaia del syngas. Per ciascun sistema abbiamo identificato tutti gli ingressi e tutte le uscite:

- l'ingresso del sistema di gassificazione: flusso di alimentazione del carico, flusso d'aria del processo
- uscita del sistema di gassificazione: flusso di abbattimento delle ceneri dei residui, flusso di syngas
- Ingresso del sistema di combustione: flusso di propano, flusso di syngas in uscita dal reattore, flussi d'aria di combustione del syngas
- uscita del sistema di combustione: fumi di combustione di syngas

Per l'insieme dell'impianto si può dire che le entrate sono costituite dal flusso d'alimentazione del carico, quello d'aria del processi, quello d'aria di combustione del syngas e quello del propano, mentre le uscite sono costituite dal flusso di abbattimento delle ceneri dei residui e di quello dei fumi.

Seguendo lo stesso procedimento, possiamo effettuare un bilancio di energia, considerando gli stessi sistemi e le stesse entrate e uscite.

La **Figure 29** presenta il bilancio di materia delle prove di gassificazione dei pellets di biomasse marine. Questo bilancio mostra che per il primo caso, abbiamo il 93% dell'alimentazione (carico lordo + aria di processo) che viene trasformato in syngas mentre si raccoglie il 3,8% di residui solidi.

Per quanto riguarda il bilancio energetico, possiamo affermare che la prova si è svolta a una potenza (base PCI del carico entrante) di 47kW. Questa potenza iniziale ha permesso di produrre 30 kW (64%) di syngas, 3,2 kW (7,1%) di energia nei residui (base PCI), 3 kW (6,3%) di calore derivato dal raffreddamento del syngas e circa 10,7 kW (22,6%) di energia specifica dei residui ($mC_p\Delta T$) più le perdite parietali.

È importante sottolineare che queste prove non hanno puntato all'ottimizzazione, non essendo questo il principale obiettivo dello studio. I bilanci e il rendimento di un processo ottimizzato sarebbero decisamente migliori.

Inoltre, è bene segnalare che le perdite parietali variano in funzione delle dimensioni del reattore. Nell'estrapolazione della taglia dell'impianto (in termini di potenza), quella delle dimensioni non segue un'equazione lineare. In qualche modo, per esempio, un reattore da 100 kW potrebbe avere un diametro esterno di 1m, senza che un reattore da 1MW abbia un diametro esterno di 10 m. Questo significa che nemmeno le perdite parietali seguono una funzione lineare della potenza e non potrebbero essere quindi legate alla quantità di rifiuti trattata.

I reattori industriali hanno perdite parietali nettamente inferiori rispetto a quelle osservate negli impianti pilota.

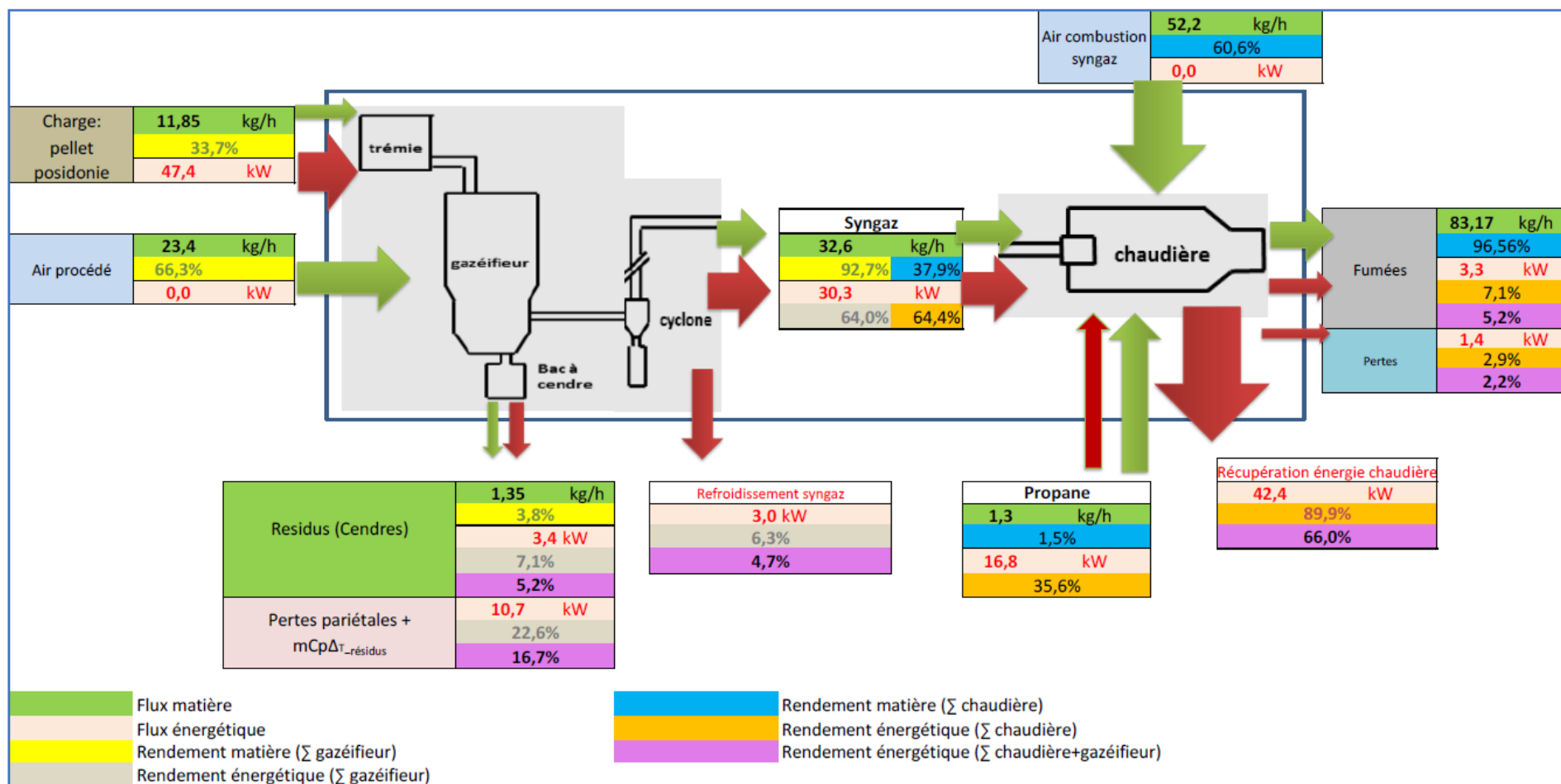


Figura 29 : Bilancio materie e bilancio energetico dell'intero processo di gassificazione dei pellet di biomassa marina

IV. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Il presente studio, realizzato in seno alla piattaforma PROVADEMSE dell'INSA di Lione, aveva come obiettivo quello di eseguire delle ricerche sulla fattibilità tecnica e ambientale del trattamento dei residui di biomasse marine mediante gassificazione. L'accento è stato posto sulla preparazione del carico prima del trattamento. Le operazioni di preparazione hanno dimostrato che era indispensabile che i residui di biomasse marine subissero alcune operazioni unitarie prima della gassificazione. Le principali operazioni unitarie individuate ed effettuate precedentemente alla gassificazione sono:

- *Essiccazione*
- *Setacciatura e separazione delle frazioni fini (frazione <0,5mm)*
- *Addensamento mediante pellettizzazione*

- ❖ **Essiccazione:** Le operazioni di essiccazione sono state precedute da uno studio della cinetica di essiccazione seguendo diverse condizioni operative (temperatura, durata di essiccazione, spessore dello strato, etc.). Durante la fase di preparazione è stato dimostrato che l'umidità dei residui di biomasse marine doveva essere portata da oltre 60% a circa 15% o 20%.
- ❖ **Setacciatura/separazione:** uno studio della granulometria fine è stato condotto sui residui di biomasse marine e alcune analisi (MOT, PCI, contenuto di ceneri) sono state eseguite su ciascuna frazione. L'interpretazione dei risultati ottenuti ci ha consentito di constatare che le frazioni fini (al di sotto dei 500 μ m) rappresenterebbero circa il 10% della massa totale. A rivelarsi importante è stato il fatto che in questa frazione si concentrava la gran parte delle sostanze minerali del carico lordo, mentre la quasi totalità della frazione organica, e quindi dell'energia, si concentravano nella frazione opposta (superiore a 500 μ m). È questo che nel nostro procedimento ha giustificato il buon fondamento di realizzare, in fase di preparazione, la separazione delle frazioni fini inferiori a 500 μ m.
- ❖ **Addensamento:** La massa volumica dei residui di biomasse marine essiccate rappresenta soltanto 119 kg/m³. Questo valore è troppo scarso perché il rifiuto possa essere affidato a un reattore di gassificazione a letto fisso, in cui il deflusso nel reattore è gravitazionale. Era dunque necessario procedere alla pellettizzazione del carico e abbiamo potuto ottenere, in seguito a questa operazione, dei pellets di una densità maggiore di 480 kg/m³, adatta per questo genere di processi di gassificazione a letto fisso.

Successivamente alle operazioni di preparazione, che hanno seguito il procedimento riassunto sopra, abbiamo effettuato alcuni test di gassificazione durati svariate ore e distribuiti su più di due giorni. Infine, il vero e proprio studio di fattibilità di gassificazione su scala sperimentale è stato effettuato sui pellets di biomasse marine. Le prove hanno permesso di verificare il buon comportamento meccanico del letto di gassificazione (deflusso, perdita di carico, compattazione, curvatura, etc.).

Abbiamo in seguito analizzato tutti gli effluenti solidi, liquidi e gassosi derivati dal processo. Un'attenzione particolare è stata rivolta all'analisi del syngas e all'identificazione dei catrami (composti considerati tali). In termini di emissioni gassose (emissioni atmosferiche) abbiamo eseguito un'analisi dei fumi, la quale ci ha permesso di confrontare i risultati ottenuti con la normativa in vigore. Abbiamo notato in particolare le alte concentrazioni di NOx che superano le soglie stabilite dalle varie normative.

I residui solidi sono stati esaminati, il che ha permesso di notare che essi non rispettavano le soglie previste per le ceneri prodotte in impianti annoverati nella rubrica ICPE 2910-B.

Abbiamo dunque dimostrato che la gassificazione dei residui vegetali derivati dal trattamento dei sedimenti marini presenta un forte potenziale. Tuttavia, un'altra filiera di recupero dovrebbe essere individuata per le frazioni fini (<500µm), costituite per la maggiore da sabbia, che rappresenta meno del 10% dei residui vegetali lordi. Inoltre, se il gas viene bruciato, particolare attenzione deve essere prestata alle emissioni atmosferiche. Sarebbe giudizioso prevedere delle attrezzature di trattamento dei fumi (NOx, IC, metalli).

V. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ✓ **J.P. Tagutchou, L. Van de Steene, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador** (2013) "Gasification of Wood Char in Single and Mixed Atmospheres of H₂O and CO₂"; *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 35, Issue 13, may 2013, P, 1266-1276 (11p)
- ✓ **J.P. Tagutchou, P. Naquin** (2012) : "Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou", *Déchets Sciences & Techniques, Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*, Vol, 62, Nov, 2012, Lyon – France
- ✓ **L. Van de Steene, J.P. Tagutchou, F. Mermoud, E. Martin, S. Salvador** (2010) "A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterize wood char gasification" *Fuel*, Vol, 89, Issue 11, Nov, 2010, P, 3320-3329 (10p)
- ✓ **L. Van de steene, J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz, S. Salvador** (2011) "Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂ and char-O₂ reactions"; *Chemical Engineering Science*, Vol, 66, Issue 20, oct, 2011, P, 4499-4509 (10p)
- ✓ **Thierry Godjo, Jean-Philippe Tagutchou, Pascale Naquin, Rémy Gourdon** (2015) « Valorisation des coques d'anacarde par pyrolyse au Bénin », doi: 10,4267/déchets-sciences-techniques, *Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*, 3282, Vol, 70, Nov, 2015, Lyon - France
- ✓ **J.P. Tagutchou, P. Naquin** (2012) : "Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou" colloque international E3D sur « l'Eau, les Déchets et le Développement Durable », 21-24 mars 2012, Agadir (Maroc)
- ✓ **Tagutchou J.P., Van de Steene L., Salvador S., Golfier F., Martin E., Mermoud F., Moalic J.B.**, (2007) "Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical characterisation" *EUROTHERM 81*, Albi, France, 4-6 juin 2007; 7p
- ✓ **Jenna Jambeck, Keith Weitz, Helena Solo-Gabriele, Timothy Townsend, Susan Thorneloe** (2007)," CCA-Treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs With waste-to-energy and MSW landfill disposal", *Waste Management*, Vol, 27, 21–28
- ✓ **L. Helsen, E. Van den Bulck** (2005), "Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes", *Environmental Pollution*, (134), 301–314
- ✓ **L. Helsen and E. Van den Bulk** (2003), "Metal retention in the solid residue after temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood", *Environmental Engineering Science*, Vol 20, 569-580
- ✓ **Thomas W. Marrero, Brendan P. McAuley, William R. Sutterlin, J. Steven Morris, Stanley E. Manahan** (2004), " Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of Sewage sludge", *Waste Management* (24)193–198
- ✓ **Ange Nzihou, Brian Stanmore** (2013), "The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass - A brief review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol, 256–257, 56–66
- ✓ **ADEME** (2016) « Gazéification des bois de recyclage », Rapport final du projet GABOREC – Convention ADEME n°1301C0097 ; Etude réalisée en partenariat avec : PRROVADEMSE, COGEBIO, SUEZ, DEEP-INSA Lyon