



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale de la pyrolyse et de la combustion du polyamide-6,6 à haute température

Jean-Noël Leichtnam, Dominique Schwartz, Roger Gadiou, Gilles Prado

► **To cite this version:**

Jean-Noël Leichtnam, Dominique Schwartz, Roger Gadiou, Gilles Prado. Étude expérimentale de la pyrolyse et de la combustion du polyamide-6,6 à haute température. Environnement, Ingénierie & Développement, 1999, N°15 - 3ème Trimestre 1999, pp.29-35. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1022 . hal-03181801

**HAL Id: hal-03181801**

**<https://hal.science/hal-03181801>**

Submitted on 25 Mar 2021

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PYROLYSE ET DE LA COMBUSTION DU POLYAMIDE-6,6 À HAUTE TEMPÉRATURE

Jean-Noël Leichtnam, Dominique Schwartz, Roger Gadiou et Gilles Prado\*

Laboratoire de gestion des risques et environnement

Lors de l'incinération de déchets plastiques azotés tels que les polyamides ou les polyuréthanes, de nombreux polluants atmosphériques azotés sont émis. Or, il n'existe pas dans la littérature de données traitant de la formation d'oxydes d'azote, d'ammoniac ou d'acide cyanhydrique lors de la dégradation thermique à haute température de ce type de déchets. Dans le but de déterminer les mécanismes de décomposition thermique de tels matériaux, nous avons étudié la pyrolyse et la combustion du nylon-6,6 en fonction du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle et de la température. Lors de la pyrolyse, la température joue un rôle très important sur la formation d'acide cyanhydrique et n'a que peu d'influence sur la quantité de  $\text{NH}_3$  émis. En excès d'oxygène, nous ne retrouvons ni l'ammoniac, ni l'acide cyanhydrique. Quelles que soient les conditions opératoires, 10 % environ de l'azote du combustible se retrouve sous la forme de NO et 90 % sous forme de  $\text{N}_2$ .

During the incineration of nitrogen containing polymer wastes such as polyamides and polyurethanes, many nitrogen containing atmospheric pollutants are emitted. However, there is a lack of data on ammonia and nitrogen oxide or hydrogen cyanide formation during the high temperature thermal degradation of this kind of compounds. In order to determine the mechanisms of thermal decomposition of such materials, we studied the pyrolysis and the combustion of nylon-6,6 as a function of residence time and temperature. During pyrolysis, the temperature exhibits a significant influence on the hydrogen cyanide formation and has only little influence on the quantity of  $\text{NH}_3$  emitted. With an excess of oxygen, we didn't find any more these two species. Whatever the operating conditions, nearly 10% of the fuel-nitrogen is converted into NO and 90% into  $\text{N}_2$ .

## INTRODUCTION

Les matières plastiques occupent une grande place, tant dans l'industrie que dans la vie courante, dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'électroménager, la confection. L'élimination des déchets issus de leur utilisation pose

un certain nombre de problèmes. En effet, ceux-ci représentent un volume important et il sera interdit à l'horizon de 2002 de les placer dans des centres d'enfouissement technique. Un des modes d'élimination retenu pour les matières plastiques est l'incinération<sup>[1]</sup>. En effet, les plastiques présentent généralement un pouvoir calorifique élevé ce qui autorise une intégration aisée dans cette voie d'élimination. Or, il est reconnu que l'incinération de tels déchets peut conduire à la formation de composés fortement toxiques, sources d'accidents non seulement dans les entreprises mais aussi chez les particuliers. Le cyanure d'hydrogène, par exemple, est produit lors d'incendies, par la combustion incomplète de matières plastiques contenant de l'azote.

La plupart des études de pyrolyse et de combustion (surtout en défaut d'air) du polyamide décrites dans la littérature ont été réalisées afin de déterminer la toxicité des produits de la décomposition lors d'un incendie<sup>[2-7]</sup>.

D'autres travaux tentent d'expliquer le processus de dégradation primaire à des températures voisines de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[8-11]</sup> ou suivent l'évolution de plusieurs composés en fonction de la température et/ou des conditions opératoires<sup>[5,6,12,13-17]</sup>.

Différents moyens analytiques ont été utilisés dans le cadre de ces études. Plusieurs auteurs utilisent la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse<sup>[5,10,16,18,19,20]</sup>. Ballistreri et coll.<sup>[10]</sup> et Düssel et coll.<sup>[19]</sup> utilisent une chambre d'ionisation et un spectromètre de masse pour étudier la pyrolyse *in situ*. Kretzschmar et coll.<sup>[20]</sup> ont pyrolysé le polyamide dans un pyrolyseur à hautes fréquences couplé à un GC/MS. Les réacteurs tubulaires ont été très souvent utilisés pour les expériences à haute température<sup>[5,12,13,18]</sup>. Cette méthode permet d'obtenir des températures supérieures à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et des vitesses de chauffe supérieures à celles existant dans les thermobalances<sup>[3,21,22]</sup>. En effet, les travaux de Hilado et coll.<sup>[4]</sup> ont montré que la composition du gaz de pyrolyse varie avec la vitesse de chauffe.

Les études de Ifrim et Mihai<sup>[21]</sup> et d'Hornsby et coll.<sup>[12]</sup> montrent que pour une température de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la perte en masse, en présence d'azote ou d'hélium, est voisine de 100 %. Les produits majoritaires, pour une température

inférieure à 600 °C, sont les oxydes de carbone, l'eau, l'ammoniac et des hydrocarbures dont les plus importants sont la cyclopentanone et le caprolactame<sup>[10,12,18]</sup>. L'acide cyanhydrique est détecté en faible quantité au dessus de 350 °C et l'ammoniac est toujours le produit azoté majoritaire en dessous de 400 °C. Ballistreri et coll.<sup>[10]</sup> et Ohtani et coll.<sup>[18]</sup> ont aussi trouvé de faibles quantités d'espèces cyanurées en particulier l'acétonitrile et l'acrylonitrile qui sont des précurseurs de HCN. A plus haute température, la concentration en nitriles dans les gaz de décomposition augmente<sup>[19]</sup>. La concentration en HCN augmente rapidement avec la température et il devient le produit majoritaire au dessus de 500 °C. Des expériences à 1000 °C montrent que les hydrocarbures se décomposent en méthane, éthylène et hydrogène et que les nitriles sont convertis en HCN<sup>[13,17]</sup>. Mapperley et coll.<sup>[13]</sup> trouvent que le rapport molaire de HCN sur l'azote du combustible est compris entre 0,37 et 0,55 et dépend de la température ; la valeur maximale étant obtenue pour 900 °C. Des résultats similaires sont obtenus avec des échantillons de nylon-6<sup>[23]</sup> mais Michal et coll.<sup>[24]</sup>, Einsele et coll.<sup>[6]</sup> et Chaigneau<sup>[7]</sup> montrent que le nylon-6 émet des quantités plus faibles de HCN que le nylon-6,6. Mapperley et coll.<sup>[13]</sup> ont travaillé en défaut d'oxygène et de ce fait, retrouvent du monoxyde de carbone et de l'acide cyanhydrique dans les gaz de combustion. Les quantités de CO augmentent avec la température alors que la concentration en HCN passe par un maximum autour de 1000 °C. Ils ont constaté une faible influence de la présence d'oxygène sur les émissions de HCN alors que la concentration en CO augmente en présence d'oxygène. Jelinek et coll.<sup>[14]</sup> en travaillant en excès d'air ne retrouvent plus d'acide cyanhydrique à partir de 695 °C. Par contre aucune donnée bibliographique concernant la formation de NO<sub>x</sub> lors de la décomposition thermique de nylon-6,6 n'a été trouvée. Dans le but d'obtenir des données expérimentales et théoriques sur l'incinération du nylon-6,6, nous avons mis au point un réacteur permettant d'étu-

dier la pyrolyse et la combustion de ce type de composés à haute température (températures comprises entre 800 et 1000 °C) et pour des temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle voisins de la seconde. Le premier objectif est d'obtenir de plus amples informations sur la formation de produits primaires azotés et leur comportement en phase gazeuse.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Un réacteur horizontal a été utilisé pour nos expériences et est représenté par la figure n°1. Le réacteur tubulaire en quartz(1) a un diamètre interne de 5,2 cm, une longueur de 100 cm et est chauffé par un four Adamel-Lhomargy de type FR50(2) à des températures comprises entre 800 et 1000 °C. Des études précédentes, de pyrolyse et/ou de combustion, ont montré l'importance de la vitesse de chauffe de l'échantillon<sup>[4, 22]</sup>. Dans le but d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats, l'échantillon est injecté dans la zone chaude du réacteur par un système électro-mécanique(3).

Les manipulations de pyrolyse ont été réalisées sous azote et celles de combustion sous air(7). Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres régulateurs massiques(4) et varient de 140 à 700 NI/h. La longueur de la zone chaude du réacteur est de 40 cm, et l'échantillon est introduit à une longueur de 28 cm. Une telle disposition permet de préchauffer les gaz dans la première partie du réacteur et les produits de pyrolyse ou de combustion du polymère sont maintenus à haute température sur 12 cm avant de subir un refroidissement très rapide. Dans ces conditions opératoires, les temps de séjour des gaz dans la zone chaude du réacteur sont compris entre 0,3 et 1,7 seconde. Pour chaque condition expérimentale, les profils de température le long du réacteur tubulaire ont été déterminés à l'aide d'un thermocouple.

Le système analytique(6) utilisé est présenté par la figure

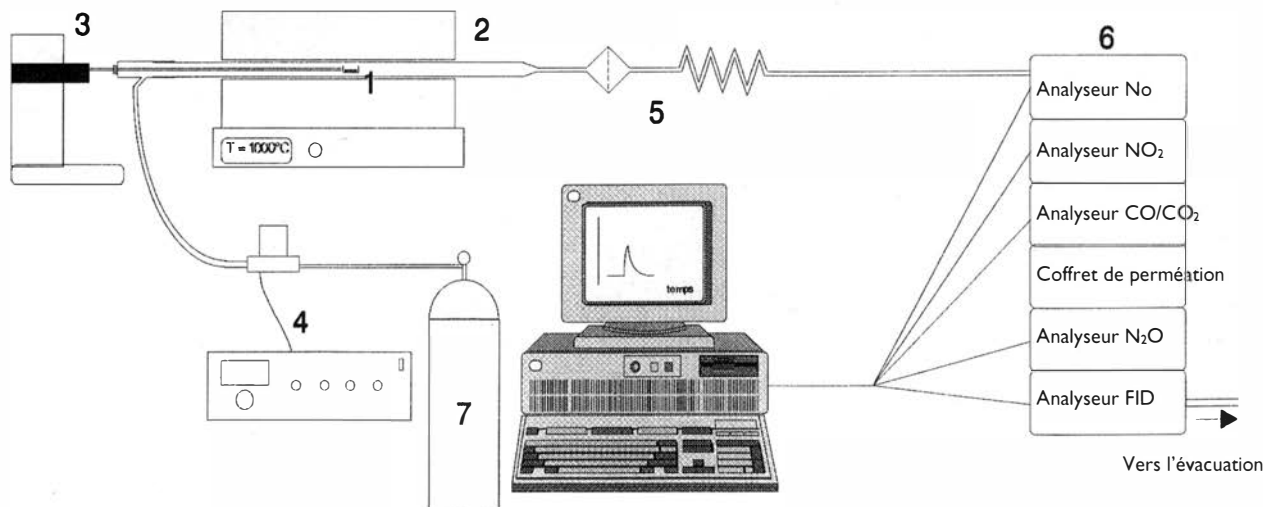


Figure 1 : Schéma du montage

**Tableau 1 : Temps de séjour des gaz dans la zone chaude**

Débits (NI/h)	T <sub>s</sub> 800°C (s)	T <sub>s</sub> 1000°C (s)
140	1,67	1,41
200	1,17	0,98
250	0,93	0,79
400	0,58	0,49
700	0,33	0,28

n° 1. Après une filtration à chaud des gaz(5), une partie de ces derniers est injectée via une ligne chauffée dans la cellule à gaz du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker IFS 28). Il permet l'identification et la quantification des espèces intermédiaires tels HCN, NH<sub>3</sub>, les nitriles et autres hydrocarbures. La seconde partie des gaz est refroidie, séparée de l'eau à l'aide d'un coffret de perméation et injectée directement dans les analyseurs. Les oxydes de carbone et N<sub>2</sub>O sont quantifiés à l'aide d'analyseurs infrarouge NDIR, les oxydes d'azote par chimie-luminescence et l'oxygène par un analyseur paramagnétique. Une évaluation des hydrocarbures gazeux totaux est donnée par un détecteur à ionisation de flamme.

Le tableau 1 résume les valeurs des temps de séjour des gaz dans la zone chaude en fonction des débits et des températures de décomposition.

Le polyamide utilisé dans nos expériences, le nylon-6,6 (marque Nilamid type A3N003), est un produit pur (sans adjuvants, ni adjonction de pigments de coloration). Son analyse élémentaire est donnée dans le tableau 2, et nous constatons que les valeurs sont très proches de la composition théorique du nylon-6,6.

**Tableau 2 : Analyse élémentaire du polyamide-6,6**

Éléments	C (% masse)	H (% masse)	N (% masse)	O (% masse)
Nilamid	63,1	9,8	12,1	15,0
Théorique PA-6,6	63,7	9,7	12,4	14,2

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

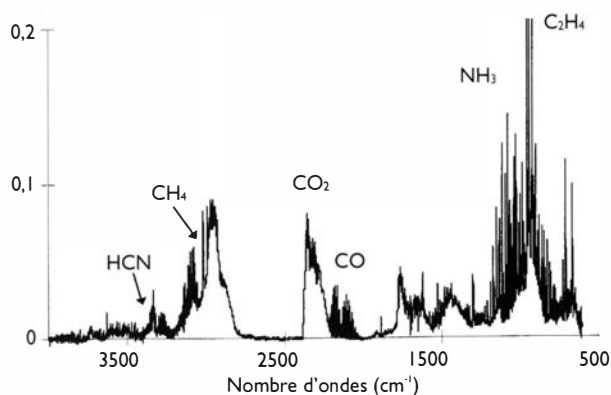
### Pyrolyse du nylon-6,6

#### Identification des produits de pyrolyse

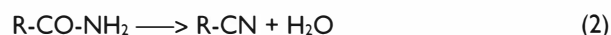
Lors de la pyrolyse, il y a formation de gaz, de goudrons et de suies.

La figure n°2 présente un spectre IR typique des gaz de décomposition obtenus à 800 °C. Nous retrouvons des espèces telles que les oxydes de carbone CO et CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures légers comme le méthane et l'éthylène. L'espèce azotée la plus importante est l'ammoniac, HCN étant détecté en faible quantité à cette température. D'autres groupements ont été identifiés sur ce spectre tels :

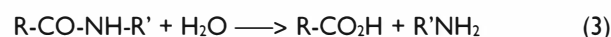
- des cyanures (2300 cm<sup>-1</sup>),
- des carbonyles (1750 cm<sup>-1</sup>),
- HNCO (2350 cm<sup>-1</sup>).


**Figure 2 : Spectre infra-rouge des produits de pyrolyse à 800 °C, débit : 700 NI/h**

Aucun oxyde d'azote n'a été détecté par analyse FTIR. Il faut noter que la détection de niveaux faibles de NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O par cette méthode est difficile du fait des interférences avec les pics de l'eau et des composés organiques. Des expériences similaires sont effectuées avec des analyseurs en ligne de NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O et confirment l'absence de ces espèces. Ces résultats démontrent l'hypothèse de la formation primaire de petites espèces cyanurées puisque CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et HCN ont été observés pendant la pyrolyse de composés de type nitrile dans des expériences similaires par Metcalfe et coll.<sup>[25]</sup> et King et coll.<sup>[26]</sup>. Ce sont les produits majoritaires obtenus lors de la décomposition de nitriles tels l'acétonitrile ou le cyanure d'éthyle. La formation de nitriles peut être expliquée par déshydratation à haute température des amides.



La présence de NH<sub>3</sub> à cette température est plus difficile à expliquer, ce composé est seulement observé pour de faibles températures de décomposition des nylons. Comme NH<sub>3</sub> est un produit de décomposition qui est dégagé du nylon à basse température, son émission est reliée au temps de chauffe de l'échantillon. Lorsque la température du nylon est inférieure à 600 °C, un mécanisme de pyrolyse du nylon en acides carboxyliques et amines est proposé suivant la réaction (3). Ces composés sont dégradés à leur tour en CO<sub>2</sub> (4) et en NH<sub>3</sub> (5).



D'après les spectres infrarouges, une augmentation de la température de pyrolyse au dessus de 1000 °C entraîne un accroissement de la concentration en méthane alors que les autres hydrocarbures diminuent. Ceci est aussi observé lorsque les temps de séjour du gaz dans la zone chaude du

réacteur augmentent. Les quantités de cyanure d'hydrogène croissent avec la température de pyrolyse et le temps de séjour, alors que celles d'ammoniac semblent être indépendantes de ces paramètres.

**Influence de la température et du temps de séjour sur la pyrolyse de nylon-6,6**

Dans le tableau 3 sont présentés les résultats de l'analyse quantitative de plusieurs espèces issues de la pyrolyse de nylon à 800 et 1000 °C. Le tableau 4 donne les bilans en atomes de carbone, d'oxygène et d'azote en fonction du temps de séjour et de la température pour les espèces gazeuses.

**Tableau 3 : Analyse quantitative des produits de pyrolyse de nylon-6,6 (PA)**

Température de pyrolyse (°C)	Temps de séjour (s)	Éq. CH <sub>4</sub> (mg/g PA)	CO (mg/g PA)	CO <sub>2</sub> (mg/g PA)	HCN (mg/g PA)	NH <sub>3</sub> (mg/g PA)
800	0,33	225	32	139	8	38
800	0,58	323	59	142	23	32
800	0,93	450	83	137	37	36
800	1,20	412	97	148	41	31
800	1,70	421	99	153	55	41
1000	0,28	448	106	145	74	31
1000	0,49	467	113	157	78	27
1000	0,79	500	113	139	85	28

**Tableau 4 : bilan atomique de la pyrolyse de nylon-6,6**

Température de pyrolyse (°C)	Temps de séjour (s)	Carbone (%)	Azote (%)	Oxygène (%)
800	0,33	35	30	80
800	0,58	50	32	91
800	0,93	68	41	98
800	1,20	65	39	109
800	1,70	67	51	112
1000	0,28	72	53	111
1000	0,49	75	52	119
1000	0,79	79	55	111

Nous observons que les quantités de CO, HCN et des hydrocarbures augmentent avec le temps de séjour et la température. Le dioxyde de carbone et l'ammoniac se comportent différemment : les quantités produites n'évoluent quasiment pas, ni avec le temps de séjour, ni avec la température.

Lorsque le temps de séjour et/ou la température augmente, le bilan en carbone croît dans sa globalité ; cela provient de deux phénomènes distincts. D'une part, la fraction légère des hydrocarbures augmente du fait de la décomposition des molécules organiques lourdes et d'autre part, les quantités de CO produites croissent. Ce dernier phénomène provient probablement de la dégradation de molécules contenant des groupements carbonyles.

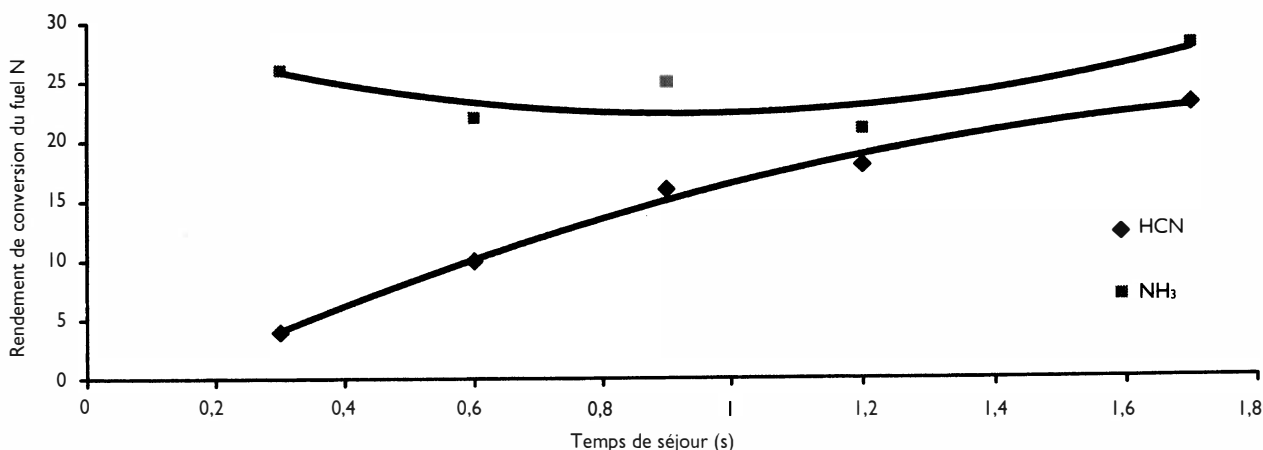
Le rendement en azote augmente essentiellement grâce à l'accroissement des quantités d'acide cyanhydrique produites qui proviennent de la cassure de molécules cyanurées.

Les rendements supérieurs à 100 % en oxygène peuvent s'expliquer de différentes manières :

- du dioxyde de carbone peut être adsorbé sur la surface du nylon et se

- libérer rapidement à basse température ;
- de l'eau est adsorbée sur la surface<sup>[27]</sup> (valeur de l'ordre de 2 % à 3 %).

La figure 3 présente les rendements en NH<sub>3</sub> et HCN de la pyrolyse de nylon-6,6 à 800 °C. Nous constatons dans le tableau 4 que le rendement de la conversion de l'azote du combustible en ces deux espèces augmente avec le temps de séjour. Cette augmentation est reliée à l'évolution de HCN et suit l'augmentation de la production de CO et des hydrocarbures légers. NH<sub>3</sub> semble être relativement indépendant du temps de séjour. Ce résultat est semblable à celui de CO<sub>2</sub>. L'hypothèse de la pyrolyse du nylon-6,6 en amines et acides carboxyliques à basse température, puis la



**Figure 3 : Conversion de l'azote du combustible en HCN et NH<sub>3</sub> (température : 800 °C)**

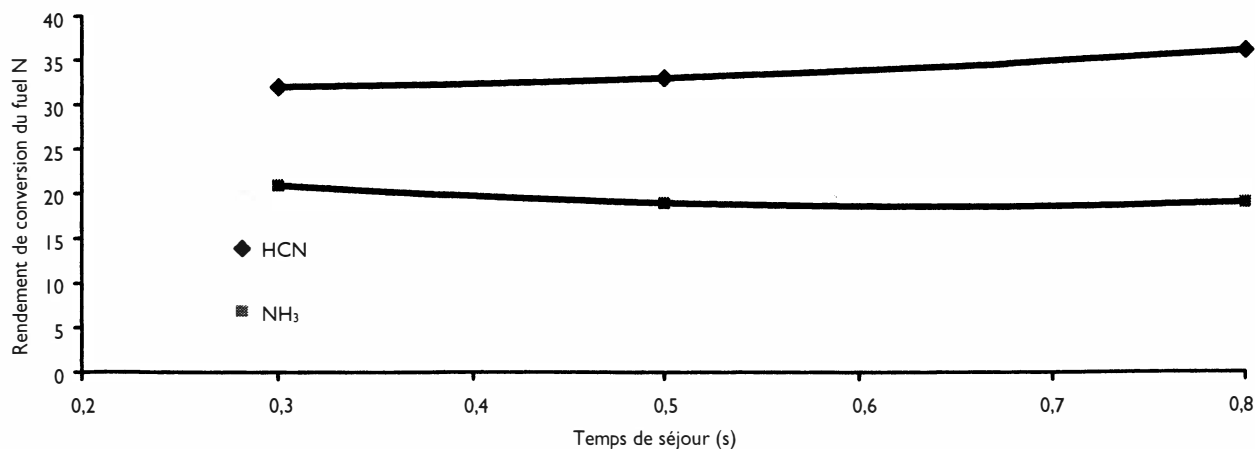


Figure 4 : Conversion de l'azote du combustible en HCN et NH<sub>3</sub> (température : 1000 °C)

dégradation de ceux-ci en NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> se trouve ici confirmée.

Une augmentation de la température de pyrolyse entraîne une faible variation des émissions d'ammoniac, il en est de même pour celles de CO<sub>2</sub>.

Le rendement en HCN croît avec la température et le temps de séjour. Cette évolution est aussi suivie par CO et les hydrocarbures légers. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4, le temps de séjour a une plus faible influence sur les émissions de HCN à 1000 °C qu'à 800 °C. Donc à 1000 °C, les réactions de cassures des espèces organiques dans la phase gazeuse sont assez rapides pour mener à la décomposition quasi complète des produits primaires de pyrolyse.

### Combustion du nylon-6,6

#### Identification des produits de combustion

La figure 5 montre que lors de la combustion de nylon-6,6 il y a moins de produits de

décomposition qui sont émis. Il n'y a plus d'émission d'acide cyanhydrique, ni d'ammoniac et on ne retrouve plus les pics caractéristiques des composés organiques à 3000 cm<sup>-1</sup>. Les produits principaux de la combustion sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et l'eau. Une partie de l'azote du combustible se retrouve sous la forme d'oxydes d'azote, tels NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O. Ces derniers ont été quantifiés à l'aide des analyseurs spécifiques. Il n'y a plus de formation de goudrons sur les parois du réacteur, mais nous

Tableau 5 : analyse quantitative des produits de combustion de nylon-6,6 (PA)

Température de combustion (°C)	Temps de séjour (s)	NO (mg/g PA)	NO <sub>2</sub> (mg/g PA)	N <sub>2</sub> O (mg/g PA)	CO (mg/g PA)	CO <sub>2</sub> (mg/g PA)
800	1,2	20	4	9	35	2420
800	0,9	20	4	9	32	2400
800	0,6	18	4	5	30	2290
800	0,3	20	6	3	54	2200
1000	1	22	1	4	5	2340
1000	0,8	20	1	5	4	2420
1000	0,5	20	1	2	2	2310
1000	0,3	22	2,5	2	6	2320

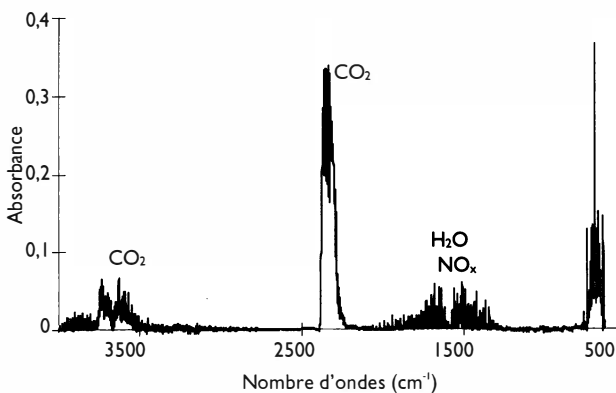


Figure 5 : Spectre infra-rouge des produits de combustion à 800 °C, débit : 700 NI/h

retrouvons encore une très faible quantité de suies déposée sur le filtre, après quelques manipulations.

#### Influence de la température et du temps de séjour sur la combustion de nylon-6,6

Dans le tableau 5 sont présentés les résultats de l'analyse quantitative de plusieurs espèces issues de la combustion de nylon à 800 et 1000 °C. Le tableau 6 donne les bilans en atomes de carbone et d'azote en fonction du temps de séjour et de la température.

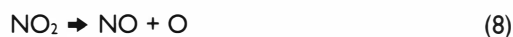
Le monoxyde d'azote présente le comportement le plus intéressant : d'une part, il s'agit de l'oxyde d'azote le plus important ; d'autre part, les quantités produites demeurent stables quelles que soient les conditions expérimentales, autour de 20 mg de NO par g de nylon-6,6 brûlé.

Nous observons une diminution des quantités de NO<sub>2</sub> pro-

**Tableau 6 : bilan atomique de la combustion de nylon-6,6**

Température de combustion (°C)	Temps de séjour (s)	Carbone (%)	Azote (%)
800	1,2	107	13
800	0,9	106	14
800	0,6	101	11
800	0,3	99	11
1000	1	102	10
1000	0,8	105	11
1000	0,5	100	9
1000	0,3	100	11

duites lorsque la température augmente :  $\text{NO}_2$  est instable à haute température et se décompose suivant les réactions 6, 7 et 8.



Les quantités de protoxyde d'azote augmentent avec le temps de séjour. Ce phénomène peut être dû à deux facteurs :

1. Lorsque le débit d'air est plus important, la concentration en oxygène dans la zone de combustion augmente. Ceci favorise l'oxydation de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{NO}$ .

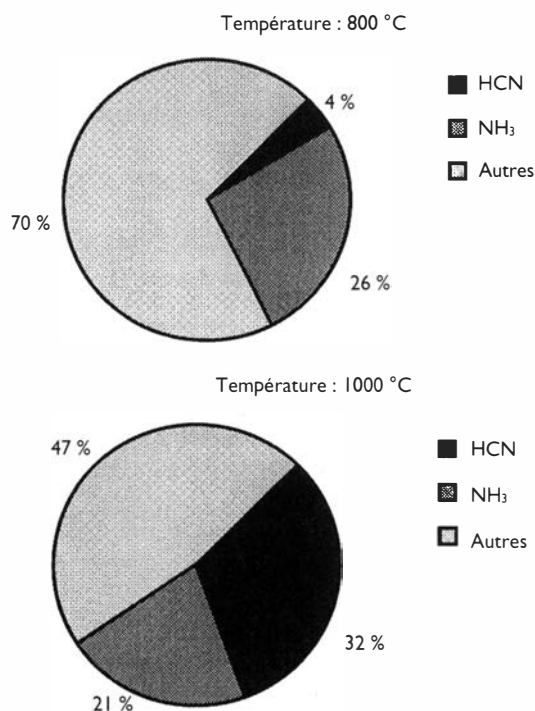
2.  $\text{N}_2\text{O}$  est fabriqué à partir des réactions des produits de décomposition tel  $\text{HCN}$  ou  $\text{NH}_3$  avec  $\text{NO}$ . En diminuant le débit d'air (diminution du facteur de dilution), la concentration locale en  $\text{HCN}$  dans la zone de combustion augmente, ce qui favorise la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Lorsque le temps de séjour diminue, la quantité de  $\text{CO}$  émise augmente : pour un temps de décomposition trop faible, la molécule de polyamide a des difficultés à être totalement détruite. Ceci est confirmé à  $800^\circ\text{C}$  par les émissions de  $\text{CO}_2$  qui diminuent lorsque le temps de séjour décroît. A haute température, ce phénomène n'existe plus. A  $800^\circ\text{C}$ , les rendements en carbone et azote baissent très légèrement lorsque le temps de séjour dans la zone chaude du réacteur diminue. A  $1000^\circ\text{C}$ , les rendements sont identiques quel que soit le temps de séjour. Ceci est dû, très certainement, au fait qu'à  $1000^\circ\text{C}$  les vitesses des réactions de décomposition sont beaucoup plus rapides qu'à  $800^\circ\text{C}$  et expliquent l'influence du temps de séjour à basse température. Une très grande partie de l'azote de la molécule de nylon n'est pas retrouvée sous la forme d'oxydes d'azote. D'autre part, nous ne retrouvons aucun groupement azoté sur le spectre infrarouge pouvant correspondre à une molécule organique azotée. Cela nous amène à penser qu'une grande partie de l'azote du combustible se retrouve sous la forme de diazote. Ainsi, dans nos expériences, 85 à 90 % de la masse d'azote a donné du diazote. Cette valeur est plus élevée que celle relevée par Braun et Levin qui citent une valeur de 70 %<sup>[28]</sup>.

## CONCLUSIONS

Cette étude a montré une influence importante de la température, du temps de séjour et de la concentration en oxygène sur les produits émis lors de la dégradation thermique de nylon-6,6.

La figure 6 montre l'influence de la température sur les émissions de  $\text{HCN}$  et  $\text{NH}_3$  lors de la pyrolyse à  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$  pour un temps de séjour de 0,3 seconde. Le terme « autres » représente principalement les composés organiques azotés tels les amines et les nitriles, ainsi que l'azote moléculaire.


**Figure 6 : Pourcentage des produits azotés**

L'ammoniac est un produit de décomposition primaire, alors que l'acide cyanhydrique est issu de réactions secondaires de dégradation de nitriles.

Ces molécules azotées disparaissent au profit du diazote et des oxydes d'azote dès que l'on se trouve en fort excès d'oxygène. La figure 7 montre l'influence de la température sur les émissions de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  lors de la combustion à  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$  pour un temps de séjour de 0,3 seconde.

Lors de la pyrolyse, la plus grande partie du carbone de la molécule demeure sous une forme organique (hydrocarbures, composés organiques oxygénés, nitriles...), la proportion de molécules légères augmentant avec la température et le temps de séjour. Les quantités de dioxyde de carbone produites n'évoluent guère en augmentant les temps de séjour ou la température.

En présence d'un excès de dioxygène, les autres conditions opératoires demeurant égales, les molécules organiques

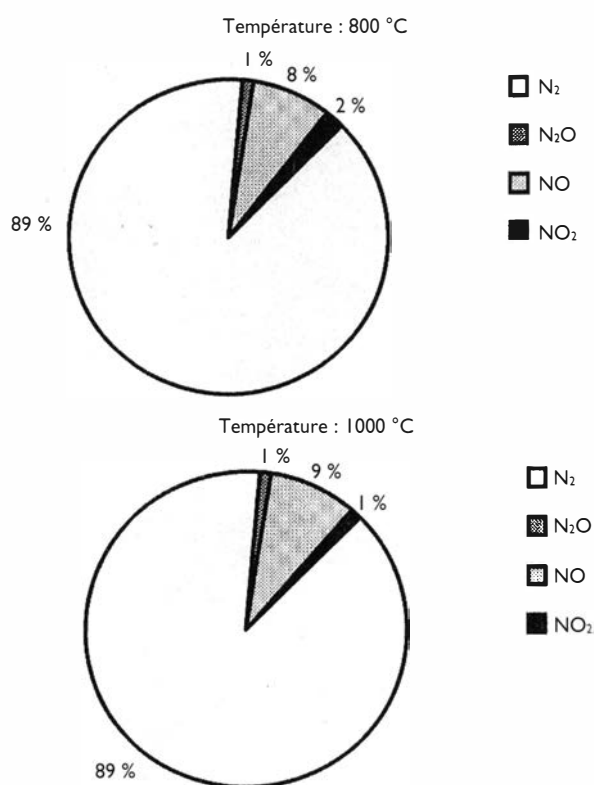


Figure 7 : Pourcentage des produits azotés

sont dégradées totalement en dioxyde et monoxyde de carbone.

En comparant des études réalisées sur des mousses polyuréthanes<sup>[29]</sup> et le polyamide-6,6, nous remarquons que la dégradation du nylon-6,6 passe par une première phase de production d'ammoniac et d'acide cyanhydrique alors que celle des polyuréthanes débute par la fabrication d'oxydes d'azote.

Or, si ces molécules étaient incinérées en même temps, les réactions du type :



seraient favorisées par rapport aux réactions d'oxydation de HCN et NH<sub>3</sub> créant une synergie dans la diminution de l'émission de polluants azotés.

**\*Jean-Noël Leichtnam, Dominique Schwartz, Roger Gadiou et Gilles Prado**

Laboratoire de gestion des risques et environnement - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

## Bibliographie

- [1] I. Miyagawa, A. Ogihara. Research Rept. Nagoya Ind. Sci. Research Inst., N°8, 1955, pp 42-43.
- [2] C.J. Hilado, H.J. Cumming, J.E. Schneider: Fire and materials, Vol 3, N°4, 1979, pp 183-187.
- [3] C.J. Hilado, C.J. Casey: Journal of fire and flammability, Vol 10, 1979, pp 140-167.
- [4] C.J. Hilado, J.A. Soriano, K.L. Kosola, A.N. Solis: A. Furst. West. Pharmacol. Soc., 21, 1978, pp 171-173.
- [5] U. Einsele: Melliand Textilberichte, 69, 1988, pp 820-827.
- [6] U. Einsele, I. Tarakcioglu: Melliand Textilberichte, 1977, pp 52-59.
- [7] F.M. Esposito, Y. Alarie: Journal of Fire Sciences, vol 6, mai-juin 1988, pp 195-242.
- [8] S. Straus, L.A. Wall: J. of Research of the National Bureau of Standard, Vol 60, 1, 1958, pp 39-45.
- [9] L.H. Peebles Jr, M.W. Huffman: J. of Polymer Science part A-1, Vol 9, 1971, pp 1807-1822.
- [10] A. Ballistreri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Impallomeni, G. Montaudo: Polymer Degradation and stability, 23, 1988, pp 25-41.
- [11] I. Goddman: Journal of Polymer Science, Vol 13, 1954, pp 175-178.
- [12] P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rothon, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick: Polymer Degradation and Stability, 51, 1996, pp 235-249.
- [13] B.W. Mapperley, P.R. Sewell: European Polymer Journal, Vol 9, 1973, pp 1255-1264.
- [14] H.H.G. Jellineck, S. Dunkle: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol 18, 1980, pp 1471-1481.
- [15] H.H.G. Jellineck, A. Das: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol 16, 1978, pp 2715-2719.
- [16] G. Politzki, E.S. Lahaniatis, D. Bienniek: Chemosphère, Vol 13, N°1, 1984, pp 191-201.
- [17] M. Chaigneau: C. R. Acad. Sc. Paris, T 278, Série C, 7-01-74, pp 109-111.
- [18] H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimua, S. Tsuge: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 4, 1982, pp 117-131.
- [19] H.-J. Dussel, H. Rosen, D.O. Hummel: Makromol. Chem 177, 1976, pp 2343-2368.
- [20] H.-J. Kretzschmar, D. Gross: Kunststoffe, Bd65, 1975, pp 92-94.
- [21] S. Ifrim, E. Mihai: Buletinul Institutului Politehnic Din Iasi, Tomul 22, 1976.
- [22] B. Miller, J.R. Martin, R. Turner: Journal of Applied Polymer Science, 28, 1983, pp 45-56.
- [23] T. Morikawa: J. Comb. Tox., 1978, 5, 315.
- [24] J. Michal: Fire and Material, 1982, 6, 13.
- [25] E. Metcalfe, D. Booth, H. McAndrew, W.D. Woolley: Fire and Material, 1983, 7(4), 185.
- [26] K.D. King, R.D. Goddard: J. Physical Chemistry, 1978, 82(15), 1975.
- [27] J.-P. Mercier et E. Marechal: Traité des Matériaux n°13, Chimie des Polymères, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [28] E. Braun, B.C. Levin: Fire and matériaux, Vol. 11, 1987, pp 71-88.
- [29] Y. Rogaume: Thèse de l'Université de Poitiers (1999).