

Etat des lieux et comparatif expérimental des méthodes de détermination du silicium total dans un biogaz et un biométhane



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

**ÉTAT DES LIEUX ET COMPARATIF EXPERIMENTAL
DES METHODES DE DETERMINATION DU SILICIUM TOTAL
DANS UN BIOGAZ ET UN BIOMETHANE**

RAPPORT FINAL

septembre 2017

**H. METIVIER, M. GALERA-MARTINEZ, C. CHOTTIER,
V. CHATAIN – DEEP – INSA de Lyon**

deep INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUEES
LYON

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

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

Avertissement :

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

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

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Etat des lieux et comparatif expérimental des méthodes de détermination du silicium total dans un biogaz et un biométhane, 2017, 208 p, n°15-0157/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2017

Comité de suivi de l'étude :

Etienne BASSET – ENGIE - Rémy BAYARD – DEEP INSA de Lyon / RECORD, Caroline BOUCHET – SUEZ, Nicolas BRUNEL – SUEZ, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Corinne L'HOSPITALIER – SOCOTEC, Naïke NOYON – SUEZ, Ony RABETSIMAMANGA – ENGIE, Philippe RUAT - SECHE ENVIRONNEMENT, Jérémie SONNIER - VEOLIA - GRS VALTECH, Olivier THEOBALD - ADEME

RESUME

Actuellement, aucune méthode de référence n'existe pour le prélèvement et l'analyse des Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi) présents dans les gaz (biogaz et biométhane). Parallèlement, différents appareils proposant la mesure en ligne de ces composés arrivent actuellement sur le marché de l'analyse industrielle. S'il est indéniable que le suivi en temps réel du contenu en silicium total des biogaz et biométhanés présente un grand intérêt pour les gestionnaires d'installations, il est nécessaire au préalable d'éprouver ces appareils tant en laboratoire que sur site.

En lien avec une bibliographie approfondie autour de la filière biogaz et de la problématique «silicium» et le recueil de retours d'expérience d'industriels de la filière, le but de cette étude est de réaliser ce comparatif analytique afin d'évaluer la pertinence des méthodes analytiques existantes.

Dans cet objectif, les outils analytiques évalués comprennent à la fois des techniques, dites «discontinues», impliquant un prélèvement sur site puis une analyse en laboratoire, et des méthodes en ligne. Ces méthodes ont été déployées sur un site de valorisation de biogaz et un site d'injection de biométhane pour l'analyse de gaz « réels ». Elles ont également été mises en œuvre en laboratoire dans le but de déterminer les différents critères, techniques et économiques.

MOTS CLES : COVSi, biogaz, biométhane, analyse, évaluation critique, retour d'expérience.

SUMMARY

Today there is no standardized analytical method to sample and quantify Volatile Organic Silicon Compounds (VOSiCs) in gases, whereas there is a critical need in the field of biogas and biomethane. At the same time, new devices based on online measurements of these compounds come onto the market for industrial analysis. These devices seem to be very attractive to monitor both treatment processes and gas quality but there is a lack of experimental data. Hence laboratory and site assessments are required.

The objective of this study is first to inventory the technologies available for the sampling and the analysis of VOSiCs in biogases, and then to assess them in industrial conditions.

To this end, an extensive bibliography has been achieved and feedback from industrial experience has been collected. Then the most interesting techniques including online methods as well as offline methods (namely on-site sampling followed by laboratory analysis) were subject to comparison tests at laboratory and on site. Onsite measurements were carried out both on a biogas recovery site and a biomethane injection site. The comparison of techniques relies on analytical, technical and economic criteria.

KEY WORDS: VOSiC, biogas, biomethane, analysis, critical assessment, industrial feedback.

SOMMAIRE

Liste des figures	9
Liste des tableaux	12
Introduction Générale	15
Partie I : Etat de l'art	18
I. Préambule	18
II. Les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi)	19
II.1. A l'origine... les silicones	19
II.1.1. Définition	19
II.1.2. Un bref historique	19
II.1.3. Nomenclature	20
II.1.4. Propriétés physico-chimiques des PDMS	21
II.1.5. Utilisation des silicones et leur fin de vie	22
II.1.6. Des silicones... aux COVSi dans les biogaz en fonction de la filière d'élimination	23
II.1.6.1. Mécanismes de dégradation en milieux environnementaux (sols)	23
II.1.6.2. Filière déchets solides (ISD)	23
II.1.6.3. Filière eaux usées (STEP)	24
II.1.6.4. Interactions entre les filières	25
II.2. Les COVSi	26
II.3. Profil des COVSi en fonction du type de biogaz (substrats) et dans le biométhane	27
II.3.1. ISDND	27
II.3.2. STEP	29
II.3.3. Biogaz agricole	32
II.3.4. Biométhane	33
II.4. En bref	34
III. La problématique des COVSi	35
III.1. Les modes de valorisation des biogaz et impacts de la présence des COVSi	35
III.1.1. Généralités	35
III.1.2. La valorisation thermique	36
III.1.3. Production d'électricité	38
III.1.3.1. Moteurs à gaz à combustion interne	38
III.1.3.2. Moteurs Stirling	43
III.1.3.3. Turbines et micro-turbines	43
III.1.3.4. Piles à combustible (Fuel Cells)	46
III.1.3.5. Conditions économiques du rachat de l'électricité en France	47
III.1.4. Injection dans les réseaux de gaz naturel	48
III.1.4.1. Généralités et historique sur l'injection réseau en France	48
III.1.4.2. Exemples de réalisations	51
III.1.4.3. Quid des COVSi lors de l'injection réseau et avenir de la filière	55
III.1.5. Carburant automobile	56
III.1.6. Bilan de la valorisation du biogaz	59
III.2. Epuration du biogaz vis-à-vis des COVSi et upgrading	60
III.2.1. La condensation par cryogénie	61
III.2.2. Procédés d'épuration par adsorption (gaz-solide)	62

III.2.2.1.	Principe de l'adsorption	62
III.2.2.2.	Systèmes de traitement industriel basés sur l'adsorption	63
III.2.2.3.	Elimination des COVSi par adsorption	64
III.2.3.	Procédés d'épuration par absorption (gaz-liquide)	68
III.2.3.1.	Principe de l'absorption	68
III.2.3.2.	Absorption physique	68
III.2.3.3.	Absorption chimique (=abattement chimique)	69
III.2.4.	Autres procédés d'épuration	69
III.2.4.1.	Biofiltration	69
III.2.4.2.	Membrane à perméation	69
III.2.4.3.	Oxydation catalytique	70
III.2.4.4.	Elimination des COVSi en amont de la méthanisation	70
III.2.5.	Upgrading pour la production de biométhane	71
III.2.6.	Conclusion sur les traitements	74
IV.	Analyse des COVSi	75
IV.1.	Les techniques d'échantillonnage des COVSi du biogaz	76
IV.1.1.	Description des prélèvements sans préconcentration	77
IV.1.1.1.	Sacs	77
IV.1.1.2.	Canisters	78
IV.1.1.3.	Ampoules à gaz	79
IV.1.1.4.	Limites des techniques de prélèvements sans préconcentration	79
IV.1.2.	Descriptif des prélèvements avec préconcentration	80
IV.1.2.1.	Absorption par solvant (Impingers)	80
IV.1.2.2.	Adsorption sur support solide	81
IV.1.2.3.	Avantages et inconvénients des prélèvements avec préconcentration	82
IV.1.3.	Comparatif de prélèvements des COVSi du biogaz / Limites et Recommandations	82
IV.2.	Préparation d'étalons de COVSi en phase gaz	84
IV.3.	Les outils analytiques de laboratoire pour les COVSi	86
IV.3.1.	Techniques séparatives des COVSi basées sur la Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)	86
IV.3.1.1.	Principe de la GC	86
IV.3.1.2.	Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)	86
IV.3.1.3.	Détection par Spectrométrie de Masse (MS)	87
IV.3.1.4.	Détection par Spectrométrie d'Emission Atomique (AES)	88
IV.3.1.5.	Double détection	89
IV.3.1.6.	Artefacts possibles	89
IV.3.1.7.	Résumé des prélèvements et méthodes d'analyse basées sur la GC pour les COVSi dans le biogaz.	90
IV.3.2.	Techniques séparatives basées sur la Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC)	94
IV.3.3.	Techniques d'analyses basées sur la détermination du silicium total par ICP-OES sans séparation des COVSi	95
IV.3.3.1.	Principe de l'ICP-OES et de la méthode d'analyse pour les COVSi	95

IV.3.3.2. Artefacts possibles	96
IV.3.3.3. Bilan ICP-OES	97
IV.3.4. Techniques basées sur la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)	97
IV.3.4.1. Principe de la FTIR	97
IV.3.4.2. Artefacts possibles en FTIR	101
IV.3.5. Techniques émergentes alternatives en laboratoire et/ou à vocation on-line	101
IV.3.5.1. Micro-capteurs	101
IV.3.5.2. Analyse directe de matrice gazeuse par Spectrométrie de Masse en Tandem avec Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI-MS ²)	101
IV.3.5.3. Chromatographie Gazeuse 2 dimensions et détection par ionisation de flamme (GCxGC-FID)	101
IV.3.5.4. MicroGC-PID (on-line)	102
IV.3.5.5. MicroGC-DMD (DéTECTEUR de Mobilité ionique Différentielle)	103
IV.3.6. Bilan/résumé des techniques de prélèvements et d'analyses employées pour les COVSi dans les matrices biogaz - LD et/ou LQ	103
IV.3.7. Résultats d'un comparatif inter-laboratoires sur l'analyse des COVSi dans une matrice synthétique.	106
IV.4. Les analyseurs industriels disponibles sur le marché	107
IV.4.1. Analyseurs basés sur une détection InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)	108
IV.4.1.1. Thermo Scientific – Antaris™ IGS gas analyzer	108
IV.4.1.2. Protea – atmosFIR gas analyzer	109
IV.4.1.3. MKS Instruments – Airgard® biogas siloxane monitor	110
IV.4.1.4. Prism Analytical Technologies – MAX™	112
IV.4.2. Analyseurs basé sur la Spectrométrie de masse (MS)	114
IV.4.2.1. Principe général et simplifié de la spectrométrie de masse	114
IV.4.2.2. Syft Technologies – Voice200 Ultra	114
IV.4.2.3. Lotus Instruments – Lotus On-Line Trace Siloxanes Analyzer	115
IV.4.3. Analyseurs basés sur la Spectrométrie de Mobilité Ionique (IMS)	117
IV.4.3.1. Principe simplifié de l'IMS	117
IV.4.3.2. G.A.S. – A-IMS	118
IV.4.3.3. G.A.S. – GC-IMS-SILOX	119
IV.4.4. Analyseur dont la technologie n'est pas indiquée – Willexa energy – Continuous siloxane monitoring	120
IV.4.5. Résumé des analyseurs industriels pour les COVSi	120
V. Conclusion de l'état de l'art	122
Partie II : Retours d'expérience	124
I. Recueil de retours d'expérience	124
II. Problématique COVSi	124
III. Analyse des COVSi	125
Partie III : Etude expérimentale	127
I. Présentation et description des méthodes analytiques	127
I.1. Etalonnage et vérification	127
I.1.1. Les bouteilles-étalons	127

I.1.2.	Diluteur	128
I.2.	Méthodes de référence	128
I.2.1.	Méthode de référence au laboratoire : GC-FID	128
I.2.2.	Méthode de référence sur terrain : GC/MS	129
I.3.	Méthodes discontinues	129
I.3.1.	Techniques d'échantillonnage	129
I.3.2.	Méthodes d'analyse : GC/MS, TD/GC/MS et ICP-OES	129
I.4.	Méthodes en continu (on-line)	129
I.4.1.	Technologie FTIR	130
I.4.1.1.	L'analyseur A	130
I.4.1.2.	L'analyseur B	131
I.4.2.	Technologie GC-IMS : L'analyseur C.	132
II.	Présentation et définition des critères d'évaluation	134
II.1.	Spécifications opérationnelles	134
II.1.1.	Critères analytiques	134
II.1.2.	Critères techniques	135
II.2.	Autres critères	135
III.	Résultats et discussion	136
III.1.	Conditions expérimentales	136
III.1.1.	Essais au laboratoire	136
III.1.1.1.	Le mélangeur-diluteur	136
III.1.1.2.	Protocole de prélèvement	137
III.1.2.	Essais sur terrain	137
III.1.2.1.	Présentation des sites d'intervention	137
III.1.2.2.	Protocole de prélèvement	137
III.2.	Evaluation des analyseurs en laboratoire	138
III.2.1.	Méthode de référence au laboratoire : la GC-FID	138
III.2.1.1.	Critères analytiques	138
III.2.1.2.	Critères techniques et autres critères	140
III.2.1.3.	Influence des prélèvements dans des sacs Tedlar	140
III.2.2.	Evaluation des appareils FTIR	141
III.2.2.1.	Critères analytiques	141
III.2.2.2.	Critères techniques	145
III.2.2.3.	Autres critères	147
III.2.3.	Evaluation de l'appareil C	148
III.2.3.1.	Vérification par des analyses de blancs	148
III.2.3.2.	Critères analytiques	149
III.2.3.3.	Critères techniques	150
III.2.3.4.	Autres critères	151
III.2.3.5.	Prélèvements en sacs Tedlar et homogénéité des bouteilles-étalons	152

III.2.4. Comparaison des résultats	153
<i>En bref</i>	154
III.3. Evaluation des analyseurs sur le terrain	155
III.3.1. Campagne de mesures sur le site de biométhane	155
III.3.1.1. Campagne de Juillet et Octobre 2016	155
III.3.1.2. Campagne de Décembre 2016	158
III.3.2. Campagne de mesures sur le biogaz d'une ISDND	160
III.3.2.1. Campagne de Novembre 2016	160
III.3.2.2. Campagne de Janvier 2017	165
III.3.3. Campagne de mesures sur du biogaz d'une ISDND après traitement	167
<i>En bref</i>	169
IV. Conclusions	170
IV.1. Les difficultés rencontrées	170
IV.2. Préconisations pour l'analyse des COVSi	170
IV.3. Les appareils de mesure évalués	171
IV.3.1. Technologie FTIR	171
IV.3.2. L'analyseur C (GC-IMS)	172
Conclusions et perspectives	173
I. Conclusions	173
II. Perspectives	173
Références bibliographiques	175
Annexes	196
ANNEXE A	196
ANNEXE B	206
ANNEXE C	207

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Production de biogaz en GWh et estimation à divers horizons pour les pays de l'Union européenne où la filière biogaz est développée. Reproduit de [Camacho & Decottignies 2016].	15
Figure 2 : Implantation des unités de méthanisation par type de biogaz en France au 06 Mars 2016. Source : http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/	16
Figure 3 : Implantation des unités de méthanisation par type de valorisation en France au 06 Mars 2016. Source : http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/	16
Figure 4 : Nomenclature des motifs siloxaniques (R= méthyle dans le cas des PDMS).	20
Figure 5 : Structure linéaire et cyclique des siloxanes – $0 \leq n < \text{plusieurs milliers}$ pour les linéaires – $0 \leq n < 10$ pour les cycliques.	20
Figure 6 : Mécanisme réactionnel de la dégradation des PDMS dans les sols – Reproduit de [Dow Corning 1998].	23
Figure 7 : Des silicones dans nos déchets aux COVSi dans les biogaz d'ISDND. Données chiffrées d'après [Ohannessian 2008].	24
Figure 8 : Des silicones dans nos consommations quotidiennes aux COVSi dans les biogaz de STEP. Données chiffrées d'après [Ohannessian 2008].	25
Figure 9 : Mécanismes de relargage dans l'environnement des COVSi contenus dans les filières de déchets solides et liquides et leurs interactions. Reproduit de [Surita & Tansel 2014].	25
Figure 10 : Concentrations en COVSi (mg/Nm ³) de 4 biogaz d'ISDND en France. Reproduit de [Crest et al. 2009]. Prélèvement en sac Tedlar et analyse GC-MS.	28
Figure 11 : Concentrations moyennes en D4 et D5 et ratio D5/D4 en fonction de l'âge moyen des déchets. Reproduit de [Badjagbo et al. 2010].	29
Figure 12 : Concentrations en COVSi (mg/Nm ³) de 4 biogaz de STEP (Allemagne et Pologne). A et C : boues seules ; B : boues + déchets industriels et D : boues + déchets agricoles (graisses et protéines animales) Reproduit à partir des données de [Piechota et al. 2013]. Prélèvement par absorption dans l'acétone puis analyse GC-MS.	29
Figure 13 : Concentrations en COVSi (mg/Nm ³) de 5 biogaz de STEP (France, Espagne et Angleterre). A, D et E : boues mixtes ; B : boues mixtes et boues extérieures et C : boues secondaires. Reproduit à partir des données de [Raich-Montiu et al. 2014]. Prélèvement par adsorption sur tubes ORBO 32 (charbon actif de noix de coco), désorption dans le n-hexane puis analyse GC-MS.	30
Figure 14 : Concentrations de D4 et D5 dans le biogaz en fonction de la température de la digestion anaérobie en STEP. Reproduit de [Raich-Montiu et al. 2014]. Prélèvement par adsorption sur tubes ORBO 32 (charbon actif de noix de coco), désorption dans le n-hexane puis analyse GC-MS.	31
Figure 15 : (a) Température extérieure, teneurs en COVSi (exprimées en équivalent D4 ppmv) et CO ₂ dans un biogaz de STEP. (b) corrélation entre température extérieure et concentration des COVSi dans un biogaz pour 2 périodes de temps. Reproduit de [Oshita et al. 2010]. Analyse en continu par analyseur FTIR.	31
Figure 16 : Profil de composition de 11 biométhanés produit à partir de biogaz de STEP. Reproduit de [Polman et al. 2015]. Analyse par GC-MS.	33
Figure 17 : Représentation schématique des grands types de valorisation du biogaz.	35
Figure 18 : Répartition au mois de mars 2016 des 403 unités de méthanisation française en fonction de l'origine du biogaz (à gauche) et du mode de valorisation (à droite). Source : http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/ (avec les informations à leur disposition à la date de consultation).	36
Figure 19 : Dépôts dus aux composés siliciés sur les brûleurs [AFT 2005].	37
Figure 20 : Dépôts dus aux COVSi sur des générateurs de vapeurs (chaudière). Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].	37
Figure 21 : Dépôts dû à la présence de composés siliciés sur des pièces moteurs – a) bougies – b) pistons [AFT 2005] – c) Tête de piston [Appels et al. 2008].	40
Figure 22 : Composition de dépôts prélevés sur des catalyseurs – Combustion de biogaz de digesteur - Reproduit de [Tower 2003].	40
Figure 23 : Analyse SEM-EDX et composition élémentaire d'un dépôt moteur. Reproduit de [Piechota et al. 2013].	41
Etude RECORD n°15-0157/1A	9

Figure 24 : Profil de composition élémentaire en % massique (exprimée sous forme oxyde) de dépôts de combustion de biogaz [d'après <i>Glindemann et al. 1996</i>] (représentation graphique réalisée à partir des données chiffrées de l'étude) - 1.1 ; 1.2 et 1.3 : dépôts issus de chaudière ; biogaz de décharge – 2.1 : dépôt issu d'un moteur Otto ; biogaz de décharge – 4.1 (rouge) ; 4.2 (vert-jaune) ; 4.3 (gris) : dépôts issus de chaudière ; biogaz de digestion de lisiers de porcs – 5.1 : dépôts issus de chaudière ; biogaz de digestion de lisiers de bovins.	41
Figure 25 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) de 6 dépôts moteurs prélevés sur 5 ISDND à savoir V, T, F, D1, D2 et S. Reproduit de [<i>Chottier 2011</i>].	42
Figure 26 : Pièce de microturbine avant et après exposition à du biogaz contenant des COVSi. Reproduit de [<i>Wilbur 2008</i>]	45
Figure 27 : Impact de la corrosion acide et des dépôts solides sur une hélice de turbine. Reproduit de [<i>Urban et al. 2009</i>]	45
Figure 28 : Carte des sites injectant du biométhane en France au 21 Décembre 2015. Source : http://www.ale08.org/Le-biomethane-progresse-en-France-790.html?lang=fr (Consulté le 06 Mars 2016).	52
Figure 29 : Représentation schématique des différentes étapes du phénomène d'adsorption (physique ou chimique) dans une structure poreuse - Reproduit de [<i>Le Cloirec 2003</i>].	63
Figure 30 : Taux de charge (mg/g) de D4 et D5 sur divers adsorbants. Reproduit de [<i>Oshita et al. 2010</i>].	66
Figure 31 : Types d'adsorbants utilisés pour l'épuration des COVSi du biogaz. Reproduit de [<i>Soreanu et al. 2011</i>].	67
Figure 32 : Variation temporelle des teneurs en COVSi (mg/m ³) d'un même biogaz brut d'ISD pour les tests de traitement de [<i>Urban et al. 2009</i>]. Analyse par MS avec ionisation chimique et GC-FID/ECD.	70
Figure 33 : Technologies disponibles pour l'upgrading du biogaz et leur répartition d'implantation en Europe en 2012. Reproduit de [<i>ENEA 2012</i>].	72
Figure 34 : Caractéristiques et comportement des particules contenant du Silicium pendant la combustion de biogaz contenant des siloxanes. Reproduit de [<i>Tansel et Surita 2014</i>].	75
Figure 35 : Notions de justesse et de fidélité d'une méthode analytique.	75
Figure 36 : Contenants pour le prélèvement des COVSi sans préconcentration – a) Sac – b) Canister – c) Ampoule à gaz.	77
Figure 37 : Recouvrement du D4 (A) et du D5 (B) prélevés en sac Tedlar avec connectique en polypropylène (PP) et en inox (SS = Stainless Steel) – Reproduit de [<i>Ajhar et al. 2010a</i>].	77
Figure 38 : Perte de D4 (a) et D5 (b) sur 24h en sac Tedlar stockés à température ambiante ou à -4°C. Reproduit de [<i>Clark et al. 2012</i>].	78
Figure 39 : Stabilité du TMSol (graphe de gauche), D3, D4 et D5 (graphe de droite) lors de la conservation à température ambiante dans des sacs Tedlar avec embout en acier inoxydable. Reproduit de [<i>Mariné et al. 2012</i>].	78
Figure 40 : Contenants pour le prélèvement des COVSi avec préconcentration – a) Tubes adsorbants (à gauche pour désorption par solvant ; à droite pour thermodésorption) – b) Impingers [<i>Germain et al. 2006</i>].	80
Figure 41 : Stabilité de la préparation d'étalons de COVSi en phase gaz dans des ampoules à gaz en inox silanisé (à gauche) et dans des sacs Tedlar (à droite). Analyse par GC-MS.	84
Figure 42 : Influence de l'eau sur les phases stationnaires PDMS – a) injection de tétrahydrofurane sec – b) Injection de tétrahydrofurane humide – c) Voie possible d'élimination de D4 par les phases stationnaires PDMS en présence d'eau – Reproduit de [<i>Varaprath et al. 2006</i>].	89
Figure 43 : Spectres de masse en mode IE de D4 et de l'octaméthyl-1,7-tétrasiloxanediol – Reproduit de [<i>Varaprath et Lehmann 1997</i>]	90
Figure 44 : a) Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES : PM=PhotoMultiplicateur ; RF= RadioFréquence – b) Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma à couplage inductif.	96
Figure 45 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.	98
Figure 46 : Courbe de percée d'un silo de charbon actif (1,21m ³ , 450kg de CA) – zone gris clair : en 18 jours 0,94kg de siloxanes entrent dans le moteur ; gris moyen : 0,94kg supplémentaire en 3 jours après la percée du CA ; gris foncé : 2,72kg supplémentaires sur les 8 jours qui précèdent encore le changement de filtre CA. Reproduit de [<i>Hepburn et al. 2015</i>].	100
Figure 47 : Chromatogramme classique en GC 2D d'un biogaz de STEP contenant des traces de D4 D5 et D6. Reproduit de [<i>Ghosh et al. 2014</i>].	102
Figure 48 : Analyseur "Antaris TM IGS gas analyzer" (Thermo Scientific)	108
Etude RECORD n°15-0157/1A	10

Figure 49 : Spectre FTIR en présence de siloxanes. Reproduit de [Masaki 2009]	108
Figure 50 : Suivi par l'analyseur Antarys™ IGS de la teneur totale en siloxanes (mg/m ³) en amont et aval d'un système d'épuration. Reproduit de [Masaki 2009].	108
Figure 51 : Analyseur atmosFIR (Protea)	109
Figure 52 : Spectre d'absorption des COVSi et d'une forte teneur en méthane (signal vert). Reproduit de [Protea 2015]	109
Figure 53 : Spectres FTIR des différents COVSi. Reproduit de [Protea 2015]	110
Figure 54 : Limites de détection des COVSi avec l'analyseur atmosFIR. PMDS = Pentaméthylidisiloxane ; TMS = Triméthylsilanol. Reproduit de [Protea 2015].	110
Figure 55 : Analyseur Airgard® biogas siloxane monitor (MKS Instruments)	111
Figure 56 : Suivi dans la temps par l'analyseur Airgard® des siloxanes totaux et du TMSol (pour information) pour 2 biogaz d'ISDND.	112
Figure 57 : L'analyseur MAX™ (Prism analytical technologies).	113
Figure 58 : à gauche : chromatogramme en aval du système épuratoire – à droite : spectre infrarouge (en jaune) du pic de plus grande surface sur le chromatogramme de droite. Reproduit de [Prism 2015]	113
Figure 59 : Analyseur Voice200 Ultra (Syft Technologies).	114
Figure 60 : Schéma de principe de la technologie SIFT-MS.	114
Figure 61 : On-line trace siloxane analyzer (Lotus Instruments).	115
Figure 62 : Chromatogramme type d'un biogaz de STEP brut (avant épuration) - TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].	116
Figure 63 : Chromatogramme type d'un biogaz d'ISDND - TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].	117
Figure 64 : Principe de la spectrométrie de mobilité ionique.	118
Figure 65 : Analyseur A-IMS (Gas Dortmund).	118
Figure 66 : Signal obtenu pour des teneurs variables en siloxanes dans des biogaz par l'analyseur A-IMS. Reproduction.	119
Figure 67 : Analyseur A-IMS (Gas Dortmund).	119
Figure 68 : Chromatogramme d'un biogaz par l'analyseur GC-IMS-SILOX.	119
Figure 69 : Analyseur en ligne de siloxanes (Willexa energy).	120
Figure 70. Schéma simplifié du mélangeur-diluteur.	128
Figure 71. Courbe d'étalonnage de l'appareil C.	133
Figure 72. Montage expérimental pour l'étalonnage de la GC-FID à partir de la bouteille-étalon « F ».	139
Figure 73. Etalonnage de la GC-FID à partir de la bouteille-étalon « F ».	139
Figure 74. Mesure par GC-FID (a) Variabilité de la concentration sur plusieurs prélèvements. (b) Variation de la mesure pour un même prélèvement.	141
Figure 75.(a) Linéarité de la mesure de D4 dans l'azote avec les appareils A et B et (b) comparaison de la deuxième campagne de mesures pour l'appareil B.	142
Figure 76. Analyse des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode d'analyse de biogaz d'ISDND de l'appareil A.	143
Figure 77. Zoom de la Figure 76 pour les faibles concentrations.	143
Figure 78. Linéarité de la mesure des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode d'analyse de biogaz de digesteur de l'appareil A.	144
Figure 79. Suivi de la concentration mesurée par l'analyseur B lors des essais en échelon de consigne.	146
Figure 80. Suivi de la concentration mesurée par l'analyseur A lors des essais en échelon de consigne.	146
Figure 81. Concentrations mesurées par l'appareil C de la bouteille-étalon « f ».	149
Figure 82. Vue topographique des analyses de l'air ambiant du laboratoire (a) et des sacs Tedlar remplis avec la bouteille-étalon NPL sans la rouler (b), roulée (c) et roulée et inclinée la tête en bas (d).	152
Figure 83. Concentrations mesurées par l'appareil C de la bouteille-étalon « f » par l'intermédiaire d'une étape de prélèvement dans des sacs Tedlar.	153
Figure 84. Point de prélèvement pour la campagne d'analyses du 20.07.2016 et du 20.10.2016 sur un site de production de biométhane.	155
Figure 85. Suivi de CH ₄ et de CO ₂ (a) et des COVSi (b) dans le biométhane par l'appareil A.	156
Figure 86. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) biométhane et (b) étalon G.A.S.	157
Etude RECORD n°15-0157/1A	11

Figure 87. Résultats obtenus lors de la campagne du 20.07.2016.	158
Figure 88. Points de prélèvement pour la campagne d'analyses du 15.12.2016 sur un site de production de biométhane.	158
Figure 89. Vue topographique du résultat d'analyse du biogaz après traitement par l'appareil C.	159
Figure 90. Montage installé sur site pour pressuriser et sécher le biogaz brut.	160
Figure 91. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) biogaz de décharge et (b) référence.	163
Figure 92. Zoom de la Figure 91.	164
Figure 93. Résultats obtenus lors de la campagne du 17.11.2016.	165
Figure 94. Résultats de la campagne du 12.01.2017.	166
Figure 95. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) air ambiant ; biogaz traité (b) 17/01/2017 (c) 18/01/2017 (d) 19/01/2017.	168
Figure 96. Zoom de la Figure 95.	168

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Applications industrielles des silicones [CES], [Chandra et al. 1997], [Fendinger et al. 1997].	22
Tableau 2 : Concentrations des silicones détectés dans les divers fluides de STEP. Reproduit de [Laubie & Germain 2013].	24
Tableau 3 : Les principaux COVSi.	26
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des COVSi couramment recherchés dans les biogaz – ^a source : sur www.chemspider.com (consulté le 28 Février 2011), les P _{vap} y sont données en mmHg, équivalence d'unité : 1 mmHg = 133,322 Pa – ^b source : fiche sécurité du fournisseur Sigma-Aldrich.	27
Tableau 5 : Résultats d'analyse exprimés en silicium total (mgSi/Nm ³) pour 2 biométhanes issus de l'upgrading de biogaz de STEP. Reproduit de [Camacho & Decottignies 2016].	34
Tableau 6 : Synthèse de la spéciation, des ordres de grandeur et de l'origine des COVSi présents dans les différents types de biogaz	34
Tableau 7 : Composés à éliminer du biogaz en fonction du type de valorisation ; en gris composés ne présentant pas de problèmes majeurs lors de la valorisation.	36
Tableau 8 : Composition élémentaire en pourcentage massique des dépôts observés dans une chaudière après combustion de biogaz de STEP [Lee et al. 2001]. Attaque à l'acide fluorhydrique et ICP-MS.	37
Tableau 9 : Spécifications sur H ₂ S et les COVSi recommandées par les fabricants de moteurs à gaz (biogaz d'ISDND) Jenbacher, Deutz, Caterpillar et Waukesha. Traduit partiellement de [Environment Agency 2004], [Wheless & Pierce 2004].	39
Tableau 10 : Composition élémentaire (% massique) par MEB-EDS de dépôts solides résultant de la combustion de biogaz en moteurs pour 2 sites allemands – Reproduit de [Hagmann et al. 1999].	40
Tableau 11 : limites en siloxanes fixées par différents constructeurs de turbines (données de 2004). Reproduit de [Wheless & Pierce 2004].	45
Tableau 12 : Impact des COVSi sur les différentes technologies de piles à combustibles compatible avec le biogaz. Sources : ^a [Haga et al. 2008], ^b [Trogisch et al. 2005], ^c [Weiland 2003], ^d [Gadde 2006], ^e [Sandelli et al. 1994]. COS = Oxysulfure de carbone. Les zones grisées correspondent aux données non disponibles.	47
Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel dans le réseau GDF [GDF 2007].	49
Tableau 14 : Parties du projet Biogasmax réalisées sur les sites européens	57
Tableau 15 : Proposition de Biogasmax pour l'établissement des spécifications techniques pour le biométhane (Novembre 2010). Reproduit de [Biogasmax 2010].	58
Tableau 16 : Résumé des traitements épuratoires possibles pour les COVSi. Adapté de [Sigot 2011], [Rasi et al. 2011].	60
Tableau 17 : Influence de l'humidité relative sur les taux de charge du gel de silice vis-à-vis de D5 – Reproduit de [Schweigkofler et Niessner 2001].	65
Tableau 18 : Caractéristiques des adsorbants de l'étude de [Oshita et al. 2010].	66

Tableau 19 : Conditions opératoires et efficacités de traitement par adsorption pour l'élimination des COVSi. Données de la littérature. Reproduit de [Sigot 2011].	67
Tableau 20 : liste des sites d'upgrading de biogaz en biométhane en Europe en 2009 (lieu, type de biogaz, utilisation, spécifications, technologie d'upgrading, production). Reproduit de [Pettersson & Wellinger 2009].	72
Tableau 21 : Comparatif des technologies permettant l'upgrading du biogaz en biométhane ; les valeurs sont des ordres de grandeur à titre indicatif. Reproduit de [ENEA 2012].	74
Tableau 22 : Avantages et inconvénients des types de prélèvements utilisés pour l'analyse des COVSi dans les biogaz et biométhanes. Reproduit de [Arrhenius et al. 2016].	76
Tableau 23 : Volumes de percée disponibles dans la littérature pour différents COVSi sur diverses configurations de tubes adsorbants.	82
Tableau 24 : Volume de percée des COVSi sur différents adsorbants. Reproduit de [Lamaa et al. 2013].	82
Tableau 25 : Variations des teneurs en COVSi dans le temps d'un mélange en phase gaz (dans une ampoule à gaz en inox silanisé) à vocation d'étalon.	84
Tableau 26 : Variations des teneurs en COVSi dans le temps d'un mélange en phase gaz (pour 2 sacs Tedlar) à vocation d'étalon	85
Tableau 27 : Inventaire des méthodes d'analyses basées sur une séparation en GC et les teneurs mesurées dans divers biogaz (ISD, STEP, agricole) – Liste non exhaustive – nq = non quantifié – nd = non détecté.	90
Tableau 28 : Fréquence d'absorption IR des motifs siloxaniques et des silanols. Reproduit de [Launer 1987] et [Hepburn et al. 2015].	99
Tableau 29 : Résultats d'analyse pour D4 et D5 dans des biogaz de diverses origines par µGC-DMD. Reproduit de [Polman et al. 2015].	103
Tableau 30 : LD et/ou LQ des diverses techniques analytiques employées pour l'analyse des COVSi dans les biogaz. – PMDS = pentaméthylsiloxane – * recalculé par nos soins d'après les données et les estimations ci-dessus.	104
Tableau 31 : Résultats d'un comparatif inter-laboratoire sur l'analyse des COVSi dans une matrice gazeuse synthétique (N ₂) de référence. Reproduit de [Polman et al. 2015]. n.a = non analysé.	107
Tableau 32 : Comparatif de résultats d'analyses de siloxanes totaux avec l'analyseur Airgard et des analyses en laboratoire prestataires. PRE=biogaz brut ; POST=biogaz après épuration ; ND=non détecté ; NA=données non disponibles à cause d'une fuite de la valve du sac Tedlar. Reproduit de [MKS 2015].	111
Tableau 33 : Limites de détection de l'Airgard® biogas siloxane monitor pour les siloxanes totaux.	112
Tableau 34 : Concentration obtenues avec l'analyseur MAX™ en amont et aval d'un traitement épuratoire sur un biogaz de STEP. 5min d'échantillonnage sur tube adsorbant. Reproduit de [Prism 2015].	113
Tableau 35 : Performances analytiques de l'analyseur pour les divers siloxanes. TMDS = tétraméthylsiloxane ; DMTVDS = 1,3-diméthyltétravinyldisiloxane. MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].	116
Tableau 36 : Quantification des siloxanes dans un biogaz de STEP par le Lotus On-line trace biogas siloxanes analyzer. A gauche : biogaz brut ; A droite : biogaz épuré sur charbon actif. TMDS = tétraméthylsiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].	117
Tableau 37 : Résumé des paramètres techniques des analyseurs commerciaux des COVSi dans les biogaz. n.d.=donnée non disponible. En italique équivalence approximative.	121
Tableau 38. Bouteille-étalon « F » à forte teneur en COVSi. Le gaz de fond est du biogaz synthétique composé par 77 % CH ₄ , 20 % CO ₂ et 3 % N ₂ .	127
Tableau 39. Bouteille-étalon « f » à faible teneur en COVSi dans du CH ₄ . *La concentration de L3 n'est pas garantie par le fabricant.	127
Tableau 40. Comparaison des deux appareils FTIR.	132
Tableau 41. Limites de quantification basses et hautes de l'analyseur C.	133
Tableau 42. Equations de la linéarité, la justesse et la fidélité.	135
Tableau 43. Dilutions de la bouteille-étalon « F » réalisées à l'aide du mélangeur-diluteur.	136
Tableau 44. Résultats obtenus lors de l'étalonnage de la GC-FID avec la bouteille-étalon « F ».	140
Tableau 45. Résultats exprimés par rapport au Si total obtenus par la méthode d'analyse des biogaz d'ISDND.	144

Tableau 46. Résultats exprimées par rapport au Si total obtenus par la méthode pour l'analyse de biogaz de digesteur.	144
Tableau 47. Comparaison des dimensions et du poids des appareils FTIR.	147
Tableau 48. Comparaison du coût d'achat des appareils FTIR.	147
Tableau 49. Intensité du signal de l'appareil C en TMSol dans les analyses de plusieurs échantillons.	148
Tableau 50. Concentrations en COVSi et en Si total dans le biomethane mesurées par l'appareil A.	156
Tableau 51. Limites quantification de chaque méthode (LQ) et résultats des analyses exprimés en Si total.	157
Tableau 52. Concentrations en Si total mesurées lors de la campagne du 15.01.2016 par chaque méthode d'analyse.	159
Tableau 53. Composition du biogaz d'ISDND à 11h et à 16h30 le 17.11.2016 selon l'appareil A et l'analyseur portable.	161
Tableau 54. Concentrations en COVSi dans le biogaz de décharge à 11h et à 16h30 le 17.11.2016 selon l'appareil A.	161
Tableau 55. Comparaison des résultats de l'analyse du gaz d'ISDND par GC/MS et l'appareil C le 17.11.16.	162
Tableau 56. Limites quantification de chaque méthode (LQ) et résultats des analyses exprimés en Si total.	162
Tableau 57. Concentrations en COVSi mesurées dans le biogaz d'ISDND par l'appareil C.	164
Tableau 58. Composition du biogaz d'ISDND le 12.01.2017 d'après l'appareil B.	166
Tableau 59. Concentrations en COVSi dans le biogaz d'ISDND le 12.01.2017 d'après l'appareil B.	166
Tableau 60. Comparaison des résultats de l'analyse du gaz d'ISDND par barbotage et par GC/MS de la campagne du 12.01.2017.	166
Tableau 61. Résultats des analyses par l'appareil C d'un biogaz après épuration.	169

INTRODUCTION GENERALE

Pour répondre aux enjeux énergétiques actuels et au réchauffement climatique, l'Europe s'est engagée, entre autres, sur trois objectifs à atteindre d'ici 2020 :

- réduire de 20% les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) de l'Union Européenne par rapport au niveau d'émission de 1990,
- augmenter à hauteur de 20% la part d'énergie renouvelable dans le mix énergétique,
- réduire de 20% la consommation d'énergie (par rapport aux projections pour 2020) par l'amélioration de l'efficacité énergétique.

Dans cet objectif, l'utilisation du biogaz, et plus généralement, des gaz issus de biomasse, contribue directement à satisfaire ces engagements. En effet, le biogaz issu de la digestion anaérobie de matières organiques est majoritairement composé de méthane (35-75% volumique) et de dioxyde de carbone. Le biogaz est donc un gisement d'énergie intéressant puisque, d'une part, il est issu d'une ressource renouvelable (*i.e.* déchets organiques) et d'autre part, sa valorisation implique une réduction des émissions de GES, la contribution du méthane à l'effet de serre étant 21 fois plus importante que celle du dioxyde de carbone, son utilisation a donc un double avantage environnemental.

La Figure 1 fait l'état de la production européenne de biogaz, en GWh, dans les pays où la filière est bien implantée. A l'Horizon 2030, la France devrait être le troisième producteur européen avec une production de l'ordre de 55000 GWh, principalement due au développement de la méthanisation agricole sur le territoire. Cet essor est en lien avec de fortes incitations à la valorisation et la production d'énergies renouvelables par des tarifs incitatifs et le contexte réglementaire qui promeut le biométhane et le bioGNV depuis 2010.

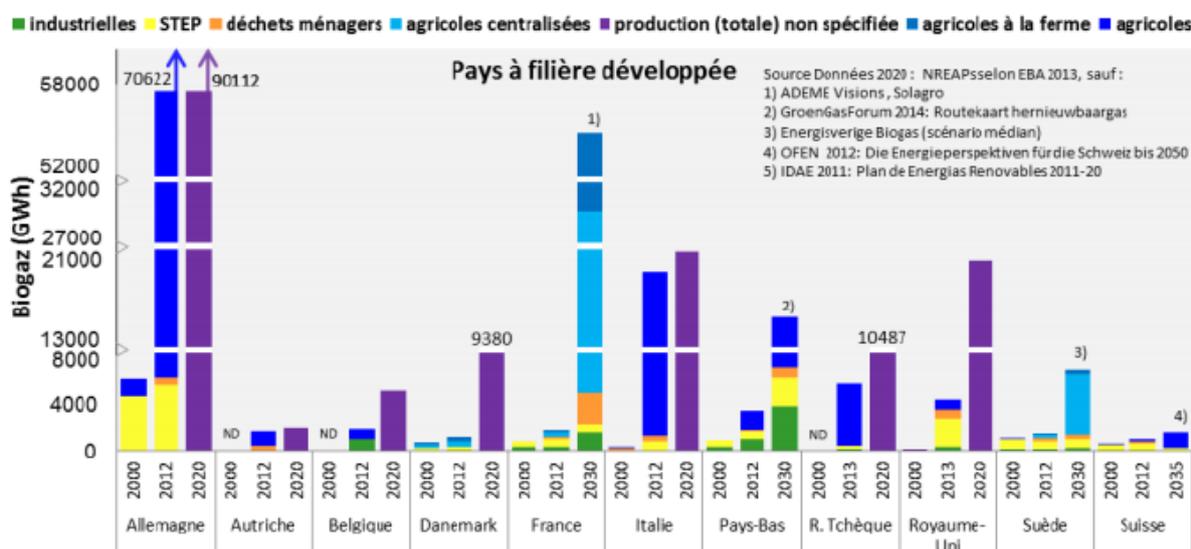


Figure 1 : Production de biogaz en GWh et estimation à divers horizons pour les pays de l'Union européenne où la filière biogaz est développée. Reproduit de [Camacho & Decottignies 2016].

Pour suivre l'évolution des projets de méthanisation en France, un site de cartographie permet de voir les implantations par types de déchets, types de valorisation, les puissances installées¹. La Figure 2 présente la carte des unités par type de biogaz et la Figure 3 par type de valorisation en France à la date de mars 2016.

¹ <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/>

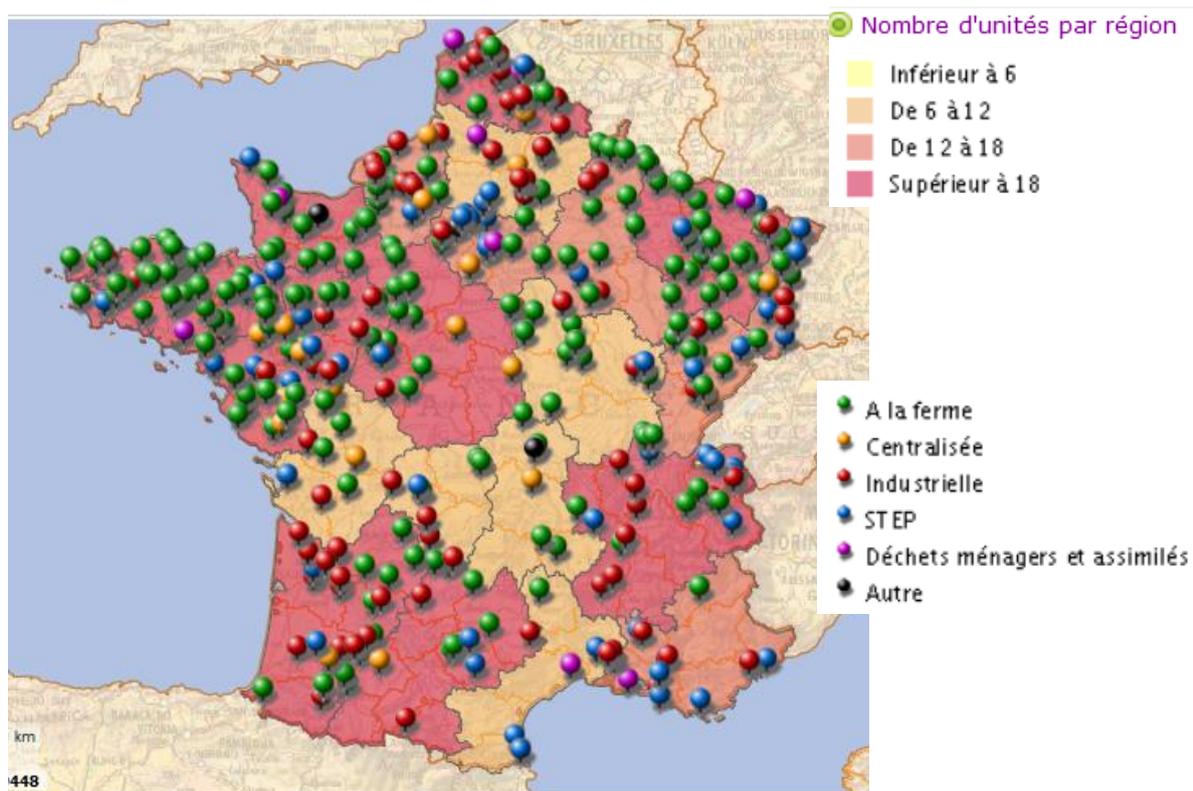


Figure 2 : Implantation des unités de méthanisation par type de biogaz en France au 06 Mars 2016.
 Source : <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/>

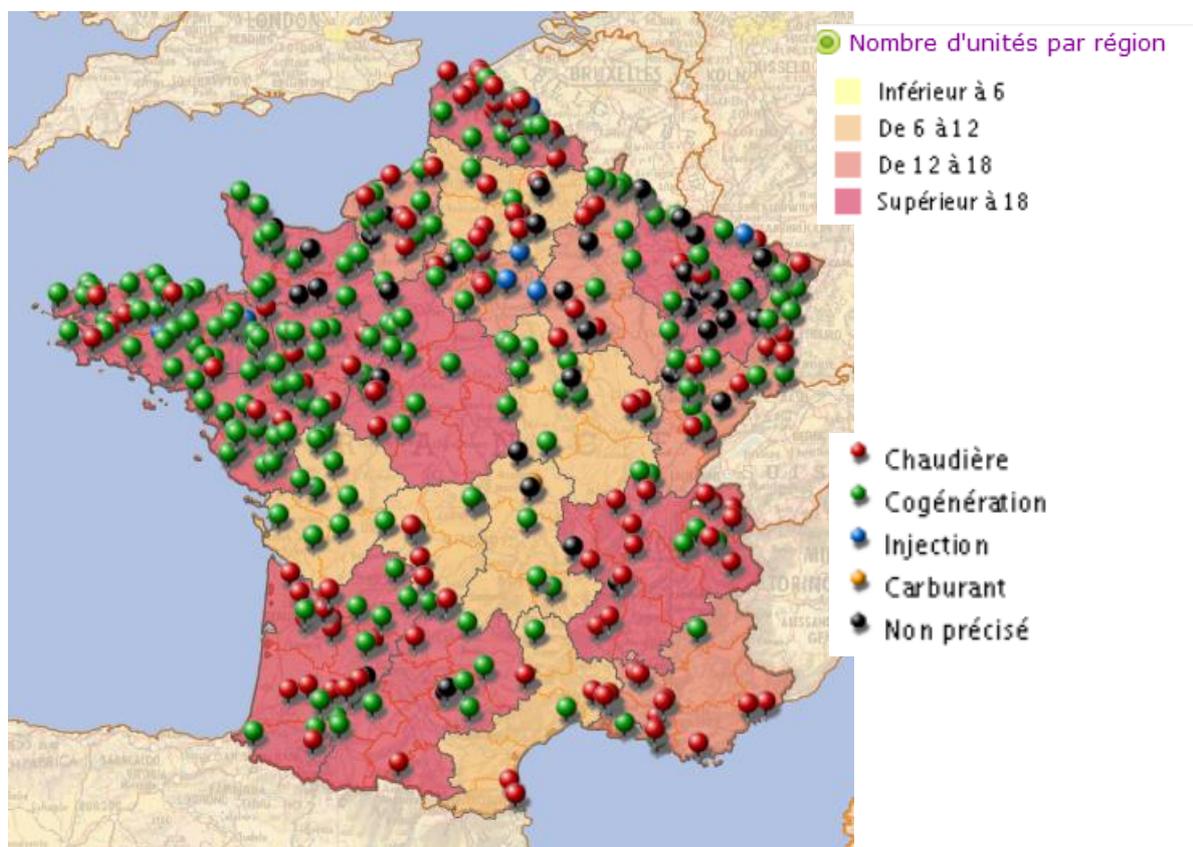


Figure 3 : Implantation des unités de méthanisation par type de valorisation en France au 06 Mars 2016.
 Source : <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/>

Les composés organiques volatils siliciés (COVSi ou « siloxanes ») ne représentent pas, a priori, de risque polluant majeur et direct pour l'environnement ; toutefois, leur présence dans le biogaz est à l'origine de nombreux dysfonctionnements des systèmes de valorisation énergétique des biogaz. En effet, lors de la combustion du biogaz (moteur, turbine à gaz, chaudière,..), les COVSi sont oxydés en silice (SiO₂), dépôts abrasifs à l'origine de l'augmentation des opérations de maintenance et la diminution de la durée de vie des installations de valorisation. Cette problématique « silicium » concerne tous les modes de valorisation y compris l'utilisation du bioGNV, ainsi que l'injection du biométhane dans le réseau de gaz naturel, formes de valorisation en plein essor en France.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de valeur seuil sur la teneur en COVSi dans le biométhane, mais une fourchette de valeurs entre 0,3 et 1mgSi/m³ est en cours de discussion dans le groupe de normalisation européen. Cette proposition dépend de beaucoup de paramètres puisqu'il va s'agir d'une norme européenne prenant en compte des réglementations, des pratiques de maintenance sur les chaudières ainsi que les intrants utilisés dans les différents pays [Rabetsimamanga 2016].

Afin de garantir la pérennité et le développement des filières de valorisation énergétique des biogaz, les objectifs de la présente étude intitulée «Etat des lieux et comparatif expérimental des méthodes de détermination du silicium total dans un biogaz et un biométhane » sont de consolider et d'étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à cette problématique « silicium », et tout spécialement sa composante analytique. De nombreux laboratoires ont travaillé sur cette problématique, en proposant différentes méthodes de prélèvement et d'analyses mais chacune de ces méthodes amène des résultats sensiblement différents. Il est donc indispensable d'évaluer et de comparer les différents appareils et méthodes de quantification des COVSi dans les biogaz et d'estimer leur applicabilité au biométhane, incluant prélèvement, conservation et analyse, en vue d'identifier la (ou les) méthode(s) susceptible(s) d'être érigée(s) en standard, mais aussi pour guider le choix de futures valeurs seuils vers des valeurs pouvant être mesurées de manière fiable.

L'étude comprend une étude bibliographique, un recueil de retours d'expérience auprès des industriels de la filière, et enfin une partie expérimentale au cours de laquelle différentes méthodes d'analyse des COVSi sont mises en œuvre au laboratoire ainsi que sur sites (biométhane et biogaz). L'étude bibliographique constitue un état de l'art sur les COVSi dans les biogaz. Tout d'abord, elle décrit leur origine, leurs propriétés physico-chimique et présente les différents profils en COVSi selon l'origine des biogaz. Ensuite les différents modes de valorisation des biogaz sont décrits ainsi que les problèmes associés à la présence de COVSi, et également les procédés de traitement qu'il est donc nécessaire de mettre en œuvre. Enfin, l'analyse des COVSi est développée : sont abordés les techniques d'échantillonnage, la préparation des étalons, les outils analytiques de laboratoire et enfin les analyseurs industriels disponibles sur le marché. Le recueil de retour d'expérience a été effectué auprès des différents acteurs de la filière biogaz : gestionnaires de sites de production et/ou de valorisation de biogaz, fournisseurs de systèmes de valorisation ou de systèmes d'épuration. Ils ont été interrogés sur la problématique COVSi dans leur activité d'une part, sur les pratiques analytiques pour ces composés d'autre part. L'étude expérimentale a permis d'évaluer les techniques d'analyse en ligne émergentes en laboratoire et sur site et de les comparer aux techniques ponctuelles plus usitées basées sur un prélèvement en vue d'une analyse ultérieure en laboratoire.

PARTIE I : ETAT DE L'ART

I. PREAMBULE

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en absence d'oxygène (conditions anaérobies). Cette fermentation appelée aussi "méthanisation" ou encore "digestion anaérobie" peut se produire naturellement ou être provoquée.

Le biogaz est un mélange composé principalement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂) et, en nettement plus faibles proportions, d'azote, d'oxygène et d'eau ; on retrouve également de nombreux composés traces (organiques et inorganiques) tels que le sulfure d'hydrogène (H₂S), les thiols (= mercaptans) et tout un panel de Composés Organiques Volatils (COV) dont ceux contenant un ou plusieurs atomes de silicium (COVSi).

Les sources de productions maîtrisées et/ou volontaires de biogaz sont :

- **Les Installations de Stockage de Déchets (ISD)** : leur proportion de biogaz (rapport biogaz produit / air introduit du fait de l'aspiration forcée du biogaz) est plus ou moins élevée en fonction de l'étanchéité du mode d'exploitation. En France, la récupération du biogaz de décharge est obligatoire depuis des années comme mentionné dans l'article 19 de l'arrêté du 9 Septembre 1997 [*Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement 1997*]. Sa valorisation énergétique devrait être une obligation ; la simple destruction en torchère n'est qu'un moindre mal. C'est ainsi que plusieurs milliers de m³/h de méthane qui pourraient être récupérés et utilisés sur les grandes ISD (1 m³ de méthane = 1 l d'essence), sont encore détruits par combustion en torchère.

Nota Bene : Dans la suite de ce document nous ferons mention d'ISD lorsqu'est évoquée de manière générale la filière déchets solides ou lorsque le type d'ISD n'est pas précisé. Nous mentionnerons Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) lorsque l'information est connue de manière fiable.

- **Les digesteurs** : principalement utilisés pour les *boues de Stations d'EPuration (STEP ; actuellement dénommées STEU pour Station de Traitement des Eaux Résiduaires)* [*Appels et al. 2008a*] où la méthanisation permet d'éliminer une fraction importante des composés organiques, mais également d'améliorer l'autonomie énergétique de la STEP. On trouve également des digesteurs de *déchets verts* [*Verma et al. 2007*] ; *d'effluents d'élevages* car la réglementation rend obligatoire le stockage des effluents (lisier, fumier) pour une capacité supérieure à 4 mois. Ce temps de stockage peut être mis à profit pour la méthanisation des effluents. Il s'agit des déjections animales mais aussi des *autres déchets agricoles* : résidus de culture et d'ensilage, effluents des laiteries, retraits des marchés, gazons, etc. Pour exemple des travaux ont été réalisés sur la méthanisation des effluents des élevages de saumon en Norvège [*Gebauer 2004*] ; *d'effluents des industries agroalimentaires* [*Demirer et al. 2000*]. Le but est principalement d'éviter le rejet de matières organiques non stabilisées et peut s'accompagner d'une valorisation énergétique.

- **Les unités de méthanisation de biodéchets** : permettent une méthanisation plus rapide qu'en décharge des *déchets putrescibles* [*Forster-Carneiro et al. 2008*]. En 2008, à Montpellier, s'est ouverte la plus importante unité de méthanisation française. Ce centre dénommé Amétyst permet de traiter les Ordures Ménagères (OM) de 500 000 habitants [*Montpellier agglomération 2008*].

Nous n'aborderons pas dans cette étude les processus généraux de la méthanisation. Une étude RECORD y est consacrée, [RECORD 2003], ainsi qu'un ouvrage de référence mis à jour régulièrement lors de nouvelles éditions [Moletta 2015]. Cependant, nous développerons les origines et la présence des COVSi dans les biogaz.

Avant valorisation énergétique le biogaz nécessite des purifications plus ou moins poussées suivant le type de valorisation. Le biométhane est l'équivalent renouvelable du gaz naturel, ce dernier est produit par purification extrême du biogaz pour atteindre au minimum 96% de CH₄ (en fonction des performances du système d'upgrading, cette teneur peut être supérieure sur certains sites), dans ce cadre il peut être valorisé par injection dans le réseau de gaz naturel. On le retrouve aussi en France sous l'appellation bioGNV (bio Gaz Naturel Véhicules) lorsque que l'utilisation finale est en tant que carburant automobile.

Afin de pérenniser la filière biogaz en tant que source d'énergie renouvelable dans le cadre de la politique de diversification énergétique, le Club Biogaz ATEE a émis en 2011 le Livre Blanc du Biogaz contenant 50 propositions pour ancrer la filière biogaz française dans le projet de loi de programmation sur la transition énergétique [ATEE Club Biogaz 2104]. Le but de ces propositions est de poser le contexte nécessaire au développement des filières biogaz et bioGNV en France.

Dans ce cadre, les COVSi sont au cœur des enjeux en termes de valeurs seuils à atteindre pour la valorisation (des projets de normes sont en cours de discussion au niveau européen sur ce point), de purification et d'outils analytiques fiables pour les quantifier.

Le présent état de l'art tient compte de l'ensemble de ces considérations et est divisé en 3 parties :

- Les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi) : généralités, occurrences dans les filières déchets, ...
- La problématique des COVSi : impact sur les modes de valorisation des biogaz, procédés d'épuration
- L'analyse des COVSi : revue des méthodes académiques et des analyseurs industriels.

II. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS DU SILICIUM (COVSI)

II.1. A l'origine... les silicones

II.1.1. Définition

Les silicones ou polysiloxanes sont des polymères originaux se distinguant des élastomères et des matières plastiques classiques par leur structure organométallique. Celle-ci associe une chaîne macromoléculaire constituée d'un squelette de motifs silicium-oxygène (Si-O-Si) et de groupes latéraux organiques. Les plus utilisés sont les PolyDiMéthylSiloxanes (PDMS) où les groupements (hors motifs siloxanique) liés aux atomes de silicium sont tous des méthyles (-CH₃).

II.1.2. Un bref historique

La première silicone fut synthétisée en 1872 par Albert Ladenburg par réaction à chaud d'un acide en présence d'eau sur un composé silico-carboné. Le produit de cette réaction fut un liquide visqueux ayant l'aspect d'une huile. Ce produit n'intéressa pas les chimistes de l'époque, ceux-ci cherchaient des composés purs cristallisables. Ce ne fut qu'au début du 20^{ème} siècle, grâce à Frederick Stanley Kipping, que se produisit un tournant dans l'histoire des silicones. Il obtint un produit résineux à base de silicium qui fut la base des futurs polymères silicones ainsi qu'un énorme tremplin pour leur chimie. Le 7 Octobre 1941 fut déposé le premier brevet concernant la fabrication de silicones par General

Electric, qui fut suivi en 1946 par la première fabrication industrielle de silicones, toujours par General Electric. Dès la fin des années 40, les silicones sont développées et produites partout dans le monde [Marais 2005]. En 2008 la production mondiale de silicone a atteint les 3,8 millions de tonnes (répartition de la production : 21% de résines, 31% d'élastomères et 48% de fluides), la croissance annuelle était estimée à 5% en 2009 et devait atteindre 6,5% à partir de 2012 [Acmite 2009]. Sur la base de ces nombres, nous pouvons aisément appréhender une logique augmentation de la présence de ces composés dans les déchets et eaux usées et ainsi prévoir une augmentation des concentrations en COVSi dans les biogaz correspondants. Les problèmes liés à ces composés ne vont donc être que plus importants à l'avenir.

II.1.3. Nomenclature

Les motifs siloxaniques (Figure 4) peuvent comporter d'une à quatre fonctions ; leur nomenclature en découle comme suit :

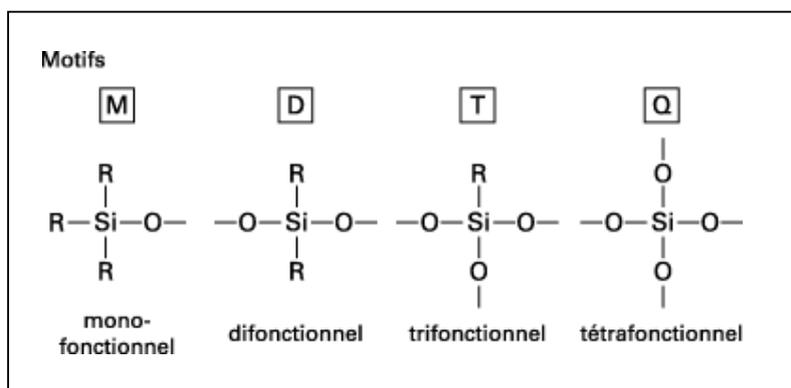


Figure 4 : Nomenclature des motifs siloxaniques (R= méthyle dans le cas des PDMS).

- M** : monofonctionnels : ils agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires, ou comme groupements fonctionnels dans les résines.
- D** : difonctionnels : ils constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques.
- T** : trifonctionnels : ils permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.
- Q** : tétrafonctionnels : ils conduisent à des matériaux tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

Concernant les oligomères méthylés, il existe une seconde nomenclature basée sur la distinction entre les composés linéaires et cycliques. Leurs structures respectives sont données en Figure 5.

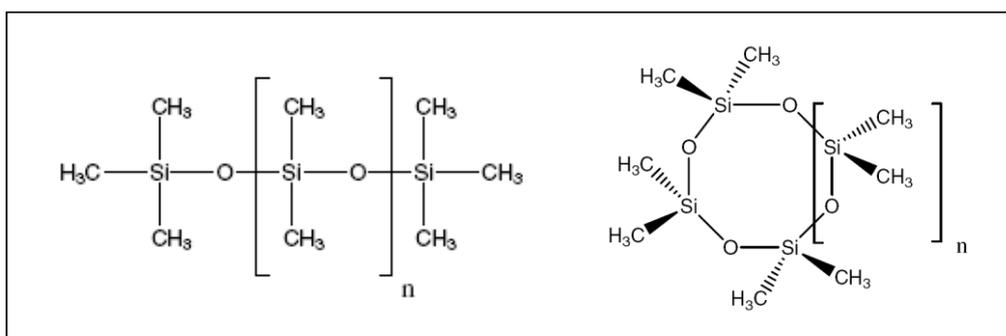


Figure 5 : Structure linéaire et cyclique des siloxanes – $0 \leq n < \text{plusieurs milliers}$ pour les linéaires – $0 \leq n < \sim 10$ pour les cycliques.

A partir de cette différenciation il existe une seconde nomenclature :

L : siloxanes linéaires ;

D : siloxanes cycliques.

Dans ces 2 cas, la lettre est suivie par un chiffre correspondant au nombre d'atomes de silicium présents dans la molécule.

Cette seconde nomenclature est principalement utilisée pour la dénomination des "petits" siloxanes (oligomères) (cf. § 0 p.26).

II.1.4. Propriétés physico-chimiques des PDMS

Les PDMS peuvent être rencontrés sous formes de fluides, de résines ou encore d'élastomères en fonction de leur degré de réticulation et de leur procédé de fabrication.

Les PDMS sont devenus depuis un demi-siècle essentiels, voire irremplaçables, dans de multiples applications médicales. Leurs performances exceptionnelles et versatiles, adhésives et anti-adhérentes par exemple, découlent directement des caractéristiques physico-chimiques uniques de leur structure moléculaire semi-organique.

La chaîne polysiloxane forme une colonne vertébrale extrêmement flexible, mobile et très ouverte, supportant une substitution symétrique de groupements méthyles. Cette flexibilité et cette mobilité exceptionnelles, dans le cas d'une structure macromoléculaire, s'expliquent par un angle de valence Si-O-Si très ouvert (130° pour l'hexaméthylidisiloxane et entre 105° et 180° pour les organosilanes), une grande distance interatomique (Si-O : 0,163nm) associée à une énergie de rotation pratiquement nulle pour Si-O, et par une gêne stérique limitée, due à la divalence de l'oxygène. L'électronégativité de l'oxygène donne à la chaîne siloxane une certaine polarité et l'énergie de liaison Si-O est relativement élevée (444kJ/mol), ce qui entraîne une bonne stabilité physico-chimique. Données chiffrées issues de [Dow Corning 1996].

Les groupements méthyles forment un arrangement régulier apolaire que la mobilité du squelette siloxane permet d'orienter facilement et de manière préférentielle selon la nature de l'interaction moléculaire à laquelle est soumis le PDMS. Ainsi orientés vers la surface extérieure, les méthyles donnent au matériau silicone un caractère hydrophobe et des propriétés physico-chimiques notamment de surface uniques :

- très faible tension de surface ($\gamma_{\text{liquide}} = 20,4 \cdot 10^{-3}$ N/m (20°C) ; $\gamma_{\text{mouillage}} = 24 \cdot 10^{-3}$ N/m)
- Propriétés d'écoulement
- Pouvoir mouillant, filmogène
- Propriétés lubrifiantes, antimousse, anti-adhérente et hydrofugeante
- Très basse transition vitreuse : $T_g = 146$ K (PDMS)
- Comportement caoutchoutique
- Réactions intra-intermoléculaires faciles
- Très grande perméabilité aux gaz
- Propriétés physiques stables sur une large gamme de température
- Excellentes propriétés diélectriques
- Stabilité thermo-oxydative
- Transparence
- Stabilité à la lumière.

Au niveau moléculaire, cette apolarité se traduit par des interactions inter- ou intra-moléculaires extrêmement faibles. Du point de vue de la résistance chimique, le PDMS a une meilleure stabilité thermo-oxydative que les molécules organiques, mais **il est sensible à l'hydrolyse en présence de catalyseurs acido-basiques**. Enfin, dans le but de modifier la réactivité, l'énergie de surface, la thermostabilité, l'hydrophilie ou toute autre caractéristique du silicone, une partie des méthyles peut

être substituée par des groupements appropriés, en bout, ou le long de la chaîne siloxanique, par exemple : hydrogène, hydroxyle, vinyle, phényle, alkoxy, fluoroalkyle, polyéthylène glycol, etc.

Le lecteur intéressé par plus de détails concernant les propriétés des silicones peut se référer à la revue de [Rucker & Kummerer 2015].

II.1.5. Utilisation des silicones et leur fin de vie

Les silicones sous leurs différentes formes (fluides, élastomères, résines) sont utilisés dans tous les domaines industriels et dans des applications diverses (Tableau 1).

Tableau 1 : Applications industrielles des silicones [CES], [Chandra et al. 1997], [Fendinger et al. 1997].

Domaine d'application	Utilisation
Construction / Bâtiment	Joint d'étanchéité
Electricité / Electronique	Gainage des câbles, composants électroniques
Peintures et enduits	Peinture « waterproof », peintures résistantes aux hautes températures, peintures et enduits d'extérieur
Revêtements papier	Papier d'emballage, papier adhésif, papier décoratif autocollant
Pharmacie / médecine	Moules dentaires, implants mammaires, prothèses, appareils médicaux, pansements et gazes, enrobages de comprimés
Transport	Joint d'étanchéité, airbag, peintures, lubrifiants, graisses
Sport / vêtements	Vêtements imperméables, semelles de chaussures, matériels de plongée et de pêche, snowboard et ski
Détergent et produits ménagers	Agent antimoissant et brillance
Produits cosmétiques	Gel douche, shampooings et après-shampooings, crème, fond de teint, rouge à lèvres, mascara, déodorants, lingettes cosmétiques
Restauration de monuments historiques	Enduits protecteurs, exemple de lieux d'intervention : statues de l'île de Pâques / le Tower Bridge à Londres
Alimentation / cuisine	Moules, ustensiles de cuisines

Une étude chiffrée est disponible pour le Danemark concernant la production et la répartition de la consommation dans les différents secteurs industriels [Lassen et al. 2005] mentionnés dans le Tableau 1.

De par ces utilisations diverses et variées ainsi que les propriétés physico-chimiques liées aux divers silicones utilisés, ceux-ci sont susceptibles d'entrer dans tous les compartiments environnementaux lorsqu'on s'intéresse à leur fin de vie. Plusieurs publications [Fendinger et al. 1997b], [Graiver et al. 2003], [Stevens 1998], chapitre de livre [Hirner et al. 2003], et rapport gouvernemental [Kaj et al. 2005] font état de la présence et du comportement des composés organosiliciés dans les différents compartiments environnementaux.

Plusieurs études se sont intéressées au partitionnement de la fin de vie des silicones :

- une étude américaine sur les données de 1993 [Allen et al. 1997b] : les matériaux organosiliciés en fin de vie ont 5 modes d'entrées dans les compartiments environnementaux à savoir l'air, les STEP, le sol, la voie déchets solides (ISD/incinérateurs/recyclage) et la dispersion. La répartition entre ces différents compartiments ne sera pas la même en fonction du type de matériaux organosiliciés. Pour les PDMS, ils finissent à 26% en STEP, à 48% dans la voie d'élimination des déchets solides et 26% sont dispersés. Pour les méthylsiloxanes volatils, ils finissent à 3,3% en STEP, 3,6% dans la filière des déchets solides, 1,3% sont dispersés et 91,9% se retrouvent dans le compartiment aérien.

-une étude française sur les données de 2007 [Ohannessian 2008] : il a été montré que les fluides silicones finissent à 38% en STEP, 30% en ISD et 26% à l'incinération. Cette étude estime également à 440g/an/hab, la quantité de silicones stockée en ISD et à 90g/an/hab, la quantité de silicones éliminés en STEP pour les pays européens, ceci en lien avec les chiffres de production et consommation de silicones en 2007.

-une revue française fait le bilan de l'ensemble des informations disponibles sur la dégradation et l'entrée des silicones dans les divers compartiments environnementaux de la production/consommation à leur fin de vie [Laubie & Germain 2013].

II.1.6. Des silicones... aux COVSi dans les biogaz en fonction de la filière d'élimination

Le lecteur intéressé par l'ensemble des mécanismes environnementaux de dégradation des PDMS se référera à la revue de [Rucker & Kummerer 2015].

II.1.6.1. Mécanismes de dégradation en milieux environnementaux (sols)

La dégradation des fluides PDMS dans les sols a été largement étudiée, et ce depuis 1979 [Buch et Ingebrigtsen 1979]. Les produits de dégradation sont des oligomères cycliques et linéaires dont certains sont hydroxylés après hydrolyse. Ces oligomères ont la caractéristique d'être volatils. Par ailleurs, les argiles catalysent la dégradation des PDMS [Xu et al. 1998]. Des études plus récentes ont montré que les produits de dégradation majoritaires dans les sols supplémentés en PDMS sont des oligomères hydroxylés $HO(CH_3)_2SiO[Si(CH_3)_2O]_nH$ avec $n = 7$ ou moins tandis que dans des sols âgés le produit de dégradation majoritaire est L3 ; le Triméthylsilanol (TMSol) est également détecté. Pour des durées de dégradation très longues (6 mois à un an) le produit final est le diméthylsilanediol (DMSD) [Carpenter et al. 1995]. Finalement, le DMSD est biodégradé en CO_2 et le silicium résiduel serait probablement sous forme de silicates inorganiques [Sabourin et al. 1996]. La dégradation du DMSD en silicates et CO_2 pourrait également être induite par la lumière [Dow Corning 1998]. La Figure 6 résume les étapes de dégradation des PDMS dans les sols couplant des réactions chimiques à des mécanismes de biodégradation.

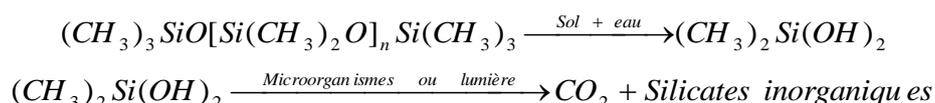


Figure 6 : Mécanisme réactionnel de la dégradation des PDMS dans les sols – Reproduit de [Dow Corning 1998].

II.1.6.2. Filière déchets solides (ISD)

Bien qu'aucune étude ne traite directement de la dégradation des PDMS au sein de massifs de déchets, des études de la composition des lixiviats ont été réalisées. Des siloxanes hydroxylés tels que l'hexaméthylsiloxane-1,5-diol et l'octométhylsiloxane-1,7-diol [Badoil et Benanou 2009] ou encore le DMSD et le TMSol [Grümping et Hirner 1999] y sont retrouvés. Ceci semble montrer que les schémas de dégradation donnés dans les sols sont applicables aux massifs de déchets.

Des essais de dégradation d'huiles silicones (PDMS) ont été réalisés en laboratoire en conditions acides et alcalines [Ducom et al. 2013]. Il a été montré que plus les conditions pH sont extrêmes plus il y a de dégradation. Les cinétiques sont assez lentes, la vitesse de dégradation maximale observée est de $0,28 \text{ mgSi.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ à 24°C pour un PDMS en contact avec de la soude à pH 12. Les essais réalisés avec de l'eau déminéralisée (pH 6) ont montré une cinétique de $0,002 \text{ mgSi.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$, ce qui valide le fait que les phénomènes observés en milieu acide ou basique ne sont pas uniquement dus à

du relargage de monomères. Cependant cette étude confirme la possibilité de dégradation partielle des PDMS en milieu aqueux (à des pH extrêmes) avec formation de produits hydrophiles, probablement des siloxanols, et corroborent les analyses de lixiviats mentionnées ci-avant.

La Figure 7 résume les étapes conduisant à la présence de COVSi dans les biogaz d'ISDND. Ainsi, les produits de dégradation des polymères à longues chaînes et les oligomères de silicones volatils enfouis dans les massifs de déchets vont être aspirés avec le biogaz.

De plus, si l'on compare les teneurs en TMSol présentes dans les lixiviats (inférieures à la limite de détection de 3,8 µg/l) et dans les condensats de biogaz d'ISD (117-616 µg/l) [Grümping et al. 1998], il semblerait que la majorité du TMSol produit, issu de la dégradation des PDMS, soit entraînée lors de l'aspiration mécanique du biogaz.

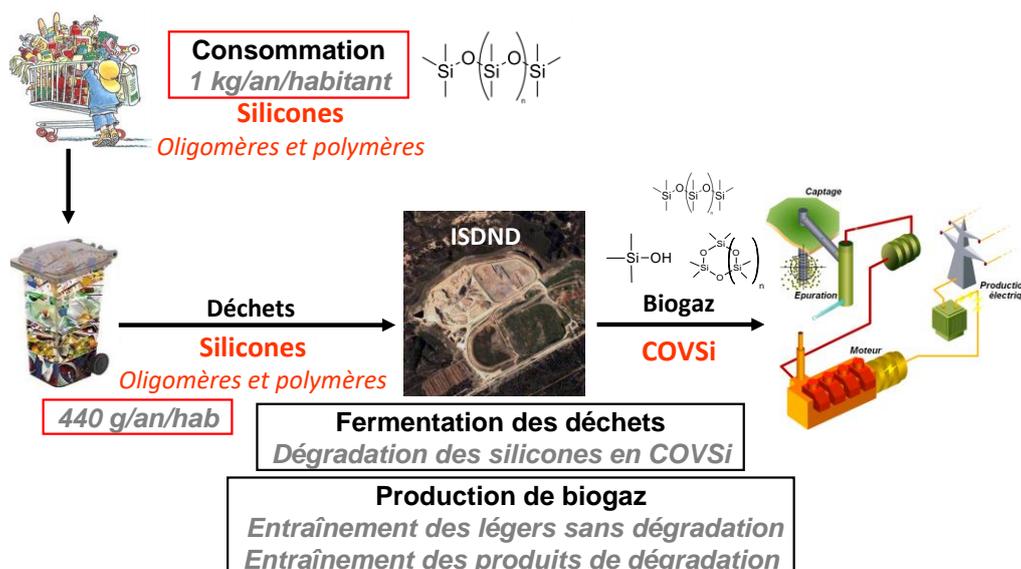


Figure 7 : Des silicones dans nos déchets aux COVSi dans les biogaz d'ISDND. Données chiffrées d'après [Ohannessian 2008].

II.1.6.3. Filière eaux usées (STEP)

Dans la filière des eaux usées, les silicones sont majoritairement adsorbés sur les boues (jusqu'à 97%) [Laubie & Germain 2013] et sont quasiment absents des rejets de STEP. Le Tableau 2 recense les concentrations en silicones retrouvées dans les influents et effluents de STEP.

Tableau 2 : Concentrations des silicones détectés dans les divers fluides de STEP. Reproduit de [Laubie & Germain 2013].

Silicone	Influents	Effluents	Boues
PDMS	87,4 à 373,5 µg · L ^{-1a}	< 5 µg · L ^{-1a}	284 à 1 665 mg · kg ^{-1b} 65 à 701 mg · kg ^{-1b}
D ₄	0,23 à 4,2 µg · L ^{-1c} 972 à 6 400 µg · L ^{-1d}	Jusqu'à 16,4 µg · L ⁻¹	-

^a : stations d'épuration d'Amérique du Nord.

^b : stations d'épuration allemandes.

^c : stations d'épuration municipales européennes.

^d : stations d'épuration industrielles européennes.

Lors du processus de digestion anaérobie, les silicones légers (COVSi) adsorbés vont se volatiliser et vont être entraînés avec la production de biogaz sans dégradation [Dewil et al. 2006]. Les temps de séjours, trop courts, dans le cas de la production de biogaz par digesteurs ne permettent pas une dégradation des chaînes polymères et une production accrue de COVSi dans le biogaz de STEP

[Laubie & germain 2013]. La Figure 8 résume les étapes conduisant à la présence de COVSi dans le biogaz de STEP.

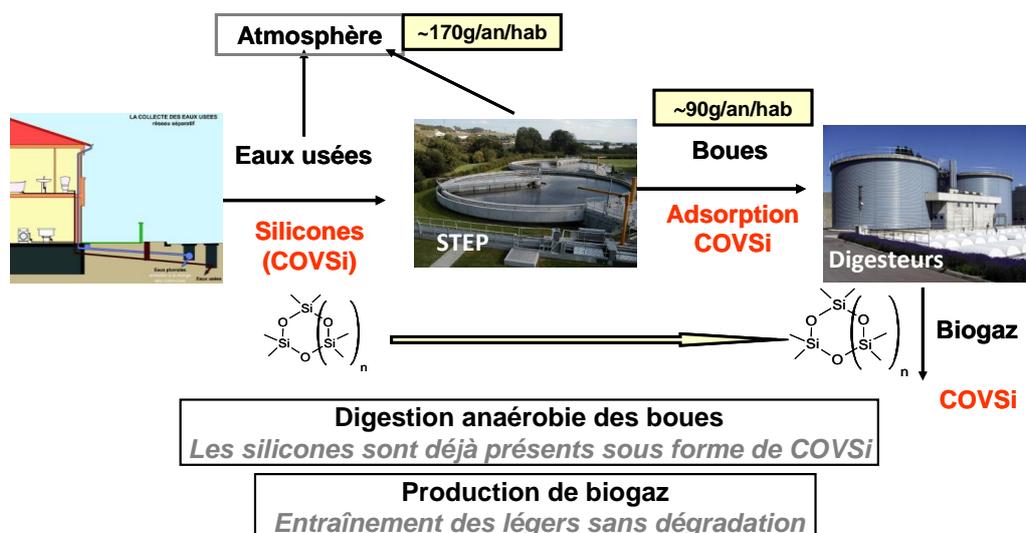


Figure 8 : Des silicones dans nos consommations quotidiennes aux COVSi dans les biogaz de STEP. Données chiffrées d'après [Ohannessian 2008].

II.1.6.4. Interactions entre les filières

La Figure 9 montre les interactions entre la filière ISD et STEP quant au relargage de COVSi – initialement contenus dans nos déchets solides et liquides – dans l'environnement, ces derniers sont retrouvés dans l'air, l'eau et les sédiments. Il est clairement établi que les COVSi se retrouvent également dans les organismes vivants aquatiques. Les lecteurs désirants plus de précisions sur les teneurs retrouvées pour ces différents compartiments environnementaux ainsi que sur les études de bio-toxicité pourront se référer à [Rucker & Kummerer 2015]. Dans le présent rapport nous nous focaliserons sur les biogaz.

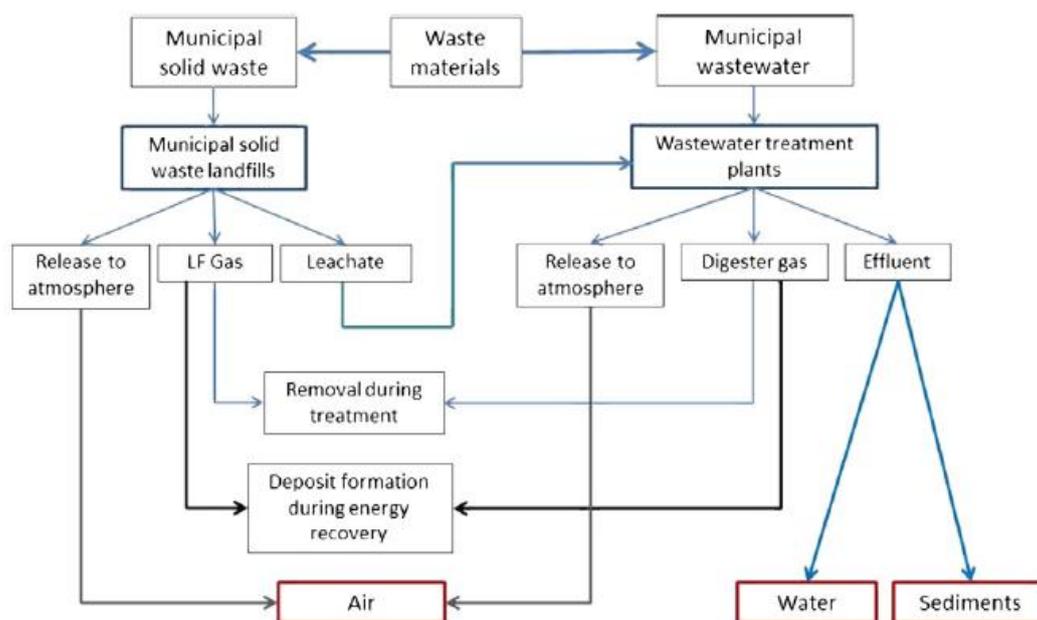


Figure 9 : Mécanismes de relargage dans l'environnement des COVSi contenus dans les filières de déchets solides et liquides et leurs interactions. Reproduit de [Surita & Tansel 2014].

II.2. Les COVSi

La directive 1999/13/CE [Conseil de l'Union Européenne 1999] du conseil européen établit la définition des COV comme étant toute molécule :

- contenant au moins du carbone associé à au moins un élément de la liste suivante : hydrogène, halogène, oxygène, silicium, soufre, phosphore ou azote ; à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et bicarbonates inorganiques ;
- et dont la pression de vapeur (P_{vap}) à 293,15K est au moins égale à 0,01 kPa ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

Parmi les molécules siliciées pouvant répondre à la définition des COV seule une dizaine est classiquement recherchée dans les biogaz d'ISDND. Les formules chimiques semi-développées de ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 3 et leur propriétés physico-chimiques sont données dans le Tableau 4.

Tableau 3 : Les principaux COVSi.

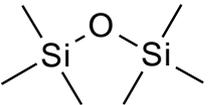
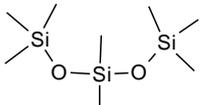
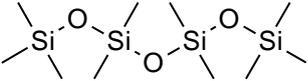
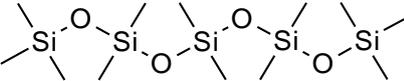
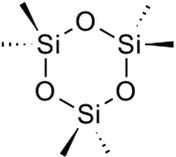
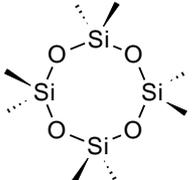
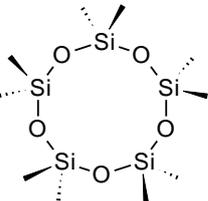
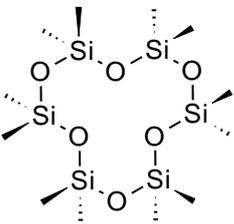
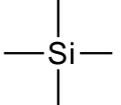
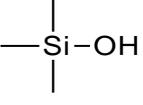
Nom usuel	Nom, formule	Nom usuel	Nom, formule
L2	Hexaméthylidisiloxane 	L3	Octaméthyltrisiloxane 
L4	Décaméthyltétrasiloxane 	L5	Dodécaméthylpentasiloxane 
D3	Hexaméthylcyclotrisiloxane 	D4	Octaméthylcyclotétrasiloxane 
D5	Décaméthylcyclopentasiloxane 	D6	Dodécaméthylcyclohexasiloxane 
TMS	Tétraméthylsilane 	TMSol	Triméthylsilanol 

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des COVSi couramment recherchés dans les biogaz – ^a source : sur www.chemspider.com¹ (consulté le 28 Février 2011), les P_{vap} y sont données en mmHg, équivalence d'unité : 1 mmHg = 133,322 Pa – ^b source : fiche sécurité du fournisseur Sigma-Aldrich.

Composé	M (g/mol)	T ^{eb} (°C)	T ^f (°C)	d (25°C)	Log K _{ow} (25°C) ^a	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l) ^a	P _{vap} 25°C (kPa) ^a
L2	162,38	101	-59	0,764	4,76	2,88	5,52
L3	236,54	153	-82	0,822	5,35	0,150	0,58
L4	310,69	194	-68	0,853	5,93	0,00700	0,0084
L5	384,85	230	-81	0,875	6,52	0,000309	0,0007
D3	222,47	134	60	-	4,47	1,571	1,55
D4	296,62	175	17	0,955	5,09	0,0548	0,21
D5	370,78	210	-38	0,958	5,71	0,0465	0,038
D6	445	245	-3	0,959	6,33	0,005	0,0061
TMSol	90,17	98,6-99,0	-12	0,950	1,15	995 ^b	9,85
TMS	88,22	27	-99	0,677	3,24	19,6	95,1

D'après la définition des COV ; L4, L5 et D6 ne devraient pas être considérés comme tel, leur P_{vap} étant inférieure à 0,01 kPa. Cependant, ceux-ci sont souvent recherchés par les laboratoires proposant la spéciation des COVSi dans les biogaz bien que leurs teneurs soient leurs teneurs sont toujours presque nulles.

Nota Bene : Les COVSi sont communément désignés dans la littérature sous l'appellation restrictive de "siloxanes" bien que des composés siliciés volatils ne comportant pas de fonction siloxanique soient présents dans les biogaz tels que le TMSol.

II.3. Profil des COVSi en fonction du type de biogaz (substrats) et dans le biométhane

II.3.1. ISDND

La Figure 10 présente des profils de composition en COVSi de 4 biogaz d'ISDND. Les COVSi majoritaires sont le TMSol et D4 et en moindre mesure L2, D5 et D3. On constate qu'hormis le siloxane linéaire le plus court (L2) présent à des teneurs importantes, L3 est très peu présent et L4 et L5 sont négligeables, ce qui est logique au vu des P_{vap} respectives de ces composés. Ceci est valable également pour D6 dont les teneurs sont négligeables. Des profils similaires sont retrouvés pour des biogaz d'ISDND allemandes et polonaises ayant pour entrants uniquement des ordures ménagères [Piechota et al. 2013]. Pour 11 biogaz d'ISNSD aux Pays-Bas, les 4 composés majoritaires sont les mêmes, cependant le rapport D4/D5 est inversé, de plus les teneurs moyennes totales en silicium retrouvées sont beaucoup plus faibles qu'en France, respectivement de l'ordre de 6mgSi/m³ pour les Pays et de l'ordre de 30mgSi/Nm³ en France [Polman et al. 2015], [Chottier 2011]. Il faudrait pouvoir avoir les informations sur les intrants des ISDND pour conclure sur cette différence de profil.

¹ ChemSpider est une base de données sur les propriétés physico-chimique de plus de 25 millions de molécules. Cette base de données est fournie gratuitement en ligne par la Royal Society of Chemistry (RSC).

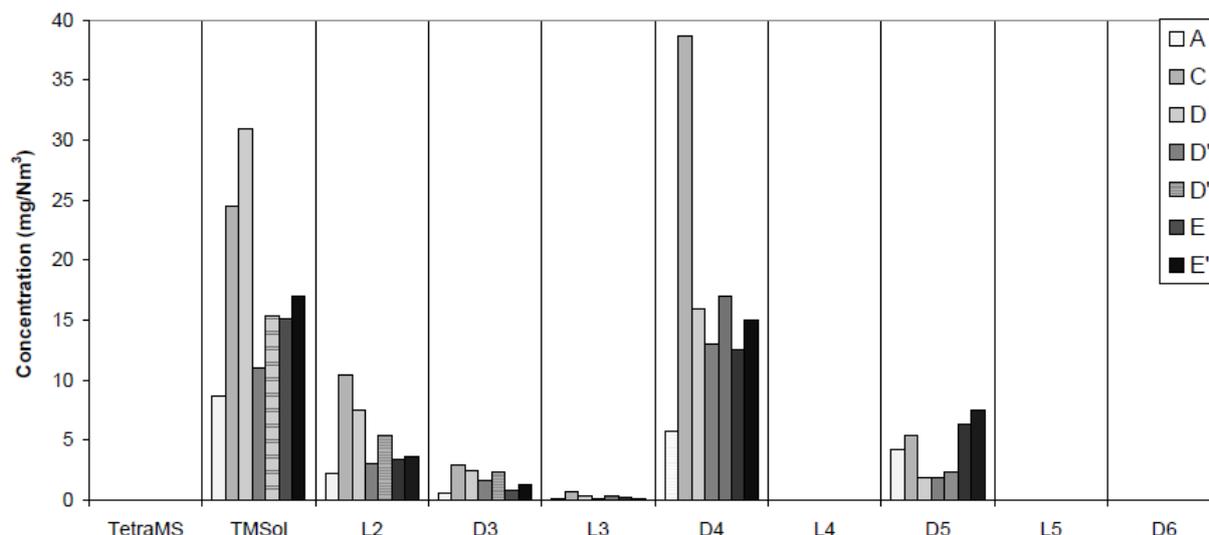


Figure 10 : Concentrations en COVSi (mg/Nm³) de 4 biogaz d'ISDND en France. Reproduit de [Crest et al. 2009]. Prélèvement en sac Tedlar et analyse GC-MS.

[Rasi et al. 2010] ont analysé le biogaz de 4 ISDND. TMSol, L2 et D4 sont les composés majoritairement retrouvés dans ces biogaz et en moindre mesure D5, L3 et D3. Les teneurs moyennes retrouvées sur ces sites sont comprises entre 0,077 et 2,25mgCOVSi/m³. Ces teneurs sont assez faibles par rapport aux autres pays et les auteurs émettent l'hypothèse des conditions climatiques en Finlande (températures assez basses toute l'année) ainsi que des différentes techniques de prélèvement et d'analyse utilisées pour expliquer cette différence par rapport aux autres valeurs retrouvées dans la littérature. Sur un des sites étudiés une analyse du biogaz a été réalisée en amont et en aval de l'étape de condensation du gaz. Il n'y a pas été observé de différence en termes de qualité et quantité des COVSi présents, et conclut donc à l'absence d'impact de la condensation sur les COVSi pour ce site.

Cette composition type peut s'expliquer par les propriétés physico-chimiques des molécules et les mécanismes de dégradation des PDMS. En effet la dégradation mène à des composés hydroxylés, concernant les bouts de chaînes, une seule fonction –OH, le plus petit produits de dégradation étant le TMSol. Pour les cœurs des chaînes, les coupures peuvent se réaliser à divers niveaux et engendrer des molécules de tailles variables avec une fonction hydroxyle à chaque bout, ces molécules pouvant s'auto-condenser et donc cycliser par élimination d'eau (série des D). Cette réaction est favorisée lorsqu'une interface entre une phase polaire acidifiée et une phase apolaire est présente [Bischoff et Cray 1999]. Ces conditions sont tout à fait probables au sein de massifs de déchets et des lixiviats. Il n'est donc pas aberrant de retrouver plusieurs composés cycliques.

Les fortes proportions en L2 peuvent résulter de la condensation avec élimination d'eau de 2 molécules de TMSol [Ignatyev et al. 2004].

[Wheless & Pierce 2004] rapportent les constatations suivantes suite à des analyses de biogaz de 28 ISD : les anciennes alvéoles (avec des déchets anciens) produisent moins de COVSi dans le biogaz en comparaison des alvéoles récentes contenant des déchets récents. Les facteurs dominants selon eux sont les types de déchets présents et/ou le stripping graduel des composés conjointement à l'aspiration du biogaz. Les biogaz d'ISD actives présentent des teneurs en siloxanes plus élevées que les ISD fermées pour les mêmes hypothèses que précédemment à savoir principalement le stripping graduel, car si l'ISD est fermée, les apports de silicones sont nuls et la présence de COVSi dans le biogaz de sites fermés ne provient que de la dégradation lente des silicones présentes avant fermeture.

Les silicones étant apparues « récemment » (milieu des années 70) dans les produits de consommation, et la consommation ainsi donc que la production ne faisant qu'augmenter, il est tout à fait logique de retrouver des teneurs plus élevées en COVSi dans les biogaz provenant de déchets récents que dans les biogaz provenant de déchets anciens. Ceci est également observé dans les résultats de [Rasi et al. 2010].

Au sein d'un même massif de déchets, la production en COVSi peut être différente (Figure 11), ce en fonction de l'âge des déchets [Badjagbo et al. 2010]. Le rapport D5/D4 diminue lorsque l'âge des déchets augmente ; les teneurs individuelles en D4 et D5 diminuent également avec l'âge.

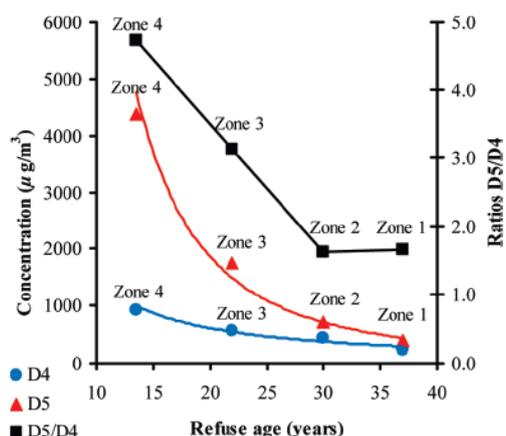


Figure 11 : Concentrations moyennes en D4 et D5 et ratio D5/D4 en fonction de l'âge moyen des déchets. Reproduit de [Badjagbo et al. 2010].

II.3.2. STEP

La Figure 12 présente les profils de composition en COVSi pour 4 biogaz de STEP issus de la digestion de boues seules (A et C) ou mélangées à des déchets industriels (B) ou agricoles (D). Le biogaz issu du site B présente un profil atypique à mettre en lien avec les origines des substrats du digesteur. Il s'agit en partie de boues d'épuration et en partie de déchets industriels dont nous ne connaissons pas la nature. Seul ce site présente des teneurs en COVSi linéaires (L2 et L4) importantes qui doivent probablement être en lien avec les substrats.

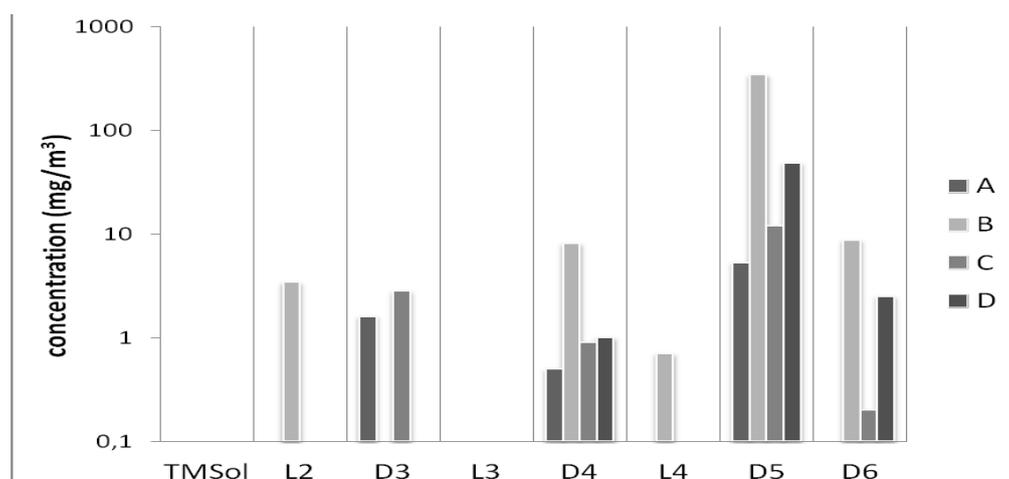


Figure 12 : Concentrations en COVSi (mg/Nm³) de 4 biogaz de STEP (Allemagne et Pologne). A et C : boues seules ; B : boues + déchets industriels et D : boues + déchets agricoles (graisses et protéines animales) Reproduit à partir des données de [Piechota et al. 2013]. Prélèvement par absorption dans l'acétone puis analyse GC-MS.

Concernant les autres sites, de manière générale, les COVSi retrouvés dans les biogaz de STEP sont uniquement des COVSi cycliques avec des proportions variables entre D3, D4 et D5.

Le TMSol n'est jamais retrouvé, ceci en lien avec les temps de séjours assez courts en digesteurs (en général entre 20 et 30 jours) et donc l'impossibilité d'observer une dégradation substantielle des PDMS pouvant entrer dans le digesteur.

[Tower 2003] a retrouvé également d'autres molécules siliciées dans des biogaz de STEP à savoir du methoxytriméthylsilane, du tétraméthylsilane, du triméthylfluorosilane et du triméthylpropoxysilane.

[Rasi et al. 2010] ont analysé le biogaz issu de la digestion mésophile des boues de 4 STEP. D5 est également le COVSi majoritaire et la (D4+D5) représente plus de 90% des COVSi présents dans ces biogaz. Les teneurs mesurées sur ces sites sont comprises entre environ 0,5 et 2,5mgCOVSi/m³. Ces teneurs sont également beaucoup plus faibles que pour d'autres STEP européenne. Les explications avancées par les auteurs sont les mêmes que celles données pour les IDSND dans le paragraphe précédent.

Des résultats similaires à [Piechota et al. 2013] sont obtenus dans l'étude de [Raich-Montiu et al. 2014] sur 5 biogaz de digestion de boues dans des STEP en France, Espagne et Angleterre (cf. Figure 13). Les COVSi majoritairement rencontrés sont D4 et D5 et en moindre proportions L3, D3 et D6. Dans 2 biogaz ont également été retrouvés L4 et L5. Ceci n'a pas pu être corrélé avec le mode de fonctionnement du digesteur (température, brassage, etc.) Cette étude met également en exergue l'influence de la température de digestion sur la quantité de COVSi présents dans le biogaz (cf. Figure 14).

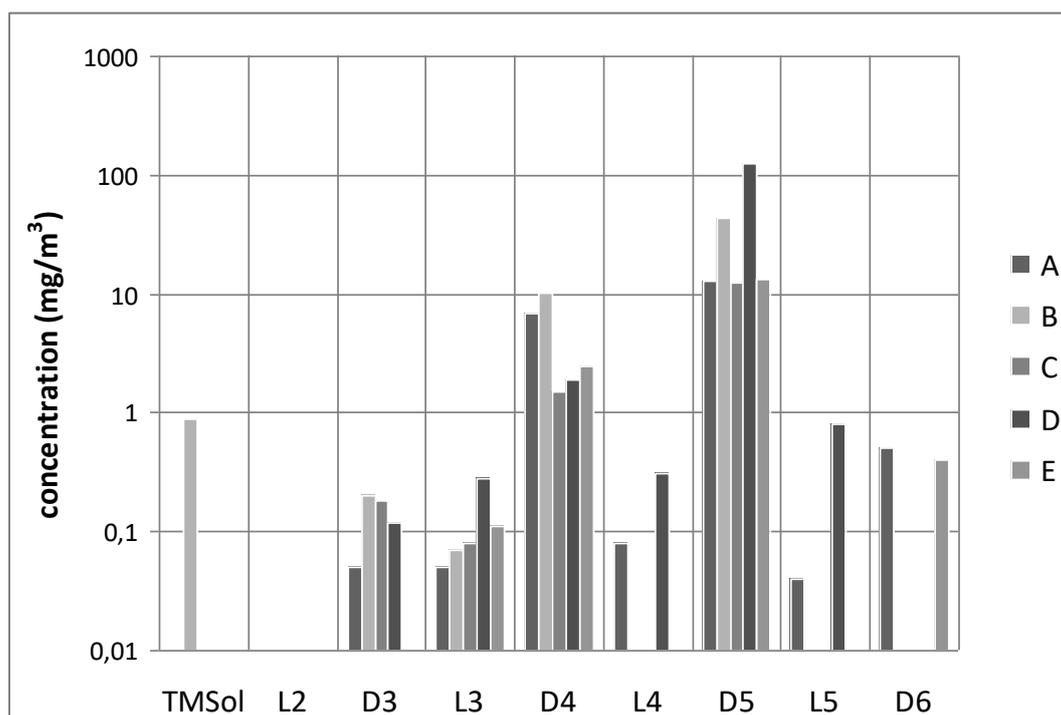


Figure 13 : Concentrations en COVSi (mg/Nm³) de 5 biogaz de STEP (France, Espagne et Angleterre). A, D et E : boues mixtes ; B : boues mixtes et boues extérieures et C : boues secondaires. Reproduit à partir des données de [Raich-Montiu et al. 2014]. Prélèvement par adsorption sur tubes ORBO 32 (charbon actif de noix de coco), désorption dans le n-hexane puis analyse GC-MS.

Plus la température de digestion est élevée plus la concentration en D5 dans le biogaz est importante. Ces travaux confirment l'assertion émise par [Dewil et al. 2006] que l'augmentation de la température du procédé de digestion fait augmenter la teneur en COVSi.

En revanche, les auteurs indiquent que la température de digestion ne semble pas avoir d'impact sur la teneur en D4 dans le biogaz, contrairement à la présence d'un prétraitement des boues par

hydrolyse thermique qui semblerait avoir un impact et augmenter les teneurs en D4 (site B avec température de procédé à 42°C). Les auteurs expliquent également la présence de TMSol dans le biogaz de ce site (seul site où il est observé) par l'influence du prétraitement par hydrolyse thermique.

A notre sens, les résultats concernant la forte teneur en D5 pour le site D (digestion thermophile à 55°C) de 124mgD5.Nm⁻³ sont cependant à considérer avec précaution, car aucune analyse n'a été réalisée sur les boues elles-mêmes et il est possible que les grandes différences observées soient aussi fonction des entrants et des charges initiales en COVSi des boues.

[Oshita et al. 2010] ont montré une corrélation positive entre la teneur en COVSi dans le biogaz de STEP et la température de l'air extérieur (Figure 15).

D'après les auteurs [Raich-Montiu et al. 2014], le temps de rétention dans le digesteur (de 19 à 26 jours pour les sites étudiés) ainsi que le mode de brassage des boues (recirculation du biogaz, recirculation boues, agitation mécanique) ne semblent pas avoir d'influence sur les teneurs en COVSi dans les biogaz de STEP.

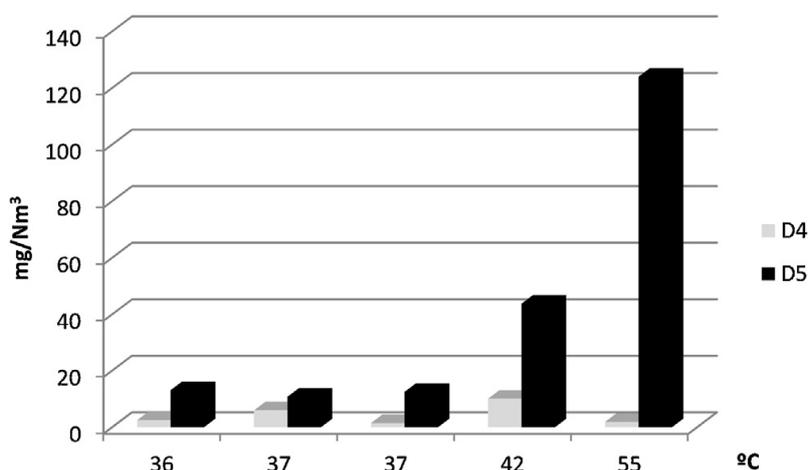


Figure 14 : Concentrations de D4 et D5 dans le biogaz en fonction de la température de la digestion anaérobie en STEP. Reproduit de [Raich-Montiu et al. 2014]. Prélèvement par adsorption sur tubes ORBO 32 (charbon actif de noix de coco), désorption dans le n-hexane puis analyse GC-MS.

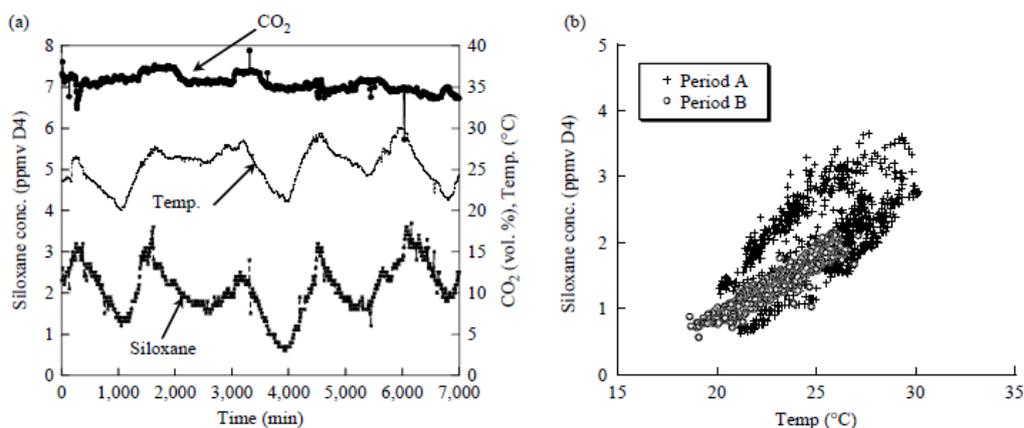


Figure 15 : (a) Température extérieure, teneurs en COVSi (exprimées en équivalent D4 ppmv) et CO₂ dans un biogaz de STEP. (b) corrélation entre température extérieure et concentration des COVSi dans un biogaz pour 2 périodes de temps. Reproduit de [Oshita et al. 2010]. Analyse en continu par analyseur FTIR.

II.3.3. Biogaz agricole

Très peu de données sont disponibles quant à l'analyse des COVSi dans des biogaz agricoles.

[Rasi et al. 2010] ont analysé le biogaz de 4 digesteurs fonctionnant avec des déchets agricoles :

- Site A (mésophile 42°C, Allemagne) : fumiers de porcs et de bovins, déchets issus d'une usine de sucre, déchets de légumes, salades, raisin ;
- Site B (mésophile 40°C, Allemagne) : herbe et maïs ;
- Site C (thermophile, Finlande) : boues de STEP + biodéchets ;
- Site D (mésophile, Finlande) : boues de STEP + biodéchets industriels/ménagers.

Pour les sites A et B, les COVSi retrouvés sont D3 et TMSol, et ce en très faible quantités. Pour les sites C et D fonctionnant en partie avec des boues de STEP, D4 et D5 représentent 80% de la totalité des COVSi présents. Les teneurs reportées pour ces sites sont comprises entre 0,22 et 0,82mgCOVSi/m³ et les valeurs les plus basses sont rencontrées pour les sites fonctionnant sans boues de STEP dans les entrants du digesteur (entre 0,024 et 0,044mgCOVSi/m³).

Des résultats similaires (concentration < 0,4 mgCOVSi/m³) avaient été donnés précédemment par les mêmes auteurs pour le biogaz issu de la digestion de fumiers et de déchets de l'industrie textile pour une ferme à Laukaa en Finlande [Rasi et al. 2007].

Les mêmes auteurs ont réalisé des essais en laboratoire pour déterminer les quantités de COVSi produites lors de la méthanisation d'herbes ensilées, d'herbes et de maïs [Rasi et al. 2013]. L'inoculum provient d'un digesteur agricole en régime mésophile fonctionnant avec du fumier de bovins, des sous-produits de l'industrie textile et des cultures énergétiques. Les quantités de COVSi détectés dans ces essais de méthanisation en laboratoire sont respectivement pour les substrats herbes ensilées, herbes et maïs de 17,5±4,1 ; 29,7±11,1 et 10,1±2,4 µgCOVSi/kg de matières sèches ajouté ; après soustraction de l'effet de l'inoculum. Les teneurs mesurées cumulées (sans soustraction de l'effet de l'inoculum) dans les biogaz de ces essais laboratoire sont de 202±52 ; 521±462 et 269±100µgCOVSi/m³. Respectivement pour les herbes ensilées, l'herbe et le maïs. Les COVSi retrouvés dans ces essais sont le TMSol, D3, D4 et D5. L2 a été détecté uniquement dans les biogaz de l'inoculum seul utilisé pour les essais avec les herbes ensilées (inférieur à LD) et d'herbes (valeur proche de la LD). Les auteurs expliquent la présence des COVSi dans ces biogaz par leur rémanence dans l'environnement, puisqu'ils partitionnent dans tous les compartiments environnementaux et être transportés par l'air sur les cultures.

Pour l'ensemble de ces études par l'auteur Rasi, il faut aussi prendre en considération qu'il s'agit de sites finlandais, et que les teneurs observées en dans les biogaz de STEP et d'ISDND sont également beaucoup plus faibles qu'en France et que pour d'autres pays européens. Il faut donc prendre les résultats avec le recul nécessaire et obtenir un retour d'expérience pour la France pour ces types de biogaz.

Une étude récente [Piechota et al. 2013] indique qu'aucun COVSi n'a été détecté dans le biogaz résultant de la méthanisation de maïs ensilé en bioréacteur. Ceci est logique au vu des entrants, en effet, si l'on introduit que des entrants « agricoles » (dans le sens déchets verts, lisiers, fumiers, etc.) n'ayant été en contact avec aucun produits sanitaires issus de l'industrie chimiques, la présence de silicones au sein de ces déchets sera très faible (en lien avec le fait que les silicones sont des molécules entièrement manufacturées et non existantes à l'état naturel et que des ultra-traces peuvent être présentes en lien avec le partitionnement environnemental par l'air). Cependant, nous mettons en garde sur la complémentation en entrants d'autres origines. Les déchets provenant de l'industrie cosmétiques (et/ou pharmaceutiques au niveau des procédés d'encapsulation) par exemple peuvent être une source importante de silicones et donc engendrer, le cas échéant, une forte présence de COVSi dans le biogaz. Il peut en être de même si le site incorpore dans le digesteur les effluents de lavage des bâtiments agricoles (étables par exemple) car les silicones entrent notablement dans la composition des produits de lavage utilisés.

Il convient donc de sensibiliser les gestionnaires de méthanisation agricole sur les questions des entrants incorporables pour éviter d'engendrer des problèmes liés aux COVSi qui n'auraient pas lieu d'être.

II.3.4. Biométhane

Très peu d'informations sont disponibles encore quant aux teneurs en COVSi dans les biométhanes. La Figure 16 présente les analyses de 11 biométhanes issus de l'upgrading de biogaz de STEP aux Pays-Bas [Polman et al. 2015]. Nous ne disposons pas d'informations concernant la France. La teneur moyenne totale en silicium retrouvée dans ces biométhanes est de $0,347\text{mgSi}/\text{m}^3$, pour une teneur maximale individuelle des COVSi observée pour le tétraméthylsilane de $0,11\text{ppm}$. La liste des COVSi détectés sont le TMS, L2, L4, L5, D3, D4, D5. Le TMSol n'est pas détecté dans ces exemples de biométhanes, mais ils sont tous issus de biogaz de STEP où ce composé est la plupart du temps absent. Nous ne disposons pas de données pour des biométhanes issus de l'upgrading de biogaz d'ISDND ou de méthanisation de biodéchets, les profils rencontrés dans ces cas pourraient être différents.

[Camacho & Decottignies 2016] rapporte les résultats d'analyses en silicium total pour des biométhanes issus de STEP. (Tableau 5). Suivant les méthodes d'analyse les résultats divergent de manière importantes, et pourraient soit être en accord avec le projet de norme de valeur seuil pour le biométhane, soit être rejeté. Vu les contraintes et pertes de profits engendrées par une interdiction d'injection pour non respect des spécifications, il est indispensable d'éprouver les méthodes d'analyse et d'aboutir à une norme analytique pour le prélèvement et l'analyse des COVSi en matrice biogaz/biométhane.

Il serait intéressant à l'avenir de procéder à des analyses de biométhanes d'origines diverses pour créer un ensemble de retours d'expériences sur la caractérisation des COVSi dans ces matrices.

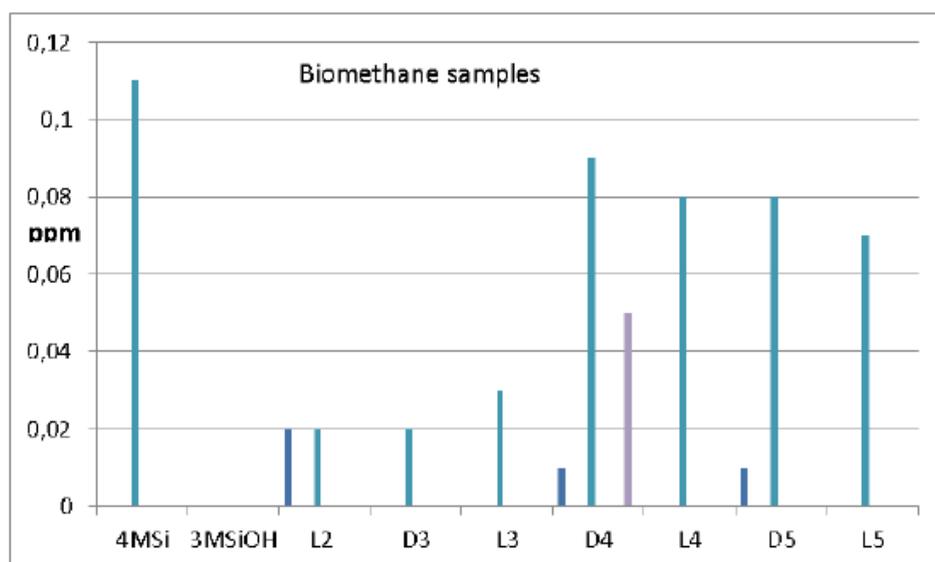


Figure 16 : Profil de composition de 11 biométhanes produit à partir de biogaz de STEP. Reproduit de [Polman et al. 2015]. Analyse par GC-MS.

Tableau 5 : Résultats d'analyse exprimés en silicium total (mgSi/Nm³) pour 2 biométhanés issus de l'upgrading de biogaz de STEP. Reproduit de [Camacho & Decottignies 2016].

Sources données (campagne mesures)	Points de mesure (biogaz pré-traité/ biométhane)	Concentrations en Si (mg/Nm ³)	Méthodes préél. + Analyse
STEP n°1	biogaz pré-traité	2,6 ± 0,6	barbotage + ICP
		< 0,02	Sac Tedlar+GC-MS
	biométhane (sortie unité de traitement)	1,1 ± 0,2	barbotage + ICP
		< 0,02	Sac Tedlar +GC-MS
STEP n°2	biogaz pré-traité	< 0,3	barbotage + ICP
		0,03	Carbotrap+GC-MS
	biométhane (sortie unité de traitement)	0,5 ± 0,2	barbotage + ICP
		0,01	Carbotrap+GC-MS

II.4. En bref

Le Tableau 6 résume les profils des différents types de biogaz pour ce qui est des COVSi. Il est important de noter que le profil biogaz agricole présenté correspond à la méthanisation des seuls déchets de type agricole. Si des co-déchets d'origine industrielle (cette notion inclut les eaux de lavages des bâtiments agricoles qui ne sont pas à proprement parlé des déchets d'origine agricole) contenant des composés siliciés sont introduits dans le digesteur, des COVSi seront retrouvés dans le biogaz.

Pour ce qui est des biométhanés, les COVSi susceptibles d'être présents dépendent du type de biogaz utilisé. Il y a actuellement encore trop peu d'études publiées de suivi des COVSi dans les biométhanés (après upgrading du biogaz) pour présenter des ordres de grandeur couramment rencontrés.

Tableau 6 : Synthèse de la spéciation, des ordres de grandeur et de l'origine des COVSi présents dans les différents types de biogaz

Type de biogaz	ISDND	STEP	Agricole
COVSi détectés majoritairement	TMSol, D4, L2, D5	D5, D4	-
Ordres de grandeurs rencontrés	Jusqu'à plusieurs dizaines de mgSi/Nm ³	Jusqu'à plusieurs dizaines de mgSi/Nm ³	Eventuellement traces ou ultra-traces
Origine du silicium	Tout déchet contenant des silicones	<ul style="list-style-type: none"> • ERU : Produits de soins personnels (molécules ou résidus) • ERI : silicones, cosmétiques, produits pharmaceutiques... 	COVSi « environnementaux »

ERU : Eaux Résiduaires Urbaines ERI : eaux résiduaires industrielles

III. LA PROBLEMATIQUE DES COVSi

III.1. Les modes de valorisation des biogaz et impacts de la présence des COVSi

III.1.1. Généralités

Diverses voies de valorisation sont envisageables pour le biogaz, on peut citer la production de chaleur seule, l'électricité seule, la cogénération, la trigénération, le carburant automobile ou encore l'injection dans le réseau de gaz naturel (Figure 17).

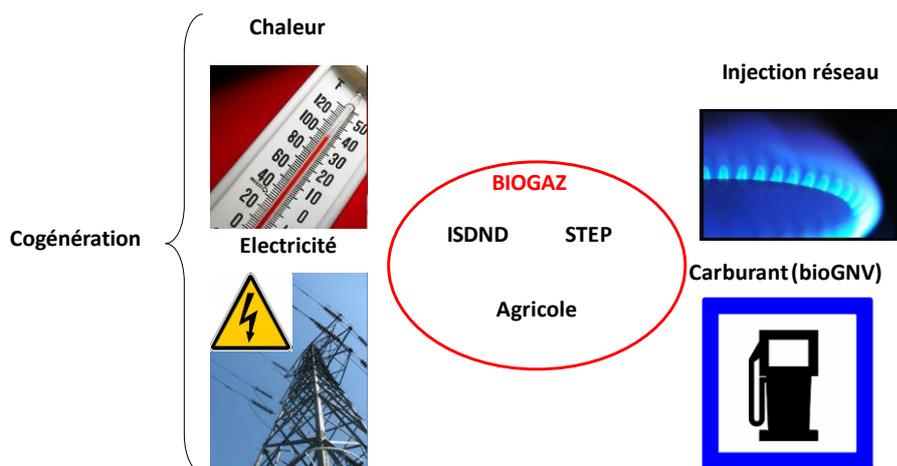


Figure 17 : Représentation schématique des grands types de valorisation du biogaz.

Les productions de chaleur et d'électricité par moteur à combustion sont désormais des techniques éprouvées, tandis que l'utilisation en tant que carburant, l'injection dans le réseau de gaz naturel et l'utilisation en piles à combustibles en sont à leurs balbutiements applicatifs et les retours d'expérience détaillés sont très peu nombreux. Le choix entre ces diverses solutions dépend de nombreux critères à la fois techniques et économiques, dans lesquels la nature et la localisation du site de production sont des paramètres clés.

Le site peut avoir des besoins internes d'énergie (chaleur pour chauffer, par exemple, le digesteur (STEP ou agricole) ou des locaux ; électricité pour alimenter des machines,...) ; s'il n'en a pas, il peut se trouver à proximité d'utilisateurs potentiels de cette énergie (serres, usines, réseaux de chaleur, réseau de transport de gaz, briqueterie, ...). Si le lieu est totalement isolé, comme c'est souvent le cas pour les ISDND, la valorisation la plus simple sera la production et la vente d'électricité ou éventuellement l'injection dans le réseau de gaz naturel. Compte tenu de la qualité du biogaz d'ISDND, la rentabilité d'une valorisation en injection se pose, notamment vis-à-vis des procédés d'épuration de l'O₂ (présent en quantité non négligeable dans le biogaz d'ISDND via l'aspiration forcée) qui sont extrêmement coûteux pour atteindre les spécifications.

En mars 2016, en France, plus de 400 unités¹ de méthanisation sont implantées sur le territoire métropolitain (Figure 18), toutes origines de biogaz confondues (ferme [202], centralisée/territoriale [23], industrie [102], STEP [61], déchets ménagers et assimilés [11], autre [4]). Les types de valorisations de ces unités sont la chaleur [140], la cogénération [213], l'injection réseau [9], bioGNV [1], non précisée [40.]

¹ <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/> (Consulté le 06 Mars 2016)

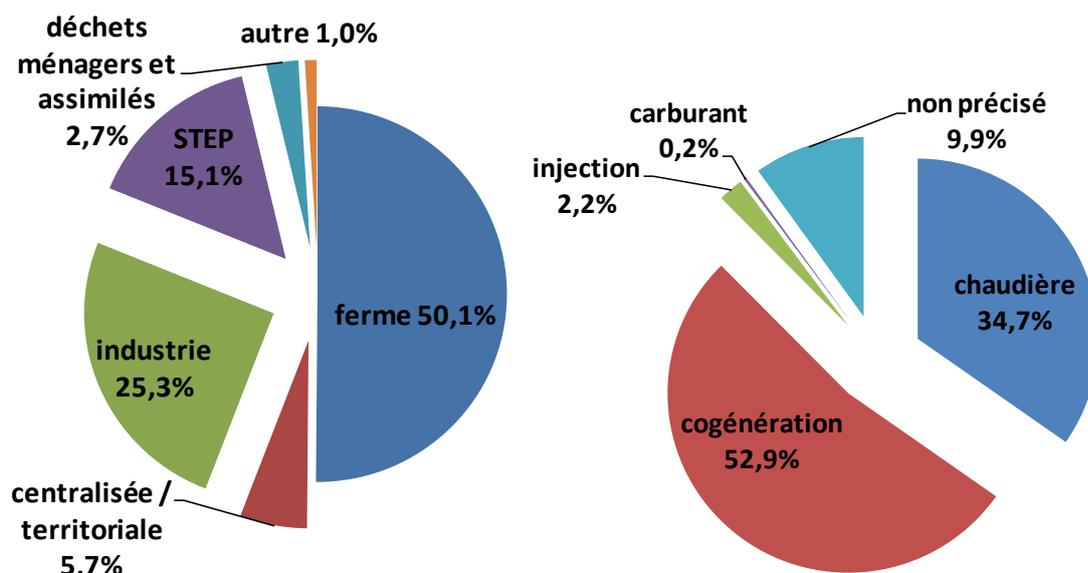


Figure 18 : Répartition au mois de mars 2016 des 403 unités de méthanisation française en fonction de l'origine du biogaz (à gauche) et du mode de valorisation (à droite). Source : <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/> (avec les informations à leur disposition à la date de consultation).

Quel que soit l'usage final du biogaz, il est quasiment impossible de l'utiliser tel qu'il est produit ou récupéré (à l'exception des valorisations sous forme de chaleur seule ou une simple déshydratation peut être suffisante et à condition, entre autres, que les teneurs en H₂S et COVSi soient très faibles pour ne pas engendrer des problèmes de corrosion et de dépôts). La principale fraction valorisable est le méthane qu'il contient en proportion variable (à titre indicatif : 30-75% de CH₄ en fonction des substrats et du mode de production) suivant la source de production du biogaz. Les autres constituants sont inutiles voire gênants ou même nuisibles pour certains. Les COVSi comptent parmi les composés les plus nuisibles quel que soit le mode de valorisation. Une ou plusieurs étapes de purification sont donc potentiellement nécessaires en fonction du type de valorisation et des contraintes techniques. Le Tableau 7 résume les principales impuretés présentes dans les biogaz et à éliminer en fonction des modes de valorisation.

Tableau 7 : Composés à éliminer du biogaz en fonction du type de valorisation¹ ; en gris composés ne présentant pas de problèmes majeurs lors de la valorisation.

Valorisation	Composés à éliminer						
	H ₂ O	H ₂ S	Organo-halogénés	CO ₂	Métaux	Oxygène	COVSi
Chaleur	Oui	Si nécessaire	Non	Non	Non	Non	Si nécessaire
Electricité Co- / tri-génération	Oui	Oui	Si nécessaire	Non	Non	Non	Oui
Carburant	Oui	Oui	Si nécessaire	Oui	Si nécessaire	Non	Oui
Réseau gaz	Oui	Oui	Si nécessaire	Oui	Si nécessaire	Si nécessaire	Oui

Les descriptifs des procédés d'épuration et leur efficacité notamment vis-à-vis des COVSi fera l'objet du paragraphe § 0 p.60.

III.1.2. La valorisation thermique

Brûler du biogaz en chaudière est la voie de valorisation la plus ancienne, la mieux maîtrisée et la plus courante ; de nombreuses STEP utilisent la chaleur générée par la combustion de leur biogaz pour

¹ Source partielle : <http://www.biogaz.atee.fr/news/fullstory.php/aid/3> (Consulté le 03 Avril 2011)

maintenir la température des digesteurs. Lorsque l'ISDND ou les digesteurs sont établis à proximité d'un industriel susceptible d'accepter le biogaz, la voie de la combustion constitue un moyen de valorisation adapté au biogaz, car elle allie simultanément les avantages de la simplicité du procédé, d'un investissement réduit et d'un temps de retour sur investissement souvent très intéressant. La chaleur de combustion du biogaz peut alors servir pour la production d'eau chaude, de vapeur à moyenne ou haute pression, ou bien dans des fours de procédés (fabrication de tuiles, cimenterie, ...). La teneur en méthane du biogaz pour ce type de valorisation peut descendre jusqu'à 20% et les contraintes d'épuration sont légères (cf. Tableau 7). En général la déshydratation est suffisante, la désulfuration peut s'avérer nécessaire si les teneurs en H₂S conduisent à des rejets soufrés excessifs dans les fumées.

Les composés siliciés peuvent engendrer des problèmes de dépôts lors de la combustion du biogaz en chaudière (Figure 19 et Figure 20). Dans le cas des dépôts observés en Figure 20, les pertes de performance sont de 20% sur la capacité de chauffe et correspondent à 400000\$/an [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].



Figure 19 : Dépôts dus aux composés siliciés sur les brûleurs [AFT 2005].



Photo courtesy of County Sanitation Districts of Los Angeles County

Figure 20 : Dépôts dus aux COVSi sur des générateurs de vapeurs (chaudière). Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].

Une étude fait mention de la caractérisation par ICP-MS (Spectrométrie de Masse couplée à un Plasma Induit par haute fréquence) après attaque à l'acide fluorhydrique, de dépôts résultant de la combustion de biogaz de STEP en chaudière [Lee et al. 2001]. Les teneurs élémentaires en pourcentages massiques sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition élémentaire en pourcentage massique des dépôts observés dans une chaudière après combustion de biogaz de STEP [Lee et al. 2001]. Attaque à l'acide fluorhydrique et ICP-MS.

	Si	Fe	Na	Cr	Mg	V	As	Al	Ca	Mn
Sample 1	50.3	0.56	0.26	0.18	0.07	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01
Sample 2	53.8	4.55	0.13	0.22	0.01	0.07	0.04	0.03	0.48	0.06

Le silicium représente 50% en masse des dépôts observés. Les autres éléments présentés ne sont qu'à l'état de trace. Si l'on considère que le complément pour boucler à 100% est l'oxygène, ces dépôts ne seraient composés que de silice, cependant de nombreux éléments chimiques (tels que le soufre par exemple) ne sont pas donnés.

La Figure 24 p.41 dans le paragraphe §0 p.38 dédié à la valorisation électrique par moteur à gaz présente également des résultats d'analyses de dépôts présents en chaudières et sont comparés à ceux observés en moteurs à combustion.

III.1.3. Production d'électricité

Pour produire de l'électricité à partir de biogaz plusieurs technologies sont envisageables, allant des technologies simples des moteurs à combustion ou des turbines (systèmes majoritairement utilisés industriellement) aux piles à combustibles (technologies en développement). La production d'électricité peut être réalisée seule, ou afin d'augmenter les rendements, en cogénération ou trigénération :

- cogénération : production d'énergie électrique avec récupération de chaleur ordinairement perdue lors d'une production d'énergie mécanique par combustion. Elle permet d'exploiter au mieux le potentiel énergétique du combustible. Le rendement d'une telle installation peut alors atteindre 80 à 90% contre 35 à 40% pour une installation classique ;

- trigénération : production d'énergie électrique avec récupération de chaleur et production de froid. Ce mode de valorisation est intéressant pour les sites nécessitant de la chaleur, du refroidissement et de l'électricité tels que les hôpitaux, les immeubles, les bureaux, les administrations, les grands magasins, etc. La trigénération à partir de la méthanisation des déchets est appelée à se développer.

46,3 TWh d'électricité à partir du biogaz ont été produits par l'UE en 2012, soit une hausse de 22 % par rapport à 2011. La majorité (65 %) est issue de centrales fonctionnant en cogénération [Sigot 2014].

III.1.3.1. Moteurs à gaz à combustion interne

La production seule d'électricité est généralement réalisée avec l'utilisation de moteurs à gaz. La gamme de puissance couverte par les moteurs à gaz va de quelques kW à environ 10 MW. Le principe de fonctionnement de ces moteurs est le même que celui des moteurs à explosion ; un mélange d'air et de biogaz est aspiré dans le cylindre puis comprimé avant l'allumage. Le rendement électrique d'un moteur à gaz est de 30 à 40%. Pour pouvoir allumer le mélange de combustible et de comburant, et pour un bon rendement, il ne doit y avoir ni trop de gaz, ni trop d'air.

Les moteurs principalement utilisés en ISDND ont une puissance d'1 MW (consommation d'environ 600 m³/h de biogaz à 50% de CH₄) et fonctionnent en électricité seule s'il n'y a pas de sites proches pouvant récupérer de la chaleur. Pour la méthanisation agricole, les moteurs installés ont des puissances plus faibles compte tenu des débits de biogaz générés (par exemple, pour un regroupement de 3 à 4 exploitants, un moteur de 50kWe (rendement électrique de 33%) et 60kWt (rendement thermique de 40 à 44%) serait suffisant¹).

Des retours d'expériences sont disponibles dans la littérature ainsi que des études de faisabilité. En Italie, une étude [Pierpaoli et al. 2007] conclut que la valorisation électrique par moteur à gaz est valable. En effet, avec les chiffres de 2006 concernant le rachat d'électricité dans ce pays, le retour sur investissement est de seulement 3 ans. Cependant, pour que la valorisation soit viable indépendamment des aides de l'état, le tarif de rachat devrait être fixé au minimum à 0,090 €/kWh_e.

En Espagne [Zamorano et al. 2007] une étude de viabilité économique a été réalisée sur une ISDND. Les résultats des calculs montrent que le potentiel de génération d'électricité est de 4 500 000 kWh/an. La viabilité économique serait d'un bénéfice de 20% sur une période de 7 ans. A la date de la publication, la valorisation n'était initiée que depuis un an. Les résultats réels montreront la validité ou non de l'étude économique.

Les conditions de rachat de l'électricité en France seront développées dans un paragraphe spécifique (cf. § 0 p.47).

Les constructeurs fixent des teneurs maximales à respecter pour les impuretés du biogaz pour le bon fonctionnement de leurs moteurs. Le Tableau 9 les recense (à titre informatif) pour le soufre et les COVSi (exprimés dans 2 unités différentes) pour 4 fabricants. De plus, des teneurs en CH₄ et O₂

¹ <http://www.mp.chambagri.fr/IMG/pdf/METHANISATION.pdf> (Consulté le 04 Mars 2016)

doivent également être respectées, à savoir un taux de CH₄ au minimum de 40%, et un taux d'O₂ ne devant pas excéder 4%. En 2014, [Marshik 2014] fait encore référence aux valeurs des spécifications données par [Wheless & Pierce 2004].

En France, le mode actuel de valorisation du biogaz est encore majoritairement la production d'électricité à partir de moteurs à gaz pauvres mais cette tendance peut évoluer au vu de l'augmentation des projets d'injection réseau. Les principaux composés "cibles" à éliminer lors d'une valorisation électrique en moteur sont l'eau, les sulfures (en particulier H₂S), et les COVSi. Ces composés engendrent des problèmes de corrosion et de formation de dépôts solides sur les surfaces de l'ensemble des parties moteurs en contact avec la combustion du biogaz. Les COVSi se retrouvent également dans les huiles moteurs, ce qui augmente la fréquence des vidanges et donc des surcoûts. Certains fabricants ont fixés des limites en Silicium dans les huiles à 1mgSi/L [Prabucki et al. 2001]. Le silicium fait partie des impuretés du biogaz dont les teneurs doivent être contrôlées avant l'entrée moteur. Les limites admissibles par les constructeurs vont de 0 à 21 mgSi/Nm³CH₄ ou 50 mg(siloxanes)/Nm³ (Tableau 9). Les teneurs dans le biogaz reportées dans la littérature sont très variables suivant les auteurs : de 0,7 à 66,1 mg(COVSi)/Nm³ [Grümping et al. 1998] ou même atteignant les 140 mg(COVSi)/Nm³ [Wheless et Pierce 2004]. Il est admis par la communauté que les composés siliciés présents dans le biogaz sont à l'origine de la formation de dépôts solides (Figure 21) en surface des pièces moteurs, même quand les teneurs paraissent inférieures aux spécifications des motoristes.

Tableau 9 : Spécifications sur H₂S et les COVSi recommandées par les fabricants de moteurs à gaz (biogaz d'ISDND) Jenbacher, Deutz, Caterpillar et Waukesha. Traduit partiellement de [Environment Agency 2004], [Wheless & Pierce 2004].

	Jenbacher (Deutz	Caterpillar	Waukesha
Données de [Environment Agency 2004]				
Année	2000	1999	1997	2000
S total	2 000 mg/Nm ³ CH ₄ (avec catalyseur) 1 150 mg/Nm ³ CH ₄ (sans catalyseur) (S _{tot} exprimé en H ₂ S)	<2 200 mg/Nm ³ CH ₄	<2 140 mgH ₂ S/Nm ³ CH ₄ (S _{tot} exprimé en H ₂ S) ^(a)	<715 mg/Nm ³ CH ₄ (total des composés contenant du soufre)
Si	<i>Ancien standard :</i> Sans catalyseur ^(a) : <20 mgSi/Nm ³ CH ₄ (garantie pleine) >20 mgSi/Nm ³ CH ₄ (restriction de garantie) <i>Nouveau standard :</i> Sans catalyseur : voir bas de tableau ^(b) Avec catalyseur (ancien ou nouveau standard) : 0 mgSi/Nm ³ CH ₄	<10 mgSi/Nm ³ CH ₄	<21 mgSi/Nm ³ CH ₄ ^(a)	<50 mg/Nm ³ CH ₄ de siloxanes totaux (uniquement pour les modèles avec préchambre) ^(c)
Données de [Wheless & Pierce 2004]				
Année	2009	2009	2009	2009
Siloxanes	<10mg/m ³	<5mg/m ³	<28mg/m ³	<25mg/m ³

^(a) Spécifications données par les motoristes en mg/MJ, converties en mg/Nm³ CH₄ en considérant une capacité calorifique pour CH₄ de 37,5 MJ/Nm³.

^(b) Valeur limite relative <0,02 en considérant le calcul suivant :

$$\text{Valeur limite relative} = \frac{(\text{mgSi/kg dans l'huile moteur}) \times (\text{quantité totale d'huile en litres})}{(\text{puissance moteur en kW}) \times (\text{temps de service de l'huile en heures})}$$

^(c) Spécification donnée par les motoristes en mg/L de biogaz de décharge et convertie en mg/Nm³ CH₄ en considérant 50% de CH₄ (v/v).

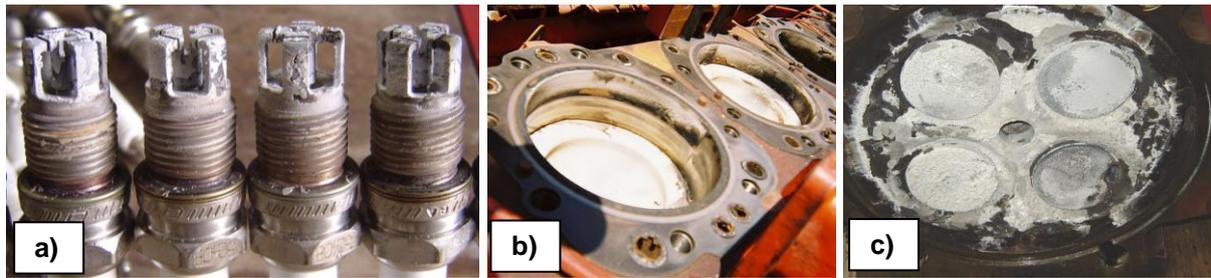


Figure 21 : Dépôts dû à la présence de composés siliciés sur des pièces moteurs – a) bougies – b) pistons [AFT 2005] – c) Tête de piston [Appels et al. 2008].

Ces dépôts engendrent des abrasions importantes des surfaces, des casses des pièces, des défauts d'allumage par leur action isolante sur les bougies, etc. [Dewil et al. 2006].

Nombre de publications mentionnent ces dépôts comme étant de la silice et des silicates, sans en avoir réellement réalisé une caractérisation complète. Le Tableau 10 présente les résultats d'analyse élémentaire par Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (MEB-EDS = *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) de dépôts résultants de la combustion en moteur de biogaz en Allemagne [Hagmann et al. 1999]. Cependant, l'origine du biogaz (STEP / ISDND / Autre) n'est pas renseignée.

Tableau 10 : Composition élémentaire (% massique) par MEB-EDS de dépôts solides résultant de la combustion de biogaz en moteurs pour 2 sites allemands – Reproduit de [Hagmann et al. 1999].

Lieu	Eléments	% massique
Neuburg	Silicium	34
	Oxygène	66
Leonberg	Silicium	32
	Oxygène	60
	Aluminium	5
	Calcium	3

Il semblerait que les dépôts soient, pour un site, constitués uniquement de silice (SiO_2) au vu des pourcentages massiques annoncés tandis que pour l'autre site, le dépôt pourrait contenir une fraction de silicate de calcium et/ou d'aluminium.

Une étude met en évidence la présence de soufre, en faible proportion, dans des dépôts issus de biogaz de digesteurs ayant entraîné l'inefficacité des catalyseurs de traitement des fumées de combustion (Figure 22).

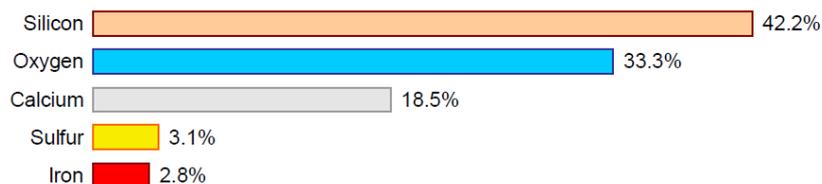


Figure 22 : Composition de dépôts prélevés sur des catalyseurs – Combustion de biogaz de digesteur - Reproduit de [Tower 2003].

Cette problématique d'empoisonnement des catalyseurs pour le traitement des rejets des fumées pose de plus en plus de problème et peut engendrer un non respect des normes de rejets en NO_x et SO_x , raison supplémentaire pour une épuration et un contrôle fiable des teneurs en COVSi dans les biogaz avant valorisation.

Une étude polonaise de 2013 [Piechota et al. 2013] présente de manière très sommaire une analyse d'un dépôt moteur par MEB-EDS sans prétraitement de l'échantillon (Figure 23). Cette caractérisation

met en évidence la présence, outre Si (31%) et O (68%), de Ca, Fe, Cr, S ainsi que Co, As et Bi. Les proportions de ces éléments ne sont pas données, mais doivent être à l'état de trace au regard des pourcentages affichés pour Si et O.

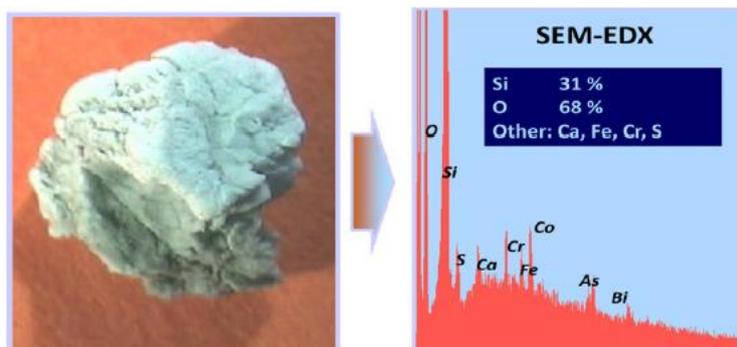


Figure 23 : Analyse SEM-EDX et composition élémentaire d'un dépôt moteur. Reproduit de [Piechota et al. 2013].

Très peu d'études complètes sont consacrées à l'analyse de ces dépôts solides. Une publication présente une caractérisation élémentaire détaillée par fluorescence X [Glindemann et al. 1996] de dépôts issus de la combustion de biogaz de décharge et en chaudière (3 échantillons) et dans un moteur à gaz "Otto" (1 échantillon) type moteur à combustion interne dont on ne dispose que de très peu de caractéristiques. Les analyses de dépôts issus de la combustion de biogaz, provenant de la digestion de lisiers de porcs (3 échantillons de couleurs différentes rouge, vert-jaune et blanc) et de lisiers de bovins (1 échantillon de couleur grise), en chaudière sont également présentées.

Les éléments majoritaires (dont la teneur est supérieure à 0,5% en oxyde) rencontrés dans les dépôts de l'étude de Glindemann et al. sont Si, Fe, S, Ca, Sb, As, Zn, Cr, Mg, Al, Sn et Na. Si l'on somme les teneurs (exprimées en oxydes) de ces éléments, les dépôts étudiés sont caractérisés de 22 à 93,2% (à l'exception d'un dépôt qui n'est caractérisé qu'à 3,2%) selon les répartitions présentées en Figure 24.

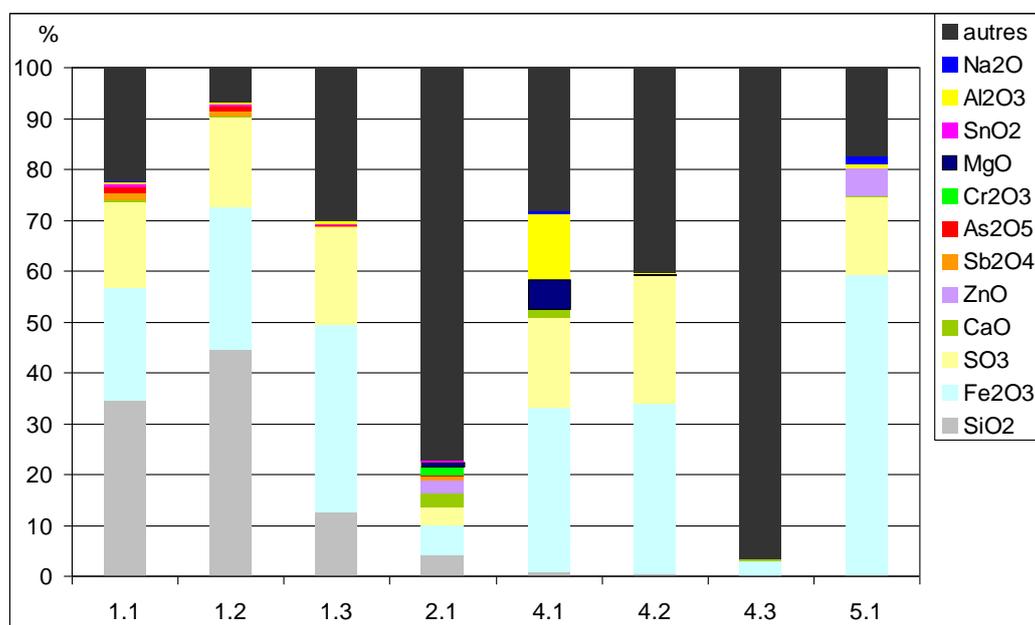


Figure 24 : Profil de composition élémentaire en % massique (exprimée sous forme oxyde) de dépôts de combustion de biogaz [d'après Glindemann et al. 1996] (représentation graphique réalisée à partir des données chiffrées de l'étude) - 1.1 ; 1.2 et 1.3 : dépôts issus de chaudière ; biogaz de décharge - 2.1 : dépôt issu d'un moteur Otto ; biogaz de décharge - 4.1 (rouge) ; 4.2 (vert-jaune) ; 4.3 (gris) : dépôts issus de chaudière ; biogaz de digestion de lisiers de porcs - 5.1 : dépôts issus de chaudière ; biogaz de digestion de lisiers de bovins.

La présence de silicium dans les dépôts de cette étude ne s'observe majoritairement que pour la combustion des biogaz de décharges. Les dépôts issus de la combustion de biogaz agricole présentent des teneurs très faibles voire nulles qui peuvent s'expliquer soit par de très faibles teneurs en COVSi dans ces biogaz soit par des poussières accumulées. Ceci indique que la problématique silicium ne se pose que très peu pour ces biogaz si la méthanisation n'a lieu qu'avec des déchets agricoles sans entrants extérieurs.

Une étude plus complète de 6 dépôts issus de la combustion de 5 biogaz d'ISDND a été réalisée en 2011 [Chottier 2011]. Les dépôts ont été analysés en analyse élémentaire (majeurs - 11 éléments - : Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti et éléments dits traces - 43 éléments - : As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr), en DRX, en TG-DSC et en MEB-EDX. Les profils des dépôts en termes de composition élémentaire sont donnés en Figure 25. L'étude a confirmé la présence et mis en exergue la suspicion de présence des composés suivants au sein des dépôts moteurs grâce aux diverses analyses réalisées :

- par DRX : confirmation de la présence de sulfate de calcium (CaSO_4), de sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (l'hydratation est probablement un artefact de prélèvement ou conservation des dépôts), de silice (SiO_2), de métasilicate de calcium (CaSiO_3) et d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) cristallisés ;

- par TG-DSC : suspicion de présence de sulfate de zinc (ZnSO_4), suspicion de la présence de l'antimoine et de l'arsenic sous leur formes oxydes ; présence éventuelle de carbonates de calcium (CaCO_3) résultant de la recombinaison de CaSiO_3 avec CO_2 et possibilité de présence du phosphore sous les formes de phosphates de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ou de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$).

- par MEB-EDX : confirmation d'une corrélation entre l'antimoine et l'arsenic ainsi qu'entre le zinc et le phosphore sans pouvoir déterminer les phases minéralogiques exactes.

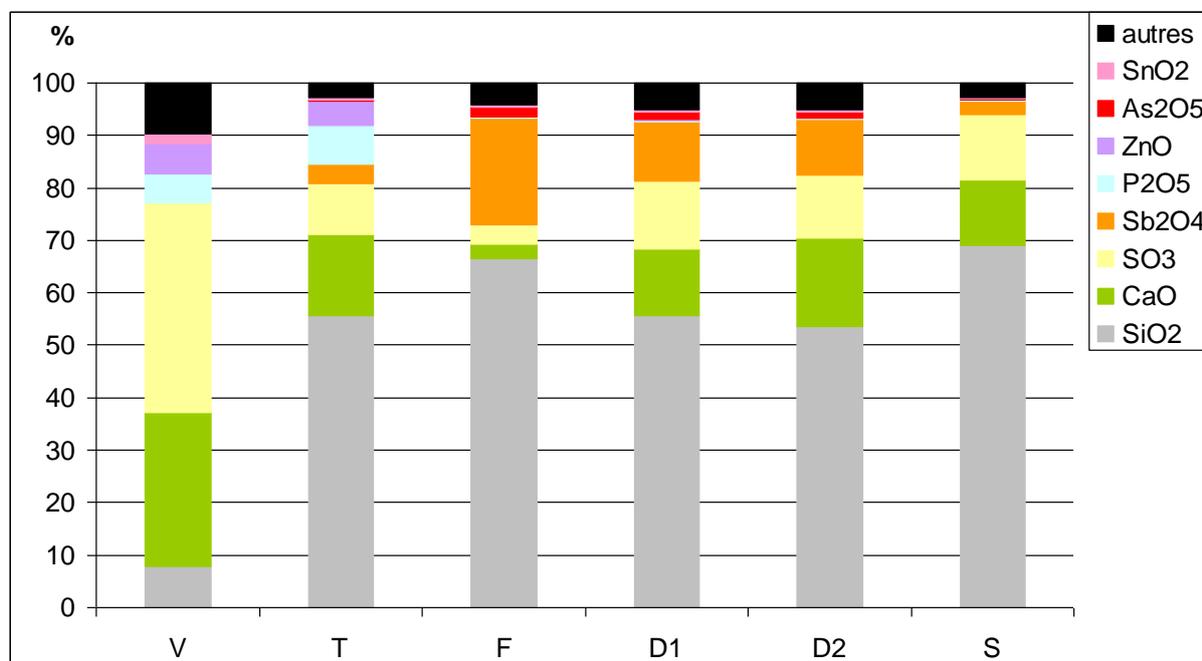


Figure 25 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) de 6 dépôts moteurs prélevés sur 5 ISDND à savoir V, T, F, D1, D2 et S. Reproduit de [Chottier 2011].

La formation de ces dépôts met en péril la filière de valorisation électrique en engendrant des arrêts moteurs fréquents, des pertes d'exploitation et des coûts de maintenance très élevés.

III.1.3.2. Moteurs Stirling

Le moteur Stirling est un moteur à combustion externe¹. Le fluide principal (généralement de l'Hélium) est un gaz soumis à un cycle comprenant 4 phases : chauffage isochore (à volume constant), détente isotherme (à température constante), refroidissement isochore puis compression isotherme.

La source chaude du moteur peut être alimentée par une source externe quelconque : combustion externe de dérivés du pétrole, gaz naturel, charbon, mais aussi énergies renouvelables comme l'énergie solaire, le bois ou l'énergie géothermique.

L'intérêt pour ce type de moteur, en utilisant le biogaz comme source chaude, est grandissant depuis les dernières années. Un exemple de développement pour les micro-installations de valorisation [Li 2012].

Un avantage serait qu'il soit plus tolérant aux contaminants que les moteurs classiques. Les fabricants indiquent que ce type de moteur pourrait fonctionner sans prétraitement du biogaz, ce qui implique qu'il ne serait pas nécessaire d'épurer les COVSi [de Arespacochaga et al. 2015]. On ne dispose pas encore à l'heure actuelle de retours d'expériences de ces moteurs en fonctionnement avec des biogaz.

III.1.3.3. Turbines et micro-turbines

Turbine à vapeur couplée à un alternateur

Le fonctionnement thermodynamique des turbines à vapeur est basé sur le cycle de Rankine c'est-à-dire que la source de chaleur externe (dans notre cas la chaleur issue de la combustion du biogaz) est transmise à une boucle fermée qui contient un fluide (généralement de l'eau). De la vapeur d'eau à haute pression est donc produite dans une chaudière puis entraînée vers la turbine où sa rotation est générée par la détente de la vapeur. A la sortie de la turbine, la vapeur est condensée puis ramenée à la chaudière pour que le cycle recommence.

La combustion étant externe, il n'y a pas de contact direct avec le fluide servant au procédé et le foyer de combustion. De ceci découle des contraintes de purification peu élevées pour l'utilisation de biogaz comme combustible. Les purifications nécessaires seront les mêmes que celles pour la production de chaleur en chaudière à gaz.

Le couplage chaudière à gaz et turbine à vapeur est une voie très classique de cogénération, les turbines utilisées peuvent être des :

- *turbines à contre pression* : la vapeur sort de la turbine à une certaine pression, qui est imposée par le procédé en aval. Ainsi une certaine quantité de vapeur est mise à la disposition de l'utilisateur. La vapeur dans la turbine n'est donc détendue que jusqu'à une pression supérieure à la pression atmosphérique ;
- *turbines à condensation avec soutirage* : la quantité de vapeur requise est soutirée à un certain endroit entre l'entrée et la sortie turbine, où règne encore la pression désirée. Cette vapeur soutirée est utilisée pour des besoins en chaleur.

En installant sur l'arbre de sortie de la turbine, en plus de l'alternateur, un compresseur frigorifique, indépendants l'un de l'autre grâce à un jeu d'embrayage et de débrayage, il est possible de réaliser de la trigénération. L'alternateur est enclenché pour la production d'électricité et le compresseur quand la production de froid est nécessaire. Le montage du compresseur directement sur l'arbre de la turbine a l'intérêt d'éviter la double transformation de l'électricité (intermédiaire inutile et coûteux). On estime à 15% l'énergie ainsi économisée.

¹ <http://www.moteurstirling.com/comment.php> (principe du moteur Stirling – Consulté le 05 Mars 2016)

Le principe de la trigénération implique un choix entre la priorité à la production électrique et la priorité à la production thermique ; on dit alors que l'installation fonctionne "au fil du besoin électrique", "au fil du besoin de chaleur" ou "au fil du besoin du froid".

Turbine à combustion couplée à un alternateur

Le procédé thermodynamique utilisé dans les Turbines A Combustion (= TAC ; aussi appelées turbines à gaz) est le cycle de Brayton. De l'air atmosphérique est aspiré et comprimé dans un compresseur. Dans la chambre de combustion, le combustible est injecté dans cet air comprimé, puis allumé. Les gaz de combustion chauds et à haute pression sont détendus dans une turbine qui fournit du travail. Ce travail est transformé en énergie électrique par un alternateur. A l'échappement, les gaz contiennent toujours beaucoup de chaleur. Dans le cas de cogénération, ils sont dirigés vers une chaudière de récupération où cette chaleur produira de la vapeur. Cette vapeur pourra être utilisée dans un procédé mécanique.

Les puissances générées par les TAC sont en général supérieures à 1 MWe.

Le rendement électrique d'une cogénération avec turbine à gaz varie de 25 à 40 % en fonction de la puissance. Si l'on considère le rendement total (électrique + thermique), celui-ci atteint les 70 à 85%.

Il est possible de coupler une turbine à vapeur à une turbine à combustion (ce procédé s'appelle le cycle combiné). En effet la turbine à combustion générant de la vapeur à l'aide d'une chaudière de récupération, cette vapeur peut être utilisée pour faire tourner une turbine à vapeur (couplée à un alternateur) et ainsi produire un complément d'électricité.

Contrairement aux turbines à vapeur, les TAC fonctionnent en combustion interne. Ceci implique que le combustible soit d'une certaine qualité ; ainsi pour un fonctionnement au biogaz, ce dernier devra être traité afin d'éviter des problèmes similaires à ceux rencontrés lors de la valorisation en moteur à gaz donc à minima H₂S, COVSi, H₂O et si cela est nécessaire les organo-halogénés.

Il existe également des microturbines à combustion dont le fonctionnement est similaire à celui des TAC classiques. La principale différence réside dans la puissance, en effet, les microturbines sont disponibles pour des puissances de 25 à 250 kWe. De plus, une microturbine dispose, pour atteindre un rendement électrique suffisant, d'un récupérateur où l'air comprimé, avant d'entrer dans la chambre de combustion, est réchauffé par les gaz d'échappement chauds de la turbine.

En comparaison avec la technologie courante des petites puissances, c'est-à-dire le petit moteur à gaz, la microturbine présente quelques avantages intéressants :

- toute la chaleur est mise à disposition dans les fumées. Cela ne nécessite qu'un échangeur de chaleur et facilite l'emploi de cette chaleur. Un moteur à gaz, par contre, met sa chaleur à disposition à différents endroits, à différents niveaux de température ce qui en complique l'emploi ;
- de meilleures émissions. Ceci provient de la combustion en continu dans la turbine ;
- un entretien réduit, grâce au nombre réduit de pièces en mouvement. En règle générale, à côté du compresseur et de la turbine, l'alternateur est également directement couplé à l'arbre. Certaines microturbines fonctionnent sans huile. Les vibrations sont réduites et le bruit peut être facilement diminué.

Pour le biogaz la microturbine est une option très intéressante. Contrairement au moteur à gaz à combustion interne classique, la microturbine fonctionne avec des combustibles de pouvoir calorifique inférieur ou variable. Comme point négatif, mentionnons que le rendement électrique et le rendement total sont inférieurs à ceux d'un moteur gaz de même puissance.

Impact des COVSi sur les turbines

La Figure 26 et la Figure 27 présentent l'accumulation de dépôts liés à la présence des COVSi dans le biogaz et les casses inhérentes sur des pièces de microturbine et turbine. [Tower 2003] rapporte que ces dépôts engendrent des réductions importantes de la production électrique et/ou de la quantité de chaleur récupérée et peuvent mener à des dégâts et casses irréparables. Dans les turbines, les dépôts résultant de la combustion du biogaz se forment sur les parties plus chaudes, principalement sur les premières rangées de buses et les pales des hélices. L'utilisation prolongée lorsque les dépôts sont présents mène à des abrasions sévères des pales et une baisse importante de l'efficacité de la turbine.



Figure 26 : Pièce de microturbine avant et après exposition à du biogaz contenant des COVSi. Reproduit de [Wilbur 2008]



Figure 27 : Impact de la corrosion acide et des dépôts solides sur une hélice de turbine. Reproduit de [Urban et al. 2009]

Le Tableau 11 recense quelques spécifications de fabricants de turbines vis-à-vis des COVSi. Les spécifications pour ce type de valorisation sont bien plus drastiques que pour les moteurs à gaz.

Tableau 11 : limites en siloxanes fixées par différents constructeurs de turbines (données de 2004). Reproduit de [Wheless & Pierce 2004].

	Solar turbines	IR Microturbines	Capstone Microturbines
Siloxanes	0,1mg/m ³	0,06mg/m ³	0,03mg/m ³

En 2014, [Marshik 2014] fait encore référence à ces mêmes spécifications.

III.1.3.4. Piles à combustible (Fuel Cells)

La production d'électricité à partir de biogaz via des piles à combustible est un mode de valorisation récent, et encore essentiellement au niveau des expériences de laboratoire ou de terrain. Cependant, il existe quelques sites où la technologie a été éprouvée comme par exemple en Allemagne où, qui plus est, des installations fonctionnant en trigénération ont été employées [Sammes et al. 2004]. Le principe de fonctionnement général des piles à combustible est basé sur la conversion de l'énergie libérée par une réaction chimique en énergie électrique. Les piles à combustible sont constituées de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte grâce à des membranes perméables aux ions et imperméables aux électrons. A l'anode se produit une oxydation (ce qui permet la libération d'électrons) ; les électrons libérés vont circuler par un circuit auxiliaire et ainsi générer un courant électrique. A la cathode se produit une réduction ; les électrons vont donc être consommés.

Dans la littérature on trouve plusieurs types de piles à combustible :

- les piles basses températures : PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) où l'électrolyte est un polymère, cette pile est également appelée PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*) ; AFC (*Alkaline Fuel Cell*),

- les piles moyennes températures : PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*),

- les piles hautes températures : MCFC (*Molten-Carbonate Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Une revue [Carrette et al. 2000] expose en détail les principes de fonctionnement de ces divers types de piles à combustible. Le lecteur intéressé pourra s'y référer. Cependant, pour résumer, il est à noter que toutes ces piles fonctionnent sur la base de l'oxydation du dihydrogène à l'anode et la réduction du dioxygène à la cathode. Un reformage préalable du méthane en dihydrogène est donc nécessaire. Certaines de ces piles peuvent fonctionner en alimentation directe par du méthane, le reformage étant intrinsèque à la pile ; c'est le cas des MCFC et des SOFC.

Des biogaz d'origines variées couplés aux différentes technologies de piles à combustible ont été étudiés dans la littérature :

- biogaz agricole et PEMFC [Schmersahl et al. 2007] ; la pureté en dihydrogène après reformage doit être d'au moins 50%, la production électrique générée en mode continu atteint les 0,5 kW par hectare exploité ;

- biogaz de STEP et PAFC [Spiegel et al. 2000 ; Sammes et al. 2004] ; une unité a été installée à Cologne en Allemagne et a fonctionné pendant plus de 4 ans, elle générerait 50% de la demande en électricité de la STEP ;

- biogaz d'ISD, de STEP, agricole, d'unités de co-fermentation et MCFC [Trogisch et al. 2005] ;

- introduction directe de biogaz de co-digestion d'OM et d'eaux résiduelles de boues dans une pile SOFC [Shiratori et al. 2008]. Dans cette étude il a été montré qu'H₂S empoisonne les cellules. En effet, 1 ppm d'H₂S engendre une chute de 9% du voltage et 40% de diminution dans le rendement de la réaction de reformage interne à la pile ;

- biogaz d'ISD et PAFC [Spiegel et al. 2003] ; cette étude concerne un essai de terrain qui a fonctionné pendant un an, la pile a fourni une puissance de sortie maximale de 165 kW pour un rendement de 38,1% et une disponibilité de fonctionnement de 95,6% ;

- biogaz de digestion anaérobie de déchets organiques et AFC [Duerr et al. 2007]. Cette étude présente un système viable de production d'électricité à partir de biogaz, sur une île où le raccordement au réseau électrique classique serait trop onéreux.

- biogaz de STEP et d'ISDND et SOFC : projet PILE-EAU-BIOGAZ débuté en 2011 dans le cadre du programme ANR H-PAC 2010.

Cette liste ne se veut pas exhaustive mais une illustration de la diversité existant pour ce mode de valorisation. Il n'en reste pas moins que quelle que soit la technologie utilisée, il n'est pas possible d'utiliser un biogaz brut (sans purification) car de nombreux composés traces compromettent les

efficacités des piles. Cependant, un composé considéré comme un poison pour une pile donnée peut être le combustible d'un autre type de pile (Tableau 12).

De ceci ressort le fait que l'utilisation de biogaz en pile à combustible nécessite une forte purification préalable. Les données concernant les COVSi ne sont pas disponibles pour tous les types de piles. En effet, toutes les piles ne peuvent pas fonctionner en alimentation directe au biogaz. Cependant, concernant les SOFC et MCFC, qui peuvent fonctionner en alimentation directe au biogaz, l'épuration des COVSi est impérative pour éviter de graves dysfonctionnements.

Tableau 12 : Impact des COVSi sur les différentes technologies de piles à combustibles compatible avec le biogaz. Sources : ^a [Haga et al. 2008], ^b [Trogisch et al. 2005], ^c [Weiland 2003], ^d [Gadde 2006], ^e [Sandelli et al. 1994]. COS = Oxysulfure de carbone. Les zones grisées correspondent aux données non disponibles.

	PEMFC	AFC	SOFC	MCFC	PAFC
Composés soufrés (H₂S, COS)	Poison (> 10 ppm) ^c	Poison ^b (> 1 ppm) ^c	Poison ^a (< 1,0 ppm) ^b	Poison (< 0,5 ppm) ^b	Poison (< 50 ppm) ^b
Siloxanes (COVSi)			Diminution du voltage ^a Formation de dépôts ^a	Bloque le procédé catalytique et chimique ^b	
Composés halogénés			Poison ^a (> 1 ppm) ^c	Poison (> 0,1 ppm) ^c	Poison ^e
NH₃	Poison ^b	Combustible ^b	Combustible ^b	Combustible ^b	Poison ^b
CH₄, C_nH_m	Inerte ^b	Poison ^b	Combustible ^b	Inerte / Combustible ^b	Inerte ^b
CO₂	Inerte ^b	Poison ^b (> 10 ppm) ^c	Inerte ^b	Réaction avec l'électrode ^b	Inerte ^b
CO	Poison (< 50 ppm) ^b (> 10 ppm) ^c	Poison ^b	Combustible ^b	Combustible ^b	Poison (< 500 ppm) ^b (1% vol.) ^c

Concernant, l'impact des COVSi sur les piles à combustibles on peut mentionner [Haga et al. 2008]. Ils ont observé que pour une pile de type SOFC, 10 ppm de D5 (en matrice H₂ humidifiée à 3 %) mènent à une diminution significative des performances (chute de tension) à partir de 10h de fonctionnement à 1000°C. Cette destruction irréversible est liée à la formation de microcristaux de silice à la surface poreuse de l'anode. En fonctionnement à 800°C, la dégradation de la pile débute en même temps que la mise en route.

La revue de [Papadias et al. 2012] répertorie les tolérances suivantes pour les COVSi dans les piles à combustibles :

- MCFC : siloxanes (D5, L2) doivent être inférieurs à 1 ppm ;
- SOFC : le silicium total doit être inférieur à 0,01 ppm.

[Wheless & Pierce 2004] indique qu'un fabricant de piles à combustible (sans le mentionner) demandait une limite en siloxanes de 100ppbv.

III.1.3.5. Conditions économiques du rachat de l'électricité en France

En France, les tarifs de rachat de l'électricité produite à partir de biogaz sont fixés par l'arrêté du 19 Mai 2011 [Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2011].

Les chiffres en vigueur au 14 Janvier 2016 pour la France métropolitaine sont les suivants :

- Hors ISDND : de 11,19 c€/kWh pour les installations supérieures à 2 MWe à 13,37 c€/kWh pour les installations inférieures à 150 kWe.

- ISDND : de 8,121 c€/kWh pour les installations supérieures à 2 MWe à 9,745 c€/kWh pour les installations inférieures à 150 kWe.

A ces tarifs peuvent s'ajouter une prime à l'efficacité énergétique comprise entre 0 et 4 c€/kWh pour les installations optimisant la valorisation thermique conjointement à la production électrique ainsi que dans le cas hors ISDND, une prime pour le traitement des effluents d'élevage comprise entre 0 et 2,6 c€/kWh.

Au 1^{er} Janvier 2009, est entrée en application une circulaire [Douane 2009] modifiant les décrets concernant la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP). Celle-ci prévoit une modulation de la TGAP pour les déchets réceptionnés entrant dans les exploitations valorisant plus de 75% de leur production de biogaz. Cette modification de la TGAP a pour but de dynamiser l'installation de systèmes de valorisation du biogaz. L'effet réel devrait être visible dans les baromètres biogaz d'EurObserv'ER des prochaines années. En 2015, cette réduction de TGAP est toujours en vigueur [Douane 2015].

III.1.4. Injection dans les réseaux de gaz naturel

Nota bene : l'injection réseau de biométhane et son utilisation comme carburant automobile (sous l'appellation bioGNV) sont étroitement liées. La frontière est assez floue entre ces deux modes de valorisation c'est pourquoi des informations sur le bioGNV seront retrouvées dans le paragraphe dédié à l'injection et vice-versa.

III.1.4.1. Généralités et historique sur l'injection réseau en France

L'injection réseau est actuellement en plein essor en France, pourtant les balbutiements français pour ce mode de valorisation sont de longue date, ceci est en lien avec l'évolution du contexte réglementaire de l'injection de gaz autres que le gaz naturel et des questionnements d'ordre sanitaire.

2003 : En France, au niveau réglementaire, la loi du 03 Janvier 2003 [Assemblée nationale & Sénat 2003] relative aux marchés du gaz et de l'électricité et au service public de l'énergie laisse entrevoir une possibilité pour ce type de valorisation du biogaz. En effet, les dispositions de cette loi s'appliquent à tous les types de gaz qui peuvent être injectés et transportés de manière sûre dans les réseaux de gaz naturel.

2004 : le décret n°2004-555 [Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2004] relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz, fixe les spécifications à mettre en œuvre par les distributeurs de gaz sur le réseau. Il en ressort que la composition finale du biogaz injectable ainsi que sa pression dépendent des spécifications imposées par le gestionnaire du réseau.

2007 : Gaz De France (GDF) produit une note pour la mise en application de ce décret sur son réseau [GDF 2007]. Les spécifications de GDF pour injecter un gaz autre que du gaz naturel sont très sévères et induisent une purification drastique si le gaz à injecter est du biogaz ; ces spécifications ont été déterminées de sorte à protéger le réseau, elles n'ont aucun sens sanitaire. Le Tableau 13 fait état de ces spécifications, il en ressort qu'il est bien évidemment nécessaire de séparer le CO₂, d'éliminer les composés soufrés (H₂S, mercaptans, etc.), l'ammoniac, l'oxygène, la vapeur d'eau, etc.

Il est à noter que les spécifications ne mentionnent pas de limites pour les composés siliciés présents dans le biogaz qui pourtant peuvent se révéler nocifs si leur combustion engendre des dépôts obturant les brûleurs (comme l'on observe des dépôts dans les autres types de valorisation basé sur la combustion du biogaz).

De plus, les conditions de livraison de gaz autres que le gaz naturel, par l'opérateur amont au raccordement avec le distributeur, fait l'objet d'un contrat. Ce contrat mentionnera les caractéristiques pour l'odorisation du gaz avec du TétraHydroThiophène (THT) ainsi que les teneurs maximales d'éventuels autres composés traces si ceux-ci présentent un risque de détérioration pour les ouvrages du distributeur.

2008 : L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) publie son rapport intitulé "Risques sanitaires du biogaz – Evaluation des risques sanitaires de l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel" [AFSSET 2008]. Ce rapport a été réalisé dans le cadre de l'article 3 du décret n°2004-555 qui stipule que : "dans le cas où est prévue l'injection dans un réseau de gaz autre que du gaz naturel, le ministre de l'énergie peut confier à un organisme agréé une expertise destinée à établir que cette injection ne présente pas de risque pour la santé publique, la protection de l'environnement et la sécurité des installations". (L'AFSSET dispose, de par les textes législatifs qui lui sont applicables, de la compétence pour procéder à cette expertise).

Cette étude a mené à la production d'avis et de recommandations retranscrits ci-après.

Compte-tenu des données disponibles et des conclusions de l'expertise collective, l'AFSSET considère que l'injection dans le réseau de certains types de biogaz épurés ne semble pas présenter de risque sanitaire supplémentaire pour les usagers avant et après combustion, par rapport au gaz naturel actuellement distribué. Les biogaz concernés sont :

- le biogaz épuré issu de déchets ménagers et assimilés produit en ISDND ;
- le biogaz épuré issu de la méthanisation en digesteur de déchets non dangereux :
 - biodéchets triés à la source ou déchets ménagers ;
 - déchets organiques agricoles (effluents d'élevages et déchets végétaux), déchets de la restauration collective et déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire.

Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel dans le réseau GDF [GDF 2007].

Caractéristique	Spécification
PCS (conditions de combustion 0°C et 1,01325 bar)	Gaz de type H : 10,7 à 12,8 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B : 9,5 à 10,5 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe ¹ (conditions de combustion 0°C et 1,01325 bar)	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12,01 à 13,06 kWh/Nm ³ (combustion à 25°C : 11,97 à 13,03)
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la pression maximale de service du réseau en aval du raccordement
Point de rosée hydrocarbures	Inférieur à -2°C à 70 bar
Teneur en soufre total	Inférieure à 30 mgS/Nm ³
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/Nm ³
Teneur en soufre de H ₂ S + oxy sulfure de carbone (COS)	Inférieure à 5 mgS/Nm ³
Teneur en CO ₂	Inférieure à 2,5% (molaire)

¹ L'indice de Wobbe se définit comme étant le quotient entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz (en kWh/Nm³) et la racine carrée de sa densité par rapport à l'air. Il est utilisé, par exemple, pour déterminer les pressions d'alimentation à appliquer à un injecteur pour conserver la puissance pour des pressions variables.

Caractéristique	Spécification
Teneur en Tétrahydrothiophène (THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/Nm ³
Teneur en O ₂	Inférieure à 100 ppmv
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire
Hg	Inférieur à 1 µg/Nm ³
Cl	Inférieur à 1 mg/Nm ³
F	Inférieur à 10 mg/Nm ³
H ₂	Inférieur à 6%
NH ₃	Inférieur à 3 mg/Nm ³
CO	Inférieur à 2%

En revanche l'expertise collective ne permet pas de conclure sur les biogaz issus de boues de STEP et des déchets industriels autres que les déchets organiques fermentescibles de l'industrie agro-alimentaire. L'AFSSET considère, notamment en raison de la grande variabilité qui caractérise ces activités, qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour faire une évaluation satisfaisante des risques sanitaires et préconise d'écarter, dans l'immédiat, l'injection dans le réseau de biogaz issus de ces catégories de déchets. Cependant, si l'injection dans le réseau de tels biogaz était sollicitée, l'AFSSET recommande qu'une nouvelle évaluation des risques sanitaires, fondée sur des analyses de composition sur le site concerné, et s'appuyant sur la méthode proposée par le rapport d'expertise collective, soit conduite préalablement à l'injection.

L'AFSSET rappelle que le présent avis tient compte de l'efficacité d'épuration qui est actuellement mise en place pour satisfaire aux spécifications de GDF pour l'injection de gaz autre que du gaz naturel. De ce fait, une modification de ces spécifications justifierait une nouvelle évaluation des risques dès lors qu'elle aurait un impact sur les conditions d'épuration. Toutefois l'AFSSET souligne le manque de données disponibles sur les compositions chimique et microbiologique des biogaz épurés, du gaz naturel ainsi que de leurs résidus de combustion et les difficultés qui en résultent pour la réalisation de cette évaluation. Aussi, l'AFSSET considère qu'il est prématuré de chercher à déterminer les caractéristiques d'un biogaz type (ou un référentiel) pour l'injection dans le réseau de distribution du gaz naturel.

2010 : Le contexte réglementaire en France, pour le biométhane, a connu des avancées décisives depuis la parution de la circulaire du 24 décembre 2010 relative aux modalités d'application des décrets n°2009-1341, n° 2010-369 et n° 2010-875 modifiant la nomenclature des installations classées exerçant une activité de traitement de déchets [*Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement 2010*]. Dans cette circulaire se trouve avec une incitation, dans la mesure du possible, à une valorisation la plus directe possible du biogaz issu d'installations de méthanisation.

2011 : Parution de décrets et d'arrêtés relatifs à l'injection du biométhane sur les réseaux de distribution et de transport du gaz naturel :

- **Décret n° 2011-1594** du 21 novembre 2011 relatif aux conditions de vente du biométhane aux fournisseurs de gaz naturel ;
- **Décret n° 2011-1595** du 21 novembre 2011 relatif à la compensation des charges de service public portant sur l'achat de biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel ;
- **Décret n° 2011-1596** du 21 novembre 2011 relatif aux garanties d'origine du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel ;

- **Décret n° 2011-1597** du 21 novembre 2011 relatif aux conditions de contractualisation entre producteurs de biométhane et fournisseurs de gaz naturel ;
- **Arrêté** du 23 novembre 2011 fixant la nature des intrants dans la production de biométhane pour l'injection dans les réseaux de gaz naturel ;
- **Arrêté** du 23 novembre 2011 relatif aux modalités de désignation de l'acheteur de biométhane de dernier recours ;
- **Arrêté** du 23 novembre 2011 fixant la part du montant des valorisations financières des garanties d'origine venant en réduction des charges de service public portant sur l'achat de biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel donnant droit à compensation ;
- **Arrêté** du 23 novembre 2011 fixant les conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel.

2014 : De nouvelles modifications réglementaires ont été opérées en 2014, et sont parus le décret et les arrêtés suivants :

- **Décret n° 2014-672** du 24 juin 2014 modifiant le décret n° 2011-1597 du 21 novembre 2011 relatif aux conditions de contractualisation entre producteurs de biométhane et fournisseurs de gaz naturel ;
- **Arrêté** du 24 juin 2014 modifiant l'arrêté du 23 novembre 2011 fixant la nature des intrants dans la production de biométhane pour l'injection dans les réseaux de gaz naturel ; **cet arrêté autorise dorénavant l'injection de biométhane produit à partir de boues de STEP**. Les déchets industriels (issus de papeteries, eaux de lavages, déchets de procédés de transformation ...) hormis certains déchets de l'industrie agroalimentaire restent quant à eux interdits. Pour les ISDND, pour que le biométhane soit injectable, elles ne doivent entrer que des déchets ménagers ou assimilés ;
- **Arrêté** du 24 juin 2014 modifiant l'arrêté du 23 novembre 2011 fixant les conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel (8bis)

Les tarifs¹ de rachat du biométhane en vigueur en Mars 2016 sont de 4,5c€ à 9,5c€ par kWh PCS injecté respectivement pour des installations allant de 50Nm³/h à 350Nm³/h et suivant l'origine du biogaz le mode de calcul est différent. Pour les installations de méthanisation (excluant les ISDND), une prime vient s'ajouter à ce tarif de base en fonction du tonnage et du type de substrat (d'une part les déchets des collectivités, des ménages (et assimilés) et de la restauration hors domicile et d'autre part les produits issus de cultures intercalaires à vocation énergétique, les déchets ou résidus issus de l'agriculture, de la sylviculture, de l'industrie agroalimentaire ou autres agro-industries).

Ce mode de valorisation, certes contraignant en termes de purification, présente l'avantage d'être une valorisation totale qui n'est pas affectée par des rendements de transformation comme dans le cas de la valorisation électrique.

III.1.4.2. Exemples de réalisations

On dénombre en Mars 2016 plus de 400 unités de méthanisation en France, elles sont encore peu à valoriser leur biogaz en biométhane et à l'injecter dans les réseaux de gaz².

A fin mars 2015, 8 installations produisent et injectent leur biométhane dans le réseau de GrDF (pour comparaison, en 2013, aux Pays-Bas, 23 sites procédaient déjà à l'injection de biométhane dans le réseau, et 153 sites en Allemagne en 2014 [Polman et al. 2015]). D'autres sont en train d'être raccordées sur les réseaux de distribution (ELD = Entreprise Locale de Distribution et GrDF) comme de transport (GRTgaz et TIGF = Transport Infrastructures Gaz France).

¹ <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000024833895> (consulté le 06 Mars 2016)

² <http://carto.sinoe.org/carto/methanisation/flash/> (Consulté le 06 Mars 2016)

Une vingtaine de projets d'injection étaient prévus pour la fin 2015, en France. Ces projets sont répartis sur tout le territoire français et leurs tailles varient beaucoup. La majorité (85%) prévoit d'injecter entre 60 et 350 Nm³/h de biométhane et pour certains (6%), le débit d'injection devrait même dépasser les 500 Nm³/h.

La Figure 28 présente la carte des 16 sites implantés depuis 2011 réalisant de l'injection en France au 21 Décembre 2015. Ces sites d'injections sont majoritairement issus de biogaz agricole dit « méthanisation à la ferme ». 2 sites sont basés sur de la méthanisation contenant des biodéchets domestiques. La production de l'ensemble de ces 16 sites s'élève à 210 MWh, soit l'équivalent de la consommation de 13 000 foyers (4 personnes, tout en gaz). GRTgaz prévoit la concrétisation de 3 à 5 projets par an au cours des prochaines années. Plusieurs centaines de projets sont en cours, à des stades différents. Selon les scénarios, le biométhane pourrait représenter de 23 à 39% du mix réseau à l'horizon 2050¹.

En 2015², 163 GWh de biométhane ont été injectés dans les réseaux de gaz en France, ce qui a permis d'éviter l'émission de 34 000 tonnes de CO₂.



Figure 28 : Carte des sites injectant du biométhane en France au 21 Décembre 2015. Source : <http://www.ale08.org/Le-biomethane-progresse-en-France-790.html?lang=fr> (Consulté le 06 Mars 2016).

Les exemples présentés ci-après sont les retours d'expérience d'un site pionnier où l'expérience n'a pas été concrétisée et des 4 premiers sites à avoir injecté du biométhane dans le réseau en France.

ISDND de Montech (Tarn et Garonne)

En France, une initiative visant à valoriser le biogaz par cette voie a été mise en route à la décharge de Montech dans le Tarn et Garonne (82) en 1998. Après épuration, le biogaz devait être introduit dans le réseau de transport de gaz naturel de la société Gaz du Sud-Ouest (GSO). Cette première

¹ <http://www.ale08.org/Le-biomethane-progresse-en-France-790.html?lang=fr> (Consulté le 02 Mars 2016)

² <http://www.grtgaz.com/medias/tous-les-communiques/detail-actus/article/grtgaz-sengage-aux-cotes-des-territoires-dans-la-transition-energetique.html> (Consulté le 04 Mars 2016)

expérience a été interrompue en 2000 suite à l'avis du Comité Supérieur d'Hygiène Public de France (CSHPF) [AFSSET 2008] qui concluait sur un avis contraire à l'injection du biogaz dans le réseau en prenant en considération, entre autres, les incertitudes sur les toxiques présents et ceux susceptibles de se former après combustion, les difficultés pour réaliser et maîtriser les dilutions au sein de la dynamique du réseau gazier, l'impossibilité d'effectuer des contrôles chez l'utilisateur, le nombre très limité d'expériences étrangères et enfin l'existence d'autres modes de valorisation.

Centre de Valorisation Organique (CVO) de Lille-Sequedin ^{1 2}

Une deuxième expérience a été mise en place en 2007 à Lille-Sequedin, le site CVO est la première expérience française d'injection (débutée le 17 Juin 2011) dans le réseau de Gaz réseau Distribution de France (GrDF), qui est une filiale du groupe GDF Suez. Des cahiers des charges adaptés à ce projet ont été réalisés pour Lille Métropole Communauté Urbaine (LMCU) :

- cahier des charges du poste d'injection et du dispositif local de mesurage du biogaz injecté à Lille-Sequedin [GrDF a] ;
- cahier des charges fonctionnel d'une station d'odorisation de biogaz à Lille-Sequedin [GrDF b] ;
- cahier des charges fonctionnel du contrôle des caractéristiques du biogaz injecté à Lille-Sequedin [GrDF c].

Le CVO est dimensionné pour traiter 108000 t/an de déchets organiques. Les biodéchets proviennent de :

- Déchets collectés en porte à porte (47 000 t/an)
- Déchets verts de déchetterie (42 000 t/an)
- Déchets de restauration collective (8 000 t/an)
- Déchets municipaux (11 000 t/an).

Ces déchets sont méthanisés à 57°C pendant 25 jours dans 3 digesteurs, après avoir subi un prétraitement facilitant la digestion. L'épuration se fait par lavage à l'eau avec la technologie Flotech.

Entre le 17 Juin 2011 et fin Novembre 2011, 240 000m³ de biométhane ont été injectés³. L'installation permet actuellement de produire 1 million de Nm³ de biométhane par an, ce qui représente l'alimentation d'une centaine de bus pour la communauté urbaine. Le biométhane produit permet par ailleurs d'alimenter trois camions de livraison de Carrefour, qui approvisionnent une quinzaine de magasins de la région.

A terme, la production annuelle devrait atteindre 4 111 000 m³/an (soit l'équivalent de 4 480 000 litres de diesel), avec un débit de traitement de biogaz brut de 650 m³/h. Le digestat obtenu après méthanisation est valorisé soit par compostage intensif en tunnel, soit par maturation en andains. 20 à 25 000 t/an sont commercialisées aux agriculteurs locaux.

Avant que l'injection dans le réseau GrDF sur ce site soit effective, l'alimentation des bus vers le dépôt de Sequedin était réalisée par une canalisation dédiée (entre Octobre 2010 et Juin 2011) alors que dans d'autres pays européens comme la Suisse, la Suède, l'Autriche, les Pays-Bas et l'Allemagne l'injection était déjà pratiquée à ces dates [AFSSET 2008].

Il faut cependant noter que bien que l'injection réseau soit effective sur ce site, les configurations du réseau de gaz font que quasiment la totalité du biométhane injecté est utilisée pour l'alimentation des bus et n'arrive pas aux domiciles de particuliers.

¹ <http://www.afgnv.info/attachment/295375/> (Consulté le 03 Février 2016)

² <http://www.injectionbiomethane.fr/construire-votre-projet/5-les-realizations/19-retour-sur-les-projets-existants.html> (Consulté le 03 Février 2016)

³ <http://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/biogaz/sequedin.php> (Consulté le 03 Février 2016)

Méthavalor – Forbach ¹

Un deuxième site procède effectivement en partie à l'injection réseau. Il s'agit de Méthavalor à Forbach en Lorraine. Le Sydeme (Syndicat Mixte de Transport et de Traitement des Déchets Ménagers de Moselle-Est) a mis en place un système de collecte unique (procédé Multiflux) afin de faciliter la démarche de tri aux riverains. Ces derniers disposent de trois types de sacs pour répartir leurs déchets : vert pour les biodéchets, orange pour les recyclables et bleu pour le reste. Ces trois sacs sont ramassés ensemble : même poubelle, même jour de collecte, même camions de ramassage. Ils sont séparés dans les centres de tris multiflux grâce à un système optique de reconnaissance des couleurs. Les sacs verts sont acheminés jusqu'à Méthavalor où ils sont méthanisés avec d'autres biodéchets de la restauration collective, des industries agro-alimentaires ou encore des déchets verts broyés. Tous ces biodéchets représentent à peu près 45 000 tonnes par an. La méthanisation se fait par voie semi-humide, particulièrement adaptée à la méthanisation de biodéchets ménagers et de déchets verts (MS = 25 à 35%). Le digesteur est à environ 55°C. Le digestat obtenu est valorisé de plusieurs façons : une partie reste solide et permet de faire 8000 t de compost par an et l'autre partie devient liquide et sert d'engrais (10 000 m³/an).

L'installation permet de produire 5 500 000 m³ de biogaz :

~ 800 000 Nm³/an sont épurés afin d'être injectés sur le réseau GrDF (4000 MWh produits par an) ; Le système d'upgrading a été fourni par Air Liquide, la technique utilisée est la purification par membrane

~ 4 700 000 Nm³/an sont valorisés par cogénération et injectés soit dans le réseau ErDF (10 900 MWh/an) soit dans le réseau local de chaleur (12 400 MWh/an).

Le biométhane injecté dans le réseau de distribution permet notamment d'alimenter la flotte de véhicules du Sydeme (tracteurs, porteurs, bennes de collectes et utilitaires). Il est aussi accessible aux particuliers dans une station-service publique.

SAS Bioénergie de la Brie – Chaumes-en-Brie²

En 2008, un projet de méthanisation avec injection directe de biométhane dans le réseau GrDF a été lancé à Chaumes-en-Brie (77) à la ferme d'Arcy (280 hectares de cultures céréalières (blé, orge, colza, maïs, betteraves), 100 hectares de prairies et un élevage bovin de 500 animaux à savoir mères et veaux de race Limousine).

L'installation d'injection a été mise en service en août 2013. Elle constitue la première unité française à injecter dans le réseau de gaz naturel un biométhane issu de la méthanisation de déchets agricoles :

- lisiers et fumiers de l'exploitation bovine ;
- complément par des sous-produits organiques industriels, des boues issues de l'industrie agro-alimentaire et de lactosérum provenant d'une fromagerie voisine.

Le rendement énergétique théorique de l'installation est maximisé et est de 93,75%. Chaque année, l'unité traite 12 000 tonnes de déchets et produit 10 500 tonnes de digestat ainsi que 10 100 MWh de biogaz. Le digestat est réutilisé comme fertilisant, une exploitation a ainsi pu réduire de 90% son utilisation d'engrais chimiques.

¹ <http://www.injectionbiomethane.fr/construire-votre-projet/5-les-realizations/19-retour-sur-les-projets-existants.html> (Consulté le 03 Février 2016)

² <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/methanisation-injection-directe-biogaz-2014.pdf> (Consulté le 03 Mars 2016)

L'upgrading du biogaz en biométhane est réalisé par procédé membranaire. La teneur en méthane obtenue est supérieure à 97% et la production annuelle permet de fournir 1500 foyers raccordés au réseau de gaz des 5 communes environnantes.

Agribiométhane – Mortagne sur Sèvre

Le quatrième site d'injection de biométhane a été mis en service le 18 avril 2014. Agribiométhane est situé à Mortagne sur Sèvre en Vendée et est porté par 10 agriculteurs. Leurs effluents d'élevage mélangés à des déchets agroalimentaires doivent permettre de produire 6 GWh/an de biométhane et d'économiser 75 t/an d'engrais chimiques grâce à la valorisation du digestat [Sigot 2014].

III.1.4.3. Quid des COVSi lors de l'injection réseau et avenir de la filière

La question se pose également de savoir comment les COVSi vont se comporter dans les brûleurs à gaz domestiques en cas de valorisation pour l'injection réseau si les contraintes épuratoires sur ces composés ne sont pas fixées et que l'analyse de ces composés n'est pas réalisée de manière fiable. [de Arespacochaga et al. 2015] rapportent 2 études qui se sont intéressées à cette question.

- l'une a étudié les effets des COVSi sur 5 chaudières à condensation domestiques avec contrôle du ratio air/gaz et un chauffe-bain avec une configuration classique d'échangeur de chaleur et un contrôle de la combustion. Après 600h d'exposition à 5ppmv de D5, la quantité de chaleur en sortie des chaudières a diminué de 35%, probablement en raison d'un dépôt isolant sur l'échangeur thermique. La concentration de CO émise n'a pas évolué car le ratio air/gaz était contrôlé. S'il n'y a pas ce contrôle la quantité de CO émise augmente. De la silice a été détectée sur la sonde servant à déceler les extinctions de flamme, ce qui correspond à un éventuel arrêt de la chaudière au bout de seulement 35h.

- l'autre a observé les effets négatifs de l'exposition aux COVSi (L2 et D4 en composition équimolaire : 2, 10 et 20 ppmv totaux) pour un four domestique. Les auteurs ne sortent pas de tendances claires car l'extinction est apparue plus tard pour le four exposé à 20ppmv que pour celui exposé à 10ppmv et plus tôt que celui exposé à 2ppmv.

- [Polman et al. 2015] rapporte les résultats d'essais de dopage en COVSi de gaz naturel puis de la combustion de ce mélange en chaudières. 90% des COVSi ajoutés au gaz se retrouvent sous forme de silice sur les échangeurs thermiques de la chaudière. Nous pouvons donc supposer qu'il en serait de même pour les brûleurs des gazinières.

2011 : La Commission Européenne a confié au CEN/CENELEC (organisme en charge de la réalisation de normes en Europe) le mandat M475 pour la définition de normes concernant le biométhane destiné à être utilisé dans les transports et à être injecté dans les réseaux de gaz naturel.

Création du CEN/PC408 sur la qualité de biométhane et du gaz carburant.

La commission miroir pour la France est le BNG 408-255 qui vise à établir la position française à défendre auprès du CEN/PC408.

2016 : Vont sortir les 2 normes. Le biométhane, pour être injecté dans les réseaux de gaz naturel devra répondre à :

- la qualité du gaz naturel pour les paramètres communs au biométhane et au gaz naturel (Norme prEN16726 sur la qualité du gaz de type H)
- la qualité du biométhane pour les paramètres spécifiques au biométhane (norme prEN16723-1 sur la qualité du biométhane pour l'injection dans les réseaux de gaz naturel)

Cette dernière norme va notamment fixer une valeur seuil sur la teneur en COVSi dans le biométhane. Les valeurs seuils sont déterminées en fonction des risques, les COVSi dans le

biométhane vont former des dépôts sur les éléments des chaudières et donc engendrer une baisse de rendement, une augmentation des émissions de CO et des casses du matériel. A l'heure actuelle, les normes ne sont pas encore sorties et la valeur n'est pas encore fixée mais le groupe de normalisation propose une fourchette de valeur entre **0,3 et 1mgSi/m³ et avec une détermination selon la procédure ISO 16017-1** « *Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption / désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 1 : échantillonnage par pompage* » (**analyse par TD-GC-MS**). Cette valeur dépend de beaucoup de paramètres puisqu'il va s'agir d'une norme européenne prenant en compte des réglementations et des pratiques de maintenance sur les chaudières dans chaque pays ainsi que les intrants utilisés dans les différents pays. [Rabetsimamanga 2016].

A l'heure actuelle nous ne disposons pas de publications académiques, de retours d'expérience et d'assez de recul pour le couple « COVSi / injection ». Cependant, les difficultés analytiques liés à la quantification de ces composés est un point clef dans le projet de valeur seuil pour le biométhane injecté.

III.1.5. Carburant automobile

La valorisation du biogaz en tant que carburant automobile est un mode récent de valorisation mais qui tend à se développer compte tenu des objectifs de l'UE en termes d'utilisation des biocarburants. Le livre vert sur la sécurité d'approvisionnement en énergie (COM/2000/769) suggère une utilisation de 20% de carburants alternatifs (incluant le gaz naturel, les biocarburants et l'hydrogène) à l'horizon 2020¹. La directive européenne 2003/30/CE sur les biocarburants [Parlement européen et conseil de l'Union Européenne 2003] a fixé pour le 31 Décembre 2010 un objectif d'utilisation de biocarburant à hauteur de 5,75% (calculé en fonction de la teneur énergétique) de la quantité totale d'essence et de diesel mise en vente sur le marché à des fins de transport. Cet objectif a été réévalué à 10% pour l'horizon 2020 tandis que le Livre vert de la Commission Européenne sur la sécurité d'approvisionnement énergétique (COM/2000/769) proposait pour l'horizon 2020 une substitution de 20% des carburants fossiles par des carburants alternatifs (biocarburants et autres carburants de substitution, hydrogène y compris).

Pour être utilisé comme carburant, le biogaz nécessite une purification drastique (identique à celle du biométhane pour l'injection réseau), en effet, il doit répondre aux spécifications en vigueur relatives aux gaz naturels (Tableau 13) pour pouvoir s'y substituer parfaitement et ainsi éviter des difficultés techniques et administratives. En effet la teneur minimale en méthane doit être de 96%. Les spécifications ne mentionnent pas de limites en ce qui concerne les COVSi.

Il existe un certain nombre d'expériences concernant le biogaz carburant, dont certaines françaises. Tout d'abord il est important de citer le projet européen Biogasmax² initié en 2006 qui rassemble 30 partenaires au travers de 7 pays dont la France (ville de Lille via le LMCU). Le projet avait pour vocation de "mettre en réseau, sur l'ensemble du territoire européen, les différentes expérimentations liées au biométhane afin de partager les expériences et mettre en place des pratiques d'excellence pour la gestion des transports urbains". Il devait permettre de rentrer dans un cercle vertueux consistant en la production de biogaz à partir de différents déchets que les villes doivent de toute façon gérer d'une manière ou d'une autre. Lors de ce processus, Biogasmax visait à maîtriser les

¹ http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/74226_biogasmax.pdf (Consulté le 03 Mars 2016)

² <http://www.biogasmax.fr/> (Consulté le 03 Avril 2011)

impacts économiques et écologiques afin de produire du carburant pour les transports sans dommage pour l'environnement.

Les activités de recherche et de développement proposées dans le cadre du projet Biogasmax étaient étroitement liées aux quatre principaux domaines d'activités techniques suivants :

- la production de biogaz à partir de différents types de déchets ;
- l'upgrading du biogaz pour qu'il atteigne la qualité de carburant (biométhane) ;
- la distribution pour le transport et l'injection dans les réseaux de gaz naturel ;
- l'utilisation dans les véhicules pour augmenter le nombre de véhicules roulant au biométhane.

Chaque site choisi devait servir de démonstration pour un ensemble de paramètres, ceci est résumé dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Parties du projet Biogasmax réalisées sur les sites européens

Contenu des projets de démonstration	Lille Métropole Communauté Urbaine (France)	Stockholm (Suède)	Göteborg (Suède)	Rome (Italie)	Torun et Zielona Góra (Pologne)
Production	-Déchets organiques -Eaux usées	-Déchets des restaurants -Eaux usées	-Déchets municipaux -Substrats agricoles	-Décharges -Déchets organiques	-Eaux usées -Décharge -Agriculture
Upgrading	-Lavage à l'eau	-Lavage à l'eau -Adsorption par modulation de pression	-Distillation cryogénique -Absorption par solvant	-Lavage à l'eau	
Distribution	-Stations-service pour approvisionnement direct -Intégration de dépôts -Injection dans le réseau de gaz naturel	-Caissons mobiles équipés de bouteilles de biométhane sous pression -Autoroutes avec stations-service de biométhane	-Stations-service d'approvisionnement direct -Autoroutes avec stations-service de biométhane -Injection dans le réseau de gaz naturel	-Stations- service -Cuves de stockage	
Utilisation dans les véhicules	-Collecte des déchets -Véhicules de service -Bus	-Taxis et véhicules de livraisons -Navettes d'aéroport -Réseau de conducteurs propres	-réseaux de conducteurs propres -bennes à ordures ménagères à moteur hybride (électrique-gaz)	-Bennes à ordures ménagères	-parcs automobiles municipaux -Véhicules de service

Un rapport de 2010 fait la synthèse du projet [*Biogasmax 2010*], quelques-unes des principales conclusions sont listées ci-après :

- la nécessité d'adapter les stations-services ;
- le biométhane n'a pas posé de problème en tant que carburant de véhicule et il fonctionne de la même façon que les carburants classiques
- L'intérêt d'un label « NatureMade » pour informer les utilisateurs qui sont d'accord pour payer plus cher s'il y a un but environnemental
- Pour l'injection réseau : compte tenu des coûts d'upgrading, le biométhane demeure plus onéreux que le gaz naturel, seuls les sites produisant à minima aux alentours de 700Nm³/h de biogaz peuvent y trouver une rentabilité économique.

La conclusion la plus importante est la proposition d'un modèle pour les spécifications du biométhane (Tableau 15). Ils font clairement apparaître une valeur limite pour les COVSi qu'ils proposent de fixer à 10mgSi/Nm³.

Tableau 15 : Proposition de Biogasmax pour l'établissement des spécifications techniques pour le biométhane (Novembre 2010). Reproduit de [*Biogasmax 2010*].

Parameter	Unit	L-Gas	H-Gas
Wobbe Index (range) $W_{s,n}$	kWh / m ³	10.86 – 12.44	12.69 – 15.19
	MJ / m ³	39.1 – 44.8	45.7 – 54.7
Heating value (range) $H_{s,n}$	kWh / Nm ³	8.4 – 13.1	
	MJ / Nm ³	30.2 – 47.2	
Relative density d_n	-	0.55 – 0.75	
CO ₂	Vol.-%	≤ 11	≤ 6
Hydrocarbons (without CH ₄): condensation point	°C	Soil temperature (related to grid pressure of connected grid)	
Water dew point	°C	Soil temperature	
Dust	-	Technically free	
O ₂	%	≤ 3	
Sulphur (total)	mgS / Nm ³	≤ 30	
THT	mg / Nm ³	15-40	
H ₂ S	mg / Nm ³	≤ 5	
H ₂	Vol.-%	≤ 10	
NH ₃	mg / Nm ³	≤ 3 - 20	
Additional parameters (depending on specific substrates*) (Based on current range applied in Europe)			
Organic silicon compounds (calculated as Si)	mg / Nm ³	≤ 10	
F	mg / Nm ³	≤ 10 - 25	
Cl	mg / Nm ³	≤ 1 - 50	
Hg	µg / Nm ³	≤ 1	

* Landfill gas, sewage sludge,...

Pour situer quelques dates clefs¹ du modèle de la ville de Lille pour les travaux français concernant les véhicules fonctionnant au gaz, on peut noter :

- **1990** : *lancement d'une expérimentation de valorisation en méthane-carburant du biogaz excédentaire issu de la digestion des boues de la station d'épuration de Marquette ;
*mise au point d'un pilote de concentration du biogaz afin d'augmenter sa concentration en méthane de 60 à 97 % (élimination du CO₂ et des polluants résiduels par lavage à l'eau sous pression) ;
*projet soutenu par l'Union Européenne dans le cadre du programme Thermie.
- **1994** : *premiers bus au gaz en circulation produit localement dans la station d'épuration des eaux de Marquette ;

¹ http://www.appa.asso.fr/_adminsited/Repertoire/7/Fichier/22-090115054741.pdf (Consulté le 01 Mars 2010)

- **1999** : *décision de remplacement progressif mais total de la flotte de bus diesel par des bus au gaz ;
- **2001** : *60 bus au gaz en fonctionnement, puis 100 en **2002**, 127 en **2004**, 270 début **2007** (mais ils ne sont pas tous alimentés au biométhane).
- **2007**¹ : * 100 bus sont alimentés en biométhane grâce à une canalisation dédiée depuis le CVO.
- **2011** : * alimentation en biométhane de la centaine de bus via le réseau GrDF après injection du biométhane ainsi que de 3 camions Carrefour.

De cette évolution, Lille se place comme pionnière et constitue le modèle français de l'utilisation de biogaz-carburant et d'injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel.

Méthavalor à Forbach, réalisant également de l'injection réseau, alimente² depuis octobre 2012 la première « station-service » française (Morsbach en Moselle) publique fournissant du biométhane à la pompe pour l'ensemble des véhicules roulant au GNV.

Au niveau académique, une étude économique et environnementale [Murphy *et al.* 2004] a été réalisée en Irlande pour comparer la rentabilité de la production de carburant et la cogénération. Il s'avère que le meilleur scénario est la valorisation en tant que carburant combinée à une unité de cogénération sur site pour satisfaire les besoins en électricité pour la purification du biogaz. Il en ressort que, dans ce cas, seulement 53% du biogaz sont disponibles pour l'export. Bien évidemment, ces conclusions ne sont pas directement transposables à d'autres pays car il faut prendre en compte les conditions économiques de rachat d'électricité et les tarifs des carburants pour réévaluer les rentabilités des divers scénarios. Toutefois, cette étude peut servir de modèle pour d'autres études similaires dans d'autres conditions socio-économiques.

Le projet de normalisation pour la qualité du biométhane inclut le bioGNV. Le cadre réglementaire sera donc le même que celui présenté dans le paragraphe §0 p.55 concernant les COVSi dans le biométhane.

Our rappel, le projet de norme propose une fourchette de valeur entre **0,3 et 1mgSi/m³ (analyse par TD-GC-MS)**. Ce qui est finalement bien plus drastique que la proposition faite en 2010 par le bilan du projet Biogasmax.

III.1.6. Bilan de la valorisation du biogaz

Le biogaz est désormais considéré comme une énergie renouvelable à part entière. La croissance de sa valorisation énergétique est manifeste en Europe, tout particulièrement en Allemagne et au Royaume-Uni. En France, la marge de progression est encore très importante, les incitations gouvernementales des dernières années avec les incitations sur la modulation de la TGAP et les décrets sur l'injection réseau font que la filière est actuellement en plein essor notamment avec un grand nombre de projets de méthanisation agricole. La quantité de biogaz valorisée devrait augmenter dans les prochaines années. Cependant, les rentabilités financières de la mise en œuvre d'installations de valorisation sont dépendantes de la maîtrise des procédés d'épuration et de la qualité initiale du biogaz en lien avec un choix de valorisation. Le paragraphe suivant fait l'état de l'art des systèmes d'épuration du biogaz et d'upgrading pour la production de biométhane.

¹ <http://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/biogaz/sequedin.php> (Consulté le 03 Février 2016)

² http://www.lepoint.fr/automobile/actualites/la-premiere-station-service-de-biogaz-en-france-inauguree-en-lorraine-23-10-2012-1519947_683.php (Consulté le 04 Mars 2016)

III.2. Epuration du biogaz vis-à-vis des COVSi et upgrading

L'état de l'art qui suit ne se veut pas exhaustif, mais représentatif de l'existant et des développements en cours.

Une revue de 2009 fait l'état des lieux des technologies physico-chimiques et biologiques existantes pour la purification des biogaz [Abatzoglou et Boivin 2009], vis-à-vis d'H₂S et des COVSi. D'autres revues ne s'intéressent qu'aux procédés d'épuration des COVSi [Ajhar et al. 2010b], [Soreanu et al. 2011], ou d'autres encore à H₂S et aux COV en général [Noyola et al. 2006], [Urban et al. 2009].

Certains travaux mentionnent des retours d'expériences à l'échelle industrielle pour les divers systèmes de traitement présentés ci-après [Wheless et Pierce 2004]. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra se référer à ces travaux.

Le Tableau 16 présente un résumé des techniques épuratoire pour les COVSi dans les biogaz et biométhane.

Tableau 16 : Résumé des traitements épuratoires possibles pour les COVSi. Adapté de [Sigot 2011], [Rasi et al. 2011].

Technique	Média	Composés cibles	Avantages	Inconvénients
Refroidissement Cryogénie	A basse température entre -25°C et -70°C	COV (dont COVSi)	Très efficace à basse température	Coûts très élevés pour très basse température
Adsorption physique	Charbons Actifs	H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général)	Régénération possible par augmentation de température	Faible sélectivité →adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération peut être incomplète
	Tamis moléculaires : zéolithes et tamis moléculaires carbonés	H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général)		adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération incomplète
	Gel de silice	COVSi, H ₂ O	Meilleure efficacité épuratoire que CA dans certains cas	adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération controversée
	Alumine	COVSi		adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier)
	Résines	COVSi		adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier)
Adsorption chimique	CA imprégnés de sels de cuivre ou de chrome	COVSi	Bonne efficacité	Gestion des charbons usagés
Absorption physique	Eau, Eau sous pression	H ₂ S, COVSi, halogènes, CO ₂ , NH ₃ et COV (polaires)	Pas de produits chimiques Peu de consommables	Efficacité pour COVSi peu polaires controversée Coût de fonctionnement élevé (pression) Pertes CH ₄ possibles
	Solvants : Tétradécane, hydrocarbure liquide	COVSi	Bonne efficacité dans certains cas	Sélectivité des solvants Gestion des effluents liquides
Absorption chimique	Solution acide concentrée : H ₂ SO ₄ > 48% HNO ₃ > 65%	COVSi	Bonne efficacité	Absorption à haute température (60°C) Traces possibles d'H ₂ SO ₄ ou d'HNO ₃ dans le biogaz (stripping) utilisation d'acides concentrés
Séparation membranaire	Membrane polymère, élastomère à base de silicone (PDMS)	H ₂ S, CO ₂ : objectif biométhane COVSi : potentiellement applicable	Procédé sec Pas de produits chimiques Peu de maintenance	Haute pression : 20 bars Elimination des autres impuretés nécessaire au préalable Pertes CH ₄ possibles Risque de relargage Si

Technique	Média	Composés cibles	Avantages	Inconvénients
				organique si membrane en silicone
Traitement biologique	Organismes vivants (bactéries, champignons...)	H ₂ S, COVSi, COV	Peut servir de prétraitement économique	Peu efficace pour COVSi
Procédés catalytiques	Alumine activée	COVSi	Peut servir de prétraitement économique	Abattement partiel Régénération impossible

Commercialement, la seule méthode d'épuration disponible pour les COVSi est l'adsorption, majoritairement sur CA fournis en silos ou sur des lits multiples d'adsorbants pour un criblage complet de l'ensemble des COV à éliminer. Desotec, Verdesis, Prodeval sont des exemples de fournisseurs de systèmes de traitement pour les COVSi des biogaz.

III.2.1. La condensation par cryogénie

La cryogénie se base sur l'abaissement des pressions de vapeur des composés volatils en fonction de la diminution de la température. Ainsi, à une température donnée, tous les composés possédant un point de rosée inférieur se verront condensés. Les COV condensés sont récupérés, soit à l'état liquide, soit à l'état solide en fonction de la température d'opération du groupe cryogénique.

Sur les plateformes de valorisation électrique des biogaz par combustion dans des moteurs thermiques, des condenseurs sont installés dans le but principal d'abaisser les teneurs en vapeur d'eau du biogaz.

On peut citer comme exemple d'entreprises fournissant des sécheurs de biogaz :

- **Van Gas Technologies**¹ : systèmes de séchage des biogaz avant valorisation en moteurs à combustion ou microturbines ; point de rosée à 35°F (~1,67°C).
- **Verdesis**² : systèmes composés de groupes froids, d'échangeurs gaz/eau, d'économiseur gaz/gaz (pour économiser la consommation des groupes froid) et de dévésiculeurs. En sortie, le point de rosée du biogaz est garanti à 5°C, sa température à 15°C et son taux d'humidité inférieur à 80%.

L'effet des condenseurs sur l'épuration des COVSi a été évalué par analyse du biogaz en amont et aval, sur une installation dont les spécifications sont de fournir un point de rosée à 5°C (ce qui correspond à une humidité relative de 38% à 20°C après réchauffement du biogaz). Cette opération permet d'abattre entre 9 et 11% des COVSi présents respectivement dans des biogaz de STEP (D4, D5, D3) et d'ISD (D4, TMSol, L2, D5, D3) [Schweigkofler et Niessner 2001].

Les efficacités épuratoires dépendent fortement de la température, ainsi 25,9% des COVSi (étude sur D4 et D5 présents dans le biogaz brut) sont éliminés à -25°C contre 99,3% (étude sur L3, D4 et D5 présents dans le biogaz brut) à -70°C [Hagmann et al. 2001]. Une autre étude rapporte les taux d'épuration suivants pour les COVSi : 25% à 2°C et 90% à des températures inférieures à -30°C [Prabucki et al. 2001].

Une épuration du TMSol de l'ordre de 20 % a été observée pour un refroidissement du gaz entre 3-5°C [Piechota et al. 2012].

Sur le principe, cette technique permettrait d'éliminer tous les COV à condition de descendre à très basses températures (-70°C), ainsi que de sécher le biogaz. Néanmoins, et compte tenu des débits

¹ <http://www.vangastech.com/images/stories/pdf/Landfill%20and%20Digester%20Gas%20Dryers.pdf> (Consulté le 03 Avril 2011)

² <http://www.verdesis.net/valorisation/traitement/sechage.html> (Consulté le 05 Mars 2010)

de gaz à traiter sur une exploitation industrielle, les limitations techniques et surtout économiques sont évidentes si la température à atteindre pour des efficacités de traitement optimales est trop basse. Cette technique, en tant que traitement réel des COVSi (à très basse température), ne peut donc être envisagée (pour des raisons économiques) que sur les sites d'upgrading par voie cryogénique du biogaz en biométhane (donc où la technologie est déjà en place dans un but d'éliminations du CO₂). Nous ne disposons pas de retours à l'échelle réelle, il serait intéressant de pouvoir confirmer que sur les biométhane produits par cryogénie du biogaz, nous n'observons plus de COVSi.

III.2.2. Procédés d'épuration par adsorption (gaz-solide)

III.2.2.1. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Par le terme surface, il faut comprendre les surfaces externes et internes générées par l'ensemble des cavités et pores du matériau. L'adsorption des molécules peut être réalisée selon divers processus plus ou moins énergétiques. Plusieurs types d'adsorption existent :

La physisorption

La physisorption, ou adsorption physique, met en jeu des énergies de liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. Ce type d'adsorption peut être multicouche. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses de désorption (~évaporation) et d'adsorption (~condensation) sont égales. L'adsorption physique est un phénomène exothermique et est donc favorisée par une baisse de la température.

La chimisorption

La chimisorption ou adsorption chimique met en jeu des énergies de liaisons importantes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire. La chimisorption est réalisée sur adsorbant imprégné d'un réactif.

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux qui ont des surfaces spécifiques typiquement comprises entre 200 et 2000 m².g⁻¹. C'est donc sur cette surface que certains composés et polluants présents dans un fluide vont se transférer.

Le processus d'adsorption se déroule en 7 étapes (Figure 29) :

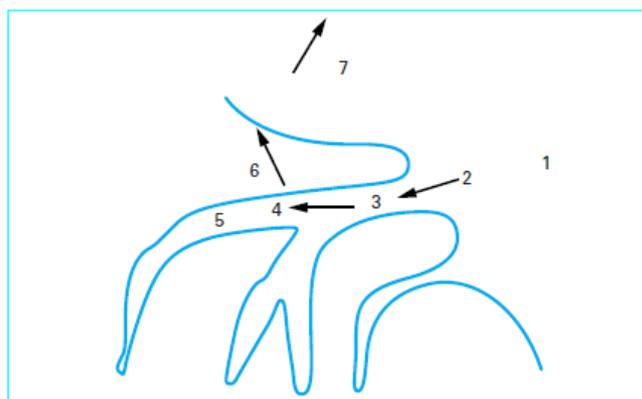


Figure 29 : Représentation schématique des différentes étapes du phénomène d'adsorption (physique ou chimique) dans une structure poreuse - Reproduit de [Le Cloirec 2003].

- 1) La diffusion du fluide vers la couche limite du matériau ;
- 2) Le transfert externe à travers la couche limite, dont la cinétique est essentiellement conditionnée par la surface externe du matériau ;
- 3) Le transfert interne à l'intérieur de la porosité, dont la cinétique est conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse ;
- 4) L'interaction du composé avec la surface du matériau et les éventuelles réactions chimiques avec les sites actifs ;
- 5) Les éventuelles diffusions en surface de l'adsorbant ;
- 6) Le dégagement de chaleur dans l'adsorbant dû à l'exothermicité de la réaction d'adsorption ;
- 7) La diffusion de chaleur dans la phase fluide.

III.2.2.2. Systèmes de traitement industriel basés sur l'adsorption

Industriellement, les traitements épuratoires du biogaz fonctionnant en adsorption utilisent majoritairement des Charbons Actifs (CA) que ce soit pour l'épuration d'H₂S ou des COVSi.

La solution la plus simple est l'installation sur site d'un ou plusieurs silos de CA. Le CA usagé est ensuite éliminé (stockage en ISD) ou régénéré après renvoi chez le fournisseur et est remplacé par du CA neuf si un seul silo sur site. Lorsque deux silos sont en série et que le premier est éliminé, le second silo devient le silo de tête et un silo de CA neuf est mis à sa suite. En France, à l'heure actuelle, ce type de traitement est le plus employé pour du biogaz d'IDSND avec valorisation électrique en moteur.

Des systèmes plus évolués permettant la régénération sur site consistent à utiliser deux silos, l'un dédié au traitement pendant que le second est régénéré. Deux grands procédés existent en fonction du phénomène mis en jeu entre les cycles "adsorption-désorption" :

- **les procédés PSA** (*Pressure Swing Adsorption*) : le principe d'épuration est basé sur la capacité des adsorbants à adsorber plus d'impuretés à haute pression qu'à basse pression. L'adsorption peut être réalisée à pression atmosphérique ou en surpression tandis que la régénération se réalise sous pression réduite relativement à la pression d'adsorption. Les systèmes PSA sont employés également pour l'abatement du CO₂ et donc la production de biométhane.

- **les procédés TSA** (*Temperature Swing Adsorption*) : le principe d'épuration est basé sur la capacité des adsorbants à adsorber plus d'impuretés à basse température qu'à haute température. L'adsorption peut être réalisée à température ambiante ou réduite et la régénération est réalisée par désorption thermique à température plus élevée que l'adsorption.

Plusieurs entreprises proposent des systèmes de traitement basés sur le TSA, on peut citer par exemple l'entreprise **Verdesis**¹ qui commercialise un système nommé SWOP basé sur l'empilement de plusieurs couches de billes adsorbantes telles que des charbons actifs, des charbons actifs imprégnés, et du graphite [Tower et al. 2006]. Le système SWOP consomme 0,5 à 1% du biogaz traité pour permettre une auto-régénération en continu, les billes d'adsorbants sont soutirées de la colonne de traitement et sont régénérées thermiquement puis réintroduites par le haut de la colonne. Les COV désorbés sont brûlés en torchère, la chaleur produite permet la régénération. **Applied Filter Technology**² (AFT) commercialise un autre système sur le même principe sous le nom de SAG™ (*Selective Active Gradient*) pouvant utiliser plus de 270 sortes de graphites poreux polymorphes [Tower 2003] pour optimiser l'adsorption de l'ensemble des composés à épurer. Les deux systèmes SWOP et SAG ont été couplés pour des efficacités maximales, un tel système a été installé sur un site près de Paris.

Le motoriste Jenbacher propose également un système de traitement basé sur le principe du TSA.

III.2.2.3. Elimination des COVSi par adsorption

L'abattement des COVSi du biogaz par adsorption sur CA a été rapporté de nombreuses fois dans la littérature.

Sur charbon actif, la performance épuratoire est supérieure à 99,1 % pour un biogaz contenant L3, D4 et D5 [Hagmann et al. 2001], cette étude ne mentionne pas l'épuration pour les COVSi polaires.

Un comparatif de 22 CA différents ainsi que 2 tamis moléculaires et un gel de silice a été réalisé pour évaluer les différentes efficacités pour l'épuration des COVSi de biogaz de STEP [Matsui et Imamura 2010]. Ce comparatif a été réalisé sur du D4 dilué dans l'azote. Les capacités d'adsorption varient de plus de 50 à un peu moins de 200 mgD4/g pour les CA, de moins de 5 à environ 80 mgD4/g pour les tamis moléculaires (le X13 étant plus efficace que le 8A) et la capacité d'adsorption est légèrement supérieure à 100 mgD4/g pour le gel de silice. Les deux meilleurs CA ont été testés sur site ; une efficacité de 100% a été déterminée pendant 1000h de fonctionnement à un débit de biogaz de 25m³/h et une masse d'adsorbant de 9 kg ce qui correspond dans ces conditions expérimentales à un taux de charge de 50 mg(D4+D5)/gCA.

Divers adsorbants (Tenax TA, Tamis moléculaire X13, Carbopack B (= carbone graphitisé), résine XAD2, charbon actif et gel de silice) ont été évalués vis-à-vis de leurs capacités de rétention pour L2 et D5 en matrice azote [Schweigkofler et Niessner 2001]. Il ressort que tous ces adsorbants présentent de fortes capacités d'adsorption pour le D5 (10 mg/g d'adsorbant) à l'exception du Tenax et du tamis moléculaire qui présentent une percée après une charge de 9 mg/g. Concernant le L2, seul le charbon actif et le gel de silice présentent un taux de charge de 10 mg/g (maximum atteint dans les conditions d'expérimentation de l'étude).

La résine XAD2 est plutôt inefficace, la percée est de 50% après une charge de 0,5 mg. Les trois autres adsorbants sont également peu efficaces pour L2.

L'influence de l'Humidité Relative (RH) sur les capacités d'adsorption de D5 sur gel de silice a également été évaluée, il ressort que pour un gaz sec, la percée survient après une charge de 50 mg/g de gel de silice, alors qu'elle est quasi instantanée (< 3 mg/g) pour une RH de 50%. Les taux de charge obtenus à la saturation et à la percée pour 0,5 g de gel de silice sont présentés dans le Tableau 17.

¹ <http://www.verdesis.net/valorisation/traitement/swop--elimination-des-cov.html> (Consulté le 03 Avril 2011)

² <http://appliedfiltertechnology.com/products/sagpack/> (Consulté le 03 Avril 2011)

Tableau 17 : Influence de l'humidité relative sur les taux de charge du gel de silice vis-à-vis de D5 – Reproduit de [Schweigkofler et Niessner 2001].

Humidité Relative (20°C) (%)	Charge en eau (mg)	Charge COVSi à saturation (mg)		Charge COVSi à la percée (mg)	
		L2	D5	L2	D5
0	0	64-67	54-59	55-62	50-55
10	18-20	54-57	47-50	50-54	42-45
20	32-36	40-43	33-36	31-35	23-27
30	43-47	28-30	22-24	9-11	5-6
50	55-58	21-23	15-17	4-5	< 3

Des essais sur biogaz de STEP séché ont été réalisés, le gel de silice présente une efficacité supérieure à 98%. L'épuration des COVSi par le traitement installé pour H₂S (adsorption sur éponge ferrugineuse) a été évaluée également, les efficacités varient de 31% à 75% entre deux sites étudiés.

Des CA classiques, des CA imprégnés ainsi qu'un gel de silice et une zéolite ont été comparés vis-à-vis de leur efficacité d'adsorption de D4 en matrice biogaz synthétique (CO₂/CH₄ (44/56) volumique) [Finocchio et al. 2009]. Le meilleur taux de charge (878 mgD4/gCA) est obtenu pour un CA imprégné de sels de cuivre et de chrome. Les CA classiques ont un taux de charge de l'ordre de 560-580 mgD4/gCA. Le gel de silice et la zéolite sont moins efficaces avec des charges de 230 et 276 mgD4/g respectivement. Ces mêmes auteurs avaient montré dans une étude précédente la décomposition du D3 sur l'alumine (oxyde acide) à haute température (673 K) [Finocchio et al 2008]. Dans ces conditions le phénomène mis en jeu est la chimisorption. Du méthane est généré et seule la silice reste liée à l'alumine, le taux de charge obtenu est de 310 mgD3/g d'alumine ; l'efficacité de l'alumine diminue avec une baisse de la température. Sur le gel de silice (oxyde acide), le mécanisme est la physisorption, plus efficace à basse température (taux de charge de 760 mgD3/g). Concernant les oxydes basiques étudiés (MgO et CaO), ils sont efficaces pour la décomposition des siloxanes en l'absence de CO₂. La réactivité est en effet diminuée par la carbonatation de la surface. Ils sont donc inutilisables pour l'épuration des COVSi présents dans le biogaz.

Les efficacités d'un CA (Norit RB4), d'un gel de silice (Grace) et d'une zéolite (Faujasite NaX – Sylobead MS 544 Grace) ont été testées en laboratoire vis-à-vis de D3 dans un biogaz synthétique. Les taux de charges sont respectivement de 0,580 ; 0,230 et 0,276 gD3/g (adsorbant). Les taux de désorption (régénération) sont de 4% (100°C) et 8% (200°C) pour le CA ; de 0% pour le gel de silice et de 16% (100°C) et 23% (200°C) pour la zéolite [Montanari et al. 2010]. Les mauvaises régénérations dans les 3 cas sont expliquées par une polymérisation de D3 sur l'adsorbant.

L'alumine, un mélange CA/zéolithe, un mélange Mn/alumine ainsi qu'un tamis moléculaire (X13) ont été évalués comme adsorbant pour l'épuration de D4 [Lee et al. 2001]. Parmi ces 4 adsorbants, le plus efficace pour l'adsorption de D4 apparaît être l'alumine. Les tests ont été réalisés sur biogaz de STEP dont le COVSi majoritaire est D4.

Des fibres de charbons actifs tissées ainsi qu'un gel de silice, une zéolite et un charbon actif en grains ont été évalués à l'échelle laboratoire en matrice synthétique vis-à-vis de L2 et D4. Les taux de charge les plus élevés sont atteints avec les charbons actifs tissés et sont respectivement d'environ 280 et 365 mg/g pour L2 et D4. L'influence de l'humidité a été évaluée, il ressort que des 4 adsorbants testés, seul le charbon actif tissé ne présente pas de diminution d'efficacité lorsque l'humidité est augmentée [Ricaurte Ortega et Subrenat 2009].

[Oshita et al. 2010] ont réalisé une étude comparative en laboratoire de l'efficacité de 10 adsorbants (6 charbons actifs en grains notés AC1 à AC6 ; un gel de silice noté SG1, une zéolite hydrophobe notée Z1 et 2 résines copolymériques styrène-divinylbenzène notées RS1 et RS2) vis-à-vis des

COVSi en utilisant D4 et D5 comme molécule modèle. Les caractéristiques des adsorbants et les résultats de leur étude sont reproduits dans le Tableau 18 et sur la Figure 30.

Tableau 18 : Caractéristiques des adsorbants de l'étude de [Oshita et al. 2010].

Unit	Ash content wt%	TC wt%	Bulk density g/ml	BET-specific surface area: S_{BET} m ² /g	Micropore surface area: S_M m ² /g	S_M/S_{BET} %	External surface area: S_E m ² /g	Total pore volume cm ³ /g	Average pore diameter Nm
AC1	6.5	91.3	1.54	1,080	432	40	644	0.541	2.01
AC2	7.0	88.7	1.49	980	510	52	470	0.507	2.07
AC3	6.6	88.0	1.06	650	532	82	118	0.346	2.13
AC4	6.5	91.7	1.24	1,060	449	42	613	0.808	3.04
AC5	5.6	86.3	1.24	1,100	856	78	240	0.553	2.02
AC6	12.6	71.7	1.52	1,370	334	24	1,040	0.940	2.75
SG1	92.1	0.6	2.11	717	233	33	484	0.376	2.10
Z1	99.1	N.D.	2.17	712	569	80	143	0.506	2.85
RS1	0.0	90.4	1.01	936	-	-	1,080	1.480	6.30
RS2	0.0	93.1	1.04	765	108	14	657	0.933	4.88

N.D.: Not detected.

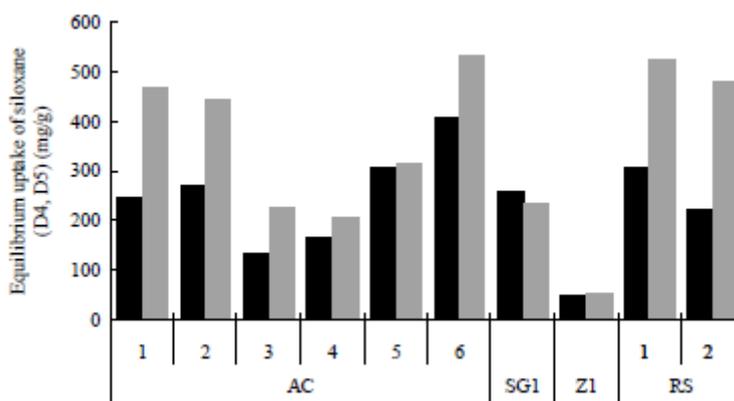


Figure 30 : Taux de charge (mg/g) de D4 et D5 sur divers adsorbants. Reproduit de [Oshita et al. 2010].

Les conclusions des auteurs sont que les capacités d'adsorption vis-à-vis de D4 et D5 augmentent quand la surface BET de l'adsorbant et la surface spécifique augmentent ; caractéristiques conduisant à des grands diamètres de pores.

Une conclusion similaire est donnée pour L2. La capacité d'adsorption pour ce composé augmente quand la surface spécifique augmente pour des charbons actifs. Les zéolites et le gel de silice ne sont pas adaptés à l'épuration de ce composé [Gilson et al. 2013].

[Sigot et al. 2014] rapportent les taux de charge suivants pour D4 sur un CA, un gel de silice et une zéolithe en condition laboratoire dans un matrice N₂ : 52, 113 et 216 mgD4/g(ads) respectivement. Des essais de compétitions d'adsorption entre D4 et H₂S (en mélange) ont été réalisés sur la zéolithe. D4 est adsorbé préférentiellement avec des taux de charges de 100mgD4/g et 66mgH₂S/g (quand les molécules sont en mélange) contre 113mgD4/g et 133mgH₂S/g quand les molécules sont seules.

La Figure 31 et le Tableau 19 présente un résumé des adsorbants utilisés pour l'épuration des COVSi dans les biogaz.

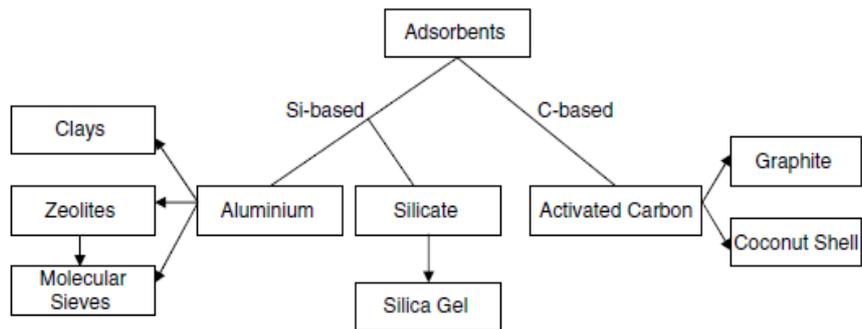


Figure 31 : Types d'adsorbants utilisés pour l'épuration des COVSi du biogaz. Reproduit de [Soreanu et al. 2011].

Tableau 19 : Conditions opératoires et efficacités de traitement par adsorption pour l'élimination des COVSi. Données de la littérature. Reproduit de [Sigot 2011].

Référence	Matrice ¹	COVSi	Concentration d'alimentation (mg/m ³)	Débit de gaz (L/min)	Adsorbant	Efficacité : abattement (%) ou taux charge (mg/g) ²	Masse adsorbant (g)
Hagmann et al. [2001]	Biogaz (origine non spécifiée)	L2 D4 D5	8,8 8,6 33,9		CA	99,1 %	
Matsui et Imamura [2010]	N ₂	D4	4500	15	22 CA 1 GS 2 Z	56-192 104 4-77	après 400 min
	Biogaz de STEP après désulfuration	D4 D5	3 15	417	2 CA	8-13 (D4) 47-63 (D5)	à la percée
Schweigkofler et Niessner [2001]	N ₂	L2 ou D5	1000 1000	0,2	2 résines 1 Z 1 GS 1 CA 1 CARBO	0-2 (L2) ; 9-10* (D5) 2 (L2) ; 9 (D5) 10* (L2) ; 10* (D5) 10* (L2) ; 10* (D5) 1 (L2) ; 10* (D5)	à la percée, sauf * : après 25 min (sans percée)
		L2 ou D5	4000 4000	0,2	1 GS	118 104	à la percée
	Biogaz de STEP brut (HR _{20°C} = 85 %) ou déshumidifié (HR _{20°C} = 38 %)	L2 D3 D4 [†] D5 [†]	COVSi totaux : 16,2 (brut) 14,8 (déshumidifié)		1	GS	Sur COVSi totaux : 40 % (brut) 0 % (brut) 93 % (déshumidifié) 71 % (déshumidifié)
Finocchio et al. [2009]	56 % CH ₄ / 44 % CO ₂ humide (saturé en humidité à 25°C)	D3	5 × 10 ⁶	0,06	2 CA 2 CAI [§] 3 CAI [§] 1 GS 1 Z	561-580 483-878 0-332 230 276	à la percée
Ricaurte Ortega et Subrenat [2009]	Air humide	L2	2500	1	CA tissé	63-70	à la percée
Lee et al. [2001]	Biogaz de STEP	D4	265 ^c	0,1	alumine	6 11	à la percée après 250 min
	60 % CH ₄ /40 % CO ₂	D4	397 ^c	0,1	alumine	32 37	à la percée après 570 min
Finocchio et al. [2008]	56 % CH ₄ /44 % CO ₂ sèche ou humide (saturation à température ambiante)	D3	1,09 × 10 ^{3c}	0,06	alumine T ≥ 250°C	310 (400°C, sec et humide) 240 (250°C, sec) 50 (250°C, humide)	à saturation
Urban et al. [2009]	Biogaz ISDND enrichi en L2 et D4	L2 D4	1667 ^c 1457 ^c	18,5	alumine T = 300°C	50 60	à la percée

¹ Les pourcentages indiqués sont volumiques.

² Les valeurs indiquées sans unités dans le tableau correspondent au taux de charge (en mg/g) ; celles en pourcentage correspondent à l'abattement.

CA : charbon actif GS : gel de silice Z : zéolithe CARBO : adsorbant carboné CAI : charbon actif imprégné

HR_{20°C} : humidité relative à 20°C T : température

[†] COVSi majoritaires

[§] imprégnés de KI ou Cu^{II} + Cr^{IV}

^b imprégnés d'une base

^c en mg/Nm³ (conversion à partir de données en ppmv ou % volumique)

III.2.3. Procédés d'épuration par absorption (gaz-liquide)

III.2.3.1. Principe de l'absorption

L'absorption est un phénomène physique ou chimique où des atomes, des ions ou des molécules pénètrent dans une autre phase (gaz, liquide ou solide). Ce phénomène diffère de l'adsorption dans le sens où les solutés sont "piégés" par un volume et non sur une surface.

L'absorption des COV se réalise par le barbotage de l'échantillon gazeux dans un solvant ayant une affinité pour ces composés. Il est également possible que ceux-ci précipitent. Le temps de contact gaz-liquide et la capacité d'évaporation du solvant (qui ne doit pas être trop élevée) sont les principaux facteurs d'une bonne absorption.

III.2.3.2. Absorption physique

Les phénomènes mis en jeu dans l'absorption physique ne modifient pas la nature du soluté. Dans ce type d'interaction la loi qui régit l'absorption est la loi de partition de Nernst (le rapport de concentration d'un soluté entre 2 phases en contact est une constante pour un soluté donné et les 2 phases en question). Cette constante est fonction de la température.

Un taux d'abattement de 60% est reporté pour un lavage par solvant [*Hagmann et al. 2001*] sur un biogaz contenant majoritairement D4 ; cependant le solvant utilisé n'est pas précisé. [*Ghorbel et al. 2014*] ont réalisé des essais laboratoire en matrice synthétique dans l'air) pour le traitement des siloxanes (modèles sur L2, L3 et D4) du biogaz par absorption dans des huiles dont une huile silicone. La meilleure efficacité est atteinte avec l'huile silicone avec des abattements de 60, 80 et 100% respectivement pour L2, L3 et D4.

Une étude de traitement de biogaz d'ISD à contrecourant par lavage à l'eau sous pression est rapportée. Ce système permet d'éliminer le CO₂ ; les teneurs en méthane du gaz résultant sont de l'ordre de 90%. Ce traitement permet également l'épuration de la totalité d'H₂S. A une pression de 30 bar, un débit liquide de 10 l/min et un débit gazeux de 100 l/min, aucun abattement des COVSi n'est observé. Les teneurs en sortie de traitement (0,5-3,1 mg/m³) sont même légèrement supérieures à celles observées dans le biogaz brut (0,3-2,8 mg/m³) mais la question se pose de la significativité de cette différence au vu de la méthode d'analyse (prélèvement en sac Nalophan, puis transfert sur tubes Tenax GR et TD-GC-MS). Cependant cette étude ne mentionne pas la nature des COVSi présents dans le biogaz [*Rasi et al 2008*]. D'autres essais de lavage à l'eau sont rapportés pour les siloxanes, d'autant que c'est une méthode couramment employée pour l'upgrading en biométhane. Il est donc intéressant de connaître l'effet sur les COVSi. [*Chottier 2011*] indique pour un biogaz d'IDSND, un taux d'abattement de 80% pour les COVSi polaires (principalement TMSol) pour un régime en continu à flux perdu. Pour des essais en recirculation, ce même auteur indique un abattement de 60% pour le TMSol à 90min de fonctionnement du pilote, des taux entre 4 et 11% pour les siloxanes à l'exception de D3 qui est légèrement relargué. Le taux d'abattement en silicium total correspondant est de l'ordre de 20%. La régénération de l'eau de lavage a été montrée et efficace à 100% par agitation mécanique simulant un stripping. Plus récemment, [*Surita & Tansel 2015*] présentent les résultats à l'échelle réelle d'un traitement à l'eau contenant de l'hypochlorite de sodium initialement installé pour H₂S (dans le cas d'H₂S, ici il s'agit d'absorption chimique) sur biogaz de digesteur en STEP. Ce filtre n'est pas complètement efficace pour les COVSi, les meilleurs abattements sont obtenus pour le TMSol (51,3%) et D3 (42,6%). Pour D4 et D5 les taux d'abattement sont autour de 19%. Cette faible efficacité est expliquée par les constantes de Henry élevées des COVSi et leurs solubilités dans l'eau limitées.

Le tétradécane a été employé avec succès pour l'élimination de D4 (en matrice biogaz) avec une efficacité de 97% [Huppmann et al. 1996].

III.2.3.3. Absorption chimique (=abattement chimique)

Lors de l'absorption d'un gaz dans un liquide, ce gaz peut se dissoudre physiquement mais très fréquemment il réagit chimiquement avec un constituant de la solution. L'agent chimique peut réagir avec le soluté de manière irréversible (par réaction acido-basique par exemple : NH_3 dans H_2SO_4) ; la régénération du solvant est alors impossible. Le choix du solvant doit donc être orienté de manière à ce que la réaction soit réversible pour permettre cette régénération.

La présence d'une réaction chimique en phase liquide va augmenter la vitesse du transfert de matière dans cette phase et donc augmenter la vitesse d'absorption globale. Ce type d'absorption ne suit pas la loi de partition de Nernst.

L'absorption chimique de L2 et D5 en matrice azote a été étudiée par l'action de divers acides [Schweigkofler et Niessner 2001]. Les efficacités sont bonnes pour les 2 molécules (>95%) pour les acides sulfurique à 97% et 48% et nitrique à 65% utilisés à chaud (60°C). Les efficacités diminuent entre 40 et 70% lorsque ces acides sont utilisés à température ambiante (20°C). L'acide phosphorique à 85%, même utilisé à chaud (60°C), n'apparaît pas assez efficace (44 à 60% d'abattement).

Concernant l'élimination de D4 (en matrice biogaz) l'absorption chimique dans la soude (à 300 g/l) n'est pas performante, 3% et 16% d'abattement respectivement à 20 et 60°C. Les résultats présentés ci-avant concernant l'acide sulfurique sont cohérents avec ceux de cette étude : 99% d'abattement sont obtenus à 60°C avec une concentration en acide 1840 g/l et seulement 26% à 20°C avec une concentration en acide de 970 g/l [Huppmann et al. 1996].

Industriellement, aucun procédé basé sur l'absorption chimique n'est proposé pour les COVSi.

III.2.4. Autres procédés d'épuration

III.2.4.1. Biofiltration

La biofiltration est principalement employée pour H_2S . L'action biologique vise à le transformer en soufre élémentaire. Plusieurs revues font l'état de l'art de ce procédé [Syed et al. 2006], [Abatzoglou et Boivin 2009] dans diverses matrices y compris le biogaz. Les efficacités rapportées vis-à-vis d' H_2S vont de 81 à 100%.

La biofiltration a également été étudiée pour le traitement des COVSi. Concernant les COVSi, peu d'études de biofiltration sont disponibles. Des essais sur des COVSi dilués dans l'air montrent respectivement des abattements de l'ordre de 10 à 20% pour D3 [Accettola et al. 2008] et jusqu'à 43% pour D4 [Popat et Deshusses 2008]. Dans cette dernière étude, l'évaluation a été conduite en condition anaérobie, dans le but d'appliquer le traitement sur les biogaz. L'efficacité observée sur une période de 6 mois est de 15%. Récemment, [Li et al. 2014] ont étudiés l'épuration des siloxanes *Pseudomonas Aeruginosa* S240 dans un biofiltre pilote en laboratoire. Pour la molécule modèle D4 en gaz synthétique dans l'air, le taux d'abattement atteint est de 74%. Ce taux s'explique par la production par les bactéries de bio-tensioactifs. Les produits de dégradation identifiés sont le diméthylsilanediol, le méthanol et des silicates.

III.2.4.2. Membrane à perméation

Les membranes à perméation (polymères vitreux) ont été étudiées pour l'épuration du CO_2 dans le but de l'upgrading en biométhane, cependant elles présentent une efficacité pour l'abattement d' H_2S de l'ordre de 60% [Stern et al. 1998]. Concernant les COVSi, une étude de faisabilité sur leur abattement a

été réalisée sur membrane à perméation en PDMS [Ajhar et Melin 2006]. Les auteurs qualifient cette technique comme potentiellement applicable, cependant aucun résultat expérimental n'est donné. Les mêmes auteurs ont procédé à une étude plus poussée [Ajhar et al. 2012] toujours sur l'utilisation des membranes à perméation en PDMS pour l'épuration de L2, L3, L4, D3, D4 et D5 dans un biogaz synthétique (les proportions de COVSi (L2 = 26mg/Nm³ ; D3= 6,7mg/Nm³ ; L3 = 3,7mg/Nm³ ; D4 = 84mg/Nm³ ; L4 = 0,35mg/Nm³ ; D5 = 27mg/Nm³) sont similaires à celles retrouvées dans un biogaz typique d'ISDND ; CH₄/CO₂ = 50/50 v/v). Ils confirment que ce procédé est applicable aux COVSi, notamment pour configuration de membranes à « 4-sorties » qui utilisent de l'air ambiant comme gaz de balayage. Des pertes en méthane de 7% sont observées et doivent donc être acceptables suivant le taux de méthane requis de la valorisation choisie. Pour minimiser ces pertes il faut utiliser d'autres types de membranes.

A l'heure actuelle nous ne disposons pas de retours d'expériences des sites d'upgrading basés sur la technologie des membranes à perméation. Il serait intéressant de créer des retours d'expériences sur l'analyse des COVSi en amont et en aval de ces systèmes de traitements.

III.2.4.3. Oxydation catalytique

Un traitement d'oxydation catalytique des COVSi à 300°C sur alumine activée a été mis au point [Urban et al. 2009] et évalué sur un biogaz synthétique dans le but d'enrichir le biogaz de décharge pour une application pile à combustible MCFC. Le principe consiste en une oxydation catalytique des COVSi en silice. La formation de la silice conduit à l'empoisonnement du support qui doit être renouvelé régulièrement, les taux d'abattement diminuent donc rapidement. La régénération n'est pas possible car la silice déposée occupe les micropores ce qui endommage les sites actifs de manière irréversible. Des tests sur un pilote de terrain, avec du biogaz réel ont été réalisés pour évaluer l'efficacité du traitement vis-à-vis des COVSi. La Figure 32 donne les teneurs en COVSi du biogaz brut pour 2 mesures à des temps différents.

D3	0.84	0.5
D4	15.0	10.6
D5	3.0	3.3
L2	5.0	3.1
L4	<0.005	<0.1
Trimethylsilanol	12	11.0

Figure 32 : Variation temporelle des teneurs en COVSi (mg/m³) d'un même biogaz brut d'ISD pour les tests de traitement de [Urban et al. 2009]. Analyse par MS avec ionisation chimique et GC-FID/ECD.

Après 35h de fonctionnement avec une charge de 250g de catalyseur et un débit de 1,11m³/h de biogaz réel dopé en D4 à 100ppm et L2 à 200 ppm, les taux de conversion pour D4 et L2 chutent respectivement à 9% et 20%.

III.2.4.4. Elimination des COVSi en amont de la méthanisation

Des essais d'oxydation du D4 et D5 présents dans les boues de STEP ont été réalisés dans le but d'éliminer ces composés avant la méthanisation. Trois oxydants ont été évalués à savoir l'eau oxygénée en association avec des sels de fer (peroxydation de Fenton), le peroxymonosulfate (H₂SO₅) et le diméthylidioxirane. Pour les 3 oxydants, l'abattement n'est pas total et ne dépasse pas les 50%. Dans le cas du D4 avec le diméthylidioxirane, l'abattement atteint 85%, pour un ajout de 660 ml de diméthylidioxirane par kg de matières sèches [Appels et al. 2008b].

Une étude du même type, en laboratoire, a été réalisée par [Lee et Rittmann 2016] en utilisant un champ électrique pulsé (utilisé en prétraitement des boues pour faciliter leur digestion) pour voir l'impact sur les teneurs en D4 et D5 dans le biogaz produit à partir de boues amendées avec ces

composés. Avec une intensité de 36kWh/m³, les abattements de D4 et D5 sont respectivement de 32±4% et 11±0,2% sur ces boues, et de fait cela induirait une baisse des teneurs en ces composés dans les biogaz produits.

Ces procédés ne sont pas à proprement parlé des voies d'épuration des COVSi et nécessitent des études plus développées, mais peuvent éventuellement constituer un prétraitement à bas coût pour minimiser les teneurs en COVSi dans les biogaz et ainsi économiser les traitements drastiques et onéreux du biogaz en amont de la valorisation énergétique.

III.2.5. Upgrading pour la production de biométhane

De nombreuses revues traitent des procédés d'upgrading du biogaz en biométhane. Les lecteurs intéressés par plus de détails sur les procédés d'upgrading pourront se référer aux revues suivantes :

- revues globales : [Persson et al. 2006], [Ryckebosch et al. 2011] et [Niesner et al. 2013] ; [Muñoz et al. 2015] ;
- revues upgrading par procédés membranaires : [Basu et al. 2010], [Scholz et al. 2013].

Le biométhane doit contenir au minimum 96% de CH₄, l'élimination du CO₂ et de la vapeur d'eau permettent quasiment à elles seules d'atteindre cet objectif mais nombre de composés doivent également être éliminés pour répondre aux spécifications tels que H₂S, NH₃, les composés halogénés, l'oxygène. Les COVSi devront aussi être épurés en lien avec le projet de norme sur les valeurs seuils.

Suivant le type de procédé d'upgrading choisi, le biogaz devra subir certains prétraitements, tels que la désulfuration ou le séchage.

La Figure 33 présente les 4 types de traitement (absorption, adsorption, perméation et cryogénie), ainsi que les différents procédés correspondants, permettant l'upgrading de la teneur en méthane (donc l'élimination majoritairement du CO₂). Trois procédés sont largement prédominants à savoir le lavage à l'eau (absorption physique), le lavage aux amines (absorption chimique) et le procédé PSA (adsorption). Le Tableau 20 répertorie les sites d'upgrading européen en 2009 avec les technologies utilisées, les spécifications dans le pays et l'origine du biogaz.

Ces différentes technologies n'ont pas toutes les mêmes performances et répondent de manières différentes aux spécifications requises pour le biométhane. Le Tableau 21 présente ces différences.

Ces procédés de traitement pour enrichir la teneur en méthane sont identiques à ceux présentés précédemment. Cependant, ces procédés seuls ne permettent pas d'éliminer l'ensemble des composés traces pour atteindre les spécifications gaz naturel et sont donc couplés à d'autres systèmes.

Certaines études se sont intéressées spécifiquement à l'adsorption des COVSi dans le cas de l'upgrading [Cabrera-Codony et al. 2014] en cherchant les propriétés optimales que doit avoir un charbon actif (12 CA ont été testés) pour être performant vis-à-vis de ces molécules (molécule modèle de l'étude : D4). Leurs résultats sont que pour D4 le meilleur CA (de ceux qu'ils ont testé) est un charbon de bois activé chimiquement. La capacité d'adsorption est de 1732±93mg/g pour un flux de D4 à 1000ppmv dans N₂ sec. Quand la concentration en D4 des tests est proches des teneurs observées dans le biogaz, la capacité d'adsorption est diminuée de moitié. De plus, la présence des composés majeurs du biogaz (CH₄ et CO₂) et de l'humidité diminue encore les capacités d'adsorption. Les auteurs ont également observé la polymérisation de D4 à la surface du CA, ce qui engendre des problèmes lors de la régénération thermique du CA.

Pour le traitement de finition du biométhane, les CA permettent d'obtenir une épuration jusqu'à 95% des COVSi ; la condensation par cryogénie (-70°C) affiche une performance à 99,3% d'épuration, Etude RECORD n°15-0157/1A

l'absorption dans un solvant tel que tétradécane ou selexol atteint 97-99% d'élimination [Muñoz et al. 2015].

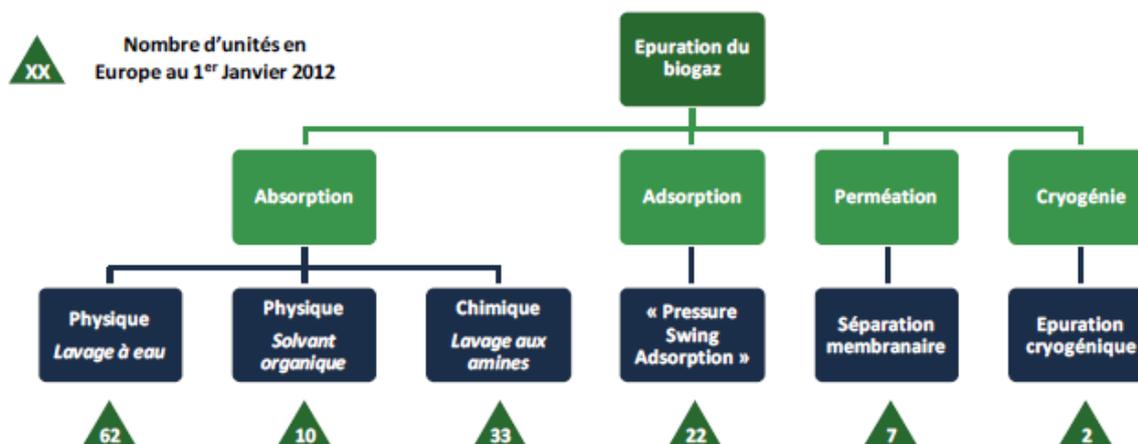


Figure 33 : Technologies disponibles pour l'upgrading du biogaz et leur répartition d'implantation en Europe en 2012. Reproduit de [ENEA 2012].

Tableau 20 : liste des sites d'upgrading de biogaz en biométhane en Europe en 2009 (lieu, type de biogaz, utilisation, spécifications, technologie d'upgrading, production). Reproduit de [Petersson & Wellinger 2009].

COUNTRY	PLACE	SUBSTRATE	UTILISATION	CH ₄ REQUIREMENTS (%)	TECHNOLOGY	PLANT CAPACITY (NM ³ /H RAW GAS)	IN OPERATION SINCE
Austria	Bruck/Leitha	Biowaste	Gas grid	97	Membrane	180	2007
	Linz	Sewage	Gas grid	97	Water scrubber	800	2008
	Margarethen am Moos	Energy Crops & Manure	Vehicle fuel	>95	Membrane	70	2007
	Pucking	Manure	Gas grid	97	PSA	10	2005
	Reitbach / Eugendorf	Energy crops	Gas grid, Vehicle fuel	97	PSA	150	2008
Norway	Fredrikstad		Vehicle fuel		PSA		2001
	Oslo	Sewage sludge	Vehicle fuel		Chemical Scrubber	750	2009
	Stavanger	Sewage sludge, biowaste	Gas grid		Chemical scrubber	500	2009
The Netherlands (information kindly supplied by Erik Polman, Kiwa)	Beverwijk	Landfill gas	Gas grid	88	Membrane		2006
	Collendoorn	Landfill gas	Gas grid	88	Membrane	375	1993
	Mijdrecht	Sewage sludge	Gas grid	88			2009
	Nuenen	Landfill gas	Gas grid	88	PSA	1500	1990
	Tilburg-De Spinder	Landfill gas	Gas grid	88	Water scrubber	2100	1987
Wijster	Landfill gas	Gas grid	88	PSA	1150	1989	
France	Lille	Biowaste	Vehicle fuel	97	Waterscrubber	2*600	2007
	Lille Marquette				Water scrubber	100	2009
Germany	Altenstadt	Biowaste	Gas grid		Water scrubber	1250	2009
	Bottrop	Sewage sludge	Vehicle fuel		PSA	120	2008
	Burgrieden	Energy crops	Gas grid		PSA	300	2008
	Einbeck	Energy crops	Gas grid		Chemical scrubber	1000	2009
	Ettlingen	Energy crops	Gas grid		PSA	600	2008
	Förchheim	Energy crops	Gas grid		Genosorb scrubber	1000	2009
	Gemeinde Graben Landkreis Augsburg	Energy crops	Gas grid		PSA	1000	2008
	Godenstedt	Energy crops	Gas grid		Chemical scrubber	600	2009
	Güstrow, M-V	Energy crops	Gas grid		Water scrubber	10000	2009
	Hardegese	Energy crops	Gas grid		Chemical scrubber	1000	2009
	Horn-Bad Meinberg (NRW)	Energy crops	Gas grid		Chemical scrubber	2000	2009
	Jameln	Manure, Energy crops	Vehicle fuel, gas grid		Genosorb scrubber	160	2005
	Kerpen	Energy crops	Gas grid		PSA	1000	2008
	Ketzin	Energy crops	Gas grid		PSA	400	2008
	Könnern I	Manure, energy crops	Gas grid		Water scrubber	1250	2007
	Könnern II	Energy crops	Gas grid		Chemical scrubber	3400	2009
	Lüchow	Energy crops	Gas grid		Water scrubber	1250	2008
	Maihingen	Energy crops	Gas grid		Water scrubber	1250	2007
	Mühlacker	Energy crops	Gas grid		PSA	920	2007
	Niederndodeleben	Energy crops	Gas grid		Water scrubber	1250	2008
	Pliening	Energy crops	Gas grid		PSA	920	2006

	Rathenow	Energy crops	Gas grid		Genosorb scrubber	1130	2009
	Ronnenberg	Energy crops	Gas grid		Genosorb scrubber	650	2008
	Schwandorf I	Energy crops	Gas grid		Organic scrubber	1000	2007
	Schwandorf II	Energy crops	Gas grid		PSA	2000	2008
	Straelen	Energy crops, manure	Gas grid		PSA	1000	2006
	Utzensdorf	Biowaste	Gas grid	96	PSA	100	2009
	Werite	Manure, biowaste	Gas grid		PSA	500	2007
	Wixhausen (Darmstadt)	Manure, energy crops	Gas grid		Waterscrubber	300	2008
	Wriezen	Energy crops	Gas grid		PSA	1200	2009
	Wüsting	Energy crops	Gas grid		PSA	1200	2009
Spain	Madrid	Biowaste	Vehicle fuel	96.5	Water scrubber	4000	2008
	Vacarisses (Barcelona)	Landfill gas	Vehicle fuel	>85	Chemical scrubber	100	2005
Sweden	Bjuv	Biowaste, manure	Gas grid	97	PSA	500	2007
	Boden	Sewage sludge, biowaste	Vehicle fuel	97	Water scrubber	360	2007
	Borås	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Chemical scrubber	450	2002
	Bromma, Stockholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	PSA	250	2002
	Bromma, Stockholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	PSA	250	2003
	Eskiltuna	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	330	2003
	Eslöv	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	80	1999
	Falkenberg	Sewage sludge, biowaste, energy crops	Gas grid	97	Chemical scrubber	750	2009
	Falköping	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	200	2007
	Göteborg	Sewage sludge, biowaste	Gas grid	97	Chemical scrubber	1600	2007
	Helsingborg	Biowaste, manure	Vehicle fuel and Gas grid	97	PSA	350	2001
	Helsingborg	Biowaste, manure	Vehicle fuel and Gas grid	97	Water scrubber	650	2007
	Helsingborg	Sewage sludge	Gas grid	97	Water scrubber	250	2007
	Henriksdal, Stockholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	600	2004
	Henriksdal, Stockholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	800	2006
	Himmerfjärden, Stockholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Chemical scrubber	800	2009
	Jönköping	Sewage sludge, biowaste	Vehicle fuel	97	Water scrubber	300	2000
	Kalmar	Sewage sludge, manure	Vehicle fuel	97	Chemical scrubber	200	2008
	Katrineholm	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	80	2009
	Kristianstad	Biowaste, manure, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	280	1999
	Kristianstad	Biowaste, manure, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	600	2006
	Laholm	Biowaste, manure	Gas grid	97	Water scrubber	500	2000
	Linköping	Sewage sludge, biowaste	Vehicle fuel	97	Water scrubber	2*330	1997
	Linköping	Sewage sludge, biowaste	Vehicle fuel	97	Water scrubber	1400	2002
	Malmö	Sewage sludge	Gas grid	97	PSA	500	2008
	Motala	Sewage sludge	Vehicle gas	97	Water scrubber	80	2009
	Norrköping	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	250	2004
	Norrköping	Distiller's waste, Energy crops	Vehicle fuel	97	Water scrubber	240	2006
	Skellefteå	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	250	2005
	Skövde	Sewage sludge, slaughter waste	Vehicle fuel	97	PSA	140	2002
	Trollhättan	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	200	1995
	Trollhättan	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	400	2001
	Ulricehamn	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	PSA	20	2003
	Uppsala	Sewage sludge, biowaste	Vehicle fuel	97	Water scrubber	400	2001
	Västervik	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	130	2009
	Västerås	Biowaste, sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	650	2004
	Örebro	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	450	2007
	Örebro	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	2000	2009
	Östersund	Sewage sludge	Vehicle fuel	97	Water scrubber	200	2006

Tableau 21 : Comparatif des technologies permettant l'upgrading du biogaz en biométhane ; les valeurs sont des ordres de grandeur à titre indicatif. Reproduit de [ENEA 2012].

	Qualité du biométhane	Pertes en CH ₄	Pré-traitement H ₂ S requis	Facilité opératoire	Maturité	Taille des équipements
Absorption physique – Lavage à l'eau	> 97 % CH ₄	Modérée	Non	Facile	Mature	Elevée
Absorption physique – solvant organique	> 97 % CH ₄	Modérée	Non	Facile	Mature	Elevée
Absorption chimique – Lavage aux amines	> 99 % CH ₄	Faible	Requis	Modérée	Mature	Elevée
« Pressure Swing Adsorption »	95– 98 % CH ₄	Elevée	Requis	Complexe	Mature	Elevée
Séparation membranaire	> 96 % CH ₄	Elevée	Requis	Facile	Mature	Réduite
Epuración cryogénique	90– 98 % CH ₄	Modérée	Requis	Complexe	Non mature	Modérée

III.2.6. Conclusion sur les traitements

De nombreux traitements ont été évalués quant à l'épuration des COVSi, cependant les essais sont trop souvent réalisés sur biogaz de synthèse et les taux d'abattement obtenus ne peuvent a priori pas être similaires en conditions réelles. Certains de ces traitements ont par ailleurs montré des efficacités notables en conditions laboratoire.

Cependant, au niveau industriel, en France, la majorité des systèmes de traitement des COVSi installés sur site, est basée sur leur adsorption simultanée sur des CA "classiques", et souvent conjointement aux autres composés traces. Aucun traitement spécifique aux COVSi ou aux types de COVSi en fonction de leurs propriétés physico-chimiques n'est proposé sur le marché.

Ces systèmes de traitement ne sont, par ailleurs, pas évalués en conditions réelles antérieurement à leur installation. Les systèmes de traitement ne sont donc pas optimisés et peuvent, de fait, générer des surcoûts importants par rapport à l'évaluation initiale.

Des évaluations de ces systèmes en conditions réelles doivent donc être réalisées.

L'importance d'une bonne épuration avant valorisation ne se situe pas seulement sur les plans technique et économique. Il y a également un point important de santé publique à ne pas négliger.

Une étude s'est intéressée à la caractérisation de la taille des particules de silice générées pendant l'oxydation dans les moteurs afin d'évaluer la nanotoxicité des rejets [Tansel et Surita 2014]. La taille des particules est comprise entre 5nm et 100nm et est dépendante de la température de combustion et des caractéristiques de formation des clusters de particules (cf. Figure 34).

En général les particules de silice générées par combustion ont un diamètre typiquement compris entre 40 et 70nm. Ce sont donc des particules classées CMR et catégorisées comme poussières fibreuses. Les estimations réalisées dans cette étude indiquent que 54,5 et 73 kgSiO₂/an à partir de biogaz contenant respectivement D4 à 14,1mg/m³ et D5 à 15,1mg/m³ pour 1 MW de rendement énergétique. Une partie de ces nano particules de silice peuvent être émise dans l'atmosphère et donc engendrer des problèmes sanitaires notamment respiratoires. D'où encore l'importance de fixer des valeurs seuils pour les modes de valorisation proches du grand public. Cependant, à l'heure actuelle l'analyse des COVSi dans les biogaz est encore un défi notamment en ce qui concerne les

limites de détection vis-à-vis des projets de réglementation. Le paragraphe suivant fait l'état de l'art des techniques d'analyses des COVSi dans les biogaz.

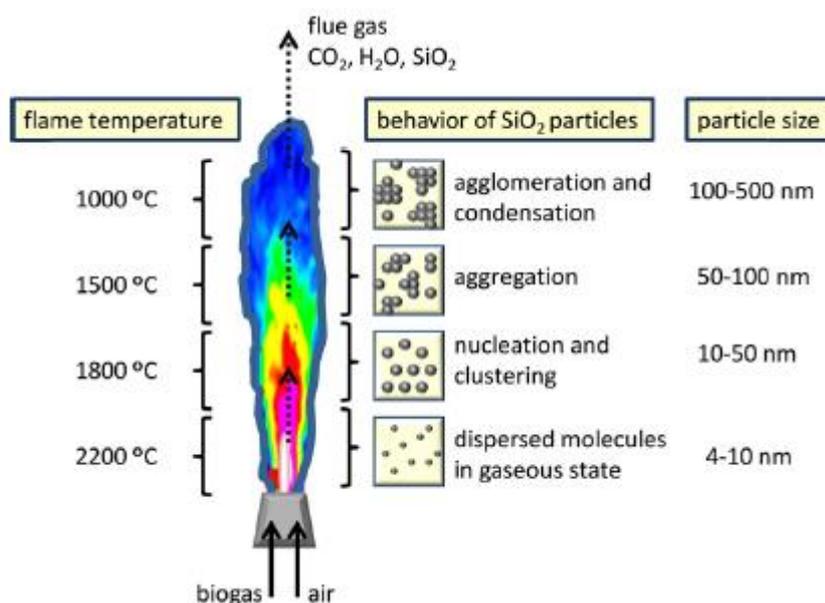


Figure 34 : Caractéristiques et comportement des particules contenant du Silicium pendant la combustion de biogaz contenant des siloxanes. Reproduit de [Tansel et Surita 2014].

IV. ANALYSE DES COVSi

L'analyse des COVSi dans les biogaz porte encore à controverse. Aucun consensus et, de fait, aucune norme n'est à ce jour établie quant à cette analyse, il en est de même pour l'étape cruciale du prélèvement de ces composés. Ceci provient en partie de l'omniprésence des silicones dans les appareillages analytiques pouvant biaiser les résultats, mais encore de la diversité de ces molécules, en particulier au niveau de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, le projet de norme sur les teneurs en Silicium total dans le biométhane avant injection réseau et bioGNV va imposer des teneurs réglementaires. Il est donc indispensable de disposer à l'avenir d'une méthode analytique fiable (c'est-à-dire **juste ET fidèle**) (Figure 35), dont la limite de quantification soit inférieure à la valeur seuil qui sera fixée.

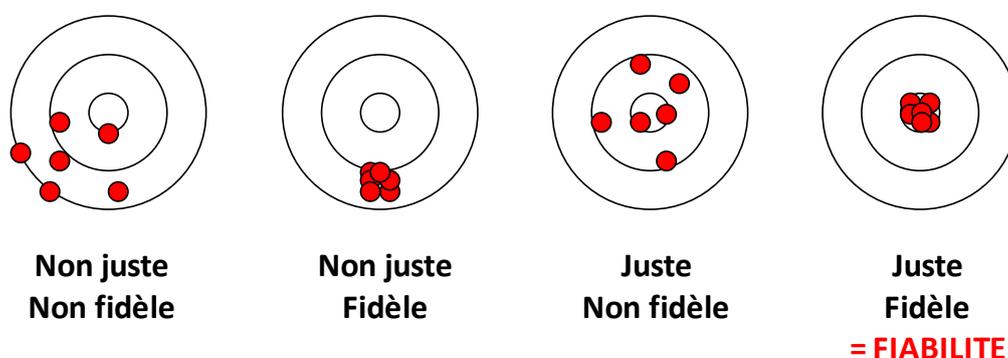


Figure 35 : Notions de justesse et de fidélité d'une méthode analytique.

A l'heure actuelle le comité de normalisation propose une fourchette entre :

0,3 et 1 mg(silicium total)/m³ de biométhane / bioGNV.

Nous nous intéresserons ici principalement aux techniques de prélèvement des COVSi utilisées pour les matrices biogaz, des techniques d'analyses disponibles suite à ces types de prélèvements ainsi que des analyseurs industriels disponibles sur le marché.

Nota bene :

-La **limite de détection (LD)** est la plus petite quantité détectée mais non quantifiée de manière exacte par un système de mesure.

-La **limite de quantification (LQ)** est la plus petite quantité d'analyte pouvant être déterminée quantitativement avec une justesse et une fidélité appropriée.

Concernant l'état de l'art qui suit, il est délicat de comparer de manière rigoureuse et formelle l'ensemble des techniques car toutes les données nécessaires ne sont souvent pas disponibles ou incomplètes. La disparité d'expression des résultats en termes d'unité est le premier frein et les LD et LQ ne sont pas toujours mentionnées.

IV.1. Les techniques d'échantillonnage des COVSi du biogaz

Avant toute analyse, l'étape du prélèvement est cruciale. En effet, aussi pertinente que soit la méthode analytique, si l'échantillonnage n'est pas de qualité, les rendus analytiques ne pourront être fiables. Deux types d'échantillonnage peuvent être réalisés : avec ou sans préconcentration des analytes.

Une revue de 2016 [Arrhenius et al. 2016] traite de la pertinence des divers moyens d'échantillonnage et de stockage en vue de l'analyse d'impuretés à l'état de traces (principalement les COVSi) contenues dans les biogaz et biométhane. Le Tableau 22 résume la pertinence et les inconvénients des techniques de prélèvements utilisées pour les COVSi dans les biogaz. Les paragraphes suivants présenteront et expliciteront l'ensemble des prélèvements utilisés pour les COVSi dans les biogaz et biométhane et les limitations de chacun de manière détaillée.

Tableau 22 : Avantages et inconvénients des types de prélèvements utilisés pour l'analyse des COVSi dans les biogaz et biométhanes. Reproduit de [Arrhenius et al. 2016].

Compounds tested	Matrix	Sample media/fitting	Type of tests	Duration of tests (days)	Suitability	Comments
Siloxanes D4 and D5	Reference gas standard in nitrogen	Tedlar	Stability tests	5–22	++	Insignificant storage losses
Siloxanes	Synthetic biogas	Tedlar/polypropylene fitting	Stability tests	8	++	>85% recovery
Siloxanes	Synthetic biogas	Tedlar/stainless steel fitting	Stability tests	8	–	E.g.: 50% loss for D5 after 1 day
VOCs including halogenated compounds, BTEX and siloxanes	Synthetic biogas	Tedlar/dual port stainless steel fitting and polypropylene septum	Stability tests	3	–	10 to 50% loss
VOCs including halogenated compounds, BTEX and siloxanes	Standard solutions	Multi-bed sorbent (Tenax TA/Unicarb)	Stability and recovery tests	3	++	Insignificant storage losses
Siloxanes	Real biogas (sewage sludge)	Tedlar	Stability tests	2	++	No appreciable losses
VOCs including siloxanes, some halogenated hydrocarbons, some sulphur compounds, alkanes and terpenes	Real biogas from domestic waste disposal	Stainless steel canisters pre-treated by electropolishing, cleaned and evacuated	Stability tests	10	+	>85% recovery compared to concentration at day 1 except for sulphur compounds

De plus, en ce qui concerne la connectique lors du prélèvement, [Ajhar et al. 2012] préconisent d'utiliser des tuyaux en Téflon plutôt que des tuyaux en inox ou Tygon car c'est avec le Téflon que l'on observe le moins de problèmes d'adsorption.

IV.1.1. Description des prélèvements sans préconcentration

Le prélèvement sans préconcentration peut être réalisé à l'aide de divers contenants tels que des sacs plastiques, des canisters, des ampoules à gaz (Figure 36).



Figure 36 : Contenants pour le prélèvement des COVSi sans préconcentration – a) Sac – b) Canister – c) Ampoule à gaz.

IV.1.1.1. Sacs

Les sacs plastiques peuvent être faits de divers matériaux tels que des polymères fluorés :

- Teflon : [Badjagbo et al. 2009], [Badjagbo et al. 2010]
- Mylar,
- Tedlar© (poly(fluorure de vinyle)): [Mariné et al. 2012] [Raich-Montiu et al. 2014] ;

ou d'autres polymères, par exemple :

- polyéthylène téréphtalate (Nalophan©) [Rasi et al. 2007], [Rasi et al.2008], [Rasi et al. 2010].

Ils possèdent une légèreté, une résistance et une étanchéité nécessaires à l'échantillonnage. Divers volumes de sacs existent, de 0,5 à 200 l. Le remplissage est assuré par la seule surpression du biogaz.

Concernant les sacs Tedlar, deux types de connectiques sont disponibles commercialement tels que les embouts en polypropylène (PP) et les embouts en inox. La stabilité du D4 et du D5 pour ces deux types de sacs s'avère différente comme cela est représenté sur la Figure 37 (reproduite de [Ajhar et al. 2010a]).

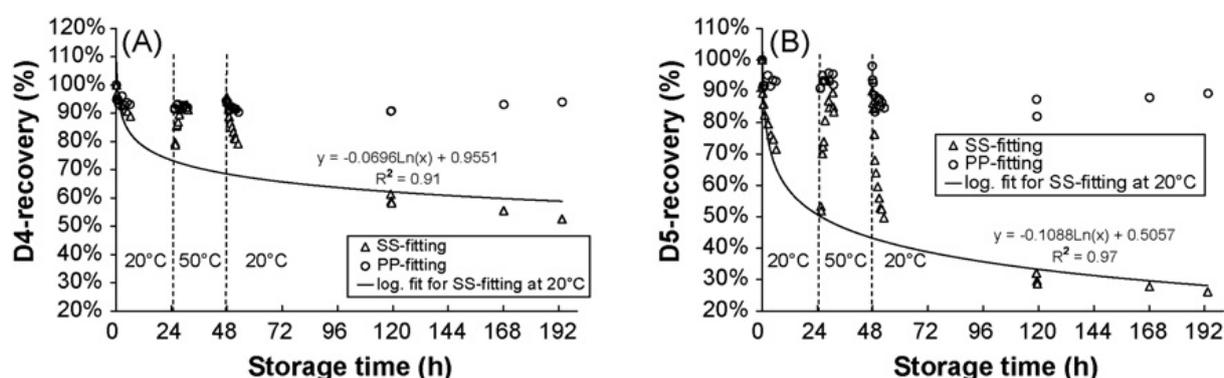


Figure 37 : Recouvrement du D4 (A) et du D5 (B) prélevés en sac Tedlar avec connectique en polypropylène (PP) et en inox (SS = Stainless Steel) – Reproduit de [Ajhar et al. 2010a].

D'après les résultats de l'étude de [Ajhar et al. 2010a], les sacs avec connectique en inox montrent de mauvais recouvrements pour les COVSi, et surtout pour les molécules volumineuses telles que D4, L4, D5, tandis que les sacs à connectique en polypropylène semblent être inertes vis-à-vis de ces COVSi, les recouvrements sont bons (plus de 80/90%) sur une longue période de temps même après chauffe et refroidissement du sac.

Les mauvais recouvrements pour les connectiques en inox sont expliqués par une adsorption sur le métal lui-même, ou sur le joint de la valve (joint torique) qui est directement au contact du gaz échantillonné, et ce, même pendant le stockage.

De plus, il est important de noter que les deux types de connectiques pour les sacs contiennent de la graisse silicone. Ceci peut entraîner d'autres biais, la graisse silicone est évidemment à proscrire pour la quantification des COVSi.

[Clark *et al.* 2012] ont étudié la stabilité de D4 et D5 en sac Tedlar (sans préciser le type de connectique) à température ambiante et pour une conservation au freezer à -4°C. Le stockage à basse température permet un meilleur recouvrement des analytes au cours du temps (cf. Figure 38).

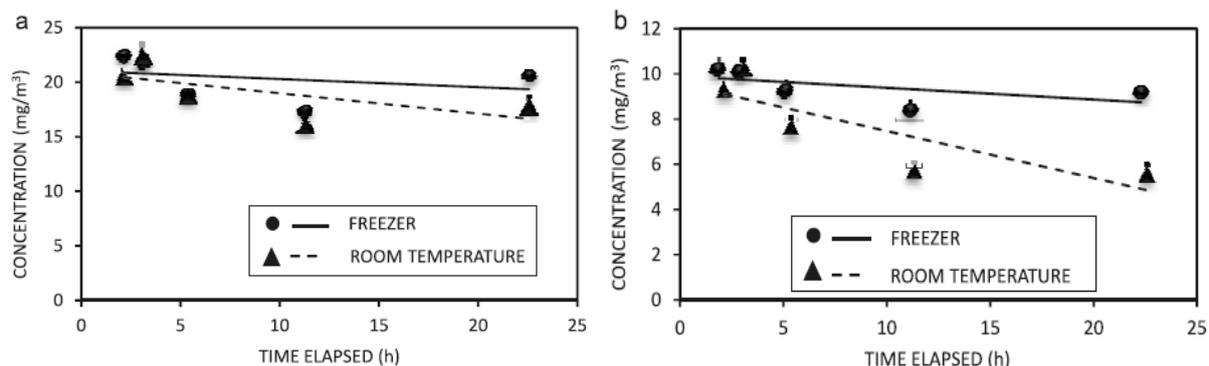


Figure 38 : Perte de D4 (a) et D5 (b) sur 24h en sac Tedlar stockés à température ambiante ou à -4°C. Reproduit de [Clark *et al.* 2012].

Une autre étude [Mariné *et al.* 2012] de stabilité de certains COVSi complète ces informations en ce qui concerne le D3, le D4, le D5 et le TMSol (cf. Figure 39).

Les auteurs confirment les résultats obtenus par [Ajhar *et al.* 2010a] sur le D4 et dans une moindre mesure sur le D5 et obtiennent des conclusions similaires pour le D3 concernant la stabilité de ces composés dans des sacs Tedlar avec des embouts en acier inoxydable.

Concernant le TMSol, les auteurs n'observent pas de diminution brutale de sa teneur dans le temps mais des variations autour d'une valeur moyenne.

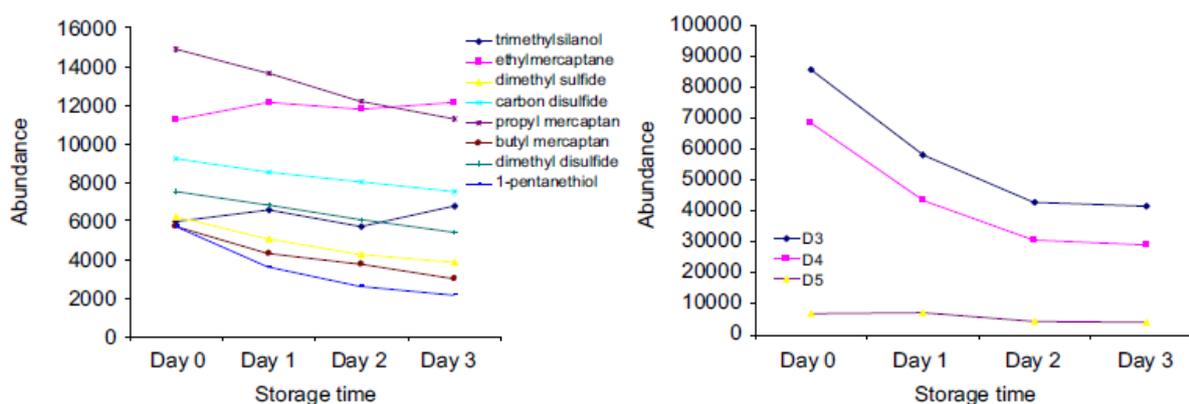


Figure 39 : Stabilité du TMSol (graphe de gauche), D3, D4 et D5 (graphe de droite) lors de la conservation à température ambiante dans des sacs Tedlar avec embout en acier inoxydable. Reproduit de [Mariné *et al.* 2012].

IV.1.1.2. Canisters

Des contenants métalliques (appelés "canisters"), en acier inoxydable, à la paroi interne polie et ayant subi une désactivation électrostatique afin de la rendre inerte, permettent l'accumulation d'assez gros volumes (1 l à 15 l). Le conditionnement s'effectue en mettant sous vide le canister. Le prélèvement

Etude RECORD n°15-0157/1A

est donc réalisé par aspiration par le biais de cette dépression. Les canisters présentent l'inconvénient d'être volumineux et donc difficilement transportables. Ils sont souvent associés avec un filtre à particules pour éviter l'introduction de particules au sein du canister.

Pour l'analyse des COVSi dans les biogaz, on retrouve ce type de prélèvement dans les études de [Schweigkofler et Niessner 1999], [Saeed et al. 2002], [Chao 2002] et [Hayes et al. 2003], [Wheless & Pierce 2004].

[Saeed et al. 2002] indique que bien que ce prélèvement soit pratique et rapide, il devient compliqué et long de produire des étalons stables en canisters. De plus [Chao 2002] indique des pertes de COVSi lors du stockage des échantillons en canister. Ce qui confirme les travaux de [Schweigkofler & Niessner 1999]. Ces derniers rapportent des taux de recouvrement en canister de 85-90% pour D5 et de 35% pour L5 lors de la production de gaz modèle au sein de ceux-ci. Mais il est important également de rappeler que L5 n'est pas à proprement parler un COV puisque sa P_{vp} est inférieure à 0,01kPa. La volatilisation de ce composé dans le gaz standard drée en canister n'était probablement pas optimale. Les auteurs expliquent ce résultat par une adsorption sur les parois du canister.

La stabilité sur 10 jours a également été évaluée, les recouvrements pour L2, D4, D5 et L5 sont respectivement de 95%, 97%, 93% et 85%

A l'heure actuelle cette méthode de prélèvement n'est plus beaucoup employée pour les prélèvements de biogaz (probablement en lien avec l'encombrement matériel), une seule référence récente est retrouvée [Sevimoglu & Tansel 2013].

IV.1.1.3. Ampoules à gaz

Les ampoules à gaz sont en verre ce qui les rend, d'une part fragile, et d'autre part source potentielle de biais lors de la recherche de composés du silicium dans le gaz. Le remplissage s'effectue soit par circulation des gaz à l'intérieur, soit par aspiration à l'aide d'une pompe en aval, ou par dépression. La fermeture simultanée des deux robinets réalise le piégeage des gaz. Les volumes des ampoules vont de 0,1 l à 1 l. Une purge de plus de dix fois le volume de l'ampoule est nécessaire avant l'échantillonnage.

On trouve également sur le marché des ampoules à gaz en inox. [Polman et al 2015] ont comparé l'utilisation d'ampoules en aluminium et d'ampoules en inox silanisé pour le prélèvement de biogaz vis-à-vis de l'analyse des COVSi, les concentrations retrouvées pour ces types de prélèvement sont respectivement 3,84 et 12,50 mgSi/m³. Cette différence est expliquée par une forte adsorption des COVSi sur les parois de l'ampoule en aluminium. Ce matériau est donc à proscrire pour la détermination des COVSi. Les résultats obtenus pour les ampoules inox silanisé sont sensiblement équivalents à ceux en sacs Tedlar (11,53 mgSi/m³). Les variations dans ce cas peuvent venir en partie d'une fluctuation temporelle du biogaz entre les prélèvements.

IV.1.1.4. Limites des techniques de prélèvements sans préconcentration

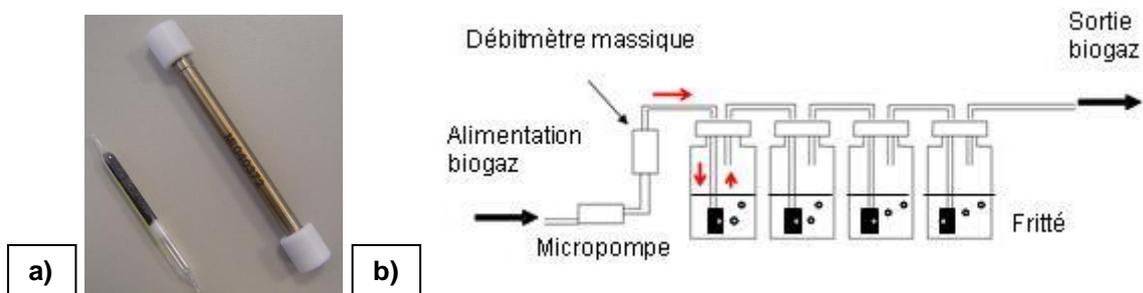
-Pour l'analyse des COVSi, il est impératif de proscrire les matériaux contenant du silicium ; les ampoules en verre sont donc à éviter. Il en va de même pour les ampoules en aluminium.

-Pour ces 3 types de prélèvements la composition du biogaz échantillonné peut varier lors du transport entre le prélèvement et l'analyse. Les variations de température peuvent induire des condensations des COVSi au sein du sac et modifier leurs teneurs. De plus, des adsorptions peuvent se produire sur les parois des contenants.

-Concernant les prélèvements sans préconcentration, le type le plus usité est l'utilisation de sacs et notamment en Tedlar. La stabilité des COVSi est meilleure dans les sacs avec une connectique en polypropylène. Les stocker à -4°C améliore aussi légèrement la conservation des analytes.

IV.1.2. Descriptif des prélèvements avec préconcentration

Il s'effectue par absorption des COVSi dans un liquide à l'aide de barboteurs (les flacons de barbotage sont communément appelés « impingers ») ou par adsorption des COVSi sur une phase solide contenue dans un tube (Figure 40). Des essais par piégeage cryogénique ont été réalisés dans un but analytique [Grümping et al. 1998] mais restent marginaux en termes de nombre de publications.



IV.1.2.1. Absorption par solvant (Impingers)

L'absorption des COVSi se fait par barbotage de l'échantillon gazeux dans une solution absorbante ayant une affinité pour ces composés. Le temps de contact pour l'absorption et la capacité d'évaporation du solvant sont les principaux facteurs d'une bonne absorption (en effet, si le solvant s'évapore trop, la concentration en solution se verra surestimée). Un des avantages de cette technique est la multiplication des analyses pour un même échantillon afin d'obtenir des résultats valides. Il est possible de réaliser une pseudo-spéciation des COVSi (polaires et peu polaires) en jouant avec l'affinité du solvant, en particulier sa propre polarité ou sa fonctionnalisation.

Pour l'absorption des COVSi du biogaz, ou des émissions de compostage à des fins analytiques, divers solvants ont été utilisés tels que :

- le méthanol (MeOH) [AFT 2005] [Air Toxics Ltd. 2002], [Tower 2003], [Wheless & Pierce 2004], [Narros et al. 2009], [Kim et al. 2013]
- l'éthanol [Chottier et al. 2014]
- l'hexane [Hagmann et al. 1999], [Takuwa et al. 2009], [Oshita et al. 2010], [Raich-Montiu et al. 2014]
- le disulfure de carbone (CS₂) [Mattersteig et al. 2009],
- le pétrole [Prabucki et al. 2001],
- l'acétone [Piechota et al. 2013] après comparatif pour trouver le meilleur solvant entre le méthanol, le n-hexane et l'acétone,
- Solution aqueuse ou différents absorbants [Germain et al. 2006]
- etc.

Il a été reporté par plusieurs auteurs que le méthanol ne convient pas pour le prélèvement des COVSi car certains de ces derniers se retrouvent dégradés dans ce solvant. La dégradation du D3 dans le méthanol a été observée par [Chottier 2011], [Saeed et al. 2002] et la dégradation du L2 dans le méthanol a été observée par [Narros et al. 2009]. Les produits de dégradation ne sont pas mentionnés.

IV.1.2.2. Adsorption sur support solide

L'adsorption sur support solide peut être réalisée sur divers types d'adsorbants présentant des caractéristiques différentes. Pour le biogaz, les prélèvements sur tubes adsorbants sont réalisés en mode dynamique en appliquant une pression en entrée du tube pour y faire pénétrer le biogaz à échantillonner. La capacité d'adsorption est fonction des spécificités des pores de l'adsorbant. La désorption peut être réalisée, soit par extraction liquide par un solvant, soit thermiquement, on parle alors de ThermoDésorption (TD).

Il existe une grande diversité d'adsorbants disponibles utilisant divers types de matériaux (résines, charbons actifs, polymères organiques ou inorganiques, ...). Les adsorbants utilisés pour l'analyse des COVSi dans les biogaz ou les émissions du compostage sont :

- des polymères poreux organiques :
 - Tenax TA [Arnold et Kajolinn 2008], [Narros et al. 2009],
 - Tenax GR [Rasi et al. 2007], [Rasi et al. 2008]. Le Tenax est principalement utilisé pour les composés sensibles à l'hydrolyse ;
- des résines :
 - XAD [Huppmann et al. 1996],
 - XAD-2 (résine polystyrène hydrophobe) [Clark et al. 2012] les molécules polaires ne seront donc pas retenues sur ce type d'adsorbant, [Clark et al. 2012] le préconise pour l'analyse des siloxanes en ISDND, mais cela engendrerait de gros biais sur l'analyse du TMSol, ce dernier n'étant pas du tout mentionné dans leur étude bien que régulièrement quantifié dans ce type de biogaz ;
 - résines copolymériques styrène-divinylbenzène [Takuwa et al. 2009] ;
- des charbons actifs [Mattersteig et al. 2009], [Kim et al. 2013]. Classiquement ce sont des charbons de houille, et sont principalement pour les composés polaires, cependant l'eau est adsorbée et engendre des difficultés de désorption. Des charbons actifs de noix de coco ont également été employés : [Kim et al. 2013], [Raich-Montiu et al. 2014] ;
- des tamis moléculaires carbonisés : ils sont en général utilisés pour les COV de petites tailles. Ils ont cependant été utilisés pour l'analyse des COVSi qui sont plutôt des COV de moyenne à grande taille : Carbosieve III [Narros et al. 2009] ;
- des gels de silice : [Kim et al. 2013]
- des lits multiples de plusieurs adsorbants : Tenax TA + Unicarb™ (tamis moléculaire carbonisé) [Mariné et al. 2012].

Ces divers adsorbants présentent des caractéristiques et des capacités d'adsorption différentes [Dettmer et Engewald 2002], les adsorptions des molécules ne seront pas identiques et, dans le cas de matrices complexes, des compétitions à l'adsorption peuvent survenir.

[Mariné et al. 2012] se sont intéressés à la stabilité des COV (seul le TMSol est reporté pour les COVSi) lors du stockage des tubes après prélèvement. Leur conclusion concerne l'ensemble des COV étudiés, il en ressort que le recouvrement est correct sur 3 jours après le prélèvement mais que les teneurs commencent à chuter au 4^{ème} jour.

Très peu d'études sont disponibles quant à la détermination des volumes de percée des COVSi sur les divers adsorbants existants. Les quelques données disponibles dans la littérature sont répertoriées dans le Tableau 23 et le Tableau 24. La grandeur de référence est le volume de rétention communément appelé volume de percée, cela correspond au volume de gaz par gramme d'adsorbant nécessaire pour l'analyte traverser la couche d'adsorbant à une certaine température. Plus le volume de percée est grand, plus l'adsorbant est efficace pour l'analyte étudié.

Tableau 23 : Volumes de percée disponibles dans la littérature pour différents COVSi sur diverses configurations de tubes adsorbants.

Tube adsorbant	COVSi	Volume percée	Durée prélèvement	Débit percée	Débit optimal	Ref.
ORBO® Amberlite XAD-2 (100/50mg)	D4		5 min	1200ml/min	200-400ml/min	[Clark et al. 2012]
	D5		5 min	1600ml/min	200-400ml/min	

Tableau 24 : Volume de percée des COVSi sur différents adsorbants. Reproduit de [Lamaa et al. 2013].

BV(L g ⁻¹) at 298 K	Tenax TA	Carbotrap	CarbotrapC	Chromosorb 106	Carbosieve SIII	Carboxen 1000
TMS	0.2	0.5	0.1	39	0.03	1.2 × 10 ⁴
L2	0.4	20	3	1142	0.04	49 × 10 ⁴
L3	2	250	4	1.1 × 10 ⁴	0.07	N.D ^a
L4	9	320	130	24 × 10 ⁴	0.10	N.D
L5	80	2300	1700	470 × 10 ⁴	0.26	N.D
D3	0.3	2030	15	2.4 × 10 ⁴	0.06	N.D
D4	20	9800	165	14 × 10 ⁴	0.07	N.D
D5	35	1.0 × 10 ⁴	430	890 × 10 ⁴	0.10	N.D
D6	54	1.6 × 10 ⁴	1270	2000 × 10 ⁴	0.11	N.D

^a N.D.: not determined.

IV.1.2.3. Avantages et inconvénients des prélèvements avec préconcentration

Avantages : Préconcentration de l'échantillon → Permet de quantifier des échantillons de faibles concentrations, amélioration des limites de détection ramenée à la teneur dans le biogaz.

Inconvénients : Sélectivité des adsorbants et adsorbants.
Adsorption et désorption par toujours quantitative.

IV.1.3. Comparatif de prélèvements des COVSi du biogaz / Limites et Recommandations

Récemment, des auteurs se sont intéressés à la réalisation de comparatifs de techniques d'échantillonnage et d'analyse pour, entre autres, les COVSi dans les biogaz et biométhane.

Une étude de 2012 [Mariné et al. 2012] propose notamment le comparatif de 2 types de prélèvements à savoir des sacs Tedlar (avec analyse directe ou avec préconcentration à l'aide d'un thermodésorbeur) et adsorption sur tubes (avec thermodésorption) pour les composés minoritaires, dont les COVSi, dans les biogaz de STEP. Concernant les siloxanes, les auteurs ne peuvent pas réellement conclure sur le meilleur prélèvement, ceci en lien avec des artefacts au niveau de la ligne de transfert lors de la thermodésorption. De fait, les seuls résultats exploitables obtenus concernent le prélèvement par sac Tedlar suivi d'analyse par injection directe en GC-MS à l'aide d'une boucle. Les conclusions les plus intéressantes de cette étude sont pour le comparatif de 3 modes d'injection en GC-MS et non pour le prélèvement (car le facteur limitant est le problème lié à la thermodésorption), ce comparatif sera développé dans le paragraphe § 0 p.87 dédié à la GC-MS.

[Raich-Montiu et al. 2014] ont comparé 3 modes de prélèvement pour les COVSi sur un biogaz de STEP à savoir, l'adsorption sur tubes avec désorption dans un solvant (hexane) (débit prélèvement 1l/min), l'absorption dans un solvant (débit prélèvement 1l/min, 20ml d'hexane par flacon) et les sacs Tedlar (volume sac de 1l). Ces 3 techniques ont chacune été comparées soit pour un prélèvement direct sur la canalisation de biogaz soit après un premier échantillonnage dans un sac Tedlar de 200 L

Etude RECORD n°15-0157/1A

pour s'affranchir des variations de compositions temporelles du biogaz. Aucune différence significative n'a été observée entre ces 2 configurations. En revanche il est ressorti de cette étude que le prélèvement sur tube adsorbant est le meilleur des 3 modes de prélèvement testés (meilleurs écarts-type sur des répétitions de 3 prélèvements ; LQ les plus basses, et meilleurs rapport signal/bruit grâce à la préconcentration de ce type de prélèvement), surtout pour la quantification des faibles concentrations.

Le prélèvement préconisé par cette étude (axée uniquement sur des biogaz de STEP : composés majoritaire D4 et D5) est l'utilisation de tubes ORBO 32 (Charbon Actif de noix de coco) dont la granulométrie de l'adsorbant est comprise entre 24 et 40 mesh, en prélevant directement sur le biogaz. Le lit d'adsorbant A (celui qui permet l'analyse) est de 400mg et le lit d'adsorbant B (contrôle du prélèvement) est de 200mg. Le prélèvement est réalisé pendant 10min à un débit de 1L/min. La désorption est réalisée dans 2ml d'hexane. Les limites de quantification obtenues pour ce mode de prélèvement (avec analyse GC-MS) sont de 0,02mg/m³ pour le TMSol et de 0,01mg/m³ pour chaque siloxanes. Les gammes d'étalonnage liquide sont 0,08-60mg/L pour le TMSol dans l'hexane (soit une équivalence dans le biogaz de 0,02-12mg/m³) et 0,04-60mg/L pour chaque siloxane dans l'hexane (soit une équivalence dans le biogaz de 0,01-12mg/m³). Les auteurs ont vérifié l'applicabilité sur des biogaz d'ISD, ils retrouvent D4, L2 et le TMSol comme composés majoritaires ce qui est cohérent avec la littérature. Aucune information chiffrée ou plus de détails ne sont donnés.

[*Lamaa et al. 2013*] recommandent les configurations suivantes pour le prélèvement des COVSi :

- Le Carbosieve SIII doit être proscrit pour le prélèvement des COVSi car le volume de percée est très faible.
- Le Tenax TA doit également être évité car ses performances vis-à-vis des composés très volatils tels que L2 et TMSol sont mauvaises et entraîne une sous-estimation des concentrations.
- COVSi présents à l'état de trace/ultra-trace : préférence pour l'adsorbant Chromosorb 106 utilisé seul.
- COVSi en concentration importante (comme dans le biogaz bruts) : multicouche d'adsorbant alliant dans cet ordre : Carbotrap C, Carbotrap et Carboxen 1000.

Si le prélèvement doit être réalisé en sac Tedlar, veiller à choisir ceux avec une connectique PP car la stabilité des COVSi est accrue par rapport aux sacs avec connectique inox [*Ajhar et al. 2010a*].

[*Kim et al. 2013*] se sont intéressés au comparatif de 3 adsorbants (charbon actif de noix de coco, charbon actif de houille et gel de silice) vis-à-vis des siloxanes (molécule d'étude : D4) en se comparant à la méthode de référence par absorption dans le méthanol à froid [*Air Toxics Ltd. 2002*]. Le TMSol ne fait pas partie de leur étude. Leurs conclusions sont que de ces 4 méthodes, la plus performante est celle par absorption dans le méthanol à froid avec pour D4 un RSD de 8,18% et une erreur relative de 7,94%. Le meilleur adsorbant est le charbon actif de noix de coco avec un RSD de 12,99% et une erreur relative de 11,92%.

Une revue comparative concernant la pertinence des divers modes de prélèvements pour les polluants du biogaz (notamment les COVSi) a été réalisée par [*Arrhenius et al. 2016*]. En conclusion de la revue, les auteurs ne se prononcent pas pour préconiser un type de prélèvement mais font état des nombreuses contradictions existantes dans les publications disponibles par exemple, le méthanol est parfois indiqué pour être un bon solvant de piégeage et parfois non. Les auteurs préconisent et réaliseront dans le futur des expérimentations pour mieux comprendre les influences des contenants sur le prélèvement des COVSi notamment ainsi que les stabilités des analytes dans le temps afin de développer une procédure applicable pour répondre aux contraintes spécifiques liées au biométhane. A l'heure actuelle les modes de prélèvements utilisés pour le biogaz sont applicables pour le biométhane. Il faudra juste veiller aux limites de détection de l'analyse car le biométhane est le résultat d'une épuration drastique.

IV.2. Préparation d'étalons de COVSi en phase gaz

[Polman et al. 2015] ont étudié la stabilité de la préparation d'étalons de COVSi (TMS, TMSol, L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5) en phase gaz dans des ampoules à gaz et des sacs Tedlar (Figure 41). La préparation de ces gaz références est la suivante : pesée dans des vials de 0,2 à 1g de chaque composé ; injection d'une aliquote de ce mélange dans les sacs ou ampoules ; de l'hexane, octane et décane sont ajoutés pour référence. Les ampoules sont pressurisées et les sacs remplis avec N₂. La composition finale varie entre 7 et 26ppm suivant les composés.

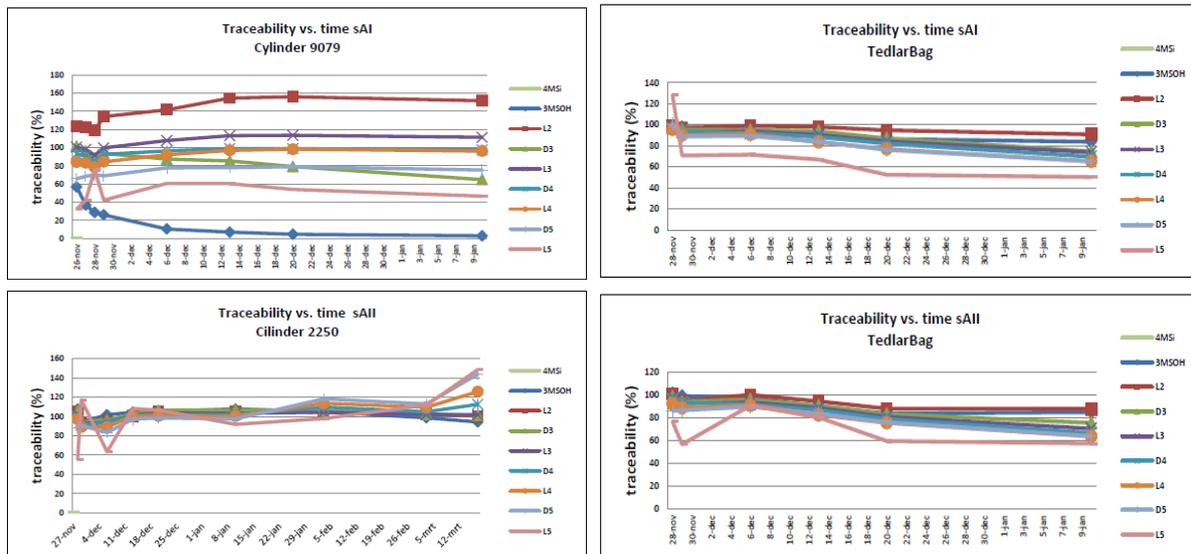


Figure 41 : Stabilité de la préparation d'étalons de COVSi en phase gaz dans des ampoules à gaz en inox silanisé (à gauche) et dans des sacs Tedlar (à droite). Analyse par GC-MS.

Concernant les ampoules, les teneurs relatives de chaque composé varient sur les 3 premiers jours après la préparation du mélange, pour ensuite se stabiliser. Ce processus de préparation d'étalons en phase gaz n'est pas trivial et les recouvrements ne sont pas forcément totaux. En effet, une différence de comportement est observée entre les 2 ampoules. Pour la première ampoule : la teneur en TMSol décroît dans le temps d'un facteur 3 en 4 jours et atteint une valeur quasi nulle en moins d'un mois tandis que la teneur en L2 augmente sur le même laps de temps.

Une forte corrélation est observée et s'explique par la réaction de condensation entre 2 molécules de TMSol avec élimination d'eau pour former une molécule de L2. Ce phénomène a été observé par [Chottier 2011] lors de l'épuration des COVSi sur charbon actif. Cette réaction a lieu en milieu aqueux et est catalysée en milieu acide [Ignatyev et al. 2004], [Purkayastha & Baruah 2004]. Ceci pourrait indiquer soit un mauvais lavage de l'ampoule qui aurait pu contenir au préalable un gaz acide soit par l'entrée d'humidité et sa condensation au sein de l'ampoule lors de sa préparation.

Pour la deuxième ampoule, après la phase de stabilisation de 10 jours, les teneurs de chaque COVSi sont relativement stables sur une période de 3 mois (Tableau 25).

Tableau 25 : Variations des teneurs en COVSi dans le temps d'un mélange en phase gaz (dans une ampoule à gaz en inox silanisé) à vocation d'étalon.

Time (days)	1	2	3	10	17	24	45	69	97	111
Stdev traceability (%)	17.2	9.0	11.9	3.3	2.9	5.3	6.3	5.2	20.9	39.7

Concernant la préparation d'étalons en phase gaz dans des sacs Tedlar, les auteurs observent une bonne répétabilité entre les 2 sacs. La période de stabilisation du mélange est d'environ 3 jours. Le seul composé ne présentant pas ensuite une bonne stabilité (recouvrement) dans le temps est L5. Le mélange est stable pendant environ une semaine après la réalisation et les teneurs commencent ensuite toutes à chuter lentement (Tableau 26). Au bout d'un mois le recouvrement est encore de 80%.

Cette diminution progressive est expliquée par les auteurs par une entrée d'air dans les sacs. Ceci implique que l'utilisation de sac pour la préparation de mélange référence de COVSi en phase gaz est limitée puisque la conservation dans le temps est faible.

Tableau 26 : Variations des teneurs en COVSi dans le temps d'un mélange en phase gaz (pour 2 sacs Tedlar) à vocation d'étalon

Time (days)	1	2	9	16	23	44
Stdev traceability (%) sAl	10.9	8.7	8.3	9.4	12.6	12.4
Stdev traceability (%) sAll	8.6	13.3	3.7	4.8	8.6	10.7

L'influence de la température sur la conservation de ces étalons en phase gaz a été étudiée par les auteurs en chauffant les contenants fraîchement préparés pendant 14h à 60°C et 5h à 100°C. A 60°C, pour les sacs Tedlar ou l'ampoule à gaz inox silanisé, il ressort que la stabilisation des mélanges semble plus rapide qu'à température ambiante, cependant le recouvrement est de 100% (sauf pour L4, L5 et D5 où le recouvrement n'est pas total) pour l'ampoule mais uniquement de 90% pour le sac. A 100°C, seule l'ampoule à gaz inox silanisé a été évaluée, la stabilisation est rapide mais le recouvrement des composés est mauvais, surtout pour les composés de masses molaires élevées (L4, L5, D4 et D5). Les auteurs expliquent ce phénomène par des décompositions thermiques des molécules.

Les auteurs se sont également intéressés à la répétabilité de préparation des étalons en phase gaz en réalisant 8 ampoules à gaz en inox silanisé et 7 sacs Tedlar.

Les coefficients de variations observés entre les différentes ampoules pour chaque COVSi sont compris entre 2,6 et 24,1% ; seules les variations pour L4, L5 et D5 dépassent 10% et sont respectivement de 10,1 ; 24,1 et 15,3%. De plus, les taux de recouvrement moyens par rapport au premier étalon en phase gaz réalisé dans ce type de contenant sont satisfaisants ($\pm 15\%$ de la valeur de premier mélange pris pour référence) à l'exception de L4 (75,4%) et L5 (37,4%).

Pour les sacs les coefficients de variations observés entre les sacs pour chaque COVSi sont compris entre 3,6 et 26,1% ; seules les variations pour TMS, TMSol, L3 et L5 dépassent 10% et sont respectivement de 11,5 ; 11,1 ; 12,4 et 21,1%. De plus, les taux de recouvrement moyens par rapport au premier étalon en phase gaz réalisé dans ce type de contenant sont satisfaisants ($\pm 15\%$ de la valeur de premier mélange pris pour référence) à l'exception de D5 (84,1%) et L5 (66,7%).

Les auteurs préconisent une préparation et une conservation d'étalon en phase gaz à température ambiante modérée autour de 20°C. La stabilisation de ces mélanges gazeux doit être au mieux d'une semaine sinon 3 jours.

Sur la base de ces résultats de stabilité, les auteurs ont réalisé un standard de COVSi en phase gaz qui a été utilisé pour une étude inter-laboratoires. Les résultats de leur étude sont donnés dans un paragraphe dédié § 0 p.106.

IV.3. Les outils analytiques de laboratoire pour les COVSi

Des techniques séparatives ou globales peuvent être employées pour l'analyse des COVSi, suite aux prélèvements. Il existe peu de références concernant l'analyse spécifique des COVSi dans les biogaz ; cependant des revues font l'état de l'art des techniques analytiques employées pour ces composés [Hayes et al. 2003], [de Arespacochaga 2015].

IV.3.1. Techniques séparatives des COVSi basées sur la Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)

IV.3.1.1. Principe de la GC

Le principe de la chromatographie en phase gazeuse repose sur la séparation des composés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne chromatographique. Cette technique est largement employée pour l'analyse des COV.

Plusieurs types d'injecteurs peuvent être montés sur l'appareil (injection liquide, thermodésorption, pompage direct de gaz, ...), ainsi cette technique peut être employée sur tous types d'échantillons dont les prélèvements ont été décrits précédemment.

De nombreux détecteurs peuvent être employés en couplage avec la chromatographie en phase gaz, cependant tous ne sont pas intéressants pour l'analyse des COVSi. Nous ne présenterons ci-après que les détecteurs employés pour l'analyse de COV et plus particulièrement des COVSi en couplage GC.

IV.3.1.2. Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)

Le détecteur classiquement employé en GC est le **FID**. Le principe est basé sur la combustion des molécules dans une flamme. Seules les molécules carbonées donnent une réponse par FID car les ions C^+ générés lors de la combustion sont convertis en équivalents électroniques qui vont être amplifiés et collectés. L'intensité de la réponse est donc proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule. L'inconvénient majeur de cette détection est l'identification des molécules, qui est basée sur la comparaison des temps de rétention. Ainsi, dans le cas d'une coélution parfaite (deux molécules ayant le même temps de rétention), il est impossible de séparer les signaux des 2 molécules. De plus, dans les mélanges complexes, la séparation stricte de tous les composés est parfois difficile et le nombre de coélutions peut être important.

Ce type de détection a été employé pour l'analyse du D4 et du D5 présents dans les boues de STEP après extraction par le *n*-hexane [Dewil et al. 2007], pour D3, D4, D5 et D6 dans des biogaz de STEP, après adsorption sur résine XAD2, et extraction par le *n*-hexane [Huppmann et al. 1996], pour D4 et D5 dans des biogaz de STEP après absorption dans l'hexane [Matsui et Imamura 2010], ainsi que pour D4 et D5 dans un biogaz de décharge après adsorption sur résine ORBO© XAD-2 et désorption par le *n*-hexane [Clark et al. 2012]. Les limites de détection données par ces derniers sont de $0,9 \pm 0,1$ et $0,5 \pm 0,1 \text{ mg/m}^3$ respectivement pour D4 et D5.

Avantages : Spéciation des COVSi possible.

Inconvénients : Ne permet pas d'identifier les composés dans des matrices complexes.
Nécessite de connaître les temps de rétention des composés d'intérêt, donc de posséder les étalons.

IV.3.1.3. Détection par Spectrométrie de Masse (MS)

Principe général et réalisations

Pour l'analyse des COV en général, le détecteur le plus employé est la Spectrométrie de Masse (**MS**). Les molécules sont ionisées et fragmentées, les ions produits sont séparés en fonction de leur rapport m/z (masse/charge) par des champs électromagnétiques. Divers moyens de séparation des ions existent tels que le quadripôle, la trappe à ions quadripolaire, le temps de vol (TOF), l'analyseur à résonance cyclotronique (FT-ICR), l'orbitrap et les secteurs magnétiques.

Diverses sources d'ionisation peuvent être employées en MS, cependant lors d'un couplage GC, les sources utilisables sont l'Impact Electronique (**IE**) et l'Ionisation Chimique (**IC**). Pour les matrices complexes de l'environnement (comme c'est le cas du biogaz où plusieurs centaines de COV peuvent être présentes) la source majoritairement employée est l'IE. L'IE est une ionisation forte ; en effet, les molécules gazeuses sont soumises à un faisceau d'électrons dont la collision arrache un électron à certaines molécules. On obtient des ions radicalaires M^{\bullet} . Plus l'énergie cinétique des électrons incidents est élevée, plus la fragmentation est importante. L'énergie permettant d'avoir un rendement d'ionisation maximum est de 70 eV, cette énergie a donc été adoptée universellement. Les fragmentations à une énergie donnée sont reproductibles entre tous les appareils et ainsi il est possible d'avoir des bibliothèques de spectres (toujours à 70eV) pour l'identification des composés.

Cette technique, par ces différentes options (mode SIM (Single Ion Monitoring) notamment), permet de s'affranchir des coélutions par le suivi d'ions de rapport m/z spécifiques aux molécules d'intérêt.

La GC-MS est largement employée pour l'analyse des COVSi, et plus généralement des COV dans les biogaz, soit en injection liquide, soit en thermodésorption. Les conditions analytiques et les teneurs mesurées sont résumées dans le tableau récapitulatif des analyses des COVSi dans des biogaz de diverses origines (Tableau 27 p. 90) ; les paragraphes suivants présente quelques exemples plus détaillés.

Les limites de détection obtenues par la méthode développée par Air Toxics Ltd. [*Air Toxics Ltd. 2002*] consistant en l'absorption des COVSi présent dans 20 l de gaz au sein de 2 flacons en série remplis de 6 ml de MeOH varient de 19 à 49 ppbv (respectivement pour D5 et le pentaméthylidisiloxane).

[*Mariné et al. 2012*] ont réalisé un comparatif de 3 modes d'injection pour analyse GC-MS sur 2 types de prélèvement (sac Tedlar et tube adsorbant). Pour les échantillons en sac Tedlar, l'injection a été réalisée soit directement par une boucle d'échantillonnage gaz de 0,25ml soit par piégeage à froid de 200ml de gaz issu d'un sac Tedlar, sur la trappe d'un thermodésorbeur. Pour les tubes, l'injection a été réalisée par thermodésorption.

Seule la méthode d'injection directe d'un faible volume de gaz issu d'un sac Tedlar avec embout en acier inoxydable a permis d'obtenir une quantification correcte à condition que les standards soient passés avec le même délai de conservation que les échantillons. En effet la conservation des composés dans les sacs est non idéale mais les linéarités sont bonnes quelle que soit la durée de conservation. Les LD et LQ obtenues pour D3, D4 et D5 sont identiques et respectivement de 0,6 et 1,0mg/m³. Pour les méthodes par thermodésorption, que ce soit pour un prélèvement en sac ou en tube, les auteurs ont rencontré des problèmes d'effet mémoire dus à une adsorption des composés sur la ligne de transfert et ainsi qu'une désorption secondaire incomplète de la trappe du TD vers la GC.

[*Piechota et al. 2013*] indiquent une LD et LQ respectivement de 0,01 et 0,04µg/g(acétone) soit une équivalence dans le biogaz de 15 et 60µg/m³ (évaluée par nos soins). S'agissant d'analyses GC-MS, nous supposons que ces LD et LQ sont par composés et non en COVSi totaux ; cette information n'étant pas exprimée clairement dans l'article. L'unité employée est surprenante mais fait référence à leur mode de prélèvement et de mesure de leur solvant dans leurs flacons de barbotage. Il s'agit de 2

flacons en série remplis chacun de 30g d'acétone. Les droites d'étalonnage sont réalisées sur une gamme de 0,01 à 55,6µg(COVSi)/g(acétone).

[Raich-Montiu et al. 2014] indiquent une LD de 0,04ng injecté pour le TMSol et de 0,02ng injecté pour chaque siloxane, ce qui correspond à une LQ de 0,02mg/m³ pour TMSol et de 0,01mg/m³ pour les siloxanes individuellement. Les gammes de calibration sont de 0,08 à 60mg/L de solvant pour le TMSol et de 0,04 à 60mg/L de solvant pour chaque siloxane avec un R² > à 0,9995.

Agilent technologies a développé une méthode basée sur la GC-ICP-MS (où le plasma est utilisé en tant que source d'ionisation pour la MS) pour l'analyse des COVSi dans les biogaz [Agilent 2008]. Les limites de détection obtenues après conversion en concentration dans le biogaz en considérant des techniques de prélèvements classiques (non spécifiées dans la note d'application), sont de l'ordre de 0,03-0,07 ppbv.

Comparatifs et recommandations pour l'analyse par GC-MS

[Raich-Montiu et al. 2014] ont comparé les performances de 4 colonnes chromatographiques de polarités différentes vis-à-vis des COVSi :

- HP-5MS (J&W Scientific) : apolaire
- TRB-G43 (Teknokroma) : polarité intermédiaire
- DB-1701 (J&W Scientific) : polarité intermédiaire
- Supelcowax-10 (Supelco Sigma-Aldrich) : très polaire

Les conclusions de ce comparatif sont qu'il faut proscrire les colonnes apolaires car le TMSol n'est pas retenu et sort avant le solvant (dans leur cas hexane). Ils préconisent une colonne de polarité intermédiaire au vu des performances de séparation et de sélectivité.

Avantages :	Spéciation des COVSi Identification sans nécessité de posséder un étalon
Inconvénients :	Pour la quantification, l'ensemble des étalons doivent être disponibles (multi-calibration), sinon les résultats sont donnés en équivalents toluène ¹ . A l'heure actuelle, les COVSi « purs » disponibles sur le marché ne sont pas de réels étalons certifiés et les puretés ne sont pas indiquées de manière juste. Les indications sont par exemple >97%. Il sera indispensable que des étalons certifiés ou a minime de pureté rigoureusement connue soit mis sur le marché pour que l'application de la norme sur des valeurs seuil ait un sens.

IV.3.1.4. Détection par Spectrométrie d'Emission Atomique (AES)

D'autres détecteurs ont été employés pour l'analyse des COVSi du biogaz après séparation des analytes par GC, telle que l'**AES** :

- générée par plasma induit par micro-ondes : les limites de détection obtenues sont de l'ordre de 0,1 mgSi/m³ (~0,8ppmv) [Chao 2002]. L'avantage de cette détection est qu'un seul étalon est nécessaire puisque la réponse est proportionnelle au nombre d'atomes de silicium.
- générée par plasma induit par haute fréquence : la chaîne analytique développée par [Grümping et al. 1998] est basée sur de la GC basse température. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre du ng/m³ ou µg/m³ suivant les espèces. La reproductibilité de la méthode développée est de l'ordre de 30% et ne permet donc que de l'analyse semi-quantitative.

¹ Quantification des composés par rapport à un étalonnage sur le toluène.

IV.3.1.5. Double détection

Une double détection en dérivation **MS/AES** (plasma induit par micro-ondes) a été réalisée simultanément sur le même échantillon en splittant le flux de gaz en sortie de colonne chromatographique. Cette technique présente les avantages et inconvénients des 2 méthodes, mais permet de quantifier sur l'AES (un seul étalonnage) et d'identifier sur la MS (l'identification ne nécessitant pas d'étalonner), ce qui permet un gain de temps considérable [Schweigkofler et Niessner 1999]. La limite de détection (définie à un rapport signal/bruit de 3) rapportées pour Si (longueur d'onde de 252 nm) dans cette étude est de 19 pg en absolu ou de 342 ng/m³ pour un gaz modèle synthétique. Cet emploi de double détection n'a pas été retrouvé dans d'autres références. Cela peut s'expliquer par un coût important de l'utilisation d'un ICP-AES et d'un spectromètre de masse en simultané.

IV.3.1.6. Artefacts possibles

Liés aux colonnes chromatographiques

Des biais dans l'analyse par GC des COVSi peuvent être engendrés par la présence de silicones (PDMS) dans divers composants de la chaîne analytique tels que septums, colonnes, etc. En effet, le principal artefact peut être attribué à l'utilisation de colonnes chromatographiques greffées PDMS. La présence d'eau dans les échantillons entraîne des dégradations des chaînes PDMS par hydrolyse et la formation de D4 qui est éliminé de la phase stationnaire puis détecté et quantifié (Figure 42), alors qu'il n'était pas forcément présent dans l'échantillon.

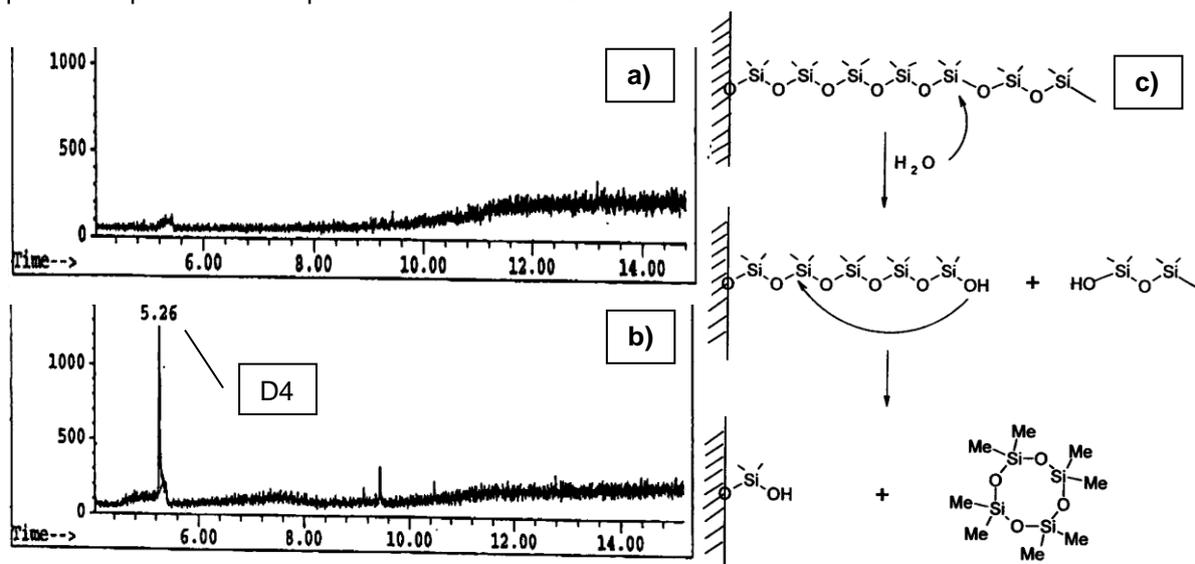


Figure 42 : Influence de l'eau sur les phases stationnaires PDMS – a) injection de tétrahydrofurane sec – b) injection de tétrahydrofurane humide – c) Voie possible d'élimination de D4 par les phases stationnaires PDMS en présence d'eau – Reproduit de [Varaprath et al. 2006].

Ainsi, il faut veiller à utiliser des colonnes autres que les colonnes greffées PDMS, ou à ne pas introduire d'eau dans la colonne, ce qui est impossible lors de l'analyse de COVSi du biogaz, cette matrice contenant de l'eau (quantité d'eau de l'ordre de la pression de vapeur résiduelle après condensation à 4°C).

Liés à la source d'ionisation en MS

En IE, les siloxanes cycliques ont le même spectre de fragmentation que les siloxanediols contenant le même nombre d'atomes de silicium (Figure 43). Il ne sera donc pas possible de différencier ces 2 types de molécules dans un échantillon inconnu sans posséder les étalons pour connaître les temps de rétentions (seule façon de les distinguer).

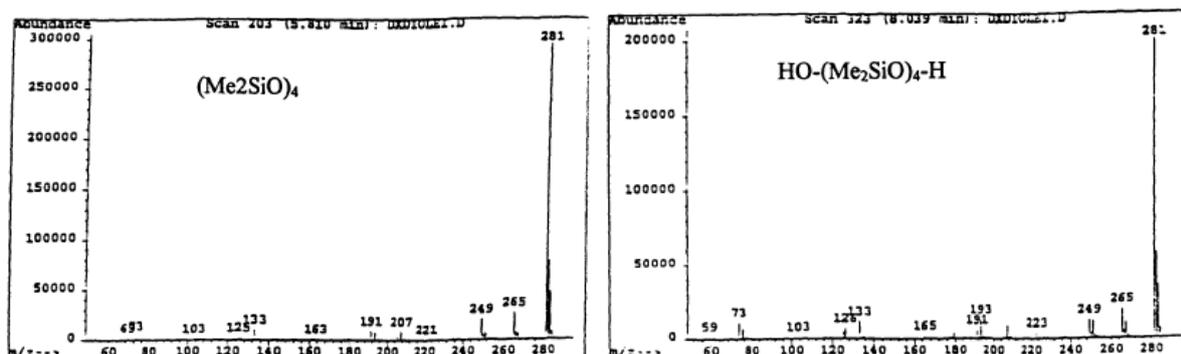


Figure 43 : Spectres de masse en mode IE de D4 et de l'octaméthyl-1,7-tétrasiloxanediol – Reproduit de [Varaprath et Lehmann 1997]

L'ionisation Chimique (IC) permet de s'affranchir de ce biais [Varaprath et Lehmann 1997], cependant ceci n'est envisageable que pour des échantillons "propres" ne contenant que peu de molécules. Pour des échantillons environnementaux tels que le biogaz, où des centaines de COV peuvent être présents, l'IE demeure la source la plus pertinente compte tenu de l'existence de bibliothèques de spectres pour les identifications.

Liés à l'expression des résultats

L'expression des résultats a souvent été donnée en équivalent toluène pour l'analyse des COV, car un étalonnage pour tous les composés est impossible (trop coûteux et trop chronophage). L'étalonnage est réalisé avec comme molécule modèle le toluène et les aires des analytes sont comparées aux aires du toluène. Cette façon d'exprimer les résultats a été employée également pour les COVSi. [Arnold et Kajolinna 2010]. [Chottier 2011] et [Piechota et al. 2013] ont démontrés l'inexactitude et d'importants biais liés à cette expression de résultats. Les erreurs rapportées par [Chottier 2011] vont d'une sous-estimation d'un facteur 2 pour D6 à une surestimation d'un facteur 2 pour L2 en mode SIM, pour le mode scan les facteurs de réponse vont de 0,7 pour le TMSol à 1,3 pour l'ensemble des siloxanes retrouvés dans les biogaz. Les erreurs rapportées par [Piechota et al. 2013] vont d'une sous-estimation d'un facteur 5 pour D6 à une mesure sensiblement correcte pour TMSol L2 en mode SIM. Les différences de réponse entre ces 2 études peuvent s'expliquer par les ions choisis individuellement ou en groupes d'ions utilisés pour le mode SIM. Ceux-ci ne sont pas référencés dans l'étude de [Piechota et al.]. dans les 2 études les auteurs rapporte que l'équivalent toluène est une expression correcte pour le TMSol ; erreur positive de 1,1% et 2% respectivement pour [Chottier 2011] et [Piechota et al. 2013].

IV.3.1.7. Résumé des prélèvements et méthodes d'analyse basées sur la GC pour les COVSi dans le biogaz.

Le Tableau 27 répertorie les teneurs en COVSi mesurées par divers détecteurs après une séparation en chromatographie gazeuse dans divers biogaz.

Tableau 27 : Inventaire des méthodes d'analyses basées sur une séparation en GC et les teneurs mesurées dans divers biogaz (ISD, STEP, agricole) – Liste non exhaustive – nq = non quantifié – nd = non détecté.

Origine du biogaz	Prélèvement	Méthode analytique	COVSi détectés et teneurs ou concentrations	Référence
STEP de Seunggi – Incheon (Corée du Sud)	Sac Tedlar (Supelco) 5L	GC-MS Colonne : DB-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm)	D4 (20 ppm)	Lee et al. 2001

Origine du biogaz	Prélèvement	Méthode analytique	COVSi détectés et teneurs ou concentrations	Référence																		
A : STEP de Munich (Allemagne) et B : STEP de Munich (Allemagne)	Canister Inox (Tekmar) 15l Canister Inox (Tekmar) 15l	TD-GC-MS/AES Colonne : Rtx-1 [60m(MS) / 47m(AES)] x 0,32mm x 1,5µm	<table border="1"> <thead> <tr> <th>A (mg/m³)</th> <th>B (mg/m³)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TMS (0,13-0,15)</td> <td>TMS (0,06-0,08)</td> </tr> <tr> <td>L2 (0,05)</td> <td>L2 (0,01)</td> </tr> <tr> <td>L3 (0,03)</td> <td>L3 (0,02)</td> </tr> <tr> <td>L4 (0,13-0,15)</td> <td>L4 (0,02)</td> </tr> <tr> <td>D3 (0,14-0,17)</td> <td>D3 (0,18-0,20)</td> </tr> <tr> <td>D4 (6,40-6,98)</td> <td>D4 (2,87-3,02)</td> </tr> <tr> <td>D5 (8,96-9,65)</td> <td>D5 (2,75-2,81)</td> </tr> <tr> <td>D6 (nq)</td> <td>D6 (nd)</td> </tr> </tbody> </table>	A (mg/m ³)	B (mg/m ³)	TMS (0,13-0,15)	TMS (0,06-0,08)	L2 (0,05)	L2 (0,01)	L3 (0,03)	L3 (0,02)	L4 (0,13-0,15)	L4 (0,02)	D3 (0,14-0,17)	D3 (0,18-0,20)	D4 (6,40-6,98)	D4 (2,87-3,02)	D5 (8,96-9,65)	D5 (2,75-2,81)	D6 (nq)	D6 (nd)	<i>Schweigkofler et Niessner. 1999</i>
A (mg/m ³)	B (mg/m ³)																					
TMS (0,13-0,15)	TMS (0,06-0,08)																					
L2 (0,05)	L2 (0,01)																					
L3 (0,03)	L3 (0,02)																					
L4 (0,13-0,15)	L4 (0,02)																					
D3 (0,14-0,17)	D3 (0,18-0,20)																					
D4 (6,40-6,98)	D4 (2,87-3,02)																					
D5 (8,96-9,65)	D5 (2,75-2,81)																					
D6 (nq)	D6 (nd)																					
STEP de Jyväskylä (Finlande) biogaz mésophile	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tubes Tenax GR	TD-GC-MS	1,5-10,6 mg(COVSi totaux)/m ³ TMS L2 D3 D4 2,4-bis(triméthylsiloxo) benzaldéhyde	<i>Rasi et al. 2007</i>																		
STEP	Absorption dans l'hexane	GC-MS	D4 D5 D6	<i>Hagmann et al. 1999</i>																		
STEP	Piégeage cryogénique	GC basse température-ICP/OES	8,5-11,5 mg(COVSi)/m ³ TMSol, L2, L3, D3, D4, D5 et potentiellement D6	<i>Grümping et al. 1998</i>																		
STEP	Absorption dans l'hexane	GC-FID Colonne : 5CB	D4 : 3 mg/m ³ D5 : 15 mg/m ³	<i>Matsui et Imamura 2010</i>																		
Digesteurs Boues de STEP Boues de STEP + OM Boues de STEP + déchets de cuisine et boues industrielles	Aucun Analyse on-line	Micro-GC détection PID Colonne : Supelcowax	COVSi analysés L2 L3 L4 D3 D4 D5 2,8 ppmvSi normalisé CH ₄ 0,15 ppmvSi normalisé CH ₄ 0,6 ppmvSi normalisé CH ₄	<i>Arnold et Kajolinna 2010</i>																		
STEP	Sac Tedlar	GC-MS	40,4-50,4 mgCOVSi/m ³ D5 largement majoritaire puis D4 Trace de D3 et D6	<i>Monteith et al. 2006</i>																		
STEP	Sac Tedlar	GC-MS injection directe par boucle Colonne capillaire : ZB-5 (60m x 0,32mm x1,0µm)	D3 < LQ D4 : 3,25 mg/m ³ D5 : 4,84 mg/m ³	<i>Mariné et al. 2012</i>																		

Origine du biogaz	Prélèvement	Méthode analytique	COVSi détectés et teneurs ou concentrations	Référence																		
Digesteurs STEP A STEP B STEP C STEP D STEP E	Adsorption tubes ORBO 32 ; extraction 2ml hexane 1L/min 10 min	GC-MS Source : impact électronique mode SIM colonne : DB-624 (30m x 0,25mm x 1,4µm) split ratio : 12:4:1 volume injecté : 2µl	COVSi : L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6 et TMSol - le détail est donné dans l'article et Figure 13 18,5 mgCOVSi/Nm ³ 55,1 mgCOVSi/Nm ³ 14,3 mgCOVSi/Nm ³ 127,4 mgCOVSi/Nm ³ 16,1 mgCOVSi/Nm ³	<i>Raich-Montiu et al. 2014</i>																		
STEP (USA)	Sac Tedlar (1L) puis piège répétitif pour l'injection	Analyse au max 2 jours après le prélèvement (GC x GC) – FID colonne1 : SPB-Octyl (30m x 0,25mm x 0,25µm) colonne2 : DB-1 (20m x 0,18mm x 0,2µm)	D4 : 1,1 mg/m ³ D5 : 9,6 mg/m ³ D6 : 0,4 mg/m ³	<i>Ghosh et al. 2014</i>																		
STEP à Osaka (Japon)	1) Absorption dans l'hexane à froid 2) Analyse en direct	1) GC-MS colonne HP-5MS (60m x 0,25mm x 0,25µm) 2) Analyseur FTIR VA-3001S	1) COVSi analysés L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6 : 32,2mgCOVSi/Nm ³ (détail dans l'article) LD = 0,6mg/Nm ³ ; D5 majoritaire puis D4 2) entre 0,6 et 3,7ppmvD4 sur un jour d'analyse. (expression des résultats en équivalent D4 liaison Si-O et Si-CH ₃)	<i>Oshita et al. 2010</i>																		
STEP (Royaume-Uni)	1) Tedlar puis transfert sur Tenax 2) Analyse en direct	1) TD-GC-MS 2) Analyseur FTIR Antaris IGS	1) D4 = 13,4mg/m ³ D5 = 87,7mg/m ³ 2) D5 = [77-109]mg/m ³	<i>Hepburn et al. 2015</i>																		
A : ISDND d'Augsburg (Allemagne) et B : ISDND de Munich (Allemagne)	Canister Inox (Tekmar) 15l Canister Inox (Tekmar) 15l	TD-GC-MS/AES Colonne : Rtx-1 [60m(MS) / 47m(AES)] x 0,32mm x 1,5µm	<table border="1"> <thead> <tr> <th>A (mg/m³)</th> <th>B (mg/m³)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TMS (6,62-7,43)</td> <td>TMS (2,41-3,21)</td> </tr> <tr> <td>L2 (1,04-1,31)</td> <td>L2 (0,38-0,77)</td> </tr> <tr> <td>L3 (0,03-0,05)</td> <td>L3 (0,04)</td> </tr> <tr> <td>L4 (<0,01)</td> <td>L4 (<0,01)</td> </tr> <tr> <td>D3 (0,01)</td> <td>D3 (0,31-0,45)</td> </tr> <tr> <td>D4 (7,97-8,84)</td> <td>D4 (4,24-5,03)</td> </tr> <tr> <td>D5 (0,50-1,09)</td> <td>D5 (0,40-0,53)</td> </tr> <tr> <td>D6 (nd)</td> <td>D6 (nd)</td> </tr> </tbody> </table>	A (mg/m ³)	B (mg/m ³)	TMS (6,62-7,43)	TMS (2,41-3,21)	L2 (1,04-1,31)	L2 (0,38-0,77)	L3 (0,03-0,05)	L3 (0,04)	L4 (<0,01)	L4 (<0,01)	D3 (0,01)	D3 (0,31-0,45)	D4 (7,97-8,84)	D4 (4,24-5,03)	D5 (0,50-1,09)	D5 (0,40-0,53)	D6 (nd)	D6 (nd)	<i>Schweigkofler et al. 1999</i>
A (mg/m ³)	B (mg/m ³)																					
TMS (6,62-7,43)	TMS (2,41-3,21)																					
L2 (1,04-1,31)	L2 (0,38-0,77)																					
L3 (0,03-0,05)	L3 (0,04)																					
L4 (<0,01)	L4 (<0,01)																					
D3 (0,01)	D3 (0,31-0,45)																					
D4 (7,97-8,84)	D4 (4,24-5,03)																					
D5 (0,50-1,09)	D5 (0,40-0,53)																					
D6 (nd)	D6 (nd)																					
ISDND de Jyväskylä (Finlande)	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tubes Tenax GR	TD-GC-MS	Entre 0,7 et 4 mg (COVSi totaux)/m ³ TMS L2 L4 D3 D4 2,4-bis(triméthylsiloxy) benzaldéhyde	<i>Rasi et al. 2007</i>																		

Origine du biogaz	Prélèvement	Méthode analytique	COVSi détectés et teneurs ou concentrations	Référence
ISDND Finlande	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tubes Tenax GR	TD-GC-MS	Entre 0,3 et 2,8 mg(COVSi totaux)/m ³	<i>Rasi et al. 2008</i>
ISDND	Absorption dans l'hexane	GC-MS	L2 L3 D3 D4 D5 D6	<i>Hagmann et al. 1999</i>
ISDND	Canister	GC-AED Colonne : méthylsilicone (30m x 0,32mm x 4,0µm)	Tétraméthylsilane L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5	<i>Chao 2002</i>
ISDND Montréal (Canada)	Sac Teflon 56 l	APCI-MS ²	D4 (0,257 – 7,851 mg/m ³) D5 (0,0165 – 0,107 mg/m ³)	<i>Badjagbo et al. 2009</i>
ISDND près de Madrid (Espagne)	-Tubes Tenax -Sacs Tedlar -absorption dans MeOH	GC-MS TD-GC-MS Colonne : Equity 1 (60m x 0,25mm x 1,0µm)	L2 (~2 mg/Nm ³) L3 (~0,1 mg/Nm ³) D3 (~1 mg/Nm ³) D4 (~12 mg/Nm ³) D5 (~3,5 mg/Nm ³)	<i>Narros et al. 2009</i>
ISDND	Piégeage cryogénique	GC basse température-ICP/OES	0,7-66,1 mg(siloxanes)/m ³ 3,4-17,5mg(TMSol)/m ³ TMSol, L2, L3, D3, D4, D5 et potentiellement D6	<i>Grümping et al. 1998</i>
ISDND A : Chine ISDND B : Chine ISDND Japon	1) Adsorption sur résine styrène-divinylbenzène puis extraction soxhlet à l'hexane 2) Absorption dans l'hexane	GC-MS Colonne : HP5-MS	A : 2,1-6,9 mg(COVSi)/Nm ³ B : 2,5-4,5 mg(COVSi)/Nm ³ Japon : 0,3-51,7 mg(COVSi)/Nm ³ D4, D5, L2, D3, D6 détectés L3, L4, L5 non détectés	<i>Takuwa et al. 2009</i>
ISD ISD A ISD B ISD C	Aucun Analyse on-line	Micro-GC détection PID Colonne : Supelcowax	COVSi analysés L2 L3 L4 D3 D4 D5 et le TMSol par TD-GC-MS quantifié en équivalent toluène 1-2 ppmvSi normalisé CH ₄ 1,7-2,1 ppmvSi normalisé CH ₄ 3,1 ppmvSi normalisé CH ₄	<i>Arnold et Kajolinna 2010</i>
ISDND région de Waterloo	Résine Amberlite XAD-2 ORBO® Débit : 1L/min durée : 5min désorption n-hexane + ultrasons	GC-FID Injecteur splitless colonne : DBS (30m x 0,32mm x 1µm)	D4 : 37,6 ± 1,7 mg/m ³ D5 : 21,9 ± 1,2 mg/m ³ Les autres COVSi ne sont pas recherchés	<i>Clark et al. 2012</i>

ISDND en Corée	<p>1) Absorption méthanol à froid</p> <p>2) Adsorption CA noix de coco</p> <p>3) Adsorption CA de houille</p> <p>4) Adsorption gel de silice</p>	<p>Désorption des tubes dans le méthanol puis GC-MS</p> <p>Colonne : HP-1MS (30m x 0,25mm x 0,25µm)</p>	<p>COVSi analysés L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5</p> <p>1) $8,91 \pm 1,26 \text{ mg(COVSi)/Nm}^3$</p> <p>2) $7,91 \pm 1,86 \text{ mg(COVSi)/Nm}^3$</p> <p>3) $7,67 \pm 2,12 \text{ mg(COVSi)/Nm}^3$</p> <p>4) $5,54 \pm 2,53 \text{ mg(COVSi)/Nm}^3$</p>	Kim et al. 2013
Ferme à Laukaa (Finlande) biogaz mésophile	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tubes Tenax GR	TD-GC-MS	<p>< 0,4 mg (COVSi totaux)/m³</p> <p>TMS L2 L4 D3 D4</p> <p>2,4-bis(triméthylsiloxyle) benzaldéhyde</p>	Rasi et al. 2007
<p>Bioréacteur biogaz agricole (Allemagne)</p> <p>Pologne : ISDND A</p> <p>ISDND B</p> <p>Allemagne : ISDND C</p> <p>ISDND D</p> <p>Allemagne : STEP A</p> <p>STEP B</p> <p>STEP C</p> <p>Pologne : STEP D</p>	<p>Absorption dans l'acétone à basse température (<0°C).</p> <p>0,5L/min pendant 40 min (~20L biogaz)</p> <p>2 flacons en série contenant 30g chacun d'acétone</p>	<p>GC-MS</p> <p>Source : impact électronique mode SIM</p> <p>colonne : Cabrox (30m x 0,32mm x 0,25µm)</p> <p>volume injecté : 1µl</p> <p>Par composé</p> <p>LD* = 0,015 mg/m³</p> <p>LQ* = 0,06 mg/m³</p>	<p>COVSi : L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6 et TMSol - le détail est donné dans l'article</p> <p>0 mgCOVSi/m³</p> <p>84,3 mgCOVSi/m³</p> <p>20,7 mgCOVSi/m³</p> <p>25,6 mgCOVSi/m³</p> <p>20,5 mgCOVSi/m³</p> <p>7,5 mgCOVSi/m³</p> <p>361,7 mgCOVSi/m³</p> <p>15,8 mgCOVSi/m³</p> <p>51,9 mgCOVSi/m³</p>	Piechota et al. 2013

IV.3.2. Techniques séparatives basées sur la Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC)

Le principe de la chromatographie en phase liquide haute performance repose sur la séparation des composés en fonction de leur affinité entre la phase stationnaire de la colonne chromatographique et la phase mobile (solvant ou mélange de solvants). Deux types de chromatographies liquides existent en fonction de la polarité de la phase stationnaire :

- chromatographie en phase normale pour les phases stationnaires polaires (silice fondue par exemple) ;

- chromatographie en phase inverse pour les phases stationnaires apolaires (silice fondue greffée C₁₈ par exemple).

Aucune référence ne fait état de l'emploi de l'HPLC pour l'analyse des COVSi issus de matrice biogaz. Cependant elle a déjà été étudiée au niveau faisabilité sur des étalons pour l'analyse de spéciation du silicium (silanols et silicates, ou encore siloxanes) sur colonne en phase inverse, plusieurs types de détections ont été utilisés :

- ICP-AES : avec une phase mobile acétonitrile/eau en gradient, les limites de détection absolues reportées sont de 1 à 4 ng de silicium [Dorn et Skelly Frame 1994] ; avec une phase mobile MeOH/eau (30/70%) en isocratique, les limites de détection atteintes sont de l'ordre de 0,1 à 0,5 µgSi/ml [Ebdon et al. 1998] ;

- DCP-AES : (*Direct Current Plasma*) avec une phase mobile MeOH/eau en gradient, les limites de détection atteintes sont de 0,25 ng de silicium [Biggs et al. 1987].

- HR-ICP-MS (détection par spectrométrie de masse Haute Résolution (analyseur de masse à secteurs magnétiques), la source d'ionisation est l'ICP). Les limites de détection atteintes sont de 0,1 à 4 ng/ml pour les silanols étudiés [Carter et al. 2004].

L'HPLC-ICP-AES a été utilisée pour l'analyse des produits de dégradation des PDMS dans diverses matrices environnementales, telles que les sols [Fendinger et al. 1997b], ou les lixiviats [Grümping et Hirner 1999].

Cette technique, dans notre cas (analyse des COVSi du biogaz), ne serait utilisable qu'après des prélèvements par absorption dans un solvant (organique ou aqueux) ou après extraction liquide de tubes adsorbants par un solvant. Cependant, elle ne serait pas nécessairement intéressante car pour des échantillons pouvant présenter de nombreuses coélutions, l'absence de bibliothèques de spectres lors d'une détection en masse rendrait l'exploitation des données très compliquée.

Avantages : Spéciation des COVSi
Analyse de matrice aqueuse possible.

Inconvénients : Impossibilité d'identification sans avoir des étalons disponibles

IV.3.3. Techniques d'analyses basées sur la détermination du silicium total par ICP-OES sans séparation des COVSi

IV.3.3.1. Principe de l'ICP-OES et de la méthode d'analyse pour les COVSi

L'ICP-OES est une technique d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique dont la source d'excitation est un plasma de gaz rare (généralement de l'argon) généré et entretenu par couplage inductif. L'appellation OES est employée car les raies analysées peuvent être des raies ioniques et pas uniquement des raies atomiques (comme pour les techniques par Spectrométrie d'Emission Atomique (AES) lorsque la source d'excitation est une flamme par exemple).

En analyse, les plasmas constituent des sources de température beaucoup plus élevées (8 000 à 10 000 K) que celles produites par les flammes, arcs, et étincelles (2 000 à 3 500 K).

L'échantillon, initialement liquide, est acheminé au plasma sous forme de brouillard fin (diamètre de goutte de quelques microns) après nébulisation. L'énergie produite dans le plasma est transférée à l'échantillon, le plasma sert à casser les liaisons moléculaires pour produire des ions et atomes libres et à exciter ces derniers (passage de l'état fondamental à l'état excité). Lors de la relaxation, des photons sont émis, de longueur d'onde spécifique aux éléments émetteurs (relation de Planck ; $\Delta E = hc/\lambda$ avec ΔE = variation d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental ; h = constante de Planck ; c = célérité de la lumière et λ = longueur d'onde). La quantité de photons (intensité) caractéristiques

d'un élément est proportionnelle à sa concentration dans la solution échantillon. Ces photons vont être dispersés, amplifiés et transformés en signaux quantifiables. Tous les éléments présents dans l'échantillon vont émettre des photons caractéristiques suite à l'excitation dans le plasma. Un système de sélection de longueur d'onde est donc indispensable avant la détection, suivant le montage utilisé, cette sélection sera faite soit par un monochromateur, soit par un polychromateur. Le système dispersif généralement utilisé est un réseau de diffraction. La détection des photons est la plupart du temps réalisée par un tube PhotoMultiplieur (PM) en association avec un monochromateur.

La Figure 44 présente la chaîne analytique complète d'un ICP-OES ainsi que le fonctionnement de la torche à plasma.

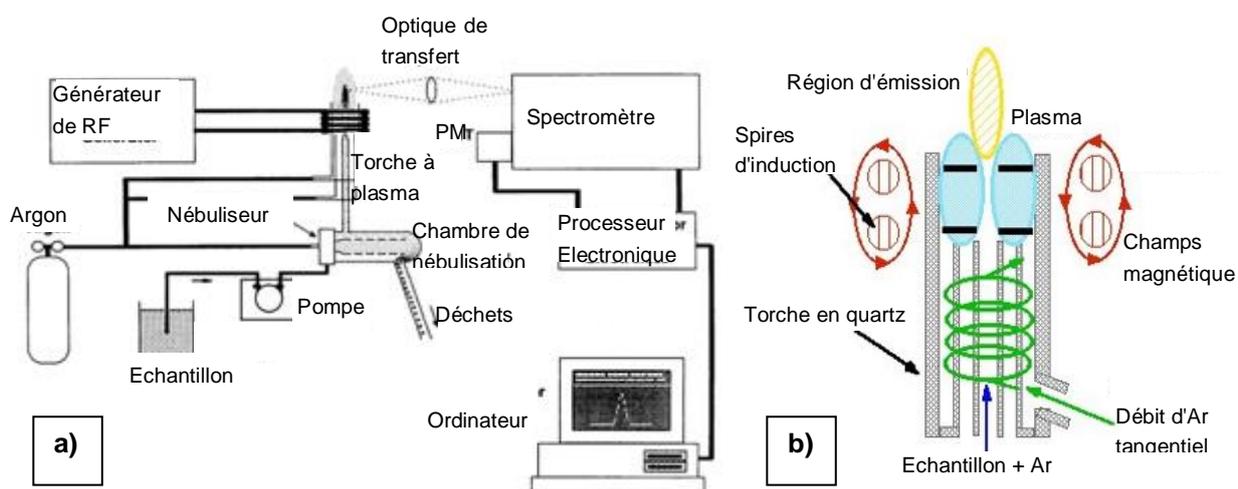


Figure 44 : a) Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES : PM=PhotoMultiplieur ; RF= RadioFréquence – b) Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma à couplage inductif.

L'ICP-OES permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ de solvant (ppb).

Cette méthode de détection est essentiellement retrouvée couplée à un prélèvement par barbotage dans un solvant [Hagmann et al. 1999], [Germain et al. 2006], [Crest et al. 2009] [Chottier et al. 2014]. Les résultats sont donc obtenus directement en silicium total en (mgSi/Nm^3).

La méthode développée et utilisée par [Germain et al. 2006], [Chottier 2011] et [Chottier et al. 2014], est basée sur l'utilisation de 2 solvants en séries permettant une distinction des COVSi polaires (solvant eau) d'une part (TMSol principalement) et des COVSi peu polaires (solvant éthanol) d'autre part (siloxanes linéaires et cycliques). Les limites de détection et de quantification estimées (données internes du laboratoire non publiées) sont :

- LD : $7,5\mu\text{gSi}/\text{Nm}^3$ (TMSol) et $67,5\mu\text{gSi}/\text{Nm}^3$ (siloxanes totaux) ;
- LQ : $22,5\mu\text{gSi}/\text{Nm}^3$ (TMSol) et $202,5\mu\text{gSi}/\text{Nm}^3$ (siloxanes totaux).

IV.3.3.2. Artefacts possibles

L'utilisation de l'ICP-OES pour la détermination du silicium organique a montré des biais analytiques importants lors de l'analyse de ces composés dans des matrices en solvants organiques. Par exemple, des biais d'un facteur d'environ 8,7 ; 3,6 et 1,4 ont été reportés pour l'analyse de L2, D3 et D4 respectivement, dilués dans un solvant organique en comparaison à un étalonnage sur l'octaphénylcyclotérasiloxane [Hagmann et al. 1999]. Pour pallier ce problème pour l'analyse des COVSi du biogaz, les auteurs préconisent la GC-MS. Cependant, comme explicité ci-avant, cette technique présente également des désavantages.

Une étude complète a été réalisée sur l'analyse d'un grand nombre de composés organiques du silicium en matrice xylène [Sánchez et al. 2009]. Comme pour l'étude précédente le facteur de réponse dépend de la molécule. Concernant les siloxanes testés, à savoir D4 et L2, les facteurs de

Etude RECORD n°15-0157/1A

réponses vont de 2 à 17 suivant les conditions utilisées. Il a été démontré que la surestimation provient de molécules transportées à la fois à l'intérieur des gouttes du brouillard ainsi que sous forme vapeur à l'extérieur des gouttes. Aucune corrélation n'a été réalisée entre des données thermodynamiques telles que le point d'ébullition ou la structure du composé. Il est probable que l'effet soit dû à des aspects cinétiques plutôt que thermodynamiques.

Ces biais analytiques ont également été reportés en matrices aqueuses biologiques pour le TMSol et le diméthylsilanediol. Les facteurs de réponse observés pour ces deux molécules sont respectivement 1,12 et 17 en comparaison à un étalon de silicium minéral certifié [Kennan et al. 1999]. Des essais de minéralisation par micro-onde avec de l'acide nitrique concentré ont été réalisés sur un fluide PDMS. Les essais ont montré une minéralisation incomplète avec un biais résiduel de l'ordre de 2,3.

Pour s'affranchir de ces biais les auteurs préconisent l'utilisation de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du silicium si les analyses ne nécessitent pas une forte sensibilité ou, le cas échéant, l'utilisation d'essais de fonctionnalisation des siloxanes (PDMS) en silanols en matrice aqueuse dans le plus de procéder à un test ASFT (Aqueous Silanol Functionality Test). Ce test permet de détecter les diméthylsiloxanes, il est cependant très long ; 2 étapes prennent chacune de 1 à 7 jours. Mais il permettrait d'atteindre des limites de détection en-dessous du ppm pour les $(\text{CH}_3)_2\text{-SiO-}$ en matrice aqueuse.

Concernant le RMN du silicium, les concentrations atteintes après barbotage du biogaz ne sont pas assez importante pour permettre une quantification rapide et fiable ceci en lien également avec la faible abondance naturelle du silicium 29. La LD donnée pour l'analyse de Si par RMN dans le sérum est de 64mg/L.

Ces biais analytiques ont été démontrés une nouvelle fois dans les travaux de [Crest et al. 2010] et [Chottier 2011]. L'origine principale du biais vient de l'étape de nébulisation. L'utilisation d'une chambre de nébulisation thermostatée et fonctionnant à -10°C permet de diminuer la surestimation drastiquement mais pas de l'annihiler. La minéralisation sur le TMSol est efficace et permet une analyse fiable de ce composé.

IV.3.3.3. Bilan ICP-OES

Avantages :	Etalonnage sur un seul composé Analyse de matrice aqueuse possible.
Inconvénients :	Biais analytiques lors de l'analyse des COVSi

IV.3.4. Techniques basées sur la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)

IV.3.4.1. Principe de la FTIR

La spectrométrie infrarouge (IR) est une spectrométrie d'absorption utilisant une source lumineuse émettant dans l'IR. Le domaine de longueur d'onde IR est très vaste et est découpé en 3 sous domaines :

- le proche IR : 780-3000nm (soit entre 12800 et 3333 cm^{-1}) ;
- le moyen IR : 3000-30000nm (soit entre 3333 et 333 cm^{-1}) ;
- l'IR lointain : 30000-300000nm (soit entre 333 et 33,3 cm^{-1}) ;

La majorité des analyses réalisées en IR sont faites dans l'intervalle 25-2,5 μm en longueur d'onde.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur la génération d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson (Figure 45), le spectre IR est obtenu par la transformée de Fourier de l'interférogramme.

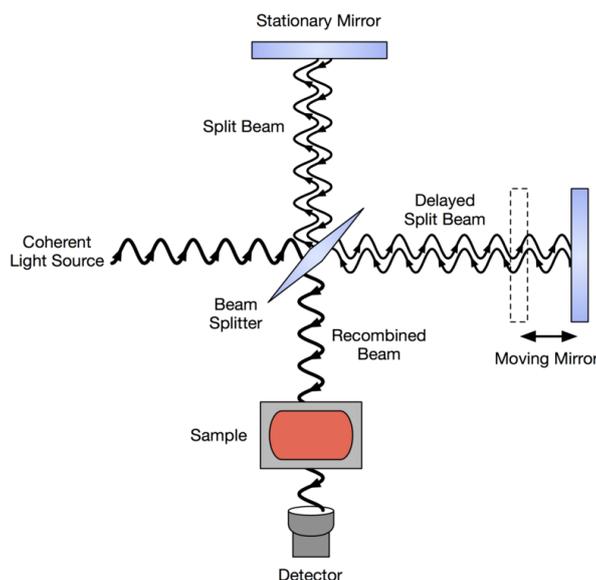


Figure 45 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson¹.

La source émet un faisceau de lumière infrarouge divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un vers le miroir fixe, l'autre vers le miroir mobile. Cette division est réalisée à l'aide d'une lame semi-réfléchissante dite séparatrice. Une fois réfléchis par les 2 miroirs, les 2 faisceaux (initialement transmis et réfléchi par la séparatrice) sont à nouveau à moitié transmis et réfléchis par la séparatrice. Ces 2 faisceaux présentent une différence de marche variable avec la position du miroir mobile. Le faisceau résultant de l'interférence des 2 faisceaux réfléchis est alors focalisé sur l'échantillon puis détecté.

Pour observer une absorption infrarouge, il faut qu'il y ait une variation du moment dipolaire de la molécule. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure fonctionnelle des molécules. 2 types de vibrations répondent en IR à savoir les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending).

Pour plus de détails concernant les bandes d'absorption IR des molécules siliciées, les lecteurs intéressés peuvent se référer aux compilations de données réalisées par [Launer 1987] et [Hepburn et al. 2015]. La Tableau 28 présente des exemples d'absorption de bandes infrarouges répertoriées pour les motifs siloxaniques et les silanols.

¹ https://fr.wikipedia.org/wiki/Albert_A._Michelson (Consulté le 24 Février 2016)

Tableau 28 : Fréquence d'absorption IR des motifs siloxaniques et des silanols. Reproduit de [Launer 1987] et [Hepburn et al. 2015].

Group	Frequency in cm^{-1}	Comments
Si—CH ₃ In polysiloxanes:	1275–1245, 865–750	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{—Si—O—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	(M) 1250, 840, 755 (D) 1260, 860 (weak), 800 (T) 1270, 780–760	The Si—CH ₃ group is easily recognized by a strong, sharp band at about 1260 cm^{-1} together with one or more strong bands in the range $865\text{--}750\text{ cm}^{-1}$./Some $(\text{CH}_3)_3\text{Si—}$ compounds show a 1250 cm^{-1} band split into two components with the weaker component often appearing as a shoulder on the high-frequency side of the band./Blocks of dimethyl D units show a relatively weak band at 860 cm^{-1} . In many copolymers containing dimethyl D units (random or alternating, not block), the 860 cm^{-1} band shifts to 845 cm^{-1} and becomes stronger.
Si—O—Si	1130–1000	Siloxanes show one or more very strong infrared bands in the region $1130\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Disiloxanes and small-ring cyclosiloxanes show a single Si—O—Si band. As the siloxane chains become longer or branched, the Si—O—Si absorption becomes broader and more complex, showing two or more overlapping bands.
Si—OH	3690 (free OH), 3400–3200 (hydrogen-bonded OH), 950–810	Isolated Si—OH groups on silica show a sharp band at 3750 cm^{-1} [R. S. McDonald, J. Phys. Chem., 62 , 1168 (1958)]. Free silanol groups in organosilicon compounds show a sharp band at about 3690 cm^{-1} . Aryl silanols show slightly lower frequencies than alkyl silanols./Two ways to tell the difference between Si—OH and C—OH: The free Si—OH band at 3690 cm^{-1} is at a significantly higher frequency than the free C—OH band. Si—OH compounds show absorption, often a single broad band, in the range $950\text{--}810\text{ cm}^{-1}$.

Bond	Molecules	Peak position
Si—O	All siloxanes	$1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 1035 cm^{-1}
Si—O—Si	All siloxanes	Near 1050 cm^{-1} (antisymmetric stretch) 1090 cm^{-1} (cyclotrisiloxanes) 1020 cm^{-1} (cyclotetrasiloxanes) Broad doublet with maxima at 1020 and 1090 cm^{-1} for more than 20 coupled siloxane units $1095\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$ and $1055\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (asymmetric stretching)
Si—O—C	All volatile methyl siloxanes	$1110\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$
Si—CH ₃	Linear siloxanes	$1110\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (stretching) $850\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ 818 cm^{-1} Near 775 cm^{-1} $1280\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (symmetric bending)
Si—(CH ₃) ₂	Cyclic siloxanes	Near 805 cm^{-1}
Si—(CH ₃) ₃	Linear siloxanes	760 and 845 cm^{-1}
CH ₃	Siloxanes Many other organic compounds	$1262 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ and around $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$

Peu d'articles académiques sont disponibles vis-à-vis de l'analyse des COVSi par FTIR. Cependant, plusieurs analyseurs commerciaux sont aujourd'hui disponibles sur le marché et basés sur cette technologie. Ils seront développés dans un paragraphe dédié.

Un analyseur FTIR (VA-3001S) en continu de siloxanes produit par l'entreprise Osaka Gas Engineering Co., Ltd. a été comparé à une méthode traditionnelle par GC-MS après barbotage à froid (bain de glace) du biogaz dans de l'hexane [Oshita et al. 2010]. Les mesures de siloxanes par FTIR sont réalisées sur les bandes d'absorption des liaisons Si-O ($1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) et Si-CH₃ ($850\text{--}770\text{ cm}^{-1}$). La quantification est réalisée en équivalent D4 (ppmv). Pour s'affranchir des interférences avec l'eau et le CO₂, l'analyseur est couplé à un module de refroidissement en amont en guise de prétraitement ; le flux de gaz est refroidi à 5°C . Le zéro de l'analyseur est réalisé avec N₂ et la calibration est réalisée

Etude RECORD n°15-0157/1A

avec un gaz modèle (42,5ppmvD4 dans N₂). La LD de cet analyseur n'est pas mentionnée dans l'article et la référence de l'appareil n'est pas disponible en ligne.

L'analyseur FTIR Antaris IGS de Thermo Fisher Scientific a été évalué de manière académique en au Royaume-Uni [Hepburn et al. 2015] dans le but de l'utiliser comme moyen de surveillance de sortie d'unité de traitement du biogaz vis-à-vis des COVSi (le triméthylsilanol ne fait pas partie de l'étude, cette dernière cible les biogaz de STEP). La cellule à gaz a un trajet optique de 2m et fonctionne à 80°C pour minimiser les condensations. Le descriptif commercial de l'analyseur est réalisé dans le paragraphe dédié.

La molécule type utilisée dans cette étude pour évaluer et calibrer l'analyseur FTIR est D5 car c'est le composé majoritaire dans les biogaz de STEP et ce également en sortie de filtre à CA quand l'efficacité diminue.

Les résultats de l'analyseur ont été comparés avec une méthode classique de référence par TD-GC-MS après adsorption sur Tenax. Les résultats en FTIR sont plus élevés de 60-120% pour D5 dilué dans N₂ et de 30-80% pour D5 dilué dans CO₂. De plus, les résultats FTIR sont 0-25% plus faibles, et 84-214% plus élevés que ceux en TD-GC-MS, respectivement pour du biogaz en amont et aval d'une unité de traitement. Ces données sont issues de la première calibration de l'analyseur sont utilisées par les auteurs pour optimiser le modèle de calcul. Les analyses par TD-GC-MS font référence de « valeur vraie ».

La limite de détection atteinte après optimisation est de 3,2mg/m³.

Les auteurs ont également réalisé un suivi d'un filtre CA pour déterminer les avantages économiques engendrés par un suivi en ligne par FTIR (Figure 46). Des économies de l'ordre de 0,007£ par kWh soit 328000 £ pour le site étudié. Ceci correspond à 50% des coûts estimés liés aux dysfonctionnements et/ou casse engendrés par les COVSi. L'analyse économique indique également que le retour sur investissement de l'analyseur FTIR est de 2 mois pour un coût d'achat de l'ordre de 50000 £.

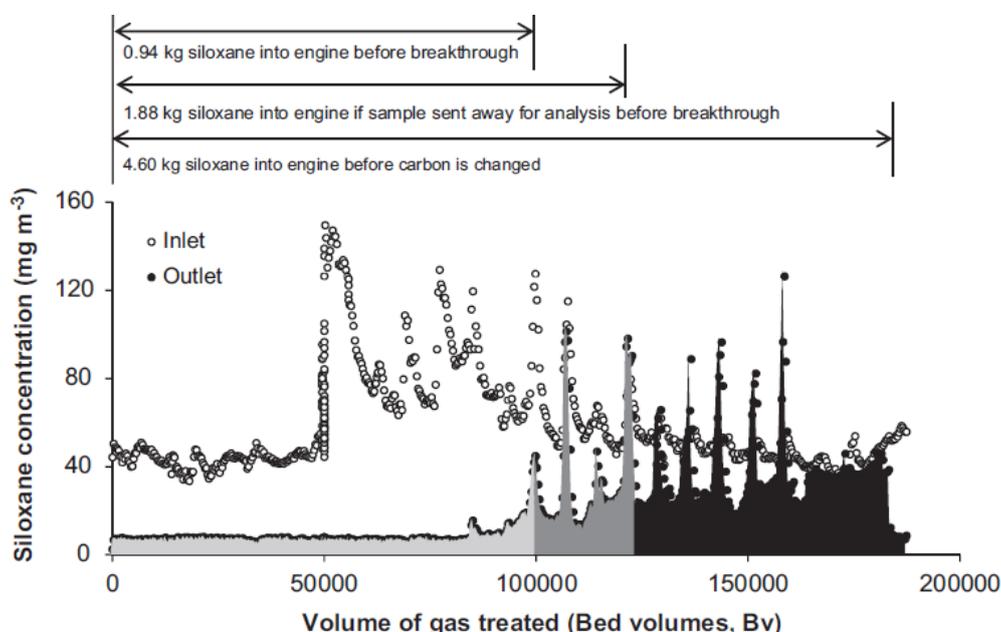


Figure 46 : Courbe de percée d'un silo de charbon actif (1,21m³, 450kg de CA) – zone gris clair : en 18 jours 0,94kg de siloxanes entrent dans le moteur ; gris moyen : 0,94kg supplémentaire en 3 jours après la percée du CA ; gris foncé : 2,72kg supplémentaires sur les 8 jours qui précèdent encore le changement de filtre CA. Reproduit de [Hepburn et al. 2015].

IV.3.4.2. Artefacts possibles en FTIR

[Oshita et al. 2010] ont montrés des interférences (surestimation) entre les bandes d'absorption de Si-CH₃ (850-770cm⁻¹) et de C-H dans les autres COV.

Cette information est également rapportée par [Hepburn et al. 2015]. De nombreux COV ont des bandes d'absorption IR dans les mêmes domaines que les COVSi. De plus, en sortie de filtre CA, les autres COV percent avant D5. Les auteurs ont donc optimisé les méthodes statistiques de traitement des données de calibration FTIR, ajouté d'autres bandes d'absorption (telle que Si-O-C) au modèle et modifié les plages de nombre d'onde d'intérêt pour corriger ces interférences. Nous émettons des réserves quand à cette liaison (donnée également dans le Tableau 28 par les mêmes auteurs) et supposons qu'il s'agisse d'une erreur des auteurs car cet enchaînement n'existe pas dans les siloxanes. Nous supposons que cela doit plutôt être C-Si-O mais nous ne pouvons pas l'affirmer de manière certaine.

IV.3.5. Techniques émergentes alternatives en laboratoire et/ou à vocation on-line

IV.3.5.1. Micro-capteurs

Des barrettes de micro-capteurs à base de micro-leviers (en anglais = *microcantilever*) comme transducteur, sont développées pour l'analyse des COVSi présents dans les biogaz [Long et al. 2009]. Les micro-leviers sont enduits de différentes phases pour obtenir des réponses spécifiques pour chaque composé. Les limites de détection sont de l'ordre de 0,02 à 1,5 ppm suivant les COVSi (respectivement pour le D5 et le pentaméthylidisiloxane). Ces évaluations sont réalisées sur des étalons dans un gaz inerte. Des essais de reproduction de matrice biogaz ont été réalisés sans toutefois y incorporer tous les COV. Une simple correction du bruit de fond serait suffisante.

Ces micro-capteurs doivent à l'avenir être testés sur biogaz réel comprenant tous les composés traces pour évaluer la sensibilité de la réponse et les compétitions avec les autres COV.

IV.3.5.2. Analyse directe de matrice gazeuse par Spectrométrie de Masse en Tandem avec Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI-MS²)

Cette technique a été testée pour l'analyse du D4 et du D5 en matrice gazeuse (air et biogaz d'ISDND), sans passer par une étape de séparation chromatographique préalable, afin de se prémunir des contaminations pouvant être engendrées par les composants de la chaîne chromatographique. Les limites de détection obtenues sont de l'ordre de 4 à 6 µg/m³ et avec des incertitudes de l'ordre de 10%. Les prélèvements de biogaz ont été réalisés avec des sacs en Téflon, et analysés dans les 4h. Pour les matrices biogaz, des facteurs correctifs doivent être appliqués pour compenser les effets de matrice (sous-estimation de la concentration réelle). La diminution du signal pour le D5 est de 5% et de 30% pour le D4 [Badjagbo et al. 2009].

Cette technique est prometteuse mais doit être éprouvée pour les autres COVSi présents dans les biogaz d'ISDND.

IV.3.5.3. Chromatographie Gazeuse 2 dimensions et détection par ionisation de flamme (GCxGC-FID)

Afin de s'affranchir des coélutions pouvant être nombreuses lors de séparations en GC de matrices complexes telles que le biogaz ou l'essence, des auteurs [Ghosh et al. 2014] ont orientés leurs travaux sur la chromatographie en 2 dimensions (=GC 2D = GC x GC). Des tests sur 6 phases stationnaires couplés à des tests statistiques ont permis de déterminer la meilleure paire de colonne pour complètement séparer les siloxanes (L2, D3, D4, D5 et D6) des autres composants d'une

matrice hydrocarbonée complexe et ce avec une détection en FID. Le couple de colonnes déterminé est en colonne 1 : phase stationnaire SPB-Octyl (poly-méthylsiloxy) et en colonne 2 : phase stationnaire DB-1 (poly-diméthylsiloxy).

Pour l'analyse d'échantillons gazeux un module de piégeage itératif est ajouté en tête de la GC. A chaque cycle 0,125ml de gaz est échantillonné. 20 cycles d'échantillonnage de biogaz suivis de 10 cycles d'air pur sont nécessaires pour obtenir une bonne sensibilité et flusher le méthane. La Figure 47 présente le chromatogramme type d'un biogaz de STEP obtenu avec cette méthode d'analyse.

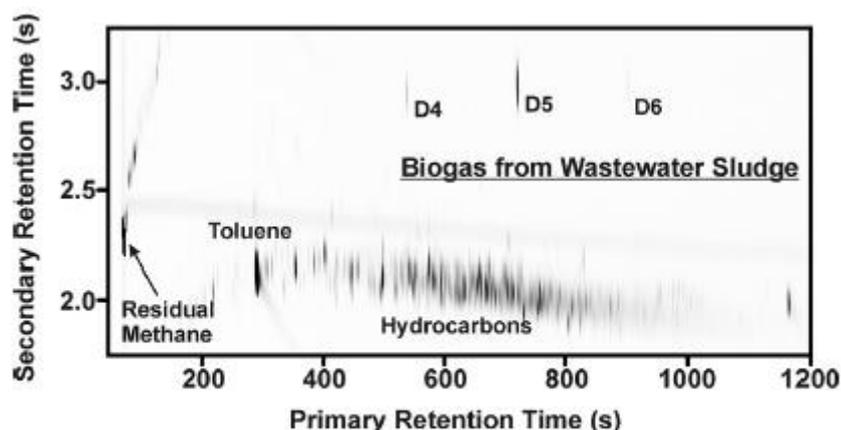


Figure 47 : Chromatogramme classique en GC 2D d'un biogaz de STEP contenant des traces de D4 D5 et D6. Reproduit de [Ghosh et al. 2014].

L'étalonnage a été réalisée avec L2, D3, D4, D5 et D6 dans la gamme 0-16mg/m³ pour chaque COVSi. Les R² obtenus sont tous de l'ordre de 0,999. La limite de détection est estimée à 0,05mg/m³ et non déterminée expérimentalement car le nombre de point de calibration est insuffisant pour un calcul de LD.

Aucune référence au TMSol n'est faite dans cette étude, et l'applicabilité de la méthode pour les biogaz d'ISDND n'est pas démontrée.

IV.3.5.4. MicroGC-PID (on-line)

Une technique de détection on-line est développée en se basant sur de la micro-chromatographie gazeuse avec détection par photo-ionisation (PID). L'analyse des composés majeurs du biogaz est quant à elle réalisée par FTIR. La colonne utilisée est de type Supelcowax 10TM. Ce type d'analyse fournit des résultats quantitatifs supérieurs à ceux d'une analyse classique par GC-MS avec prélèvement sur Tenax. Les hypothèses émises pour expliquer les écarts observés sont une variabilité possible de la qualité du biogaz et des volumes de prélèvements trop faibles dans le cas des tubes Tenax [Arnold et Kajolinnä 2010]. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de 0,001 ppm dans les matrices biogaz.

L'avantage de cette technique est la possibilité de multiplier les analyses en réalisant un grand nombre de réplicats rapidement et ainsi d'observer les fluctuations du biogaz. De plus la réponse est quasiment instantanée et permet d'analyser simultanément les constituants majeurs du biogaz.

Les teneurs en TMSol n'ont pas été mesurées par cette technique faute d'étalons disponibles, mais ont été mesurées en équivalents toluène par analyse TD-GC-MS, après prélèvement sur Tenax. La validité de cette méthode devra être testée et les retours d'expérience sont encore peu nombreux.

IV.3.5.5. MicroGC-DMD (DéTECTEUR DE MOBILITÉ IONIQUE DIFFÉRENTIELLE)

La Détection par Mobilité ionique Différentielle (DMD) est une forme évoluée de la Spectrométrie de Mobilité Ionique (IMS). L'avantage de la DMD par rapport à l'IMS est l'addition d'un système de modulation en radiofréquence, ce qui permet une sélectivité au niveau des ions.

[Polman et al. 2015] ont utilisé une μ GC-DMD (Varian 490-GC DMD) pour l'analyse de D4 et D5 dans des biogaz. La source d'ionisation est une source radioactive β de Nickel 63. La colonne est une CPSil 5CB (8m). Ils ont montré que ce détecteur a besoin de 10 à 15 cycles (de 200s chacun) pour stabiliser son signal. Plusieurs types de biogaz ont été analysés par cette méthode (Tableau 29) dont certains résultats sont en-dessous de la LD, cependant les auteurs ne précisent pas la valeur de cette LD. Le « biogaz RWZI » correspond à un biogaz de STEP ; les auteurs ne donnent pas d'autres informations quant aux autres biogaz. Un autre avantage de cet appareil est qu'il offre la possibilité d'une installation en ligne.

Tableau 29 : Résultats d'analyse pour D4 et D5 dans des biogaz de diverses origines par μ GC-DMD. Reproduit de [Polman et al. 2015].

Sample	DMD-application	
	D4	D5
	mg/m ³	mg/m ³
biogas RWZI	4.7	38.8
green gas RWZI	BDL	BDL
landfill gas	13.4	29.3
digester	5.8	84.5
co-digester	BDL	BDL

IV.3.6. Bilan/résumé des techniques de prélèvements et d'analyses employées pour les COVSi dans les matrices biogaz - LD et/ou LQ

De cet état de l'art sur l'analyse des COVSi dans des matrices biogaz et biométhanés ressort qu'elle est majoritairement réalisée en spéciation d'une dizaine de COVSi par chromatographie en phase gazeuse (GC). La détection la plus usitée est la spectrométrie de masse (MS). Les prélèvements sont variés (adsorption sur tubes, impingers, sacs Tedlar principalement), chacun présentant des avantages et inconvénients comme cela a été explicité dans le paragraphe dédié (§ 0 p. 76).

Les COVSi sont des molécules dont les propriétés physico-chimiques rendent l'analyse complexe en raison de nombreuses interactions possibles tout au long de la chaîne analytique.

Le Tableau 30 résume, de manière non exhaustive mais néanmoins représentative, les diverses techniques employées pour l'analyse des COVSi dans les biogaz pour lesquelles on dispose d'informations relatives aux limites de détection et/ou de quantification.

Toutes les données ne sont pas fournies dans les mêmes unités (mg/m³ exprimé en composé ou en silicium ; ppmv). Pour une conversion rigoureuse des essais, la température et la pression sont nécessaires mais non indiquées par les auteurs. Nous pouvons nous baser sur une estimation en première approximation sur les ordres de grandeurs, en considérant que le ppmv est sensiblement équivalent aux mg/m³. De plus si les valeurs sont données en siloxanes totaux, il n'est pas possible de remonter à l'équivalent silicium sans connaître les teneurs de chaque COVSi. Une estimation et approximation peut être faite. [Ohannessian 2008] a évalué que la proportion massique de silicium dans les siloxanes est de 37%.

Tableau 30 : LD et/ou LQ des diverses techniques analytiques employées pour l'analyse des COVSi dans les biogaz. – PMDS = pentaméthylidisiloxane – * recalculé par nos soins d'après les données et les estimations ci-dessus.

Analyse	prélèvement	Limites de détection et/ou de quantification	COVSi quantifiables (étudiés / recherchés dans l'article cité)	Ref.
GC-FID	Tubes ORBO XAD-2 5L biogaz (extraction 10ml hexane)	LD D4 = 0,9 mg/m ³ (* 0,34mgSi/m ³) LD D5 = 0,5 mg/m ³ (* 0,19mgSi/m ³)	D4 D5	Clark et al. 2012
GCxGC-FID	Sac Tedlar 1L piège itératif avant injection	Par composé LD estimée = 0,05 mg/m ³ (* 0,02mgSi/m ³)	L2 D3 D4 D5 D6	Ghosh et al. 2014
GC-ICP-OES	Tubes adsorbants à froid	Ordre ngSi/m ³ ou µgSi/m ³ suivant les composés	TMSol L2 D3 D4 D5 semi-quantification	Grumping et al 1998
GC-AES	Canister	Par composé car séparation chromatographique LD = 0,1mgSi/m ³ (~0,8ppmv)	Tétraméthylsilane, L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5	Chao 2002
GC-MS/AES (double détection)	Canister 15L biogaz repiégeage sur trappe cryogénique adsorbante	Par composé car séparation chromatographique LD = 342ngSi/m ³	TMSol L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5 D6	Schweigkopfler & Niessner 1999
GC-MS	Canister SUMMA 1L ou 6L	Par composé LQ = 0,5ppmv (* 0,19mgSi/m ³)	L2 L3 D3 pentaméthylidisiloxane	Saeed et al. 2002
GC-MS	Canister	LD (L2, L3, L4, D5) = 0,5 mg/m ³ (* 0,19mgSi/m ³) LD (D3, D6) = 1 mg/m ³ (* 0,37mgSi/m ³) LD (somme siloxanes) = 0,5mg/m ³ (* 0,19mgSi/m ³)	L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6	Sevimoglu et Tansel 2013
GC-MS	Sac Tedlar 1,2L (injection 0,25mL gaz dans GC)	Par composé LD = 0,6 mg/m ³ (* 0,22mgSi/m ³) LQ = 1,0 mg/m ³ (* 0,37mgSi/m ³)	D3 D4 D5	Mariné et al. 2012
GC-MS	Impingers (6ml méthanol à froid) 20L biogaz	Par composé LQ* (L2 L3 D4 D5) = 0,3 mg/m ³ (* 0,11mgSi/m ³) LQ* D6 = 0,6 mg/m ³ (* 0,23mgSi/m ³)	L2 L3 D4 D5 D6	Saeed et al. 2002
GC-MS	Impingers (100ml hexane à froid) 15L biogaz	Par composé LQ = 0,6 mg/Nm ³ (* 0,23mgSi/Nm ³)	L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6	Oshita et al. 2010
GC-MS	Impingers (6ml méthanol à froid) 18L biogaz	LD* L2 = 0,78 mg/m ³ (* 0,27mgSi/m ³) LD* L3 = 0,41 mg/m ³ (* 0,15mgSi/m ³) LD* L4 = 0,64 mg/m ³ (* 0,23mgSi/m ³) LD* L5 = 0,69 mg/m ³ (* 0,26mgSi/m ³) LD* D3 = 0,82 mg/m ³ (* 0,31mgSi/m ³) LD* D4 = 0,29 mg/m ³ (* 0,11mgSi/m ³) LD* D5 = 0,38 mg/m ³ (* 0,14mgSi/m ³)	L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5	Kim et al. 2013

GC-MS	Impingers (30g acétone à froid) 20L biogaz	<i>Par composé</i> LD* = 0,015 mg/m ³ (* 0,0056mgSi/m ³) LQ* = 0,06 mg/m ³ (* 0,022mgSi/m ³)	TMSol L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6	<i>Piechota et al.</i> 2013
GC-MS	Tubes Orbo 32 10L biogaz (extraction 2ml hexane)	LQ TMSol = 0,02 mg/m ³ (* 0,006mgSi/m ³) LQ (L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6) = 0,01 mg/m ³ (* 0,037mgSi/m ³)	TMSol L2 L3 L4 D3 D4 D5 D6	<i>Raich-Montiu</i> <i>et al. 2014</i>
GC-ICP- MS	-	<i>Par composé</i> LD estimées vis à vis de prélèvements classiques non indiqués = 0,003 à 0,07ppbv (* 0,0011 à 0,026µgSi/m ³)	8 siloxanes (non précisés)	<i>Agilent 2008</i>
TD-GC- MS	Sac Nalophan puis transfert sur tubes Tenax GR	LD TMSol = 0,65 µg/m ³ (*0,20µgSi/m ³) LD L2 = 0,65 µg/m ³ (* 0,22µgSi/m ³) LD L3 = 0,77 µg/m ³ (* 0,27µgSi/m ³) LD L4 = 0,71 µg/m ³ (* 0,26µgSi/m ³) LD L5 = 0,64 µg/m ³ (* 0,23µgSi/m ³) LD D3 = 0,83 µg/m ³ (* 0,31mgSi/m ³) LD D4 = 0,57 µg/m ³ (* 0,22µgSi/m ³) LD D5 = 1,30 µg/m ³ (* 0,49µgSi/m ³)	TMSol L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5	<i>Rasi et al.</i> 2013
TD-GC- MS	Sac Tedlar puis transfert sur tube Tenax	<i>Par composé</i> LD = 1 mg/m ³ (* 0,37mgSi/m ³)	L2 L3 L4 D3 D4 D5	<i>Hepburn et al.</i> 2015
µGC-PID	Aucun	<i>Par composé</i> ~10 ppbv (* 3,7µgSi/m ³)	L2 L3 L4 D3 D4 D5 (TMSol en éq. Toluène)	<i>Arnold et</i> <i>kajolinna 2010</i>
ICP-OES	Impingers 150ml H ₂ O 150ml EtOH 20L biogaz	LD TMSol = 7,5 µgSi/Nm ³ LQ TMSol = 22,5 µgSi/Nm ³ LD (siloxanes totaux) = 67,5 µgSi/Nm ³ LQ (siloxanes totaux) = 202,5 µgSi/Nm ³	TMSol siloxanes totaux	<i>Données</i> <i>internes au</i> <i>laboratoire</i>
APCI- MS/MS	Sacs Téflon	LD D4 = 2 µg/m ³ (* 0,76µgSi/m ³) LD D5 = 1,5 µg/m ³ (* 0,57µgSi/m ³)	D4 D5	<i>Badjagbo et al.</i> 2010
FTIR	Aucun	LD siloxanes totaux = 3,2 mg/m ³ (* 1,2mgSi/m ³)	siloxanes	<i>Hepburn et al.</i> 2015
Micro- capteurs	Aucun	LD PMDS = 0,05-1,5 ppm (* 0,019-0,57mgSi/m ³) LD L2 = 0,048-0,17 ppm (* 0,017-0,059mgSi/m ³) LD L4 = 0,047-1,1 ppm (* 0,0062-0,4mgSi/m ³) LD D5 = 0,017-0,083 ppm (* 0,0064-0,031mgSi/m ³)	Pentaméthylsiloxane L2 L4 D5	<i>Long et al.</i> 2009

Les LD et LQ collationnées sont difficilement comparables rigoureusement, ceci en raison des différences d'unités d'expression. De plus il existe plusieurs façons de déterminer les LD, et les principaux moyens utilisés ne sont pas applicables pour toutes les méthodes d'analyse :

- 1) Estimation visuelle ;
- 2) rapport signal/bruit = 3 ;
- 3) Estimation à partir de la pente et de l'écart type sur les données d'étalonnage (si linéaire) ;
- 4) Moyenne + 3 x écart type (sur une répétition de 10 blancs analytiques).

Pour une même méthode d'analyse l'application d'une méthode ou d'une autre pour la détermination des LD peut engendrer des résultats sensiblement différents.

Cependant, avec les approximations données ci-avant, il est possible de donner des tendances.

On ne dispose que de peu de données de LD/LQ sur la TD-GC-MS, pourtant c'est avec ce prélèvement que l'on devrait obtenir les LD/LQ dans le biogaz les plus basses (pour les analyses en GC-MS) puisque cette méthode permet un facteur de préconcentration de l'échantillon maximum (si l'adsorption et la désorption sont complètes) car il n'y a pas de redilution contrairement à la désorption dans un solvant, cependant le résultat dépend aussi du rendement de thermodésorption. Une des références disponibles indique des LD inférieures au $\mu\text{gSi}/\text{m}^3$ pour chaque COVSi, ce qui serait en accord avec la norme.

Globalement seules les méthodes utilisant une préconcentration permettent d'obtenir des LD/LQ en accord avec le projet de norme injection biométhane. L'analyse de sacs, ampoules ou canisters en analyse gaz directe (si GC) sont à proscrire.

Une remarque importante est qu'utiliser une méthode de spéciation engendrera automatiquement une LD par composé, et qu'automatiquement cela va considérablement augmenter une « LD » globale sur l'équivalent silicium. Le risque également est que si un ou deux COVSi sont en dessous de la LD et/ou de la LQ, ils ne rentreront pas en compte dans le calcul du total silicium et donc la validité d'injection du biométhane pourra être donnée alors qu'en réalité la valeur seuil pourrait être dépassée.

Les techniques émergentes en analyse directe de gaz (APCI-MS², μGC -PID, microcapteurs) permettent d'obtenir des LD satisfaisantes et de plus minimisent les intermédiaires analytiques. Il serait intéressant de suivre les avancées futures de ces méthodes qui semblent laisser entrevoir des fiabilités accrues sur les rendus analytiques.

IV.3.7. Résultats d'un comparatif inter-laboratoires sur l'analyse des COVSi dans une matrice synthétique.

Le rapport de [Polman *et al.* 2015] rapporte un comparatif inter-laboratoires entre 5 laboratoires sur l'analyse des COVSi en phase gazeuse. Seuls 4 laboratoires sont représentés car un laboratoire n'a pas pu procéder à l'analyse.

Les échantillons de standards gazeux contenant 8 COVSi ont été envoyés aux laboratoires dans des sacs Tedlar. Ils proviennent tous de la réalisation d'un seul et même standard gazeux (dans l'azote) dont la stabilité a été testée sur plusieurs mois avant l'envoi afin d'assurer la qualité de gaz référence. Les résultats de cette inter-comparaison sont donnés dans le Tableau 31. Il est à regretter que les techniques analytiques employées par les différents laboratoires ne soient pas mentionnées, la seule information est qu'il s'agit de laboratoires différents utilisant des techniques analytiques différentes. Les teneurs initiales des COVSi (input) ont été déterminées par pesée des composés et de l'azote (matrice du gaz de référence).

Les points importants soulignés par les auteurs sur ce comparatif inter-laboratoires sont :

- un laboratoire (lab3) analyse uniquement L2, D4 et D5 ce qui est un problème puisque d'autres COVSi sont présents dans les biogaz et biométhanes ;
- 2 laboratoires (lab2 et lab3) ne mesurent pas L5. L5 peut être présent dans les biogaz mais souvent à très faibles concentrations ;
- les composés légers (TMSol, L2, L3, D3 et D4) présentent la plus grande homogénéité de résultats entre les laboratoires (RSD < 20%) ;
- les composés les plus lourds (L4, L5, D5) présentent de grandes variations, respectivement RSD de 31,7 ; 51,7 et 92,7% ;
- quand les résultats sont exprimés en silicium total, les écarts relatifs à la valeur de référence pour les laboratoires 1, 2 et 4 sont respectivement de 19,9 ; 9,1 et 12,3%. Pour le laboratoire 3, si seules les teneurs en L2, D4 et D5 sont prises en compte pour la référence, l'écart relatif est de 7,2%.

Ces résultats sont malgré tout assez satisfaisants compte tenu des problèmes de recouvrement et de stabilité des échantillons de COVSi en phase gazeuse. Des fluctuations importantes sont observées entre les laboratoires pour D5, ce qui est un point important à lever car c'est un des COVSi majoritaires dans les biogaz. Les auteurs préconisent donc d'améliorer les méthodes analytiques pour D5.

Tableau 31 : Résultats d'un comparatif inter-laboratoire sur l'analyse des COVSi dans une matrice gazeuse synthétique (N₂) de référence. Reproduit de [Polman et al. 2015]. n.a = non analysé.

	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	stdev	Aver.	stdev	Input
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
TMSiOH (trimethylsilanol)	15.8	13.8	n.a.	15.9	1.2	15.2	7.8	16.3
disiloxane, hexamethyl- L2	14	12.7	12.9	13.1	0.6	13.2	4.4	13.7
cyclotrisiloxane, hexamethyl- D3	9.1	12.5	n.a.	11.9	1.8	11.2	16.3	10.5
trisiloxane, octamethyl- L3	6.9	7.0	n.a.	8.5	0.9	7.5	12.0	8.4
cyclotetrasiloxane, octamethyl- D4	4.0	4.6	5.3	6.3	1.0	5.1	19.6	5.8
tetrasiloxane, decamethyl- L4	2.5	3.6	n.a.	4.8	1.2	3.6	31.7	4.0
cyclopentasiloxane, decamethyl- D5	1.5	1.3	2.5	3.9	1.2	2.3	51.7	2.7
pentasiloxane, dodecamethyl- L5	0.5	n.a.	n.a.	2.4	1.3	1.5	92.7	1.3
Total Si (mg)	160.2	171.8	74.6	224.7	62.2	157.8	39.4	200.1
Total Si (mg) for L2, D4 and D5	64.6	63.1	74.6	88.9	11.9	72.8	16.3	80.4

A notre sens, il est important aussi de mentionner qu'aucune allusion n'est faite à la conservation des sacs Tedlar après réception par les laboratoires et qu'il est impossible de connaître les conditions de transport s'ils ont été envoyés par la poste. Si les échantillons ont subi de fortes variations de température entre l'envoi et l'analyse, cela peut expliquer en partie la disparité des résultats. Soulignons également qu'il est indispensable à l'avenir de procéder à d'autres comparatifs inter-laboratoires mais que pour pouvoir faire une exploitation satisfaisante des résultats, il est indispensable de pouvoir certifier les échantillons gazeux envoyés aux participants.

IV.4. Les analyseurs industriels disponibles sur le marché

Depuis de nombreuses années des industriels ont essayé de proposer des appareils de terrain pour l'analyse des siloxanes du biogaz. On peut citer Autochim, Horiba mais ces tentatives ont avorté et il est impossible aujourd'hui de retrouver des données techniques concernant ces appareils. Plusieurs références sont actuellement disponibles, 4 fonctionnent sur une technologie FTIR, 2 fonctionnent sur une technologie MS, 2 (du même fournisseur) fonctionnent sur la spectrométrie de mobilité ionique et 1 dont la technologie n'est pas indiquée.

Les descriptifs qui suivent sont basés sur les données techniques des fabricants et des notes d'applications dans la majorité des cas. Ce sont donc des données à vocation commerciale, que nous retranscrivons. Nous n'affirmons pas que toutes les spécifications sont fiables, véridiques et vérifiées.

IV.4.1. Analyseurs basés sur une détection InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technologie FTIR est utilisée dans 4 analyseurs commerciaux présentant des notes d'application ou de faisabilité quant à l'analyse des COVSi dans les biogaz. Les caractéristiques techniques et les performances de ces analyseurs sont détaillées dans les paragraphes suivants.

IV.4.1.1. Thermo Scientific – Antaris™ IGS gas analyzer

L'analyseur¹ (Figure 48) Antaris™ IGS permet l'analyse simultanée de plus de 100 composés. Une note d'application a été rédigée par le constructeur pour l'analyse des COVSi dans les biogaz [Masaki 2009]. Cet analyseur de terrain permet d'éviter l'étape de prélèvement du biogaz en sac, impingers, tubes. L'analyse est directement réalisée sur le biogaz sans prétraitement. Le rendu analytique est immédiat.



Figure 48 : Analyseur "Antaris TM IGS gas analyzer" (Thermo Scientific)

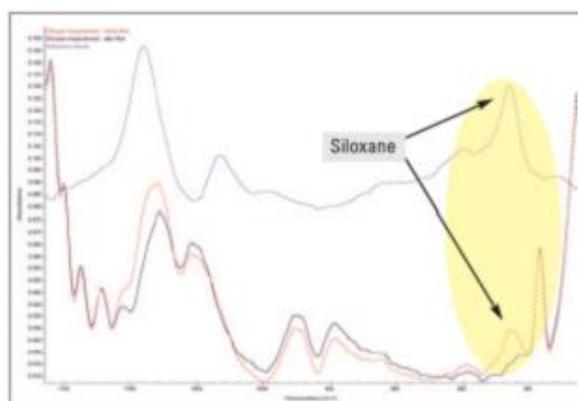


Figure 49 : Spectre FTIR en présence de siloxanes. Reproduit de [Masaki 2009]

L'analyseur est basé sur une détection FTIR avec une cellule à gaz « long chemin » pour le trajet optique (2m). Les spécifications de ces cellules sont données dans une fiche sur le site du fabricant². A priori, aucune pièce de ces cellules ne contient de silicium. La bande de détection utilisée pour les siloxanes est à 815cm^{-1} (Figure 49). La fiche technique annonce une analyse des siloxanes totaux. Il n'y est pas fait référence au TMSol, et on ne sait donc pas si ce composé est pris en considération ou non. La note technique montre un suivi des siloxanes en amont et aval d'une unité de traitement du biogaz (Figure 50). Ce suivi permet de détecter quand le système d'épuration doit être renouvelé.

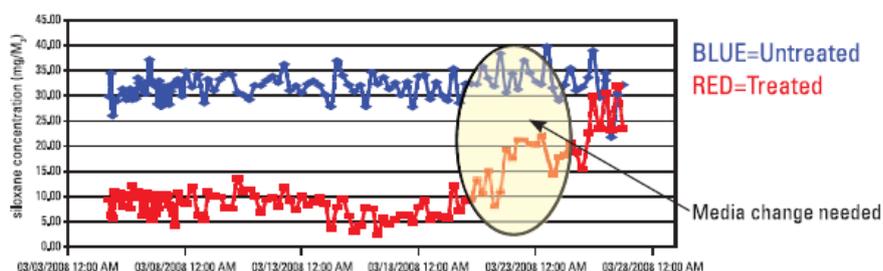


Figure 50 : Suivi par l'analyseur Antarys™ IGS de la teneur totale en siloxanes (mg/m^3) en amont et aval d'un système d'épuration. Reproduit de [Masaki 2009].

¹ <http://www.thermoscientific.com/en/product/antaris-industrial-gas-system-igs.html> (consulté le 19 Février 2016)

² <http://www.thermoscientific.fr/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Product%20Manuals%200&%20Specifications/Molecular%20Spectroscopy/FTIR/Gas%20Analyzer%20Systems/D10741~.pdf> (consulté le 19 Février 2016)

Les constructeurs indiquent $7\text{mg}(\text{COVSi totaux})/\text{m}^3$ comme limite basse de la gamme mesurable, et ce, avec une incertitude relative de 10%.

Le coût de cet analyseur (incluant l'installation de plusieurs piquages sur site) est de l'ordre de 50000£ [Hepburn et al. 2015].

IV.4.1.2. Protea – atmosFIR gas analyzer

L'analyseur¹ (Figure 51) multi gaz atmosFIR fabriqué par Protea permet l'analyse de centaines de gaz par la technologie FTIR. Il contient un échantillonneur automatique ce qui permet d'éviter toute autre étape de prélèvement. Une note technique concernant l'analyse des COVSi dans les biogaz est donnée sur le site du constructeur² [Protea 2015]. Cet analyseur peut également quantifier les composés majeurs du biogaz (CH_4 , CO_2 , NH_3). Les COVSi détectés par l'analyseur sont : triméthylsilanol, pentaméthylidisiloxane, L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5, D6. Les mesures des COVSi sont réalisées dans le moyen infrarouge entre 850cm^{-1} et 1250cm^{-1} et l'absorption des siloxanes est due à l'élongation de la liaison Si-O. Les fortes teneurs en CH_4 du biogaz n'interfèrent que très peu avec les bandes d'absorption des siloxanes (Figure 52).



Figure 51 : Analyseur atmosFIR (Protea)

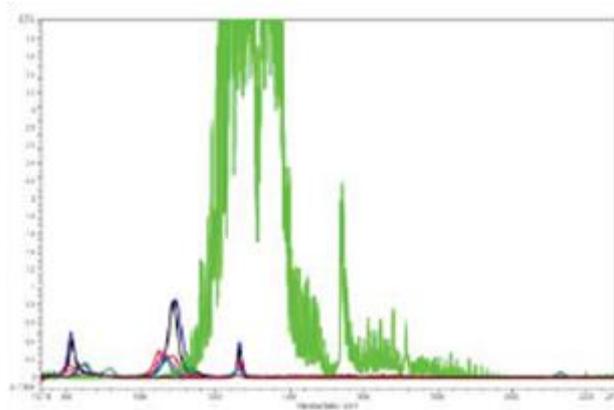


Figure 52 : Spectre d'absorption des COVSi et d'une forte teneur en méthane (signal vert). Reproduit de [Protea 2015]

Bien que le groupe des siloxanes présente des absorptions IR proches, il y a néanmoins de subtiles différences dans les fréquences de vibration qui permettent une distinction des composés (Figure 53). L'utilisation de techniques chimiométriques telles qu'une modélisation par la méthode des moindres carrés partiels (PLS) permet la quantification par la résolution des légères différences dans les étalonnages et ainsi la prédiction des concentrations. Les limites de détection individuelles sont données sur la Figure 54. Les incertitudes de mesures ne sont pas données par le fabricant.

¹ <http://www.protea.ltd.uk/atmosfir.html> (Consulté le 19 Février 2016)

² <http://www.protea.ltd.uk/siloxane-monitoring-in-biogas-and-landfill.html> (Consulté le 19 Février 2016)

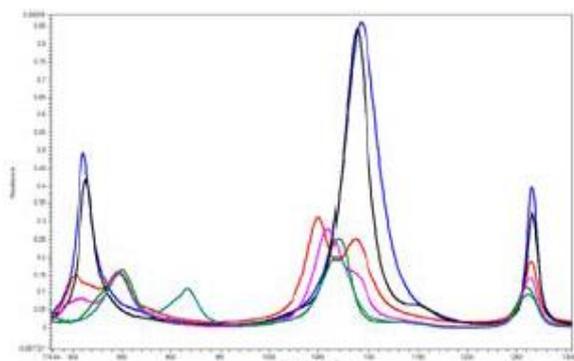


Figure 53 : Spectres FTIR des différents COVSi. Reproduit de [Protea 2015]

Species	PMDS	L2	D3	L3	D4	L4
LDL/ppm	0.0041	0.0215	0.0145	0.0033	0.0144	0.0029
Species	D5	L5	D6	TMS		
LDL/ppm	0.0036	0.0291	0.0036	0.691		

Figure 54 : Limites de détection des COVSi avec l'analyseur atmosFIR. PMDS = Pentaméthylsiloxane ; TMS = Triméthylsilanol. Reproduit de [Protea 2015].

IV.4.1.3. MKS Instruments – Airgard® biogaz siloxane monitor

L'analyseur¹ (Figure 55) Airgard® biogaz siloxane monitor fabriqué par MKS Instruments est un analyseur dédié à l'application COVSi dans les biogaz. Il est basé sur une technologie FTIR. Une note d'application² simplifiée ainsi qu'une version détaillée [MKS 2015] sont disponibles sur le site du fabricant. L'analyseur fournit une réponse en **siloxanes totaux ou en silicium total** (cependant, le **triméthylsilanol est exclu** de la calibration et ne rentre donc pas en compte ni dans les siloxanes totaux ni dans le silicium total affichés par l'analyseur dans son utilisation client, cependant à des fins de développement cette information peut être retirée des données spectrales par les fabricants, elle est indicative car la quantification n'est pas fiable pour le TMSol). L'analyseur est également capable de quantifier simultanément d'autres composés d'intérêt du biogaz tels que H₂O, CH₄, CO₂. La gamme analysable en siloxanes totaux est du ppb à 100%. Le biogaz est aspiré par une pompe à 10L/min et ne subit aucune autre étape avant l'analyse.

La cellule à gaz utilisée dans cet analyseur présente un trajet optique de 10m. Cet analyseur nécessite une calibration sur site pour chaque biogaz car un système de calcul basé sur le profil FTIR du bruit de fond (en termes de l'ensemble des composés absorbant en FTIR) du biogaz est nécessaire pour remonter à la teneur en siloxanes totaux par soustraction. Une analyse de spéciation des COVSi en laboratoire est donc préalablement nécessaire pour la mise en route de l'analyseur sur site.

¹ <http://www.mksinst.com/product/Product.aspx?ProductID=1428> (Consulté le 19 Février 2016)

² <http://www.mksinst.com/docs/UR/AIRGARDSiloxane-DS.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)



Figure 55 : Analyseur Airgard® biogas siloxane monitor (MKS Instruments)

		Total Siloxane (mg/m ³)		
		FTIR*	Laboratory Analyses	
			Tedlar Bag	Tenax Sorbent
Day 1	POST1	ND	0.461	0.853
	POST2	ND	0.250	0.358
Day 2	PRE1	0.494	0.428	0.368
	PRE2	0.456	0.224	0.343
	POST1	0.036	0.125	0.249
	POST2	ND	0.077	0.150
Day 3	PRE1	0.478	0.128	0.109
	PRE2	0.512	NA	0.143
	POST1	0.047	0.044	0.048
	POST2	ND	0.011	ND

Tableau 32 : Comparatif de résultats d'analyses de siloxanes totaux avec l'analyseur Airgard et des analyses en laboratoire prestataires. PRE=biogaz brut ; POST=biogaz après épuration ; ND=non détecté ; NA=données non disponibles à cause d'une fuite de la valve du sac Tedlar. Reproduit de [MKS 2015].

Un comparatif (Tableau 32) sur site (biogaz de STEP) a été réalisé entre l'analyseur Airgard® et 2 laboratoires de prestations (prélèvement en sac Tedlar ou sur tubes Tenax). Les données FTIR sont une moyenne sur des répétitions d'analyses pendant 30min en simultanément des prélèvements sur tubes durant 30min. La répétabilité annoncée de l'analyseur est bonne. Les incertitudes absolues correspondantes sur ces analyses en siloxanes totaux et en silicium total sont respectivement de $\pm 0,018 \text{ mg/m}^3$ et $\pm 0,006 \text{ mg/m}^3$. Les résultats comparatifs présentent de grandes différences (jusqu'à un facteur 2 pour certaines analyses) que ce soit entre les 2 laboratoires prestataires ou entre la FTIR et chacun des laboratoires prestataires. Comme aucune méthode normalisée de référence n'existe, il est difficile de conclure sur la justesse des méthodes. Cependant les auteurs après des traitements de données poussés réussissent à obtenir une réelle distinction entre plusieurs types de biogaz grâce aux spectres FTIR. Ce qui présente un avantage par rapport aux méthodes de laboratoire.

La Figure 56 présente le suivi dans le temps des siloxanes totaux et du TMSol exprimés chacun en silicium total dans le biogaz brut et traité pour 2 ISDND. Dans les 2 cas on observe une efficacité notable de l'épuration pour les siloxanes. Pour le TMSol, pour le site 1, le système épuratoire n'est pas (ou n'est plus) efficace pour ce composé, tandis que pour le site 2, le système épuratoire présente une efficacité restreinte pour ce composé par rapport à celle observée pour les siloxanes.

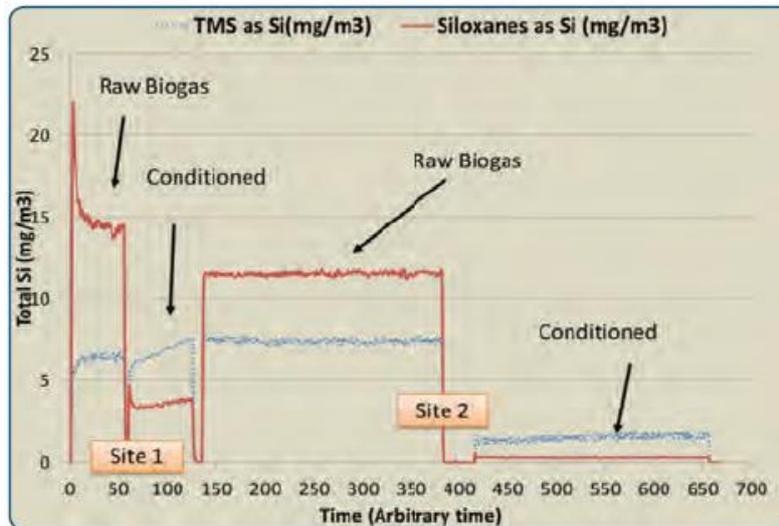


Figure 56 : Suivi dans la temps¹ par l'analyseur Airgard® des siloxanes totaux et du TMSol (pour information) pour 2 biogaz d'ISDND.

Le Tableau 33 présente les limites de détection concernant les siloxanes totaux et le silicium total avec l'analyseur Airgard®.

Tableau 33 : Limites de détection de l'Airgard® biogaz siloxane monitor² pour les siloxanes totaux.

Detection Limits	
Landfill	Lowest Detectable Limit - 1 min. measurement*
Total Siloxanes	0.2 mg/m ³
Total Siloxanes as Si	100 ppb
Total Silicon	0.1 mgSi/m ³
Digester	Lowest Detectable Limit - 1 min. measurement*
Total Siloxanes	0.2 mg/m ³
Total Siloxanes as Si	100 ppb
Total Silicon	0.1 mgSi/m ³
Other Constituents	Analytical Range
CH ₄	0-100%
CO ₂	0-100%
H ₂ O	0-20%

* Detection limits will vary based on application specific anomalies in the biogas.

IV.4.1.4. Prism Analytical Technologies – MAX™

L'analyseur³ MAX™ de Prism Analytical technologies (Figure 57) combine une séparation chromatographique avec une quantification par spectrométrie d'absorption infrarouge. Cet analyseur peut quantifier des centaines d'analytes par cycle d'analyse. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avant sa sortie d'usine et ne nécessite pas d'être refait dans le temps. Outre la technologie brevetée de leurs cellules à gaz à passages multiples permettant d'améliorer la sensibilité, l'intégration d'une étape de piégeage des polluants par adsorption en ligne avant de procéder à la séparation chromatographique permettrait de gagner 2 à 3 ordres de grandeur, ainsi, les fabricants indiquent pouvoir atteindre une sensibilité au ppt. Les limites de détection peuvent être de l'ordre de celles atteintes en spectrométrie de masse.

¹ <http://www.mksinst.com/docs/UR/AIRGARDSiloxane-DS.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)

² <http://www.mksinst.com/docs/UR/AIRGARDSiloxane-specifications.aspx> (Consulté le 19 Février 2016)

³ <http://pati-air.com/products/max-systems> (Consulté le 16 Février 2016)



Figure 57 : L'analyseur MAX™ (Prism analytical technologies).

Les fabricants ont sorti une note d'application quant à l'analyse des siloxanes dans les biogaz [Prism 2015]. Il ne s'agit que d'une preuve de concept et non d'une étude réelle de l'analyseur pour les COVSi. Des analyses ont été réalisées sur un biogaz de STEP avant et après système d'épuration. Les tubes adsorbants ont été exposés pendant 5min (150ml/min soit 0,75L). Les hydrocarbures légers, le CO₂ et l'eau sont flushés avant l'entrée dans la colonne. La Figure 58 présente un exemple de signal obtenu avec l'analyseur.

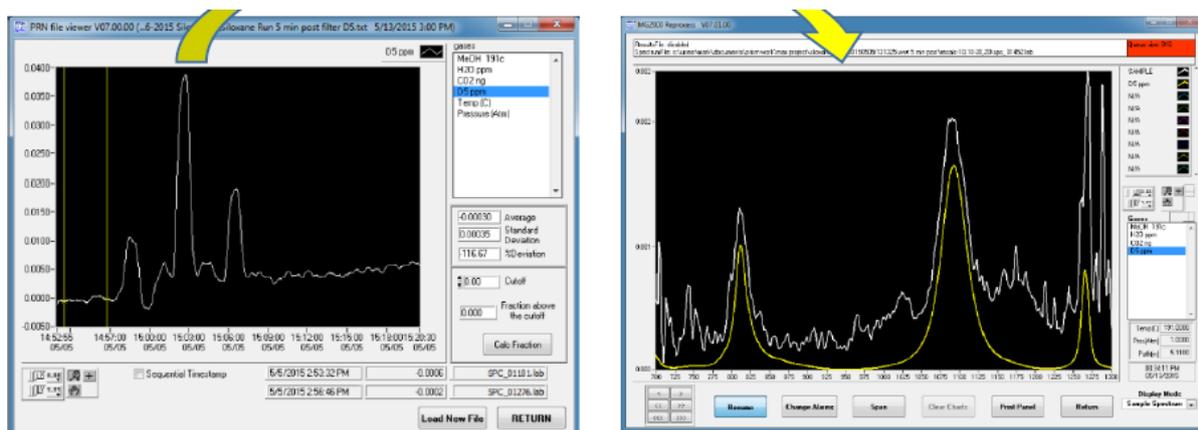


Figure 58 : à gauche : chromatogramme en aval du système épuratoire – à droite : spectre infrarouge (en jaune) du pic de plus grande surface sur le chromatogramme de droite. Reproduit de [Prism 2015]

Sur le chromatogramme le composé correspondant au pic traité est D5. La quantité détectée est de 39ppb (ce qui correspond à 10ppb si on remonte au flux de biogaz).

La limite de détection calculée pour D5 est de 1,5ppb (soit équivalent à 400ppt dans le biogaz).

Le Tableau 34 présente les résultats obtenus avec l'analyseur MAX™ pour D4 D5 et D6 avant et après le traitement épuratoire.

Tableau 34 : Concentration obtenues avec l'analyseur MAX™ en amont et aval d'un traitement épuratoire sur un biogaz de STEP. 5min d'échantillonnage sur tube adsorbant. Reproduit de [Prism 2015].

Siloxane	Pre-filter conc. (ppm)	Post-filter conc. (ppm)
D4	0.242	0.015
D5	1.010	0.039
D6	0.231	0.019

Cet analyseur présente l'avantage d'afficher des LD pouvant être très basses et donc en respect des futures réglementations, cependant, pour cela il ne s'affranchit pas d'une préconcentration sur tube et donc des inconvénients inhérents à une étape de préparation d'échantillons.

IV.4.2. Analyseurs basé sur la Spectrométrie de masse (MS)

IV.4.2.1. Principe général et simplifié de la spectrométrie de masse

Se référer au paragraphe §.0 p.87.

IV.4.2.2. Syft Technologies – Voice200 Ultra

L'analyseur¹ Voice200 Ultra de Syft Technologies (Figure 59) repose sur la spectrométrie de masse SIFT (Selected Ion Flow Tube). Il s'agit d'un type de spectrométrie de masse temps réel et directe qui permet l'analyse de traces de COV et de gaz inorganiques. L'ionisation des molécules se fait par ionisation chimique qui est une ionisation douce. La technique ne nécessite pas de préparation d'échantillon, de préconcentration ou encore de séparation chromatographique préalable. La Figure 60 présente le principe de la SIFT-MS.



Figure 59 : Analyseur Voice200 Ultra (Syft Technologies).

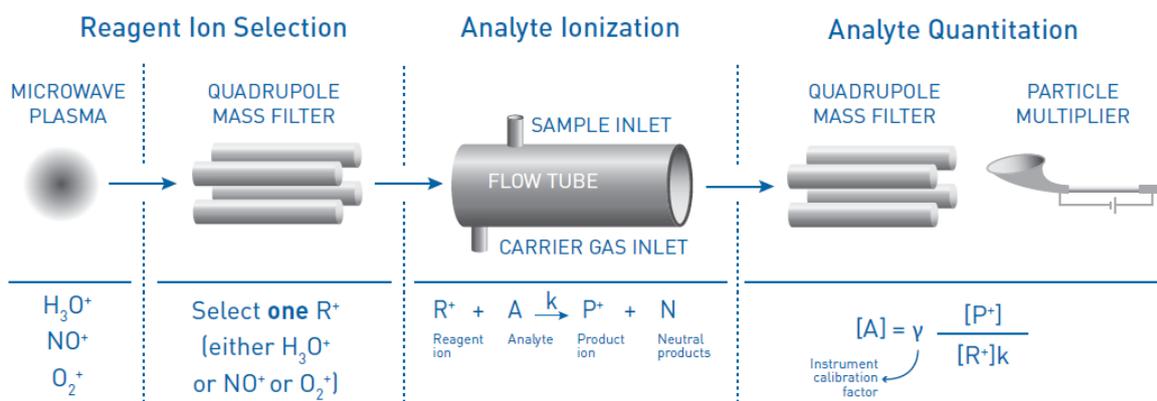


Figure 60 : Schéma de principe de la technologie SIFT-MS.

Le principe est basé sur 3 étapes successives :

¹ <http://www.syft.com/what-is-sift-ms/> (Consulté le 19 Février 2016)

- 1) La génération des multiples ions réactifs par décharges micro-ondes sur de l'air sec ou humide et la sélection par quadripôle ;
- 2) L'ionisation de l'analyte par collision avec l'ion réactif dans le tube ;
- 3) La quantification de l'analyte après sélection des ions d'intérêt par un second quadripôle. La quantification absolue est instantanée à l'aide de la bibliothèque de composés de Syft.

Une vidéo¹ explicative du principe de la SIFT est disponible en ligne.

En 2015, un court billet² mentionnant l'analyse des siloxanes par cet analyseur est publié sur le site constructeur. L'analyseur permettrait une analyse directe des biogaz, d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppt, une grande gamme de linéarité permettant des analyses fiables en amont et aval des systèmes d'épuration. Cependant aucune donnée chiffrée ou retour d'expériences ne sont donnés par le constructeur.

IV.4.2.3. Lotus Instruments – Lotus On-Line Trace Siloxanes Analyzer

L'analyseur³ Lotus On-line trace biogas siloxanes analyzer (Figure 61) est basé sur un couplage GC-MS. Une note⁴ technique et applicative est disponible sur le site du constructeur. Un résumé étendu de la conférence AWMA est également disponible en lien avec l'analyse des siloxanes [*Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012*].

L'échantillonnage est réalisé à l'aide d'une boucle d'injection (400ml, en verre, thermostatée à 220°C) montée sur un échantillonneur 16 positions. La boucle permet d'envoyer sur une trappe adsorbante (multi-couches de charbons hydrophobes) un volume connu et répétable d'échantillon. Le spectromètre de masse est un triple quadripôle Bruker Scion SQ MS.

La liste des siloxanes analysés rapportés dans la note d'application sont le tétraméthylsiloxane, L2, D3, L3, D4, L4, D5, L5, D6. La gamme analysable va de 0,0001ppmv à plus de 50ppmv en modifiant les ratios de split. Les performances analytiques de cet analyseur sont données dans le Tableau 35. Il est à noter qu'il n'est fait mention à aucun moment du triméthylsilanol. Ce composé n'est pas recherché et pas quantifié par cet analyseur.



Figure 61 : On-line trace siloxane analyzer (Lotus Instruments).

¹ <https://www.youtube.com/watch?v=9J7fpqaYHTc> (Consulté le 19 Février 2016)

² <http://www.syft.com/simple-sensitive-analysis-of-siloxanes-in-landfill-and-biogas/> (Consulté le 19 Février 2016)

³ <http://lotusinstruments.com/applications/siloxanes/> (Consulté le 19 Février 2016)

⁴ <http://lotusinstruments.com/wp/wp-content/uploads/Trace-Siloxanes-Analyzer1.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)

Tableau 35 : Performances analytiques de l'analyseur pour les divers siloxanes. TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-diméthyltétravinyldisiloxane. MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [*Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012*].

Target Compound Abbr.	Linear Range (ppmV)	Detection Limit (ppbV)	Detection Limit (g Si/MSCF)	Area Precision for ~1 ppmV Standard	Retention Time Precision (min.)
TMDS	0.002 → 3.87	1.5	0.12	± 5%	±0.007
L2	0.001 → 2.92	1.7	0.14	± 13%	±0.005
D3	0.001(est.)* → 3.16	- *	- *	± 3%	±0.005
L3	0.0006 → 0.99	0.6	0.07	± 8%	±0.002
D4	0.001(est.)* → 0.83	- *	- *	± 8%	±0.002
DMTVDS	0.001 → 0.83	0.03	0.002	± 6%	±0.003
L4	0.0001 → 0.78	0.03	0.005	± 8%	±0.002
D5	0.0001 → 0.67	0.08	0.016	± 9%	±0.001
L5	0.0001 → 0.61	0.04	0.008	± 6%	±0.002
D6	0.0005 → 2.57	0.5	0.12	± 6%	±0.002

*Tubes for these analytes depleted prior to these measurements being completed.

Des analyses de terrain ont été réalisées avec l'analyseur. La Figure 62 présente le chromatogramme typique obtenu pour un biogaz de STEP avant épuration. Le Tableau 36 reporte les quantifications des siloxanes pour le biogaz de STEP avant et après épuration sur charbon actif. Dans le biogaz brut D4 et D5 sont largement majoritaires, les autres siloxanes ne représentent que 2% de l'ensemble. Le filtre à charbon actif (au moment de l'analyse) permettait d'abattre les siloxanes par un facteur 135.

La Figure 63 présente le chromatogramme type obtenu pour un biogaz d'ISDND ainsi que la quantification des siloxanes correspondante. D4 est largement majoritaire et l'ensemble des autres siloxanes est également présent.

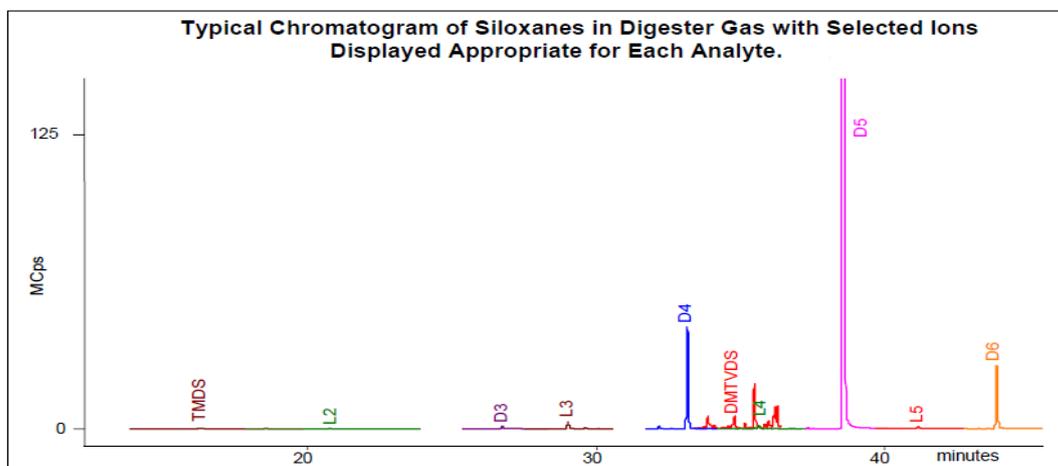
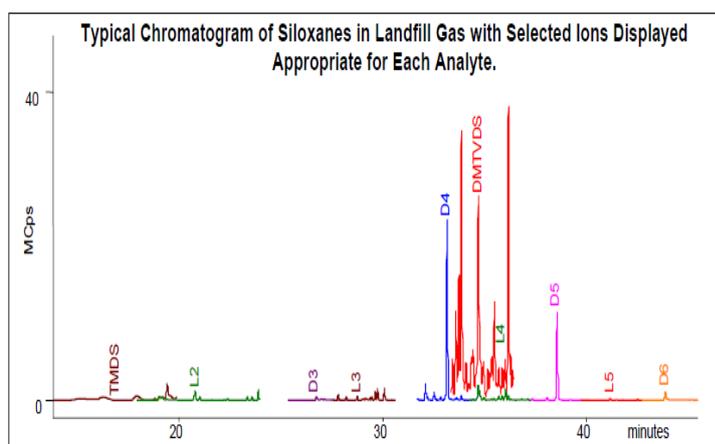


Figure 62 : Chromatogramme type d'un biogaz de STEP brut (avant épuration) - TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [*Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012*].

Tableau 36 : Quantification des siloxanes dans un biogaz de STEP par le Lotus On-line trace biogaz siloxanes analyzer. A gauche : biogaz brut ; A droite : biogaz épuré sur charbon actif. TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].

Target Compound Abbr.	Concentration (ppmV)	Concentration (g Si/MSCF)	Target Compound Abbr.	Concentration (ppmV)	Concentration (g Si/MSCF)
TMDS	Not Detected	--	TMDS	Not Detected	--
L2	0.004	0.32	L2	0.004	0.35
D3	0.042	5.11	D3	0.001	0.10
L3	0.122	14.84	L3	Not Detected	--
D4	8.413	878.20	D4	0.144	23.36
DMTVDS	0.107	8.68	DMTVDS	0.02	0.02
L4	0.007	1.14	L4	Not Detected	--
D5	11.446	2,320.89	D5	0.0003	0.08
L5	0.005	1.01	L5	0.0001	0.02
D6	0.111	27.02	D6	0.0003	0.08
Total		3,257 g Si/MSCF	Total		24.01 g Si/MSCF



Target Compound Abbr.	Concentration (ppmV)	Concentration (g Si/MSCF)
TMDS	Not Detected	--
L2	0.060	4.87
D3	0.021	2.56
L3	0.008	0.97
D4	4.636	752.14
DMTVDS	0.609	49.43
L4	0.002	0.32
D5	0.189	38.32
L5	0.001	0.20
D6	0.006	1.46
Total		850.27 g Si/MSCF

Figure 63 : Chromatogramme type d'un biogaz d'ISDND - TMDS = tétraméthylidisiloxane ; DMTVDS = 1,3-Diméthyltétravinyldisiloxane ; MSCF = 1000 standard cubic feet. Reproduit de [Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012].

Cet analyseur permet également de quantifier les COV de la liste TO15 ainsi que le pouvoir calorifique du biogaz (ceci à l'aide d'une double colonne et d'un double détecteur). Il est donc polyvalent pour des applications biogaz et biométhane.

IV.4.3. Analyseurs basés sur la Spectrométrie de Mobilité Ionique (IMS)

IV.4.3.1. Principe simplifié de l'IMS

La spectrométrie de mobilité ionique¹ est une technique dédiée aux phases gazeuses et qui est idéale pour l'analyse de traces en matrices complexes. Les analytes sont ionisés à pression atmosphérique. La séparation des ions (Figure 64) est basée sur le temps de dérive que mettent les différents ions pour parcourir une distance fixe (dans le tube de dérive) sous un champ électrique défini. La détection est réalisée par la mesure du courant ionique en fonction du temps par un électromètre. L'IMS affiche une très bonne sensibilité et permet d'obtenir des limites de détection de l'ordre du ppb pour les COV.

¹ http://www.gas-dortmund.de/Technology/IMS-working-principle/1_388.html (Consulté le 19 Février 2016)

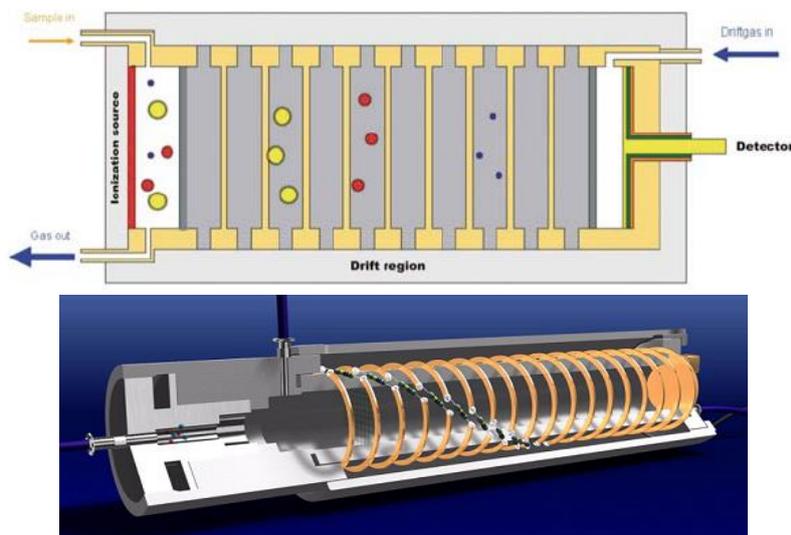


Figure 64 : Principe de la spectrométrie de mobilité ionique¹.

IV.4.3.2. G.A.S. – A-IMS

L'analyseur² A-IMS (Analytical-Ion Mobility Spectrometry) de G.A.S. (Figure 65) est basé sur une technologie IMS. Une note d'application³ concernant l'analyse des siloxanes dans les biogaz est fournie par le fabricant. La source d'ionisation est radioactive. Il s'agit d'émission β par une source Tritium de 300MBq d'activité (ce type de source ne nécessite pas d'autorisation).



Figure 65 : Analyseur A-IMS (Gas Dortmund).

L'A-IMS dans son application siloxanes, permet le monitoring en ligne en sortie de filtre épuratoire, de la percée des siloxanes. De par son principe de fonctionnement il ne nécessite aucune préparation d'échantillon. Sa vocation n'est pas nécessairement de quantifier mais d'indiquer le début d'inefficacité du traitement épuratoire mis en place sur site. Le type de signal fournit par cet analyseur est présenté en Figure 66.

Les fabricants ne fournissent pas d'autres données de performances de leur analyseur. L'étude est donc une faisabilité plutôt qu'une étude aboutie mais cette version semble suffisante pour détecter une percée du système d'épuration du biogaz.

¹ http://www.gas-dortmund.de/data-live-gas/docs/pdf/Produkte/MCC-IMS/flyer_gc-ims_0905.pdf (Consulté le 19 Février 2016)

² http://www.gas-dortmund.de/Products/Analytical-IMS/1_333.html (Consulté le 19 Février 2016)

³ http://www.gas-dortmund.de/Applications/Industry-&-Process-Control/Siloxanes-in-Biogaz/1_386.html (Consulté le 19 Février 2016)

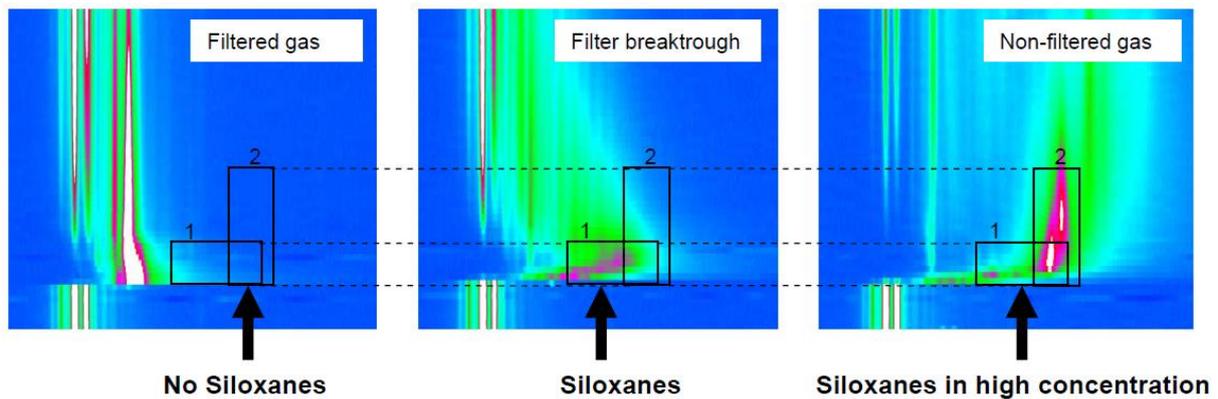


Figure 66 : Signal obtenu pour des teneurs variables en siloxanes dans des biogaz par l'analyseur A-IMS. Reproduction¹.

IV.4.3.3. G.A.S. – GC-IMS-SILOX

L'analyseur² GC-IMS-SILOX de G.A.S (Figure 67) est basé sur une technologie IMS. Une note d'application concernant l'analyse des siloxanes dans les biogaz est distribuée par le fabricant mais n'est pas encore en ligne, une présentation de conférence est quant à elle disponible³. Il s'agit du même analyseur que celui du paragraphe précédent mais dans une version couplée à une colonne chromatographique capillaire de 30m pour obtenir la spéciation des COVSi du biogaz. Cet analyseur est totalement automatique et indépendant. Il permet la quantification des siloxanes linéaires (L2 à L4) et cycliques (D3 à D6). L'analyseur affiche les concentrations individuelles en siloxanes ainsi que le total siloxane et le total exprimé en silice (SiO₂). Les résultats peuvent être transmis à un poste de contrôle par modem, connexion réseau ou une boucle de courant 4-20mA.

Le système requiert de l'azote (N₂) ou de l'air synthétique comme gaz vecteur et de dérive. Les intervalles de mesure et de calibration sont réglés individuellement. Avant chaque mesure, l'analyseur procède à un auto-test automatiquement.

La gamme de mesure est de 0,1 à 5mg/m³ pour chaque siloxane, l'incertitude de la mesure total silice est inférieure à 10%.



Figure 67 : Analyseur A-IMS (Gas Dortmund).

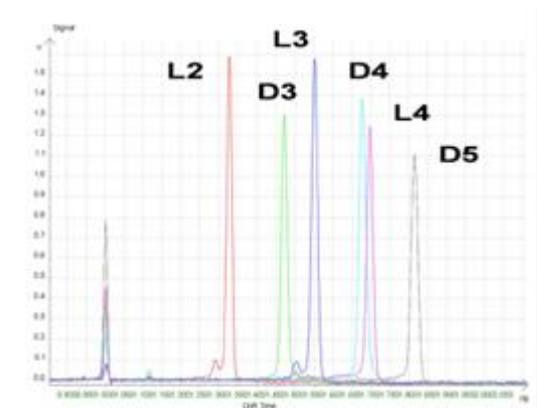


Figure 68 : Chromatogramme d'un biogaz par l'analyseur GC-IMS-SILOX.

¹ http://www.gas-dortmund.de/data-live-gas/docs/pdf/Anwendungen/Qualitaetssicherung/app1_note_biogas.pdf (Consulté le 19 Février 2016)

² http://www.gas-dortmund.de/Products/GC-IMS/1_367.html (Consulté le 4 Mars 2016)

³ http://www.hshl.de/assets/Hochschule/Veranstaltungen/2015/150720_Bioenergietage/Abstracts/Hammer-Bioenergietage-2015-On-site-Detection-of-Siloxanes-and-other-unwanted-VOCs-in-Biogas.pdf (Consulté le 04 Mars 2016)

IV.4.4. Analyseur dont la technologie n'est pas indiquée – Willexa energy – Continuous siloxane monitoring

L'analyseur¹ de siloxanes en ligne de Willexa energy (Figure 69) permet un monitoring automatique et continu des siloxanes de manière individuelle. Les limites de détection annoncées sont de l'ordre de 300ppb.



Figure 69 : Analyseur en ligne de siloxanes (Willexa energy).

Aucune autre information additionnelle n'est donnée par le fabricant. Si l'on se fie à l'image de l'analyseur, ce dernier permet à minima l'analyse de D3, D4, D5 et L2.

IV.4.5. Résumé des analyseurs industriels pour les COVSi

Le Tableau 37 présente un résumé des analyseurs industriels disponibles pour les COVSi dans les biogaz avec les LD ou la valeur basse de la gamme. Toutes les données ne sont pas fournies dans les mêmes unités. Quand les fabricants donnent les valeurs en ppb ou ppt, souvent ils ne précisent pas si c'est en volumique ou en massique. Nous faisons la supposition qu'il s'agit de rapports volumiques puisque les analytes sont en matrice gazeuse. Pour une conversion rigoureuse des essais, la température et la pression sont nécessaires mais non données par les fabricants. Nous pouvons nous baser sur une estimation en première approximation sur les ordres de grandeurs, en considérant que le ppb et le ppt sont sensiblement équivalents aux $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ng/m^3 . De plus si les valeurs sont données en siloxanes totaux, il n'est pas possible de remonter à l'équivalent silicium sans connaître les teneurs de chaque COVSi. Une estimation et approximation peut être faite. [Ohannessian 2008] a évalué que la proportion massique de silicium dans les siloxanes est de 37%.

¹ <http://www.willexaenergy.com/#!/products/dmla1> (Consulté le 19 Février 2016)

Tableau 37 : Résumé des paramètres techniques des analyseurs commerciaux des COVSi dans les biogaz. n.d.=donnée non disponible. En italique équivalence approximative.

Analyseur	Technologie et coût	Volume échantillon utile ou de la cellule de mesure	Trajet optique	Limite basse gamme mesure (LQ) ou limite détection (LD) suivant les données	Incertitude	Origine fabricant
Antaris™ IGS Thermo Scientific	FTIR (~50000£)	200ml	2m	7 mg/m ³ Siloxanes totaux	10%	USA
AtmosFIR Protea	FTIR	300ml	4,2m	Entre 2,9 et 29,1 ppb suivant les siloxanes 691 ppb pour TMSol	n.d.	Royaume- Uni
Airgard MKS Instruments	FTIR	n.d.	10m	0,2mg/m ³ (Siloxanes totaux) 100ppb (siloxanes exprimés en Si) 0,1mg/m ³ (silicium total)	18µg/m ³ (siloxanes totaux)	USA
MAX™ Prism Analytical technologies	(TD)-GC-FTIR	n.d.	5,11m	400 ppt	n.d.	USA
Voice200 Ultra Syft Technologies	SIFT-MS	n.d.		Ordre du ppt annoncé mais sans données réelles	n.d.	Nouvelle Zélande
On-line trace siloxane analyzer Lotus Instruments	GC-MS	400ml		0,03 – 1,7 ppbv en fonction des composés	n.d.	USA
A-IMS G.A.S.	IMS	n.d.		n.d.	n.d.	Allemagne
GC-IMS-SILOX G.A.S.	GC-IMS	n.d.		0,1mg/m ³ pour chaque composé	<10%	Allemagne
On line siloxane monitoring Willexa energy	n.d.	n.d.		300ppb	n.d.	USA

De cet état des lieux des analyseurs commerciaux pour les COVSi, il est possible de dégager trois grandes tendances :

- 1) la majorité des analyseurs ne s'intéressent qu'aux siloxanes et ne prennent pas en compte le TMSol ce qui est problématique pour les applications sur biogaz d'ISDND puisque ce composé est très présent et un des premiers à percer en cas de traitement du biogaz par adsorption sur CA.
- 2) La technologie majoritairement déployée est la FTIR seule, il semblerait d'après les constructeurs, qu'un couplage avec séparation chromatographique permettrait d'atteindre des LD extrêmement basses.
- 3) Par rapport au projet de norme pour la valeur seuil silicium dans le biométhane avant injection (entre 0,3 et 1mgSi/m³) : en tenant compte des approximations mentionnées ci-avant, tous les analyseurs pourraient rentrer dans les spécifications à l'exception a priori de l'Antaris (Thermo scientific) avec une LD estimée en silicium de 2,6mg/m³ et de l'AtmosFIR (Protea) à cause de la LD élevée du TMSol (estimation 0,6mg/m³), cependant il est important de rappeler que beaucoup d'entres eux ne proposent pas du tout le TMSol dans la liste des composés.

A notre sens, il serait préférable d'éviter les analyseurs incluant une étape de préconcentration sur une trappe (Lotus Instruments et Prism Analytical technology si l'option TD est ajoutée). Les analyseurs basés sur des technologies MS doivent avoir un coût largement plus élevé que les autres technologies, mais nous ne disposons pas de ces informations. Si le coût est trop élevé, l'analyseur

ne sera pas rentable à mettre en œuvre. De plus au vu des photographies, ces analyseurs semblent volumineux.

Nous ne disposons pas d'informations relatives à l'utilisation sur site, par des industriels du secteur, en routine de ces analyseurs.

Un retour d'expérience et un comparatif avec la TD-GC-MS de l'analyseur Antaris (Thermo Scientific) est disponible dans la littérature académique et sans co-auteurs de l'entreprise fabricante [*Hepburn et al. 2015*] (cf. § 0 p.97). Pour rappel, ces auteurs ont déterminé une LD de 3,2mg(siloxanes)/m³ (évaluée sur les données d'étalonnage de D5), ce qui est plus bas que la limite annoncée par le fabricant.

Pour les autres analyseurs, nous ne disposons pas à l'heure actuelle de retours d'expériences indépendants du fabricant. Il est donc nécessaire de les mettre à l'épreuve en conditions réelles en réalisant des comparatifs de méthodes.

V. CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART

Dans le contexte particulier de la préparation d'une norme européenne pour la qualité du biométhane et du bioGNV (fourchette pour la valeur seuil encore en discussion entre **0,3 et 1mgSi/m³**), et plus généralement pour garantir la pérennité et le développement des filières de valorisation énergétique des gaz de biomasse, il est nécessaire de consolider et étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à cette problématique « silicium », et tout spécialement sa composante analytique.

L'omniprésence des silicones dans les produits manufacturés, implique que l'on retrouve systématiquement des COVSi dans les biogaz issus d'ISDND et de STEP. Cette problématique concerne peu les biogaz agricoles, sauf si les digesteurs reçoivent des co-déchets d'origine industrielle.

La valorisation énergétique des biogaz comprend 4 filières (chaleur, électricité, injection réseau, biogaz carburant) plus ou moins liées les unes aux autres en 2 familles :

- d'une part **les valorisations thermiques et électriques**, pouvant aller de pair dans le cas de cogénération. Les moteurs à gaz et les turbines sont des technologies éprouvées et répandues, il n'en reste pas moins que les COVSi mettent encore aujourd'hui en péril ces filières, faute de traitements épuratoires adaptés et peu coûteux. Les piles à combustibles, bien qu'une poignée d'essais échelle réelle existent, sont encore en développement au niveau recherche pour l'optimisation des procédés en alimentation au biogaz ;

- d'autre part, **l'injection réseau de biométhane et le bioGNV** (carburant). Les spécifications pour ces 2 modes de valorisations sont identiques et l'injection de biométhane dans le réseau sert à alimenter des stations-services fournissant du bioGNV. Ces modes de valorisation sont à l'heure actuelle en pleine croissance, puisqu'il s'agit d'une valorisation totale du biogaz non soumise à des rendements de conversion comme c'est le cas pour la production d'électricité.

L'impact du silicium, quelle que soit la valorisation, est la formation de dépôts puisqu'au terme de chaque valorisation, le gaz est soumis à une combustion (hormis en pile à combustible, mais où les COVSi posent également problèmes puisqu'ils sont des poisons). Ceci engendre de lourdes conséquences techniques (pannes, casses, empoisonnement des catalyseurs des traitements des fumées rejetées, ...) et économiques (perte d'exploitation, frais de maintenance, pénalité de non fourniture en énergie, ...)

Il est donc essentiel de disposer de traitement épuratoire pour les COVSi en amont de la valorisation du biogaz. Pour les modes de valorisation matures (chaleur, électricité par moteur et turbines), la forte

préoccupation envers les COVSi est assez récente, et les traitements ne sont pas optimisés pour cibler ces composés. Commercialement seuls des silos de charbon actif ou de multi-couches d'adsorbants sont proposés. Dans la littérature académique, beaucoup de références s'intéressent à évaluer des traitements ciblés sur les COVSi ou à étudier l'impact d'un traitement éprouvé pour d'autres composés traces (traitement H₂S, séchage, ...) sur les COVSi, mais les essais sont trop souvent réalisés sur une molécule modèle dans un gaz synthétique, et il est difficile d'obtenir des informations sur tous les COVSi vis-à-vis d'un traitement étudié et dans des biogaz réels.

Par ailleurs, l'impact sur les COVSi des traitements poussés (upgrading) pour la production de biométhane n'est pas disponible dans la littérature, et ces données vont être d'une grande importance lors de la mise en application de la norme sur les valeurs seuils dans le biométhane.

Que ce soit pour évaluer la qualité du biogaz ou l'efficacité des traitements, il est indispensable de disposer de chaînes analytiques fiables et cela passe par l'ensemble des étapes de prélèvement, transport, stockage, conservation, transfert, validation de la méthode notamment le mode de calcul de la LD, étalonnage et détection. Il va de soi que pour minimiser les sources de biais et d'erreur il faut minimiser la chaîne analytique au maximum quand cela est possible.

Les prélèvements utilisés pour les COVSi dans les biogaz et les biométhanes sont soit sans préconcentration des analytes (sacs plastiques, canisters, ampoules à gaz) soit avec une préconcentration des analytes (tubes adsorbants, impingers). Chaque type de prélèvement présente des avantages et des inconvénients et des techniques émergentes d'analyses en direct (sans intermédiaire de stockage) voient le jour. Les techniques analytiques employées sont nombreuses et sont basées soit sur une spéciation des COVSi (MS en direct ; GC et μ GC et GC² couplées à divers détecteurs tels que MS, ICP-MS, AES, PID, DMD, FID) soit sur une analyse globale d'un équivalent COVSi (FTIR) ou silicium (ICP-OES)). La méthode employée le plus couramment est la GC-MS (avec ou sans thermodésorption suivant le type de prélèvement).

Il est important de noter que la comparaison des données est très délicate, ceci en lien avec souvent un manque d'harmonisation des unités employées, un manque de l'ensemble des données analytiques qui ne permet d'évaluer correctement les biais potentiels sur les résultats.

Il existe à l'heure actuelle une dizaine d'analyseurs de COVSi commerciaux basés sur différentes technologies (FTIR, MS, IMS). La plus représentée est la FTIR avec 4 analyseurs. Il n'existe pour l'instant quasiment que des données commerciales ou des études réalisées par les fabricants. Ces analyseurs doivent donc être éprouvés en conditions réelles par des études académiques afin d'évaluer leurs performances analytiques en vue d'un contrôle de routine en ligne sur les installations d'injection de biométhane.

PARTIE II : RETOURS D'EXPERIENCE

I. RECUEIL DE RETOURS D'EXPERIENCE

Le recueil de retours d'expériences sur la problématique des COVSi et leur analyse dans le contexte de la valorisation des biogaz a été réalisé via l'envoi d'un questionnaire aux différents acteurs de la filière : gestionnaires de sites de production de biogaz, gestionnaires de sites de valorisation de biogaz, fournisseurs de systèmes de valorisation et fournisseurs de systèmes d'épuration. Les questions portent sur les impacts constatés des teneurs en silicium sur les installations de valorisation, les traitements épuratoires mis en œuvre (coût et efficacité) et les méthodes utilisées pour la quantification du silicium. Le questionnaire a été décliné en quatre versions selon les quatre types d'acteurs identifiés de la filière, comme présenté en annexe.

Quarante-quatre questionnaires ont été envoyés, une relance a été effectuée, onze retours ont été obtenus : 5 proviennent de gestionnaires de sites de production de biogaz, 4 de gestionnaires de sites de valorisation, 3 de fournisseurs de systèmes de valorisation et 4 de fournisseurs de traitement (dont un fabricant de charbon actif). Dans 6 cas sur 11, un entretien téléphonique a complété les réponses au questionnaire. Les répondants sont des personnes qui ont eu ou ont des relations avec le laboratoire DEEP. Aucun retour de la part de motoriste véhicule n'a été obtenu.

II. PROBLEMATIQUE COVSI

Les retours d'expérience recueillis dans le cadre de l'enquête indiquent que la méthanisation agricole ne semble pas concernée par la problématique des COVSi (Moletta méthanisation, Solagro), ce qui s'entend bien lorsque les entrants dans le digesteur sont exclusivement issus des activités agricoles (déchets végétaux, effluents d'élevage). Aussi, aucun procédé de traitement de ces composés n'est installé sur ce type de sites. Toutefois, les exploitants de méthaniseurs agricoles peuvent être confrontés à cette problématique dès lors qu'ils acceptent des co-déchets d'origine industrielle contenant des composés siliciés d'origine anthropique, et mettre ainsi les organes de valorisation en danger. Plusieurs cas ont été portés à la connaissance du laboratoire DEEP, avec de lourdes conséquences financières.

La problématique COVSi semble être plus présente pour la valorisation des biogaz d'ISDND que celle des biogaz issus de STEP : comparativement, teneurs en COVSi plus faibles en STEP, moins de dépôts moteurs.

Les COVSi ne semblent pas poser de problème lors de la valorisation du biométhane (injection), probablement en raison des traitements particulièrement poussés nécessaires à l'up-grading du biogaz.

Il est maintenant bien connu que la présence de COVSi dans les biogaz a pour conséquence la formation de dépôts riches en silice au niveau des organes de valorisation énergétique. Au cours du

recueil des retours d'expérience, les motoristes et gestionnaires de plateforme de valorisation ont énuméré les différents impacts de ces dépôts auxquels ils sont confrontés : encrassement prématuré des moteurs, diminution du volume de la chambre de combustion, mauvaise combustion, dégradation du rendement électrique des moteurs, problème d'avance à l'allumage, usure accélérée des bougies et des parties mécaniques allant jusqu'à la casse de pistons, impacts qui ont pour conséquence l'augmentation de la maintenance, celle de la fréquence de vidange, des problèmes d'avance à l'allumage, la perte de garantie moteur.

Il est intéressant de noter que les spécifications des motoristes pour le contenu en silicium des biogaz ont été revues à la baisse ($< 1\text{mgSi}/\text{Nm}^3$ pour certains), non pas par rapport aux problématiques mentionnées dans le précédent paragraphe, mais en lien avec des préoccupations réglementaires. En effet, conformément à la réglementation sur les rejets des moteurs, il est maintenant nécessaire de traiter le formaldéhyde présent dans les fumées. Or la présence des COVSi dans le biogaz brûlé est à l'origine de l'empoisonnement (formation de dépôts) du catalyseur utilisé au niveau du post-traitement des fumées.

Par ailleurs, comme évoqué dans la partie bibliographique du précédent rapport (mars 2016), le projet de norme sur la qualité des biométhanés destinés à l'injection réseau prévoit d'imposer une valeur seuil pour le silicium total.

III. ANALYSE DES COVSi

Sur les sites de traitement et de valorisation du biogaz, lorsque des analyses de COVSi dans le biogaz sont réalisées, elles sont, à l'heure actuelle, ponctuelles, avec des fréquences variables : une fois par an est une fréquence rapportée par plusieurs répondants, cette fréquence augmente lorsque le but de l'analyse est d'optimiser la gestion du traitement des COVSi. Un répondant mentionne que les COVSi ne sont analysés que si de nouveaux entrants sont introduits dans le méthaniseur. Les analyses sont toujours sous-traitées : le plus souvent des prélèvements en sac Tedlar sont réalisés en vue d'analyses en laboratoire par GC-MS. Les différents laboratoires prestataires cités sont Explorair, Europoll, DCMS, SGS-RUK. A noter que le choix du prestataire est rarement fait sur des arguments analytiques, mais plutôt sur des arguments pratiques tels que la proximité géographique ou la langue utilisée pour les échanges. Certains sites ne pratiquent aucune analyse de COVSi sur le biogaz mais uniquement dans les huiles moteur. Un répondant indique que malgré une problématique COVSi avérée, aucune analyse de COVSi dans le biogaz n'est pratiquée : la périodicité du renouvellement du charbon actif a été fixée de manière à limiter les impacts.

Le fabricant de charbons actifs qui a participé à l'étude a indiqué qu'il ne demande pas d'analyse de COVSi lorsqu'il est sollicité pour l'installation d'un procédé de traitement. Le client se voit proposer un ou plusieurs charbons actifs selon les composés qu'il souhaite éliminer, et c'est ensuite à lui de suivre la qualité de son gaz et d'initier le renouvellement des silos.

Le motoriste qui a répondu à notre sollicitation ne réalise pas d'analyse de COVSi sur le biogaz avant l'installation d'un moteur, mais demande à ses clients de le faire, et en fonction des résultats, préconise ou non l'installation d'un procédé de traitement en amont du moteur, la décision finale de mettre en place ou non un traitement reste à la discrétion du client. De même, il n'a qu'un rôle de

conseil sur la qualité du biogaz à respecter. Par ailleurs, ce motoriste ne manifeste, dans le cadre de son activité, aucun intérêt pour l'analyse des COVSi dans le biogaz, mais seulement dans les huiles car les autres paramètres d'intérêt pour le suivi d'un moteur sont mesurés à ce niveau.

Le répondant le plus exigeant sur le suivi de la qualité du biogaz et l'efficacité du traitement des COVSi avant valorisation énergétique est celui qui met en œuvre des turbines à gaz, technologie plus durement impactée par la présence de COVSi, dont les spécifications constructeur sont plus drastiques (< 5 ppb). De plus, cet industriel est à la fois fournisseur de solutions de traitement du biogaz et gestionnaire de plateforme de valorisation (parfois même également producteur de biogaz), si bien qu'il est peut-être particulièrement à même d'identifier et de profiter des bénéfices possibles d'un suivi analytique de la qualité du biogaz.

Lorsque les répondants sont interrogés sur leur intérêt pour des nouvelles méthodes d'analyse des COVSi, les réponses varient selon leur métier et l'usage des résultats envisagé : pour le dimensionnement des unités de traitement des biogaz et pour l'amélioration des connaissances, leur intérêt se porte vers des méthodes permettant la spéciation des différents COVSi ; en revanche, pour le suivi du traitement une méthode globale semble convenir. Un répondant note que l'analyse du silicium total ne présente d'intérêt que si la mesure est faite en continu.

Actuellement, le traitement des COVSi et le suivi de la qualité des biogaz par rapport à ce paramètre sont clairement dirigés par l'analyse des coûts. Si les opérations classiques de maintenance suffisent pour que les dépôts engendrés par les COVSi ne nuisent pas (trop) au moteur, aucune analyse du biogaz n'est pratiquée, aucun traitement n'est mis en place. Si les impacts sur le fonctionnement de la valorisation sont notables, alors un traitement est mis en place, mais son efficacité ne fait le plus souvent pas l'objet d'un suivi analytique du biogaz (ou en tous cas pas sur le paramètre COVSi, coûteux et externalisé), le changement des silos de charbon actif étant généralement planifié sur la base des analyses d'huile et l'historique d'exploitation. Sans l'émergence d'un appareil de mesure en ligne, si possible en continu, et surtout peu exigeant en technicité et en coût, il semble difficile d'imaginer que le suivi du contenu en COVSi des biogaz puisse se développer en dehors d'une réglementation comme celle qui se profile pour les biométhanés.

PARTIE III : ÉTUDE EXPERIMENTALE

I. PRESENTATION ET DESCRIPTION DES METHODES ANALYTIQUES

Plusieurs méthodes et/ou appareillages analytiques ont été utilisés et testés tout au long de cette étude, dans des conditions contrôlées au laboratoire et dans des conditions réelles sur terrain.

Cette partie décrit dans un premier temps l'étape d'étalonnage et vérification de différentes technologies utilisées au laboratoire. Ensuite, les méthodes retenues dans cette étude sont présentées et décrites précisément. Elles peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes discontinues (mesures ponctuelles) et les méthodes continues (mesures en ligne). Evidemment, une attention toute particulière a été portée aux analyseurs en ligne actuellement disponibles sur le marché qui ont été évalués au sein de notre laboratoire.

I.1. Etalonnage et vérification

Afin d'étalonner la méthode de référence au laboratoire (la GC-FID) et de vérifier la justesse et la fidélité de la mesure des différents appareils évalués, des mélanges de gaz à des concentrations connues ont été utilisés au laboratoire. Ces mélanges de gaz ont été fournis à la demande dans une bouteille-étalon ou constitués à l'aide d'un appareil de mélange et dilution. Les deux techniques utilisées sont décrites ci-après.

I.1.1. Les bouteilles-étalons

Deux bouteilles-étalons ont été fabriquées à façon par un laboratoire : une bouteille contenant du biogaz synthétique à forte teneur en COVSi appelée « bouteille-étalon F » et une autre, appelée « bouteille-étalon f », contenant du méthane et des COVSi à faible teneur. La composition de ces bouteilles-étalons est précisée dans les Tableau 38 et Tableau 39.

Tableau 38. Bouteille-étalon « F » à forte teneur en COVSi. Le gaz de fond est du biogaz synthétique composé par 77 % CH₄, 20 % CO₂ et 3 % N₂.

Volume (l)	Pression (bar)	Gaz de fond	Composition (ppmv)		
			L2	D4	D5
10	32	Biogaz	25,5 ±0,6	23,9 ±1,0	4,9 ±0,4

Tableau 39. Bouteille-étalon « f » à faible teneur en COVSi dans du CH₄.*La concentration de L3 n'est pas garantie par le fabricant.

Volume (l)	Pression (bar)	Gaz de fond	Composition (ppmv)			
			L2	L3*	D4	D5
10	100	CH ₄	0,105 ±0,01	0,100 ±0,011	0,098 ±0,009	0,099 ±0,009

La composition est garantie pour une période de 12 mois pour la « bouteille-étalon F » et de 6 mois pour la « bouteille-étalon f ».

Le prix de ces bouteilles est de l'ordre de 3700 € (Hors Taxes) et le délai de livraison est compris entre 8 et 10 semaines. Il est difficile de trouver des fabricants de bouteilles étalon de COVSi : seulement 3 fournisseurs ont été identifiés au niveau mondial. Il est intéressant de remarquer que la pression des bouteilles (et donc le volume de gaz disponible à P_{atm}) dépend de la composition en COVSi. Les bouteilles ont aussi une pression minimale d'utilisation (normalement de 5 bars) ce qui fait que le volume de gaz-étalon disponible à P_{atm} est de 266,5 L pour la « bouteille-étalon F » et de 937 L pour la « bouteille-étalon f ».

I.1.2. Diluteur

Le mélangeur-diluteur permet de mélanger des gaz de façon contrôlée afin de créer des étalons gazeux propres à l'utilisateur. Cet appareil est utilisé pour diluer, dans l'azote, les bouteilles-étalon décrites dans la section précédente.

Il est aussi possible d'injecter un composé sous forme liquide et de le vaporiser dans un flux de gaz diluant. Dans notre cas, l'appareil a été alimenté en pressurant la bouteille de D4 liquide (98 %, Chimie Plus, réf : 27054) avec de l'hélium. Ensuite, le D4 encore liquide a été entraîné par le gaz diluant (l'azote) et vaporisé dans un évaporateur à 195°C. Cette température est supérieure à la température d'ébullition du D4 ($T_{éb} = 175^{\circ}C$). La voie liquide est en partie thermostatée afin de minimiser le risque de solidification du D4 ($T_f = 17^{\circ}C$). La Figure 70 montre le schéma du mélangeur-diluteur utilisé pour créer des mélanges à partir de D4 liquide.

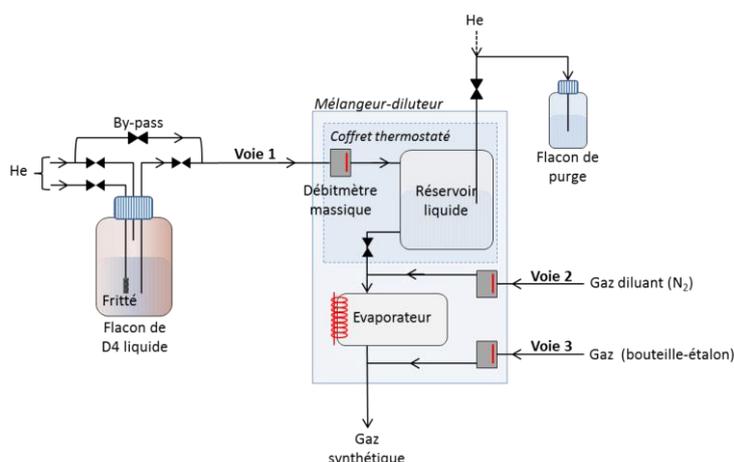


Figure 70. Schéma simplifié du mélangeur-diluteur.

I.2. Méthodes de référence

Afin de comparer les résultats obtenus avec les différents analyseurs, des méthodes de référence ont été choisies parmi les techniques les plus fréquemment utilisées pour la quantification de COVSi : la GC-FID au laboratoire et la GC/MS sur terrain.

I.2.1. Méthode de référence au laboratoire : GC-FID

La chromatographie en phase gaz (GC) est la technologie de séparation de composés gazeux la plus employée pour l'analyse des COV. Le détecteur le plus fréquemment couplé à cette technologie est le

détecteur à ionisation de flamme (FID). C'est pour cela que la GC-FID a été retenue comme méthode de référence au laboratoire. Cette technique permet notamment la spéciation des COVSi dans des matrices simples. Un descriptif précis sur le principe de séparation et détection de la GC-FID a déjà été présenté dans le premier rapport bibliographique de mars 2016.

I.2.2. Méthode de référence sur terrain : GC/MS

La GC/MS est la technique d'analyse préconisée au niveau européen (projet de norme) pour l'analyse des COVSi. Pour cette raison, c'est la méthode de référence qui a été choisie pour la comparaison des différentes techniques analytiques sur le terrain. Cette technique permet aussi la spéciation des COVSi dans des matrices plus ou moins complexes.

Elle peut être combinée au principe de la pré-concentration dans des tubes adsorbants, puis une analyse en ligne. Dans ce cas, l'injection dans la GC s'effectue donc par désorption thermique (TD) des tubes. La méthode de détection à la sortie de chaque composé de la colonne de la GC est dans ce cas la spectrométrie de masse (MS). Un descriptif détaillé du principe de fonctionnement de la TD et la MS est également présenté dans le rapport intermédiaire de mars 2016.

I.3. Méthodes discontinues

L'analyse par des méthodes discontinues (méthodes ponctuelles) requiert une étape de prélèvement intermédiaire. Cette étape est essentielle et cruciale, étant donné que la qualité de l'analyse dépendra fortement de la qualité du prélèvement. Ces techniques sont, en règle générale, très utilisées pour le prélèvement des échantillons de biogaz puis la quantification des COVSi.

I.3.1. Techniques d'échantillonnage

Plusieurs techniques d'échantillonnage ont déjà été décrites et discutées dans le rapport de mars 2016. Pour l'étude expérimentale, des prélèvements ponctuels par sac plastique, tube adsorbants et barbotage dans des solvants d'absorption ont été réalisés pour comparer méthodes continues et discontinues. Le protocole utilisé pour chaque technique de prélèvement est spécifié dans la section III.1.2 (page 137) de ce rapport.

I.3.2. Méthodes d'analyse : GC/MS, TD/GC/MS et ICP-OES

Pour les prélèvements en sacs plastiques, les analyses ont été effectuées par GC/MS. Quant à ceux réalisés via des tubes adsorbants, elles ont été réalisées par TD/GC/MS. L'ICP-OES a été utilisée pour l'analyse des solutions d'absorption. Comme mentionné précédemment, ces méthodes d'analyse ont déjà été décrites dans le rapport de mars 2016. (Pour plus d'informations cf. rapport mars 2016.)

I.4. Méthodes en continu (on-line)

Dans cette section, les appareils de mesure en continu qui ont été évalués dans cette étude sont présentés en fonction de la technologie employée. Pour chaque appareil, les critères d'installation et la convivialité de l'appareil ont été pris en compte ainsi que l'étalonnage réalisé de sorte que l'appareil soit prêt à être utilisé. De plus, les applications visées par les fabricants seront indiquées, ainsi que les possibilités d'adaptation et/ou d'évolution.

I.4.1. Technologie FTIR

Deux appareils de mesure, basés sur la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), ont été évalués au sein de notre laboratoire. Il est intéressant de remarquer qu'aucun des deux appareils n'est certifié ATEX.

I.4.1.1. L'analyseur A

Installation et mise en route

Le gaz à analyser doit respecter quelques prérequis :

- Le débit doit être compris entre 0,5 et 11 L.min⁻¹, le débit idéal étant de 7-9 L.min⁻¹.
- La température du gaz doit être le plus proche possible de celle de la cellule d'analyse (40°C).
- Le gaz ne doit pas contenir de poussières.
- La teneur en eau ne doit pas dépasser 3 % vol.
- La formation de condensats dans l'analyseur doit être évitée.

L'installation de l'appareil sur site doit s'effectuer en tenant compte de ces paramètres afin de minimiser les risques de dysfonctionnement. Pour cela, avant l'arrivée du biogaz dans l'analyseur, un dévésiculeur doit être installé, avant la ligne tracée (40°C, 10 m). Celle-ci est suivie d'un filtre anti-poussière (<7 µm). Selon l'éloignement de l'appareil par rapport au point de prélèvement, il peut être nécessaire de mettre en place une ligne tracée plus longue. Cette connectique depuis le point de piquage jusqu'à l'entrée dans l'analyseur n'est pas nécessaire en laboratoire, où le gaz est supposé propre et sec, et donc envoyé directement à l'appareil. Une fois l'installation de l'appareil réalisée, un bouton on/off permet la mise en route de l'appareil.

L'appareil est adapté pour des mesures sur des gaz à la pression atmosphérique. Si la pression est supérieure à 50 mbar, un détendeur est nécessaire. L'installation de l'appareil doit être réalisée à l'abri, dans un endroit propre et sec. La gamme de température dans laquelle l'appareil peut fonctionner est comprise entre 10 à 40°C avec une humidité relative inférieure à 65 %.

D'autre part, avant chaque campagne d'analyse, il est recommandé de lancer l'acquisition d'un spectre du "fond" (*background*) avec de l'azote de qualité (N₂ > 4.8). A la fin de la campagne une purge doit être également réalisée pendant au moins une dizaine de minutes avec de l'azote (de qualité, si possible) afin de garantir le nettoyage du système optique.

Etalonnage et quantification

Avant sa livraison au laboratoire, l'appareil a été étalonné par le fabricant. Il est paramétré pour mettre à disposition de l'utilisateur final une vaste librairie de spectres. Pour l'obtention de ces spectres, spécifiques aux COVSi, le fabricant a utilisé toutes les techniques connues pour l'étalonnage et la vérification de l'appareil : bouteilles-étalon, tubes de perméation et dilutions des composés en phase liquide. Egalement, le fabricant a récupéré des spectres directement des bases des données existantes (NIST/EPA).

Il est intéressant de rappeler que dans la technologie FTIR, l'étalonnage n'est pas suffisant pour quantifier les composés d'un gaz et il s'avère donc nécessaire de créer des méthodes d'analyse spécifiques au gaz à analyser. Dans le cadre de cette étude, le fabricant a préparé deux méthodes : l'une destinée à l'analyse d'un biogaz de décharge et l'autre à celle d'un biométhane. Il convient de garder à l'esprit que les composés inconnus dans le gaz pourraient poser des problèmes et modifier la

quantification. Ainsi pour chaque type de gaz, la méthode change. De fait, les limites de détection (LD) varieront en fonction du gaz analysé. Mais d'après le site web du fabricant, elles pourraient descendre jusqu'à 0,1 mg/m³ de Si total (sous certaines conditions). Le calcul du Si total en mg/m³ est effectué une fois que la spéciation a été réalisée à l'aide d'un algorithme numérique.

Logiciel

Un software est utilisé pour le pilotage, l'enregistrement des spectres et le traitement des données. Ce software est installé directement dans l'appareil. Pour le visualiser, l'appareil doit être connecté à un ordinateur *via* un port Ethernet. Ce logiciel permet ainsi de retraiter les spectres collectés avec différentes méthodes (modèles).

Application visée

Le fabricant souhaite placer son appareil sur le marché de la filière biogaz. Il a déjà réalisé des tests sur plusieurs sites de production de biogaz et de biométhane et le développement pour ces applications se poursuit. Les applications visées concernent le suivi du traitement épuratoire, donc il est en théorie capable de mesurer après ou avant le traitement du biogaz.

I.4.1.2. L'analyseur B

Installation

Comme pour l'analyseur A, l'analyseur B a besoin d'être protégé des condensats et des poussières. Pour cela, l'appareil requiert l'emploi d'une ligne chauffée (à 180°C) et de filtres. Le reste du montage est similaire à celui de l'appareil A.

Étalonnage

L'appareil a été fourni au laboratoire déjà étalonné et prêt pour la réalisation des tests. Le fabricant de l'appareil B ne réalise pas l'étalonnage des COVSi en laboratoire. Ils récupèrent les spectres depuis les bases de données existantes. L'analyse des spectres infra-rouges générés est réalisée par comparaison avec la base de données de spectres de référence.

Dans le cadre de cette étude, le fabricant a mis au point une méthode pour l'analyse des concentrations permettant théoriquement une quantification jusqu'à 20 ppmv pour chaque COVSi. L'appareil recalcule les « siloxanes » en Si total en mg/m³ à l'aide d'un algorithme numérique.

Logiciel

Comme pour l'analyseur A, le pilotage, l'enregistrement des spectres et le traitement des données est réalisé *via* un software. Par contre, à la différence de l'analyseur A, le software est dans ce cas installé dans l'ordinateur qui doit être relié à l'appareil en permanence.

Application visée

L'analyseur B est généralement utilisé pour l'analyse des fumées de procédés thermiques (incinération de résidus, combustion, etc.). Par contre, cet appareil n'a jamais été testé sur les COVSi et en conséquence le fournisseur n'a pas d'information sur les conditions d'analyse optimales.

Le fabricant souhaite d'ailleurs profiter de l'opportunité offerte par cette étude pour viser des applications plus spécifiques au domaine biogaz et en particulier la mesure des COVSi.

Tableau 40. Comparaison des deux appareils FTIR.

	A	B
Conditions entrée	P _{atm} , 40°C, sans poussières (<7µm), Eau (3 %), éviter condensations	P _{atm} , 180°C, sans poussières (<2µm), Eau (3 %), éviter condensations
Gaz vecteur	N ₂ (>4.8) à 0,5 bar (purge 10 min)	N ₂ (>4.8) à 0,5 bar (seulement pour le background)
Débit requis	0,5-11 L/min (possibilité de pompage interne)	2-10 L/min (pompage interne)
T_{cellule}	40°C	180°C
t_{stabilisation} (après allumage)	≈10 min	
Durée analyse	1 sec - 2 min	
Gamme de quantification	Selon la méthode	
LQ	0,2 mg/m ³ (Tot. siloxane?)	-

1.4.2. Technologie GC-IMS : L'analyseur C.

L'analyseur C est composé d'une GC qui utilise une colonne capillaire couplée à un spectromètre de mobilité ionique (IMS). Comme pour la technologie précédente, une description détaillée du fonctionnement a déjà été développée dans le rapport de mars 2016. Comme les appareils précédents, cet appareil n'est pas non plus certifié ATEX.

Installation

L'appareil nécessite un flux continu d'azote de qualité (N₂ 5.0). Le fabricant demande que le détendeur de la bouteille d'azote soit en inox et que le flux sortant de la bouteille passe au travers d'un tamis moléculaire avant l'analyseur. En effet, ce montage permet de réduire le risque de « pollution » par des impuretés traces provenant de la bouteille d'azote. L'utilisation de tuyaux et de flexibles est aussi contrôlée, le fabricant impose le PTFE comme matériel de tous les flexibles. Il est aussi fortement conseillé de ne pas inter-changer les tuyaux entre eux et d'utiliser toujours les mêmes pour chaque courant gazeux, c'est-à-dire d'utiliser un flexible dédié à l'échantillon et un autre dédié à l'arrivée de l'azote, afin de minimiser les biais analytiques.

Comme pour les appareils A et B, les condensats et les poussières sont à éviter. L'appareil est adapté pour des mesures sur des gaz à la pression atmosphérique.

Étalonnage et limites de quantification

L'appareil a été étalonné par le fabricant dans son laboratoire. Le système d'étalonnage utilisé est basé sur l'utilisation de tubes de perméation.

La Figure 71 montre une courbe d'étalonnage type. La quantification est seulement garantie dans la région linéaire. Il n'est donc pas possible de quantifier le composé au-delà d'une valeur limite, quand le palier est atteint. Dans le cas du TMSol, par exemple, la linéarité est observée jusqu'à 8,8 mg/m³ ; pour des concentrations supérieures, l'appareil saturera et indiquera comme résultat « > 8,8 mg/m³ ». Le Tableau 41 indique la gamme de quantification de l'appareil.

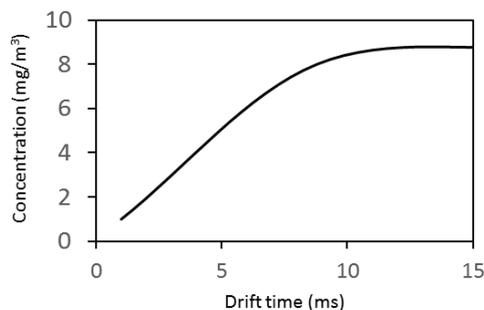


Figure 71. Courbe d'étalonnage de l'appareil C.

Tableau 41. Limites de quantification basses et hautes de l'analyseur C.

Composé	LQ basse (mg/m ³)	LQ haute (mg/m ³)
TMSol	0,1	8,8
L2	0,1	1
L3	0,1	4,5
L4	0,1	3,7
L5	0,1	6,1
D3	0,1	4,4
D4	0,1	5,8
D5	0,1	6,2
Si total	0,6	14,5
Siloxanes total	1,8	40,5

Il faut éviter d'arrêter l'analyseur pendant des longues durées car un nettoyage à haute température (>80°C) est nécessaire à chaque redémarrage pour rétablir la ligne de base.

Logiciel

Le pilotage de l'appareil peut être effectué *via* un écran tactile. Les résultats peuvent être aussi exportés sous forme de tableau. L'ordinateur est seulement nécessaire pour l'exploitation des spectres *via* l'installation d'un logiciel. Les données peuvent être récupérées soit par port USB soit par câble Ethernet.

Application visée

L'appareil a été conçu comme outil décisionnel de *process* pour suivre en continu la percée des systèmes d'épuration de gaz et ainsi optimiser la fréquence de remplacement des adsorbants. L'appareil ne peut par contre pas être utilisé pour évaluer l'efficacité d'un système d'épuration du biogaz du fait de la gamme d'analyse dédiée aux faibles concentrations.

Le fabricant qui aspire à un développement dans toute l'Europe est très intéressé par la problématique liée aux COVSi. Des appareils sont en service en Grande-Bretagne.

II. PRESENTATION ET DEFINITION DES CRITERES D'EVALUATION

Cette partie présente les différents critères considérés pour évaluer les caractéristiques des techniques et/ou appareils testés ainsi que l'ensemble des exigences en rapport avec leur utilisation (e.g., niveau de formation requis pour les utilisateurs...).

II.1. Spécifications opérationnelles

Les spécifications opérationnelles sont les spécifications données par le fabricant pour garantir le bon fonctionnement de l'appareil et la plage dans laquelle il doit travailler pour donner des performances constantes (e.g., la plage de débit, la température, etc.). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'appareil non seulement dans la plage recommandée par le fabricant mais aussi d'évaluer son comportement face à des conditions « hors gamme ». En effet, de telles situations peuvent être rencontrées sur le terrain (incidents, coupures, arrêts par maintenance, etc.).

II.1.1. Critères analytiques

L'évaluation de la performance de l'appareil et de la qualité des mesures effectuées est réalisée sur la base des critères analytiques suivants :

- Linéarité : Gamme de mesure pour laquelle un point est mesuré avec un intervalle de confiance donné par rapport à une droite d'étalonnage (Tableau 42).
- Fidélité : Étroitesse de l'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées. La mesure de fidélité est estimée à partir de l'écart-type des résultats d'essais (Tableau 42). L'écart-type est un indicateur de la dispersion des mesures expérimentales. Une fidélité moindre est reflétée par un plus grand écart-type.
- Justesse : Étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée (Tableau 42). La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais. Une mesure est juste quand sa valeur est proche de la valeur vraie, soit le biais (ϵ) est proche de zéro.¹
- Robustesse : Elle mesure l'aptitude à supporter sans conséquence sur les résultats des variations de facteurs secondaires (température, débit...).
- Spécificité (effet matrice) : L'effet matrice est la variabilité des résultats d'une mesure d'un analyte en présence d'autres composés. Une méthode est spécifique s'il est possible de quantifier un analyte sans interférence avec la matrice de l'échantillon.

¹ Une mesure est précise quand elle est à la fois fidèle et juste.

Tableau 42. Equations de la linéarité, la justesse et la fidélité.

Critère analytique	Equation	
Linéarité	$y = mx + a$	$x = \text{valeur cible}$ $y = \text{valeur mesurée}$ $m = \text{pente}$ $a = \text{ordonnée à l'origine}$
Biais (ϵ)	$\epsilon(\%) = \left(\frac{\bar{x} - x_0}{x_0} \right) 100$	$\bar{x} = \text{valeur moyenne}$ $x_0 = \text{valeur de référence}$
Ecart-type (s)	$s(\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}}{\bar{x}} 100$	$\bar{x} = \text{valeur moyenne}$ $x_i = \text{valeur mesurée}$ $n = \text{nombre de mesures}$

II.1.2. Critères techniques

Le comportement de l'appareillage face aux imprévus et les caractéristiques techniques sont évalués sur la base des critères suivants :

- Robustesse technique : Aptitude à fonctionner et à donner des résultats valables dans des conditions non nominales (supporter des modifications incontrôlées non prévues dans le protocole tels que coupure électrique, conditions environnementales extrêmes, etc.)
- Inertie de la mesure : Temps qui s'écoule entre la modification des conditions d'analyse et l'obtention d'une mesure valide.
- Autonomie : Capacité à fonctionner sans ou avec peu d'intervention humaine.
- Pilotage : Contrôle et suivi de l'appareil ainsi que la visualisation des mesures et les paramètres d'analyse par l'utilisateur.
- Transfert et exploitation des données : Moyens de récupération des données ainsi que leur traitement et exploitation ultérieure.

II.2. Autres critères

Une fois que les critères analytiques et techniques ont été validés, la fonctionnalité de l'appareil vis-à-vis l'utilisateur final est évaluée en tenant compte des critères suivants :

- Portabilité : L'appareil et le matériel nécessaire pour son fonctionnement peuvent être transportés facilement.
- Degré de technicité de l'utilisateur : Evaluation de l'autonomie de l'utilisateur lors de l'utilisation de l'appareil d'analyse (installation, pilotage, exploitation des données, etc.)
- Coûts : Outre le coût d'achat de l'appareil, ce critère inclut les coûts de fonctionnement (besoin de consommables et etc.) et de maintenance (souvent effectuée par le fabricant).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude expérimentale a pour but d'évaluer la qualité des appareils de mesure des COVSi présents dans le biogaz. Pour cela, leur performance a été examinée au travers de plusieurs critères (robustesse, fidélité, linéarité, répétabilité, etc.). Les appareils sélectionnés et retenus par le laboratoire DEEP dans le cadre de cette étude ont été deux appareils utilisant la technologie FTIR (analyseur A et B) et un appareil dont la technologie est basée sur la séparation par GC et détection par IMS (analyseur C).

Ces appareils ont été éprouvés et testés au laboratoire en conditions contrôlées et sur deux sites industriels en conditions réelles : un site de production de biogaz d'ISDND et un autre site de production de biométhane de STEP.

III.1. Conditions expérimentales

Cette section présente brièvement les conditions expérimentales, les sites industriels et les protocoles de prélèvement ainsi que les limites d'expérimentation liées aux aspects techniques.

III.1.1. Essais au laboratoire

Cette section présente la gamme de concentrations ainsi que les COVSi qui ont été utilisés pour l'évaluation des appareils en laboratoire.

III.1.1.1. Le mélangeur-diluteur

Le mélangeur-diluteur a été sélectionné comme méthode de préparation des mélanges de gaz à concentration connue pour la vérification des appareils d'analyse. En ce qui concerne la préparation de mélanges à partir de D4 liquide, le mélangeur-diluteur a été dimensionné pour travailler à 4 NI/min et 30 ppmv de D4. En conséquence, toutes les gammes débit/concentration ne sont pas réalisables. La dilution maximale possible permet d'obtenir un gaz contenant 5 ppmv de D4, et 40 ppmv est la concentration maximale qui peut être fournie sans risquer de polluer le circuit gaz. Ce ratio de dilution permet de plus d'éviter la condensation de D4 dans les analyseurs à tester, notamment dans la cellule de gaz de l'analyseur A, qui est seulement à 40°C. Enfin, la température de sortie du mélange gazeux n'est pas paramétrable par l'utilisateur ; elle dépend des conditions de dilution.

Le mélangeur-diluteur a été aussi utilisé pour réaliser des dilutions de la bouteille-étalon « F » dans l'azote. Les dilutions réalisées sont spécifiés dans le Tableau 43.

Tableau 43. Dilutions de la bouteille-étalon « F » réalisées à l'aide du mélangeur-diluteur.

Facteur de dilution	L2 (ppmv)	D4 (ppmv)	D5 (ppmv)	Si tot (mg/Nm³)
50	0,51 ±0,023	0,478 ±0,027	0,1 ±0,009	3,93
10	2,55 ±0,094	2,39 ±0,121	0,5 ±0,042	19,65
5	5,1 ±0,169	4,78 ±0,228	1 ±0,083	39,31
1	25,5 ±0,6	23,9 ±1,0	4,9 ±0,40	196,53

Dans tous les cas, le débit maximal admissible fourni par le mélangeur-diluteur est de 4 NI/min. En conséquence, les essais avec les appareils FTIR ont été réalisés à ce débit maximal. Lors des essais

en laboratoire pour l'évaluation des appareils, le débit est maintenu pendant au moins 10 min (jusqu'à la stabilisation de la mesure) pour chaque concentration.

III.1.1.2. Protocole de prélèvement

Quand une étape intermédiaire de prélèvement a été réalisée, des sacs Tedlar de 0,5 l à connectique en polypropylène (PP) ont été utilisés. Ils ont été remplis en les connectant directement sur la bouteille-étalon à l'aide de un flexible en PTFE de 4-5 cm. Le sac a été passivé avec un cycle de 2 remplissage/vidage avec le contenu à analyser.

III.1.2. Essais sur terrain

Il convient de souligner que du fait des contraintes industrielles et logistiques inhérentes à chaque site de production de biogaz, les campagnes expérimentales ont été réalisées sur une durée d'une journée au maximum, et n'ont permis qu'exceptionnellement l'utilisation simultanée et en parallèle de l'ensemble des appareils analytiques.

III.1.2.1. Présentation des sites d'intervention

Les campagnes d'essais ont ainsi été réalisées sur deux sites :

- Site de production de biométhane

Ce biogaz issu de la digestion des boues d'une station d'épuration des eaux usées est traité par adsorption sur charbon actif et ensuite par une séparation membranaire. Aucune autre information ne nous a été communiquée sur ce site.

- Site de production de biogaz d'ISDND

Environ 2000 m³/h de biogaz issu de la dégradation biologique de déchets non-dangereux d'une décharge sont captés, traités et valorisés électriquement sur ce site. Le biogaz est aspiré depuis les puits installés dans les différentes alvéoles vers la plateforme de valorisation, où il est surpressé vers le procédé d'épuration. Dans un premier temps, le biogaz est traité par adsorption sur charbon actif imprégné afin d'éliminer l'H₂S. Le biogaz est par la suite séché et surpressé à nouveau vers un deuxième silo de charbon actif pour l'élimination du reste des polluants. Une fois épuré, le biogaz est brûlé dans trois moteurs permettant une production électrique de l'ordre de 3 MWe (1 MWe pour chaque moteur).

III.1.2.2. Protocole de prélèvement

Sur les deux sites, les techniques d'échantillonnage suivantes ont été employées (en lien avec la technique analytique testée ensuite) :

- Sacs Tedlar

Des sacs Tedlar de 3 l à connectique en polypropylène (PP) ont été utilisés pour les prélèvements de gaz sur terrain. Pour cela, un sac a été rempli avec 2 l de gaz. Ensuite, le sac a été immédiatement envoyé par la poste au laboratoire A (Lab. A) pour son analyse par GC/MS. Il convient de noter que ce laboratoire nous a informés (pour la campagne de mesure sur les deux sites) qu'il s'est écoulé 4 à 5 jours entre le prélèvement et l'analyse (sans précisions sur les conditions de stockage de

l'échantillon gazeux au sein de leurs locaux). Un autre sac Tedlar de 2 l a aussi été prélevé et envoyé à un autre laboratoire (Lab. B). Dans ce cas, ce laboratoire demandait, via un protocole de prélèvement détaillé, une passivation préalable du sac sur site immédiatement avant le prélèvement, via deux cycles de remplissage/vidage du sac avec le biogaz. L'échantillon prélevé a été ensuite déposé directement au Lab. B (moins d'une heure après son prélèvement) pour analyse dans les 24 h par GC/MS.

- Tubes adsorbants

Un sac Tedlar de 2 l à connectique en polypropylène (PP) est utilisé comme stockage temporaire et intermédiaire. Le sac a été préalablement passivé comme décrit ci-avant (protocole du Lab. B). Une fois le sac rempli, le biogaz est pompé depuis ce stockage temporaire à un débit précis vers le tube adsorbant Tenax. Les tubes ont ensuite été déposés le même jour au Lab. B pour analyse dans les 24 h par TD/GC/MS.

- Absorption par solvant

Le prélèvement du gaz est réalisé par barbotage d'un volume connu du gaz dans une série de barboteurs contenant un solvant adapté. Les solutions de barbotage ont ensuite été analysées par ICP-OES par notre laboratoire.

III.2. Evaluation des analyseurs en laboratoire

La campagne d'essais au laboratoire a pour objectif principal d'évaluer la linéarité, la justesse et la fidélité des appareils. Les essais ont été réalisés principalement par mesure directe et en continu mais des essais ont aussi été effectués en passant par une étape intermédiaire de prélèvement dans sac Tedlar. L'influence de cette étape intermédiaire sera discutée.

III.2.1. Méthode de référence au laboratoire : la GC-FID

La GC-FID est la méthode de référence choisie pour les essais au laboratoire. Une méthode spécifique a été développée afin d'identifier et quantifier les COVSi existants dans la bouteille « F » (le L2, le D4 et le D5). Cette méthode a permis de séparer de façon claire les trois pics, correspondant à chaque composé, avec une durée d'analyse de 15 minutes. Les conditions de la méthode d'analyse par GC-FID sont précisées en Annexes.

III.2.1.1. Critères analytiques

- Linéarité et fidélité

La linéarité et la fidélité de la mesure par GC-FID ont été évaluées lors de l'étalonnage. L'étalonnage de la GC-FID a été effectué à l'aide du mélangeur-diluteur. La concentration pour chaque composé après dilution a été déjà spécifiée ailleurs (voir Tableau 43). Les mesures sont réalisées directement, sans l'intermédiaire d'une étape de prélèvement, au moyen d'un té, tel qu'indiqué dans la Figure 72. La pompe interne de la GC-FID permet de prélever le volume d'échantillon nécessaire pour réaliser la mesure.

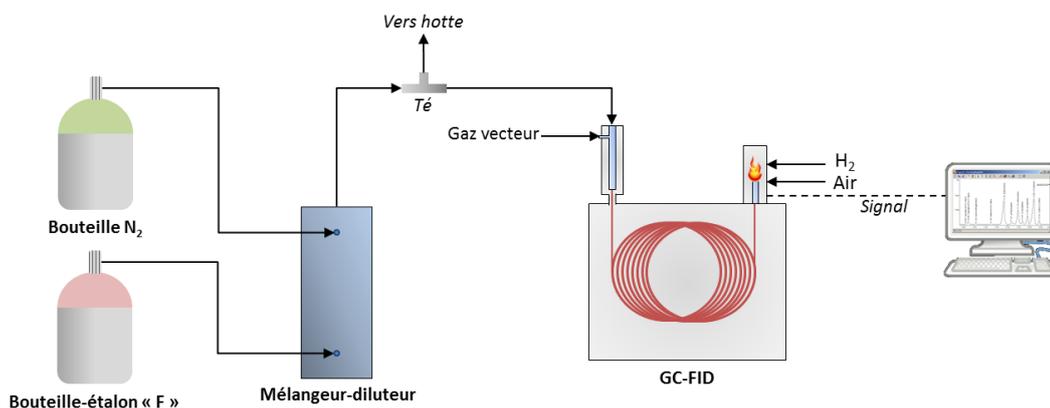


Figure 72. Montage expérimental pour l'étalonnage de la GC-FID à partir de la bouteille-étalon « F ».

La Figure 73 montre les résultats obtenus lors de cet étalonnage. Pour la dilution x50, les concentrations de D4 et D5 ne sont pas détectables par la GC-FID et les pics se confondent avec le bruit de la ligne de base. En général, la droite d'étalonnage a été linéaire (avec $R^2 > 0,99$). Le L2 et le D4 montrent une bonne linéarité en passant par l'origine. Par contre, la droite correspondante au D5 ne passe pas par l'origine. Cela a été dans un premier temps expliqué par la tendance du D5 à « se coller » sur les surfaces ou s'adsorber dans la colonne. Par contre, des blancs avec de l'air ambiant réalisés après les analyses n'ont pas permis de vérifier cette hypothèse car aucun pic résiduel de D5 n'a été identifié. La cause pour laquelle la droite d'étalonnage de D5 ne passe pas par l'origine n'a pas pu être identifiée.

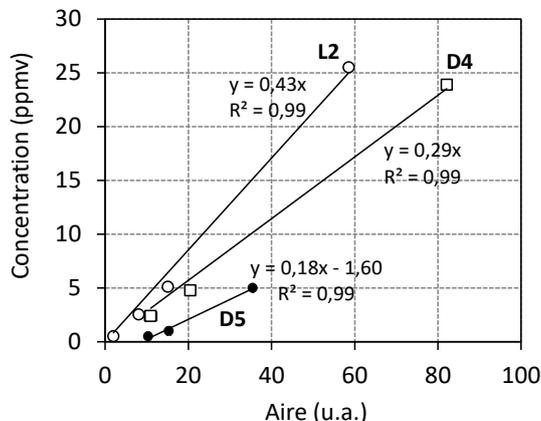


Figure 73. Etalonnage de la GC-FID à partir de la bouteille-étalon « F ».

Les écart-types des aires des pics mesurés sont représentés sur l'axe d'abscisses de la Figure 73 par des barres d'erreur mais celles-ci ne sont pas visibles. Le Tableau 44 récapitule les valeurs représentées sur la figure avec la fidélité de la mesure.

Tableau 44. Résultats obtenus lors de l'étalonnage de la GC-FID avec la bouteille-étalon « F ».

Dilution		50	10	5	1
1	Concentration (ppmv)	0,51	2,55	5,1	25,5
	Aire (u.a.)	1,98	8,08	15,09	58,58
	Ecart-type (%)	2,9	9,1	3,2	0,0
2	Concentration (ppmv)	0,478	2,39	4,78	23,9
	Aire (u.a.)	-	10,93	20,51	82,12
	Ecart-type (%)	-	18,5	6,7	0,9
3	Concentration (ppmv)	0,1	0,5	1	4,9
	Aire (u.a.)	-	10,38	15,31	35,51
	Ecart-type (%)	-	4,8	3,7	0,5

Il est remarquable que pour la dilution 1, c'est-à-dire, l'analyse de la bouteille-étalon « F » sans dilution, l'écart-type de la mesure est proche de zéro. La mesure est dans ce cas fidèle. Par contre, le fait de réaliser des dilutions augmente la variabilité des résultats en augmentant ainsi l'écart-type (et en conséquence, en diminuant la fidélité de la mesure). De ce fait, il semble que le mélangeur-diluteur contribue en grande partie à l'incertitude de la mesure. L'incertitude sur les dilutions produites par le mélangeur-diluteur peut être estimée à 10 % au maximum (sans tenir compte des incertitudes dues à la bouteille).

- Justesse

La justesse de la mesure ne peut pas être évaluée dans ce cas car les dilutions de la bouteille ont été utilisées pour assigner aux aires des pics de chaque composé des valeurs de concentration. En effet, la valeur prise comme réelle est celle donnée par la droite d'étalonnage.

- Robustesse

La GC-FID est très sensible à toute variation du débit. Une diminution du débit lors du pompage de l'échantillon fera diminuer l'aire des pics. Pour éviter cela, la GC-FID compte avec un débitmètre à bille qui permet de fixer un débit de pompage de l'échantillon.

- Spécificité

Comme décrit précédemment, la méthode a été développée pour qu'elle soit spécifique. Donc, *a priori*, l'identification et la quantification des trois COVSi présents dans la bouteille-étalon « F » a été possible sans l'interférence de la matrice.

III.2.1.2. Critères techniques et autres critères

Le but de cette étude n'est pas d'évaluer la méthode de référence au laboratoire. La GC-FID a été utilisée pour la comparaison des résultats avec les appareils commerciaux. Pour cette raison, tous les critères n'ont pas été évalués.

III.2.1.3. Influence des prélèvements dans des sacs Tedlar

Des sacs Tedlar de 0,5 L ont été aussi utilisés pour faire plusieurs mesures de la bouteille-étalon « F » (sans dilution) par GC-FID. Toutes les analyses ont été réalisées immédiatement après le remplissage du sac. Il faut noter qu'avant chaque prélèvement la bouteille a été roulée pendant au moins une minute afin d'en homogénéiser le contenu. Considérant l'étalonnage de la section

précédente valable (Tableau 42), la Figure 74 (a) présente les concentrations obtenues des prélèvements dans les sacs Tedlar. La Figure 74 (b) montre la variation de la concentration pour une série des mesures successives d'un même prélèvement, c'est-à-dire que des mesures successives ont été réalisées sur le même sac après un seul remplissage.

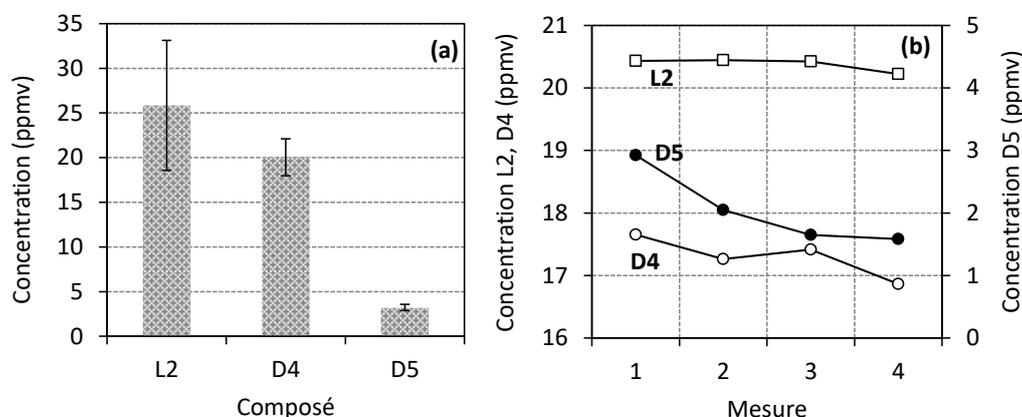


Figure 74. Mesure par GC-FID (a) Variabilité de la concentration sur plusieurs prélèvements. (b) Variation de la mesure pour un même prélèvement.

Dans la Figure 74 (b), la concentration de D4 et de L2 sont autour de la même valeur. Par contre, la concentration de D5 diminue fortement entre la première et la deuxième mesure. Nous n'avons pas trouvé d'explications à ce phénomène étant donné que le sac a été préalablement passivé. L'hypothèse d'une possible adsorption sur la ligne de prélèvement de la GC n'a pas été validée lors des blancs avec de l'air ambiant. Ces résultats laissent penser que les prélèvements dans des sacs sont responsables de la variabilité des mesures. Cet effet a été aussi observé lors des analyses par l'appareil C donc les possibles causes seront discutées plus en détail dans la section III.2.3.

III.2.2. Evaluation des appareils FTIR

Cette section présente les résultats des appareils FTIR obtenus en laboratoire à partir de dilutions (à l'aide du mélangeur-diluteur) de D4 liquide et de la bouteille-étalon « F ».

III.2.2.1. Critères analytiques

- Linéarité, fidélité et justesse

Pour la réalisation des mesures avec l'appareil A en laboratoire, la méthode dédiée au biogaz de digesteur a été employée avec une mesure chaque minute. Alors que pour l'appareil B, deux méthodes ont été utilisées. Pour les deux premiers points (5 et 10 ppmv), la méthode mise au point par le fabricant a été utilisée. Par contre, cette méthode ne permet d'envisager une mesure que jusqu'à 20 ppmv de D4. Pour pouvoir continuer les mesures, une autre méthode, qui permet d'arriver à 50 ppmv, a été utilisée. Cette autre méthode n'a pas été mise au point pour des analyses sur terrain mais, d'après les discussions avec le fabricant, elle reste valable pour les essais en laboratoire. Le point à 10 ppmv a été effectué avec les deux méthodes. L'intervalle de mesure choisi pour l'appareil B a été de 20 secondes.

Dans un premier temps, le mélangeur-diluteur a été utilisé pour créer des mélanges gazeux à partir de D4 liquide et ainsi évaluer les appareils FTIR. La Figure 75 (a) montre les résultats obtenus pour

chaque analyseur. La ligne rouge $y=x$ est la ligne qui correspond à l'idéal : quand la concentration mesurée par l'appareil est identique à la concentration de consigne (la concentration préparée par le mélangeur-diluteur). Donc, on observe que les valeurs mesurées ne sont pas justes. Par contre, une bonne linéarité (avec $R^2 > 0,99$) a été observée pour les deux appareils mais aucune droite ne passe par l'origine. Les deux appareils ont fourni des valeurs similaires jusqu'à 25 ppmv. Au-delà de cette valeur, l'écart entre les mesures réalisées par chaque appareil est plus important, en particulier pour le point de mesure à 40 ppmv. En fait, l'appareil A se rapproche de la valeur cible à fur et à mesure que les concentrations testées augmentent mais cela n'est pas le cas pour l'appareil B. Les résultats obtenus par l'appareil B ont été confirmés lors d'une deuxième campagne d'essais (Figure 75 (b)). En effet, les résultats obtenus sont répétables et une bonne linéarité est encore observée.

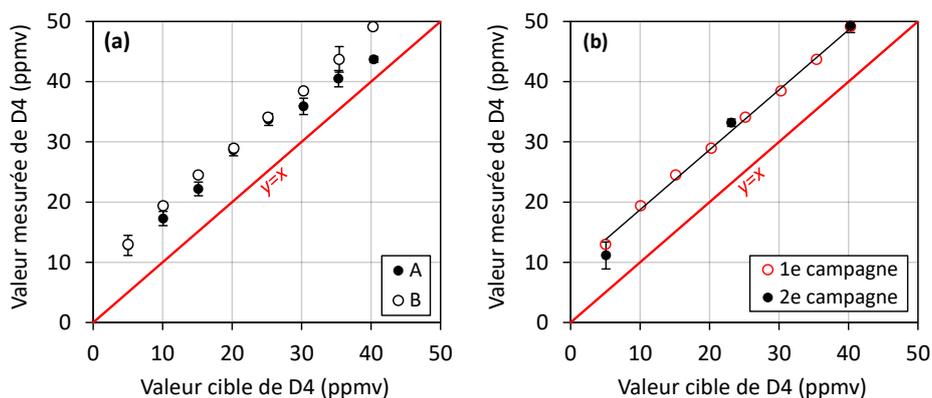


Figure 75.(a) Linéarité de la mesure de D4 dans l'azote avec les appareils A et B et (b) comparaison de la deuxième campagne de mesures pour l'appareil B.

Au vu de ces résultats, la capacité du mélangeur-diluteur à générer des mélanges de concentrations données à partir de D4 liquide a été remise en question. Est-ce l'appareil d'analyse qui fournit toujours la même erreur de mesure ou est-ce l'appareil de dilution qui n'arrive pas à générer la concentration de consigne ? Pour répondre à cette question, des essais additionnels ont été réalisés à l'aide des bouteilles-étalon. Sinon, à ce point, ces résultats ne permettent pas de conclure. L'écart-type de la mesure peut être lié en grande partie à la variabilité de la qualité du mélange de gaz produit par le mélangeur-diluteur. D'ailleurs, il est important de noter qu'il est très difficile de réaliser des mélanges à partir du D4 liquide avec cet appareil : le liquide forme souvent des bouchons, entraînant le blocage du débitmètre.

La Figure 76 montre les résultats obtenus à partir de dilutions de la bouteille-étalon « F » pour l'appareil A (Tableau 43). La méthode utilisée est celle développée pour l'analyse des biogaz d'ISDND. Les trois premiers points aux concentrations les plus faibles ont été réalisés à l'aide du mélangeur-diluteur. Le dernier point correspond à la concentration de la bouteille-étalon « F » sans dilution. Le montage expérimental pour les essais avec des dilutions a été similaire à celui utilisé pour la GC-FID (Figure 72). Bien entendu, l'analyseur GC-FID a été substitué par l'appareil A et la dérivation éliminée en vue de fournir le débit nécessaire à l'analyseur FTIR.

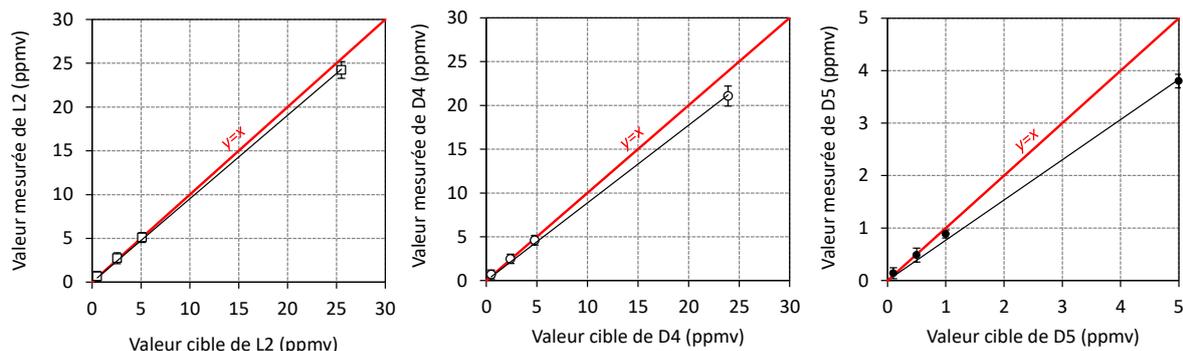


Figure 76. Analyse des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode d'analyse de biogaz d'ISDND de l'appareil A.

Les valeurs mesurées lors de l'analyse de la bouteille-étalon sans diluer ont présenté des écarts importants par rapport aux valeurs attendues, particulièrement significatifs pour le D5. Cet écart de la mesure n'est que dû à l'appareil car aucun biais n'est rajouté par dilution (la bouteille-étalon a été directement reliée sur l'appareil d'analyse). En conséquence, il est possible que les concentrations de la bouteille-étalon (sans dilution) soient trop importantes pour rentrer dans la gamme d'étalonnage de l'appareil. En fait, ces concentrations si élevées sont difficiles de trouver sur terrain dans des conditions réelles.

Concernant la fidélité des mesures, un zoom sur les concentrations plus faibles (Figure 77) permet de visualiser les barres d'erreur. Les valeurs mesurées sont assez dispersées autour de la valeur moyenne mesurée. De plus, cette dispersion augmente avec le facteur de dilution (voir Tableau C1 de l'Annexe C).

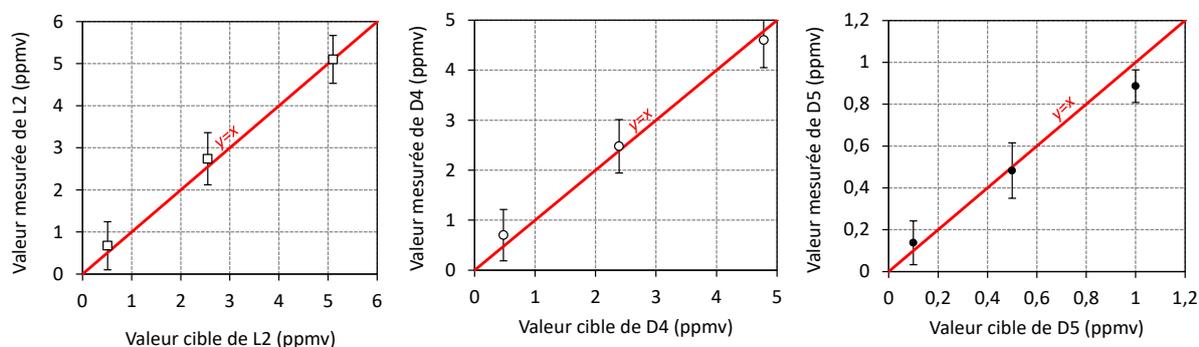


Figure 77. Zoom de la Figure 76 pour les faibles concentrations.

Le Tableau 45 présente les résultats obtenus par la méthode développée pour l'analyse des biogaz d'ISDND, exprimés en Si total. Il faut remarquer que le calcul du Si total par l'appareil est effectué par un algorithme numérique, à partir des spectres et en conséquence à partir des résultats de la spéciation.

Tableau 45. Résultats exprimés par rapport au Si total obtenus par la méthode d'analyse des biogaz d'ISDND.

Dilution	Si total (mg/m ³)		Biais (%)
	Valeur cible	Valeur mesurée	
50	3,93	5,77 ±4,32	46,7
10	19,65	20,49 ±4,62	4,3
5	39,31	37,88 ±4,31	-3,6
1	196,53	176,83 ±7,62	-10,0

Les dilutions par un facteur compris entre 5 et 10 montrent les résultats les plus justes (avec des biais inférieurs à ±10%) tandis que la dilution par un facteur 50 est très biaisée (presque 50%), vraisemblablement dû à l'appareil de dilution. L'analyse de la bouteille-étalon sans dilution a présenté aussi un biais significatif. Comme il a déjà été expliqué, cela est probablement lié à ce que les concentrations mesurées sont hors gamme de l'étalonnage de l'appareil A.

La même campagne d'essais a été réalisée afin d'évaluer la méthode d'analyse employée pour les biogaz de digesteur. Dans cette méthode le composé L2 n'est pas quantifié donc la Figure 78 ne montre que les résultats pour le D4 et le D5. Pour les deux composés, les résultats montrent une bonne linéarité.

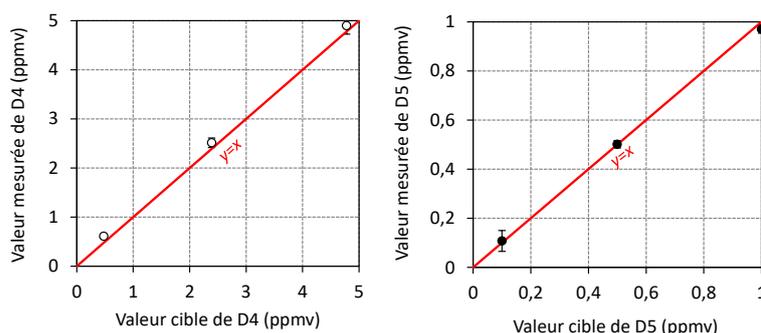


Figure 78. Linéarité de la mesure des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode d'analyse de biogaz de digesteur de l'appareil A.

Le Tableau 46 récapitule les résultats obtenus par la méthode développée pour l'analyse des biogaz de digesteurs, considérant la valeur mesurée de Si total.

Tableau 46. Résultats exprimés par rapport au Si total obtenus par la méthode pour l'analyse de biogaz de digesteur.

Dilution	Si total (mg/m ³)		Biais (%)
	Valeur cible	Valeur mesurée	
50	3,93	4,55 ±0,07	15,7
10	19,65	19,40 ±0,68	-1,3
5	39,31	37,81 ±1,13	-3,8

Pour cette méthode d'analyse, les valeurs mesurées en Si total (mg/m³) sont très proches des valeurs attendues, même si le L2 n'a pas été quantifié. L'écart-type de la mesure en Si total a toujours été inférieur à 5%. De même, le biais a été inférieur à 5% sauf pour la dilution la plus forte. Ainsi, la Figure 78 et le Tableau 46 démontrent que les valeurs déterminées avec la méthode dédiée à l'analyse des Etude RECORD n°15-0157/1A

biogaz de digesteur sont plus précises (elles sont plus fidèles et justes) que celles déterminées avec la méthode développée pour le biogaz d'ISDND. Par rapport aux résultats de la campagne d'essais précédente, il semblerait que le mélangeur-diluteur n'a pas rajouté des grandes incertitudes, même si pour la dilution la plus forte (facteur 50) le biais reste élevé. En effet, le biais de la méthode d'ISDND a été de 46,7% en comparaison avec celui de la méthode pour le biogaz de digesteur qui a été de 15,7 %. Si cette hypothèse est correcte, la méthode d'analyse de biogaz d'ISDND doit être ajustée et adaptée pour l'analyse de faibles teneurs en COVSi. Pourtant, il convient de remarquer que les deux méthodes testées ont été développées pour la mesure d'un biogaz d'ISDND et de digesteur avant traitement donc, l'analyse des traces de COVSi de façon précise avec ces méthodes ne semble pas possible. En conséquence, une autre méthode devrait être créée pour cette gamme de concentrations.

Des tableaux récapitulatifs de tous ces résultats peuvent être consultés en Annexe C.

- Robustesse

Les contraintes techniques du mélangeur-diluteur ne permettent pas d'évaluer la robustesse analytique des appareils. Pour rappel : dans le mélangeur-diluteur, ni les gammes débit/concentration ni la température de sortie du mélange gazeux ne sont vraiment paramétrables.

- Spécificité

Le gaz de fond de la bouteille-étalon « F » contient du CH₄, du CO₂ et du N₂. D'après les résultats obtenus, cette matrice n'a pas posé de problème pour l'identification et la quantification des COVSi. En fait, l'étalonnage des appareils a été réalisé en tenant compte de ce type de matrice. En plus, le CH₄ et le CO₂ sont aussi identifiés et quantifiés. Pourtant, ce point sera à rediscuter dans la partie relative aux essais sur terrain (section III.3), où la matrice du biogaz réel est beaucoup plus complexe.

III.2.2.2. Critères techniques

- Robustesse technique

Une coupure électrique dans le bâtiment qui n'était pas prévue a permis d'observer (partiellement) la robustesse technique de l'appareil A. L'appareil redémarre automatiquement une fois le courant rétabli. Par contre, il a fallu relancer l'analyse.

- Inertie de la mesure

Le court intervalle de mesure (qui peut être d'une seconde) des appareils FTIR permet d'avoir des résultats en temps réel. En fait, le temps de réponse est presque immédiat. Cela a été observé en laboratoire pour les deux appareils A et B après chaque changement de consigne de concentration demandée au mélangeur-diluteur.

La Figure 79 montre les résultats obtenus lors des essais en échelon de consigne avec l'appareil B pour des dilutions réalisées à partir de D4 liquide. La méthode d'analyse utilisée pour ces essais a été celle qui permet d'arriver à 50 ppmv. L'appareil a répondu rapidement à chaque fois que la consigne a changé. Les pics retrouvés au début de chaque changement ont été causés par le régulateur du mélangeur-diluteur. De même, les variations observées (« ondulations ») dans les valeurs mesurées pourraient être aussi liées au système de régulation du mélangeur-diluteur.

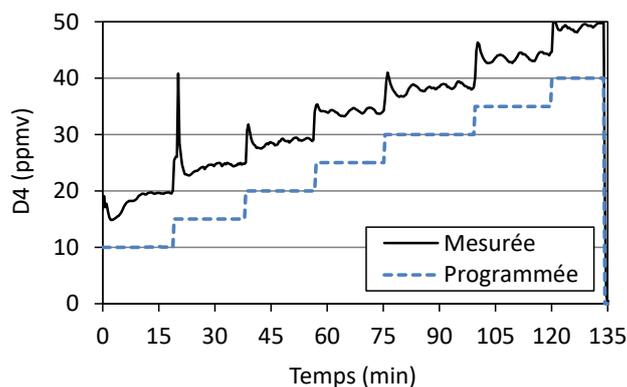


Figure 79. Suivi de la concentration mesurée par l'analyseur B lors des essais en échelon de consigne.

La Figure 80 montre les résultats obtenus avec l'appareil A pour des dilutions réalisées à partir de la bouteille-étalon « F ». La méthode d'analyse utilisée a été celle du biogaz d'ISDND. Comme pour l'appareil B, l'appareil A a répondu rapidement à chaque changement de consigne. La mesure s'est stabilisée en moins de 3 minutes aussi bien lors des essais en échelons ascendants que ceux descendants.

Le biais dans la mesure observé pour le CH₄ sera brièvement discuté dans la section III.3.

Aucun effet mémoire n'a été constaté pour aucun des appareils.

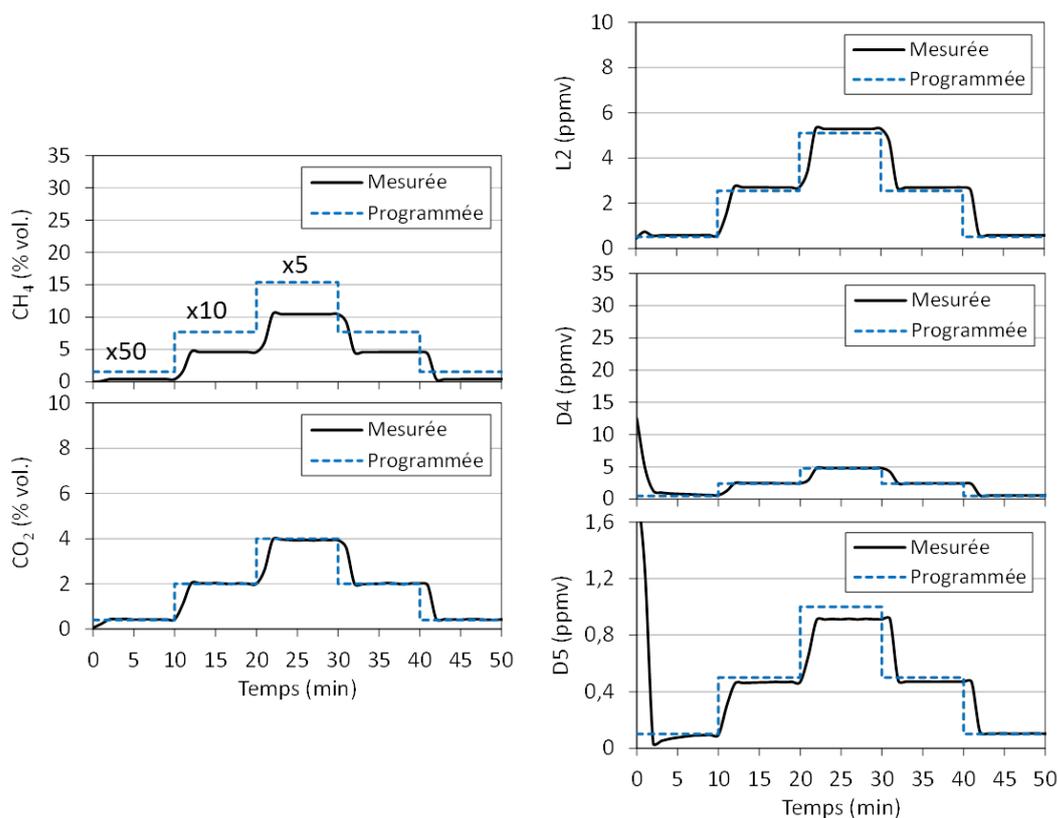


Figure 80. Suivi de la concentration mesurée par l'analyseur A lors des essais en échelon de consigne.

- **Autonomie**

Il est nécessaire de faire un background avec de l'azote de qualité avant de lancer la mesure afin de garantir une analyse de qualité. La connaissance préalable de la matrice du gaz à analyser est

fortement recommandée afin de établir les gammes de concentration correctes et d'ajuster si nécessaire la méthode de quantification. Mais une fois l'analyse lancée, les deux appareils sont totalement autonomes.

- Pilotage

Le pilotage des appareils doit se faire à partir d'un ordinateur connecté. Par contre, le besoin d'installer un ordinateur avec l'appareil pour le pilotage ainsi que pour la visualisation en temps réel des mesures est certainement un point faible.

- Transfert et exploitation des données

L'enregistrement des données est automatique au niveau de l'appareil, mais il est nécessaire de connecter un ordinateur pour assurer la collecte des données. L'appareil A présente en plus la possibilité de connecter une clé USB pour récupérer les spectres.

III.2.2.3. Autres critères

- Portabilité

Les appareils peuvent être portés et transportés facilement (Tableau 47). En fait, les deux appareils sont très compacts. L'appareil B peut être installé dans une armoire ATEX étant donné ses dimensions. Par contre, il faut prévoir de la place pour le matériel requis pour le bon fonctionnement des appareils : bouteille d'azote, ligne tracée ou chauffée, etc.

Tableau 47. Comparaison des dimensions et du poids des appareils FTIR.

	Appareil A	Appareil B
Dimensions (cm)	46,7 x 64,5 x 19,1	39,0 x 44,5 x 16,4
Poids (kg)	34,1	13,9

- Degré de technicité de l'utilisateur

L'interprétation correcte des données et en conséquence la qualité des résultats dépendent du degré de technicité de l'utilisateur. En effet, le traitement spectral est délicat et une formation adéquate à la technologie FTIR peut être nécessaire si l'utilisateur veut être indépendant lors du traitement de ces données, la création de méthodes adaptées aux gaz à analyser et/ou l'adaptation des méthodes existantes.

- Coûts

Le coût d'achat des deux appareils est aux alentours de 50 k€ (Tableau 48). A cela, il faut ajouter le coût du matériel nécessaire pour garantir le bon fonctionnement de l'analyseur (filtre anti-poussières, ligne chauffée...) mais aussi pour son pilotage (notamment, un ordinateur). Le fabricant de l'appareil B recommande fortement de faire réaliser une révision annuelle par ses services (le coût n'a pas été spécifié).

Tableau 48. Comparaison du coût d'achat des appareils FTIR.

	Appareil A	Appareil B
Coût d'achat (€)	50 000	52 000

III.2.3. Evaluation de l'appareil C

Les résultats obtenus avec l'appareil C au laboratoire sont discutés dans cette section. Il doit être remarqué que la gamme de concentration fournie par le mélangeur-diluteur (de 5 à 40 ppmv) est trop élevée pour cet appareil. Ces concentrations risquent de saturer les mesures. Pour cette raison, l'évaluation expérimentale de l'appareil C a été réalisée avec la bouteille-étalon « f » sans dilution. Les COVSi présents dans cette bouteille ainsi que leurs concentrations respectives ont été déjà précisées dans le Tableau 39. Des essais ont aussi été réalisés avec une étape intermédiaire de prélèvement dans des sacs Tedlar.

III.2.3.1. Vérification par des analyses de blancs

Des blancs ont été réalisés avant de démarrer la campagne d'essais au laboratoire. Tout d'abord des sacs Tedlar remplis préalablement avec de l'azote ont été analysés. Dans un deuxième temps, l'air ambiant du laboratoire a été directement analysé (sans l'utilisation de sacs). Dans les deux cas, les résultats ont montré des concentrations non négligeables de TMSol. Face à ces résultats, le fabricant de l'appareil a été contacté. Le Tableau 49 a été construit à l'issue des discussions avec le fabricant. Il montre l'intensité du signal pour des analyses réalisées par le fabricant de l'appareil C (analyses 1 à 6) et celles réalisées au laboratoire DEEP (échantillons 7 et 8, en gris). Les deux premiers échantillons (1 et 2) correspondent aux limites de quantification minimale et maximale du TMSol (1 et 8,8 mg/m³ respectivement). L'échantillon 3 est le résultat de l'analyse de l'air ambiant du laboratoire du fabricant. Les échantillons 4, 5 et 6 montrent l'analyse d'un sac Tedlar rempli initialement avec de l'azote. Ce sac contient aussi des traces de TMSol dont la concentration augmente à fur et à mesure avec le temps de stockage du sac. L'échantillon 7 correspond à l'analyse de l'air ambiant du laboratoire DEEP, dans lequel du TMSol est aussi détecté. L'échantillon 8 correspond à l'analyse d'un sac Tedlar rempli d'azote qui a été immédiatement analysé, et malgré cela montre une intensité étonnamment élevée en TMSol.

Tableau 49. Intensité du signal de l'appareil C en TMSol dans les analyses de plusieurs échantillons.

Echantillon	Intensité	
1	Etalon TMSol 1 mg/m ³	0,114
2	Etalon TMSol 8,8 mg/m ³	0,489
3	Air ambiant du laboratoire	0,069
4	Sac Tedlar rempli de N ₂ après 1 h	0,083
5	Echantillon 4 après 4 jours	0,261
6	Echantillon 4 après 1 mois	0,574
7	Air ambiant du laboratoire	0,128
8	Sac Tedlar rempli d'azote	0,517

D'après le fabricant, le TMSol peut être relargué par les parois ou par le septum du sac Tedlar. Toutefois, ce phénomène n'a été observé que pour le TMSol. On pourrait s'attendre à la présence d'autres composés comme le D4 ou le D5 mais aucun autre COVSi n'a été identifié.

On peut indiquer ici que lors de la campagne sur terrain des analyses de l'air ambiant extérieur ont été réalisées. Ces analyses ont été effectuées sans intermédiaire ni de sacs ni de flexibles de prélèvement. De cette façon, tout risque de pollution par désorption du TMSol des surfaces a été minimisé. Par contre, des concentrations de TMSol inattendues ont été de nouveau retrouvées, parfois même à des teneurs conduisant à la saturation de la mesure. Ces résultats ont relancé les discussions avec le fabricant. Dans un premier temps, il l'a tout d'abord attribué à l'étalonnage puis plus tard, à un problème lié à la chimie mal connue du TMSol. Quelle que soit la raison, la quantification du TMSol n'est pas fiable et cela aura des répercussions sur la quantification du Si total. En tout cas, cela rappelle l'importance d'utiliser du matériel et des consommables (notamment flexibles en PTFE recommandés) exempts de tout Si.

III.2.3.2. Critères analytiques

- Linéarité, fidélité et justesse

La « bouteille-étalon f » a été utilisée afin d'évaluer la fidélité et la justesse de mesure de l'appareil analytique. Au vu des résultats obtenus avec les appareils FTIR lors des dilutions, il a été décidé de seulement vérifier les résultats des mesures avec la bouteille-étalon « f » sans diluer. Rappelons que les écarts et les biais créés lors des dilutions sont souvent trop importants pour permettre une évaluation correcte de l'appareil. En conséquence, la linéarité n'a finalement pas été évaluée.

La Figure 81 montre les résultats obtenus pour chaque composé de l'analyse directe de la bouteille-étalon « f ». Les analyses ont été réalisées au moins trois fois.

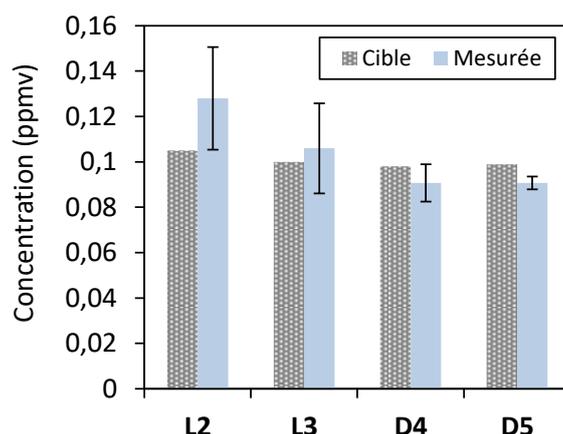


Figure 81. Concentrations mesurées par l'appareil C de la bouteille-étalon « f ».

Ces résultats doivent être interprétés avec précaution. Rappelons que la concentration de la bouteille-étalon « f » a des incertitudes élevées ($\approx 10\%$). Pour le L2, les mesures sont souvent saturées (valeurs $>1 \text{ mg/m}^3$). Dans ces cas, la valeur prise pour faire les calculs a été 1 mg/m^3 et en conséquence, la valeur de L2 qui est représentée sur la Figure 81 est sous-estimée. Tout de même, la valeur moyenne est supérieure à la valeur attendue. Pour le L3, le D4 et le D5, les mesures ont été acceptables avec un biais inférieur à $\pm 10\%$. Par contre, pour le L3, l'écart-type a été très élevé (supérieur à 10%). On

remarque également que le TMSol, même s'il n'a pas été représenté sur la Figure 81, a toujours été détecté et surestimé. Le Tableau C3 en Annexe C présente le récapitulatif des résultats de ces essais.

Concernant la teneur en Si total en mg/m^3 : les valeurs ont toujours été « >2,7 » ou « <2,1 mg Si/m^3 » ce qui donne une grande variabilité d'interprétation des données. La valeur attendue était de 1,6 mg Si/m^3 . Comme il a été expliqué dans la Section I.4.2 (page 36), il n'est pas possible de quantifier un composé au-delà d'une valeur limite car l'appareil sature et indique comme résultat « supérieur à ». En conséquence, il suffit qu'un seul composé soit « supérieur à » sa valeur limite pour que la teneur en Si total calculée soit exprimée de la même façon (« supérieur à » une valeur en mg Si/m^3). De même, si un composé ne peut pas être déterminé parce que sa concentration est inférieure à sa limite de quantification, le résultat de Si total sera exprimé avec un « inférieur à ».

- Robustesse

Normalement l'appareil est installé avec une dérivation dans la ligne de prélèvement. Cela fait que tout changement de débit du gaz n'a pas d'impact sur la mesure car l'appareil pompe uniquement ce qui lui est nécessaire.

- Spécificité

Le gaz de fond de la bouteille-étalon « f » ne contient que du CH_4 . Ce composé n'est pas détecté et en conséquence ne devrait pas interférer lors de la mesure. Cependant, comme il sera montré dans la partie dédiée aux mesures sur terrain (section III.3), la matrice d'un biogaz réel, qui contient généralement plusieurs COV, peut rendre difficile et interférer dans leur quantification.

III.2.3.3. Critères techniques

- Robustesse technique

L'appareil a été installé pendant une vingtaine de jours sur le terrain afin de suivre la percée d'un procédé de traitement de biogaz d'ISDND.

- Inertie de la mesure.

Par rapport aux appareils FTIR qui fournissent un spectre en temps réel, l'appareil C a un temps de réponse plus élevé, qui dépend du temps de rétention des composés analysés dans la colonne chromatographique : ce temps est proportionnel à leur masse molaire, il faut compter 35 min pour la détection de l'ensemble des composés analysés dans le cadre de cette étude, 60 min pour la détection supplémentaire du D6. Par conséquent, le critère d'inertie de la mesure n'est pas applicable : l'appareil permet de faire des mesures en lignes, mais pas en continu, il donne un résultat d'analyse à intervalles réguliers ici toutes les 35 minutes.

Par contre, il a été constaté un « effet mémoire » (ou « pollution ») de l'appareil après mesure de gaz contenant des teneurs élevées en COVSi. Dans ce cas, après l'analyse, des pics parasites perturbent la ligne de base (appareil simplement connecté à l'azote en « standby mode »). Une purge avec de l'azote à haute température (> 80°C, procédure gérée par l'appareil) est nécessaire (attention avec les tuyaux utilisés qui peuvent eux-mêmes désorber des COVSi s'ils ont été utilisés avant pour le passage de biogaz brut). La durée de nettoyage doit être choisie en fonction de l'étendue de la contamination jusqu'à obtention d'une ligne de base satisfaisante (plusieurs heures).

- **Autonomie**

L'appareil réalise les analyses de façon automatique ainsi que l'enregistrement des données. Les analyses et les purges peuvent aussi être programmées.

- **Pilotage**

Le pilotage est très simple et intuitif. L'appareil dispose d'un écran tactile depuis lequel le pilotage de l'appareil et la récupération des données sont effectués. Ainsi, l'installation d'un ordinateur n'est pas nécessaire.

- **Exploitation des données :**

La récupération des données peut être réalisée soit via une clé USB soit directement sur un ordinateur connecté à l'analyseur. L'exploitation et le traitement des données sont réalisés sur le logiciel développé par le fabricant. Ce logiciel présente les résultats en 2D (vues topographiques, exemples présentés dans la Section III.3) et même en 3D, en assurant la bonne identification des composés. En fait, l'un des grands avantages de cet appareil est qu'il permet d'obtenir une « empreinte » en fonction des composés présents dans l'échantillon. Malgré cela, plus le mélange gazeux est complexe plus le traitement des données est difficile. La présence de plus de « taches » de composés inconnus peut interférer dans la quantification des COVSi et les surestimer.

III.2.3.4. Autres critères

- **Portabilité**

L'appareil est facilement transportable : il pèse 15 kg et ses dimensions (18,4 x 44,9 x 43,5 cm) sont adaptées pour l'insérer dans une armoire ATEX.

- **Degré de technicité de l'utilisateur**

L'utilisateur n'a pas besoin de connaissances spécifiques de la technologie IMS pour utiliser l'appareil. Contrairement à la FTIR, il est plus facile pour l'utilisateur d'avoir un regard critique sur les résultats donnés par la GC-IMS. Toutefois, si l'utilisateur veut être vraiment indépendant lors de l'exploitation des données, l'étalonnage, etc., une formation intensive sur les fonctionnalités de l'appareil peut s'avérer nécessaire (mais pas forcément sur des aspects technico-scientifiques de la technologie). Il peut être intéressant de remarquer que pour la location de l'appareil par le laboratoire DEEP, le fabricant a « bloqué » avec un code l'accès aux paramètres de l'appareil qui permet la modification et la création des méthodes d'identification et quantification (inclus l'étalonnage) : il est possible de faire évoluer les méthodes définies par le fabricant, mais cela reste du domaine du spécialiste, les méthodes sont verrouillées pour l'utilisateur de base.

- **Coûts**

Le coût d'achat de l'appareil est de 25 000 € (TTC) auquel il faut ajouter le prix d'étalonnage (2500 €/composé environ). L'appareil a besoin en permanence d'un débit d'au moins 25 ml/min d'azote de qualité (N₂ 5.0). La consommation de ce gaz est plus élevée en cas de nettoyage et purge de l'appareil.

III.2.3.5. Prélèvements en sacs Tedlar et homogénéité des bouteilles-étalons

Etant donné le faible volume disponible des bouteilles-étalon, il a été choisi de réaliser des essais préliminaires à l'aide de sacs Tedlar (qui ont été préalablement passivés).

Cela est mis en évidence dans la Figure 82. La Figure 82-(a) montre l'analyse de l'air ambiant du laboratoire. Les trois autres vues topographiques correspondent à l'analyse d'un sac Tedlar contenant un échantillon du gaz de la bouteille-étalon « f ». La différence entre elles est le « mode de manipulation » de la bouteille : pour l'analyse (b) la bouteille est utilisée sans manipulation préalable (bouteille stockée verticalement à température ambiante du laboratoire) ; pour l'analyse (c) la bouteille a été « roulée » par terre pendant cinq minutes ; et pour l'analyse (d) la bouteille a été roulée pendant cinq minutes et inclinée « tête en bas » pendant une minute. On peut observer facilement comme les « taches » pour chaque composé sont plus évidentes quand on passe de la Figure 82-(c) à la Figure 82-(d), traduisant des concentrations croissantes.

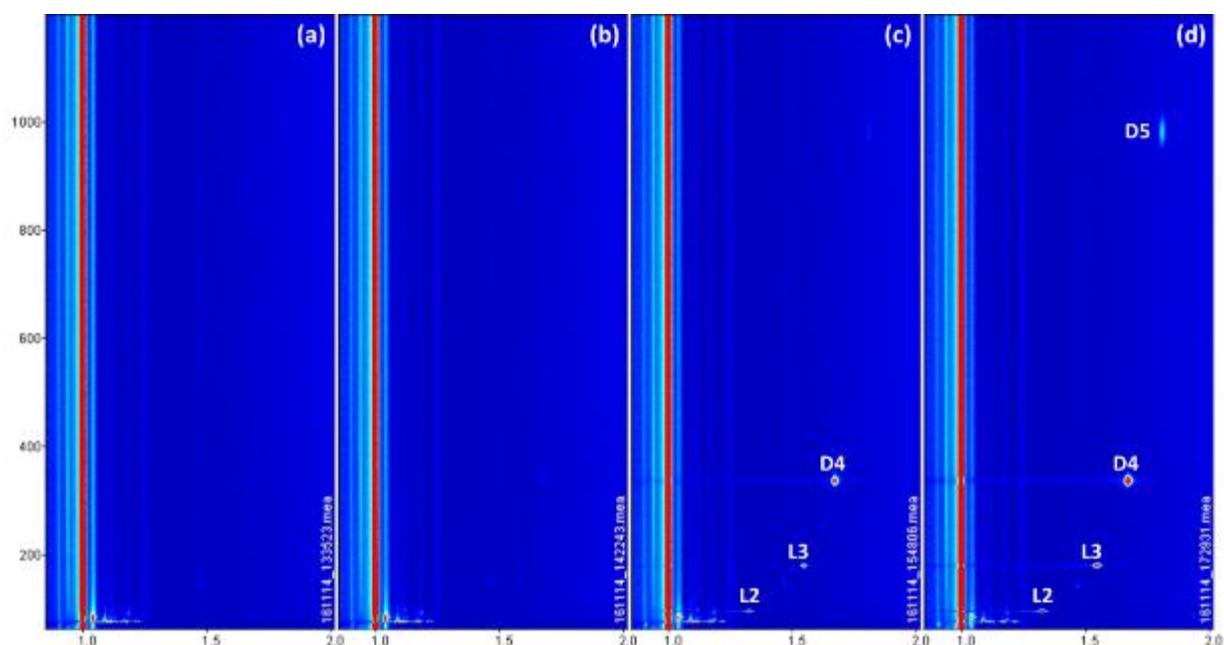


Figure 82. Vue topographique des analyses de l'air ambiant du laboratoire (a) et des sacs Tedlar remplis avec la bouteille-étalon NPL sans la rouler (b), roulée (c) et roulée et inclinée la tête en bas (d).

Pour l'essai (c), on observe que, pour tous les composés présents en théorie dans la bouteille-étalon « f », seulement le L2 et le D4 sont quantifiés. Après avoir maintenu la bouteille inclinée avec la tête vers le bas (essai d), tous les composés sont quantifiés mais leur concentration est encore faible par rapport à la concentration théorique de la bouteille. Le D5 est le composé le plus difficile à faire ressortir. Le TMSol est, comme il a été vu dans la section ci-dessus, surestimé.

La Figure 83 résume les résultats obtenus à partir des prélèvements des sacs Tedlar et prend en compte toutes les manipulations de la bouteille (chauffée-pas chauffée, roulée-pas roulée, etc.) : c'est donc la représentation de la variabilité de la réponse en fonction de la manipulation de la bouteille. Un phénomène similaire a été déjà constaté lors des mesures de la bouteille-étalon « F » par la GC-FID (la quantification de la bouteille-étalon « f » n'a pas été possible étant donnée sa faible concentration qui n'est pas détectable par l'appareil).

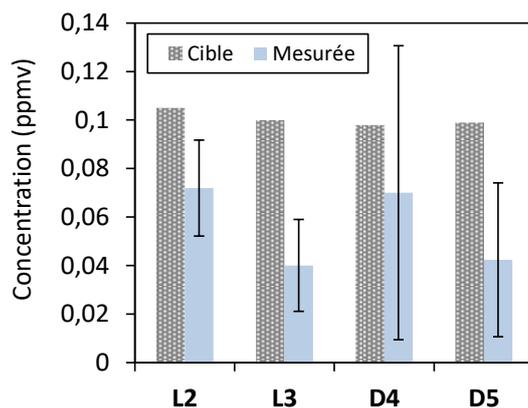


Figure 83. Concentrations mesurées par l'appareil C de la bouteille-étalon « f » par l'intermédiaire d'une étape de prélèvement dans des sacs Tedlar.

Ces résultats ont permis de remarquer que les compositions des bouteilles-étalon n'étaient pas homogènes. En fait, l'hypothèse initiale était que, puisque la densité des COVSi est supérieure à celle du méthane ($d_{CH_4}=0,66$ à 1 bar et 25°C) et qu'en plus ils pourraient se trouver à l'état liquide, les COVSi ont tendance à s'accumuler au fond de la bouteille ou à se coller aux parois de celle-ci. En effet, d'après le fabricant des bouteilles-étalon, des problèmes d'hétérogénéité peuvent être rencontrés lorsque la température de stockage a été inférieure à 13°C, et il est conseillé, pour prévenir les phénomènes de condensation des COVSi, d'éviter de mettre les bouteilles en contact avec des surfaces froides (un sol froid par exemple). Selon les consignes de ré-homogénéisation fournies par le fabricant, les bouteilles doivent être roulées pendant 2h au moyen d'un « rouleur de bouteilles ». A défaut, les bouteilles doivent être chauffées par la base (sans dépasser les 60°C), les courants de convection ainsi générés étant supposés permettre l'homogénéisation du mélange gazeux. En complément, les bouteilles ont été « roulées » par terre avant la réalisation des mesures. Cependant, maintenir la bouteille-étalon à des températures entre 35 et 40°C n'a pas été suffisant. Seule l'analyse directe de la bouteille par l'appareil (sans l'intermédiaire d'un prélèvement par sac Tedlar) a donné des résultats plus justes, comme il été observé dans la Figure 81.

III.2.4. Comparaison des résultats

La comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées est une tâche compliquée et les conclusions sont à considérer avec prudence. Cela est principalement dû aux faits suivants :

- 1) La GC-FID est étalonnée avec la bouteille-étalon « F ». Cela implique qu'une valeur est attribuée à une aire et considérée comme « vraie ».
- 2) La gamme de concentration d'analyse pour les appareils FTIR n'est pas la même que la gamme de concentration de l'appareil C.
- 3) L'appareil C ne donne pas des valeurs de Si total, sinon les résultats sont présentés avec un « supérieur à » ou « inférieur à ». Cela rend difficile le calcul et le traitement des données, notamment à ce qui concerne l'évaluation des critères analytiques.

4) La valeur de Si total de la bouteille-étalon « f » a une grande incertitude car celle liée aux concentrations est de 10 % pour chaque composé. De plus, la concentration de L3 n'est même pas garantie.

Malgré ces incertitudes, tous les appareils ont, en général, répondu correctement aux essais en laboratoire. Les analyseurs A et B (FTIR) ont fourni des valeurs similaires lors des essais avec des dilutions de D4 liquide. Les résultats des essais en échelon avec l'analyseur A peuvent être admis comme corrects.

Une grande variabilité dans les résultats obtenus par GC-FID et l'analyseur C lors des essais avec des prélèvements en sac Tedlar ont été observés. On remarque également que les résultats ne sont pas reproductibles selon que l'analyse est réalisée directement ou qu'une étape intermédiaire de prélèvement a été réalisée. *A priori*, les sacs Tedlar et les manipulations de remplissage sembleraient induire un biais important sur les mesures. En plus du chauffage de la bouteille-étalon, l'utilisation de sacs de volume plus important (2 ou 3 l) pourrait peut-être limiter ces problèmes de répétabilité et fournir des valeurs plus représentatives. Aussi, une pression constante en sortie de bouteille peut être requise pour garantir une homogénéité du flux de gaz dans le cas des bouteilles-étalon. Malgré tout, il semblerait préférable d'éviter l'utilisation des sacs Tedlar lors des opérations de prélèvement.

En bref :

Cette étude en laboratoire a permis de mettre en évidence la difficulté d'analyse de ce type de composés siliciés, omniprésents de nos jours, dont les propriétés physico-chimiques rendent encore plus difficile leur analyse. Malgré les difficultés rencontrées, la grande sensibilité de l'appareil C a pu être mise en évidence, notamment lors de l'analyse d'une bouteille-étalon. Le temps d'analyse est un peu long (en comparaison avec la technologie FTIR) car l'analyseur C nécessite au moins une demi-heure (une heure si on souhaite analyser le D6). Cet appareil surestime toujours la valeur de la concentration en TMSol en faussant ainsi la teneur en Si total.

Concernant les appareils FTIR, plusieurs composés peuvent être analysés en même temps et ils permettent un suivi en temps réel du flux de gaz, étant donné la rapidité de l'analyse (de quelques secondes). La justesse a été un paramètre difficile à évaluer, notamment quand les dilutions ont été effectuées à partir de D4 liquide car on soupçonne que des biais importants ont été créés. Les biais ont également été reliés aux fortes dilutions des bouteilles-étalons.

III.3. Evaluation des analyseurs sur le terrain

Plusieurs méthodes (discontinues et continues) ont été mises en œuvre sur terrain. Dans cette section les résultats obtenus lors des diverses campagnes d'essais sont synthétisés et discutés.

III.3.1. Campagne de mesures sur le site de biométhane

III.3.1.1. Campagne de Juillet et Octobre 2016

L'appareil A a été évalué sur le site de biométhane le 20.07.2016. En parallèle, trois types de prélèvements ont été réalisés et analysés ultérieurement par différentes techniques :

- (1) deux prélèvements par barbotage et analyse des solutions par ICP-OES ;
- (2) un prélèvement en sac Tedlar et analyse par GC/MS ;
- (3) un prélèvement par tube adsorbant et analyse par TD/GC/MS.

Les prélèvements ainsi que l'analyse en ligne ont été réalisés sur un piquage situé dans le poste d'injection, avant l'odorisation du biométhane (Figure 84). L'appareil C a également été évalué sur le même site au même point de piquage le 20.10.2016. Le transport et l'installation des appareils ont été réalisés par l'équipe DEEP.

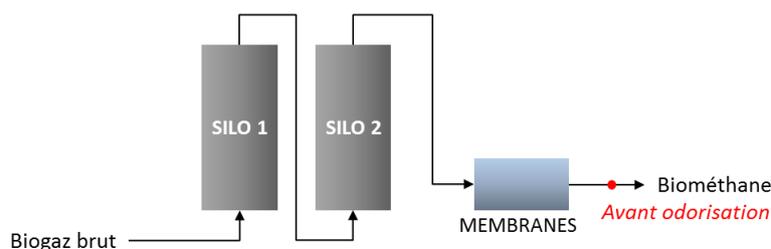


Figure 84. Point de prélèvement pour la campagne d'analyses du 20.07.2016 et du 20.10.2016 sur un site de production de biométhane.

Résultats de l'appareil A

Le fabricant de l'appareil A a créé une méthode spécifique pour l'analyse de biogaz de digesteur. Les paramètres de cette méthode ont donc été utilisés.

L'appareil permet l'analyse en continu de plusieurs composés dans la phase gaz. Ainsi, les concentrations de CH₄ et CO₂ ont été mesurées en même temps que celles des COVSi pendant 1 h 30 environ. Les concentrations mesurées de CH₄ et CO₂ (Figure 85-a) sont cohérentes avec les valeurs attendues dans un biométhane. De plus, ces résultats sont en accord avec les valeurs relevées par l'analyseur du poste d'injection, une GC on-line (à t_≈30 min - 97,3 % vol. CH₄ et 0,4 % vol. CO₂). Cela démontre que, pour ces composés présents à des concentrations de l'ordre du % vol., la valeur de mesure apparaît cohérente et juste.

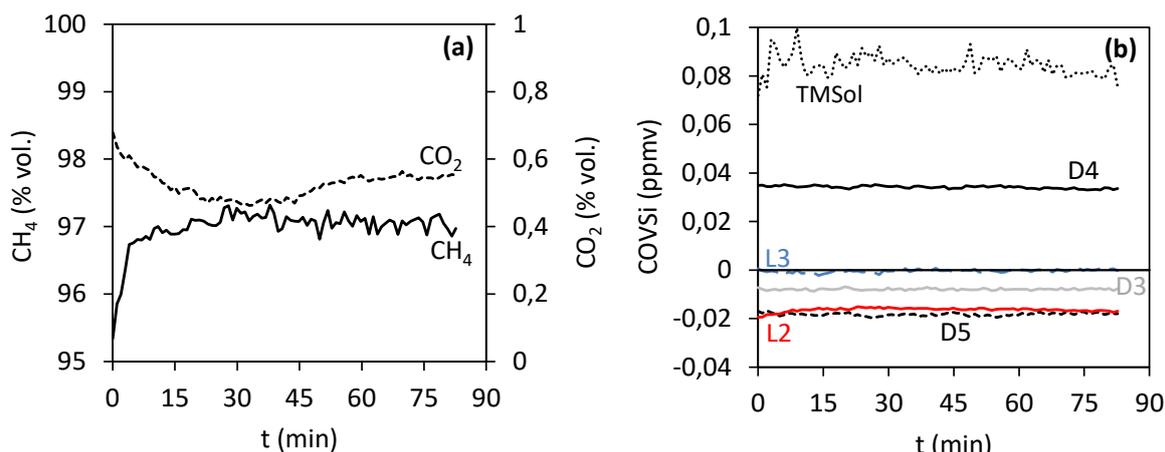


Figure 85. Suivi de CH₄ et de CO₂ (a) et des COVSi (b) dans le biométhane par l'appareil A.

Concernant les COVSi (Figure 85-b), l'appareil a fourni des valeurs de concentration négatives pour plusieurs composés : L3, D3, L2 et D5, mais elles restent proches de zéro. Le Tableau 50 résume les résultats donnés par l'appareil en ppmv. A titre indicatif, pour les concentrations positives données, les résultats en mg_{COVSi}/m³ sont 0,30 pour le TMSol et 0,36 pour le D4. Les résidus des spectres ont été corrects, indiquant qu'il n'y a pas *a priori* d'interférence notable lors de la quantification.

Tableau 50. Concentrations en COVSi et en Si total dans le biométhane mesurées par l'appareil A.

Concentration (ppmv)						Concentration (mg/m ³)
TMSol	L2	L3	D3	D4	D5	Si total
0,08	-0,02	0,00	-0,01	0,03	-0,02	318,7

Les résultats obtenus COVSi par COVSi sont cohérents dans la mesure où les concentrations mesurées sont inférieures aux limites de quantification annoncées par le constructeur et que par conséquent la conclusion est qu'il n'y a pas de COVSi dans le biométhane. En revanche, les résultats globaux fournis par l'appareil sont aberrants. Cela pointe probablement un problème au niveau de la méthode de calcul de ces résultats globaux. En fait, la concentration en Si total est calculée par un algorithme mathématique à partir des spectres obtenus. Cet algorithme a donc besoin d'être ajusté. Cela a été réalisé *a posteriori* par l'expert du fabricant de l'appareil. Malgré cet ajustement, les résultats restent incohérents, bien que plus proches du résultat attendu (14,4 mg/m³ de Si total). D'après les discussions avec l'expert, la méthode utilisée pour identifier et quantifier les composés à partir des spectres doit être corrigée et ajustée afin d'obtenir des résultats plus cohérents. Egalement, reste à éclaircir avec le constructeur la raison pour laquelle un algorithme est utilisé pour calculer les résultats globaux plutôt que sommer les résultats obtenus composé par composé.

Résultats des prélèvements

Le Tableau 51 résume les valeurs fournies par les laboratoires d'analyse pour les prélèvements réalisés. D'après ces résultats, les COVSi ne sont pas présents dans le biométhane, ou s'ils le sont, la quantité est tellement faible qu'ils ne sont pas quantifiables par les méthodes analytiques utilisées. En effet, le TMSol, le D3, le D4, le D5 et le D6 ont pu être détectés par la TD/GC/MS mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification.

Tableau 51. Limites quantification de chaque méthode (LQ) et résultats des analyses exprimés en Si total.

Prélèvement et analyse	LQ (mg/m ³)	Si total (mg/m ³)
Barbotage et ICP-OES	0,3	<LQ
Sac Tedlar et GC/MS	0,1*	<LQ
Tube adsorbant et TD/GC/MS	0,01*	<LQ

*LQ par molécule

Résultats de l'appareil C

Comme pour la campagne du 20.07.2016, lors de la campagne du 20.10.2016, l'analyse a été réalisée sur le piquage situé dans le poste d'injection avant l'odorisation du biométhane. L'appareil a été préalablement purgé sur place pendant une heure afin d'améliorer la ligne de base et ainsi la qualité de l'analyse. Puisque le temps d'intervention sur site est limité, une seule mesure a pu être effectuée. Le prélèvement de l'échantillon a été effectué à l'aide d'un « té ».

La Figure 86-a montre l'empreinte du biométhane analysé. La Figure 86-b est l'analyse d'un gaz « étalon » réalisé par G.A.S. dans son laboratoire et qui est montré ici comme une « référence », afin de faciliter l'interprétation de l'analyse du biométhane. La ligne bleue claire à la verticale de D4 sur la Figure 86-a correspond à un pic résiduel qui n'a pas pu être éliminé lors du nettoyage de l'appareil.

L'appareil a détecté du D4 dans le biométhane (cercle orange). Il est probable que des mercaptans soient également présents (cercles jaunes), et de traces de THT sont également suspectées (cercle vert). Il n'y a pas de traces ni de TMSol ni d'autres composés siliciés.

D'après ces données, le biométhane contient 1,5 mg/m³ de D4. Le reste des composés détectés (mercaptans et THT) n'est pas quantifiable. Il est important de souligner que cette valeur n'est valable que pour le jour de la mesure. En effet, les résultats ne sont pas vraiment comparables avec la précédente campagne de mesures qui avait eu lieu le 20.07.2016 car le dispositif de traitement de gaz a pu potentiellement commencer à être non efficace (nous n'avons pas à ce jour d'information sur la fréquence de renouvellement des silos de charbon actif). Toutefois, si cela avait été le cas, l'appareil aurait probablement détecté d'autres composés comme le TMSol, le D3 et le D5, qui ont été identifiés par TD/GC/MS lors de la campagne de juillet.

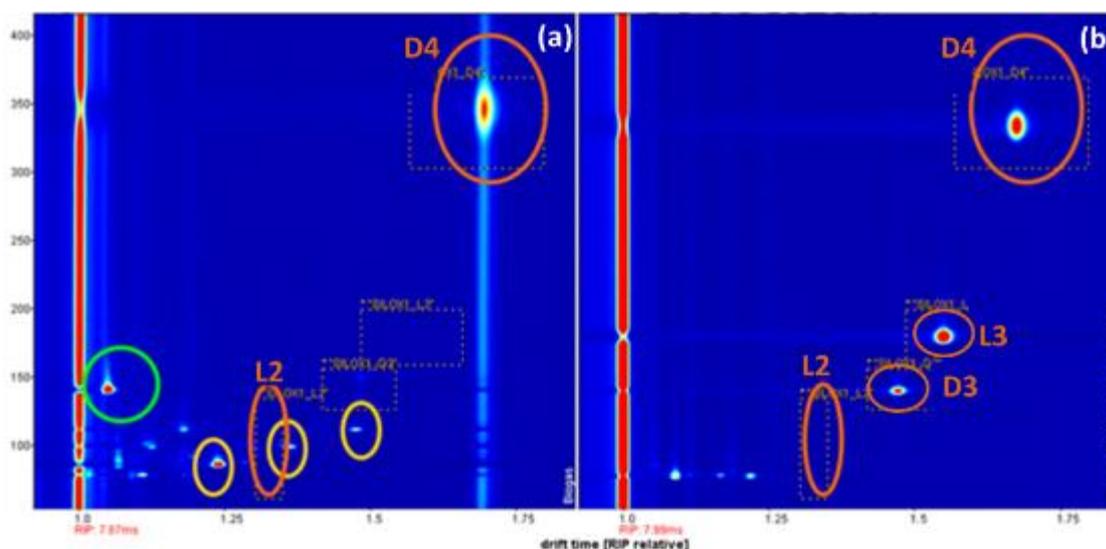


Figure 86. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) biométhane et (b) étalon G.A.S.

Comparaison des résultats exprimés en Si total

La Figure 87 résume les résultats obtenus pour chacune des méthodes utilisées lors de la campagne du 20.07.2016. En général, les COVSi n'ont pas été quantifiables par les méthodes analytiques utilisées, sauf pour l'appareil FTIR (l'Appareil A) qui, comme il a déjà été indiqué, a rapporté des valeurs illogiques. A titre indicatif, lors de la campagne du 20.10.2016, l'appareil C a donné comme résultat <1,4 mg Si/m³.

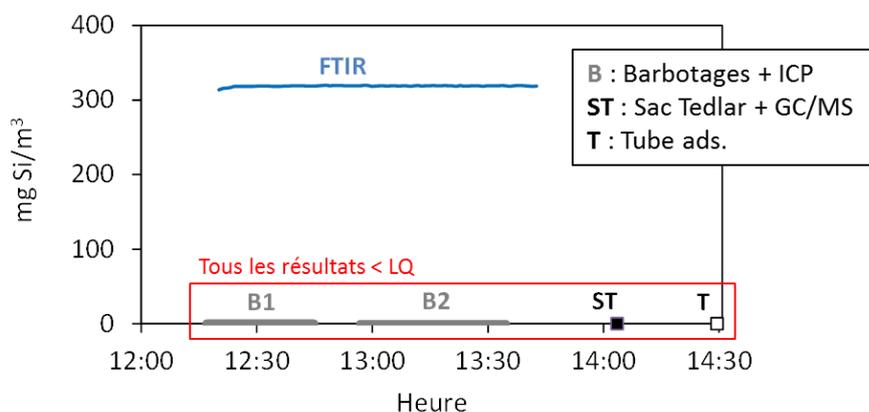


Figure 87. Résultats obtenus lors de la campagne du 20.07.2016.

III.3.1.2. Campagne de Décembre 2016

L'appareil C a été de nouveau amené sur le site de biométhane le 15.12.2016. En parallèle, trois types de prélèvements ont été réalisés et analysés ultérieurement par différentes techniques :

- (1) un prélèvement par barbotage et analyse des solutions par ICP-OES ;
- (2) un prélèvement en sac Tedlar et analyse par GC/MS.

Les prélèvements ainsi que l'analyse avec l'appareil C ont été réalisés sur des piquages situés avant et après les silos de traitement, indiqués par les points *G1* et *G2* sur la Figure 88. Le transport et l'installation des appareils ont été réalisés par l'équipe DEEP. Dans cette campagne, les analyses avec l'Appareil C ont été effectuées à l'aide d'une dérivation et en conséquence, sans étape intermédiaire de prélèvement. Les analyses ont été effectuées en commençant par le point pour lequel la teneur en COVSi attendue est la plus basse, soit le point *G2*.

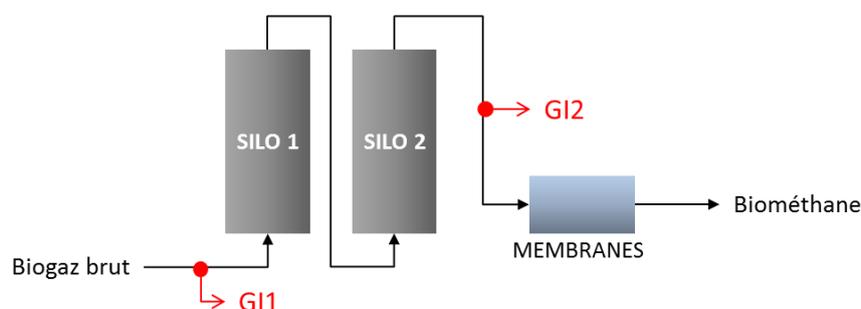


Figure 88. Points de prélèvement pour la campagne d'analyses du 15.12.2016 sur un site de production de biométhane.

Le Tableau 52 présente les concentrations en Si total mesurées par chacune des méthodes utilisées. En général, les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur pour chaque point de prélèvement.

Tableau 52. Concentrations en Si total mesurées lors de la campagne du 15.01.2016 par chaque méthode d'analyse.

Prélèvement et analyse	GI1		GI2	
	Heure	mg/m ³	Heure	mg/m ³
Appareil C	13h22	< 4,7	11h53	< 1,8
Barbotage et ICP-OES	15h07	3,2	11h07	0,7
Sac Tedlar et GC/MS	15h15	6,2	15h15	0,3

Pour l'analyse du biogaz brut (point GI1), l'appareil C a quantifié (mis appart le TMSol toujours surestimé) le D4, le D5 et le D3. Concernant la GC/MS, tous les composés ont été quantifiés sauf le L2. Une fois le biogaz traité (point GI2), le TMSol, le L2, le L3 et le L4 ne sont plus quantifiables par GC/MS mais le reste des composés (D3, D4, D5, L5 et D6) a été détecté et quantifié. Au contraire, aucun composé n'a été détecté par l'appareil C après les silos. L'empreinte a été très propre, sans aucune « tache » (Figure 89). En effet, toutes les valeurs mesurées ont été inférieures à la LQ pour chaque composé (<0,1 mg/m³) sauf pour le TMSol qui a été comme d'habitude surestimé donnant une concentration de 4,8 mg/m³. En conséquence, l'appareil C rapporte une valeur < 1,8 mg/m³ en Si total.

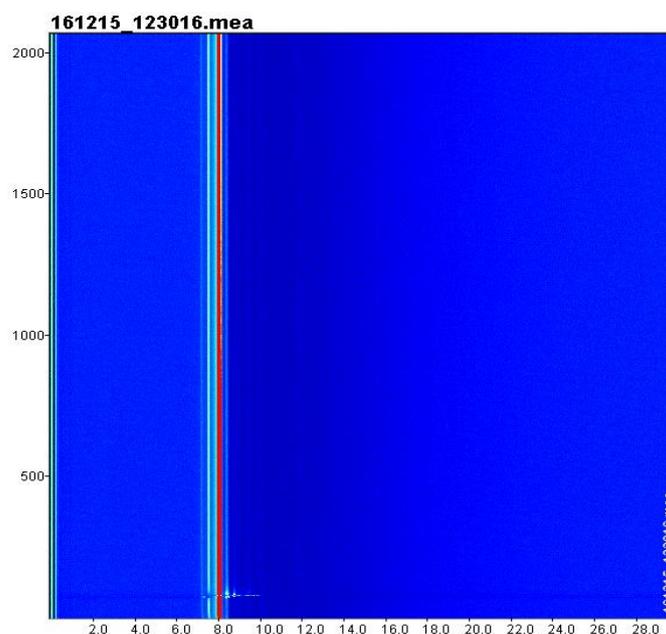


Figure 89. Vue topographique du résultat d'analyse du biogaz après traitement par l'appareil C.

Sans que nous ayons d'explication à cela, il est intéressant de noter que, au point de prélèvement GI1, la valeur mesurée par GC/MS est deux fois celle du barbotage. Par contre, ce rapport est inversé pour le point GI2 : c'est la valeur mesurée par le barbotage qui est deux fois celle mesurée par GC/MS.

III.3.2. Campagne de mesures sur le biogaz d'une ISDND

III.3.2.1. Campagne de Novembre 2016

L'analyse du biogaz d'ISDND a été effectuée sur du biogaz brut en dépression. Le piquage est situé dans la canalisation d'arrivée du biogaz brut à l'étape d'épuration, juste avant les compresseurs. Ainsi, pour la réalisation des mesures, il a été nécessaire de pressuriser et sécher le biogaz (Figure 90).

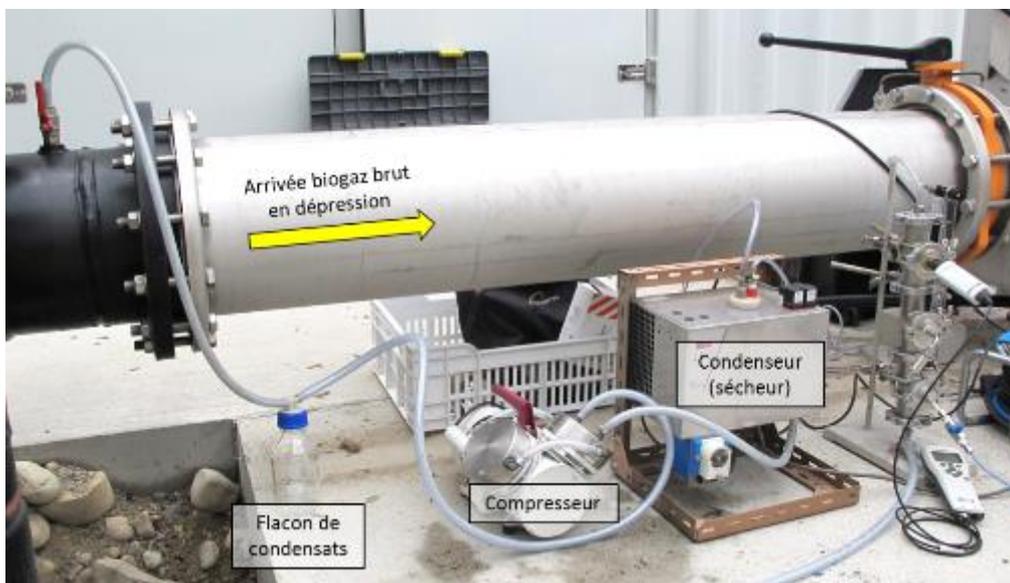


Figure 90. Montage installé sur site pour pressuriser et sécher le biogaz brut.

L'appareil C a été évalué sur site le 08.11.2016. L'appareil A a été évalué sur le même site au même point de piquage le 17.11.2016. En parallèle, le même jour, deux types de prélèvements ont été réalisés et analysés ultérieurement par différentes techniques :

- (1) deux prélèvements par barbotage et analyse de la solution par ICP-OES ;
- (2) trois prélèvements en sac Tedlar et analyse par GC/MS, TD/GC/MS et l'appareil C.

Résultats de l'appareil A

Les paramètres de la méthode spécifique à l'analyse de biogaz d'ISDND ont été utilisés. Comme pour la campagne sur le site de biométhane, les concentrations en CH₄ et CO₂ ont été suivies en même temps que celles en COVSi pendant 7 h.

Le Tableau 53 indique les concentrations mesurées par l'appareil A. Ces résultats ont été stables tout au long de la campagne même si la teneur en CH₄ semble faible au regard de celle habituellement mesurée pour ce type de biogaz, alors que celle en CO₂ semble cohérente. Afin de vérifier ces valeurs, des mesures ont été effectuées en parallèle avec un analyseur portable (GA 2000 de Silex International) et sont aussi présentées dans le Tableau 53. *A priori*, les valeurs mesurées avec l'analyseur portable apparaissent plus conformes à celles habituellement mesurées sur ce site. La méthode d'exploitation spectrale de l'appareil A ne semble donc pas adaptée au biogaz analysé, avec une sous-estimation de la teneur en CH₄. Cela est confirmé par l'analyse des résidus des spectres. Le résidu associé au CH₄ a une amplitude très élevée. A nouveau, les spectres doivent être envoyés au fabricant : la méthode pour les biogaz de décharge doit être également adaptée à ce biogaz. Il convient de remarquer que cet effet a aussi été observé au laboratoire (voir Figure 80, page 146).

Tableau 53. Composition du biogaz d'ISDND à 11h et à 16h30 le 17.11.2016 selon l'appareil A et l'analyseur portable.

Composé	Concentration (% vol.) à 11h		Concentration (% vol.) à 16h30	
	Appareil A	Analyseur portable*	Appareil A	Analyseur portable*
CH ₄	31,8	44	31,6	48
CO ₂	40,1	38	38,8	40
O ₂	X	2,4	x	1,6
H ₂ S	X	0,24	x	0,24

*Incertitude de 20 % pour l'H₂S et de 10 % pour le reste.

Concernant l'analyse de COVSi (Tableau 54), les valeurs ont été également stables tout au long de la campagne. L'appareil a indiqué des concentrations significativement négatives pour le D4. À nouveau, l'analyse des résidus des spectres montre une valeur élevée pour le D4.

Tableau 54. Concentrations en COVSi dans le biogaz de décharge à 11h et à 16h30 le 17.11.2016 selon l'appareil A.

Composé	Concentration (ppmv)	
	11h	16h30
TMSol	7,8	6,0
L2	1,6	1,6
L3	0,5	0,5
D3	0,2	0,2
D4	-0,7	-0,6
D5	0,3	0,3

Il faut souligner que, lors de cette campagne, des anomalies de fonctionnement de l'appareil ont été relevées. La méthode créée pour l'analyse des biogaz d'ISDND n'affichait plus le débit comme c'était le cas dans la méthode pour le biométhane. En conséquence, le débit n'était donc pas réellement connu. D'après le rotamètre installé après le compresseur, il y avait 8 à 9 L/min. De la même façon, la LED clignotant qui normalement indique l'état de fonctionnement de l'appareil par un code de couleurs (vert-orange-rouge) ne fonctionnait plus non plus avec la méthode chargée.

Résultats des prélèvements

Le Tableau 55 montre les résultats obtenus par GC/MS et l'appareil C. Pour l'analyse par GC-MS, le sac Tedlar prélevé (à midi) a été immédiatement envoyé par la poste au laboratoire A pour analyse. L'analyse par GC-MS (Lab. B) et celle par l'appareil C (DEEP) ont été effectuées en laboratoire moins d'une heure après le prélèvement. Les sacs ont été remplis dans l'après-midi selon le protocole de prélèvement expliqué auparavant (page 137) ; d'abord celui destiné à l'analyse par GC/MS et deux heures après, celui pour l'appareil C. Rappelons que pour la détection et quantification du D6, l'appareil C a besoin d'un temps d'analyse de 60 min. Par contre, le temps d'analyse utilisé pour toutes les campagnes d'analyses est de 35 min. Pour cette raison, le D6 n'a pas pu être mesuré par cette méthode.

Tableau 55. Comparaison des résultats de l'analyse du gaz d'ISDND par GC/MS et l'appareil C le 17.11.16.

Composé	Concentration (mg/m ³)		
	GC/MS (Lab.A)	GC/MS (Lab.B)	Appareil C
TMSol	29,9	47,20	>8,8
L2	4,6	18,66	0,2
L3	0,3	0,81	<0,1
L4	<0,1	0,14	<0,1
L5	-	0,02	<0,1
D3	0,8	48,78	0,6
D4	24,5	29,83	>5,8
D5	4,9	12,54	1,4
D6	-	0,57	-

Les valeurs obtenues pour le biogaz d'ISDND par GC/MS par le Laboratoire B apparaissent élevées par rapport à celles habituellement mesurées. Cela est peut-être lié aux conditions météorologiques, et notamment l'influence de la température sur le comportement des COVSi. Le 17.11.2016 était un jour ensoleillé avec des températures maximales jusqu'à 16°C, alors que les jours précédents étaient nuageux et froids, avec des températures maximales n'ayant jamais dépassé 10°C. Il est possible que des COVSi aient condensé dans les canalisations pendant ces jours froids, et se soient ensuite vaporisés avec le redoux, augmentant ainsi leur concentration dans le biogaz. Cette hypothèse n'est cependant pas confirmée par les résultats obtenus avec l'Appareil C ; sauf pour le TMSol et le D4, pour lesquels la quantification n'a pas été possible car au-delà de la LQ haute (voir

Tableau 41, page 133). Par contre, d'après les résultats de la GC/MS et compte tenu des LQ, on pourrait atteindre la saturation de l'Appareil C pour le L2, le D3 et le D5, et cela n'a pas été le cas. De la même façon, le L3 et le L4 auraient dû être quantifiés. D'une manière générale, les résultats de l'Appareil A sont donc plus en accord avec les résultats annoncés par le Laboratoire A.

Même si les deux laboratoires utilisent la même technique (prélèvement dans sac Tedlar et analyse par GC/MS), il est important de rappeler et souligner que le Laboratoire A a informé d'une analyse de l'échantillon 4 à 5 jours après le prélèvement. Or, les COVSi peuvent non seulement s'adsorber facilement sur les parois du sac de prélèvement mais aussi s'en échapper, amenant ainsi à une sous-estimation de leur teneur réelle.

Le Tableau 56 présente les résultats exprimés en Si total obtenus par GC/MS et ICP-OES. La valeur du barbotage est la moyenne des résultats des deux barbotages réalisés.

Tableau 56. Limites quantification de chaque méthode (LQ) et résultats des analyses exprimés en Si total.

Prélèvement et analyse	LQ (mg/m ³)	Si total (mg/m ³)
Barbotage et ICP-OES	0,3	30,3
Sac Tedlar et GC/MS (Lab.A)	0,1*	22,4
Sac Tedlar et GC/MS (Lab.B)	0,01*	56,2

*LQ par molécule

Si les valeurs annoncées par le Laboratoire A doivent être prises avec précautions (délai entre prélèvement et analyse), le résultat est néanmoins cohérent avec ceux obtenus par la méthode de

barbotage, alors que les valeurs du laboratoire B semblent surestimées. Le résultat donné par l'appareil C a été $>5,8 \text{ mg Si/m}^3$.

Ces résultats posent question : quelle méthode fournit les valeurs les plus proches de la réalité ? Le biogaz d'ISDND peut contenir plus de 300 composés, est-ce que des interférences peuvent entraîner la surestimation des résultats de la GC/MS (Lab. B) ? Ou, est-ce une sous-estimation de la part du laboratoire A liée au délai d'analyse du sac ? Est-ce que le barbotage piège tous les COVSi ou bien le résultat obtenu reflète-t-il l'atteinte de la limite de solubilité des COVSi (ou de certains d'entre eux) dans le solvant de piégeage ?

Résultats de l'appareil C

Le 08.11.2016, des mesures sur le biogaz de décharge ont été réalisées avec l'appareil C. Après suppression et séchage, le biogaz était à 6-7°C et contenait 3 à 5 g/m³ d'eau. Un échantillon a d'abord été prélevé dans un sac Tedlar et immédiatement analysé sur site. Pour la campagne du 17.11.2016, le même protocole a été réalisé. Par contre, comme mentionné précédemment, l'appareil n'a pas été déplacé sur site et les mesures ont eu lieu au laboratoire moins d'une heure après le prélèvement.

La Figure 91-a montre la vue topographique de l'analyse du biogaz d'ISDND prélevé le 08.11.2016. Afin de faciliter l'interprétation de l'analyse, la Figure 91-b correspond à une « référence » (analyse d'un gaz « étalon » réalisé par G.A.S. au laboratoire DEEP).

La Figure 91-a présente un grand nombre de pics (« taches »). Quelques composés ont été séparés par l'Appareil C et en conséquence ils ont pu être détectés. Cependant, ces composés n'ont pas pu être identifiés. On peut supposer que ce sont des COV et mercaptans. Ces composés par contre peuvent donner lieu à des biais analytiques. La Figure 92 propose un zoom de la Figure 91 sur la zone dans laquelle pourraient être identifiés le TMSol et le L2.

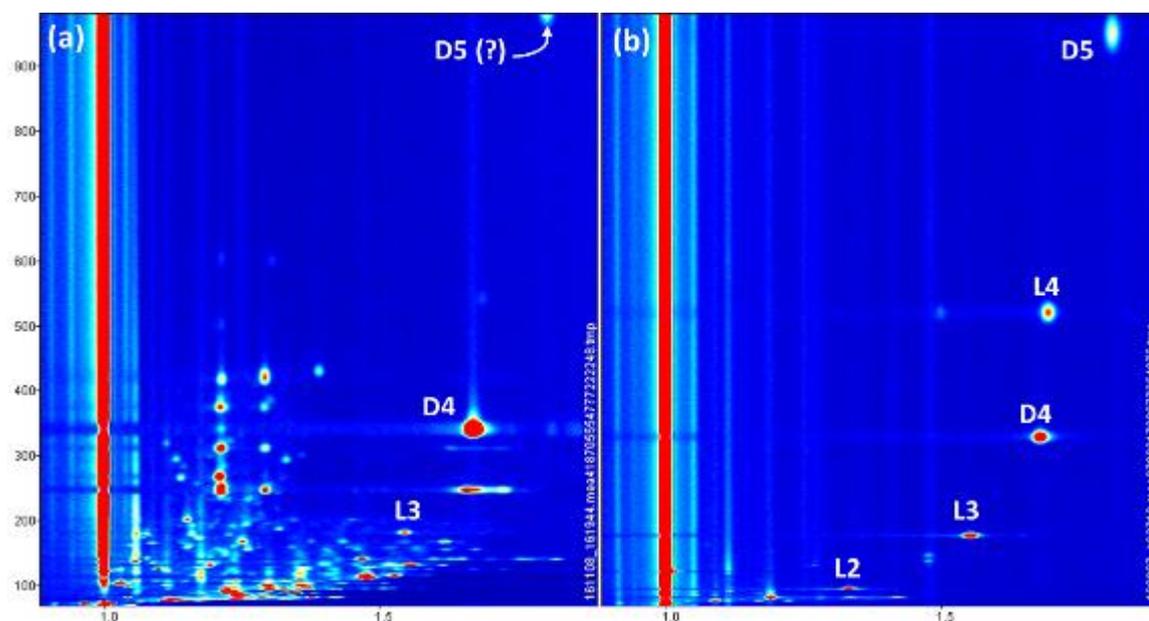


Figure 91. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) biogaz de décharge et (b) référence.

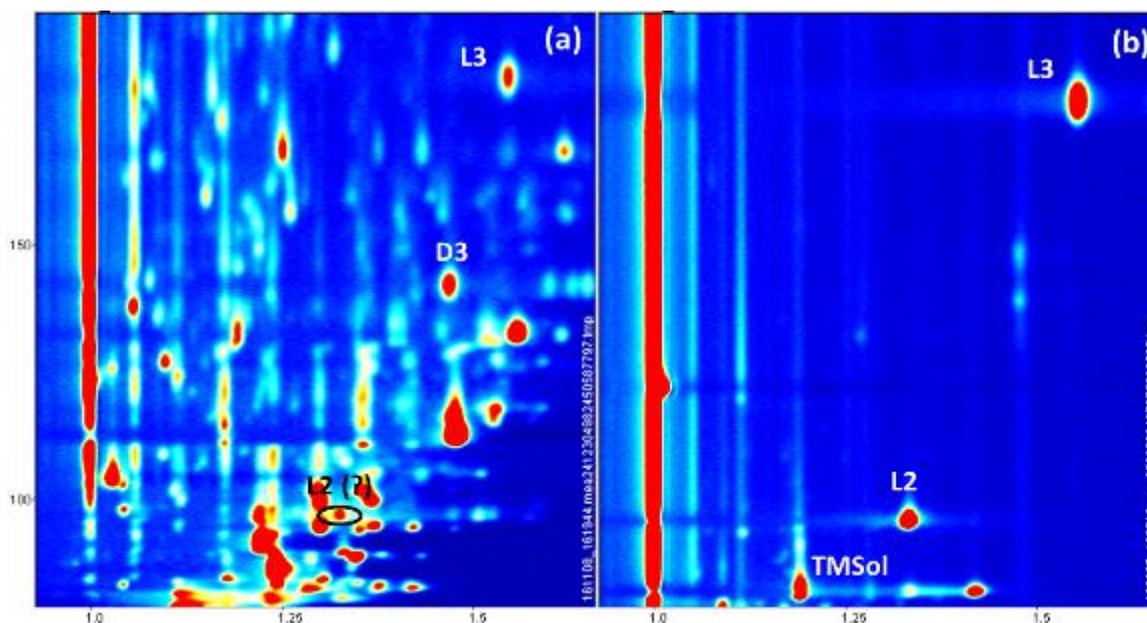


Figure 92. Zoom de la Figure 91.

La Figure 92-a ne permet pas d'identifier facilement le TMSol (alors que lors de la phase de quantification, l'appareil l'annonçait comme étant présent en quantité supérieure aux teneurs quantifiables). Le L2 est aussi difficilement identifiable.

Le Tableau 57 compare les concentrations de COVSi mesurées le 08.11.2016 et le 17.11.2016.

Tableau 57. Concentrations en COVSi mesurées dans le biogaz d'ISDND par l'appareil C.

Composé	Concentration (mg/m ³)	
	08.11.16	17.11.16
TMSol	>8,8	>8,8
L2	0,3	0,2
L3	<0,1	<0,1
L4	<0,1	<0,1
L5	<0,1	<0,1
D3	0,6	0,6
D4	5,25	>5,8
D5	0,6	1,4

Le 08.11.16, la température extérieure était de 3°C. A cette température, la condensation de COVSi dans les canalisations est possible. Le D3 et le D4 peuvent même solidifier étant donné leur faible température de fusion (60 et 17°C respectivement). Ce phénomène pourrait expliquer l'augmentation des concentrations en D4 et D5 mesurés le 17.11.16.

Les résultats sont cohérents avec les résultats habituels obtenus sur ce biogaz : pas de composés linéaires en dehors du L2, des teneurs importantes en TMSol et D4.

La valeur en Si total annoncée par l'Appareil C lors de cette campagne a été >5,3 mg Si/m³. Les teneurs en COVSi majoritairement présents sont trop élevées pour être quantifiées par l'appareil C, qui de ce fait n'est pas adapté pour caractériser ce biogaz brut.

Comparaison des résultats exprimés en Si total

La Figure 93 présente tous les résultats obtenus exprimés en Si total de la campagne du 17.11.2016.

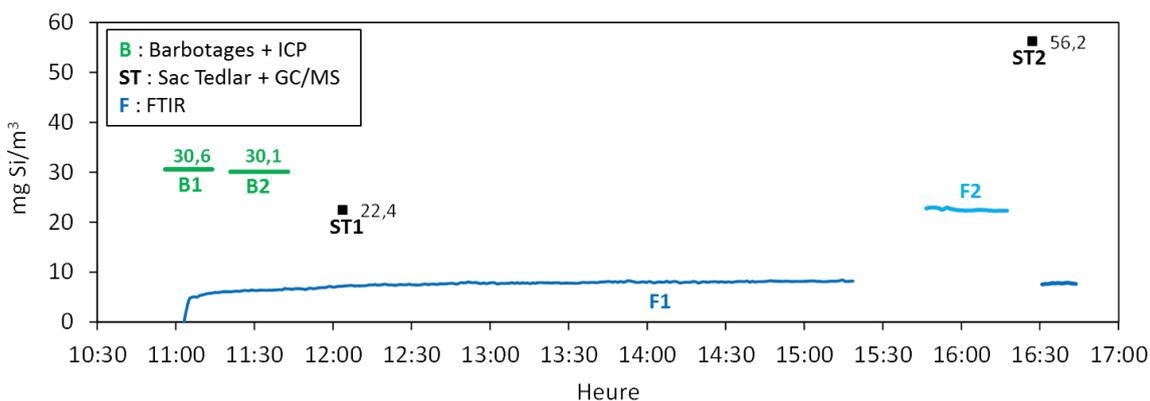


Figure 93. Résultats obtenus lors de la campagne du 17.11.2016.

Initialement, les mesures par l'Appareil A ont été réalisées avec la méthode développée pour l'analyse de biogaz d'ISDND (courbe avec l'étiquette F1 sur la Figure 93). Avec cette méthode, la concentration de Si total mesurée a été étonnement basse. Les résultats obtenus en laboratoire ayant montré que cette méthode était moins juste que la méthode destinée au biogaz de digesteur cette dernière a été testée sur le biogaz d'ISDND (F2 sur la Figure 93). Les résultats obtenus par cette méthode ont été différents et les concentrations de Si total mesurées se sont rapprochées de celles données par les barbotages.

Pour information, le résultat obtenu avec l'Appareil C a été $>5,8$ mg Si/m³.

III.3.2.2. Campagne de Janvier 2017

Le 12.01.2017, l'analyse du biogaz d'ISDND a été effectuée sur du biogaz brut en dépression avec l'appareil B. En parallèle, deux types de prélèvements ont été réalisés et analysés ultérieurement par différentes techniques :

- (1) deux prélèvements par barbotage et analyse des solutions par ICP-OES ;
- (2) deux prélèvements en sac Tedlar et analyse par GC/MS.

Le piquage est situé dans la canalisation qui amène le biogaz brut à la plateforme de traitement et valorisation. Pour la réalisation des mesures, le biogaz a été pressurisé et séché.

Résultats de l'appareil B

Les paramètres de la méthode mise au point par le fabricant ont été chargés pour les analyses. Les concentrations en CH₄ et CO₂ ont été suivies en même temps que celles en COVSi pendant au moins 3 h. Les résultats ont été stables tout au long de la campagne.

Le Tableau 58 indique que les concentrations mesurées par l'appareil B. La teneur en CH₄ et CO₂ semblent cohérentes. Concernant l'analyse de COVSi (Tableau 59), les concentrations mesurées semblent aussi correctes.

Tableau 58. Composition du biogaz d'ISDND le 12.01.2017 d'après l'appareil B.

Composé	Concentration (% vol.)
CH ₄	40,23
CO ₂	38,40

Tableau 59. Concentrations en COVSi dans le biogaz d'ISDND le 12.01.2017 d'après l'appareil B.

Composé	Concentration (ppmv)
TMSol	5,37
L2	0,46
L3	0,66
L4	0
L5	0,08
D3	0,34
D4	1,56
D5	0
D6	1,07

Résultats des prélèvements

Le Tableau 60 présente les résultats moyens obtenus lors de la campagne d'analyse du 12.01.2017.

Tableau 60. Comparaison des résultats de l'analyse du gaz d'ISDND par barbotage et par GC/MS de la campagne du 12.01.2017.

Prélèvement et analyse	LQ (mg/m ³)	Si total (mg/m ³)
Barbotage et ICP-OES	0,3	18,35
Sac Tedlar et GC/MS (Lab.B)	0,01*	11,32

*LQ par molécule

Tous les COVSi ont été quantifiés par GC/MS sauf le L4, le L5 et le D6. Par contre, si l'on considère la spéciation donnée par l'appareil B, ces composés devraient pouvoir être quantifiés. Rappelons que l'identification et la quantification de chaque composé est nécessaire pour déterminer le Si total. Le fait de quantifier l'un ou l'un autre composé modifiera la valeur de Si total calculée.

Pour finir, par rapport à la dernière campagne d'analyse où les résultats donnés par le laboratoire B apparaissaient surestimés, ici, les résultats de la GC/MS semblent par contre sous-estimés, tout en étant plus cohérents au niveau de l'ordre de grandeur du résultat.

Comparaison des résultats exprimés en Si total

Le Si total mesuré par l'appareil B a été, en moyenne, de 21,3 mg/m³. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux fournis par les barbotages (Figure 94). Comme il a été déjà mentionné auparavant, les concentrations mesurées par GC/MS ont été inhabituellement basses.

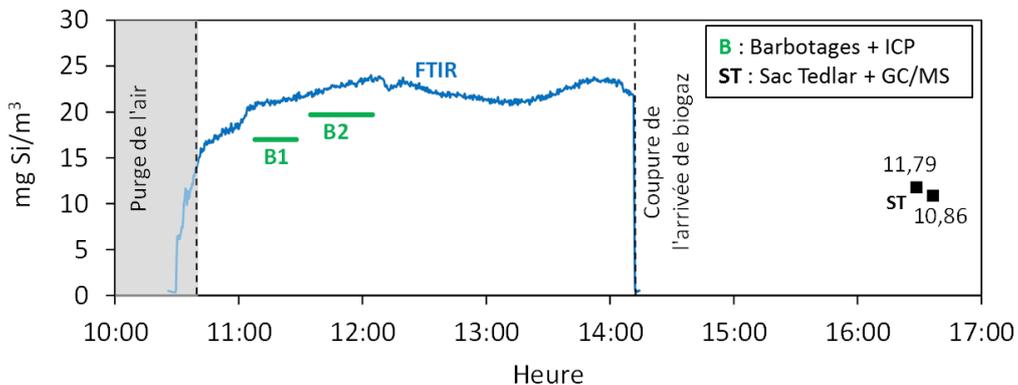


Figure 94. Résultats de la campagne du 12.01.2017.

III.3.3. Campagne de mesures sur du biogaz d'une ISDND après traitement

Une campagne de mesures avec l'appareil C a été effectuée sur du biogaz d'ISDND après traitement par adsorption. L'appareil a donc été installé pendant une vingtaine de jours sur site dans un local climatisé à une température comprise entre 20 et 30 °C. Afin de protéger l'appareil des possibles condensations, un sécheur a été installé avant l'arrivée du biogaz à l'analyseur. Le biogaz a été aussi pressurisé et la ligne de prélèvement de l'appareil a été montée sur une dérivation. En effet, le montage a été similaire à celui indiqué sur la Figure 90.

Plusieurs arrêts moteurs sur le site de valorisation du biogaz (panne ou maintenance) se sont produits pendant le fonctionnement de l'appareil sur site. En plus, les essais ont eu lieu pendant une période très froide (la température extérieure était inférieure à 0°C pouvant atteindre les -10°C pendant la nuit). Ces conditions ont permis d'évaluer partiellement la robustesse technique de l'appareil. En fait, le jour de l'installation et démarrage, l'appareil n'a pas pu être allumé. L'écran de celui-ci restait noir et la *led* verte, qui normalement indique que l'appareil est allumé, clignotait. Nous pensons que ce dysfonctionnement a été une conséquence de la température de l'appareil qui a baissé pendant le transport (les parois de l'appareil étaient très froides au toucher). L'appareil n'a pu redémarrer qu'une fois que sa température stabilisée avec la remise en route du chauffage du local. Un nettoyage de 16h a été programmé avant la série d'analyses. Celles-ci ont été programmées pour être réalisées à des intervalles de 6 h. La Figure 95 montre donc les vues topographiques obtenues lors des heures de fonctionnement du système d'épuration. Afin de faciliter l'interprétation des résultats, la première vue (Figure 95-a) correspond à l'analyse de l'air ambiant. Les vues à sa droite (Figure 95-b, c et d) correspondent aux analyses effectuées sur le biogaz après le traitement le 17, le 18 et le 19 janvier 2017 respectivement. Sur ces vues, des COVSi ont été détectés, notamment le L2, le L3, le D3 et le D4. Cependant, le Tableau 61 démontre que ces composés n'ont pas pu être quantifiés à chaque analyse et souvent le résultat a été inférieur à la LQ, particulièrement pour le L3 et le D4. Concernant le TMSol, il a été comme d'habitude surestimé.

Sur la Figure 95, on observe d'autres composés qui ont été détectés mais qui n'ont pas pu être identifiés (e.g. la « tache » entre le L3 et le D4 est un composé non identifié). La Figure 96 présente un zoom de la partie basse de la Figure 95. Elle permet de voir que plus de composés ont été détectés. Mais ces « empreintes » ont été plus « propres » que celles qui ont été obtenues lors de la campagne sur du biogaz brut de Novembre 2016 (voir Figure 91 et Figure 92, page 164). D'après ces résultats, et si l'on considère que l'empreinte du biogaz brut est similaire à celle de Novembre 2016, le traitement d'épuration semblerait efficace pour l'abattement des COVSi ainsi que d'autres COV.

Concernant le Si total (Tableau 61), la valeur est surestimée à cause du TMSol et donc l'interprétation de cette donnée est difficile.

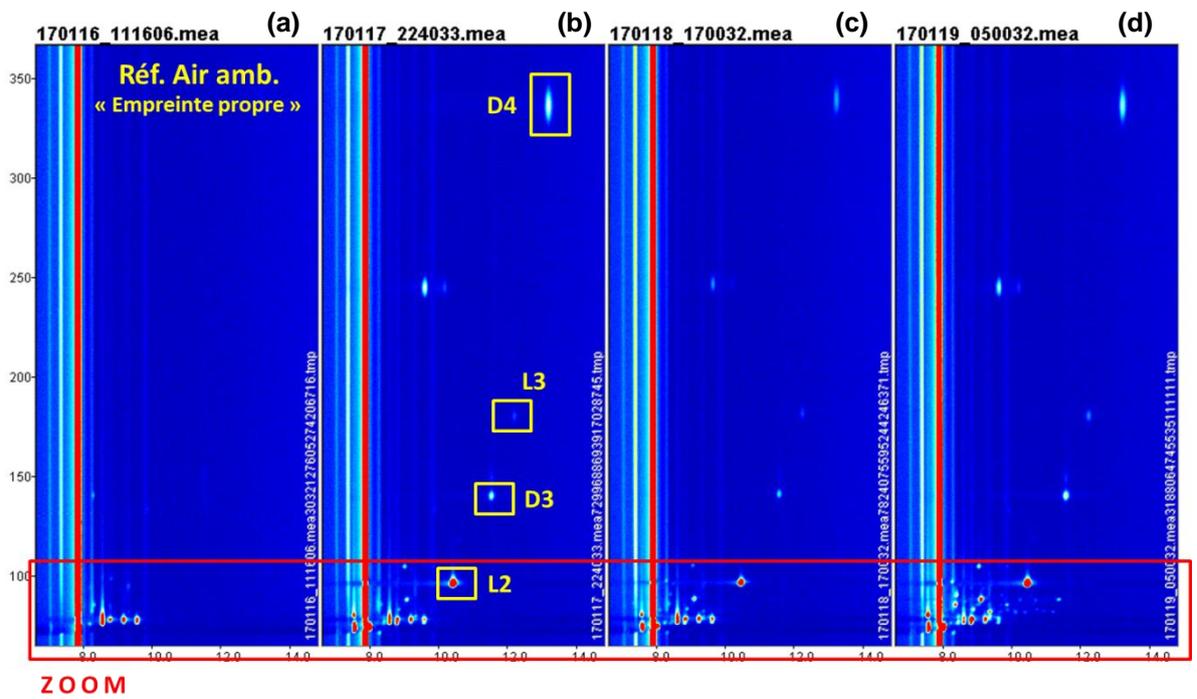


Figure 95. Vue topographique des résultats d'analyse de : (a) air ambiant ; biogaz traité (b) 17/01/2017 (c) 18/01/2017 (d) 19/01/2017.

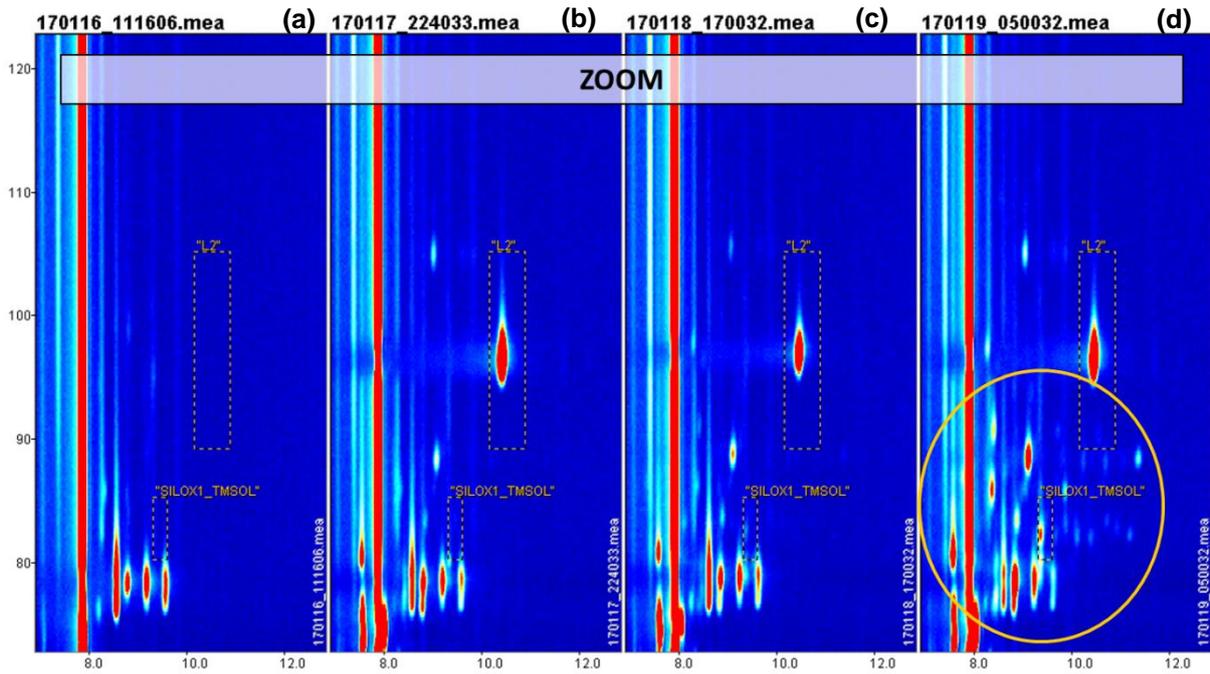


Figure 96. Zoom de la Figure 95.

Tableau 61. Résultats des analyses par l'appareil C d'un biogaz après épuration.

Composé	Concentration (mg/m ³)		
	17.01.17	18.01.17	19.01.17
TMSol	2,0	1,8	7,4
L2	0,8	0,3	0,5
L3	<0,1	<0,1	<0,1
L4	<0,1	<0,1	<0,1
L5	<0,1	<0,1	<0,1
D3	0,1	<0,1	0,2
D4	<0,1	<0,1	<0,1
D5	<0,1	<0,1	<0,1
Si tot	<1,1	<0,9	<2,8

En bref :

D'un point de vue analytique, pour toutes les méthodes excepté l'ICP-OES, la teneur en Si total est calculée à partir de la quantification des COVSi.

L'analyseur C permet généralement de détecter sans équivoque la présence de COVSi même présents en faibles quantités. Par contre, la technologie FTIR, compte tenu de la difficulté du traitement des spectres obtenus, demande de la part de l'utilisateur une connaissance spécifique de la technologie pour être indépendant lors du traitement des données. Dans le cas contraire, les spectres doivent être envoyés à l'expert FTIR du fabricant de l'appareil pour les retraiter et quantifier les composés avec des méthodes optimisées. Dans tous les cas, l'effet matrice peut avoir un impact très important sur l'identification et la quantification des COVSi et, en conséquence, du Si total. En conséquence, l'appareil A a reporté des concentrations négatives et même des valeurs non cohérentes sur des composés majeurs.

Les résultats obtenus avec les différentes techniques ne sont pas toujours en accord et il reste difficile d'exprimer une valeur vraie pour les teneurs en COVSi comme en Si total. Les différentes méthodes permettent d'établir un ordre de grandeur mais pas de certifier une valeur par rapport à une valeur seuil.

IV. CONCLUSIONS

Les principales conclusions tirées de la présente étude intitulée «*Etat des lieux et comparatif expérimental des méthodes de détermination du silicium total dans un biogaz et un biométhane* » sont ici développées. D'abord, les difficultés rencontrées pour l'évaluation de la qualité des résultats obtenus par les différentes techniques en laboratoire et sur terrain sont brièvement énumérées. Après cela, des préconisations pour l'analyse des COVSi sont proposées afin de limiter les problèmes de répétitivité et reproductibilité. Ensuite, le potentiel des appareils évalués est discuté d'après les résultats obtenus. Enfin, les conclusions finales sont présentées en reprenant les objectifs visés au début de l'étude.

IV.1. Les difficultés rencontrées

Tout au long des essais réalisés en laboratoire, diverses difficultés ont été rencontrées. Ces difficultés se sont traduites par des résultats incohérents (impossibilité de réaliser un vrai blanc, problèmes de répétitivité et reproductibilité...). Cela est principalement dû à :

(1) L'omniprésence du silicium

La présence des silicones dans les appareils analytiques et de la silice dans le matériel de laboratoire (joints, graisses, verrerie, etc.) peut biaiser les résultats. Dans la mesure du possible, l'utilisation de ce type de matériel a été proscrite, afin de limiter les sources de biais.

(2) Le manque de protocoles standards

Chaque laboratoire a ses propres protocoles et sa façon d'exprimer les résultats. Cela peut être à l'origine des problèmes de reproductibilité entre laboratoires. En outre, lors de cette étude en particulier, ce manque de standards a généré des « pertes de temps » pour la recherche de la meilleure procédure de manipulation permettant d'obtenir de résultats répétitifs et comparables.

(3) Les propriétés physico-chimiques des COVSi

La grande complexité de cette étude réside aussi dans la particularité des composés à analyser. La chimie des COVSi est, à ce jour, encore mal connue et leur stabilité chimique, que ce soit dans phase gaz ou la phase liquide, et qui plus est en milieu diphasique, n'a pas été étudiée. La capacité de ces composés à se « coller » sur toutes les surfaces, l'influence de la température extérieure sur leur comportement..., sont autant de difficultés pour l'analyste.

IV.2. Préconisations pour l'analyse des COVSi

En général, l'évaluation des appareils en laboratoire a été difficile à cause des incertitudes dues en partie au système de dilution utilisé pour la préparation d'échantillons. Des incertitudes supérieures à 10 % avec des biais aussi importants ont été souvent rencontrées. Sur terrain, les résultats ont été très variables n'indiquant, dans le meilleur des cas, que des ordres de grandeur. Pour cela, dans l'attente des standards pour le prélèvement et l'analyse des COVSi, quelques recommandations sont proposées :

(1) Privilégier des flexibles en PTFE pour les lignes de prélèvement.

(2) Proscrire l'utilisation des flexibles qui ont déjà « vu » des biogaz bruts.

- (3) Favoriser les mesures directes (sans étape intermédiaire, notamment éviter l'utilisation de sac de prélèvement).
- (4) Réaliser de façon systématique la passivation des lignes, des sacs de prélèvement, etc.
- (5) En cas de l'utilisation de sacs de prélèvement, choisir un volume d'au moins de 2 l et analyser l'échantillon au plus tard dans les 48 h après le prélèvement.

L'étalonnage des analyseurs a été aussi identifié comme un « point noir analytique » étant donné la difficulté de créer des étalons de COVSi. Il convient d'indiquer que les tubes de perméation (non évalués dans la présente étude) reviennent souvent dans des discussions avec certains fabricants et experts analytiques comme une technique fiable pour l'étalonnage des analyseurs. Cependant, le problème de l'effet matrice lors des analyses de gaz à matrice complexe reste posé, et semble concerner toutes les techniques d'analyse.

IV.3. Les appareils de mesure évalués

Ces conclusions sont focalisées sur les analyseurs testés :

- les appareils A et B basés sur la technologie FTIR,
- et l'appareil C basé sur la technologie de détection IMS.

IV.3.1. Technologie FTIR

L'appareil A a été testé en laboratoire et sur terrain. Concernant la qualité des analyses sur terrain, les méthodes (modèles implémentés par le fabricant) ne semblent pas adaptées. La quantification a parfois été aberrante pour certains composés. Les corrections de la méthode ne peuvent pas être réalisées par l'utilisateur, sauf si celui-ci est un expert en FTIR. Cela oblige à contacter l'expert du fabricant et à lui envoyer les données afin d'obtenir des résultats acceptables. Les modifications effectuées sur la méthode n'impliquent pas nécessairement que celle-là sera valable pour tous les biogaz ou biométhane. En fait, la méthode est mise au point pour un gaz spécifique et probablement sur un piquage précis, la composition du gaz étant différente, le background des spectres sera également différent.

Reste donc à répondre à la question suivante : est-il possible de suivre le rendement d'un procédé de traitement des COVSi par une mesure en entrée et en sortie ? En cas de changement de la composition du biogaz (soit à cause d'un changement dans la composition des entrants du méthaniseur ou de changements d'alvéoles dans une décharge), faudra-t-il refaire des ajustements sur la méthode ?

Si l'optimisation des méthodes d'analyse était réalisable, cette technique d'analyse apparaîtrait par contre très intéressante pour le suivi de la qualité d'un gaz en un point donné. En fait, la possibilité de mesurer en même temps d'autres composés, notamment le CH₄ et le CO₂, peut permettre de suivre vraiment la qualité du biogaz. En revanche, le logiciel servant d'interface homme-machine pour le pilotage, l'enregistrement et le traitement des données doit être amélioré pour le rendre plus intuitif et utile.

L'appareil B a été également testé en laboratoire et sur terrain sur un biogaz d'ISDND. *A priori*, les résultats fournis par cet appareil en conditions réelles ont été satisfaisantes. Le point fort de cet

appareil est sa relative simplicité d'utilisation du logiciel, plus intuitif que celui de l'appareil A. Par contre, les mêmes remarques que celles formulées pour l'appareil A au niveau de l'autonomie de l'utilisateur pourraient être faites.

IV.3.2. L'analyseur C (GC-IMS)

L'appareil répond tout à fait à l'objectif, pour lequel il a été conçu, qui est l'analyse en continu de COVSi dans un biogaz après traitement. Cet analyseur est ainsi présenté par son fabricant comme un « outil purement décisionnel » pour le changement des silos d'adsorbant. En fait, le suivi de l'efficacité et ou le taux d'abattement d'un procédé d'épuration des COVSi n'est pas possible avec cet appareil car la gamme de concentrations quantifiables est trop étroite.

Un avantage significatif, par rapport aux autres analyseurs évalués, est qu'il est le seul à disposer d'un écran tactile depuis lequel l'appareil peut être piloté. Egalement, les résultats peuvent être visionnés sous forme de tableau. C'est un atout car cela évite l'installation d'un ordinateur sur le site. L'utilisateur peut simplement se déplacer avec une clé USB et récupérer les données pour les traiter au bureau. Enfin, le logiciel permet une gestion très intuitive des données. La représentation bidimensionnelle (vue topographique) permet de comparer les « empreintes » de plusieurs mesures ce qui permet l'identification rapide des composés présents dans le gaz ainsi que la quantité de substances différentes. Ceci n'est pas possible (ou est difficile pour un utilisateur « basique ») dans le cas de la technologie FTIR, pour laquelle l'interprétation des données reste plus complexe.

Il convient de signaler le problème de quantification du TMSol qui a été surestimé à chaque analyse en faussant ainsi la teneur en Si total. D'après le fabricant, cela semble être lié à ses propriétés physico-chimiques. D'autre part, les résultats de Si total fournis par cet appareil sont toujours exprimés avec un « inférieur à » ou « supérieur à ».

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

I. CONCLUSIONS

Tout d'abord, il est important de souligner que la détermination du Si total nécessite, en général, d'identifier et de quantifier les espèces des COVSi présents dans l'échantillon. En effet, la seule technique qui mesure réellement une quantité de silicium total est l'ICP-OES. Toutes les autres techniques (GC-MS, FTIR, GC-IMS) permettent de déterminer les concentrations des différents COVSi recherchés (et seulement ceux-là), puis c'est par calcul que le résultat est exprimé en silicium total. Lors de l'étude au laboratoire, il a été mis en évidence la difficulté d'analyse de ce type de composés, omniprésents de nos jours, dont les propriétés physico-chimiques rendent encore plus difficile leur analyse. Donc, à ce jour, il semble difficile de mesurer avec précision la teneur en Si total dans des conditions réelles (sur terrain) où l'effet matrice complique encore plus cette tâche. Il est important de souligner qu'une technique étalonnée de manière satisfaisante en laboratoire (étalon, gaz synthétique, matrice simple) ne permettra pas nécessairement de réaliser une quantification fiable sur le terrain (gaz réel, matrice complexe). Cette étude a également démontré que les valeurs obtenues sur un même gaz par des méthodes différentes ne peuvent qu'indiquer un ordre de grandeur. Les résultats sont trop différents pour qu'une valeur « vraie » se dégage, sans qu'il soit possible de mettre en avant une technique plutôt qu'une autre. Or, pour des biogaz synthétiques ou matrices simples créés dans le laboratoire, les résultats étaient cohérents, plus ou moins justes avec plus ou moins d'incertitudes, mais corrects.

Des efforts de la part des fabricants d'analyseurs doivent être réalisés afin de mettre au point leurs méthodes de quantification en limitant les interférences avec les composés de la matrice gazeuse de l'échantillon. Il faut souligner que dans le cas des biométhane, la matrice est tout de même moins complexe que celle des biogaz grâce aux traitements plus poussés mis en œuvre. Il semblerait donc que ce problème puisse être plus facilement solutionné.

Il est également important d'insister sur le besoin de mettre en place des protocoles unifiés de prélèvement et d'analyse pour les laboratoires qui font ce type de prestation.

A la lumière de ces éléments, les techniques actuellement disponibles pour la quantification du silicium total ne permettent pas de certifier le respect de teneurs seuils comprises entre 0,1 mg Si/m³ et 1 mg Si/m³, comme envisagé par le projet de norme pour la qualité du biométhane et du bioGNV.

II. PERSPECTIVES

Il semble qu'actuellement, pour les besoins du suivi, en particulier de la qualité du biométhane, le critère « mesure en ligne » ne soit pas le critère prioritaire pour une technique analytique visant à déterminer la quantité de silicium total.

Dans l'immédiat, l'essentiel serait de valider en laboratoire et sur gaz réel au moins une technique d'analyse (en ligne ou non) dont les limites de détection et de quantification permettraient d'évaluer avec aussi peu d'incertitude que possible le respect des spécifications indiquées dans la norme

européenne comprises entre 0,3 et 1 mg de Silicium total par m³ de gaz. Pour ce faire, la production d'étalons fiables est un point crucial, aucune validation de technique analytique n'est possible sans cela. Pour ce qui est des COVSi, les différentes méthodes utilisées comptent les tubes de perméation, les ajouts dosés (liquides) et les bouteilles étalons. Il serait intéressant de mener une étude comparative de ces trois méthodes d'étalonnage, qui pourrait aboutir à la proposition d'une des trois méthodes comme méthode de référence mais également à l'élaboration de protocoles de référence pour chacune de ces méthodes.

Ensuite en lien avec les résultats de l'étude, il apparaît que les deux techniques à la fois les plus matures mais également les plus proches d'une validation à court terme pour la qualité biométhane et/ou biogaz sont la TD-GC-MS et le barbotage suivi de l'ICP-OES, et qu'il est important faire le travail de validation sur les deux techniques ; afin de notamment de pouvoir les comparer et garder du recul sur les résultats qui peuvent être donnés par l'une ou l'autre. La validation doit comprendre à la fois une phase laboratoire sur gaz synthétique notamment pour les évaluer les critères de répétabilité et de justesse, mais également une phase terrain sur gaz réel car la matrice très complexe qu'est un biogaz peut impacter la quantification du silicium total, que ce soit au niveau du prélèvement (impact sur les rendements d'adsorption ou d'absorption) et/ou au niveau de l'analyse (rendements de désorption, interférences analytiques).

Par ailleurs, au cours de la présente étude, la TD-GC-MS n'a pas été mise en œuvre directement par notre laboratoire mais les analyses réalisées au moyen de cette technique ont été sous-traitées auprès de laboratoires prestataires. Nous avons pu constater les différences de pratiques et la disparité des résultats obtenus d'un laboratoire à l'autre. Ce retour d'expérience met en évidence le manque de protocoles unifiés pour le prélèvement et l'analyse des COVSi dans les biogaz et les biométhanes et donc l'importance de mettre en place de tels protocoles. Le travail de validation des méthodes doit permettre de construire ces outils.

Il sera toujours possible par la suite d'utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes comme référence pour évaluer les performances d'autres analyseurs (comme ceux éprouvés dans l'étude, basé sur la technologie FTIR ou sur la détection IMS), en particulier sur gaz réel car dans ce cas une influence importante des autres composés présents dans la matrice sur la quantification des COVSi totaux a été constatée. Malgré cet inconvénient, ces technologies présentent des potentialités notamment pour le suivi en ligne des composés siliciés, notamment pour optimiser des solutions d'épuration des gaz vis-à-vis de ces composés pénalisants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- 1) **Abatzoglou et Boivin 2009.** ABATZOGLOU N., BOIVIN S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 3, 42-71.
- 2) **Accettola et al. 2008.** ACCETTOLA F., GUEBITZ G.M., SCHOEFTNER R. Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. *Clean Technologies & Environmental Policy* 10, 211-218.
- 3) **Acmite 2009.** ACMITE MARKET INTELLIGENCE. World silicone market – Markets, products, applications, innovations, chances & risks, competition, prospects to 2015. *Volume 1, Juillet 2009, 206p.*
- 4) **ADEME 1999.** Le biogaz et sa valorisation – Guide méthodologique. *Réf ADEME 3104 / GDEO 2.56.B.03.98. Angers : ADEME-GDF ; Mars 1999 ; 63p. ISBN 2-86817-310-1.*
- 5) **ADEME 2001.** Gérer le gaz de décharge – Techniques et Recommandations. *SOLAGRO pour l'ADEME, Angers : ADEME, Décembre 2001, 148p. Collection : connaître pour agir – Guides et cahiers techniques.*
- 6) **ADEME 2009.** Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères. Résultats année 2007. *Angers, ADEME, Juin 2009, 6p. [en ligne].* Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=DC33998249C16DCE65B9F91C705915DE1276079372548.pdf> (Consulté le 18 Janvier 2010)
- 7) **AFNOR 1997a.** AGENCE FRANCAISE DE NORMALISATION. Analyse de l'eau – Ligne directrice pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). *NF EN 1484 T 90-102 – Juillet 1997- Paris, France.*
- 8) **AFNOR 1998.** AGENCE FRANCAISE DE NORMALISATION. Qualité de l'eau – Détermination de 33 éléments par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). *NF EN ISO 11885 T 90-136 – Mars 1998 - Paris, France.*
- 9) **AFNOR 1997b.** AGENCE FRANCAISE DE NORMALISATION. Qualité de l'eau – Dosage du phosphore. *NF EN 1189 T 90-023 – Janvier 1997 - Paris, France.*
- 10) **AFSSET 2008.** AGENCE FRANCAISE DE SECURITE SANITAIRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TRAVAIL. Avis relatif à L'évaluation des risques sanitaire liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel. *Saisine AFSSET n°"2006/010", 185p. [en ligne].* Disponible sur : http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/058412092985118807049572120143/biogaz_oct08.pdf (Consulté le 18 Janvier 2010).
- 11) **AFT 2005.** APPLIED FILTER TECHNOLOGY. The cost impact of biogas siloxane contamination. Présentation à l'Intermountain CHP workshop, 11 Aout 2005, Salt Lake City. **[en ligne].** Disponible sur : <http://www.intermountaincleanenergy.org/events/landfills/050811/presentations/tower.pdf> (Consulté le 10 Novembre 2009).

- 12) **Agilent 2008.** AGILENT TECHNOLOGIES. GC-ICP-MS helps solve biogas usage problem with low detection limits for siloxanes. [en ligne] Disponible sur : http://www.chem.agilent.com/Library/technicaloverviews/Public/siloxanes_ad_02_2008.pdf (Consulté le 05 Mars 2011).
- 13) **Ahring 1994.** AHRING B.K. Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion. *Water Science & Technology* 30, No 12, 241-249.
- 14) **Air Toxics Ltd. 2002.** AIR TOXICS LTD. Siloxanes by GC/MS – Introducing the Air Toxics Ltd. Method. *In the air* 7, n°1.
- 15) **Ajhar et Melin 2006.** AJHAR M., MELIN T. Siloxane removal with gas permeation membranes. *Desalination* 200, 234-235.
- 16) **Ajhar et al. 2010a.** AJHAR M., WENS B., STOLLENWERK K.H., SPALDING G. YUCE S., MELIN T. Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. *Talanta* 82, 92-98.
- 17) **Ajhar et al. 2010b.** AJHAR M., TRAVESSET M., YUCE S., MELIN T. Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview. *Bioresource Technology* 101, 2913-2923.
- 18) **Ajhar et al. 2012.** AJHAR M., BANNWARTH S., STOLLENWERK K.H., SPALDING G., YUCE S., WESSLING M., MELIN T. Siloxane removal using silicone-rubber membranes. *Separation & Purification Technology* 89, 234-244.
- 19) **Al-Baghli et al. 2001.** AL-BAGHLI N.A., PRUESS S.A., YESAVAGE V.F., SELIM M.S. A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA et DEA. *Fluid Phase Equilibria* 185, 31-43.
- 20) **Allen et al. 1997a.** ALLEN M.R., BRAITHWAITE A., HILLS C.C. Trace organic compounds in landfill gas at 7 U.K. waste disposal sites. *Environmental Science & Technology* 31, 1054-1061.
- 21) **Allen et al. 1997b.** ALLEN R.B., KOCHS P., CHANDRA G. Industrial organosilicon materials, their environmental entry and predicted fate. *In : Organosilicon Materials; The handbook of environmental chemistry, Vol 3, Part H (G. Chandra, cd), Springer-Verlag, Berlin, 1-25.*
- 22) **APHA, AWWA, WEF 1998.** AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Méthode 3120 - Metals by plasma emission spectroscopy. In : *Standards methods for the examination of water and wastewater, 20th édition, Part 3000, 37-43.*
- 23) **Appels et al. 2008a.** APPELS L., BAEYENS J., DEGREVE J, DEWIL R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 755–781.
- 24) **Appels et al. 2008b.** APPELS L., BAEYENS J., DEWIL R. Siloxane removal from biosolids by peroxydation. *Energy Conversion and Management* 49, 2859-2864.
- 25) **Arnold et Kajolinna 2008.** ARNOLD M, KAJOLINNA T. On-line measurement and removal of biogas trace compounds. In : *Proceedings Venice, 2nd International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 17-20 Novembre 2008, Venise, Italie.*
- 26) **Arnold et Kajolinna 2010.** ARNOLD M., KAJOLINNA T. Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas. *Waste Management* 30, 1011-1017.
- 27) **Arrhenius et al. 2016.** ARRHENIUS K., BROWN A.S., VAN DER VEEN A.M.H. Suitability of different containers for the sampling and storage of biogas and biomethane for the determination of the trace-level impurities – A review. *Analytica Chimica Acta* 902, 22-32.

- 28) **Assemblée nationale & Sénat 2003.** ASSEMBLEE NATIONALE, SENAT. Loi n°2003-8 du 3 Janvier 2003 relative aux marchés du gaz et de l'électricité et au service public de l'énergie [**en ligne**]. Journal Officiel, n°3 du 04 Janvier 2003, 265-278. *Disponible sur* : <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do;jsessionid=F1C16C733B9BE83299BEEF2DFB07BDC9.tpdjo06v_2?cidTexte=JORFTEXT000000776748&categorieLien=id> (consulté le 15 Janvier 2010).
- 29) **ATEE Club Biogaz 2014.** ASSOCIATION TECHNIQUE ENERGIE ENVIRONNEMENT, CLUB BIOGAZ. Le Livre Blanc du Biogaz. Le biogaz, un énergie renouvelable multiforme, stratégique dans la transition. [**en ligne**]. 72p, Mai 2014. *Disponible sur* : http://atee.fr/sites/default/files/2014-05_livre-blanc-biogaz-hd_0.pdf (Consulté le 03 Février 2016).

B

- 30) **Badjagbo et al. 2009.** BADJAGBO K., FURTOS A., ALAEE M., MOORE S., SAUVE S. Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 81, 7288-7293.
- 31) **Badjagbo et al. 2010.** BADJAGBO K., HEROUX M. ALAEE M., MOORE S., SAUVE S. Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in Waste-to-Energy Landfill Biogases using direct APCI-MS/MS. *Environmental Science & technology* 44, 600-605.
- 32) **Badoil et Benanou 2009.** BADOIL L., BENANOU D. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir-bar sorptive extraction-GC/MS. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 393, 1043-1054.
- 33) **Bandosz 2002.** BANDOSZ T.J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 1-20.
- 34) **Basu et al. 2010.** BASU S., KHAN A.L., CANO-ODENA A., LIU C., VANKELECOM F.J. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chem. Soc. Rev.* 39, 750-768.
- 35) **Belmabkhout et al. 2009.** BELMABKHOUT Y., DE WEIRELD G., SAYARI A. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ and H₂S removal from natural gas and biogas. *Langmuir* 25, No. 23, 13275-13278.
- 36) **Biggs et al. 1987.** BIGGS W.R., FETZER J.C., BROWN R.J. Determination of silicon compounds by gradient liquid chromatographic separation with direct current plasma atomic emission spectrometric detection. *Analytical Chemistry* 59, 2798-2802.
- 37) **Biogasmax 2010.** BIOGASMAX. 2006-2010 The synthesis. 44p. [**en ligne**]. *Disponible sur* : http://www.polisnetwork.eu/uploads/Modules/PublicDocuments/201012_synthesis-report_biogasmax_web.pdf (Consulté le 03 Mars 2016)
- 38) **Bischoff et Cray 1999.** BISCHOFF R., CRAY S.E. Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in Polymer Science* 24, 185-219.
- 39) **Bentley et Chasteen 2002.** BENTLEY R., CHASTEEN T.G. Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66, n°2, 250-271.
- 40) **Bouallagui et al. 2003.** BOUALLAGUI H., BEN CHEIKH R., MAROUANI L., HAMDY M. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* 86, 85-89.

- 41) **Bramston-Cook & Bramston-Cook 2012.** BRAMSTON-COOK R., BRAMSTON-COOK E. On-line, direct measurement of volatile siloxanes in anaerobic digester and landfill gases by gas chromatography with mass spectrometry detection. *Extended abstract of the AWMA conference, Durham, North Carolina, USA, 26 Juin 2012.* [en ligne]. Disponible sur : <http://lotusinstruments.com/wp/wp-content/uploads/Extended-Abstract-for-Siloxane-Measurement.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)
- 42) **Brookes et al. 1983.** BROOKES B.I., YOUNG P.J. The development of sampling and gas chromatography-mass spectrometry analytical procedures to identify and determine the minor organic components of landfill gas. *Talanta* 30 (9), 665-676.
- 43) **Buch et Ingebrigtsen 1979.** BUCH R.R., INGEBRIGTSON D.N. Rearrangement of poly(dimethylsiloxane) fluids on soil. *Environmental Science & Technology* 13, n°6, 676-679.

C

- 44) **Cabrera-Codony et al. 2014.** CABRERA-CODONY A., MONTES6MORAN M.A., SANCHEZ-POLO M., MARTIN M.J., GONZALEZ-OLMOS R. *Environmental Science & Technology* 48, 7187-7195.
- 45) **Camacho et al. 2008.** CAMACHO P., PREVOT C. Méthanisation des boues. **In** : MOLETTA R. *La méthanisation. Paris : TEC & DOC, 2008, 205-233, ISBN 978-2-7430-1036-2.*
- 46) **Camacho & Decottignies 2016.** CAMACHO P., DECOTTIGNIES V. Normalisation du biométhane et liens avec la métrologie des gaz complexes : risques et opportunités. *Présentation aux JRI Journées Recherche Industrie Biogaz et Méthanisation, Limoges, France, 10-12 Février 2016.*
- 47) **Carpenter et al. 1995.** CARPENTER J.C., CELLA J.A., DORN S.B. Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soils. *Environmental Science & Technology* 29, 864-868.
- 48) **Carrette et al. 2000.** CARRETTE L., FRIEDRICH K.A., STIMMING U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem* 1, 162-193.
- 49) **Carter et al. 2004.** CARTER J., EBDON L., HYWEL EVANS E. Speciation of silicon and phosphorus using liquid chromatography coupled with sector field high resolution ICP-MS. *Microchemical Journal* 76, 35-41.
- 50) **CES.** CENTRE EUROPEEN DES SILICONES. [en ligne]. <http://www.silicones-europe.com/> (consulté le 25 Mars 2010).
- 51) **Chandra et al. 1997.** CHANDRA G., MAXIM L.D., SAWANO T. The Silicone Industry and its Environmental Impact. **In** : CHANDRA G., editor. *Organosilicon Materials. 1997, Berlin, Germany: Springer-Verlag, p.295- 319. ISBN 3-540-62604-6*
- 52) **Chao 2002.** Direct measurement and speciation of volatile organosilicons in landfill gas by gas chromatography with atomic emission detection. **In** : *Proceedings from SWANA's 25th Annual Landfill Gas Symposium, 25-28 Mars 2002, Monterey, California, USA.*
- 53) **Chottier 2011.** CHOTTIER C. Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène – Analyse – Traitement – Impact sur la valorisation des biogaz. Thèse, Insa de Lyon, Lyon, 264p.
- 54) **Chottier et al. 2014.** CHOTTIER C., CHATAIN V., JULIEN J., DUMONT N., LEBOUIL D., GERMAIN P. Volatile organic silicon compounds in biogases : development of sampling and

analytical methods for total silicon quantification by ICP-OES. *The Scientific World Journal*, article ID 537080, 7p.

- 55) **Clark et al. 2012.** Analyzing volatile organic siloxanes in landfill biogas. *Canadian Journal of Civil Engineering* 39, 667-673.
- 56) **Cody et al. 1979.** CODY C.A., DiCARLO L., DARLINGTON R.K. Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorganic Chemistry* 18, n°6, 1572-1576.
- 57) **Commission Européenne 1997.** Communication de la Commission – Energies pour l'avenir : les sources d'énergies renouvelables – Livre blanc établissant une stratégie et un plan d'action communautaire. Novembre 1997. 65p. [en ligne]. Disponible sur : <http://europa.eu/documentation/official-docs/white-papers/index_fr.htm> (consulté le 15 Décembre 2009).
- 58) **Conseil de l'Union Européenne 1999.** CONSEIL DE L'UNION EUROPEENNE. Directive 1999/13/CE du conseil du 11 Mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dus à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. [en ligne]. Journal Officiel des Communautés européennes L 85 du 29 Mars 1999, 22p. Disponible sur : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:085:0001:0022:FR:PDF> (consulté le 27 Février 2011).
- 59) **Copigneaux 1993.** COPIGNEAUX P. Distillation. Absorption – Colonne garnie. *Techniques de l'Ingénieur, traité de Génie des procédés*, 1993, J 2 626, 24p.
- 60) **Cosoli et al. 2008.** COSOLI P., FERRONE M., PRICL S., FERMEGLIA M. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations. *Chemical Engineering Journal* 145, 86–92.
- 61) **Crest et al. 2009.** CREST M., CHOTTIER C., CAMACHO P., OHANNESSIAN A., CHATAIN V., GERMAIN P. Comparison of two analytical methods to quantify volatile organo silicon (VOSiC) contents in landfill biogas. **In** : *Proceedings Sardinia 2009, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.*
- 62) **Crest et al. 2010.** CREST M., CHOTTIER C., FINA L., CHATAIN V., DUCOM G., CHOVELON J.M., GERMAIN P. On the reliability of sampling and analytical methods to quantify volatile organo silicon compounds (VOSiC) contents in landfill gas. **In** : *Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 8-11 Novembre 2010, Venise, Italy.*

D

- 63) **de Arespachoga et al. 2015.** DE ARESPACHOGA N., VALDERRAMA C., RAICHMONTIU J., CREST M., MEHTA S., CORTINA J.L. Understanding the effects of the origin, occurrence, monitoring, control, fate and removal of siloxanes on the energetic valorization of sewage biogas – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52, 366-381.
- 64) **Demirer et al. 2000.** DEMIRER G.N., DURAN M., ERGUDER T.H., GUVEN E., URGULU O., TEZEL U. Anaerobic treatability and biogas production studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey. *Biodegradation* 11, 401-405.

- 65) **Dettmer et Engewald 2002.** DETTMER K., ENGEWALD W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 373, 490-500.
- 66) **Dewil et al. 2006.** DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management* 47, 1711-1722.
- 67) **Dewil et al. 2007.** DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J., BUCZYNSKA A., VAN VAECK L. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* 74, 14-19.
- 68) **Dorn et Skelly Frame 1994.** DORN S.B., SKELLY FRAME E.M. Development of a high-performance liquid chromatographic-inductively coupled plasma method for speciation and quantification of silicones: from silanols to polysiloxanes. *Analyst* 119, 1687-1694.
- 69) **Douane 2009.** DOUANE. Circulaire du 30 Mars 2009. Fiscalité écologique : taxe générale sur les activités polluantes. *Bulletin Officiel des Douanes n°6813 du 31 Mars 2009, texte n°09-030, 153p. [en ligne].* Disponible sur : <http://www.douane.gouv.fr/data/file/5728.pdf> (Consulté le 05 Juillet 2010).
- 70) **Douane 2015.** DOUANE. Circulaire du 03 Avril 2015. Taxe générale sur les activités polluantes. *Bulletin Officiel des Douanes n°7061 du 03 Avril 2015, texte n°15-019, 187p. [en ligne].* Disponible sur : http://www.douane.gouv.fr/informations/bulletins-officiels-des-douanes?fichier=F2_15-019.pdf (Consulté le 14 Janvier 2016).
- 71) **Dow Corning 1996.** DOW CORNING. Silicones à usage médical. Ref. MMV0396-02. Edition Juin 1996. **[en ligne].** <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/MMV0396-02.pdf> (consulté le 25 Janvier 2016).
- 72) **Dow Corning 1998.** DOW CORNING. Degradation of silicones polymers in nature. *Environmental Information – Update, 4p. Ref n°01-1113-01.*
- 73) **Ducom et al. 2009.** DUCOM G., RADU-TIRNOVEANU D., PASCUAL C., BENADDA B., GERMAIN P. Biogas – Municipal solid waste incinerator bottom ash interactions: sulphur compounds removal. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1102-1108.
- 74) **Ducom et al. 2013.** DUCOM G., LAUBIE B., OHANNESSIAN A., CHOTTIER C., GERMAIN P., CHATAIN V. Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions. *Water Science & Technology* 68.4, 813-820.
- 75) **Duerr et al. 2007.** DUERR M., GAIR S., CRUDEN A., McDONALD J. Hydrogen and electrical energy from organic waste treatment. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 705-709.

E

- 76) **Ebdon et al. 1998.** EBDON L., FOULKES M., FREDEEN K., HANNA C., SUTTON K. Silicon speciation using reversed phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – radial versus axial viewing. *Spectrochimica Acta Part B* 53, 859-865.
- 77) **El-Fadel et al. 1996.** EL-FADEL M., FINDIKAKIS A.N., LECKIE J.O. Estimating and enhancing methane yield from municipal solid waste. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 13, No 3, 309-331.

- 78) **ENEA 2012.** ENEA CONSULTING. Facts & Figures. Le biométhane : enjeux et solutions techniques. 16p. **[en ligne]** Disponible sur : <http://www.enea-consulting.com/wp-content/uploads/2015/05/ENEA-Consulting-Le-biomethane.pdf> (Consulté le 03 Mars 2016)
- 79) **Environment Agency 2004.** ENVIRONMENT AGENCY. Landfill Directive. LFTGN06. Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. **[en ligne]**. Août 2004. Disponible sur : <http://www.environment-agency.gov.uk/business/sectors/108918.aspx> (Consulté le 01 Juillet 2010).
- 80) **EurObserv'ER 2002.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Baromètre européen 2001 – Le bilan 2001 des énergies renouvelables. *Systèmes Solaires 148*, Avril 2002, 5-27. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.com/imagen_art/ER_PDF/barometromayo2002.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 81) **EurObserv'ER 2003.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Le baromètre euro-péen 2003 des énergies renouvelables – Chiffres 2002 – 3^{ème} bilan. 2003, 32p., ISBN 2-913620-22-1. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan3.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 82) **EurObserv'ER 2004.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Le baromètre européen 2004 des énergies renouvelables. 4^{ème} bilan. 2004, 32p., ISBN 2-913620-28-0. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan4.pdf (consulté le 16 décembre 2009).
- 83) **EurObserv'ER 2005.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Le baromètre européen 2005 des énergies renouvelables. 5^{ème} bilan. 2005, 32p., ISBN 2-913620-35-3. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan5.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 84) **EurObserv'ER 2006.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Etat des énergies renouvelables en Europe 2006. 6^{ème} bilan. 2006, 60p., ISBN 13978-2-913620-41-4. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan6.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 85) **EurObserv'ER 2007.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2007. 7^{ème} bilan. 2007, 84p., ISBN 978-2-913620-43-8. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan7.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 86) **EurObserv'ER 2008a.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Le baromètre du biogaz. *Systèmes Solaires - Le journal des énergies renouvelables 186*, Juillet 2008, 45-59. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro186_a.pdf (consulté le 17 Septembre 2009).
- 87) **EurObserv'ER 2008b.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2008. 8^{ème} bilan. 2008, 149p., ISBN 978-2-913620-45-2. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan8.pdf (consulté le 16 Décembre 2009).
- 88) **EurObserv'ER 2009.** EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. **[en ligne]**. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2009. 9^{ème} bilan. 2009, 171p., ISSN 2101-9622. Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan9.pdf (consulté le 27 Octobre 2010).

F

- 89) **Fendinger et al. 1997.** FENDINGER N.J., LEHMANN R.G., MIHAICH E.M. Polydimethylsiloxane. **In** : CHANDRA G., editor. *Organosilicon Materials. 1997, Berlin, Germany: Springer-Verlag, p.181-223. ISBN 3-540-62604-6*
- 90) **Fendinger et al. 1997b.** FENDINGER N.J., MCAVOY D.C., ACKHOFF W.S., PRICE B.B. Environmental occurrences of polydimethylsiloxane. *Environmental Science & Technology 31, 1555-1563.*
- 91) **Finocchio et al. 2008.** FINOCCHIO E., GARUTI G., BALDI M., BUSCA G. Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides. *Chemosphere 72, 1659-1663.*
- 92) **Finocchio et al. 2009.** FINOCCHIO E., MONTARANI T., GARUTI G., PISTARINO C., FEDERICI F., CUGINO M., BUSCA G. Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbon sorbents. *Energy & Fuels 23, 4156-4159.*
- 93) **Forster-Carneiro et al. 2008.** FORSTER-CARNEIRO T., PEREZ M., ROMERO L.I. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology 99, 6763-6770.*

G

- 94) **Gadde 2006.** GADDE B. Economic utilisation of biogas as a renewable fuel for fuel cell. *The 2nd Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE 2006) A-009 (P), 7p., 21-23 Novembre 2006, Bangkok, Thailand. [en ligne].* Disponible sur : <http://www.jgsee.kmutt.ac.th/see1/cd/file/A-009.pdf> (consulté le 05 Novembre 2010).
- 95) **GDF 2007.** GAZ DE FRANCE. Prescriptions techniques du distributeur Gaz de France. Prises en application du décret n°2004-555 du 15 Juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz. 11p **[en ligne].** Disponible sur : http://www.biogasmax.eu/media/prescriptions_gaz_de_france__055742400_1047_05112008.pdf (consulté le 14 Janvier 2009).
- 96) **Gebauer 2004.** GEBAUER R. Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogas production. *Bioresource Technology 93, 155-167.*
- 97) **Germain et al. 2006.** GERMAIN P., DUMONT N., CHATAIN V. Quantification of total silicon in biogas. *Brevet international WO/2006/129007. 7 Décembre 2006.*
- 98) **Ghorbel et al. 2014.** GHORBEL L., TATIN R., COUVERT A. Relevance of an organic solvent for absorption of siloxanes. *Environmental Technology 35, n°3, 372-382.*
- 99) **Ghosh et al. 2014.** GHOSH A., SEELEY K.S., NARTKER S.R., SEELEY J.V. Analysis of siloxanes in hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A 1360, 258-263.*
- 100) **Gilson et al. 2013.** GILSON P., GALLI S., MONTELEONE G. Iloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents. *Waste management 33, 2687-2693.*

- 101) **Glindemann et al. 1996.** GLINDEMANN D., MORGENSTERN P., WENRICH R., STOTTMEISTER U., BERGMANN A. Toxic oxide deposits from the combustion of landfill gas and biogas. *Environmental Science & Pollution Research* 3 (2), 75-77.
- 102) **Godon 2008.** GODON J.J. Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation. **In** : MOLETTA R. *La méthanisation. Paris : TEC & DOC, 2008, 61-85, ISBN 978-2-7430-1036-2.*
- 103) **Graiver et al. 2003.** GRAIVER D., FARMINER K.W., NARAYAN R. A review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment* vol. 11, n°4, 129-136.
- 104) **GrDF a.** GAZ RESEAU DISTRIBUTION DE FRANCE. Cahier des charges fonctionnel d'une station d'odorisation de biogaz (elements génériques) 1p. **[en ligne]**. Disponible sur : http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20odorisation.pdf (consulté le 15 Février 2010).
- 105) **GrDF b.** GAZ RESEAU DISTRIBUTION DE FRANCE. Cahier des charges du poste d'injection et du dispositif local de mesurage du biogaz injecté (elements génériques) 2p. **[en ligne]**. Disponible sur : http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20Poste%20injection.pdf (consulté le 15 Février 2010).
- 106) **GrDF c.** GAZ RESEAU DISTRIBUTION DE FRANCE. Cahier des charges fonctionnel du contrôle des caractéristiques du biogaz injecté (elements génériques) 3p. **[en ligne]**. Disponible sur : http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20qualite%20gaz.pdf (consulté le 15 Février 2010).
- 107) **Grümping et al. 1998.** GRUMPING R., MIKOLAJCZAK D., HIRNER A.V. Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361, 133-139.
- 108) **Grümping et Hirner 1999.** GRUMPING R., HIRNER A.V. HPLC/ICP-OES determination of water-soluble silicone (PDMS) degradation products in leachates. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 363, 347-352.

H

- 109) **Haga et al. 2008.** HAGA K., ADACHI S., SHIRATORI Y., ITOH K., SASAKI K. Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities. *Solid State Ionics* 179, 1427-1431.
- 110) **Hagmann et al. 1999.** HAGMANN M., HEIMBRAND E., HENTSCHEL P. Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants. **In** : *Proceedings Sardinia 1999, 483-488. Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 4-8 Octobre 1999, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.*
- 111) **Hagmann et al. 2001.** HAGMANN M., HESSE E., HENTSCHEL P., BAUER T. Purification of biogas – Removal of volatile silicones. **In** : *Proceedings Sardinia 2001, 641-644. Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 Octobre 2001, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.*

- 112) **Handbook of Chemistry and Physics 1992-1993.** LIDE D.R. (Editeur). CRC Press, Boca Raton, Florida. CRC Handbook of chemistry and physics 73ème édition, Special student edition, 1992-1993. ISBN : 0-8493-0473-3.
- 113) **Hayes et al. 2003.** HAYES H.C., GRAENING G.J., SAEED S., KAO S. A summary of analytical methods for the determination of siloxanes in biogas. **In** : *Proceedings from the SWANA's 26th Annual Landfill Gas Symposium, 24-28 Mars 2003, Tampa, Floride, USA.*
- 114) **Helsen et al. 2004.** HELSEN L., VAN DEN BULCK E., VAN BAELE M.K., VANHOYLAND G., MULLENS J. Thermal behavior of Arsenic oxides (As₂O₅ and As₂O₃) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbons). *Thermochimica Acta* 414, 145-153.
- 115) **Hepburn et al. 2015.** HEPBURN C.A., VALE P., BROWN A.S., SIMMS N.J., McADAM E.J. Development of on-line FTIR spectroscopy for siloxane detection in biogas to enhance carbon contactir management. *Talanta* 141, 128-136.
- 116) **Hirner et al. 2003.** HIRNER A.V., FLASSBECK D., GRUEMPING R. Organosilicon compounds in the environment. **In** : CRAIG P.J. *Organometallic compounds in the Environment, 2nd edition.* Avril 2003, 434p. ISBN 978-0-471-89993-8.
- 117) **Horikawa et al. 2004.** HORIKAWA M.S., ROSSI F., GIMENES M.L., COSTA C.M.M., DA SILVA M.G.C. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21, No. 3, 415-422.
- 118) **Huppmann et al. 1996.** HUPPMANN R., LOHOFF H.W., SCHRODER H.F. Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process – Determination, quantification and possibilities of élimination. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354, 66-71.

I

- 119) **Ignatyev et al. 2004.** IGNATYEV I.S., PARTAL F., LOPEZ GONZALEZ J.J., SUNDIUS T. Vibrational spectra of trimethylsilanol. The problem of the assignment of the SiOH group frequencies. *Spectrochimica Acta Part A* 60, 1169-1178.
- 120) **Isci et al. 2007.** ISCI A., DEMIRER G.N. Biogas production potential from cotton wastes. *Renewable Energy* 32, 750-757.
- 121) **Ingo et al. 1998.** INGO G.M., CHIOZZINI G., FACCENDA V., BEMPORAD E., RICCUCCI C. Thermal and microchemical characterisations of CaSO₄-SiO₂ investment materials for casting jewellery alloys. *Thermochimica Acta* 321, 175-183.
- 122) **Ingo et al. 2001.** INGO G.M., RICCUCCI C., BULTRINI G., CHIOZZINI G. Correlation between the surface acid-base nature of solid metal oxides and temperature of CaSO₄ decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 66, 27-35.

J

- 123) **Jaffrin et al. 2003.** JAFFRIN A., BENTOUNES N., JOAN A.M., MAKHLOUF S. Landfill biogas for heating greenhouses and providing carbon dioxide supplement for plant growth. *Biosystems Engineering* 86, No. 1, 113-123.

- 124) **Joseph et al. 2009.** JOSEPH O., ROUEZ M., METIVIER-PIGNON H., BAYARD R., EMMANUEL E., GOURDON R. Adsorption of heavy metals on to sugar cane bagass: improvement of adsorption capacities due to anaerobic degradation of the biosorbent. *Environmental Technology* 30, No. 13, 1371-1379.

K

- 125) **Kaj et al. 2005.** KAJ L., SCHLABACH M., ANDERSSON J., PALM COUSINS A., SCHMIDBAUER N., BRORSTRÖM-LUNDEN E. Siloxanes in the Nordic Environment. Nordic Councils of Ministers. *TemaNord 2005:593, Copenhagen. ISBN 92-893-1268-8.*
- 126) **Kennan et al. 1999.** KENNAN J.J., McCANN BREEN L.L., LANE T.H., TAYLOR R.B. Methods for detecting silicones in biological matrixes. *Analytical Chemistry* 71, 3054-3060.
- 127) **Khalil et al. 1991.** KHALIL M.A.K., RASMUSSEN R.A., WANG M.X., REN L. Methane emissions from rice fields in China. *Environmental Science & Technology* 25, 979-981.
- 128) **Kashyap et al. 2003.** KASHYAP D.R., DADHICH K.S., SHARMA S.K. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. *Bioresource Technology* 87, 147-153.
- 129) **Kim et al. 2005.** KIM K.H., CHOI Y.J., JEON E.C., SUNWOO Y. Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmospheric Environment* 39, 1103-1112.
- 130) **Kim et al. 2013.** KIM N.-J., CHUN S.-K., CHA D. K., KIM C. Determination of siloxanes in biogas by solid-phase adsorption on activated carbon. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, n°8, 2353-2357.

L

- 131) **Labat 1989.** LABAT M. Termites et méthane. *Conférence de l'ORSTOM – Homme et environnement. 23 Novembre 1989, Brazaville, République Démocratique du Congo. [en ligne]. Disponible sur : http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/carton01/010016119.pdf (Consulté le 25 Juin 2010).*
- 132) **Lamaa et al. 2013.** LAMAA L., FERRONATO C., FINE L., JABER F., CHOVELON J.M. Evaluation of adsorbents for volatile methyl siloxanes sampling on the determination of their breakthrough volume. *Talanta* 115, 881-886.
- 133) **Lassen et al. 2005.** LASSEN C., LIBAK HANSEN C., HAGEN MIKKELSEN S., MAAG J. S. Siloxanes – Consumption, Toxicity and Alternatives. **[en ligne].** *Environmental Project n° 1031, 2005, 111p., Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency.* Disponible sur : <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-756-8/pdf/87-7614-757-6.pdf> (Consulté le 16 Février 2016)
- 134) **Laubie & Germain 2013.** LAUBIE B., GERMAIN P. Fin de vie des silicones. *Techniques de l'ingénieur J3990, 21p.*
- 135) **Launer 1987.** LAUNER P.J. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlation. *Reproduit de "Silicone compounds register and Review" édité par B. Arkles et al. Petrarch systems. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.gelest.com/goods/pdf/Library/11Infra.pdf> (Consulté le 24 Février 2016).*

- 136) **Le Cloirec 2003.** LE CLOIREC P. Adsorption en traitement de l'air. *Technique de l'ingénieur*, G 1 770, 13p.
- 137) **Lee et al. 2001.** LEE S.-H., CHO W., SONG T.-Y., KIM H., LEE W.-J., LEE Y.-C., BAEK Y. Removal process for octamethylcyclotetrasiloxane from biogas in sewage treatment plant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 7, No. 5, 276-280.
- 138) **Lee & Rittmann 2016.** LEE I., RITTMANN E. Using focused pulsed technology to remove siloxane from municipal sewage sludge. *Journal of Environmental Engineering* 42, n°1, doi : 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000975
- 139) **Li 2012.** LI T., TANG D., LI Z., DU J., ZHOU T., JIA Y. Development and test of Stirling engine driven waste gases for the micro-CHP system. *Applied Thermal Engineering* 33-34, 119-123.
- 140) **Li et al. 2014.** LI Y., ZHANG W., XU J. Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240. *Journal of hazardous materials* 275, 175-184.
- 141) **Liang et al. 2002.** LIANG K.Y., LI R., SHEEHAN J.F. Removing siloxanes: solution to combustion equipment problems. *WEFTEC⁰², 77th Annual Technical Exhibition and Conference*. **[en ligne]** Disponible sur : <http://appliedfiltertechnology.com/LiteratureRetrieve.aspx?ID=37849> (Consulté le 26 Mars 2011).
- 142) **Lin et al. 1999.** LIN J.G., MA Y.S., CHAO A.C., HUANG C.L. BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresource Technology* 68, 187-192.
- 143) **Long et al. 2009.** LONG Z., STOREY J., LEWIS S., SEPANIAK M.J. Landfill siloxane gas sensing using differentiating, responsive phase coated microcantilever arrays. *Analytical Chemistry* 81, 2575-2580.

M

- 144) **Maillefer et al 2003.** MAILLEFER S., LEHR C.R., CULLEN W.R. The analysis of volatile trace compounds in landfill gases, compost heaps and forest air. *Applied organometallic Chemistry* 17, 154-160.
- 145) **Marais 2005.** MARAIS C. Les silicones. **In** : L'âge du plastique - Découvertes et utilisations. Paris : l'Harmattan, 2005, p.179-192. (Les acteurs de la science) ISBN 2747580377.
- 146) **Mariné et al. 2012.** MARINE S., PEDROUZO M., MARCE R.M., FONSECA I., BORRULL F. Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas. *Talanta* 100, 145-152.
- 147) **Marshik 2014.** MARSHIK B. Improved techniques for measuring and validating siloxanes present in biogas. *MKS Instruments conference slides at AWMA, June 2014*. **[en ligne]**. Disponible sur : <http://www.mksinst.com/docs/R/OnLine-SiTechniques-CP.pdf> (Consulté le 19 Février 2016).
- 148) **Masaki 2009.** MASAKI D. Monitoring siloxane levels using gas analysis. *Thermo Fisher Scientific, Application note n° 51741*. **[en ligne]**. Disponible sur : <https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20%26%20Technical%20Notes/Molecular%20Spectroscopy/FTIR/Gas%20Analyzer%20Systems/D02466-.pdf> (Consulté le 19 Février 2016).

- 149) **Matsui et Imamura 2010.** MATSUI T., IMAMURA S. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology* 101, S29-S32.
- 150) **Mattersteig et al. 2009.** MATTERSTEIG S., BRUNN L., FRIESE M., BILITEWSKI B. Organosilicon compounds in the exhaust gas of biological-mechanical treatment plants. . **In** : *Proceedings Sardinia 2009, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*
- 151) **McBean 2008.** McBEAN E.A. Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering* 35, 431-436.
- 152) **McKinsey Zicari 2003.** McKINSEY ZICARI S. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. "Master of Science" présenté à la "faculty of the graduate school" de l'Université de Cornwell: *Cornwell university, 2003, 132p [en ligne]. Disponible sur : http://www.garlictrader.com/biogas/H2S_removal.pdf* (Consulté le 31 Novembre 2011).
- 153) **Mermet 1998.** MERMET J.M. Revisitation of the matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: the key role of the spray chamber. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 419-422.
- 154) **Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement 1997.** MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux décharges existantes et aux nouvelles installations de stockage de déchets ménagers et assimilés **[en ligne]**. Journal Officiel, n°229 du 2 Octobre 1997. Disponible sur : <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000568897&categorieLien=id> (consulté le 18 Juin 2009).
- 155) **Ministère de l'écologie, du développement durable, du transport et du logement 2010.** MINISTERE DE L'ECOLOGIE ? DU DEVELOPPEMENT DURABLE ? DU TRANSPORT ET DU LOGEMENT. Circulaire du 24 Décembre 2010 relative aux modalités d'application des décrets n°2009-1341, n°2010-369 et n°2010-875 modifiant la nomenclature des installations classées exerçant une activité de traitement de déchets. **[en ligne]** Disponible sur : http://www.bulletin-officiel.developpement-durable.gouv.fr/fiches/BO20111/met_20110001_0100_0017.pdf (Consulté le 03 Mars 2016).
- 156) **Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2004.** MINISTERE DE L'ECONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE. Décret n°2004-555 du 15 Juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz. Journal Officiel, n°140 du 18 Juin 2004. **[en ligne]**. Disponible sur : <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000005787167&dateTexte=20100115> (consulté le 15 Janvier 2010).
- 157) **Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2011.** MINISTERE DE L'ECONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE. Arrêté du 19 Mai 2011 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz. Journal Officiel, n° 118 du 21 Mai 2011. **[en ligne]**. Disponible sur : <http://www.legifrance.gouv.fr/eli/arrete/2011/5/19/DEVR1113733A/jo/texte> (consulté le 14 Janvier 2016).
- 158) **MKS 2015.** MKS INSTRUMENTS. Application note. Siloxanes analysis in biogas using Airgard® FTIR. *App. Note 01-15 - 3-15.* **[en ligne]**. Disponible sur : <http://www.mksinst.com/docs/R/OnlineSiloxanesAnalysisInBioGas-AppNote.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)

- 159) *Moletta 2015*. MOLETTA R. La méthanisation. (3ème édition). Paris : Lavoisier TEC & DOC, 2015, 528p., ISBN 978-2-7430-1991-4
- 160) *Montanari et al. 2015*. MONTANARI T., FINOCCHIO E., BOZZANO I., GARUTI G., GIORDANO A., PISTARINO C., BUSCA G. Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption : a study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexaméthylcyclotrisiloxane separation. *Chemical Engineering Journal* 165, 859-863.
- 161) *Monteith et al. 2006*. MONTEITH H., YAJIMA K., ANDREWS D., STEEL P. Assessing feasibility of direct drive technology for energy recovery from digester biogas. *WEFTEC⁰⁶, 79th Annual Technical Exhibition & Conference, 21-25 Octobre 2006, Dallas, Texas, USA*.
- 162) *Montpellier agglomération 2008*. MONTPELLIER AGGLOMERATION. Dossier de presse – Mardi 1^{er} Juillet 2008 – Inauguration de l'unité de méthanisation de Montpellier agglomération – Amétyst. [en ligne]. Disponible en téléchargement sur : <http://www.montpellier-agglo.com/nos-grands-projets/methanisation/le-projet-de-garosud-a-montpellier/inauguration-de-l-unite-de-methanisation-de-montpellier-agglomeration-ametyst-73614.khtml?RH=1159291527598> (Consulté le 25 Juin 2010).
- 163) *Muñoz et al. 2015*. MUNOZ R., MEIER L., DIAZ I., JEISON D. A review of the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* doi: 10.1007/s11157-015-9379-1
- 164) *Murphy et al. 2004*. MURPHY J.D., McKEOGH E., KIELY G. Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation. *Applied Energy* 77, 407-427.

N

- 165) *Nallathambi Gunaseelan 2004*. NALLATHAMBI GUNASEELAN V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass & Bioenergy* 26, 389-399.
- 166) *Narros et al. 2009*. NARROS A., DEL PESO M.I., MELE G., VINOT M., FERNANDEZ E., RODRIGUEZ M.E. Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS. *In : Proceedings Sardinia 2009, 12th International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*
- 167) *Niesner et al. 2013*. NIESNER J., JECHA D., STEHLIK P. Biogas upgrading technologies : state of art review in european region. *Chemical engineering transactions* 35, 517-522.
- 168) *Noyola et al. 2006*. NOYOLA A., MORGAN-SAGASTUME J.M., LOPEZ-HERNANDEZ J.E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewaters: odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Sciences and Bio/Technology* 5, 93-114.

O

- 169) *Ohannessian 2008*. OHANNESSIAN A. Composés organiques volatils du Silicium : un frein à la valorisation énergétique des biogaz. "Genèse et mécanismes de formation". 244p. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon le 04 Décembre 2008.

- 170) *Oshita et al. 2010.* OSHITA K., ISHIHARA Y., TAKAOKA M., TAKEDA N., MATSUMOTO T., MORISAWA S. KITAYAMA A. Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas. *Water Science and Technology* 61.8, 2003-2012.
- 171) *Owens et al. 1993.* OWENS J.M., CHYNOWETH D.P. Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Water Science & Technology* 27, No. 2, 1-14.

P

- 172) *Papadias et al. 2012.* PAPADIAS D.D., AHMED S., KUMAR R. Fuel quality issues with biogas energy – an economic analysis for a stationary fuel cell system. *Energy* 44, 257-277.
- 173) *Parlement européen et conseil de l'Union Européenne 2003.* Directive 2003/30/CE du parlement européen et du conseil du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports. *Journal Officiel*, n°L 123, 42-46, du 17 Mai 2003 [en ligne]. Disponible sur : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0046:FR:PDF> (consulté le 5 Septembre 2009).
- 174) *Paxéus 2000.* PAXEUS N. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology* 42, n°7-8, 323-333.
- 175) *Persson et al. 2006.* PERSSON M., JONSSON O., WELLINGER A. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. *IEA Bioenergy, Task 37, Biogasmax project, decembre 2006*, 36p.
- 176) *Petersson & Wellinger 2009.* PETERSSON A., WELLINGER A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations. *IEA Bioenergy – Task 37 – Energy from biogas and landfill gas*. 20p.
- 177) *Piechota et al. 2012.* PIECHOTA G., HAGMANN M., BUCZKOWSKI R. Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas. *Bioresource technology* 103, 16-20.
- 178) *Piechota et al. 2013.* PIECHOTA G., IGLINSKI B., BUCZKOWSKI R. Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. *Energy Conversion and Management* 68, 219-226.
- 179) *Pierpaoli et al. 2007.* PIERPAOLI P., DIOTALLEVI A. Generating electrical energy from landfill gas: an Italian experience. *International Energy Journal* 8, 45-50.
- 180) *Pinel-Raffaitin et al. 2007.* PINEL-RAFFAITIN P., LE HECHO I., AMOUROUX D., POTIN-GAUTIER M. Distribution and fate of inorganic and organic arsenic species in landfill leachates and biogases. *Environmental Science & Technology* 41, 4536-4541.
- 181) *Pinel-Raffaitin et al. 2008.* PINEL-RAFFAITIN P., AMOUROUX D., LE HECHO I., RODRIGUEZ-GONZALEZ P., POTIN-GAUTIER M. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. *Water Research* 42, No. 4-5, 987-996.
- 182) *Polman et al. 2015.* POLMAN E.A., TOP H., GERRITSEN., REKERS A. Development of existing and new measurement technologies for determination of the gas composition. Editeur: Kiwa Technology, report GT15-0029, 2015, 50p. [en ligne] Disponible sur : <http://www.edgar-program.com/uploads/fckconnector/e79f76fa-1372-440f-aab7-90b73656c275> (Consulté le 05 janvier 2016)

- 183) **Popat et Deshusses. 2008.** POPAT S.C., DESHUSSES M.A. Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges. *Environmental Science & Technology* 42, 8510-8515.
- 184) **Popescu et al. 1985.** POPESCU M., SIMION A., MATEI V. Study of thermal behavior up to 1550°C of materials containing calcium sulphate. *Journal of Thermal Analysis* 30, 297-303.
- 185) **Prabucki et al. 2001.** PRABUCKI M.J., DOCZYCK W., ASMUS D. Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas. **In** : *Proceedings Sardinia 2001*, 631-639. *Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 Octobre 2001, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.*
- 186) **Prism 2015.** PRISM ANALYTICAL TECHNOLOGIES. On-site monitoring of siloxanes in wastewater digester and landfill gas. *MAX Technology, Application note 704, AN704-0515: MAXTM Technology: siloxanes. [en ligne]. Disponible sur : <http://pati-air.com/sites/default/files/AN704-0515%20%28MAX-Siloxanes%29.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)s*
- 187) **Protea 2015.** PROTEA. Siloxane measurement in landfill gas via FTIR. *Application datasheet : atmosFIR, AD-111, Janvier 2015. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.protea.ltd.uk/pdfs/siloxane-monitoring-in-landfill-brochure.pdf> (Consulté le 19 Février 2016)*
- 188) **Purkayastha et Baruah 2004.** PURKAYASTHA A., BARUAH J.B. Synthetic methodologies in siloxanes. *Applied Organometallic Chemistry* 18, 166-175.

R

- 189) **Rabetsimamanga 2016.** RABETSIMAMANGA O. Une norme européenne pour la qualité du biométhane – présentation du CEN/PC408. *Présentation aux JRI Journées Recherche Industrie Biogaz et Méthanisation, Limoges, France, 10-12 Février 2016.*
- 190) **Raich-Montiu et al. 2014.** RAICH-MONTIU J., RIBAS-FONT C., DE ARESACOCHAGA N., ROIG-TORRES E., BROTO-PUIG F., CREST M., BOUCHY L., CORTINA J.L. Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe. *Analytica Chimica Acta* 812, 83-91.
- 191) **Rasi et al. 2007.** RASI S., VEIJANEN A., RINTALA J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32, 1375-1380.
- 192) **Rasi et al. 2008.** RASI S., LANTELA J., VEIJANEN A., RINTALA J. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management* 28, 1528-1534.
- 193) **Rasi et al. 2010.** RASI S., LEHTINEN J., RINTALA J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plant. *Renewable Energy* 35, 2666-2673.
- 194) **Rasi et al. 2011.** RASI S., LANTELA J., RINTALA J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – a review. *Energy Conversion & Management* 52, 3369-3375.
- 195) **Rasi et al. 2013.** RASI S., SEPPALA M., RINTALA J. Organic silicon compounds in biogases produced from grass silage, grass and maize in laboratory batch assays. *Energy* 52, 137-142.

- 196) **RECORD 2003**. Méthanisation des déchets organiques. *Etude bibliographique*, 194p, n°01-0408/1A.
- 197) **Ricaurte Ortega 2009**. RICAURTE ORTEGA D. Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz. 164 p. *Thèse soutenue à l'école des Mines de Nantes le 08 Décembre 2009*.
- 198) **Ricaurte Ortega et Subrenat 2009**. RICAURTE ORTEGA D., SUBRENAT A. Siloxane treatment by adsorption into porous materials. *Environmental Technology* 30, No 10, 1073-1083.
- 199) **Roels et al. 2004**. ROELS J., VERSTRAETE W. Occurrence and origin of phosphine in landfill gas. *Science of the Total Environment* 327, 185-196.
- 200) **Roels et al. 2005**. ROELS J., VANHAEKE F., VERSTRAETE W. Combustive approach for measuring total volatile phosphorus content in landfill gas. *Environmental Monitoring and Assessment* 101, 103-116.
- 201) **Rucker & Kummerer 2015**. RUCKER C., KUMMERER K. Environmental chemistry of organosiloxanes. *Chemical Reviews* 115 (1), 466-524.
- 202) **Ryckebosch et al. 2011**. RYCKEBOSCH E., DROUILLON M., VERVAEREN H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* 35, 1633-1645.

S

- 203) **Sabourin et al. 1996**. SABOURIN C.L., CARPENTER J.C., LEIB T.K., SPIVACK J.L. Biodegradation of dimethylsilanediol in soils. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 4352-4360.
- 204) **Saeed et al. 2002**. SAEED S., KAO S.F., GRAENING G.J. Comparison of impinger and canister methods for the determination of siloxanes in air. *Proceedings of the AWMA Symposium on Air Quality measurement Methods and Technology, 13-15 Novembre 2002, San Francisco, Californie, USA. [en ligne]. Disponible sur : http://www.airtoxics.com/literature/Siloxanes_Paper_AWMA.pdf (consulté le 05 Mars 2011)*.
- 205) **Safari 2010**. SAFARI B. A review of energy in Rwanda. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 524-529.
- 206) **Sammes et al. 2004**. SAMMES N., BOVE R., STAHL K. Phosphoric acid fuel cells: fundamentals and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, 372-378.
- 207) **Sánchez et al. 2009**. SANCHEZ R., TODOLI J.L., LIENEMANN C.P., MERMET J.M. Effect of the silicon chemical form on the emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for xylenes matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, n°4, 391-401.
- 208) **Sandelli et al. 1994**. SANDELLI G.J., TROCCIOLA J.C., SPIEGEL R.J. Landfill gas pretreatment for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 49, 143-149.
- 209) **Sanders et Gallagher 2005**. SANDERS J.P., GALLAGHER P.K. Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements. Part II: Decomposition of calcium carbonate having different particle sizes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82, 659-664.

- 210) **Schmersahl et al. 2007.** SCHMERSAHL R., MUMME J., SCHOLZ V. Farm-based biogas production, processing, and use in Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 8946-8950.
- 211) **Schweigkofler et Niessner 1999.** SCHWEIGKOFLE M., NIESSNER R. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology* 33, No. 20, 3680-3685.
- 212) **Schweigkofler et Niessner 2001.** SCHWEIGKOFLE M., NIESSNER R. Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials B83*, 183-196.
- 213) **Scholz et al. 2013.** SCHOLZ M., MELIN T., WESSLING M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17, 199-212.
- 214) **Sevimoglu & Tansel 2013.** SEVIMOGLU O., TANSEL B. Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: a case study. *Waste Management* 33, 74-80.
- 215) **Shen et al. 2005.** SHEN G.X., CHEN Y.C., LIN C.J. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Film* 489, n°1-2, 130-136.
- 216) **Shiratori et al. 2008.** SHIRATORI Y., OSHIMA T., SASAKI K. Feasibility of direct-biogas SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6316-6321.
- 217) **Sigot 2014.** SIGOT L. Epuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC : Adsorption de l'octaméthylcyclotétrasiloxane et du sulfure d'hydrogène. Thèse, INSA de Lyon, Lyon, 244p.
- 218) **Siriwardane et al. 1999.** SIRIWARDANE R.V., POSTON Jr J.A., FISHER E.P., SHEN M.S., MILTZ A.L. Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Applied Surface Science* 152, 219-236.
- 219) **Soreanu et al. 2011.** SOREANU G., BELAND M. FALLETTA P., EDMONSON K., SVOBODA L., AL-JAMAL M., SETO P. Approaches concerning siloxane removal from biogas – a review. *Canadian Biosystems Engineering* 53, 8.1- 8.18.
- 220) **Sparham et al. 2008.** SPARHAM C., VAN EGMOND R., O'CONNOR S., HASTIE C., WHELAN M., KANDA R., FRANKLIN O. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1212, 124-129.
- 221) **Spiegel et al. 2000.** SPIEGEL R.J., PRESTON J.L. Test results for fuel cells operation on anaerobic digester gas. *Journal of Power Sources* 86, 283-288.
- 222) **Spiegel et al. 2003.** SPIEGEL R.J., PRESTON J.L. Technical assessment of fuel cell operation on landfill gas at the Groton, CT, landfill. *Energy* 28, 397-409.
- 223) **Stevens 1998.** STEVENS C. Environmental fate and effects of dimethicone and cyclotétrasiloxane from personal care applications. *International Journal of Cosmetic Science* 20, 287-305.
- 224) **Stern et al. 1998.** STERN S.A., KRISHNAKUMAR B., CHARATI S.G., AMATO W.S., FRIEDMAN A.A., FUESS D.J. Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science* 151, 63-74.
- 225) **Surita & Tansel 2014.** SURITA S.C., TANSEL B. Emergence and fate of cyclic volatile polydimethylsiloxanes (D4, D5) in municipal waste streams : release mechanisms, partitioning and persistence in air, water, soil and sediments. *Science of the Total Environment* 468, 46-52.

- 226) **Syed et al. 2006.** SYED M., SOREANU G., FALLETTA P., BELAND M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – A review. *Canadian Biosystems Engineering* 48, 2.1-2.14.
- 227) **Symons et al. 1933.** SYMONS G.E., BUSWELL A.M. The methane fermentation of carbohydrates. *Journal of the American Chemical Society* 55, vol. 5, 2028-2036.

T

- 228) **Takuwa et al. 2009.** TAKUWA Y., MATSUMOTO T., OSHITA K., TAKAOKA M., MORISAWA S., TAKEDA N. Characterization of trace constituents in landfill gas and a comparison of sites in Asia. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 11, 305-311.
- 229) **Tansel et Surita 2014.** TANSEL B., SURITA S.C. Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-based particles released to the atmosphere. *Environmental Toxicology & Pharmacology* 37, 166-173.
- 230) **Tower 2003.** TOWER P. New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment. *WEFTEC⁰³, 78th Annual Technical Exhibition and Conference, 11-15 Octobre 2003.* [en ligne] Disponible sur : <http://appliedfiltertechnology.com/LiteratureRetrieve.aspx?ID=37851> (Consulté le 26 Mars 2011).
- 231) **Tower et al. 2006.** TOWER P., WETZEL J., LOMBARD X. New landfill gas treatment technology dramatically lowers energy production costs. *SWANA 2006, 29th Landfill Gas Symposium, Mars 2006.* [en ligne]. Disponible sur : http://appliedfiltertechnology.com/_literature_37854/New_Landfill_Gas_Treatment_Tech_Dramatically_Lowers_Energy_Production_Costs (Consulté le 26 Mars 2011).
- 232) **Trogisch et al. 2005.** TROGISCH S., HOFFMANN J., DAZA BERTRAND L. Operation of molten carbonate fuel cells with different biogas sources: a challenging approach for field trials. *Journal of Power Sources* 145, 632-638.

U

- 233) **Urban et al. 2009.** URBAN W., LOHMANN H., SALAZAR GOMEZ J.I. Catalytically upgraded landfill gas as cost-effective alternative for fuel cells. *Journal of Power Sources* 193, 359-366.

V

- 234) **Varaprath et Lehmann 1997.** VARAPRATH S., LEHMANN R.G. Speciation and quantitation of degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas chromatography-mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 5, n°1, 17-31.

- 235) **Varaprath et al. 2006.** VARAPRATH S., STUTTS D.H., KOZERSKI G.E. A primer on the analytical aspects of silicones at trace level – Challenges and artifacts – A review. *Silicon Chemistry* 3, 72-102.
- 236) **Verma et al. 2007.** VERMA V.K., SINGH Y.P., RAI J.P.N. Biogas production from plant biomass used for phytoremediation of industrial wastes. *Bioresource Technology* 98, 1664-1669.
- 237) **Vivarat-Perrin 2009.** VIVARAT-PERRIN M.P. Détecteurs de gaz toxiques H₂S. Quatorze détecteurs d'hydrogène sulfuré passés au banc d'essai **[en ligne]**. *Mesures* 815, 30-33. Disponible sur : <http://www.mesures.com/archives/815-Detecteur-gaz-H2S.pdf> (Consulté le 21 Mars 2011).

W

- 238) **Wang et Lee 2009.** WANG M., LEE C.G. Absorption of CO₂ on CaSiO₃ at high temperatures. *Energy Conversion and Management* 50, 636-638.
- 239) **Weiland 2003.** WEILAND P. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry & Biotechnology* 109, 263-274.
- 240) **Wheless et Pierce 2004.** WHELESS E., PIERCE J. Siloxanes in landfill and digester gas update. *SWANA 2004, 27th landfill gas conference, 22-25 Mars 2004. [en ligne]. Disponible sur : http://www.scsengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf*
- 241) **Wilbur 2008.** WILBUR S. GC-ICP-MS helps solve biogas usgae problem. *Agilent ICP-MS Journal, Janvier 2008, Issue 33, 2-3. [en ligne]. Disponible sur : https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/Public/5989_7727EN.pdf (Consulté le 22 Février 2016).*

X

- 242) **Xu et al. 1998.** XU S., LEHMANN R.G., MILLER J.R., CHANDRA G. Degradation of polydiméthylsiloxanes (silicones) as influenced by clay minerals. *Environmental Science & Technology* 32, 1199-1206.

Y

- 243) **Yuan et al. 2007.** YUAN W., BANDOSZ T.J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel* 86, 2736-2746.

Z

- 244) **Zamorano et al. 2007.** ZAMORANO M., PEREZ PEREZ J.I., AGUILAR PAVES I., RAMOS RIDAO A. Study of the energy potential of the biogas produced by an urban waste landfill in southern Spain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 909-922.
- 245) **Zhou et al. 2004.** ZHOU L., YU M., ZHONG L., ZHOU Y. Feasibility study on pressure swing sorption for removing H₂S from natural gas. *Chemical Engineering Science* 59, 2401-2406.

ANNEXES

ANNEXE A

Questionnaire Retour d'Expériences

Etat des lieux : analyse et impact des siloxanes sur les biogaz et biométhane

Objectifs de l'étude :

La présence de siloxanes (COVSi = Composés Organiques Volatils du Silicium) dans le biogaz est identifiée comme l'un des freins techniques majeurs à sa valorisation. Cette problématique « silicium » concerne également l'utilisation du bioGNV ainsi que l'injection du biométhane dans le réseau de gaz naturel, tous deux issus de la purification poussée de biogaz. Pour garantir la pérennité et le développement des filières de valorisation énergétique des biogaz, il est nécessaire de consolider et étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à cette problématique « silicium », et tout spécialement sa composante analytique.

Le questionnaire est subdivisé en 2 parties :

- Une partie identité commune à tous ;
- Une partie détaillée où se trouvent 4 sections. Une seule section sera à remplir selon que vous êtes
A) Producteur de biogaz ; B) Gestionnaire de site de valorisation ; C) Fournisseur de systèmes de valorisation ; D) Fournisseur de solutions d'épuration du biogaz.

Si votre activité cumule plusieurs cas de figure, merci de répondre à toutes les sections vous concernant. Si pour certaines questions vous ne disposez pas des réponses, merci d'indiquer que ces informations ne vous sont pas connues, de même si ces informations ne sont pas transmissibles pour des raisons de confidentialité, merci de le préciser.

1. IDENTITE

Entreprise :

Contact :

Prénom + NOM :

Téléphone :

Mail :

Date de réponse :

Vous êtes (plusieurs choix possible) :

- A** Producteur de biogaz (merci de remplir la section A)
- ISD
 - STEP
 - Méthaniseur
 - Biogaz agricole
 - Autre (précisez) :
- B** Gestionnaire de site de valorisation (merci de remplir la section B)
- C** Fournisseurs de systèmes de valorisation (merci de remplir la section C)
- Moteurs à gaz pauvre
 - Electricité seule
 - Cogénération
 - Moteurs pour véhicules bioGNV
 - Turbines / Microturbines
 - Chaudières à gaz pauvre
 - Fuel cells
- D** Fournisseurs de solutions d'épuration du biogaz (merci de remplir la section D)
- Upgrading pour biométhane (injection réseau / carburant)
 - Traitement pour autres filières
- Description des traitements proposés :

Si vous avez coché A

(Gestionnaire de site de production de biogaz)

2. DESCRIPTION DU SITE

Production biogaz : Nm³/h

Description des entrants (si ISD, méthaniseur et digesteur agricole : types de déchets et proportions ; si STEP : origine des eaux collectées) :

Valorisation du biogaz : Oui Non

Si oui : Laquelle :

- Electricité
- Moteurs à gaz pauvre
- Turbines / Microturbines
- Fuel cells
- Chaleur
 - Moteurs à gaz pauvre
 - Chaudières à gaz pauvre
- Carburant
- Injection réseau

Epuration du biogaz avant valorisation : oui Non

Si oui : Description de l'unité d'épuration :

3. PROBLEMATIQUE COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Rencontrez-vous, des problèmes liés aux COVSi : Oui Non

Si oui, lesquels (Décrivez de manière la plus exhaustive possible les problèmes rencontrés, nature des problèmes, casse, surcoûts, etc.) :

Si non, connaissez-vous les problèmes potentiels liés à ces composés : oui Non

Si valorisation du biogaz, spécifications du fournisseur vis-à-vis de ces composés :

4. ANALYSE DES COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Réalisez-vous, sur votre site, des analyses des COVSi ? : Oui Non

Prestataire analytique :
Fréquence :
Localisation du point de piquage :
Technique de prélèvement :
Méthode d'analyse :
Limite de détection :
Limite de quantification :
Coût des analyses :

Comment utilisez-vous les données des analyses COVSi (suivi du traitement, corrélation maintenance, etc.) :

Rencontrez-vous (ou le prestataire analytique rencontre-t-il) des difficultés liées au prélèvement, à l'analyse des COVSi ? Oui Non

Si oui, description des difficultés :

Quelle est la teneur moyenne en COVSi de votre biogaz et/ou la fourchette de teneurs mesurée si vous observez de fortes variations (valeur(s) numérique(s) et unité de mesure):

De votre point de vue, êtes vous plutôt intéressés par :

- Une quantification composé par composé
- Une mesure globale (indicateur silicium)

Si possible, pouvez-vous joindre à ce formulaire, une de vos fiches d'analyses concernant les COVSi pour le biogaz en amont et aval de l'unité de traitement si le site est équipé. Vous pouvez anonymiser le ou les sites concernés.

5. PILOTAGE DU SYSTEME D'EPURATION DU BIOGAZ

Comment le système d'épuration a-t'il été choisi ? :

Si Charbon Actif : Fréquence de changement :

Coût annuel moyen du traitement du biogaz avant valorisation :

Réalisez-vous un suivi des performances épuratoires :

Rencontrez-vous des problèmes liés aux COVSi au niveau du traitement ? :

6. EXPRESSION LIBRE

(Exprimez ici des remarques qui vous semblent importantes en lien avec la problématique silicium dans les biogaz qui ne sont pas développées dans les parties ci-dessus) :

Si vous avez coché B

(Gestionnaire de site de valorisation)

2. DESCRIPTION DES INSTALLATIONS

Nombre de sites sous votre gestion :

Types de biogaz valorisés (nombre de sites) :

- | | |
|---|-------------|
| <input type="checkbox"/> ISD | (nombre :) |
| <input type="checkbox"/> STEP | (nombre :) |
| <input type="checkbox"/> Méthaniseur | (nombre :) |
| <input type="checkbox"/> Biogaz agricole | (nombre :) |
| <input type="checkbox"/> Autre (précisez) : | (nombre :) |

Types de valorisation sous votre gestion :

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Electricité | <input type="checkbox"/> Moteurs à gaz pauvre |
| | <input type="checkbox"/> Turbines / Microturbines |
| | <input type="checkbox"/> Fuel cells |
| <input type="checkbox"/> Chaleur | <input type="checkbox"/> Moteurs à gaz pauvre |
| | <input type="checkbox"/> Chaudières à gaz pauvre |
| <input type="checkbox"/> Carburant | |
| <input type="checkbox"/> Injection réseau | |

3. PROBLEMATIQUE COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Rencontrez-vous, des problèmes liés aux COVSi : Oui Non

Si oui, lesquels (Décrivez de manière la plus exhaustive possible les problèmes rencontrés en fonction du type de valorisation, nature des problèmes, casse, surcoûts, etc.) :

Si non, connaissez-vous les problèmes potentiels liés à ces composés : oui Non

Spécifications du fournisseur d'équipements de valorisation vis-à-vis des COVSi :

4. ANALYSE DES COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Réalisez-vous / préconisez-vous des analyses pour connaître les teneurs en COVSi ? :

Oui Non

Si oui : Prestataire analytique :

Fréquence :

Localisation du point de piquage :

Technique de prélèvement :

Méthode d'analyse :

Limite de détection :

Limite de quantification :

Coût des analyses :

Comment utilisez-vous les données des analyses COVSi (suivi du traitement, corrélation maintenance, etc.) :

Rencontrez-vous (ou le prestataire analytique rencontre-t-il) des difficultés liées au prélèvement, à l'analyse des COVSi ? Oui Non

Si oui, description des difficultés :

Quelles sont les teneurs moyennes en COVSi et/ou les fourchettes de teneurs mesurées des biogaz utilisés sur vos plateformes de valorisation (valeur(s) numérique(s) et unité de mesure):

De votre point de vue, êtes-vous plutôt intéressés par :

- Une quantification composé par composé
- Une mesure globale (indicateur silicium)

Si possible, pouvez-vous joindre à ce formulaire, une de vos fiches d'analyses concernant les COVSi pour le biogaz en amont et aval de l'unité de traitement si le site est équipé. Vous pouvez anonymiser le ou les sites concernés

5. EPURATION DU BIOGAZ VIS-A-VIS DES COVSi

Préconisez-vous de mettre en place un traitement épuratoire du biogaz sur vos installations de valorisation : Oui Non

Si oui :

Quel type de traitement :

A partir de quelle teneur de COVSi ou de quels problèmes rencontrés :

Si non, pourquoi ? :

Comment sont choisis les systèmes d'épuration du biogaz ? :

Si Charbon Actif : Fréquence de changement :

Réalisez-vous un suivi des performances épuratoires sur les COVSi : Oui Non

Si oui, ce suivi vous sert-il à optimiser la gestion du traitement épuratoire du biogaz :

Oui Non

6. EXPRESSION LIBRE

(Exprimez ici des remarques qui vous semblent importantes en lien avec la problématique silicium dans les biogaz qui ne sont pas développées dans les parties ci-dessus) :

Si vous avez coché C

(Fournisseurs de systèmes de valorisation)

2. DESCRIPTION DE VOS OFFRES

Sur quels sites de production de biogaz avez-vous installé des unités de valorisation :

- ISD
- STEP
- Méthaniseur
- Biogaz agricole
- Autre (précisez) :

3. PROBLEMATIQUE COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Rencontrez-vous, des problèmes liés aux COVSi : Oui Non

Si oui, lesquels (Décrivez de manière la plus exhaustive possible les problèmes rencontrés en fonction des origines des biogaz, nature des problèmes, casse, surcoûts, etc.) :

Si non, connaissez-vous les problèmes potentiels liés à ces composés : oui Non

Quels sont vos spécifications vis-à-vis des COVSi :

Comment avez-vous déterminé ces spécifications ? :

4. ANALYSE DES COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Réalisez-vous des analyses pour connaître les teneurs en COVSi sur un site avant d'installer une unité de valorisation ? :

Oui Non

Si oui : Prestataire analytique :

Fréquence :

Localisation du point de piquage :

Technique de prélèvement :

Méthode d'analyse :

Limite de détection :

Limite de quantification :

Coût des analyses :

Comment utilisez-vous les données des analyses COVSi :

Rencontrez-vous (ou le prestataire analytique rencontre-t-il) des difficultés liées au prélèvement, à l'analyse des COVSi ? Oui Non

Si oui, description des difficultés :

Quelle est la teneur moyenne en COVSi des biogaz et/ou la fourchette de teneurs mesurées si vous observez de fortes variations (valeur(s) numérique(s) et unité de mesure):

De votre point de vue, êtes vous plutôt intéressé par :

- Une quantification composé par composé
- Une mesure globale (indicateur silicium)

Si possible, pouvez-vous joindre à ce formulaire, une de vos fiches d'analyses concernant les COVSi pour le biogaz en amont et aval de l'unité de traitement si le site est équipé. Vous pouvez anonymiser le ou les sites concernés.

5. EPURATION DU BIOGAZ VIS-A-VIS DES COVSi

Préconisez-vous de mettre en place un traitement épuratoire du biogaz sur vos installations de valorisation : Oui Non

Si oui :

Quel type de traitement :

A partir de quelle teneur de COVSi ou de quels problèmes rencontrés :

Si non, pourquoi ? :

Quel type de traitement épuratoire conseillez-vous ?

6. EXPRESSION LIBRE

(Exprimez ici des remarques qui vous semblent importantes en lien avec la problématique silicium dans les biogaz qui ne sont pas développées dans les parties ci-dessus) :

Si vous avez coché D

(Fournisseurs de système d'épuration des biogaz)

2. DESCRIPTION DES OFFRES PROPOSEES

Quels types de traitement épuratoire du biogaz proposez-vous ? :

- Silos de Charbon Actif
- Traitement biologique
- Lavage
- Membranes à perméation
- Cryogénie
- Upgrading pour biométhane
- Autre (Précisez) :

Sur quels sites de production de biogaz avez-vous installé des unités de traitement :

- ISD
- STEP
- Méthaniseur
- Biogaz agricole
- Autre (précisez) :

3. PROBLEMATIQUE COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Rencontrez-vous, des problèmes liés aux COVSi : Oui Non

Si oui, lesquels (Décrivez de manière la plus exhaustive possible les problèmes rencontrés, nature des problèmes, casse, surcoûts, etc.) :

Si non, connaissez-vous les problèmes potentiels liés à ces composés : oui Non

Quels sont vos préconisations épuratoires vis-à-vis des COVSi :

Comment dimensionnez-vous les systèmes de traitement vis-à-vis des COVSi ? :

4. ANALYSE DES COVSi (SILICIUM ; SILOXANES ; ETC.)

Réalisez-vous des analyses pour connaître les teneurs en COVSi sur un site avant d'installer une unité de traitement ? :

Oui Non

Si oui : Prestataire analytique :

Fréquence :

Localisation du point de piquage :

Technique de prélèvement :

Méthode d'analyse :

Limite de détection :

Limite de quantification :

Coût des analyses :

Comment utilisez-vous les données des analyses COVSi :

Rencontrez-vous (ou le prestataire analytique rencontre-t-il) des difficultés liées au prélèvement, à l'analyse des COVSi ? Oui Non

Si oui, description des difficultés :

Quelle est la teneur moyenne en COVSi des biogaz et/ou la fourchette de teneurs mesurées si vous observez de fortes variations (valeur(s) numérique(s) et unité de mesure):

De votre point de vue, êtes vous plutôt intéressé par :

- Une quantification composé par composé
- Une mesure globale (indicateur silicium)

Si possible, pouvez-vous joindre à ce formulaire, une de vos fiches d'analyses concernant les COVSi pour le biogaz en amont et aval de l'unité de traitement si le site est équipé. Vous pouvez anonymiser le ou les sites concernés.

5. EPURATION DU BIOGAZ VIS-A-VIS DES COVSi

Proposez-vous des solutions spécifiques d'épuration des COVSi : Oui Non

Si oui, lesquelles :

A partir de quelles teneurs ?

6. EXPRESSION LIBRE

(Exprimez ici des remarques qui vous semblent importantes en lien avec la problématique silicium dans les biogaz qui ne sont pas développées dans les parties ci-dessus) :

ANNEXE B

Tableau B1. Récapitulatif des conditions de la méthode d'analyse de COVSi par GC-FID.

Injecteur	Four	Détecteur FID
260°C (split 10 ml/min) He : 60 kPa	80°C pendant 5 min puis jusqu'à 130°C à 5°C/min	260°C (Gain 12) Air : 50 kPa H ₂ : 50 kPa

ANNEXE C

Tableau C1. Récapitulatif des résultats obtenus de l'analyse des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode développée pour les biogaz d'ISDND de l'appareil A.

Dilution	L2 (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	0,51	0,67	89,30	31,8
10	2,55	2,74	23,88	7,4
5	5,1	5,10	11,77	0,0
1	25,5	24,23	4,00	-5,0

Dilution	D4 (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	0,478	0,70	76,79	46,6
10	2,39	2,48	22,75	3,7
5	4,78	4,60	12,72	-3,7
1	23,9	21,07	5,46	-11,8

Dilution	D5 (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	0,1	0,14	79,64	37,8
10	0,5	0,48	28,96	-3,5
5	1	0,89	9,30	-11,4
1	5	3,8	3,42	-24,0

Dilution	Si total (mg/m ³)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	3,93	5,77	78,53	46,7
10	19,65	20,49	23,79	4,3
5	39,31	37,88	12,00	-3,6
1	196,53	176,83	4,31	-10,0

Tableau C2. Récapitulatif des résultats obtenus de l'analyse des COVSi de la bouteille-étalon « F » avec la méthode développée pour les biogaz de digesteur de l'appareil A.

Dilution	D4 (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	0,478	0,61	3,30	27,4
10	2,39	2,51	3,88	5,1
5	4,78	4,90	3,52	2,4

Dilution	D5 (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	0,1	0,11	39,25	7,7
10	0,5	0,50	3,01	0,3
5	1	0,97	1,64	-3,0

Dilution	Si total (mg/m ³)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
50	3,93	4,55	1,51	15,7
10	19,65	19,40	3,51	-1,3
5	39,31	37,81	3,00	-3,8

Tableau C3. Résultats obtenus de l'analyse direct des COVSi de la bouteille-étalon « f » avec l'appareil C. Les valeurs pour le L2 (en gris) sont sous-estimées.

Composé	Concentration (ppmv)		Ecart-type (%)	Biais (%)
	Cible	Mesurée		
L2	0,105	0,13	17,6	21,9
L3	0,100	0,11	18,7	5,9
D4	0,098	0,09	9,1	-7,5
D5	0,099	0,09	3,1	-8,4
TMSol	0	0,65	29,3	x