



**HAL**  
open science

# Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène - Analyse - Traitement - Impact sur la valorisation des biogaz

Claire Chottier

► **To cite this version:**

Claire Chottier. Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène - Analyse - Traitement - Impact sur la valorisation des biogaz. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0040 . tel-00715818

**HAL Id: tel-00715818**

**<https://theses.hal.science/tel-00715818>**

Submitted on 9 Jul 2012

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

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

THESE

**Composés Organiques Volatils du Silicium et  
sulfure d'hydrogène  
Analyse - Traitement - Impact sur la valorisation des biogaz**

Présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON**

Pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

Ecole doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

***Claire CHOTTIER***

Soutenue le 19 Mai 2011 devant la Commission d'Examen

**Jury**

---

BERTRAND-KRAJEWSKI Jean-Luc	Professeur <b>INSA Lyon</b>	Président
CHOVELON Jean-Marc	Professeur <b>Université Claude Bernard Lyon1</b>	Co-Directeur de thèse
CREST Marion	Ingénieur de recherche <b>SUEZ Environnement</b>	Examinatrice
GERMAIN Patrick	Professeur <b>INSA Lyon</b>	Directeur de thèse
GUILLOT Jean-Michel	Professeur <b>Ecole des Mines d'Alès</b>	Rapporteur
HAUSLER Robert	Professeur <b>Ecole de Technologie Supérieure Montréal</b>	Rapporteur
LAFORREST Valérie	Maître de recherche <b>Ecole des Mines de Saint-Etienne</b>	Examinatrice

---

Thèse préparée en cotutelle entre le Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon avec le soutien de la région Rhône-Alpes et du Cluster Environnement









THESE

**Composés Organiques Volatils du Silicium et  
sulfure d'hydrogène  
Analyse - Traitement - Impact sur la valorisation des biogaz**

Présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON**

Pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

Ecole doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

***Claire CHOTTIER***

Soutenue le 19 Mai 2011 devant la Commission d'Examen

**Jury**

---

BERTRAND-KRAJEWSKI Jean-Luc	Professeur <b>INSA Lyon</b>	Président
CHOVELON Jean-Marc	Professeur <b>Université Claude Bernard Lyon1</b>	Co-Directeur de thèse
CREST Marion	Ingénieur de recherche <b>SUEZ Environnement</b>	Examinatrice
GERMAIN Patrick	Professeur <b>INSA Lyon</b>	Directeur de thèse
GUILLOT Jean-Michel	Professeur <b>Ecole des Mines d'Alès</b>	Rapporteur
HAUSLER Robert	Professeur <b>Ecole de Technologie Supérieure Montréal</b>	Rapporteur
LAFORREST Valérie	Maître de recherche <b>Ecole des Mines de Saint-Etienne</b>	Examinatrice

---

Thèse préparée en cotutelle entre le Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon avec le soutien de la région Rhône-Alpes et du Cluster Environnement





## INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> <a href="http://eдея.ec-lyon.fr">http://eдея.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a>	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Insa : H. CHARLES	Mme Gundrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 <a href="mailto:e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> <a href="http://ww2.ibcp.fr/ediss">http://ww2.ibcp.fr/ediss</a>  Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 <a href="mailto:infomaths@bat710.univ-lyon1.fr">infomaths@bat710.univ-lyon1.fr</a>
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 -Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 -Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
ScSo	ScSo*  M. OBADIA Lionel  Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie





## REMERCIEMENTS

*Comment débiter ces remerciements, la question n'est pas aisée. Penser à tout le monde n'est pas chose évidente, c'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer, avec qui j'ai eu la chance de travailler et avec qui j'ai partagé ces années.*

*Mais... reprenons du commencement... ou plutôt de la fin!*

Dans un premier temps, je tiens à remercier chaleureusement **Jean-Michel GUILLOT** et **Robert HAUSLER** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse et également pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je remercie également les autres membres du jury, à savoir **Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI**, **Marion CREST** et **Valérie LAROREST** pour avoir accepté de juger ce travail dans leurs rôles respectifs de président et d'examinatrices.

Un petit mot spécial pour **Marion**, puisque tu as été bien plus qu'examinatrice de ces travaux ; en effet tout au long de cette thèse j'ai eu le grand plaisir de pouvoir collaborer avec toi sur ce passionnant programme « silox » dans notre jargon, échanger sur des sujets plus intéressants les uns que les autres. Et surtout, je n'oublierai pas notre passage fracassant à Sardinia, dont d'autres se rappelleront sûrement !

Mes remerciements vont ensuite, évidemment, à **Patrick GERMAIN** et **Jean-Marc CHOVELON**, directeur et co-directeur de thèse.

**Patrick**, je tiens à vous adresser mes plus profonds remerciements pour votre confiance, votre soutien pendant ces années, votre bonne humeur et votre capacité à positiver (même quand tout est remis en question) ... Ces travaux n'auraient pu être ce qu'ils sont sans votre implication et vos encouragements.

**Jean-Marc**, je tiens à vous remercier particulièrement pour avoir fait en sorte que la participation et l'implication IRCElyonnaise à ces travaux reste possible et ce, malgré les aléas connus par le laboratoire en cette époque où les déménagements de locaux allaient bon train.

*Reprenons maintenant la narration de cette histoire d'un point de vue plus informel !*

*Il était une fois, la thèse...*

*Entre Stairway to Heaven [Led Zeppelin 1971] et Highway to Hell [AC/DC 1979] mon cœur balance, tout dépend des moments, de l'avancement, des mois qui passent, quoiqu'il en soit ces presque 4 ans à la date de rédaction de ces lignes se sont inscrits entre des moments Rock n'Roll, HardRock voire HardCore, pour la fin de la rédaction, c'est pourquoi tout naturellement ces remerciements seront un peu en musique...*

Il en va de soi, la thèse ce n'est pas (toujours) comme mener la vie de bohème [Charles Aznavour 1966], par ce clin d'œil je tiens évidemment à remercier **Rémy Gourdon** de m'avoir accueillie au LGCIE Carnot pour la réalisation de ma thèse et surtout pour toutes ses prestations vocales et d'accordéoniste [Edith Piaf 1940] ! Je remercie également **Jean-Marc** et **Ludovic Fine** pour leur accueil à l'IRCE dans les locaux, à l'époque, du rez-de-chaussée de Chevreuil. Ludovic, merci pour toutes ses connaissances chromatographiques que j'ai pu apprendre, pour ta persévérance dans la conception du retors banc de dilution, et pour ton aide lors des manips !

Mes remerciements vont ensuite à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer pour rendre ses travaux possibles, je pense notamment à **Ruben Vera** du service de DRX, **Karine Masenelli** et **Annie Malchère** pour le MEB, tous les gestionnaires de sites qui nous

ont toujours accueillis à bras ouverts pour la réalisation des manips de terrain : **Fayçal, Sébastien, Hervé, Olivier**, etc. ainsi que toutes les personnes rencontrées sur site avec qui nous avons pu échanger et apprendre tant de choses impossibles à découvrir autrement.

Je remercie également l'ensemble des enseignants avec qui j'ai partagé mes nombreuses heures de TP ou discuté de tout et de rien : **Valérie, Laurent, Mathieu, Vincent, Arthur, Marie, Patrick, Jessica, Nicolas, Pauline, Pedro, Lionel**, et tous ceux que j'oublie ainsi que **Blanche, Tiphaine et Hervé** de la plateforme TP Chimie. Et comme on dit, ca y'est l'école est finie ! [Sheila 1963].

Il est grand temps à présent de remercier comme on l'appelle entre nous la « silox team » : Patrick en leader et les siloxanettes et siloxanets. Merci beaucoup à vous tous !! Ce manuscrit est au final signé que par un seul nom mais c'est uniquement grâce à l'ensemble des travaux de notre « silox team », sous toutes ces configurations possibles, que ce travail (que ce soit pour le fond et la forme [Lofofora 2003]) est ce qu'il est aujourd'hui ! **Gaëlle Ducum, Hervé Perier-Camby, Vincent Chatain, Patrick**, avec qui j'ai partagé de longues heures dans le froid, le vent, le chaud, la pluie, la neige, etc. lors des nombreuses sorties terrain. Ce sont des moments inoubliables que j'ai passés avec vous, avec entre autres, les aléas des moteurs arrêtés, le colmatage des fuites, le célèbre « chez mémère », l'hôtel sans eau chaude ni chauffage, les repas à nos « cantines » préférées lors des sorties, etc.

**Gaëlle**, notre Madonna des décharges, un grand merci aussi pour ton implication dans la thèse, tes relectures, et surtout ta bonne humeur, les petits pas de danse appris pour lutter contre le froid, et surtout pour la célèbre histoire du gilet jaune ,!!

**Hervé**, notre Mc Gyver, un énorme merci pour ta précieuse présence sur le terrain, comment pourrait-on faire sans toi !

**Vincent**, merci de tout ce temps passé sur la thématique silicium/biogaz, pour ta gentillesse et pour ta disponibilité.

**Mathieu Gautier**, merci pour ton implication dans ma thèse dès ton arrivée au labo, et tes lumières pour les manips de DRX et de MEB.

**Valérie Desjardin**, je tiens à te remercier, outre le partage de ton expérience des TP premier cycle ce qui m'a fait gagner un temps considérable, pour m'avoir permis d'installer mes manips en salle microbio. Par ailleurs, un autre grand merci à **Richard Poncet** notre autre Mc Gyver pour l'amélioration de cette manip.

Viens ensuite la part de celle qui fut ma collègue de bureau pendant la thèse, **Aurélié Ohannessian** (ou bien est-ce o'hannessian ?, j'ai comme un doute qui subsiste... tout ça me fait penser au Connemara [Michel Sardou 1981]). Toi qui as initié cette lignée silicium... tout aussi bien que tes « cousins » ont initié la filière jeans et rideaux, que de très bons moments passés, merci pour ta précieuse amitié, ton soutien au quotidien, les longues heures à converser science [System Of A Down 2001] (ou autre, évidemment, il y a eu beaucoup d'autres !!). Puis **Baptiste Laubie** a pris ta place, notre futur prix Nobel ou tout du moins big chief à la place du big chief !! La relève a été de qualité, évidemment les discussions d'ordre capillaire étaient nettement moins importantes ! Baptiste merci aussi pour ton amitié !

Un énorme merci également à l'équipe analyse : **Nathalie Dumont et David Lebouil** pour les centaines et centaines d'échantillons que je vous ai fournis, pour votre forte implication dans la recherche d'optimisation et de développement des analyses.

Evidemment, cette « silox team » ne serait pas complète sans tous les stagiaires de PFE, Master qui ont apporté eux aussi leurs contributions comme une pierre [Audioslave 2002] du grand édifice de la compréhension des silicones dans l'environnement : **Emilie, Izabel, Jeanne, Sébastien, Jennifer**, ... Merci à vous !

Cette « silox team » fait bien, bien sûr, partie d'un tout : le LGCIE. Je tiens à remercier tous les enseignants chercheurs et personnels administratifs que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai pu partager de très bons moments notamment **Denise** (hippie un jour, hippie toujours), **Hassen** (qui lui aussi est en train de prendre la relève de la « silox team »), **Nathalie** et **Frédérique** (nos secrétaires de choc), **Pierre**, **Christine**, **Jacques** (vive la tarentelle), **Rémy B**, **Carole**, **Karim**, et tous les autres.

Dans cette grande aventure qu'est la thèse, une belle part est faite à tous mes « compatriotes » et amis doctorants. Entre mon arrivée et mon départ [*Prohom 2004*], le vivier doctorant a évolué mais il n'en reste pas moins que vous avez tous contribué de près ou de loin à cette expérience. Merci à vous tous : **Ronanito**, **Nico**, **Auré**, **Samuel**, **Joaneson**, **Caroline** pour les anciens et **Marite**, **Baptisto**, **Lorenute**, **Boram-ette**, **Julio de la Pampa**, **Léa**, **Julien C**, pour les nouveaux. Merci pour tous les moments intra et extra laboratoire en compagnie de toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et apprécier grâce à vous !

Durant toutes ces années, ont été également présents mes amis, amis de tous les jours, de toujours. **Melin**, **Raf**, **Fab**, **Amel**, **Soso**, **Jojo**, **Popo**, **Axelle**, **Kentin**, **Laurette**, **Dam's**, **Tom**, **Célia**, **Julix**, **Anne Line**, **Stef**, **Virg'**, je ne vais pas faire une liste exhaustive, de toute façon je sais que vous vous reconnaitrez tous ! Merci d'avoir toujours été là pour moi, présents quoi qu'il arrive, que vous soyez près ou à l'autre bout du monde. Vous les copains, je ne vous oublierai jamais... [*Sheila 1964*].

Je tiens également à remercier du fond du cœur ma mère, **Fabienne**, qui a toujours voulu le meilleur pour moi. Merci pour tout, je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui sans cela.

Pour finir, je ne sais comment remercier mon **Julien**, mon « hibou », il n'y a pas de mots pour exprimer tout ce que tu m'as apporté. Je ne sais pas ce que je serais sans toi, ni comment j'aurais pu traverser l'ensemble de la thèse et ses déboires sans toi, ton soutien et la façon dont tu crois en moi quand moi je n'y arrive pas. Il n'y a que sous ton aile [*Eiffel 2009*] que je suis moi. Merci de faire partie de moi...

Merci [*MacZde Carpate 2004*].

- 1) *AC/DC 1979* – Highway to Hell, *Highway to hell*, Atlantic Records
- 2) *Audioslave 2002* – Like a Stone, *Audioslave*, Epic Records
- 3) *Charles Aznavour 1966* – La bohème, *La bohème*, Barclay
- 4) *Edith Piaf 1940* – L'accordéoniste, *écrit par Michel Emer*
- 5) *Eiffel 2009* – Sous ton aile, *A tout moment*, PIAS
- 6) *Led Zeppelin 1971* – Stairway to Heaven, *Led Zeppelin IV*, Atlantic Records
- 7) *Lofofora 2003* – Le Fond et la Forme, *Le fond et la forme*, M10
- 8) *MacZde Carpate 2004* – Choukrane, *A l'intérieur*, Undergrouille/Yelen musiques
- 9) *Michel Sardou 1981* – Les lacs du Connemara, *Les lacs du Connemara*, Tréma
- 10) *Prohom 2004* – Départ, *Peu importe*, Polydor/Universal
- 11) *Sheila 1963* – L'école est finie, *Le sifflet des copains – L'école est finie*, Philips
- 12) *Sheila 1964* – Vous les copains, je ne vous oublierai jamais, *Ecoute ce disque*, Philips
- 13) *System Of A Down 2001* – Science, *Toxicity*, American Recordings





## COMMUNICATIONS

### POSTERS

1) Réunion annuelle de la communauté scientifique régionale en environnement – Journée organisée par le Cluster Environnement et Envirhônalp – 13 Mai 2008 – ENS LSH, Lyon.

2) Réunion annuelle de la communauté scientifique régionale en environnement – Journée organisée par le Cluster Environnement et Envirhônalp – 11 Mai 2009 – Siège de la région Rhône-Alpes, Charbonnières-les-Bains.

3) Journée scientifique du CODEGEPRA 2009 - Le Génie des Procédés appliqué à la transformation de la biomasse en énergie et produits - 15 septembre 2009 - IFP-Lyon – *Obtention ex aequo du 2<sup>ème</sup> prix poster.*

### COMMUNICATIONS ORALES

1) M. Crest, C. Chottier, P. Camacho, A. Ohannessian, V. Chatain and P. Germain (2009). Comparison of two analytical methods to quantify volatile organo silicon compounds (VOSiC) contents in landfill biogas. **SARDINIA 2009 - Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia, Italy.**

2) C. Chottier (2010). Energy recovery from biogas. Tsinghua summer school, organisée par le CEFCEET- 3 Septembre 2010 – INSA Lyon, Villeurbanne.

### ACTES DE CONFERENCES

1) M. Crest, C. Chottier, P. Camacho, A. Ohannessian, V. Chatain and P. Germain (2009). Comparison of two analytical methods to quantify volatile organo silicon compounds (VOSiC) contents in landfill biogas. **In** : *Twelfth International conference on Energy and landfill gas, 5-9 Octobre 2009. Proceedings Sardinia 2009.*

2) P. Germain, A. Ohannessian, C. Chottier, V. Chatain, V. Desjardin, G. Ducom. Les silicones dans les déchets : un frein à la valorisation énergétique des biogaz? 28-31 Mars 2010. Alexandrie, Egypte.

3) M. Crest, C. Chottier, L. Fine, V. Chatain, G. Ducom, J.M. Chovelon, P. Germain (2010). On the reliability of sampling and analytical methods to quantify volatile organo silicon compounds (VOSiC) contents in landfill gas. **In** : *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 8-11 Novembre 2010. Proceedings Venice 2010.*





## SOMMAIRE

ABREVIATIONS	23
RESUME	25
Introduction	31
Chapitre 1 : Etat de l'art	37
1. Le biogaz	37
1.1. Définition et généralités	37
1.2. Les sources d'émission de biogaz	37
1.2.1. Les productions naturelles	37
1.2.2. Les productions maîtrisées et/ou volontaires	38
1.3. La méthanisation	38
1.3.1. Les mécanismes de formation du biogaz	38
1.3.2. Estimation des potentiels méthanogènes	40
1.4. Composition des biogaz	41
1.5. Les atouts du biogaz en tant que source d'énergie	42
1.6. Impact sur l'effet de serre	44
1.7. Bilan	45
2. La valorisation du biogaz	45
2.1. Introduction	45
2.2. Les chiffres de la valorisation en Europe	46
2.3. Valorisation thermique	49
2.4. Production d'électricité	49
2.4.1. Moteurs à gaz	50
2.4.2. Turbine à vapeur couplée à un alternateur	52
2.4.3. Turbine à combustion couplée à un alternateur	52
2.4.4. Piles à combustible (Fuel Cells)	53
2.4.5. Conditions économiques du rachat de l'électricité en France	55
2.5. Introduction dans les réseaux de gaz naturel	55
2.6. Carburant automobile	58
2.7. Bilan de la valorisation du biogaz et ses freins majeurs	60
3. Les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi)	63
3.1. A l'origine... Les silicones	63
3.1.1. Définition	63
3.1.2. Un bref historique	63
3.1.3. Nomenclature	63
3.1.4. Propriétés physico-chimiques des PDMS	64
3.1.5. Utilisation des silicones	65
3.1.6. Des silicones dans les déchets aux COVSi dans les biogaz	65
3.2. Les COVSi	66
4. Analyse des COVSi	69
4.1. Les techniques d'échantillonnage des COVSi du biogaz	69
4.1.1. Prélèvement sans préconcentration	69

Sacs	69
Canisters	69
Ampoules à gaz	70
4.1.2. Prélèvement avec préconcentration	70
Absorption par solvant	70
Adsorption sur support solide	70
4.2. Les outils analytiques utilisés pour les COVSi	71
4.2.1. Techniques séparatives des COVSi basées sur la Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)	71
Principe de la GC	71
DéTECTEUR à Ionisation de Flamme (FID)	72
DéTECTION par Spectrométrie de Masse (MS)	72
DéTECTION par Spectrométrie d'Emission Atomique (AES)	73
Double détection	73
Artefacts possibles	74
4.2.2. Techniques séparatives basées sur la Chromatographie en Phase Liquide Haute Performance (HPLC)	76
4.2.3. Techniques d'analyses basées sur la détermination du silicium total sans séparation des COVSi	76
Principe	76
Artefacts possibles	77
4.2.4. Techniques émergentes alternatives	77
Microcapteurs	77
On-line	78
Analyse directe de matrice gazeuse par Spectrométrie de Masse en Tandem avec Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI-MS <sup>2</sup> )	78
4.3. Résumé et bilan des techniques de prélèvements et d'analyses employées pour l'analyse des COVSi dans les matrices biogaz	78
5. Les procédés d'épuration du biogaz	81
5.1. La condensation par cryogénie	81
5.2. Procédés d'épuration par adsorption (gaz-solide)	82
5.2.1. Principe de l'adsorption	82
La physisorption	82
La chimisorption	82
5.2.2. Systèmes de traitement industriel basés sur l'adsorption	83
5.2.3. Épuration d'H <sub>2</sub> S par adsorption	84
5.2.4. Élimination des COVSi par adsorption	84
5.3. Procédés d'épuration par absorption (gaz-liquide)	86
5.3.1. Principe de l'absorption	86
Absorption physique	86
Absorption chimique (= abattement chimique)	86
5.4. Autres procédés d'épuration	87
5.4.1. Biofiltration	87
5.4.2. Membrane à perméation	88
5.4.3. Oxydation	88
5.5. Conclusion sur les traitements	88

6. Bilan et orientation des travaux	88
<b>Chapitre 2 : Analyse des dépôts moteurs</b>	<b>93</b>
1. Introduction	93
2. Matériels et méthodes	93
2.1. Les dépôts moteurs	93
2.2. Analyses élémentaires	94
2.2.1. Principes généraux	94
ICP-OES	94
ICP-MS	95
2.2.2. Caractéristiques techniques et protocoles	96
2.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	97
2.3.1. Principe général de la DRX	97
2.3.2. Caractéristiques du diffractomètre et paramètres d'analyse	98
2.4. ThermoGravimétrie couplée à une Analyse Calorimétrique Différentielle (TG-ACD)	99
2.4.1. Principes généraux de la thermogravimétrie et de l'analyse calorimétrique différentielle	99
ThermoGravimétrie (TG)	99
Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD)	100
2.4.2. Caractéristiques du calorimètre et paramètres d'analyse	100
2.5. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une Microanalyse X (MEB/EDS)	101
2.5.1. Principe	101
Microscopie électronique à balayage (MEB)	102
Micro-analyse X (EDS)	102
2.5.2. Caractéristiques du microscope et paramètres d'analyse	103
3. Résultats et discussion	103
3.1. Analyses élémentaires des dépôts solides	103
3.1.1. Comparatif des compositions élémentaires au sein d'un même moteur	103
3.1.2. Comparatif intersites des compositions élémentaires des dépôts	106
3.1.3. Discussion préalable	109
3.2. Diffraction des Rayons X et identification des espèces minérales cristallisées	111
3.2.1. Détermination des taux de cristallinité	111
3.2.2. Comparatif intersite	112
Identification des espèces cristallisées	112
Détermination des teneurs des diverses espèces minérales dans la phase cristalline par DRX	113
3.2.3. Couplage des résultats à l'analyse élémentaire	114
Estimation des teneurs des différentes espèces chimiques dans la globalité des dépôts	114
Répartition des espèces minérales identifiées entre les phases cristallines et amorphes	116
3.2.4. Dureté des espèces minérales identifiées et quantifiées	117
3.3. TG-ACD	118

3.3.1. Comparatif général intersites	118
3.3.2. Interprétations des pertes de masses	120
3.4. MEB-EDX	124
3.4.1. Porosité des échantillons	124
3.4.2. Morphologie de la surface	124
3.4.3. Associations élémentaires (cartographies X)	125
3.4.4. Observation de structures cristallines	127
3.4.5. Etude de la teneur en antimoine	127
3.4.6. Etude de l'échantillon V	128
3.5. Discussion filière	129
3.5.1. Origine des éléments présents dans les dépôts	129
3.5.2. Préconisation de manipulation des dépôts	133
Mode opératoire de prélèvement	133
Protection individuelle	133
3.5.3. Bilan et réflexions méthodologiques	133
<b>Chapitre 3 : Analyse des COVSi – Comparatif de méthodes</b>	<b>139</b>
1. Introduction	139
2. Matériels et méthodes	139
2.1. Production d'étalons en phase gazeuse - Banc de dilution	140
2.1.1. Principe	140
2.1.2. Caractérisation du débit du flux d'air principal en fonction du régime d'alimentation du ventilateur	141
2.1.3. Linéarité de la vaporisation	141
2.2. Techniques de prélèvement	142
2.2.1. Sac Tedlar	142
2.2.2. Tubes adsorbants	143
Tubes pour extraction par solvant	143
Tubes pour thermodésorption	143
2.2.3. Absorption par solvant	143
2.3. Techniques Analytiques	144
2.3.1. Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)	145
Principe de la GC	145
Détection par Spectrométrie de Masse (MS)	145
Appareillage et caractéristiques techniques	145
2.3.2. Spectrométrie d'Emission Optique couplée à un Plasma Induit par haute fréquence (ICP-OES)	147
Principe de l'ICP-OES	147
Appareillage et caractéristiques de l'ICP-OES	147
Minéralisation des solutions contenant les COVSi	148
2.3.3. Analyse complémentaire – Carbone Organique Total	149
3. Résultats et discussion	149
3.1. Analyse des COVSi par GC-MS	149
3.1.1. Comparatif et évaluation des méthodologies : approche laboratoire	150

Evaluation comparative de l'influence du solvant en injection liquide	150
Comparatif des recouvrements des couples adsorbant/solvant de désorption	152
Comparatif des étalonnages des COVSi en solution dans l'EtOH par injection liquide et thermodésorption après dopage liquide de tube Tenax	153
Comparatif des facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène	155
3.1.2. Quantification des COVSi d'un biogaz réel par TD-GC-MS	157
Teneur en COVSi et variabilité temporelle du biogaz sur un site donné	157
Comparatif pour 2 modes de prélèvement : sac Tedlar / tube Tenax	159
COVSi majoritaires en ISDND : confirmation par l'analyse d'un autre biogaz	159
3.2. Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption dans un solvant	161
3.2.1. Recouvrement du TMSol en matrice aqueuse	161
3.2.2. Influence des paramètres de l'ICP-OES pour l'évaluation des teneurs en TMSol en matrice aqueuse	162
Choix de la raie du silicium et influence de la Hauteur d'observation ( $H_{obs}$ )	163
Influence de la température initiale de l'échantillon	165
Influence de la puissance du générateur	165
Influence de la vitesse de pompe	166
Influence de la densité du brouillard (Pression de nébulisation)	166
Influence de la géométrie de la chambre de nébulisation et du nébuliseur	167
Influence de la température de la chambre de nébulisation	168
3.2.3. Minéralisation du TMSol en matrice aqueuse	169
Comparaison des réactifs de minéralisation à pouvoirs oxydants variés en conditions drastiques	169
Optimisation de la minéralisation à l'acide sulfurique + persulfate d'ammonium ( $H_2SO_4$ / $(NH_4)_2S_2O_8$ )	170
Influence relative de l'acide sulfurique et du persulfate	171
Gamme de concentration d'application de la minéralisation par l'acide sulfurique et le persulfate en conditions douces	172
3.2.4. Facteurs de réponse des COVSi en matrice organique (éthanol)	173
Réponse des COVSi en matrice eau / éthanol (50/50 volumique)	174
Réponse des COVSi en matrice éthanol pur	175
3.3. Comparatif des prélèvements en sac Tedlar et par absorption sur biogaz réel	177
3.4. Bilan comparatif des 2 méthodes d'analyse des COVSi dans un biogaz	178
<b>Chapitre 4 : Epuration d'<math>H_2S</math> et des COVSi</b>	<b>185</b>
1. Introduction	185
2. Traitement gaz-solide = adsorption	185
2.1. Caractéristiques des adsorbants	186
2.2. Adsorbent pour les tests comparatifs gaz-solide	186
2.2.1. Optimisation des paramètres de fonctionnement	187
2.2.2. Conditions d'utilisation pour les essais sur site (biogaz réel)	187
2.2.3. Conditions d'utilisation pour les essais laboratoire (bouteille d' $H_2S$ )	189
2.3. Adsorbent de traitement industriel	189
2.4. Instrumentations de mesure et de prélèvements	189
2.4.1. Analyseurs de gaz	189
2.4.2. Kit de prélèvement des COVSi et analyse par ICP-OES	190
2.4.3. Prélèvement sur tubes Tenax et analyse par TD-GC-MS	190
2.4.4. Indicateurs d'efficacité de traitement	190

2.5. Résultats et discussion	190
2.5.1. Epuration d'H <sub>2</sub> S	190
Essais comparatifs à l'échelle pilote sur biogaz réel	190
Essais comparatifs à l'échelle pilote au laboratoire	193
Adsorbeur industriel	194
Bilan comparatif sur les quantités d'H <sub>2</sub> S adsorbées dans les différents essais	194
2.5.2. Epuration des COVSi à l'échelle pilote pour le CA 2	196
3. Traitement gaz-liquide = absorption	200
3.1. Principe du pilote de traitement gaz-liquide	200
3.2. Optimisation des paramètres de fonctionnement	202
3.3. Instrumentations de mesure et de prélèvement	202
3.4. Résultats et discussion	202
3.4.1. Taux d'abattement avec recirculation de la solution de lavage	203
3.4.2. Taux d'abattelements en continu (= flux perdu)	206
3.4.3. Régénération des solutions de lavage - Faisabilité	208
4. Bilan et réflexion	208
Conclusion générale	213
Perspectives	217
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	221
Annexe 1 : Incertitudes sur les analyses élémentaires	239
Annexe 2 : Caractéristiques techniques du diffractomètre	240
Annexe 3 : Analyses élémentaires détaillées des dépôts moteurs	241
Annexe 4 : Résultats détaillés DRX	242
Annexe 5 : Résultats détaillés ATG-DSC	244
Annexe 6 : Détails des cartographies X des dépôts solides	247
Annexe 7 : Etalonnage des COVSi en solution dans l'EtOH par injection liquide et par thermodésorption après dopage de tube	249
Annexe 8 : Facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène en injection liquide et en thermodésorption	251
Annexe 9 : Taux d'abattement des CA en condition terrain échelle pilote sans mise à zéro du palier final	252
LISTE DES FIGURES	257
LISTE DES TABLEAUX	262
LISTE DES EQUATIONS	264







## ABREVIATIONS

ACD	: Analyse Calorimétrique Différentielle
ADEME	: Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AES	: Spectrométrie d'Emission Atomique
AFC	: Alkaline Fuel Cell
AFT	: Applied Filter Technology
AFSSET	: Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
ATEX	: ATmosphère EXplosive
DIB	: Déchet Industriel Banal
CA	: Charbon Actif
CIT	: Carbone Inorganique Total
COT	: Carbone Organique Total
CT	: Carbone Total
COV	: Composé Organique Volatil
COVSi	: Composé Organique Volatil Silicié
CSHPF	: Comité Supérieur d'Hygiène Public de France
CV	: Coefficient de Variation
D3	: Hexaméthylcyclotrisiloxane
D4	: Octaméthylcyclotétrasiloxane
D5	: Décaméthylcyclopentasiloxane
D6	: Dodécaméthylcyclohexasiloxane
DCP	: Direct-Current Plasma
DMSD	: DiMéthylSilaneDiol
DRX	: Diffraction des Rayons X
ED	: Eau Déminéralisée
EDTA	: Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (= microanalyse X)
EtOH	: Ethanol
FID	: Détecteur à Ionisation de Flamme
F <sub>r</sub>	: Facteur de réponse
FT-ICR	: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
GC	: Chromatographie en Phase Gazeuse
GDF	: Gaz De France
GrDF	: Gaz réseau De France
GSO	: Gaz Sud-Ouest
HPLC	: Chromatographie Liquide Haute Performance
HR	: Haute Résolution
I	: Intensité
IC	: Ionisation Chimique
ICP	: Inductively Coupled Plasma (= Plasma Induit par haute fréquence)
IE	: Impact Electronique
IRCElyon	: Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
ISD	: Installation de Stockage de Déchets
ISDND	: Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux
L2	: Hexaméthylidisiloxane
L3	: Octaméthyltrisiloxane
L4	: Décaméthyltétrasiloxane
L5	: Dodécaméthylpentasiloxane
LD	: Limite de Détection
LGCIE	: Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
LMCU	: Lille Métropole Communauté Urbaine
MCFC	: Molten Carbonate Fuel Cell
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage

MeOH	: Méthanol
MS	: Spectrométrie de Masse
NIST	: National Institute of Standards and Technology
OES	: Spectrométrie d'Emission Optique
OHPA	: Obligate Hydrogen Producing Acetogens
OM	: Ordures Ménagères
PAFC	: Phosphoric Acid Fuel Cell
PBM	: Potentiel Bio-Méthanogène
PC	: Pouvoir Calorifique
PCI	: Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	: Pouvoir Calorifique Supérieur
PDMS	: PolyDiMéthylSiloxane
PEHD	: PolyEthylène Haute Densité
PEFC	: Polymer Electrolyte Fuel Cell (=PEMFC)
PEMFC	: Proton Exchange Membrane Fuel Cell
pH	: potentiel Hydrogène
PID	: Détecteur à Photo Ionisation
PM	: PhotoMultiplicateur
PP	: PolyPropylène
ppmv	: partie par million volumique
PSA	: Pressure Swing Adsorption
PSS	: Pressure Swing Sorption
PU	: PolyUréthane
PVC	: PolyVinylChlorure
Pvap	: Pression de vapeur
Q <sub>gaz</sub>	: Débit gazeux
Q <sub>liq</sub>	: Débit liquide
REE	: Rare Earth Element (= terres rares)
RF	: RadioFréquence
RH	: Humidité Relative
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RX	: Rayon X
SAG	: Selective Active Gradient
SG	: Gel de Silice
SIM	: Single Ion Monitoring
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell
SPE	: Solid Phase Extraction
SS	: Stainless Steel (=Inox)
STEP	: STation d'EPuration
T	: Tenax
TAC	: Turbine A Combustion
TD	: ThermoDésorption
tep	: tonne équivalent pétrole
TG	: ThermoGravimétrie
TGAP	: Taxe Générale sur les Activités Polluantes
TMS	: TétraMéthylSilane
TMSF	: TriMéthylSilylFluorure
TMSol	: Triméthylsilanol
TOF	: Time Of Flight (=Temps de vol)
TSA	: Temperature Swing Adsorption
u.a.	: unité arbitraire
UE	: Union Européenne
UV	: Ultra Violet
uma	: unité de masse atomique

## RESUME

La valorisation des biogaz, en tant que source d'énergie renouvelable, fait partie des nouvelles stratégies de diversifications énergétiques à l'échelle européenne, comme mondiale. En France, les marges de progression dans ce domaine sont encore importantes. Un des freins technico-économiques à cette valorisation est relatif aux impuretés contenues dans les biogaz qui pénalisent les procédés industriels de transformation de leur potentiel énergétique. Parmi les composés trace du biogaz, les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi, communément appelés "siloxanes") restent les plus méconnus, et dont l'impact négatif sur la filière est conséquent, au même titre que celui du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S).

L'approche de la problématique et la réflexion ont été construites, et développées avec la volonté de prendre en compte la réalité de l'exploitation industrielle, dans notre cas, les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND).

C'est dans ce sens que les recherches ont été articulées en 3 parties :

La première partie est consacrée à ce qui constitue le principal blocage lors de l'utilisation de biogaz en moteur thermique, à savoir les dépôts abrasifs qui pénalisent leur fonctionnement mécanique et les coûts de maintenance associés. Les dépôts prélevés sur plusieurs sites industriels ont été analysés finement : analyses élémentaire, par diffraction de rayons X, par microcalorimétrie, et par microscopie électronique. Il ressort de cette étude qu'il est possible d'utiliser les caractéristiques physico-chimiques d'un dépôt comme un indicateur de la qualité du biogaz dont il est issu. Les dépôts solides sont apparus plus complexes que de la silice et des silicates (comme la littérature le suggère), et contiennent en proportions non négligeables (6 à 68% massique) du sulfate de calcium, ainsi que de nombreux (pseudo-)métalloïdes (Sb, As, P, Sn) et du zinc. Les teneurs sous forme oxydes des métalloïdes peuvent atteindre par exemple jusqu'à 20% massique pour l'antimoine.

La seconde partie décrit un comparatif critique de deux méthodes d'analyses des COVSi (spéciation par GC-MS et analyse globale du silicium par ICP-OES), avec une attention particulière portée sur les biais analytiques liés à la nature même des composés, mais également sur les difficultés associées aux prélèvements et à l'échantillonnage de biogaz sur un site en exploitation. La connaissance de ces biais permet d'appréhender les résultats analytiques avec plus de recul et d'en pondérer les valeurs absolues. Il ressort que les 2 méthodes sont complémentaires à l'heure actuelle compte tenu des lacunes de fiabilité mises en exergue. En résumé, la GC-MS permet une connaissance en détail des COVSi et présente un intérêt pour le diagnostic initial avant implantation d'un système épuratoire du biogaz tandis que la méthode par ICP-OES présente un intérêt accru dans l'objectif de suivi d'efficacité d'un traitement.

Dans la troisième partie, dédiée aux traitements épuratoires du biogaz vis-à-vis des COVSi et d'H<sub>2</sub>S, un comparatif des performances de plusieurs adsorbants (charbons actifs = CA) a été réalisé au laboratoire, en conditions contrôlées, et sur le terrain. Il ressort que les CA présentent une bonne efficacité vis-à-vis des COVSi peu polaires et de poids moléculaires importants tels que D4 et D5, mais sont peu efficaces vis-à-vis du TMSol polaire et du L2. De plus, sur CA la quantité de L2 en sortie de filtre est supérieure qu'en entrée et résulte directement de la condensation avec élimination d'une molécule d'eau de 2 molécules de TMSol. Un réacteur de traitement gaz-liquide a également été testé sur un biogaz industriel pour en apprécier les performances, principalement pour l'épuration des COVSi polaires. Ce système est efficace à 80% sur le TMSol en fonctionnement à flux perdu. La régénération des solutions

de lavage est réalisable par stripping. Il est donc nécessaire d'envisager de nouvelles configurations de traitement adaptées aux caractéristiques du biogaz à épurer.

L'ensemble de cette étude permet de réfléchir scientifiquement sur la pertinence du choix des critères de qualité d'un biogaz, mais aussi sur les méthodes analytiques d'évaluation de ces critères. Ce dernier point est bien entendu fondamental pour toute mise en œuvre et dimensionnement d'un système de traitement épuratoire adapté à un mode de valorisation donné du biogaz.





# INTRODUCTION





## Introduction

Dans le contexte énergétique actuel, avec l'épuisement et le renchérissement des ressources fossiles, le développement des énergies renouvelables est indispensable pour subvenir aux besoins sociétaux. Si le grand public, au travers des médias, est relativement au fait des principes de l'énergie éolienne ou photovoltaïque, il n'en va pas de même pour l'énergie issue de la biomasse, et encore moins celle issue de nos déchets.

La dégradation anaérobie, spontanée et naturelle, de la fraction organique "fermentescible" des déchets enfouis dans les Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) produit un biogaz riche en méthane. On parle d'un processus de méthanisation de la matière organique. Le biogaz peut aussi être produit dans des installations industrielles contrôlées telles que des unités de méthanisation ou des digesteurs. Ces derniers sont surtout utilisés pour traiter les boues de stations d'épuration des eaux usées, mais également les déchets et sous-produits agricoles.

Dans ce domaine, la communauté européenne s'était fixé l'objectif ambitieux de produire 15 Mtep d'énergie primaire biogaz à l'horizon 2010. Cet objectif n'a pas été atteint, puisque les estimations 2010 sont de l'ordre de 8 Mtep seulement. L'essentiel de cette valorisation est d'ailleurs dû aux développements réalisés dans deux pays : l'Allemagne et le Royaume-Uni.

En France, plus de la moitié du biogaz produit est encore brûlé en torchères. Il s'agit d'une obligation légale, à minima, pour lutter contre l'effet de serre, dans la mesure où le méthane y contribue nettement plus que le dioxyde de carbone. Néanmoins, la politique gouvernementale française est incitative, en particulier par la modulation de la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP) selon le niveau de valorisation du biogaz d'ISDND.

En ce qui concerne les modes de valorisation du biogaz, on assiste actuellement à la préparation du milieu industriel vers de nouvelles voies comme l'injection dans les réseaux de gaz naturels ou le biométhane carburant. Ces deux voies de valorisation exigent un niveau d'épuration très élevé du biogaz. Cependant, en 2011, l'essentiel de la valorisation du biogaz est thermique ou électrique. Dans ce dernier cas, le biogaz alimente un moteur à gaz pauvre qui entraîne un alternateur.

Notre travail se situe au niveau de cette filière pour laquelle le niveau d'investissement élevé impose un taux de fonctionnement optimal des moteurs pour une production maximale d'électricité. Malheureusement, la qualité des biogaz ne permet pas d'atteindre facilement ces objectifs.

La principale difficulté, constatée par la plupart des gestionnaires, est liée à la formation de dépôts solides abrasifs, en particulier sur les pistons, les parois des cylindres, les bougies et les sièges de soupapes. Pour certaines ISDND, les conséquences techniques et économiques sont désastreuses. Cela se traduit en particulier par une forte augmentation des fréquences de vidange et des coûts associés à la maintenance, mais également par des arrêts techniques qui pénalisent la rentabilité économique des installations.

Ces dépôts trouvent, bien entendu, leur origine dans la combustion de certaines des impuretés, ou composés traces, présents dans le biogaz. Parmi les nombreux composés traces, les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi), communément désignés (de manière restrictive) sous le terme de "siloxanes", sont suspectés d'être les principaux responsables de la formation des dépôts au sein des moteurs. Cependant, dans cette filière "relativement jeune", les retours d'expériences sont quasi inexistantes, ou du moins, non disponibles.

Une deuxième famille de molécules met en péril la filière de valorisation du biogaz. Il s'agit des composés soufrés, et en particulier du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) dont les teneurs

peuvent être très élevées (plusieurs centaines de ppmv) dans les biogaz. Le sulfure d'hydrogène pénalise grandement et doublement la filière "moteur-electricité". D'une part, il s'agit d'un gaz acide et corrosif, et d'autre part, il est directement responsable de la présence d'oxydes de soufre dans les gaz d'échappement. Concernant ce dernier point, les seuils de rejets de ces composés deviennent de plus en plus contraignants et imposent une élimination efficace des sulfures présents dans les biogaz.

Compte tenu de ce contexte, nous avons orienté nos travaux dans une approche majoritairement "terrain" pour demeurer au plus près de la problématique et de la réalité industrielle de l'exploitation moteur de biogaz d'ISDND.

Trois objectifs scientifiques principaux ont été définis :

- Caractériser "finement" les dépôts solides présents dans les moteurs et relier leur nature à la qualité du biogaz ;
- Développer une approche critique des méthodes de prélèvement et d'analyses des Composés Organiques Volatils du Silicium d'un biogaz industriel ;
- Evaluer comparativement les performances de charbons actifs pour l'épuration d'H<sub>2</sub>S et des COVSi ainsi que proposer un traitement alternatif des COVSi à partir d'une meilleure compréhension de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le manuscrit qui suit, la réponse à ces objectifs est articulée au travers de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art relatif à la production et à l'exploitation du biogaz dans les contextes français et européen. Cette étude bibliographique porte notamment sur la méthanogenèse à l'origine de la formation du biogaz en conditions anaérobies, sur la composition des biogaz, leurs principaux modes de valorisation et les freins majeurs à cette valorisation. Une présentation descriptive des COVSi est réalisée après avoir expliqué les connaissances sur leur genèse. Les deux dernières parties sont consacrées aux principales techniques de prélèvement et d'analyse des COVSi ainsi qu'aux traitements épuratoires des biogaz vis-à-vis des COVSi et d'H<sub>2</sub>S.

Le deuxième chapitre présente les résultats de caractérisation de dépôts solides issus de 5 plateformes de valorisation moteur de biogaz d'ISDND. La méthodologie développée exploite la complémentarité de quatre techniques, à savoir l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X, la micro-calorimétrie et la microscopie électronique à balayage couplée à une micro-analyse X. Les résultats sont discutés relativement à la qualité des biogaz en termes de composés trace et d'interactions possibles entre le biogaz et certains éléments de la chaîne de valorisation.

Le troisième chapitre est dédié au verrou important que constitue l'analyse des COV-Si. Deux approches analytiques très différentes sont comparées et critiquées. La première méthode, la plus couramment utilisée, est basée sur une séparation par chromatographie gazeuse, suivie par une détection et identification par spectrométrie de masse. La seconde est celle qui a été développée et brevetée par le Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE). Elle est basée sur une analyse globale du silicium dans un ou plu-

sieurs solvants d'absorption. L'analyse elle-même est réalisée par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit par haute fréquence. Une attention particulière est portée aux techniques de prélèvement sur le terrain et à leurs limites. D'une manière générale, et pour les deux méthodes d'analyse, les approches laboratoire et terrain sont exploitées pour une meilleure interprétation et discussion des résultats.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à une réflexion sur les traitements épura-toires du biogaz. Une partie des travaux est constituée par un comparatif d'efficacités entre plusieurs charbons actifs commerciaux fréquemment utilisés pour l'abattement d' $\text{H}_2\text{S}$  sur sites industriels. L'autre partie décrit la mise en œuvre et les résultats obtenus par un traitement gaz-liquide pour la réduction d'une fraction des COVSi, préalablement à un traitement complémentaire par adsorption.

La conclusion de ce manuscrit fera la synthèse des résultats obtenus et leur évaluation par rapport aux objectifs qui viennent d'être décrits. Ce bilan sera mis en perspective des développements, en cours et à venir, des filières de valorisation énergétique du biogaz.



CHAPITRE 1 :

ÉTAT DE L'ART



# Chapitre 1 : Etat de l'art

## 1. Le biogaz

### 1.1. Définition et généralités

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 ( $\text{CH}_4$ ) et de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et, en nettement plus faibles proportions, d'azote, d'oxygène et d'eau ; on retrouve également de nombreux composés trace (organiques et inorganiques) tels que le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), les thiols (= mercaptans) et tout un panel de Composés Organiques Volatils (COV) notamment dans les biogaz d'Installations de Stockage de Déchets (ISD).

L'énergie du biogaz provient uniquement du méthane : le biogaz est ainsi la forme renouvelable de l'énergie fossile qu'est le gaz naturel. Ce dernier contient essentiellement du méthane mais aussi du butane, du propane et d'autres éléments.

On distingue trois types de production de biogaz en fonction de la température [RECORD 03]:

- de 10 à 25°C : psychrophile [Kashyap *et al.* 2003]
- de 25 à 45°C : mésophile [Bouallagui *et al.* 2003]
- de 45 à 65°C : thermophile [Ahring 1994]

Ce sont les digesteurs mésophiles (~35°C) ou thermophiles qui sont les plus utilisés dans le cas de méthanisation industrielle.

La valorisation du biogaz est d'autant plus intéressante que le méthane est un gaz à effet de serre bien plus puissant que le dioxyde de carbone produit par sa combustion.

### 1.2. Les sources d'émission de biogaz

#### 1.2.1. Les productions naturelles

- Le **fond des lacs et des marais** : le biogaz y est produit naturellement par les sédiments organiques qui s'y accumulent. Au Rwanda, la lac Kivu représente une réserve de 55 milliards de  $\text{m}^3$  de méthane dont 39 milliards sont exploités [Safari 2010]. Il est intéressant également de mentionner que les **rizières** sont des sources d'émission de  $\text{CH}_4$  plus importantes que les marais. La rizière de TuZu en Chine produit en saison de croissance du riz environ  $60 \text{ mgCH}_4/\text{m}^2/\text{h}$  [Khalil *et al.* 1991].

- Le **système digestif des animaux et de l'homme** : l'exemple le plus commun est l'éruclation chez les bovins, cependant les termites sont également émetteurs de méthane, ce sont les seuls insectes connus dont la digestion produit ce gaz. Selon les auteurs la production annuelle de méthane par les termites va de  $5,0 \cdot 10^{13}$  à  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ gCH}_4/\text{an}$  [Labat 1989].

- De manière générale, la production de biogaz est possible dans tout écosystème où la matière organique se retrouve en condition anaérobie.



### 1.2.2. Les productions maîtrisées et/ou volontaires

- **Les ISD** : leur teneur en 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 m<sup>3</sup>/h de méthane qui pourraient être récupérés et utilisés sur les grandes ISD (1 m<sup>3</sup> de méthane = 1 l d'essence), sont encore détruits par combustion en torchère.

- **Les digesteurs** : principalement utilisés pour les boues de Stations d'EPuration (STEP) [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].

## 1.3. La méthanisation

### 1.3.1. Les mécanismes de formation du biogaz

La digestion anaérobie (ou méthanisation) est un procédé biologique de transformation de la matière organique en biogaz. Elle est assurée en anaérobiose par une communauté microbienne complexe en interaction, constituant un réseau trophique. Le processus de méthanisation (Figure 1) se déroule en plusieurs phases avec des bactéries adaptées à chacune de ces étapes. On distingue quatre phases successives [Godon 2008] : l'hydrolyse, l'acidogénèse ; l'acétogénèse et enfin la méthanogénèse.

- **L'hydrolyse** : la matière organique complexe est tout d'abord hydrolysée en molécules simples. Cette décomposition est réalisée par des enzymes exocellulaires et peut devenir l'étape limitante dans le cas de composés difficilement hydrolysables tels que la cellulose, l'amidon ou les graisses.

- **L'acidogénèse** : les substrats obtenus à l'issue de la phase d'hydrolyse sont utilisés par les espèces microbiennes dites acidogènes, qui vont produire des alcools, des acides organiques (acides lactique, succinique, ...) et des acides gras volatils communément appelés AGV (acide acétique, propionique, butyrique ...), ainsi que de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

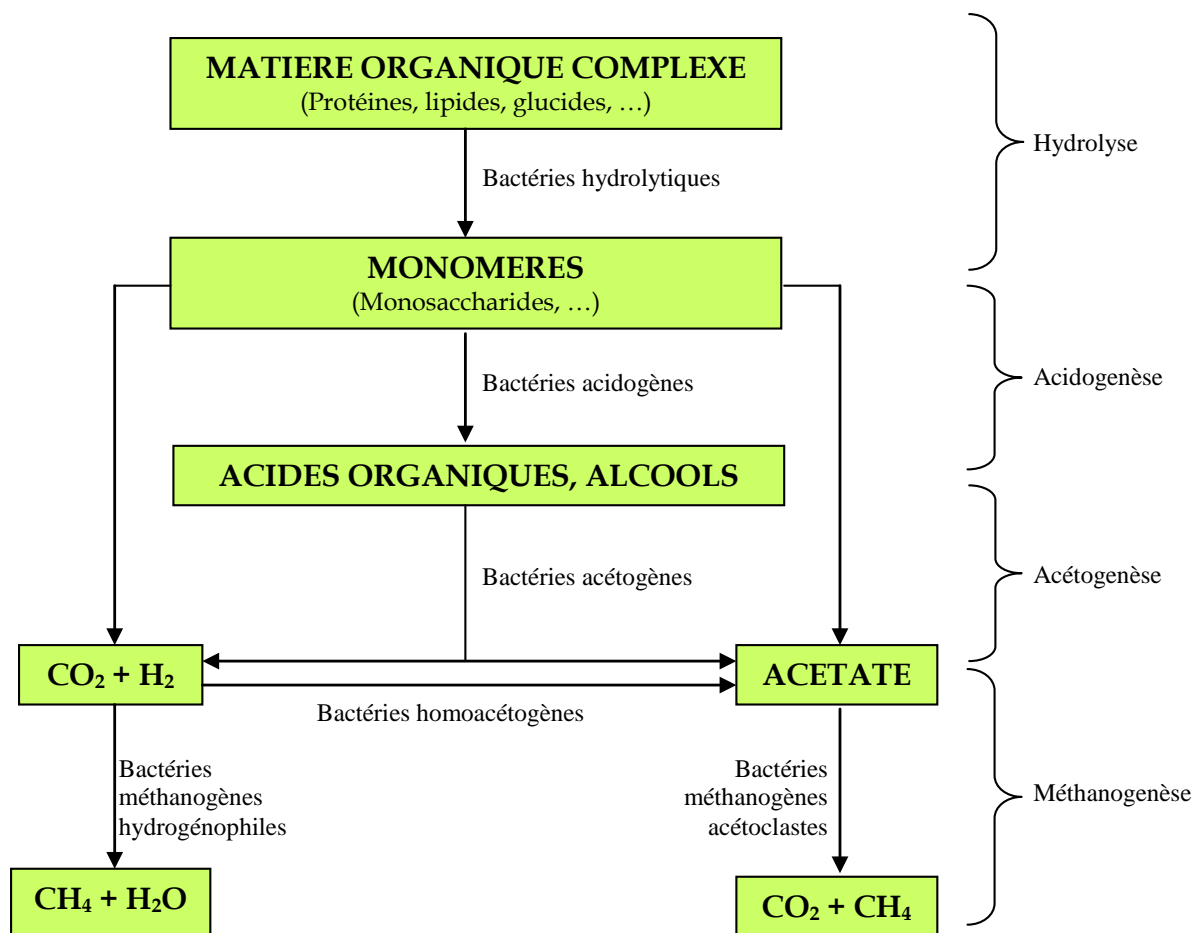


Figure 1 : Principe de la méthanisation

- **L'acétogenèse** : elle permet la transformation des divers composés issus de la phase précédente en précurseurs directs du méthane : l'acétate, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Les deux groupes de bactéries susceptibles de produire cette réaction sont :

+ les *bactéries productrices obligées d'hydrogène*, anaérobies strictes, également appelées OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*). Elles sont capables de produire de l'acétate et du dihydrogène à partir des métabolites réduits issus de l'acidogenèse tels que le propionate et le butyrate. L'accumulation d'hydrogène conduit à l'arrêt de l'acétogenèse par les bactéries OHPA. Ceci implique la nécessité d'une élimination constante de l'hydrogène produit. Cette élimination peut être réalisée grâce à l'association syntrophique de ces bactéries avec des microorganismes hydrogénéotrophes.

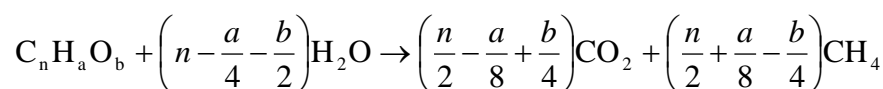
+ les *bactéries acétogènes non syntrophes* dont le métabolisme est majoritairement orienté vers la production d'acétate. Elles se développent dans les milieux riches en dioxyde de carbone. Les bactéries "homo-acétogènes" font partie de ce groupe, elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour produire de l'acétate. Elles ne semblent pas entrer en compétition pour l'hydrogène avec les *Archaea* méthanogènes hydrogénéotrophes et sont présentes en quantité beaucoup plus faible dans les biotopes anaérobies.

- **La méthanogenèse** : elle est assurée par des micro-organismes anaérobies stricts qui appartiennent au domaine des *Archaea*. Cette dernière étape aboutit à la production de méthane. Elle est réalisée par deux voies possibles : l'une à partir de l'hydrogène et du dioxyde de carbone par les espèces dites hydrogénéotrophes, et l'autre à partir de l'acétate par les espèces acétotrophes. Leur taux de croissance est plus faible que celui des bactéries acidogènes.

La méthanisation est un processus biologique complexe qui nécessite la mise en place de certaines conditions physico-chimiques pour lesquelles la réaction biologique est optimisée. Les *Archaea* méthanogènes sont des organismes anaérobies stricts. Elles se développent de façon satisfaisante lorsque le potentiel d'oxydoréduction (par rapport à l'électrode normale à hydrogène) du milieu est très bas (-300 mV). La méthanisation a généralement lieu en régime mésophile ou thermophile, dans une gamme de pH (potentiel Hydrogène) comprise entre 6 et 8 avec un optimum entre 6,5 et 7,3 [Godon 2008]. Les *Archaea* méthanogènes ont des besoins en oligo-éléments particuliers comme le fer, le molybdène, le nickel, le magnésium, le cobalt, le cuivre, le tungstène et le sélénium. La pression partielle d'hydrogène doit rester en dessous de  $10^{-4}$  bar en phase gazeuse.

### 1.3.2. Estimation des potentiels méthanogènes

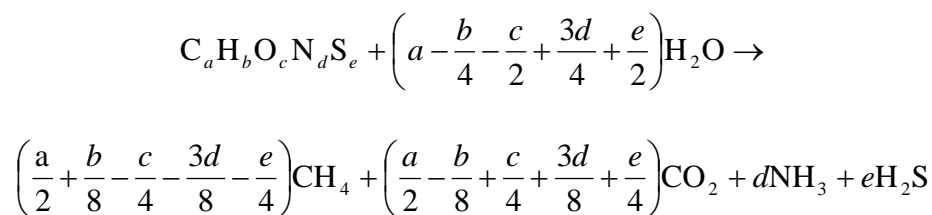
Des études ont été menées pour essayer de prévoir la production de biogaz de divers substrats ; on peut citer pour exemple l'équation de Buswell (Équation 1) qui permet de déterminer le potentiel méthanogène d'un substrat organique pris individuellement. Cette équation fournit le ratio  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  après méthanisation du substrat [Symons et al. 1933].



Équation 1 : Equation de Buswell pour la méthanisation des composés organiques

Cependant, si l'on considère une ISD, le potentiel méthanogène ne peut être calculé par cette équation compte tenu de la grande diversité de substrats présents dans le massif de déchets. Pour les centres de stockage de déchets ménagers, deux approches existent pour estimer la quantité de biogaz pouvant être produite ; l'approche stœchiométrique et l'approche biodégradabilité [El-Fadel et al. 1996].

L'approche stœchiométrique est basée sur une équation (Équation 2) proche de celle de Buswell ; elle considère la composition élémentaire en matière organique des différents constituants du déchet comme donnée dans le Tableau 1.



Équation 2 : Réaction stœchiométrique généralisée pour estimer le rendement maximum en méthane après décomposition complète des déchets solides [El-Fadel et al. 1996]

La quantité de méthane obtenue par la résolution de l'équation correspond à une conversion totale du déchet. A partir de cette approche, les productions théoriques maximales de méthane sont comprises entre 200 et 270  $\text{m}^3/\text{t}$  de déchets secs.

*A contrario* de l'approche stœchiométrique qui considère une dégradation totale de tous les substrats, l'approche biodégradabilité considère différents taux de biodégradabilité pour les différents composants des déchets et utilise un taux moyen de production de méthane. La production théorique de méthane calculée par cette approche varie entre 60 et 170  $\text{m}^3/\text{t}$  de déchets secs.

**Tableau 1 : Composition des déchets et analyse élémentaire - la composition est donnée en % massique sur déchets secs [El-Fadel et al. 1996]**

Déchets	Pourcentages massiques sur déchet sec (%)						
	Proportion <sup>1</sup>	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote	Soufre	Imbrûlés
Alimentaires	6-18	48-73	6,2-11,5	14,8-39,5	0,4-1,2	0,1-0,4	0,2-5
Papier	25-40	32,9-59,2	5,0-9,3	30,1-44,8	0,1-0,3	0,1-0,2	1,2-23,3
Carton	3-10	44,0	5,9	44,6	0,3	0,2	5,0
Plastiques	4-10	45,2-87,1	5,6-14,2	1,6-22,8	0,1-6	<0,1	0,3-10
Textiles	0-4	48-55	6,6	31,2-40	2,2-4,6	0,2	2,5-3,2
Caoutchouc	0-2	69,7-78	8,7-10	--	0-2	1,6	10-20
Cuir	0-2	60	8	11,6	10	0,4	10
Végétaux	5-20	46	6	38	3,4	0,3	6,3
Bois	1-4	48-50	5,8-6,4	42,3-45,5	0,1-0,2	0,1	0,4-1,5
Verre	4-12	0,5	0,1	0,4	<0,1	--	98,9
Métaux	3-13	4,5	0,6	4,3	<0,1	--	90,5
Cendres, etc.	0-6	26,3	3	2	0,5	0,2	68

Des expériences de terrain ont été réalisées dans la même étude pour comparer les productions réelles de méthane, sur des alvéoles-tests, aux productions théoriques obtenues par les deux approches mentionnées ci-dessus. La gamme de production de méthane obtenue en conditions réelles varie de 10 à 90 m<sup>3</sup>/t de déchets secs. L'approche biodégradabilité paraît donc la plus juste pour estimer les productions de méthane de centres d'enfouissement de déchets ménagers.

Suite à ces estimations empiriques basées sur le calcul, un test laboratoire est disponible pour apprécier la production de biogaz d'un déchet, il s'agit du test PBM (Potentiel BioMéthanogène). Ce test consiste à mettre en présence d'un substrat un inoculum bactérien et à déterminer la quantité et la qualité du biogaz produit au cours du temps, il permet donc de déterminer la production maximale de biogaz d'un échantillon de biomasse. La vitesse de production de biogaz (cinétique de fermentation) et la composition en méthane (CH<sub>4</sub>) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) sont mesurées. Ce test peut être réalisé sur tout type de déchets tels que boues de STEP [Lin et al. 1999], déchets ménagers [Owens et al. 1993] ou encore la bagasse (résidu de la canne à sucre après extraction du jus) [Joseph et al. 2009], les déchets de l'industrie du coton [Ischi et al. 2007], les déchets de fruits et légumes [Nallathambi Gunaseelan 2004], etc.

## 1.4. Composition des biogaz

La composition caractéristique du biogaz varie suivant son origine (composition des déchets organiques, modes de production, etc.) comme le montre le Tableau 2. Ainsi un biogaz de décharge ne sera pas identique à un biogaz de digesteur de STEP, ou encore à un biogaz de digesteur de ferme.

Ce comparatif de biogaz de diverses origines permet de cibler les substrats ayant un rendement en méthane (qualité de biogaz supérieure) élevé. Il s'avère que les meilleurs substrats sont les boues de STEP, les lisiers et les résidus des distilleries. Bien que la teneur en méthane soit élevée, le biogaz issu des boues de STEP et des lisiers présente des fortes teneurs en H<sub>2</sub>S, ce qui implique une utilisation de systèmes de traitement d'H<sub>2</sub>S poussés pour

<sup>1</sup> En 1996, dans l'étude américaine citée.

une valorisation de tels biogaz en cogénération par exemple (cf. § 5 p.81). On peut noter qu'il n'en est pas de même pour le biogaz de résidus de distillerie, dont la teneur en H<sub>2</sub>S est faible.

**Tableau 2 : Composition caractéristique des biogaz en fonction des substrats et des procédés de production [ADEME 1999] - OM = Ordures Ménagères ; STEP = STation d'Epuration ; ISDND = Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux**

	Lieux de production et principaux substrats	ISDND d'OM (environ 80 %)		ISDND d'OM et déchets industriels (50 %-50 %)	OM gérées en digesteur	Boues de STEP	Lisiers de bovins ou d'ovins	Distillerie
	Procédé mis en œuvre	Production naturelle sans aspiration	Production forcée avec aspiration	Production forcée avec aspiration	Digesteurs			
Composés majoritaires (% vol)	CH <sub>4</sub>	50-58	30-35	25-45	50-60	60-75	60-75	68
	CO <sub>2</sub>	25-34	22-33	14-29	38-34	33-19	33-19	26
	N <sub>2</sub>	18-2	26-6	49-17	5-0	1-0	1-0	-
	O <sub>2</sub>	1-0	8-2	8-5	1-0	>0,5	>0,5	-
	H <sub>2</sub> O (à 30°C)	4	4	4	6	6	6	8
	Total % vol	100	100	100	100	100	100	100
Composés minoritaires (mg.Nm <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> S	20-50	5-20	100-900	100-900	1000-4000	300-10000	400
	NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	50-100	-
	Aromatiques	2	1	0-200	0-200	-	-	-
	Organochlorés Organofluorés	0-200	0-100	100-800	100-800	-	-	-

En ce qui concerne les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), les teneurs en méthane sont moyennes et dépendent de la gestion du site (production avec ou sans aspiration). Quand des déchets industriels sont présents en sus des OM les teneurs en H<sub>2</sub>S sont beaucoup plus importantes. Ce même constat est fait lorsque le biogaz est produit dans des digesteurs. D'une manière générale, les biogaz les plus "propres" sont ceux issus des ISDND d'OM, et la présence de déchets industriels augmente les concentrations des composés minoritaires.

En plus des composés cités dans le Tableau 2, une multitude de COV sont présents dans les biogaz tels que des alcanes, alcènes, alcools, esters, cétones, aldéhydes, éthers, terpènes, aromatiques, organo soufrés (thiols, ...), halogénés, etc. [Brookes et al. 1983], [Allen et al. 1997] et siliciés [Takuwa et al. 2009].

De tous ces composés, certains vont engendrer des difficultés techniques lors de la mise en œuvre des procédés de valorisation du biogaz ; il sera donc nécessaire de les éliminer pour ne pas mettre en péril la filière biogaz. (cf. § 5 p.81).

## 1.5. Les atouts du biogaz en tant que source d'énergie

Le Pouvoir Calorifique (PC) ou chaleur de combustion d'un matériau combustible est l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse ; c'est-à-dire l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion totale par l'oxygène avec formation de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O.

On distingue :

- **le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS)** : c'est l'énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un kilogramme de combustible. Cette énergie comprend la chaleur

sensible, mais aussi la chaleur latente de vaporisation de l'eau, généralement produite par la combustion. Cette énergie peut être entièrement récupérée si la vapeur d'eau émise est condensée, c'est-à-dire si toute l'eau vaporisée se retrouve finalement sous forme liquide.

- **le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)** : c'est l'énergie thermique libérée par la réaction de combustion d'un kilogramme de combustible sous forme de chaleur sensible, à l'exclusion de l'énergie de vaporisation (chaleur latente) de l'eau présente en fin de réaction.

D'un point de vue pratique, le PC est souvent exprimé en kWh/Nm<sup>3</sup>.

L'atout majeur du biogaz est sa teneur en méthane qui lui confère un PCI important. Le PCI du biogaz est bien entendu proportionnel à sa teneur en méthane, le PCI du méthane pur étant de 9,94 kWh/Nm<sup>3</sup> [Camacho et al. 2008]. Le Tableau 3 référence les compositions et les PCI de trois biogaz de différentes origines.

**Tableau 3 : Composition et PCI de 3 biogaz<sup>1</sup> - Biogaz 1 : Fermentation spontanée au sein d'une décharge équipée d'une aspiration du biogaz - Biogaz 2 : Installation de méthanisation d'ordures ménagères brutes type VALORGA<sup>2</sup>. - Biogaz 3 : Installation de méthanisation d'effluents industriels (distillerie)**

Composition	Biogaz 1	Biogaz 2	Biogaz 3
CH <sub>4</sub> (%)	45	60	68
CO <sub>2</sub> (%)	32	33	26
N <sub>2</sub> (%)	17	1	1
O <sub>2</sub> (%)	2	0	0
H <sub>2</sub> O (%)	4	6	5
H <sub>2</sub> S (%)	5-20	100-900	400
Aromatiques (mg/m <sup>3</sup> )	1	0-200	0
Organo-halogénés (mg/m <sup>3</sup> )	0-100	100-800	0
PCI (kWh/Nm <sup>3</sup> )	4,5	6,0	6,8

Si l'on compare au gaz naturel, le biogaz présente un intérêt non négligeable. Il existe deux types de gaz naturels en fonction de leur pouvoir calorifique : le groupe B (ou L (Low), gaz à bas pouvoir calorifique) distribué dans le nord de la France (le plus connu est le gaz de Groningue (Pays-Bas)) et le groupe H (gaz à haut pouvoir calorifique) distribué sur le reste du territoire (tels que les gaz d'Algérie, Norvège, Russie, etc.). Les gammes de PCS et PCI sont données dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : PCS et PCI du gaz naturel - \* Le PCI est obtenu par la formule<sup>3</sup> PCS/PCI=1,111**

Type de gaz de naturel	B	H
PCS (kWh/Nm <sup>3</sup> )	9,5 - 10,5	10,7 - 12,8
PCI* (kWh/Nm <sup>3</sup> )	8,6 - 9,5	9,6 - 11,5

Au vu des deux tableaux précédents le biogaz est un gaz dit pauvre, c'est-à-dire à faible PCI ; mais il n'en reste pas moins que son potentiel énergétique est non négligeable. Les figures suivantes représentent les équivalences énergétiques d'un mètre cube de biogaz à 50% de méthane (Figure 2) et de 1000 Nm<sup>3</sup>/h pendant un an de biogaz à 50% de méthane (Figure 3).

<sup>1</sup> [http://www.biogaz.atee.info/news/fullstory.php/aid/25/tableau\\_de\\_la\\_composition\\_moyenne\\_de\\_trois\\_sortes\\_de\\_biogaz\\_issues\\_de\\_trois\\_fili%C3%A8res\\_de\\_production\\_diff%C3%A9rentes.html](http://www.biogaz.atee.info/news/fullstory.php/aid/25/tableau_de_la_composition_moyenne_de_trois_sortes_de_biogaz_issues_de_trois_fili%C3%A8res_de_production_diff%C3%A9rentes.html) (Consulté le 03 Avril 2011)

<sup>2</sup> [http://valorgainternational.siteo.com/technologie/usine\\_shema.htm](http://valorgainternational.siteo.com/technologie/usine_shema.htm) (Consulté le 03 Avril 2011)

<sup>3</sup> [http://www.thermexcel.com/french/ressourc/gaz\\_comb.htm](http://www.thermexcel.com/french/ressourc/gaz_comb.htm) (Consulté le 03 Avril 2011)

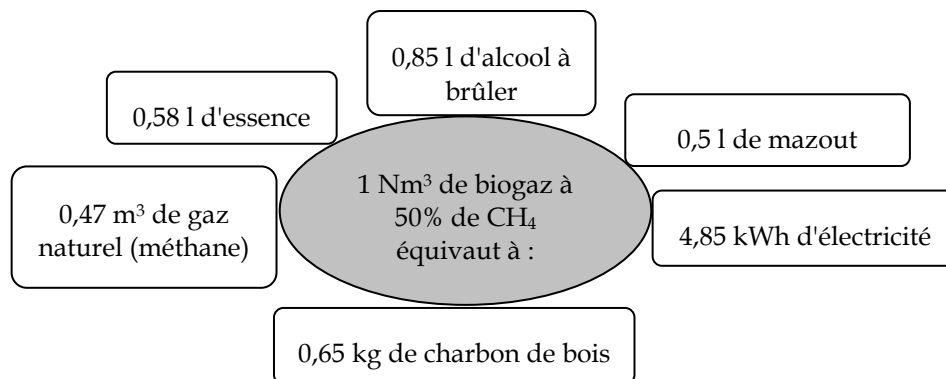


Figure 2 : Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz à 50% de méthane<sup>1</sup>

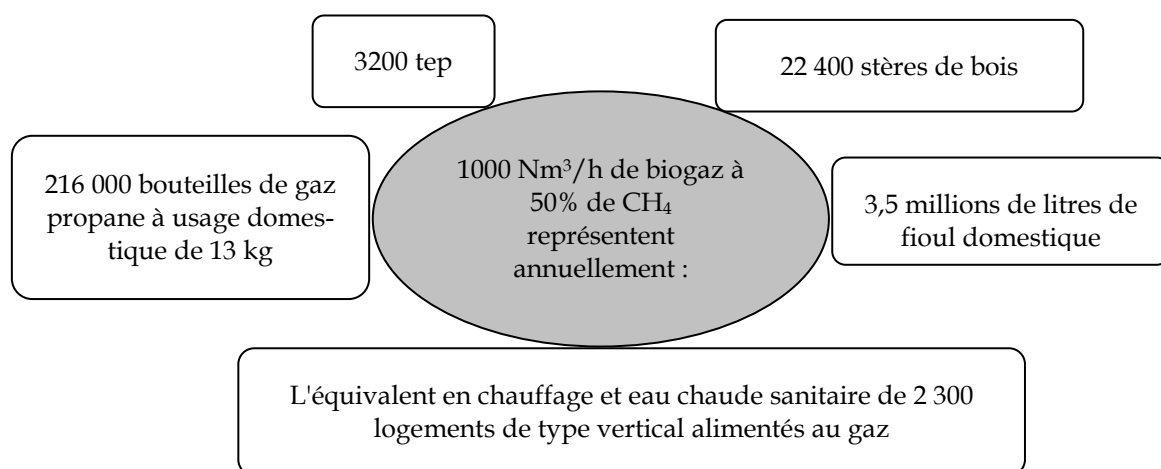


Figure 3 : Equivalence énergétique annuelle de 1000 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz à 50% de méthane<sup>2</sup> - tep = tonne équivalent pétrole

Il apparaît donc comme évident de favoriser le développement de cette filière d'énergie renouvelable.

## 1.6. Impact sur l'effet de serre

Le biogaz est constitué majoritairement de méthane, gaz à effet de serre très important. En effet, le méthane est 21 fois plus puissant en tant que gaz à effet de serre que le dioxyde de carbone qui est le produit de sa combustion. Le potentiel d'effet de réchauffement du biogaz est diminué de 8% par sa combustion d'après le calcul suivant :  $(1+1)/(21+1)*100\%=8\%$  en considérant un biogaz à 50% de méthane [McBean 2008].

Si l'on considère le biogaz issu d'ISDND, lorsqu'il est brûlé en torchère, il est oxydé en CO<sub>2</sub> neutre vis-à-vis de l'effet de serre. En effet, le méthane provient de la biodégradation du carbone organique des déchets. Ce carbone organique est lui-même produit à l'origine par la photosynthèse, transformation du CO<sub>2</sub> atmosphérique en matière organique par les végétaux, phénomène qui est la source de la production de toute matière organique. Le CO<sub>2</sub> émis correspond aux quantités absorbées par les végétaux au cours de leur phase de croissance. Le

<sup>1</sup> Source : [www.methanisation.info/methanisation.html#avantages](http://www.methanisation.info/methanisation.html#avantages) (consulté le 29 Mars 2011)

<sup>2</sup> Source : [http://www.fairtec.fr/documents/biogaz\\_valorisation\\_plaquette\\_gastec.pdf](http://www.fairtec.fr/documents/biogaz_valorisation_plaquette_gastec.pdf) (Consulté le 29 Mars 2011)

solde est donc nul. Quant au carbone non biodégradable (matière organique synthétique), il est stocké et n'est pas relargué dans l'atmosphère.

En cas de valorisation du biogaz en substitution à une énergie fossile, on évite le déstockage de carbone fossile et donc l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. Le bilan est ainsi amélioré par rapport à la simple incinération. Une installation de stockage de déchets s'apparente à un puits de carbone. La Figure 4 résume ce raisonnement et met en relief le cycle du carbone correspondant au biogaz d'ISD [ADEME 2001].

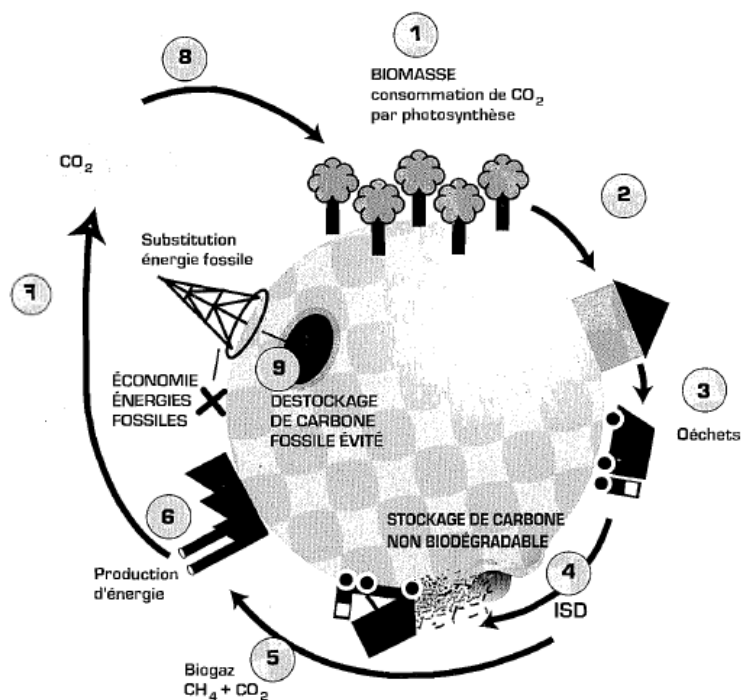


Figure 4 : Cycle du carbone du biogaz d'ISD [ADEME 2001]

## 1.7. Bilan

Au niveau législatif, il est obligatoire de procéder à la combustion du biogaz pour limiter les impacts sur le réchauffement climatique. Le biogaz possédant un fort pouvoir calorifique, il semble évident de récupérer l'énergie fournie par sa combustion plutôt que de le brûler en torchère. Diverses techniques de valorisation du biogaz sont actuellement employées et de nouvelles apparaissent au niveau de la recherche expérimentale. L'ensemble de ces techniques est développé par la suite.

## 2. La valorisation du biogaz

### 2.1. Introduction

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.

Les productions de chaleur et d'électricité par combustion sont désormais des techniques éprouvées, tandis que l'utilisation en tant que carburant, l'injection dans le réseau de gaz naturel et les piles à combustible sont des modes de valorisation en phase de développement. On commence à voir apparaître des projets de valorisation utilisant ces modes. Le choix entre ces diverses solutions dépend de nombreux critères à la fois techniques et éco-



nomiques, 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 le digesteur d'une STEP ou les 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 ISD, la seule valorisation possible sera la production et la vente d'électricité ou l'injection dans le réseau de gaz naturel.

Quel que soit l'usage final du biogaz, il est quasiment impossible de l'utiliser tel qu'il est produit ou récupéré. La principale fraction valorisable est le méthane qu'il contient en proportion variable suivant la source de production du biogaz (cf. § 1.4 p.41). Les autres constituants sont inutiles voire gênants ou même nuisibles pour certains (cf. § 2.7 p.60). Une ou plusieurs étapes de purification sont donc nécessaires.

## 2.2. Les chiffres de la valorisation en Europe

En 1997, le Livre Blanc de la Commission Européenne [*Commission Européenne 1997*] sur les sources d'énergies renouvelables mentionnait plusieurs objectifs à atteindre en 2010, en effet il proposait :

- de fixer à 12% la part des énergies renouvelables dans le bilan énergétique de l'Union ;
- d'atteindre une production d'énergie brute à partir de biogaz (élevage, traitement des eaux usées, décharges) de 15 Mtep par les pays de l'Union Européenne (UE).

A l'heure actuelle cet objectif est loin d'être atteint (Figure 5), en effet, les estimations annoncent 8,2 Mtep de production d'énergie primaire à partir de biogaz en 2010 et ce malgré une accélération importante de la production d'énergie entre 2006 et 2007 (+21,2%). Selon les estimations, on devrait assister à un ralentissement de cette croissance, dû en particulier à une croissance plus faible de la production de biogaz agricole. Il s'agit d'un effet direct de l'augmentation du prix des céréales [*EurObserv'ER 2009*].

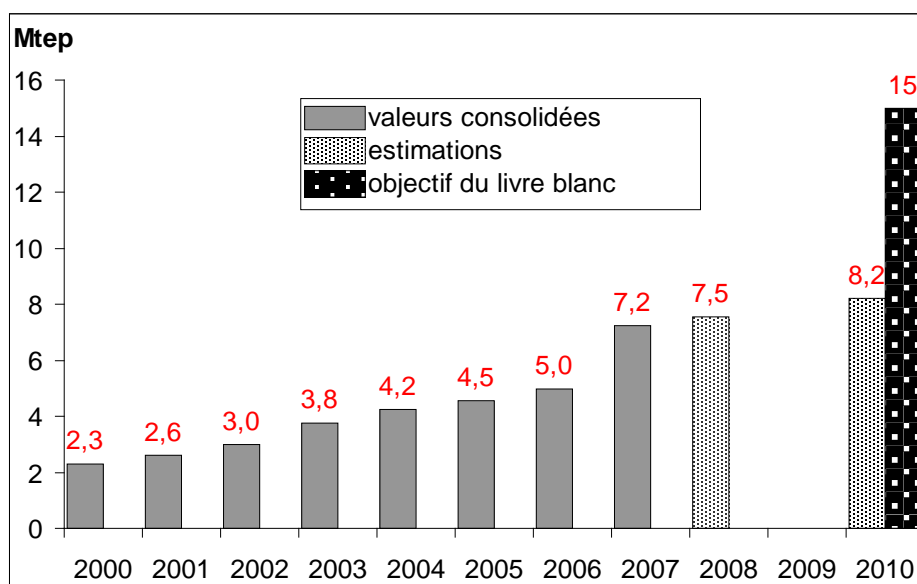


Figure 5 : Evolution de la production d'énergie primaire à partir de biogaz en UE. (Source : compilation des données des Baromètres des énergies renouvelables de 2002 à 2009 [*EurObserv'ER 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008b, 2009*]).

Si l'on s'intéresse à la répartition de la production européenne d'énergie primaire à partir de biogaz en 2007 (Figure 6), il s'avère que l'Allemagne à elle seule en produit plus du tiers avec 2383 ktep, elle est suivie par le Royaume-Uni avec 1592 ktep. Ces deux pays sont les moteurs de la valorisation de biogaz en Europe et des exemples à suivre. Il est à noter que l'Allemagne a énormément développé les unités de méthanisation agricole ces dernières années. La France, quant à elle, se positionne au 5<sup>ème</sup> rang européen avec une production d'énergie primaire également répartie entre l'utilisation des biogaz de STEP et d'ISD.

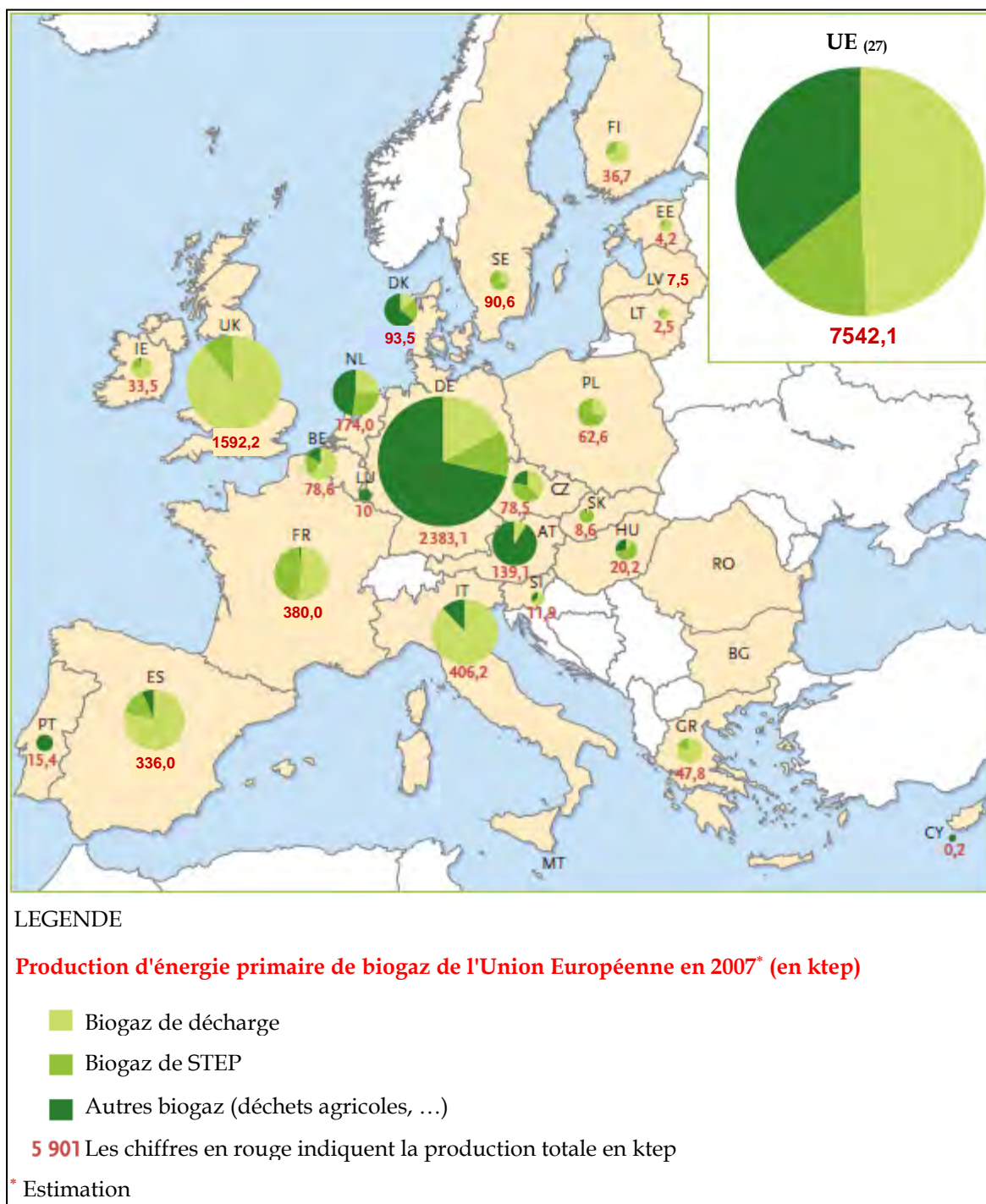


Figure 6 : Répartition géographique de la production d'énergie primaire à partir de biogaz en Europe en 2007 [EurObserv'ER 2008a] et [EurObserv'ER 2008b] pour l'actualisation de certaines données

La production primaire d'énergie provient des 2 principaux modes de valorisation : production de chaleur et d'électricité.

La production de chaleur peut provenir d'unités produisant uniquement de la chaleur ou fonctionnant en cogénération ; il en est de même pour l'électricité : centrale électrique seule ou en cogénération. Les répartitions de ces productions d'énergies pour les pays de l'UE sont présentées respectivement en Figure 7 et Figure 8.

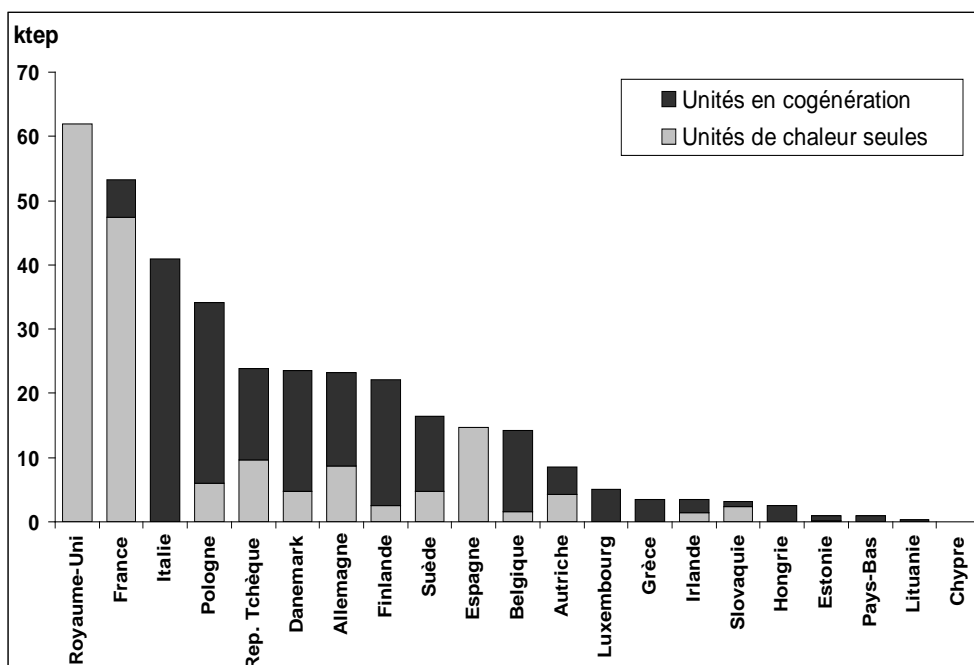


Figure 7 : Production brute de chaleur en ktep à partir de biogaz pour les pays de l'UE en 2007 (estimations) [EurObserv'ER 2008a]

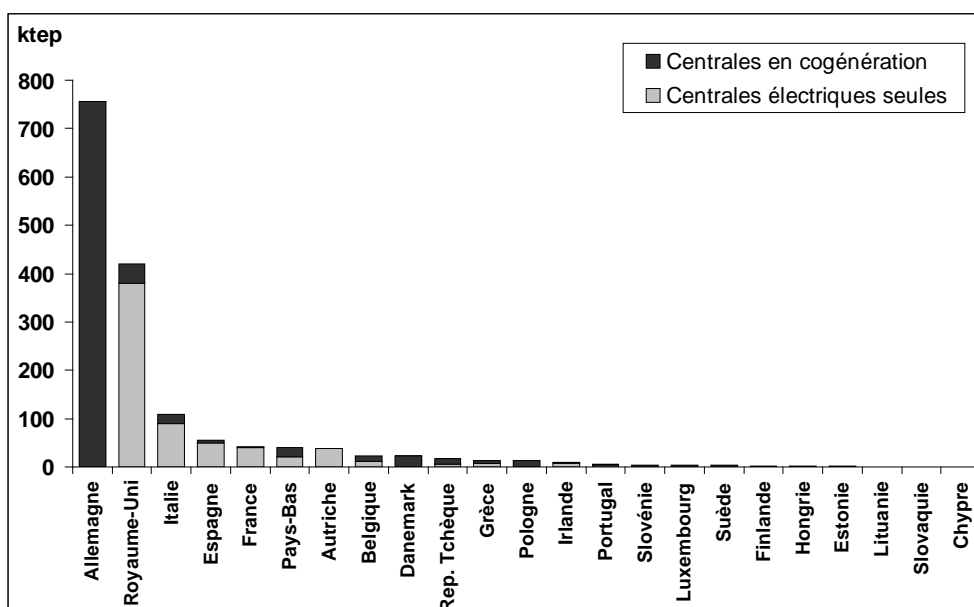


Figure 8 : Production brute d'électricité en ktep à partir de biogaz pour les pays de l'UE en 2007 (estimations) [EurObserv'ER 2008a]. Equivalence énergétique<sup>1</sup> : 1 ktep = 12,602 GWh

<sup>1</sup> Source : [http://www.biogaz.atee.fr/info/about\\_us.php](http://www.biogaz.atee.fr/info/about_us.php) (consulté le 02 Mars 2011)

Le principal mode de valorisation est la production d'électricité (en moyenne 10 fois plus d'énergie électrique produite que de chaleur).

Le leader européen de production de chaleur est le Royaume-Uni avec plus de 60 ktep. La France se place au deuxième rang avec une production de chaleur de près de 55 ktep. Pour ces 2 pays, il s'agit majoritairement de chaleur directement produite en chaudières. En ce qui concerne les autres pays européens, hormis l'Espagne qui n'utilise que des centrales de chaleur seules, il s'agit de chaleur produite en cogénération.

Concernant la production d'électricité, l'Allemagne se place en tête des pays de l'UE avec plus de 750 ktep produits uniquement en cogénération. La deuxième place est occupée par le Royaume-Uni avec une production deux fois plus faible que l'Allemagne et majoritairement en électricité seule. Ce leadership allemand s'explique par l'important développement du "biogaz à la ferme" ces 10 dernières années. La France quant à elle détient la 5<sup>ème</sup> position avec une production de seulement 43 ktep, principalement en centrales électriques sans cogénération.

Les données pour les autres modes de valorisation dans l'Union Européenne ne sont pas disponibles.

### 2.3. 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 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 9). En général la déshydratation est suffisante, la désulfuration peut s'avérer nécessaire si les teneurs en H<sub>2</sub>S conduisent à des rejets soufrés excessifs dans les fumées.

Une étude intéressante a été menée en conditions réelles sur l'utilisation de biogaz d'ISDND comme source de chaleur après combustion pour chauffer des serres. Le CO<sub>2</sub> généré lors de la combustion est ensuite utilisé comme supplément (après élimination des substances phytotoxiques) dans l'atmosphère de la serre pour la croissance des plantes [Jaffrin *et al.* 2003]. Il s'est avéré que le profit économique était plus important en termes d'augmentation du rendement de production de fleurs que d'économies sur le chauffage.

### 2.4. 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 émergentes 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 un solide avenir.

### 2.4.1. Moteurs à gaz

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. Les moteurs fréquemment utilisés ont une puissance d'1 MW (consommation d'environ 600 m<sup>3</sup>/h de biogaz à 50% de CH<sub>4</sub>). 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<sup>1</sup>.

Les constructeurs fixent des teneurs maximales à respecter pour les composés trace sur les impuretés du biogaz pour le bon fonctionnement de leurs moteurs. Le Tableau 5 les recense pour 4 des principales marques. De plus, des teneurs en CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> doivent également être respectées, à savoir un taux de CH<sub>4</sub> au minimum de 40%, et un taux d'O<sub>2</sub> ne devant pas excéder 4%.

Compte-tenu de ces spécifications et des compositions classiques des biogaz (Tableau 2), des contrôles des conditions de production ou des prétraitements seront à mettre en œuvre avant la valorisation moteur pour éliminer les composés qui ne rentrent pas dans le cahier des charges imposé par les motoristes. En effet, certains de ces composés induisent des problèmes, notamment de corrosion et de formation de dépôts solides dans les chambres de combustion. **Les composés induisant le plus de problèmes sont H<sub>2</sub>S au niveau de la corrosion et les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi) communément désignés sous l'appellation restrictive de "siloxanes" au niveau de la formation de dépôts solides au sein des moteurs.** Les moyens de traitement seront développés ultérieurement (cf. 5 p.81).

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<sub>e</sub>.

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 moteurs à gaz sont la technologie majoritairement employée pour la production d'électricité en France. Les conditions de rachat de l'électricité seront développées dans un paragraphe spécifique (cf. § 2.4.5 p.55).

<sup>1</sup> <http://www.i-dacta.org/> (Consulté le 03 Avril 2011)

**Tableau 5 : Principales spécifications sur les composés pénalisants recommandées par les fabricants de moteurs à gaz (biogaz d'ISDND) Jenbacher, Deutz, Caterpillar et Waukesha. <sup>1,2</sup> Traduit partiellement de [Environment Agency 2004]**

	Jenbacher	Deutz	Caterpillar	Waukesha
<b>S total</b>	2 000 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (avec catalyseur) 1 150 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (sans catalyseur) (S <sub>tot</sub> exprimé en H <sub>2</sub> S)	<2 200 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	<2 140 mgH <sub>2</sub> S/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (S <sub>tot</sub> exprimé en H <sub>2</sub> S) <sup>3</sup>	<715 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (total des composés contenant du soufre)
<b>Ammoniac</b>	<55 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	-	<105 mgNH <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup> (appliqué principalement pour le biogaz de digesteur) <sup>3</sup>	-
<b>Cl total</b>	Voir somme Cl et F	<100 mg/Nm <sup>3</sup>	Voir somme Cl et F	Voir somme Cl et F
<b>F total</b>	Voir somme Cl et F	<50 mg/Nm <sup>3</sup>	Voir somme Cl et F	Voir somme Cl et F
<b>Somme Cl et F</b>	Avec 1 part pour le Cl et 2 parts pour le F  Sans catalyseur <sup>4</sup> : <100 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (garantie pleine) 100-400 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (restriction de garantie) >400 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (annulation garantie)  Avec catalyseur : 0 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	<100 mg/Nm <sup>3</sup>	<713 mg Cl/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (total des composés halogénés exprimé en Cl) <sup>3</sup>	300 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (Total des organo halogénés exprimés en Cl) <sup>5</sup>
<b>Si</b>	Ancien standard : Sans catalyseur <sup>3</sup> : <20 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (garantie pleine) >20 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (restriction de garantie)  Nouveau standard : Sans catalyseur : voir ci-dessous <sup>6</sup> Avec catalyseur (ancien ou nouveau standard) : 0 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	<10 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	<21 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> <sup>3</sup>	<50 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> de siloxanes totaux (uniquement pour les modèles avec préchambre) <sup>5</sup>
<b>Poussières</b>	<50 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (particules < 3µm)	<10 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (particules max 3-10µm)	<30 mg/Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (particules < 1µm) <sup>3</sup>	Elimination des particules > 0,3µm
<b>Humidité Relative/humidité</b>	<80% avec aucun condensat	<60-80%	<80% à la température minimum du combustible	Pas d'eau liquide ; recommandation : refroidir le gaz à 4°C, dévésiculer, réchauffer le gaz à 29-35°C. Point de rosée : au moins 11°C < température d'entrée du gaz

<sup>1</sup> Les spécifications de ce tableau sont données à titre informatif.

<sup>2</sup> Dates des informations : 2000 (Jenbacher), 1999 (Deutz), 1997 (Caterpillar), 2000 (Waukesha).

<sup>3</sup> Spécifications données par les motoristes en mg/MJ, converties en mg/Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> en considérant une capacité calorifique pour CH<sub>4</sub> de 37,5 MJ/Nm<sup>3</sup>.

<sup>4</sup> Autres conditions : Un seul excès de 30% au dessus de 100 mg/Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> est autorisé pour 4 analyses pas an. Les valeurs limites pour les huiles usées et la qualité du carter doivent être observées.

<sup>5</sup> Spécifications données par les motoristes en mg/l de biogaz de décharge et convertie en mg/Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> en considérant 50% de CH<sub>4</sub> (v/v).

<sup>6</sup> Valeur limite relative <0,02 en considérant le calcul suivant :

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

### 2.4.2. Turbine à vapeur couplée à un alternateur

Le fonctionnement thermodynamique des turbines<sup>1</sup> 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 qualité 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.

Le principe de la trigénération implique le choix entre la priorité à la production électrique ou à 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".

### 2.4.3. 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%.

<sup>1</sup> <http://www.i-dacta.org/> (Consulté le 03 Avril 2011)

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.

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 kW<sub>e</sub>. 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 classique, la microturbine fonctionne avec des combustibles de valeur calorifique inférieure 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.

#### 2.4.4. 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 génère 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'H<sub>2</sub>S empoisonne les cellules. En effet, 1 ppm d'H<sub>2</sub>S 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.

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 trace 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 6).

**Tableau 6 : Composés néfastes dans les différentes technologies de piles à combustibles compatible avec le biogaz. Sources : <sup>a</sup> [Haga et al. 2008], <sup>b</sup> [Trogisch et al. 2005], <sup>c</sup> [Weiland 2003], <sup>d</sup> [Gadde 2006], <sup>e</sup> [Sandelli et al. 1994]. COS = Oxydure de carbone**

	PEMFC	AFC	SOFC	MCFC	PAFC
<b>Composés soufrés (H<sub>2</sub>S, COS)</b>	Poison (> 10 ppm) <sup>c</sup>	Poison <sup>b</sup> (> 1 ppm) <sup>c</sup>	Poison <sup>a</sup> (< 1,0 ppm) <sup>b</sup>	Poison (< 0,5 ppm) <sup>b</sup>	Poison (< 50 ppm) <sup>b</sup>
<b>Siloxanes (COVSi)</b>			Diminution du voltage <sup>a</sup> Formation de dépôts <sup>a</sup>	Bloque le procédé catalytique et chimique <sup>d</sup>	
<b>Composés halogénés</b>			Poison <sup>a</sup> (> 1 ppm) <sup>c</sup>	Poison (> 0,1 ppm) <sup>c</sup>	Poison <sup>e</sup>
<b>NH<sub>3</sub></b>	Poison <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Poison <sup>b</sup>

	PEMFC	AFC	SOFC	MCFC	PAFC
CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Inerte <sup>b</sup>	Poison <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Inerte / Combustible <sup>b</sup>	Inerte <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>	Inerte <sup>b</sup>	Poison <sup>b</sup> (> 10 ppm) <sup>c</sup>	Inerte <sup>b</sup>	Réaction avec l'électrode <sup>b</sup>	Inerte <sup>b</sup>
CO	Poison (< 50 ppm) <sup>b</sup> (> 10 ppm) <sup>c</sup>	Poison <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Combustible <sup>b</sup>	Poison (< 500 ppm) <sup>b</sup>  (1% vol.) <sup>c</sup>

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.

#### 2.4.5. 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 10 juillet 2006 [*Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2006*]. Les chiffres en vigueur au 1<sup>er</sup> Septembre 2010 pour la France métropolitaine sont les suivants pour une durée de contrat d'achat de 15 ans : de 7,5 c€/kWh pour les installations supérieures à 2 MWe à 9 c€/kWh pour les installations inférieures à 150 kWe. A ceci peut s'ajouter une prime à l'efficacité énergétique comprise entre 0 et 3 c€/kWh pour les installations optimisant la valorisation thermique et/ou électrique. De plus pour les installations de méthanisation (à l'exception des ISDND) une prime à la méthanisation de 2 c€/kWh est appliquée.

Au 1<sup>er</sup> 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 système de valorisation du biogaz. L'effet réel devrait être visible dans les baromètres biogaz d'EurObserv'ER des prochaines années.

## 2.5. Introduction dans les réseaux de gaz naturel

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. En 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.

Suite à ce décret, Gaz De France (GDF) produit une note en 2007 pour la mise en application 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 7 fait état de ces spécifications, il en ressort qu'il est bien

évidemment nécessaire de séparer le CO<sub>2</sub>, d'éliminer les composés soufrés (H<sub>2</sub>S, 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 (cf § 2.7 p.60). 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 trace si ceux-ci présentent un risque de détérioration pour les ouvrages du distributeur.

**Tableau 7 : 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 <sup>3</sup> (combustion à 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B : 9,5 à 10,5 kWh/Nm <sup>3</sup> (combustion à 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe <sup>1</sup> (conditions de combustion 0°C et 1,01325 bar)	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/Nm <sup>3</sup> (combustion à 25°C : 13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12,01 à 13,06 kWh/Nm <sup>3</sup> (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 <sup>3</sup>
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/Nm <sup>3</sup>
Teneur en soufre de H <sub>2</sub> S + oxy-sulfure de carbone (COS)	Inférieure à 5 mgS/Nm <sup>3</sup>
Teneur en CO <sub>2</sub>	Inférieure à 2,5% (molaire)
Teneur en Tétrahydrothiophène (THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/Nm <sup>3</sup>
Teneur en O <sub>2</sub>	Inférieure à 100 ppmv
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire
Hg	Inférieur à 1 µg/Nm <sup>3</sup>
Cl	Inférieur à 1 mg/Nm <sup>3</sup>
F	Inférieur à 10 mg/Nm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	Inférieur à 6%
NH <sub>3</sub>	Inférieur à 3 mg/Nm <sup>3</sup>
CO	Inférieur à 2%

Egalement, il est important de mentionner que l'article 3 du décret n°2004-555 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'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) dispose, de par les textes législatifs qui lui sont appli-

<sup>1</sup> L'indice de Wobbe se définit comme étant le quotient entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz (en kWh/Nm<sup>3</sup>) 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.

cables, de la compétence pour procéder à cette expertise. En 2008, l'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]. 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.

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.

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 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.

Une deuxième expérience se met en place à Lille-Sequedin, ce pourra être la première expérience française d'injection 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].

Pour l'instant, aucune donnée n'est disponible quant à la mise en service de l'injection, cependant ce projet semble plus à même d'aboutir, compte tenu des nouveaux rapports sanitaires, que le projet démarré il y a 10 ans à Montech ; les connaissances sur le biogaz étant accrues à l'heure actuelle.

Au niveau européen, quelques pays ont fait l'expérience de l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel, on peut citer : la Suède, la Suisse, l'Autriche, l'Allemagne et les Pays-Bas [AFSSET 2008].

De plus, il est à noter qu'on ne trouve pas de publications académiques focalisées sur l'injection de biogaz dans les réseaux.

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.

## 2.6. 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. En effet la directive européenne 2003/30/CE sur les biocarburants [Parlement européen et conseil de l'Union Européenne 2003] fixe 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 gazole mise en vente sur le marché à des fins de transport. Cet objectif a été réévalué à 10% pour l'horizon 2020.

Pour être utilisé comme carburant, le biogaz nécessite une purification drastique, en effet, il doit répondre aux spécifications en vigueur relatives aux gaz naturels (Tableau 7) 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.

Contrairement à l'injection dans le réseau, il existe beaucoup plus d'expériences concernant le biogaz carburant, dont certaines françaises. Tout d'abord il est important de citer le projet européen Biogasmax<sup>1</sup> qui rassemble 28 partenaires au travers de 6 pays dont la France (ville de Lille via le LMCU). Le projet a 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 devrait 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 s'attèle à maîtriser les impacts économiques et écologiques afin de produire du carburant pour les transports sans dommage pour l'environnement.

---

<sup>1</sup> <http://www.biogasmax.fr/> (Consulté le 03 Avril 2011)

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

- la production de biogaz à partir de différents types de déchets ;
- la concentration 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 va servir de démonstration pour un ensemble de paramètres, ceci est résumé dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Parties du projet Biogasmax réalisées sur chacun des sites européens**

Contenu des projets de démonstration	Lille Métropole Communauté Urbaine (France)	Stockholm (Suède)	Göteborg (Suède)	Rome (Italie)	Torun et Zielona Góra (Pologne)
<b>Production</b>	-Déchets organiques -Eaux usées	-Déchets des restaurants -Eaux usées	-Déchets municipaux -Substrats agricoles	-Décharges -Déchets organiques	-Eaux usées -Décharge -Agriculture
<b>Concentration</b>	-Lavage à l'eau	-Lavage à l'eau -Adsorption par modulation de pression	-Distillation cryogénique -Absorption par solvant	-Lavage à l'eau	
<b>Distribution</b>	-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	
<b>Utilisation dans les véhicules</b>	-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

Pour situer quelques dates clefs<sup>1</sup> du modèle de la ville de Lille 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 CO<sub>2</sub> 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 ;
- **1999** : décision de remplacement progressif mais total de la flotte de bus au gasoil par des bus au gaz ;
- **2001** : 60 bus au gaz en fonctionnement, puis 100 en **2002**, 127 en **2004**, 270 début **2007**.

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

De cette évolution, Lille se place comme le modèle français de l'utilisation de biogaz-carburant.

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.

## 2.7. Bilan de la valorisation du biogaz et ses freins majeurs

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, des incitations gouvernementales voient le jour notamment au travers de la modulation de la TGAP en 2009. 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. Le Tableau 9 résume les principales impuretés à éliminer suivant les modes de valorisation.

Tableau 9 : Composés à éliminer du biogaz en fonction du type de valorisation<sup>1</sup>

Valorisation	Composés à éliminer						
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	Organo-halogénés	CO <sub>2</sub>	Métaux	Oxygène	COVSi
Chaleur	Oui	Eventuellement					Eventuellement
Electricité Cogénération	Oui	Oui	Eventuellement				Oui
Carburant	Oui	Oui	Eventuellement	Oui	Eventuellement		Oui
Réseau gaz	Oui	Oui	Eventuellement	Oui	Eventuellement	Eventuellement	Oui

Les composés siliciés peuvent engendrer des problèmes lors de la combustion du biogaz en chaudière (Figure 9).

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



Figure 9 : Dépôts dus aux composés siliciés sur les brûleurs

En France, le mode actuel de valorisation du biogaz est majoritairement la production d'électricité à partir de moteurs à gaz pauvres. De ce constat, les principaux composés "cibles" à éliminer sont l'eau, les sulfures (en particulier  $H_2S$ ), 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.

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/Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> ou 50 mg(siloxanes)/Nm<sup>3</sup>. Les teneurs dans le biogaz reportées dans la littérature sont très variables suivant les auteurs : de 0,7 à 66,1 mg(COVSi)/Nm<sup>3</sup> [Grümping et al. 1998] ou même atteignant les 140 mg(COVSi)/Nm<sup>3</sup> [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 10) en surface des pièces moteurs, même quand les teneurs paraissent inférieures aux spécifications des motoristes.

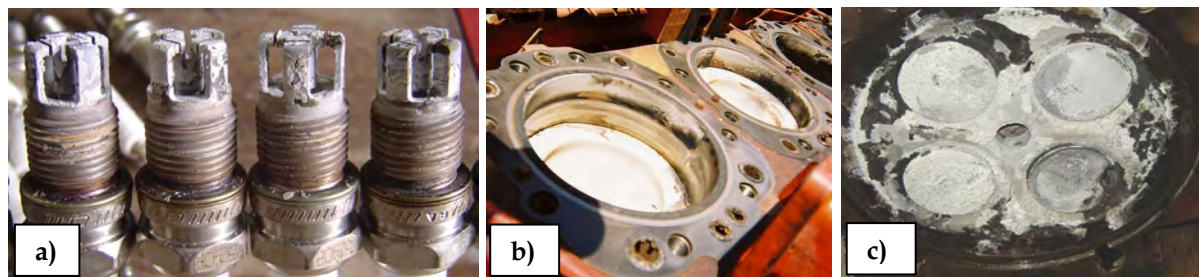


Figure 10 : Dépôts dû à la présence de composés siliciés sur des pièces moteurs - a) bougies - b) pistons [AFT] - c) Tête de piston [Appels et al. 2008]

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].

Très peu d'études complètes sont consacrées à l'analyse de ces dépôts solides. Seule, une publication présente une caractérisation élémentaire détaillée [Glindemann et al. 1996] de dépôts présents en chaudière et au sein d'un moteur "Otto" (moteur à combustion interne). Les éléments de cette étude seront présentés avec la discussion de nos résultats dans le Chapitre 2.

Cependant, nombre de publications mentionnent ces dépôts comme étant de la silice et des silicates sans réellement trouver des auteurs ayant 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) 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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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.

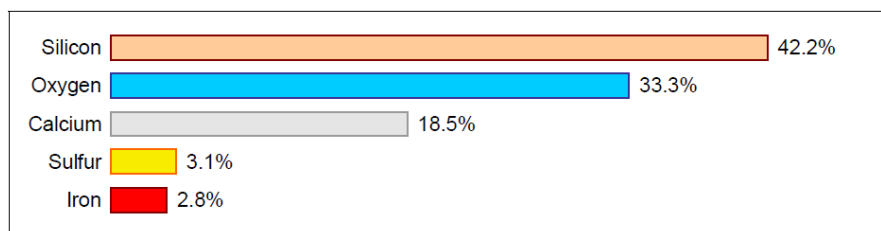
Une autre étude fait mention de la caractérisation de dépôts résultant de la combustion de biogaz de STEP en chaudière par ICP-MS (Spectrométrie de Masse couplée à un Plasma Induit par haute fréquence) après attaque à l'acide fluorhydrique [Lee et al. 2001]. Les teneurs élémentaires en pourcentages massiques sont reportées dans le Tableau 11.

**Tableau 11 : Composition élémentaire en pourcentage massique des dépôts observés dans une chaudière après combustion de biogaz de STEP [Lee et al. 2001]**

	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 présents 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.

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 11).

**Figure 11 : Composition de dépôts prélevés sur des catalyseurs - Reproduit de [Tower 2003]**

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.

L'origine ainsi que la nature des composés siliciés du biogaz seront décrits dans le paragraphe suivant.

## 3. Les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi)

### 3.1. A l'origine... Les silicones

#### 3.1.1. 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) 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 (-CH<sub>3</sub>).

#### 3.1.2. 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<sup>ème</sup> 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 est actuellement estimée à 5% et devrait être de l'ordre de 6,5% à partir de 2012 [Acmite 2009].

#### 3.1.3. Nomenclature

Les motifs siloxaniques (Figure 12) peuvent comporter de une à quatre fonctions ; leur nomenclature en découle comme suit :

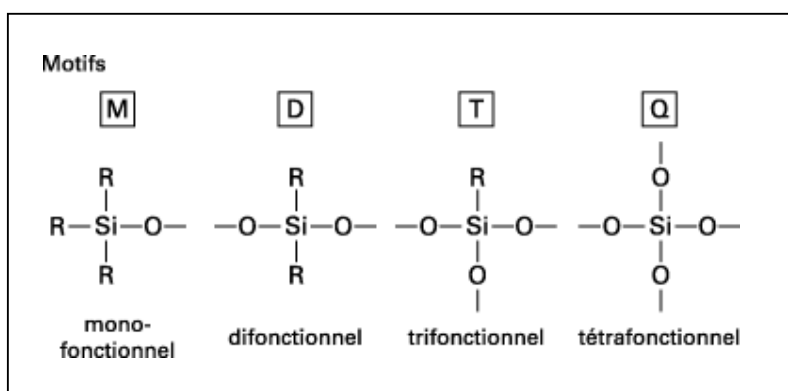


Figure 12 : Nomenclature des motifs siloxaniques (R= méthyle dans le cas des PDMS)

**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 13.

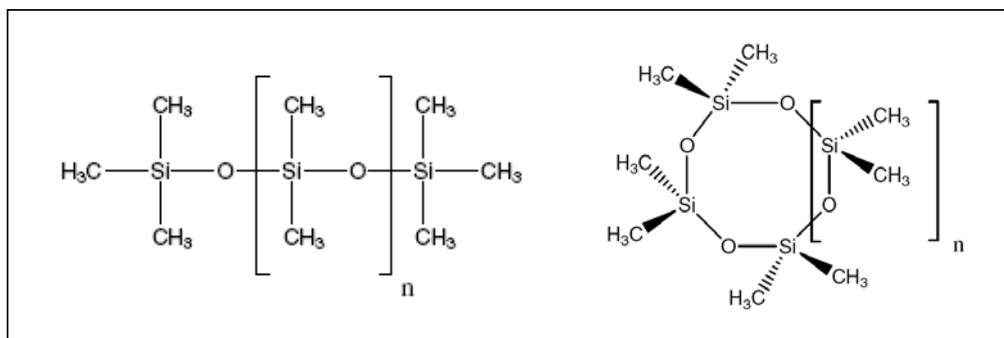


Figure 13 : Structure linéaire et cyclique des siloxanes -  $0 \leq n < \text{plusieurs milliers}$  pour les linéaires -  $0 \leq n < \sim 10$  pour les cycliques

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 dans la molécule.

Cette seconde nomenclature est principalement utilisée pour la dénomination des "petits" siloxanes (oligomères) (cf. § 3.2 p.66).

### 3.1.4. 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'explique par un angle de valence Si-O-Si très ouvert, une grande distance interatomique 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, ce qui entraîne une bonne stabilité physico-chimique.

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 de surface uniques. Au niveau moléculaire, cette apolarité se traduit par des interac-

tions 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.

### 3.1.5. Utilisation des silicones

Les silicones sous leurs différentes formes (fluides, élastomères, résines) sont utilisés dans tous les domaines industriels et dans des applications diverses (Tableau 12).

Tableau 12 : Applications industrielles des silicones [CES], [Chandra et al. 1997], [Fendinger et al. 1997]

Domaine d'application	Utilisation
Construction / Bâtiment	Joints 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 antimoussant 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

De par ces utilisations diverses et variées, une partie des silicones consommés sont éliminés vers la filière de traitement des déchets solides et finissent leur vie en ISDND. Une étude socio-économique aboutit à une estimation de la quantité de silicones stockés en ISD de 440g/an/hab pour les pays européens [Ohannessian 2008].

### 3.1.6. Des silicones dans les déchets aux COVSi dans les biogaz

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 catalyseraient la dégradation [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  $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$  avec  $n = 7$  ou moins tandis que dans des sols âgés le produit de dégradation majoritaire est L3 ; le 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  $\text{CO}_2$  et le silicium résiduel serait probablement sous forme de silicates inorganiques [Sabourin et al. 1996]. La dégradation du DMSD en silicates et  $\text{CO}_2$  pourrait également être induite par la lumière [Dow Corning 1998]. La Figure 14 résume les étapes de dé-

gradation des PDMS dans les sols couplant des réactions chimiques à des mécanismes de biodégradation.

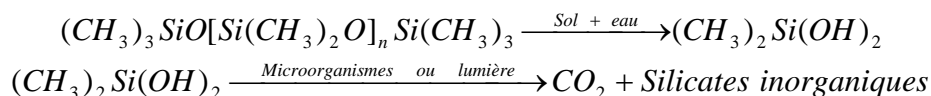


Figure 14 : Mécanisme réactionnel de la dégradation des PDMS dans les sols – Reproduit de [Dow Corning 1998]

Bien qu'aucune étude ne traite 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 pose l'hypothèse que les schémas de dégradation donnés dans les sols sont applicables aux massifs de déchets.

La Figure 15 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.

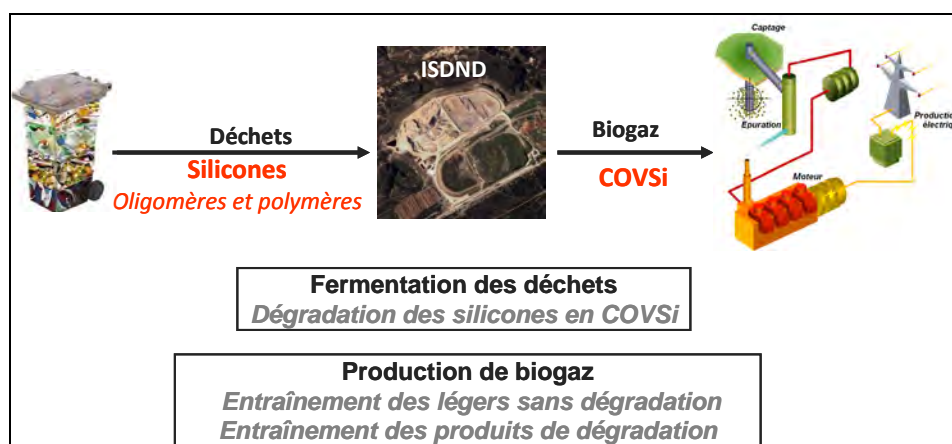


Figure 15 : Des silicones dans nos déchets aux COVSi dans les biogaz d'ISDND

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.

### 3.2. 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 :

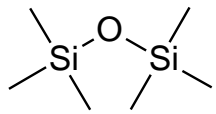
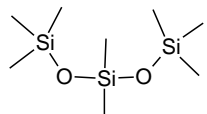
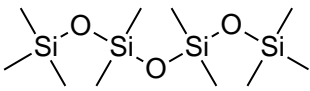
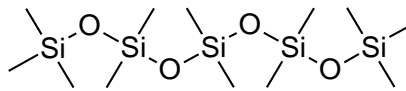
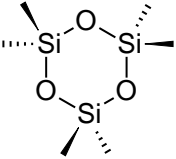
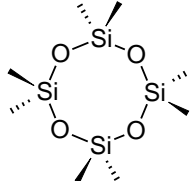
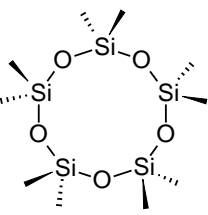
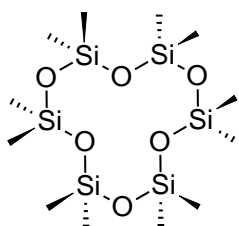
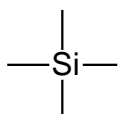
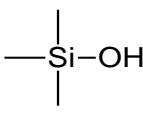
-contenant au moins du carbone associé à au moins un élément de la liste suivante : hydrogène, halogène, oxygène, silicium, soufre, phosphore ou azote ; à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et bicarbonates inorganiques;

-et dont la pression de vapeur ( $P_{\text{vap}}$ ) 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 sont classiquement recherchées dans les biogaz d'ISDND. Les formules chimiques se-

mi-développées de ces molécules sont répertoriées dans le Tableau 13 et leur propriétés physico-chimiques sont données dans le Tableau 14.

Tableau 13 : Les principaux COVSi

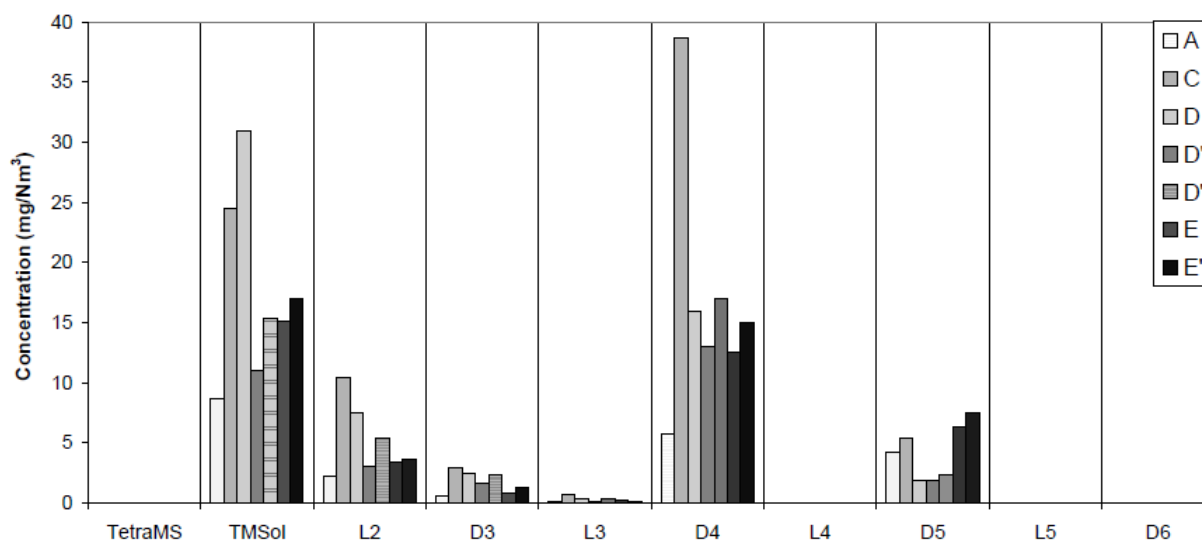
Nom usuel	Nom, formule	Nom usuel	Nom, formule
L2	Hexaméthylidisiloxane 	L3	Octaméthyltrisiloxane 
L4	Décaméthyltétrasiloxane 	L5	Dodécaméthylpentasiloxane 
D3	Hexaméthylcyclotrisiloxane 	D4	Octaméthylcyclotétrasiloxane 
D5	Décaméthylcyclopentasiloxane 	D6	Dodécaméthylcyclohexasiloxane 
TMS	Tétraméthylsilane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

**Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques des COVSi recherchés dans les biogaz d'ISDND - a source : sur [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)<sup>1</sup> (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 <sub>eb</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	d (25°C)	Log K <sub>ow</sub> (25°C) <sup>a</sup>	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/l) <sup>a</sup>	P <sub>vap</sub> 25°C (kPa) <sup>a</sup>
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 <sup>b</sup>	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.

La Figure 16 présente des profils de composition en COVSi de 4 biogaz d'ISDND.



**Figure 16 : Concentration en COVSi (mg/Nm<sup>3</sup>) de 4 biogaz d'ISDND en France [Crest et al. 2009]**

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) les autres sont quasi absents du biogaz.

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

<sup>1</sup> 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).

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].

## 4. 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. 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. Nous nous intéresserons ici principalement aux techniques de prélèvement des COVSi utilisées pour les matrices biogaz, et des techniques d'analyses disponibles suite à ces types de prélèvements.

### 4.1. 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.

#### 4.1.1. Prélèvement 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 17).

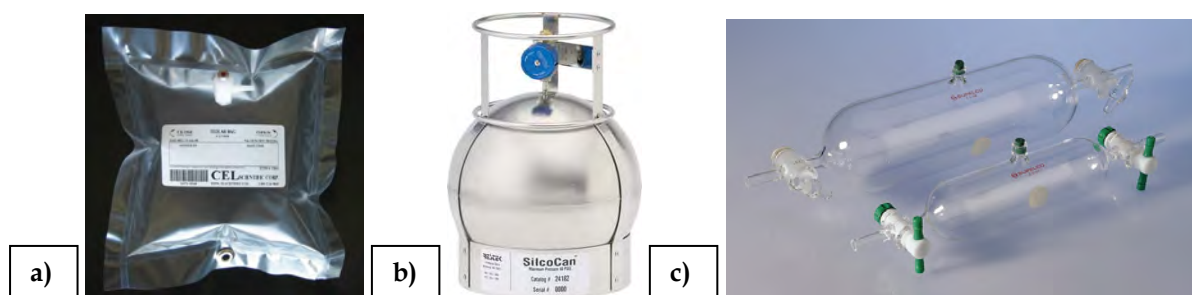


Figure 17 : Contenant pour le prélèvement des COVSi sans préconcentration - a) Sac - b) Canister - c) Ampoule à gaz

#### Sacs

Les sacs plastiques peuvent être faits de divers matériaux tels que des polymères fluorés (Teflon, Mylar, Tedlar), ou d'autres polymères (polyéthylène). Ils possèdent une légèreté, une résistance et une étanchéité nécessaires à l'échantillonnage. Divers volumes de sacs existent, de 0,5 à 100 l. Le remplissage est assuré par la seule surpression du biogaz.

#### 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 est donc réalisé par aspiration par le biais de cette dépression. Les canisters présentent l'inconvénient d'être volumineux et donc difficilement transportables.

### **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.

**Limites :** Pour l'analyse des COVSi, il est impératif de proscrire les matériaux contenant du silicium ; les ampoules en verre sont donc à éviter.

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.

#### **4.1.2. Prélèvement avec préconcentration**

Il s'effectue par absorption des COVSi dans un liquide ou par adsorption des COVSi sur une phase solide. 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.

#### **Absorption par solvant**

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) [Air Toxics Ltd. 2002], [Narros et al. 2009], l'hexane [Hagmann et al. 1999], [Takuwa et al. 2009] le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) [Mattersteig et al. 2009], le pétrole [Prabucki et al. 2001], etc.

#### **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 Kajolinna 2008], [Narros et al. 2009], Tenax GR [Rasi et al. 2007]. Le Tenax est principalement utilisé pour les composés sensibles à l'hydrolyse.
- des résines : résines XAD [Huppmann et al. 1996], résines copolymériques styrène-divinylbenzène [Takuwa et al. 2009]
- des charbons actifs [Mattersteig et al. 2009]. Principalement pour les composés polaires, cependant l'eau est adsorbée et engendre des difficultés de désorption.
- des tamis moléculaires : Carbosieve III [Narros et al. 2009]. En général utilisé pour les petites molécules.

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.

L'inexistence d'adsorbant universel implique l'utilisation de séries d'adsorbants, et de fait, une multiplication des analyses pour un même échantillon. Ceci implique des durées d'analyse longue et des coûts élevés.

<b>Avantages :</b>	Préconcentration de l'échantillon → Meilleures limites de détection.
<b>Inconvénients :</b>	Sélectivité des adsorbants et adsorbants. Désorption par toujours quantitative.

## 4.2. Les outils analytiques utilisés 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],

### 4.2.1. Techniques séparatives des COVSi basées sur la Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)

#### 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 (cf. § 4.1 p.69).

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.

## 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], ainsi que pour D4 et D5 dans des biogaz de STEP après absorption dans l'hexane [Matsui et Imamura 2010].

<b>Avantages :</b>	Spéciation des COVSi possible.
<b>Inconvénients :</b>	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. Si étalons non disponibles, semi-quantification possible, mais délicate, en équivalent toluène <sup>1</sup> .

## Détection par Spectrométrie de Masse (MS)

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 présents) la source majoritairement employée est l'IE. Celle-ci permet des fragmentations reproductibles entre tous les appareils et ainsi la réalisation de bibliothèques de spectres 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 les tableaux récapitulatifs des analyses des COVSi dans des biogaz de diverses origines (Tableau 15).

<sup>1</sup> Quantification des composés par rapport à un étalonnage sur le toluène.

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).

La GC-MS est également largement employée pour l'analyse des COVSi, et plus généralement des composés organiques présents dans des matrices autres que le biogaz telles que :

- *eau de rivière et eau de sortie de STEP*, les teneurs obtenues pour le D5 sont respectivement de l'ordre de 10 à 29 ng/l et de 31 à 400 ng/l [*Sparham et al. 2008*]. Les mesures ont été réalisées en utilisant une injection par la technique headspace, c'est-à-dire que seul le ciel gazeux présent au dessus de l'échantillon (chauffé) est analysé.

- *lixiviats d'ISDND*, les composés organiques les plus volatils sont préconcentrés par stripping des lixiviats et piégeage sur cartouches adsorbantes multicouches (Carbotrap), et les moins volatils par SPE (*Solid Phase Extraction*). L'analyse est réalisée par TD-GC-MS. Six composés siliciés sont détectés : triméthoxyméthylsilane, tétraméthoxysilane, L2, D3, D4 et D5. Le composé majoritaire dans ces lixiviats est le L2 à hauteur de 106 µg/l pour un des sites étudiés [*Paxéus 2000*].

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.

<b>Avantages :</b>	Spéciation des COVSi Identification sans nécessité de posséder un étalon
<b>Inconvénients :</b>	Pour la quantification, des étalons doivent être disponibles (multicalibration), sinon les résultats sont donnés en équivalents toluène.

### 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/m<sup>3</sup> (~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/m<sup>3</sup> ou µg/m<sup>3</sup> 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.

### 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/m<sup>3</sup> quand elle est rapportée à une teneur dans la matrice gaz analysée.

## 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 18), alors qu'il n'était pas forcément présent dans l'échantillon.

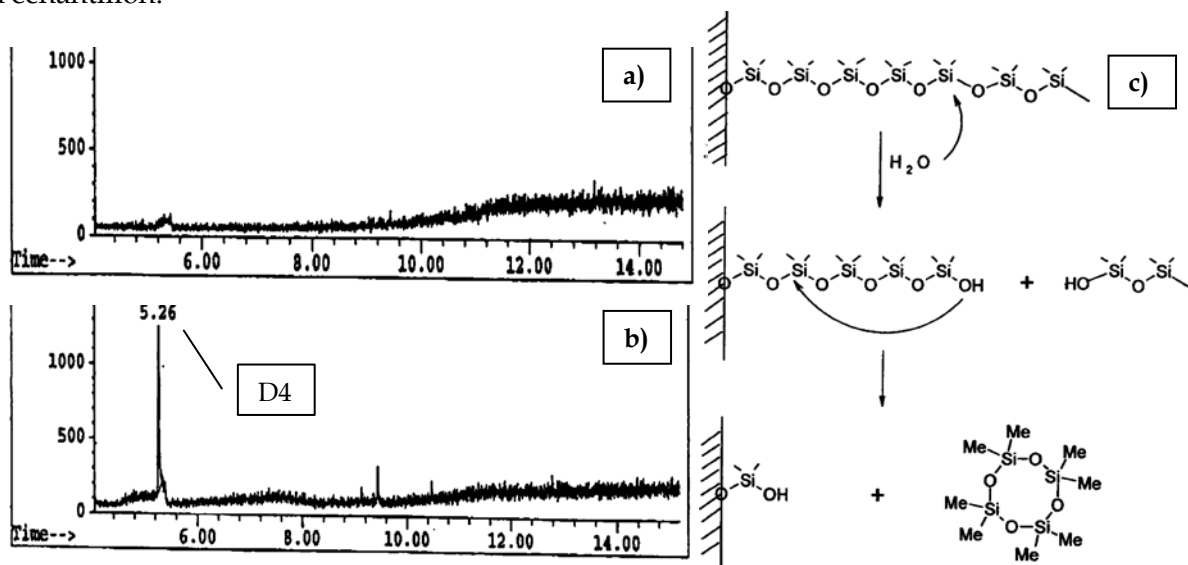


Figure 18 : Influence de l'eau sur les phases stationnaires PDMS - a) injection de tétrahydrofurane sec - b) Injection de tétrahydrofurane humide - c) Voie possible d'élimination de D4 par les phases stationnaires PDMS en présence d'eau - Reproduit de [Varaprath et al. 2006]

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 siloxane-diols contenant le même nombre d'atomes de silicium (Figure 19). 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).

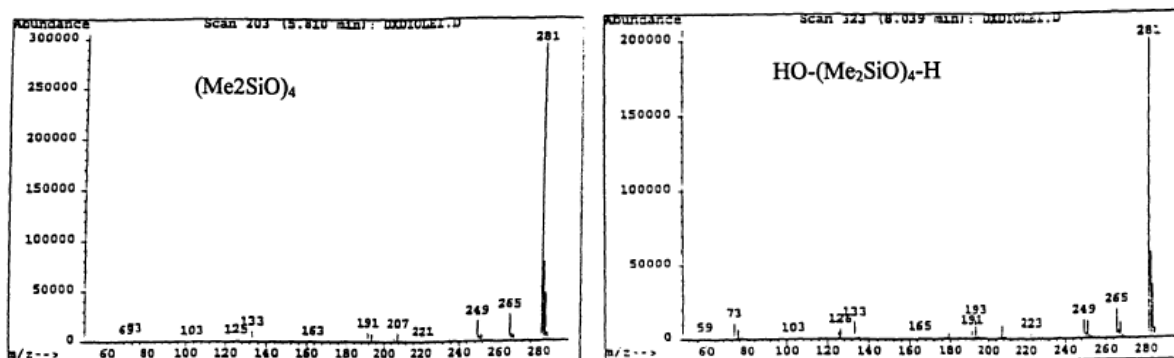


Figure 19 : Spectres de masse en mode IE de D4 et de l'octaméthyl-1,7-tétrasiloxanediol - Reproduit de [Varaparth et Lehmann 1997]

L'Ionisation Chimique (IC) permet de s'affranchir de ce biais [Varaparth et Lehmann 1997], cependant ceci n'est envisageable que pour des échantillons "propres" ne contenant que peu de molécules. Pour des échantillons environnementaux tel 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 au prélèvement par sac Tedlar

En fonction du type de système d'introduction des gaz dans les sacs Tedlar, la stabilité des COVSi n'est pas la même. 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 dans ces deux types de sacs est donnée sur la Figure 20.

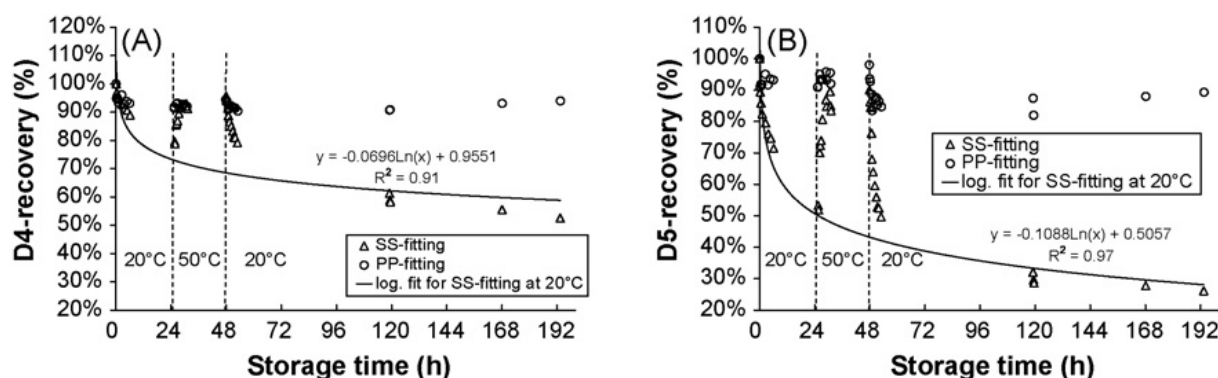


Figure 20 : Recouvrement du D4 et du D5 prélevés en sac Tedlar avec connectique en polypropylène (PP) et en inox (SS = Stainless Steel) - Reproduit de [Ajhar et al. 2010a]

D'après les résultats de cette étude [Ajhar et al. 2010a], les sacs avec connectique en inox montrent des recouvrements mauvais 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 des COVSi, les recouvrements sont bons (plus de 80/90%) sur une longue période de temps.

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.

Le TMSol n'est pas inclus dans cette étude. Sa stabilité en sac Tedlar n'est donc pas connue.

#### 4.2.2. 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 solvant). 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 C<sub>18</sub> 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.

**Avantages :** Spéciation des COVSi  
Analyse de matrice aqueuse possible.

**Inconvénients :** Impossibilité d'identification sans avoir des étalons disponibles

#### 4.2.3. Techniques d'analyses basées sur la détermination du silicium total sans séparation des COVSi

##### Principe

Le Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale (LGCIE) a breveté en 2006 une technique d'analyse du silicium total en matrice biogaz par Spectrométrie d'Emission Optique couplée à un Plasma Induit par haute fréquence (ICP-OES) après absorption dans des solutions de piégeage [Germain et al. 2006]. Le principe détaillé de cette méthode

sera donné dans le Chapitre 3 de ce document traitant de l'analyse des COVSi dans les biogaz.

### 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'octaphénylcyclotétrasiloxane [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 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 en silanols en matrice aqueuse.

**Avantages :** Etalonnage sur un seul composé  
Analyse de matrice aqueuse possible.

**Inconvénients :** Biais analytiques lors de l'analyse des COVSi

#### 4.2.4. Techniques émergentes alternatives

##### Microcapteurs

Des barrettes de micro-capteurs à base de microleviers (en anglais = *microcantilever*) comme transducteur, sont développées pour l'analyse des COVSi présents dans les biogaz [Long *et al.* 2009]. Les microleviers 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.

### 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). La colonne utilisée est de type Supelcowax 10™. 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 répliqués 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.

### Analyse directe de matrice gazeuse par Spectrométrie de Masse en Tandem avec Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI-MS<sup>2</sup>)

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/m<sup>3</sup> et avec des incertitudes de l'ordre de 10%. Les prélèvements de biogaz ont été réalisés par sac en Teflon 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.

## 4.3. Résumé et bilan des techniques de prélèvements et d'analyses employées pour l'analyse des COVSi dans les matrices biogaz

Le Tableau 15 résume les diverses techniques employées pour l'analyse des COVSi dans les biogaz ainsi que les teneurs détectées sur différents sites (ISDND, digesteurs de STEP, ou agricole).

Tableau 15 : Inventaire des techniques d'analyses de divers biogaz – 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/m<sup>3</sup>)</th> <th>B (mg/m<sup>3</sup>)</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 <sup>3</sup> )	B (mg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	B (mg/m <sup>3</sup> )																					
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 <sup>3</sup>  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 <sup>3</sup>  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 <sup>3</sup> D5 : 15 mg/m <sup>3</sup>	<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 <sub>4</sub>  0,15 ppmvSi normalisé CH <sub>4</sub>  0,6 ppmvSi normalisé CH <sub>4</sub>	<i>Arnold et Kajolinna 2010</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/m<sup>3</sup>)</th> <th>B (mg/m<sup>3</sup>)</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 (&lt;0,01)</td> <td>L4 (&lt;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 <sup>3</sup> )	B (mg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	B (mg/m <sup>3</sup> )																					
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)																					
STEP	Sac Tedlar	GC-MS	40,4-50,4 mgCOVSi/m <sup>3</sup> D5 largement majoritaire puis D4 Trace de D3 et D6	<i>Monteith et al. 2006</i>																		

Origine du biogaz	Prélèvement	Méthode analytique	COVSi détectés et teneurs ou concentrations	Référence
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 <sup>3</sup> TMS L2 L4 D3 D4 2,4-bis(triméthylsiloxy) benzaldéhyde	Rasi et al. 2007
ISDND	Absorption dans l'hexane	GC-MS	L2 L3 D3 D4 D5 D6	Hagmann et al. 1999
ISDND	Canister	GC-AED Colonne : méthylsilicone (30m x 0,32mm x 4,0µm)	Tétraméthylsilane L2 L3 L4 L5 D3 D4 D5	Chao 2002
ISDND Montréal (Canada)	Sac Teflon 56 l	APCI-MS <sup>2</sup>	D4 (0,257 – 7,851 mg/m <sup>3</sup> ) D5 (0,0165 – 0,107 mg/m <sup>3</sup> )	Badjagbo et al. 2009
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 <sup>3</sup> ) L3 (~0,1 mg/Nm <sup>3</sup> ) D3 (~1 mg/Nm <sup>3</sup> ) D4 (~12 mg/Nm <sup>3</sup> ) D5 (~3,5 mg/Nm <sup>3</sup> )	Narros et al. 2009
ISDND	Piégeage cryogénique	GC basse température-ICP/OES	0,7-66,1 mg(COVSi)/m <sup>3</sup> TMSol, L2, L3, D3, D4, D5 et potentiellement D6	Grümping et al. 1998
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 <sup>3</sup> B : 2,5-4,5 mg(COVSi)/Nm <sup>3</sup> Japon : 0,3-51,7 mg(COVSi)/Nm <sup>3</sup>  D4, D5, L2, D3, D6 détectés L3, L4, L5 non détectés	Takuwa et al. 2009
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 <sub>4</sub>  1,7-2,1 ppmvSi normalisé CH <sub>4</sub>  3,1 ppmvSi normalisé CH <sub>4</sub>	Arnold et Kajolinna 2010
Ferme à Laukaa (Finlande) biogaz méso-phile	Sac Nalophan NA© puis transfert sur tubes Tenax GR	TD-GC-MS	< 0,4 mg (COVSi totaux)/m <sup>3</sup> TMS L2 L4 D3 D4 2,4-bis(triméthylsiloxy) benzaldéhyde	Rasi et al. 2007

Cet état de l'art sur l'analyse des COVSi montre qu'elle est le plus souvent réalisée par GC-MS et permet de quantifier une dizaine de composés. Les techniques de prélèvement sont diverses, chacune ayant des avantages et des inconvénients.

Il ressort également que les COVSi sont des molécules dont les propriétés physico-chimiques rendent leur analyse complexe en raison d'interactions possibles tout au long de la chaîne analytique. Ces éléments doivent être pris en compte dans l'évaluation de l'efficacité des traitements épuratoires qui vont être décrits ci-après.

## 5. Les procédés d'épuration du biogaz

L'état de l'art qui suit ne se veut pas exhaustif, mais représentatif de l'existant et des développements en cours. Nous avons choisi de le présenter par grands types de traitements et non par composés à éliminer pour éviter de multiples répétitions. De plus, nous ne nous intéresserons pas à l'élimination du CO<sub>2</sub> qui est inutile lors de la production d'électricité par moteur à gaz.

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'H<sub>2</sub>S et des COVSi. D'autres revues ne s'intéressent qu'aux procédés d'épuration des COVSi [Ajhar et al. 2010b], ou d'autres encore à H<sub>2</sub>S et aux COV en général [Noyola et al. 2006]. 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.

### 5.1. 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 sècheurs de biogaz :

- **Van Gas Technologies**<sup>1</sup> : systèmes de séchage des biogaz avant valorisation en moteurs à combustion ou microturbines ; point de rosée à 35°F (~1,67°C).
- **Verdesis**<sup>2</sup> : 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) [Schweiggkofler 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].

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

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

Sur le principe, cette technique permettrait d'éliminer tous les COV, ainsi que de sécher le biogaz. Néanmoins, et compte tenu des débits 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.

## 5.2. Procédés d'épuration par adsorption (gaz-solide)

### 5.2.1. 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 microporeux qui ont des surfaces spécifiques typiquement comprises entre 200 et 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. 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 21) :

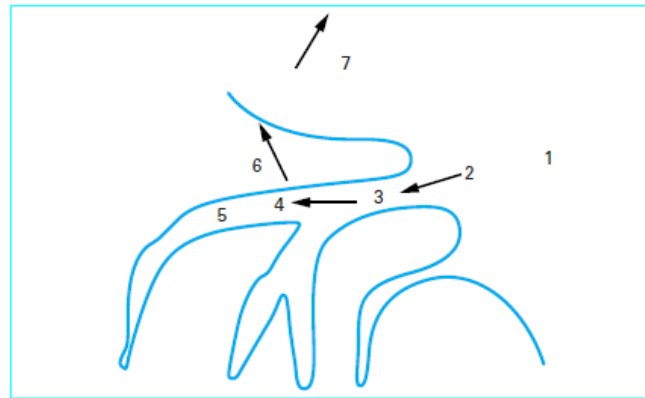


Figure 21 : Représentation schématique des différentes étapes du phénomène d'adsorption (physique ou chimique) dans une structure poreuse - Reproduit de [Le Cloirec 2003]

- 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.

### 5.2.2. 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' $H_2S$  ou des COVSi.

La solution la plus simple est l'installation d'un silo où le CA usagé est éliminé (stockage en ISD ou régénéré après renvoi chez le fournisseur) et remplacé par du CA neuf. En France, à l'heure actuelle, ce type de traitement est le plus employé.

Des systèmes plus évolués 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'abattement du  $CO_2$  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**<sup>1</sup> 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 est indépendant, les billes d'adsorbants sont soutirées de la colonne de traitement et sont régénérées thermiquement puis réintroduites par le haut de la colonne. La régénération consomme 0,5 à 1% du biogaz traité. Les COV désorbés sont brûlés en torchère, la chaleur produite permet la régénération. **Applied Filter Technology**<sup>2</sup> (AFT) commercialise un autre système sur le même principe sous le nom de SAG<sup>TM</sup> (*Selective Active Gradient*) pouvant utiliser plus de 270 sortes de graphites poreux polymorphes [Tower 2003]. 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.

### 5.2.3. Epuration d'H<sub>2</sub>S par adsorption

Au niveau académique, de nombreux adsorbants ont été évalués pour l'épuration d'H<sub>2</sub>S tels que : du compost [McKinsey Zicari 2003], des zéolites [Cosoli et al. 2008], des mâchefers [Ducom et al. 2009], de la silice mésoporeuse greffée avec des groupements amines, ce qui permet également l'élimination du CO<sub>2</sub> [Belmabkhout et al. 2009], des mélanges de boues de STEP et boues métalliques séchées [Yuan et al. 2007], des charbons actifs [Bandosz 2002], etc. Un système PSS (*Pressure Swing Sorption*) sur gel de silice imprégné de *N*-méthyl-2-pyrrolidone [Zhou et al. 2004] a été utilisé ; le principe consiste dans ce cas en une première étape d'absorption dans la phase liquide en surface des grains de silice qui permet une pré-concentration en surface de l'adsorbant avant l'étape d'adsorption ; cette sorption se réalisant sous haute pression et la régénération sous pression réduite.

Au niveau industriel **Verdesis**<sup>3</sup> propose entre autre un système de traitement basé sur la chimisorption par des éponges ferrugineuses (oxydes de fer).

### 5.2.4. Elimination des COVSi par adsorption

L'abattement des COVSi du biogaz par adsorption sur CA a été rapportée 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 supérieur 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 25m<sup>3</sup>/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.

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

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

<sup>3</sup> <http://www.verdesis.net/valorisation/traitement/filtres-dedies-h2s.html> (Consulté le 03 Avril 2011)

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 ses 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 apparaît 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 16.

**Tableau 16 : 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 H<sub>2</sub>S (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 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (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 se voit diminuée 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 CO<sub>2</sub>. 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.

L'alumine, un mélange CA/zéolite, 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].

### 5.3. Procédés d'épuration par absorption (gaz-liquide)

#### 5.3.1. 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.

#### 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.

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 CO<sub>2</sub> ; les teneurs en méthane du gaz résultant sont de l'ordre de 90%. Ce traitement permet également l'épuration de la totalité d'H<sub>2</sub>S. 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/m<sup>3</sup>) sont même légèrement supérieures à celles observées dans le biogaz brut (0,3-2,8 mg/m<sup>3</sup>). Cependant cette étude ne mentionne pas la nature des COVSi présents dans le biogaz [Rasi et al 2008].

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

#### 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<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ; 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.

#### Abatement chimique des COVSi

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].

#### Abatement chimique d'H<sub>2</sub>S

L'absorption avec réaction chimique d'H<sub>2</sub>S dans une solution de Fer chélaté par l'ED-TA (acide Ethylène Diamine Tétra Acétique) a été évaluée. Ce procédé permet de transformer l'H<sub>2</sub>S en Soufre élémentaire [Horikawa et al. 2004].

De nombreux brevets et quelques articles mentionnent l'élimination d'H<sub>2</sub>S ainsi que le CO<sub>2</sub> par des solutions d'éthanolamine, par exemple [Al-Baghli et al. 2001].

Industriellement, plusieurs entreprises proposent l'abattement chimique pour l'épuration d'H<sub>2</sub>S. On peut citer par exemple :

- **Paques<sup>1</sup>** : système de désulfuration biologique nommé Thiopaq®. Ce procédé consiste en une première étape d'absorption avec réaction de l'H<sub>2</sub>S dans une solution alcaline ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ), la solution de lavage est ensuite envoyée vers un bioréacteur dans lequel des bactéries oxydent les sulfures en soufre élémentaire ( $\text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{S}^0 + \text{OH}^-$ ).

- **Verdesis<sup>2</sup>** : cette entreprise propose deux solutions basées sur l'abattement chimique en fonction des quantités d'H<sub>2</sub>S à traiter et des débits. 1) absorption avec réaction d'H<sub>2</sub>S par lavage du biogaz par une solution réfrigérée de soude. Ceci permet à la fois d'éliminer H<sub>2</sub>S, les poussières et de baisser l'humidité relative de 100% à 60%. 2) le même système que précédemment mais avec une régénération biologique du système de lavage.

## 5.4. Autres procédés d'épuration

### 5.4.1. Biofiltration

La biofiltration a été étudiée pour le traitement d'H<sub>2</sub>S et des COVSi. En ce qui concerne H<sub>2</sub>S, l'action biologique vise à le transformer en soufre élémentaire. Plusieurs revues

<sup>1</sup> <http://www.paques.nl/?pid=57> (Consulté le 03 Avril 2011)

<sup>2</sup> <http://www.verdesis.net/valorisation/traitement/filtres-dedies-h2s.html> (Consulté le 03 Avril 2011)

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 reportées vont de 81 à 100%.

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%.

#### 5.4.2. Membrane à perméation

Les membranes à perméation (polymères vitreux) ont été étudiées pour l'épuration du CO<sub>2</sub>, cependant elles présentent une efficacité pour l'abattement d'H<sub>2</sub>S 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.

#### 5.4.3. Oxydation

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. Le principe consiste à oxyder les 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.

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 (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) 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].

### 5.5. Conclusion sur les traitements

De nombreux traitements ont été évalués quant à l'épuration des COVSi et d'H<sub>2</sub>S, 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 condition laboratoire.

Cependant, au niveau industriel, en France, la majorité des systèmes de traitement d'H<sub>2</sub>S et des COVSi installés sur site, est basée sur leur adsorption simultanée sur des CA "classiques".

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.

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

## 6. Bilan et orientation des travaux

Cette synthèse bibliographique met en exergue la pénalisation des filières de valorisation du biogaz de par la présence, entre autres, de Composés Organiques Volatils du Silicium. La filière la plus touchée se trouve être la valorisation par moteurs à combustion. C'est

aussi la valorisation la plus utilisée en France. La combustion de ces molécules engendre la formation de dépôts au sein des moteurs. Ceux-ci sont très pénalisants pour l'exploitation industrielle, que ce soit d'un point de vue technique ou financier. Les politiques publiques et les incitations gouvernementales à la valorisation du biogaz rendent incontournables le renforcement des recherches sur cette problématique.

Les systèmes épuratoires des COVSi sont assez largement étudiés dans la littérature, cependant ces études sont la plupart du temps réalisées au laboratoire, sur des biogaz type ne contenant pas l'intégralité des COV pouvant être présents.

Cet état de l'art a également démontré les difficultés analytiques liées à la quantification des COVSi dans les biogaz. En effet, aucune norme ni aucun consensus n'existent à ce jour. La majorité des analyses est basée sur la GC-MS avec divers types de prélèvements pouvant influencer sur les résultats. Or, afin d'évaluer les traitements industriels mis en place il est indispensable de prendre du recul sur les approches analytiques, d'en comprendre les limites, et de minimiser les potentiels artefacts de mesures.

C'est pourquoi nous avons décidé d'orienter nos travaux en 3 axes de recherches correspondant aux 3 verrous présentés ci avant, et résumés comme suit :

- approfondir les connaissances sur la nature des dépôts issus de la combustion de biogaz ;
- développer une approche critique des méthodes de prélèvement et d'analyse des COVSi ;
- apporter des éléments de réflexion sur les choix de procédés de traitements épuratoires.

Ces orientations sont soutenues par des expérimentations les plus proches possibles de la réalité du terrain.



# CHAPITRE 2 :

## ANALYSE DES DÉPÔTS MOTEURS



# Chapitre 2 : Analyse des dépôts moteurs

## 1. Introduction

La caractérisation des dépôts solides des moteurs de valorisation de biogaz n'a, à l'heure actuelle, fait l'objet que de très peu d'études approfondies. La connaissance qualitative et quantitative de la composition de ces dépôts est un élément important dans l'approche globale de l'optimisation de la "filiale" biogaz. La qualité, au sens large, de ces dépôts est bien entendu un reflet de la qualité chimique du biogaz, mais également un indicateur des interactions physico-chimiques "biogaz-moteur". Par ailleurs, ces dépôts doivent être mieux connus pour mettre en place des prétraitements efficaces du biogaz et évaluer leurs effets.

Pour mettre en place cette étude, nous avons pu analyser plusieurs échantillons provenant de 5 plateformes valorisant sous forme d'électricité des biogaz d'ISDND dans des moteurs à combustion.

Quatre techniques analytiques s'inscrivent dans la méthodologie d'étude de ces dépôts à savoir :

- **Analyse élémentaire**, après dissolution, par Spectrométrie d'Emission Optique Couplée à un Plasma Induit par haute fréquence (ICP-OES) et Spectrométrie de Masse couplée à un Plasma Induit par haute fréquence (ICP-MS) ;
- **Diffraction des Rayons X (DRX)** ;
- **ThermoGravimétrie** couplée à l'**Analyse Calorimétrique Différentielle (TG-ACD)** ;
- **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** couplée à la **micro analyse X (EDS = Energy Dispersive X-ray Spectrometry)**.

L'analyse élémentaire des dépôts va fournir une base de données importante qui permettra de focaliser les recherches d'identification d'espèces cristallisées par DRX. Les analyses calorimétriques seront complémentaires, en particulier pour la mise en évidence de composés non détectés par DRX (phases amorphes ou vitreuses). Enfin, l'analyse MEB couplée à la micro analyse X va permettre de compléter certaines informations structurales (par imagerie) et de localiser certaines phases ou associations d'espèces (micro analyse X et cartographies X). Cette technique, reste, malgré tout, à l'état exploratoire dans le cadre de cette étude.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Les dépôts moteurs

Les dépôts ont été prélevés, en 2009, sur 5 moteurs de valorisation installés sur 5 ISDND distinctes. Les caractéristiques de ces dépôts sont données dans le Tableau 17. Le Tableau 18 fournit les données techniques intrinsèques aux moteurs de valorisation.

Une fraction de l'échantillon D2 est séparée en 2 sous-échantillons correspondants aux parties "claires" (Blanches = B) et aux parties "sombres" (Noires = N) notées respectivement par la suite D2B et D2N.



**Tableau 17 : Caractéristiques des dépôts et des sites de prélèvement – Pour le site S les résultats correspondent à la moyenne des réponses piston et soupape – DIB = Déchet Industriel Banal**

Site	Date de prélèvement	Lieu du prélèvement	Référence échantillon	Déchets	Valorisation biogaz
D	20/01/2009	-Piston 1 -Piston 2 -Paroi de la chambre de combustion	D1 D2, D2B, D2N D3	35% OM 75% DIB	650 m <sup>3</sup> /h (40% CH <sub>3</sub> )
F	02/12/2009	-Prélèvement sur les 6 pistons du moteur	F	?	170 m <sup>3</sup> /h (50% CH <sub>3</sub> )
S	15/12/2009	-Piston -Soupape	S	15% OM 65% DIB 20% inertes	620 m <sup>3</sup> /h (40% CH <sub>3</sub> )
T	29/09/2009	-Piston	T	50% OM 30% DIB 15% inertes 5% boues	1200 m <sup>3</sup> /h
V	23/09/2009	-Piston	V	35% OM 28% DIB 37% inertes	450 m <sup>3</sup> /h (50% CH <sub>3</sub> )

**Tableau 18 : Données techniques des moteurs pour les sites de prélèvements des dépôts**

Site	T°C moy "échappement"	Compression piston (Bar)	Rapport de compression	Ratio Air/Gaz
D	?	18	11,8:1	?
F	510°C	13,8	11,0:1	1,60
S	?	18	11,8:1	?
T	560-580°C	19	12,5:1	?
V	?	16	12:1	?

Les températures moyennes "échappement" sont prises juste après la soupape d'échappement. En première approximation on peut considérer qu'elles correspondent aux températures moyennes dans la chambre de combustion.

Les dépôts sont broyés manuellement dans un mortier en agate pour obtenir une poudre homogène avant analyse ou envoi pour analyse. Les analyses sont toutes réalisées sur les échantillons broyés à l'exception du MEB, réalisé sur les échantillons massifs.

## 2.2. Analyses élémentaires

**Objectif :** le but de cette caractérisation est de connaître qualitativement et quantitativement le contenu élémentaire des dépôts. Ainsi, il sera possible de distinguer les éléments majoritaires et les éléments trace compte tenu de leurs teneurs respectives.

### 2.2.1. Principes généraux

Après fusion alcaline des dépôts et mise en solution, les analyses élémentaires sont réalisées par ICP-OES (11 éléments) et ICP-MS (43 éléments). Cinq éléments supplémentaires sont déterminés par des techniques différentes dont les principes ne seront pas développés.

#### ICP-OES

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  $\Delta E =$  variation d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental ;  $h =$  constante de Planck ;  $c =$  célérité de la lumière et  $\lambda =$  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 22 présente la chaîne analytique complète d'un ICP-OES ainsi que le fonctionnement de la torche à plasma.

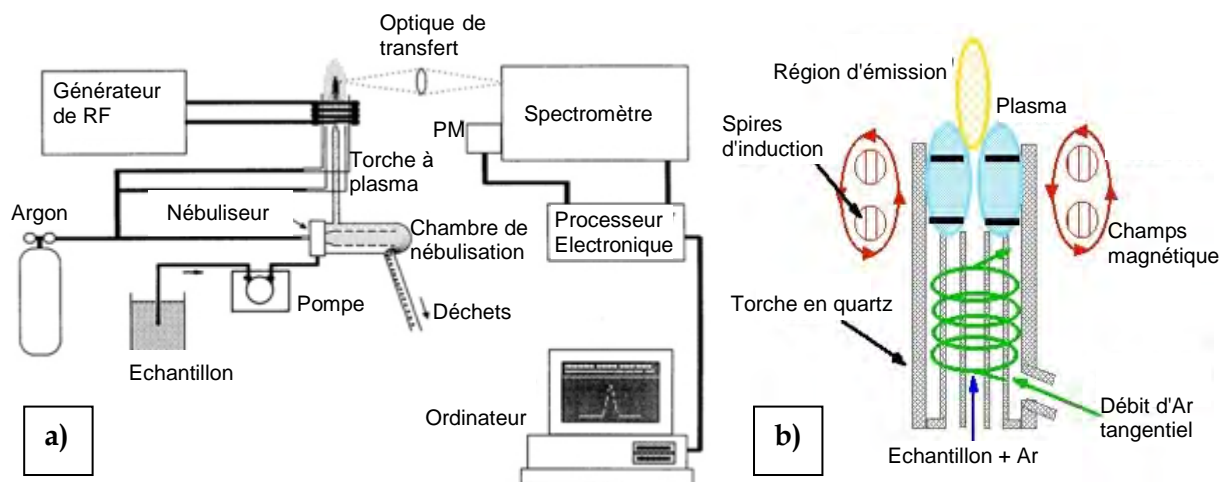


Figure 22 : a) Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES : PM=PhotoMultiplieur ; RF= RadioFréquence - b) Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma à couplage inductif

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

## ICP-MS

L'ICP-MS est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma. L'ionisation des éléments est réalisée de la même manière qu'en ICP-OES.

Suivant le type d'analyseur de masse couplé à l'ICP, les performances analytiques vont différer : allant de la simple analyse élémentaire à l'analyse isotopique. Le filtre quadripolaire est l'analyseur de masse le plus utilisé pour les applications à des fins d'analyse élé-

mentaire sans distinction isotopique (Figure 23). Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge électrique ( $z$ ) et de leur masse ( $m$ ). Ce filtre de masse ne transmet que les ions présentant un rapport masse sur charge ( $m/z$ ) particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Les ions sont convertis en électrons à l'aide de semi-conducteurs, les électrons éjectés sont ensuite multipliés, collectés et comptés à l'aide d'un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées.

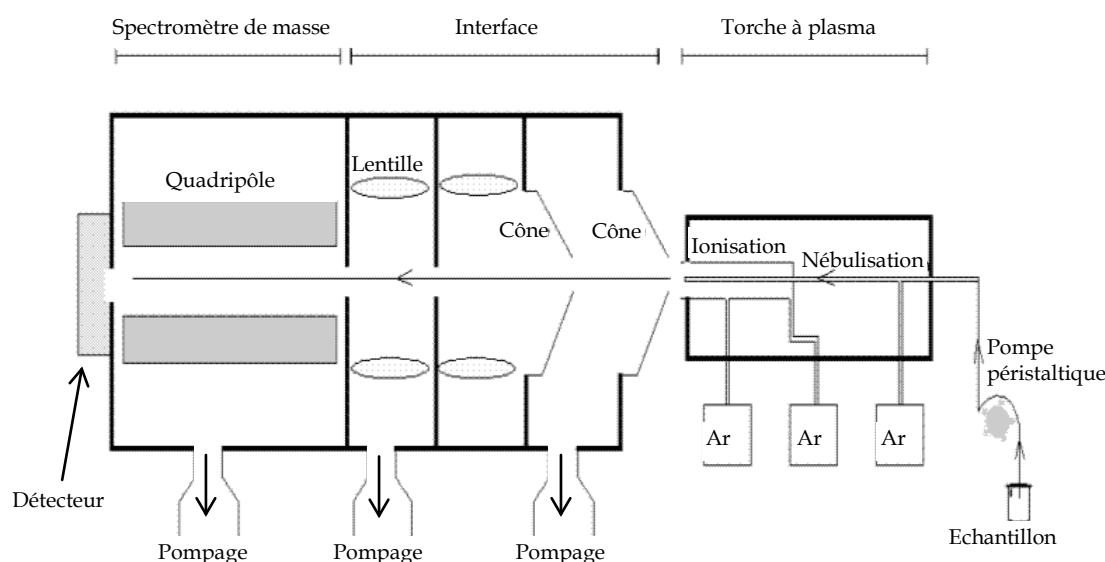


Figure 23 : Schéma de principe d'un ICP-MS à filtre quadripolaire

L'ICP-MS est doté d'une excellente sensibilité. Sans séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace (de la ppb à la ppm) voire en "ultra-traces" (< ppb). L'ICP-MS permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ng/l (ppt) pour le filtre quadripolaire ou du pg/l (ppq) pour des systèmes haute résolution tels que les secteurs magnétiques.

La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne "de routine" étant inférieure à 3 %.

**Limites :** Bien que couvrant une large gamme d'éléments du tableau périodique, l'ICP-OES et l'ICP-MS ne permettent pas d'analyser la totalité des éléments, en effet, l'hydrogène, l'oxygène, le carbone, etc., ne peuvent être déterminés. Des analyses complémentaires doivent être réalisées si ces éléments sont d'intérêt.

### 2.2.2. Caractéristiques techniques et protocoles

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy.

Trois séries d'analyses ont été réalisées :

- les éléments dits majeurs (11 éléments) : Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti ;
- les 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 ;

- et 5 éléments à la carte : S total, Cl, F, Hg, Se. Ces déterminations sont réalisées par d'autres méthodes analytiques, présentées ci-après, mais non détaillées.

Les quantités fournies vont de 0,5 à 2,2 g en fonction des échantillons.

Avant analyse, les échantillons subissent un broyage fin avec un microbroyeur planétaire en agate, la granulométrie de la poudre résultante ne dépasse pas les 70-80  $\mu\text{m}$ . Pour l'analyse des majeurs et des traces, une fusion au  $\text{LiBO}_3$  dans des creusets en platine est réalisée avant reprise par une solution acide ( $\text{HNO}_3$ ).

Les *majeurs* sont déterminés par ICP-OES (IRIS Advantage ERS à torche radiale, Thermo Scientific) et les *traces* par ICP-MS à filtre quadripolaire (Thermo Elemental X7, Thermo Scientific) sans préconcentration des REE (Rare Earth Elements = terres rares) ; de l'U et du Th.

Le *soufre total* est déterminé avec un analyseur de soufre (Leco SC 144DR) par calcination de l'échantillon à 1400°C sous courant d'oxygène. Le  $\text{SO}_2$  formé est ensuite dosé par infra rouge.

Le *fluor* est déterminé par dosage potentiométrique par électrode spécifique après mise en solution de l'échantillon par fusion au carbonate de sodium à 900°C puis reprise à l'eau distillée chaude.

Le *chlore* est déterminé par dosage colorimétrique par spectrophotométrie UV/Vis (Varian CARY 50) après mise en solution de l'échantillon par fusion au carbonate de sodium à 900°C, puis reprise à l'eau distillée au bain marie ; le principe est basé sur le déplacement de l'ion thiocyanate du thiocyanate mercurique par le complexe mercurichlorure et mesure du ferrithiocyanate.

Le *mercure* est déterminé en dosage direct de l'échantillon avec un analyseur de Mercure (Milestone DMA 80) ; le principe consiste à chauffer l'échantillon à 600°C, formation d'un amalgame, puis dosage par absorption atomique.

Le *sélénium* est déterminé par Spectrométrie d'Absorption Atomique avec Four Graphite (GFAAS ; Varian 220Z four), avec ou sans pré-concentration, sur coton thiol après attaque acide par  $\text{HNO}_3$  + HF, puis évaporation à sec suivie d'une reprise avec HCl.

Les Limites de Détection (LD) dépendent de l'élément analysé et les incertitudes sont tributaires de la gamme de concentration. Le tableau complet récapitulant les LD et les incertitudes est donné en Annexe 1.

## 2.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

**Objectif :** le but de cette caractérisation est de déterminer, dans un premier temps, la qualité des dépôts en termes de ratios phase amorphe/phase cristalline. Dans un second temps, cette technique permet d'identifier les espèces minérales présentes dans la phase cristallisée. L'exploitation des résultats obtenus par DRX est, de fait, directement liée aux informations apportées par l'analyse élémentaire qui vient d'être présentée.

**N.B. :** Seront appelées *phases* les diverses morphologies (amorphe / vitreuse / cristalline) et *espèces minérales* les structures chimiques identifiées. Ceci en vue de lever des ambiguïtés de langage car les structures chimiques identifiées sont appelées phases par les cristallographes.

### 2.3.1. Principe général de la DRX

La diffraction fait référence au phénomène de diffusion cohérente d'un rayonnement par un cristal (structure périodique) soumis au même type de rayonnement. Les interférences des rayonnements diffusés vont présenter des maxima dans certaines directions. La

diffraction n'est possible que si la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique (10 à 20 nm) dans le cristal ; c'est pourquoi les RX sont employés. La DRX permet donc de connaître l'organisation de la matière cristallisée (analyse qualitative). Par exemple elle permet de discriminer les différentes formes cristallographiques, ou allotropiques, d'un même composé (par exemple quartz  $\alpha$  / quartz  $\beta$ ). La méthode d'analyse consiste en la recherche (ou identification, ou reconnaissance) des espèces minérales. De plus, il est possible de réaliser (avec beaucoup de réserves ou précautions) une analyse quantitative et ainsi déterminer les proportions des différentes espèces minérales d'un échantillon.

A partir de l'enregistrement d'un diffractogramme (correspond à l'intensité du rayonnement détecté en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  ("deux-thêta") du faisceau), chaque pic de diffraction est associé à un angle de diffraction  $\theta$  (ou angle de Bragg) caractéristique d'une famille de plans réticulaires caractérisée par ses indices de Miller (hkl) et sa distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ). Chaque espèce cristallisée possède une succession de familles de plans réticulaires (hkl) qui lui est propre et constitue sa carte d'identité. L'utilisation de la relation de Bragg (Équation 3) permet de calculer l'ensemble des  $d_{hkl}$  de toutes les espèces cristallisées du matériau.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

**Équation 3 : Loi de Bragg**

Avec :

$d_{h,k,l}$  : distance interréticulaire (distance entre 2 plans consécutifs d'une même famille) en Å ;  
 $\theta$  : angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  : ordre de diffraction ;

$\lambda$  : longueur d'onde des RX en Å.

L'utilisation d'une base de données permet ensuite d'identifier chacune des espèces présentes qui ont fourni des traces de diffraction suffisantes.

**Limites** : La DRX ne fournit aucune information quant à l'identification des espèces présentes en phase amorphe (ou vitreuse) ce qui engendre une caractérisation partielle (voire impossible) des échantillons si ceux-ci ne sont pas totalement cristallisés. L'identification des espèces est parfois difficile sans les analyses élémentaires correspondantes.

### 2.3.2. Caractéristiques du diffractomètre et paramètres d'analyse

Les analyses ont été réalisées au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon1. Le diffractomètre utilisé est un BRUKER® D8 Advance, équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano fonctionnant en configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » ("thêta-thêta") : l'échantillon est horizontal et immobile, le tube (anticathode de Cu,  $\lambda(K\alpha) = 1,5418$  Å) et le détecteur de rayons X tournent symétriquement selon  $\theta$ .

Le schéma de l'appareil est donné en Figure 24. Les caractéristiques techniques du diffractomètre sont données en Annexe 2.

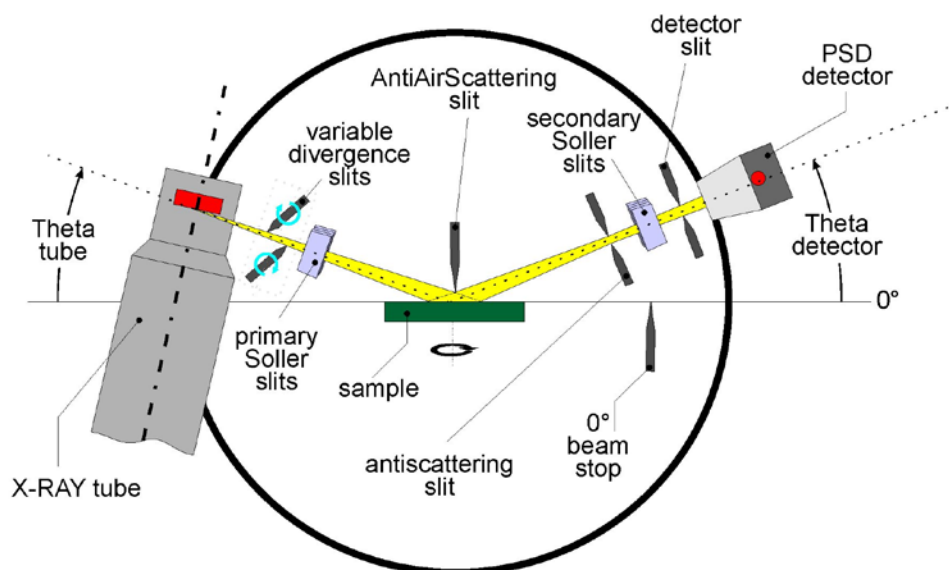


Figure 24 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre Bruker® D8 Advance<sup>1</sup>

Avant analyse, les échantillons doivent être broyés pour obtenir une granulométrie comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Le dépôt de la poudre sur un support neutre doit être réalisé soigneusement pour obtenir une surface plane. Les quantités d'échantillons nécessaires varient entre 0,2 et 1,2 g selon le support utilisé (fond en escalier ou fond plat).

Les diffractogrammes sont acquis sur une plage angulaire de 4,5° à 70° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 4 s. Les données sont exploitées sous la suite de logiciels DIFFRAC Plus. La base de données utilisée pour la recherche des espèces minérales est la *Powder Diffraction File* (PDF) distribuée par l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Cette base de données contient plus de 170 000 fiches de référence.

## 2.4. ThermoGravimétrie couplée à une Analyse Calorimétrique Différentielle (TG-ACD)

**Objectif :** il s'agit de compléter et/ou de confirmer les résultats obtenus par l'analyse élémentaire et la DRX. En outre, cette technique fournit des informations aussi bien sur les phases amorphes que sur les phases cristallines de l'échantillon. Elle est fréquemment employée en complément d'autres analyses physico-chimiques.

### 2.4.1. Principes généraux de la thermogravimétrie et de l'analyse calorimétrique différentielle

#### ThermoGravimétrie (TG)

La thermogravimétrie permet de suivre et d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon (placé dans un four à température programmable) en fonction de la température. Les températures de déshydratation ou de décomposition sont caractéristiques des composés et connues pour un grand nombre d'entre eux, ce qui permet donc leur identification. Les phénomènes physico-chimiques associés à des pertes de masse sont en général irréversibles.

<sup>1</sup> Source : [http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/img/d8\\_scheme.jpg](http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/img/d8_scheme.jpg) (Consulté le 21 Février 2011)

## Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD)

L'analyse calorimétrique différentielle (en anglais : DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer les flux de chaleur, absorbés ou libérés, par un échantillon, en fonction des transformations qu'il subit sous l'effet de la température. Les mesures de flux de chaleur sont effectuées par rapport à une référence inerte, d'où le terme *différentielle*. Il est ainsi possible de visualiser des phénomènes réversibles (fusions, modifications allotropiques, ...) et irréversibles (déshydratation, décomposition, ...). Le caractère endothermique ou exothermique associé à une transformation de l'échantillon apportera également des informations pour l'identification du phénomène.

Le couplage avec la thermogravimétrie est extrêmement utile pour l'exploitation. A titre d'exemple, l'observation à une température donnée d'un phénomène endothermique non réversible accompagné d'une perte de masse orientera l'identification du phénomène (ou du composé qui le subit) vers une décomposition.

L'utilisation d'une base de données thermodynamiques et la confrontation aux résultats expérimentaux (thermogramme + analyses élémentaires + DRX) permettent, en général, d'identifier les composés chimiques à l'origine des phénomènes observés aux diverses températures.

La partie essentielle d'un analyseur calorimétrique différentiel est la tête de mesure. Elle est placée dans un four dont la température est programmable et qui est balayé par un flux gazeux, ce qui permet notamment d'évacuer les gaz de décomposition.

L'ACD permet de réaliser des analyses quantitatives grâce à la conception du capteur (deux thermocouples placés directement sous les nacelles échantillon et référence), la surface d'un pic lié à une transformation est donc proportionnelle à la quantité de chaleur (enthalpie) échangée au cours de celle-ci.

**Limites :** Dans des échantillons complexes, la multiplicité des phénomènes thermiques peut rendre difficile leur attribution en raison des chevauchements et superpositions éventuels. La présence d'un fort bruit de fond peut par ailleurs masquer certains phénomènes de faibles amplitudes.

### 2.4.2. Caractéristiques du calorimètre et paramètres d'analyse

Les TG-ACD ont été réalisées au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'INSA de Lyon. Le calorimètre utilisé est un Labsys 1600 de SETARAM (Figure 25a), cet appareil fonctionne en mesure couplée TG/ACD. Ce qui consiste à associer une mesure de la variation de masse (réalisée par une balance à 0,1 mg) et une mesure de température différentielle (entre l'échantillon analysé et la référence). Le capteur d'analyse thermique (canne de mesure) est monté sur la balance (Figure 25b). Le domaine de travail de cet appareil est de la température ambiante à 1600°C avec une température maximale conseillée (en routine) de 1400°C. L'appareil est constitué d'une structure intégrant le contrôleur et permettant d'associer le module balance avec les capteurs ACD dans un four à résistor métallique. Il fonctionne avec un balayage de gaz dirigé de bas en haut par deux coquilles qui entourent la tige de la canne de mesure. Une circulation d'eau permanente permet le refroidissement de l'appareil (source froide).

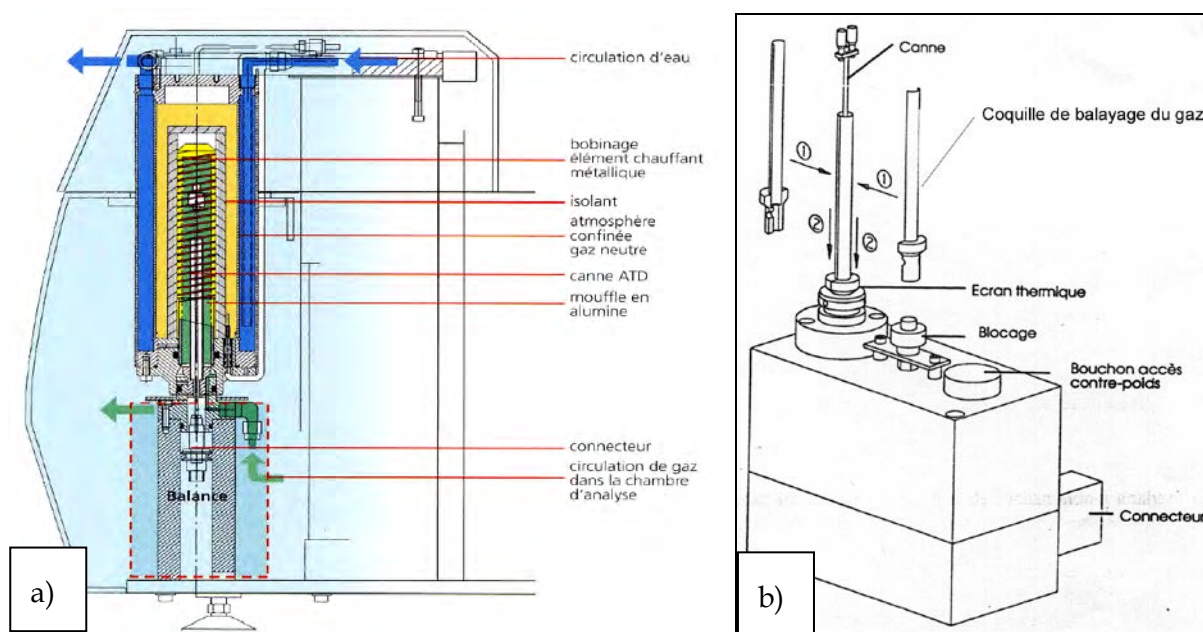


Figure 25 : a) Schéma du Labsys 1600 (TG-ACD de SETARAM) - b) Détail de la tête de mesure

Le logiciel «SETSYS» de SETARAM permet le pilotage des différents modules et l'exploitation des courbes d'analyse TG/ACD obtenues.

Les aliquotes, d'environ exactement 20 mg, sont introduites dans un creuset en alumine, la référence est constituée d'un creuset en alumine vide.

Après plusieurs essais exploratoires, le protocole suivant a été fixé pour la programmation en température :

- stabilisation : 25°C pendant 300s
- montée en température : de 25°C à 1500°C à 10°C/min
- palier : 1 500°C pendant 300s
- descente en température : de 1 500°C à 25°C à 10°C/min.

Toutes les analyses sont réalisées sous flux de gaz inerte [N<sub>2</sub> classe 2 ; Linde Gas], à débit fixe de 30ml/min et en duplicats.

## 2.5. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une Microanalyse X (MEB/EDS)

**Objectif :** le but de cette caractérisation est de visualiser la morphologie des cristaux et de déterminer le contenu élémentaire des structures cristallines identifiées sur un dépôt n'ayant subi aucun broyage. De plus, il est également possible par des cartographies de visualiser les associations élémentaires.

### 2.5.1. Principe

La microscopie électronique à balayage permet l'obtention d'images en 2 dimensions fournissant des indications sur le relief avec des résolutions de l'ordre du nm. De plus, lorsque le microscope est couplé à un détecteur de photon X, il permet l'analyse élémentaire de la surface par la technique EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).



## Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un faisceau d'électrons (appelés électrons primaires) est généré sous vide par un canon électronique par effet de champ, la tension d'accélération des électrons est variable (en général entre 0,5 et 30 kV). Un système de lentilles électromagnétiques permet la mise en forme du faisceau incident (focalisation, collimation, etc.). Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. Des interactions électrons/matière entre les électrons incidents et la surface des échantillons génère des signaux provenant de la surface des échantillons. La poire d'interaction électrons/matière représente un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Les interactions électrons/matière en surface peuvent être élastiques (électrons rétrodiffusés) ou inélastiques (électrons secondaires). Dans les 2 cas, les électrons provenant de la surface vont être collectés pour reconstruire pixel par pixel l'image dont les niveaux de gris correspondent à l'intensité détectée. La quantité d'électrons émise peut dépendre de la topographie de la surface de l'échantillon mais aussi de sa composition.

Pour obtenir des images de bonne qualité, les échantillons doivent être conducteurs afin d'éliminer les électrons vers la masse. S'ils ne le sont pas, des accumulations de charges se produisent à la surface de l'échantillon et des effets de charge apparaissent sur l'image (surbrillance). Pour pallier ce problème, dans le cas d'échantillons non conducteurs, ces derniers sont classiquement métallisés pour permettre l'évacuation des charges.

Image en électrons secondaires : fournit la topographie de l'échantillon.

Image en électrons rétrodiffusés : fournit des informations sur la variabilité qualitative de l'échantillon, les éléments lourds apparaissant plus clairs sur l'image que les éléments légers. Ceci nécessite d'avoir un échantillon plan.

## Micro-analyse X (EDS)

Lors de l'éjection d'un électron secondaire résultant d'une interaction électron/matière inélastique, l'atome ayant subi l'ionisation se retrouve excité. La relaxation de cet atome pour retourner au niveau fondamental se traduit par l'émission soit de photons X, soit d'électrons Auger. Le rendement en photons X est maximum pour les éléments lourds. Les éléments légers se relaxent plutôt par émission d'électrons Auger. Le spectre de photons X émis par un atome est caractéristique de ce dernier.

Ces RX sont utilisés pour réaliser de la microanalyse X (caractérisation élémentaire de la surface) dans les dispositifs MEB équipés d'un détecteur de photons X.

Micro-analyse X : informations qualitatives et quantitatives de la composition de la surface. Il est possible de travailler en pointé (analyse d'un volume de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  = poire d'interaction) ou en cartographie (analyse de la totalité de la surface de l'image par balayage et collection pixel par pixel des photons X).

**Limites** : Les éléments très légers (hydrogène, première ligne du tableau périodique) sont analysables mais très mal quantifiés par la technique EDS. Ceci en relation avec la compétition entre l'émission de photons X et d'électrons.

En pointé, analyse d'une surface très petite, possibilité d'effets "pépites" (moins gênant lors des cartographies), possibilité de ne pas localiser de zones intéressantes.

Le volume d'analyse étant de  $1 \mu\text{m}^3$ , une partie de la réponse provient de la profondeur et non uniquement de la surface.

### 2.5.2. Caractéristiques du microscope et paramètres d'analyse

Les images, cartographies et pointés sont réalisés au laboratoire des MATÉriaux, Ingénierie et Science (MATEIS) de l'INSA de Lyon.

Le microscope utilisé est un SUPRA™ 55VP de Zeiss équipé d'un canon à émission de champ couplé à un microanalyseur OXFORD. Le détecteur est un SDD (*Silicon Drift Diode*) de surface active de 80 mm<sup>2</sup> ayant une fenêtre polymère SATW (*Super Atmospheric Thin Window*). Les images sont acquises en électrons secondaires avec une tension d'accélération des électrons primaires comprise entre 10 et 30 kV.

Le logiciel INCA permet l'acquisition et le traitement des données des pointés et cartographies X.

Les paramètres sont optimisés pour permettre de réaliser des acquisitions de spectres et cartographies quantitatives (distance de travail = 8,5 mm). Les spectres sont quantifiés par différence : calcul de la concentration de chaque élément spécifié et normalisation à 100% en complétant avec l'oxygène. Les cartographies élémentaires sont acquises, puis post-traitées pour obtenir les cartographies quantitatives de chaque élément spécifié (quantification par normalisation).

Avant analyse, les échantillons massifs sont métallisés à l'or par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche de métallisation est comprise entre 10 et 15 nm.

## 3. Résultats et discussion

L'interprétation des résultats présentés dans ce chapitre a toujours été faite en prenant en compte les conditions physico-chimiques et thermodynamiques présentes dans un moteur de valorisation de biogaz à savoir une atmosphère oxydante, une température supérieure à 500°C et une pression de plusieurs bars (en phase de compression).

### 3.1. Analyses élémentaires des dépôts solides

Le tableau détaillé des résultats est donné en Annexe 3 (p.241). Les résultats seront présentés sous les formes oxydées des éléments pour être concordants avec les conditions thermodynamiques au sein des moteurs (atmosphère oxydante). Cette présentation des résultats n'est pas une représentation des espèces chimiques présentes mais juste une manière d'exprimer les résultats pour satisfaire les bilans élémentaires. Pour toutes les représentations graphiques et les raisonnements suivants, les éléments pris en compte sont ceux dont la teneur (exprimée en oxyde) est au moins une fois supérieure à 0,5% (en masse) pour les sélections de dépôts comparés.

N.B. : Tous les pourcentages indiqués dans la suite de cette partie sont des pourcentages massiques.

#### 3.1.1. Comparatif des compositions élémentaires au sein d'un même moteur

Il nous est apparu intéressant, dans un premier temps, de comparer la qualité des dépôts en fonction de la zone de prélèvement sur un même moteur (site D). Il s'agit de 2 échantillons (D1 et D2) issus de 2 pistons différents (piston 1 et piston 2) et d'un échantillon (D3) récupéré sur la paroi d'une chambre de combustion. La Figure 26 présente ces dépôts avant leur prélèvement sur les pièces moteur.



Figure 26 : Photographies avant prélèvement des dépôts du site D - a) D1 = Piston 1 - b) D2 = Piston 2 - c) D3 = Parois de la chambre de combustion

L'aspect visuel des 3 dépôts semble différent ; le dépôt du piston 1 est beaucoup plus lisse et uniforme en couleur que celui du piston 2. En effet, ce dernier présente des parties assez blanches et des parties beaucoup plus sombres. Le dépôt sur le cylindre est quant à lui très blanc mais présente une surface marron orangée.

Le fait de disposer de plusieurs prélèvements pour un même moteur permet d'évaluer la reproductibilité de composition des dépôts en fonction de la zone de prélèvement dans le moteur.

Les profils de composition correspondants à ces échantillons sont donnés en Figure 27.

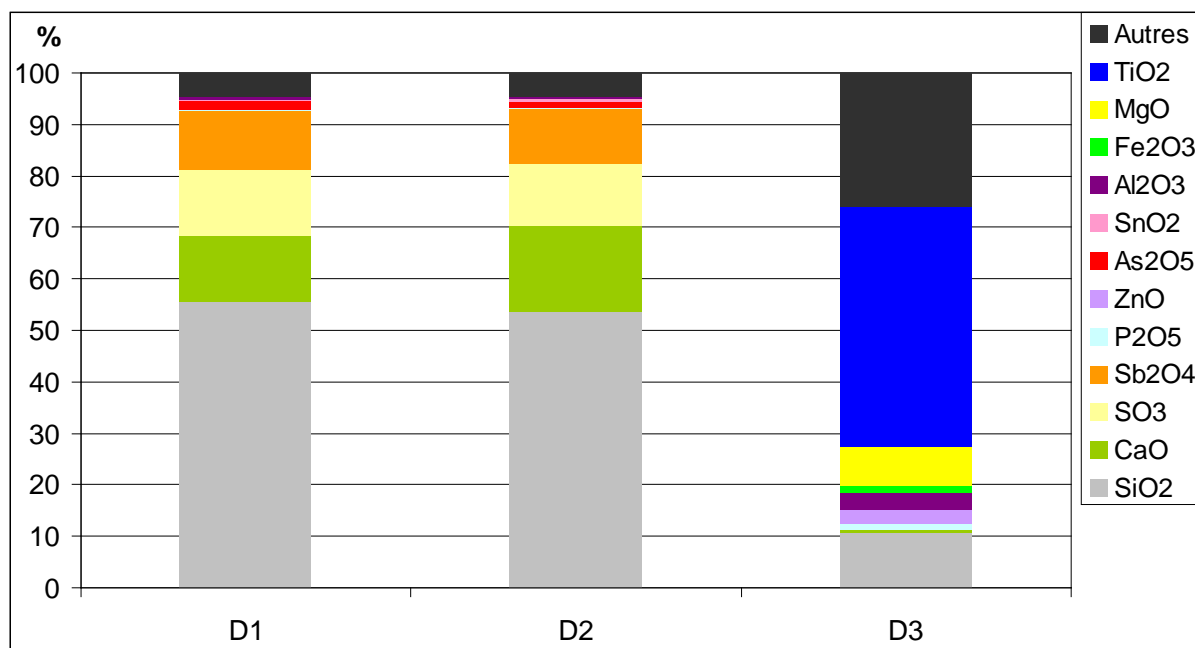


Figure 27 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des 3 dépôts du site D (D1 = piston 1 ; D2 = piston 2 ; D3 = parois de la chambre de combustion)

Douze éléments sont présents à plus de 0,5% sous forme oxyde pour au moins un des 3 dépôts étudiés, il s'agit du silicium (Si), du calcium (Ca), du soufre (S), de l'antimoine (Sb), du phosphore (P), du zinc (Zn), de l'arsenic (As), de l'étain (Sn), de l'aluminium (Al), du fer (Fe), du magnésium (Mg) et du titane (Ti). Ces 12 éléments caractérisent plus de 95% des dépôts prélevés sur les pistons et seulement 74% du dépôt prélevé sur la paroi de la chambre de combustion. Les 2 dépôts issus des pistons présentent la même composition qualitative et quantitative bien que leurs aspects visuels soient différents (Figure 26).

En effet, plus de 94% de ces 2 échantillons sont caractérisés par seulement 5 éléments parmi les 12, à savoir Si, Ca, S, Sb et As, de plus Si constitue 53 à 55% de ces 2 échantillons.

La reproductibilité de composition de 2 dépôts prélevés sur la partie supérieure de 2 pistons différents est extrêmement bonne.

L'échantillon D3 présente quant à lui un profil totalement différent, l'élément majoritaire est Ti qui représente 47% de l'échantillon, Si n'est présent qu'à hauteur de 10% et Ca et S en sont quasiment absents (moins de 0,5%).

La forte teneur en Ti dans l'échantillon D3 peut s'expliquer par l'abrasion d'une couche de protection à la surface de la paroi métallique de la chambre de combustion lors du prélèvement. Le  $TiO_2$  étant un matériau réfractaire, il est utilisé pour ses propriétés anticorrosion comme revêtement d'aciers inoxydables [Shen et al. 2005]. De plus, certains aciers inoxydables contiennent du titane dans leur formulation, c'est le cas des inox utilisés pour des applications telles que les échappements de voiture, les fourneaux, etc. Il y a donc fort à penser que l'inox utilisé pour un moteur à combustion soit un inox au titane. L'échantillon D3 n'étant pas représentatif du dépôt de par la présence de composés du traitement de surface du moteur (ou directement abrasion de l'inox du moteur), il sera éliminé du reste de l'étude. Nous pouvons d'ores et déjà préconiser de ne pas prélever les dépôts par fort grattage des parois des chambres de combustion mais plutôt récupérer les plaques facilement détachables des têtes des pistons.

Pour compléter le travail sur cet échantillon D2, nous nous sommes intéressés à son hétérogénéité. En effet, après prélèvement, le dépôt est apparu comme présentant 2 aspects. Une aliquote de cet échantillon est triée pour séparer les parties sombres ("Noires") des parties claires ("Blanches") du dépôt. Ces 2 "sous échantillons" sont respectivement notés D2N et D2B. La Figure 28 représente les profils de composition de D2 (pour référence) ainsi que de D2N et D2B. Les parties noires des dépôts sont celles plutôt en contact avec le piston, tandis que les parties blanches sont plutôt celles en contact avec le biogaz. Si les dépôts se forment par accumulations successives, les parties noires seraient donc plus anciennes que les parties blanches.

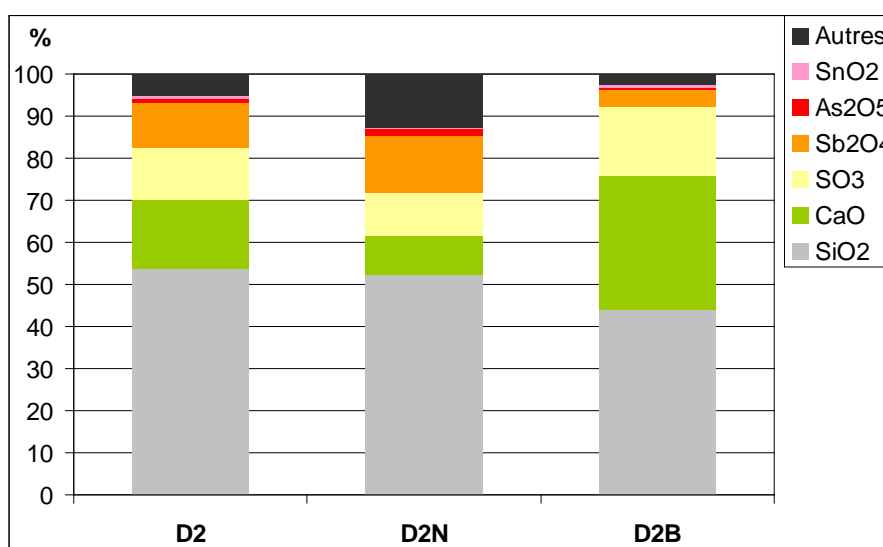


Figure 28 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des parties noires (D2N) et blanches (D2B) en comparaison avec l'échantillon global D2

Les éléments présents dans les parties noires et blanches de l'échantillon sont les mêmes. En revanche, au niveau des teneurs de ces éléments, la partie blanche est plus riche en Ca, S et Sn (respectivement 3,5 ; 1,6 et 1,8 fois plus que dans la partie noire). La partie noire est quant à elle plus riche en Sb et As (respectivement 3,2 et 3,7 fois plus que la partie blanche). La partie noire est toutefois moins bien caractérisée que la partie blanche (le bilan matière boucle respectivement à 87,4% contre 97,5%). La teneur en Si est un peu plus faible dans la partie blanche. Les teneurs observées pour l'échantillon D2 correspondent à une moyenne des teneurs observées dans les échantillons D2B et D2N.

Les parties noires correspondant aux dépôts plus anciens, ont des concentrations en Sb et As supérieures aux dépôts plus récents, semblant montrer une accumulation au cours du temps de ces éléments.

**En résumé :** La reproductibilité de composition entre les dépôts de 2 pistons différents d'un même moteur est très bonne → il est possible de comparer des dépôts issus de moteurs différents et prélevés sur n'importe quel piston.  
Il faut éviter les prélèvements sur les parois des chambres de combustion → il y a des risques de pollution de l'échantillon avec les couches de revêtement protecteur de l'acier inoxydable.  
Bien que les dépôts puissent présenter une hétérogénéité d'aspect (de par leur relief, leur couleur, etc.), la réalisation d'un échantillon moyen n'est pas problématique du fait de la présence des mêmes éléments dans les différentes fractions mais en proportions variables. On obtiendra donc des teneurs moyennes.  
**Pour le comparatif intersites suivant, un échantillon moyen a été réalisé à partir des prélèvements fournis.**

### 3.1.2. Comparatif intersites des compositions élémentaires des dépôts

Six profils globaux de composition de dépôts issus de 5 sites différents (V, T, F, D, S) sont ici comparés (duplicat pour le site D : D1 et D2) sur la Figure 29.

Seuls 8 éléments présentent au moins une fois une teneur >0,5% à savoir **Si, Ca, Sb, S, P, Zn, As et Sn** et permettent (sous formes d'oxydes) de caractériser **90 à 97% des dépôts** (respectivement pour le site V et S).

Le reste de la composition n'étant que la somme de tous les autres éléments (du tableau périodique) à l'état d'ultra-traces (cf. Annexe 3).

**La combinaison Si, Ca, S est retrouvée pour les 5 sites de prélèvements et constitue la majorité des dépôts (plus de 70% pour le site V voire plus de 90% pour le site S).**

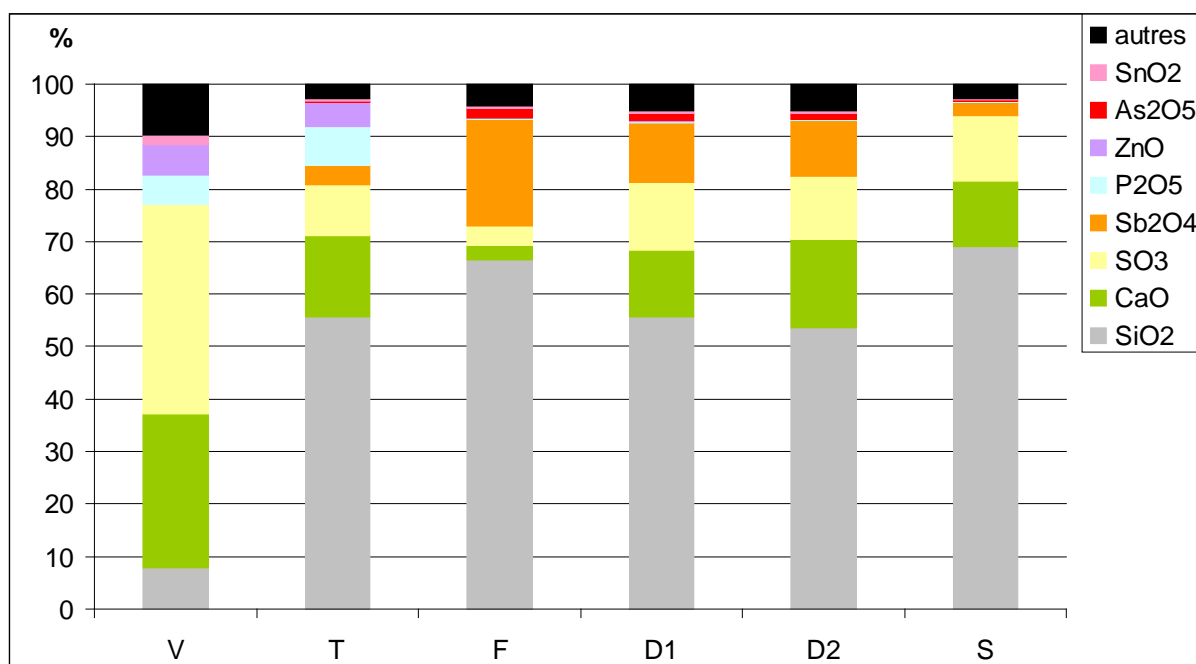


Figure 29 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des 6 dépôts moteurs prélevés sur les 5 sites à savoir V, T, F, D1, D2 et S

Pour 5 échantillons sur 6 (T, F, D1, D2 et S), **le silicium** (exprimé sous forme oxyde) est présent à **plus de 50% en masse dans les dépôts** (Figure 30) ; la formation de dépôts sur les surfaces des moteurs est donc majoritairement due à l'oxydation de composés siliciés dans le moteur. Seul le site V présente une faible teneur en Si (< 10%).

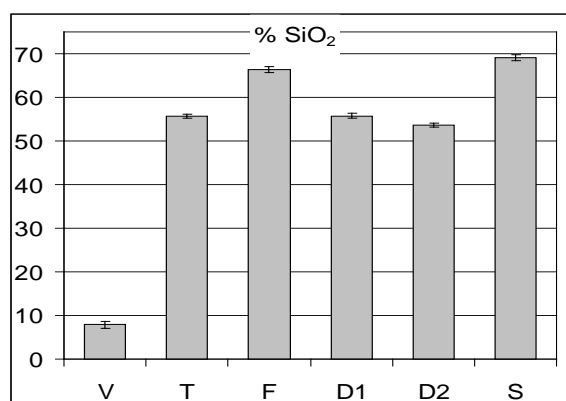


Figure 30 : Teneurs en silicium des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde SiO<sub>2</sub>)

En plus de Si, les deux autres éléments majoritaires dans la composition des dépôts sont Ca et S. Les teneurs de ces deux éléments sont représentées sur la Figure 31. Il paraît évident qu'une corrélation existe entre ces deux éléments. Celle-ci peut naturellement faire penser à une association de ces éléments au sein d'un composé chimique. Cette association pourrait être le sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) qui sera confirmée, ou non, dans la suite des caractérisations physico-chimiques.

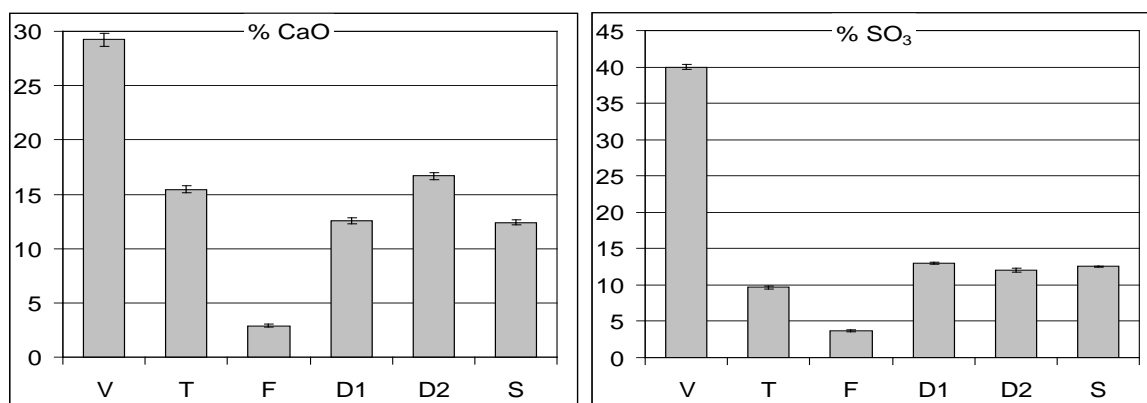


Figure 31 : Teneurs en calcium et soufre des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, CaO et SO<sub>3</sub>)

Un comparatif plus détaillé permet de mettre en exergue deux types de profils qualitatifs :

*-type (F, D, S)* : En plus des éléments majoritaires (Si, Ca, S) on remarque la présence importante d'antimoine (de 2,5 à 20,4% respectivement pour les sites S et F) et dans une moindre mesure d'arsenic (de 0,2 à 1,8% respectivement pour les sites S et F). On note par ailleurs une corrélation entre les teneurs de ces deux éléments (Figure 32) ; cette potentielle corrélation est assez logique dans la mesure où ces deux éléments (tous deux des métalloïdes dans la classification de Mendeleïev) sont souvent associés d'un point de vue minéralogique et ont le même comportement chimique.

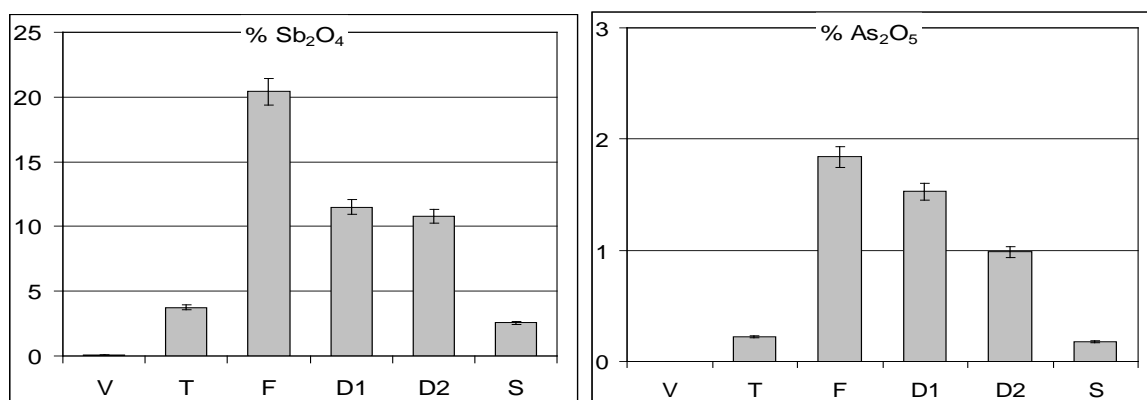


Figure 32 : Teneurs en antimoine et arsenic des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

*-type (V, T)* : En plus des éléments majoritaires (Si, Ca, S) on remarque la présence en quantités conséquente de P, Zn, et dans une moindre mesure Sn. Une corrélation entre Zn et P est envisageable au vu du comparatif des teneurs présenté en Figure 33. Cette corrélation peut se traduire par la présence d'une association chimique entre ces deux éléments sous la forme d'un phosphate de zinc tel que Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> par exemple. Ceci sera à confirmer ou infirmer avec les analyses complémentaires. Il n'est pas à exclure la possibilité d'association entre Zn et S ou encore entre Ca et P.

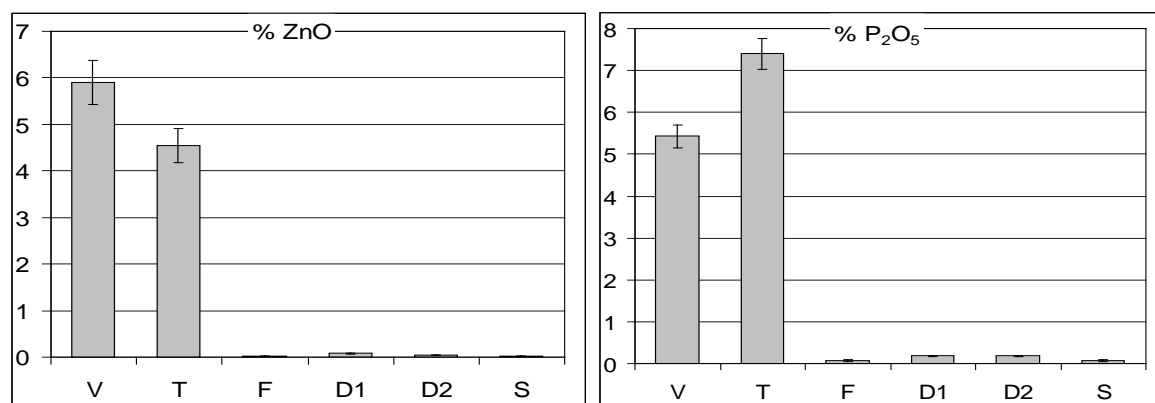


Figure 33 : Teneurs en zinc et phosphore des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, ZnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Quant à Sn, aucune corrélation ne peut être envisagée pour l'instant au vu du profil des concentrations présenté en Figure 34.

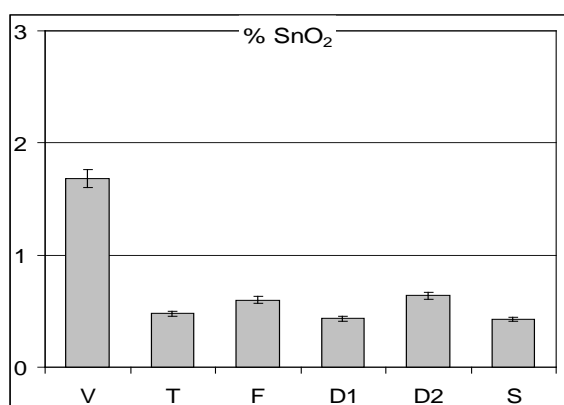


Figure 34 : Teneur en étain des 6 échantillons (exprimée en % massique d'oxyde SnO<sub>2</sub>)

### 3.1.3. Discussion préalable

Les profils de composition élémentaire obtenus sur les dépôts de notre étude, issus de moteurs à combustion pour la valorisation électrique du biogaz (cf. Figure 29), sont à rapprocher d'une étude réalisée en 1996 [Glindemann *et al.* 1996] sur d'autres types de dépôts issus de la combustion de biogaz de décharge 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. Bien évidemment, le rapprochement avec notre étude est délicat mais doit être fait dans la mesure où il s'agit de la seule publication portant sur la caractérisation de dépôts issus de la combustion de biogaz de décharge.

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. Si l'on somme les teneurs (exprimées en oxydes) de ces éléments, les dépôts étudiés sont caractérisés de 22 à 77% selon les répartitions présentées en Figure 35.



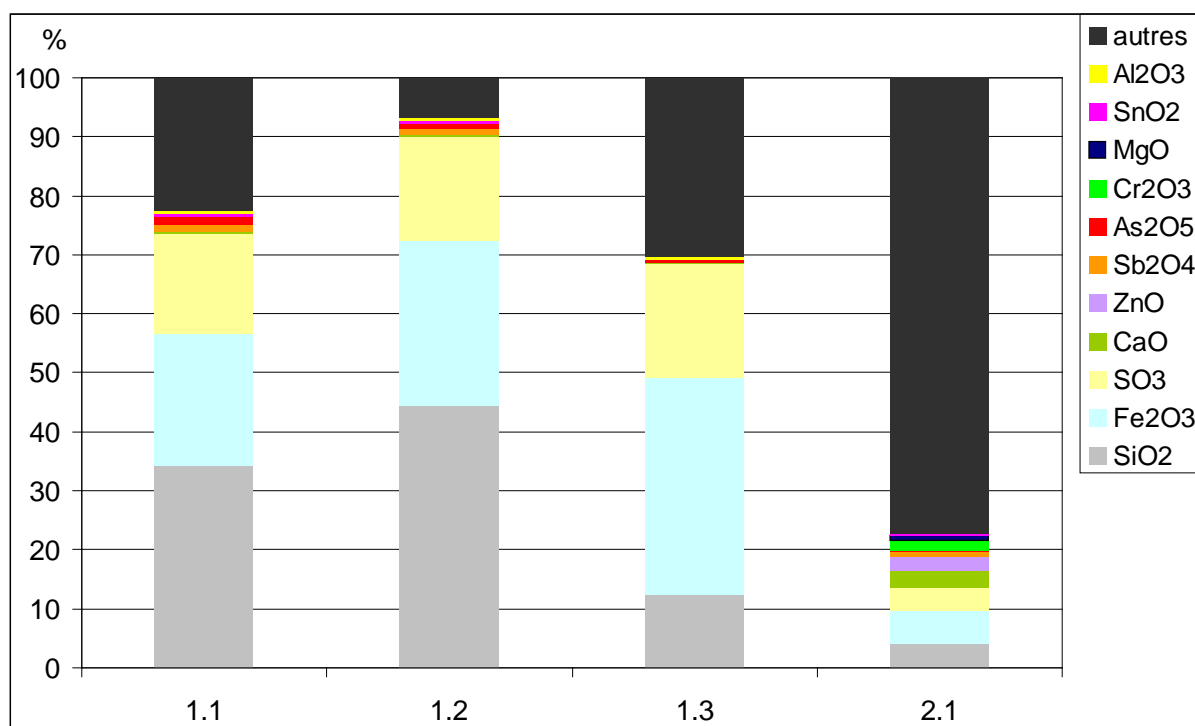


Figure 35 : Profil de composition élémentaire en % massique (exprimée sous forme oxyde) de dépôts de combustion de biogaz de décharge [d'après Glindemann *et al.* 1996] (représentation graphique réalisée à partir des données chiffrées de l'étude) - 1.1 ; 1.2 et 1.3 : dépôts issus de chaudière - 2.1 : dépôt issu d'un moteur Otto

Il faut remarquer que les profils de composition sont sensiblement différents. Une grande quantité de fer (Fe) est rencontrée dans tous ces dépôts, ce qui permet de penser que les dépôts ont été récupérés par un grattage important des parties métalliques pouvant, qui plus est, être fragilisées par l'action acide du biogaz (présence d'H<sub>2</sub>S). Ce qui semble être confirmé par la présence d'autres métaux tels que le chrome et l'aluminium.

Cependant, les éléments majoritaires (Si et S) présents dans nos échantillons sont aussi retrouvés dans ces dépôts. On y retrouve également des métalloïdes comme Sb, As ou encore Sn (pouvant présenter certains comportements des métalloïdes) mais dans des proportions tout à fait différentes, la présence de métalloïdes dans les dépôts n'est donc pas un fait nouveau mais la quantité retrouvée aujourd'hui est tout à fait inédite (jusqu'à 20% pour le site F de notre étude contre 1,4% pour le site 1.1 de l'étude de 1996).

Il est intéressant de noter les très faibles teneurs en Ca des échantillons prélevés en chaudière (de l'ordre de 0,2%) et la faible teneur pour le moteur Otto (2,8%). La présence de Ca en quantités importantes dans nos échantillons pourrait donc être liée aux spécificités de la valorisation "moteurs". Cela permettra d'étayer la discussion qui suivra sur l'origine de Ca dans les dépôts moteurs dans un paragraphe bilan (cf. § 3.5.1 p.129).

**En résumé :** Les dépôts résultent essentiellement (à plus de 70%) de la combinaison entre des oxydes de Si, Ca et S.

La caractérisation atteint les 90% en tenant compte de 5 éléments supplémentaires : Sb, P, Zn, As, Sn.

Les autres éléments du tableau périodique ne sont présents que sous forme d'ultra traces.

On note la présence de 3 éléments de la famille des métalloïdes (Si, Sb et As) ainsi que 2 éléments qui présentent certains comportements voisins de ceux des métalloïdes (P et Sn). La présence de ces éléments n'est pas anodine et sera discutée en fin de chapitre.

Les dépôts peuvent être regroupés en deux types : (V, T) et (F, D, S) de par leurs distinctions qualitatives au niveau élémentaire. Le type (V, T) contient du zinc et du phosphore en quantités non négligeables contrairement au type (F, D, S) qui n'en contient que très peu.

Cependant, qualitativement, les dépôts issus de la combustion de biogaz d'ISDND en moteur à gaz présentent une bonne harmonie de composition, à relier probablement avec les conditions thermodynamiques similaires et une qualité de biogaz comparable.

Afin de déterminer dans quelles espèces minérales peuvent être associées ces différents éléments, il s'est avéré nécessaire d'étudier les dépôts par DRX.

### 3.2. Diffraction des Rayons X et identification des espèces minérales cristallisées

La DRX fournit des informations sur les espèces chimiques contenues dans les phases cristallines d'un matériau. Des extrapolations seront réalisées pour estimer les proportions de composés identifiés dans les phases amorphes et pour estimer leurs proportions globales dans les dépôts.

#### 3.2.1. Détermination des taux de cristallinité

Les diffractogrammes des 6 échantillons des 5 sites sont donnés en Figure 36. L'indexation des raies des diffractogrammes est donnée en Annexe 4, p.242.

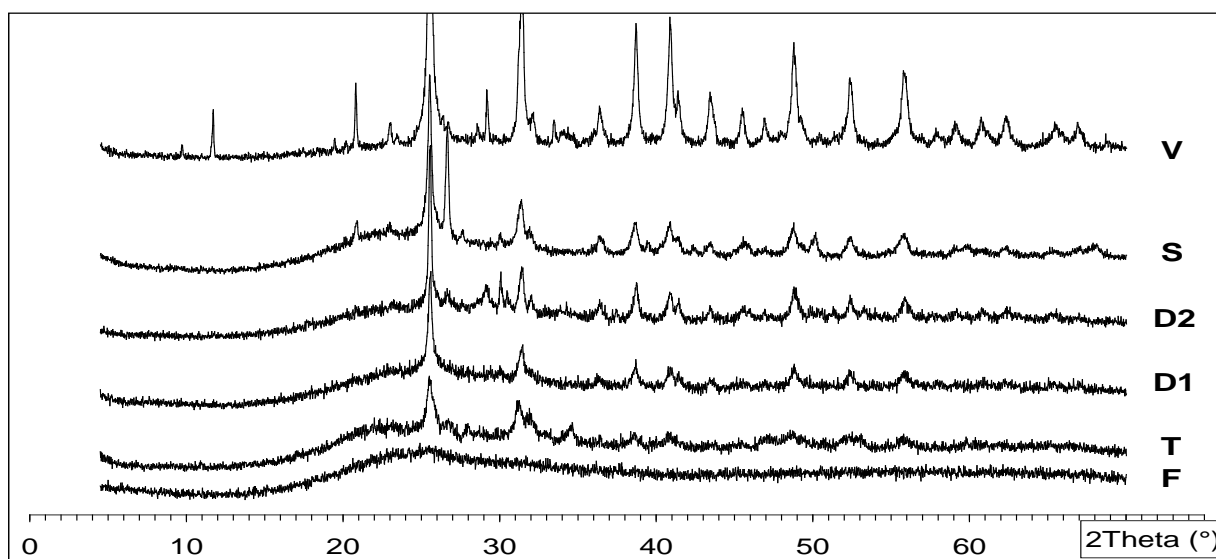


Figure 36 : Diffractogrammes bruts des 6 dépôts des 5 sites (V, T, F, D1, D2, S)

Les diffractogrammes obtenus présentent tous une "bosse" représentative d'une certaine quantité de phase amorphe. La détermination des taux de cristallinité est réalisée sur les diffractogrammes bruts après soustraction du fond continu. Cette détermination est basée sur l'appréciation de la quantité cristallisée par rapport à la surface totale (cristallisé + amorphe). La formule pour le calcul du taux de cristallinité est donnée en Équation 4.

$$\text{Taux de Cristallinité (\%)} = 100 \times \frac{S_c}{S_c + S_a}$$

Équation 4 : Formule de calcul du Taux de Cristallinité

Avec :  $S_c$  : somme des surfaces des pics de diffractions,  
 $S_a$  : surface de la "bosse" amorphe.

Le but est de dégager des tendances et non d'obtenir exactement la quantité de phase cristalline. La Figure 37 présente les taux de cristallinité estimés des dépôts des différents sites.

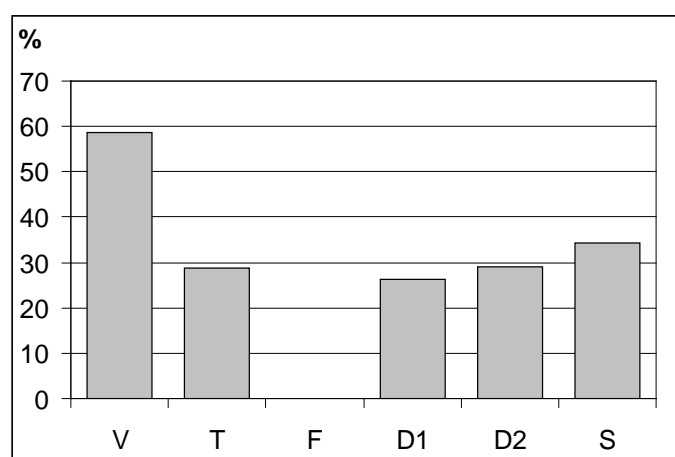


Figure 37 : Taux de cristallinité (en %) des 6 échantillons - Comparaison inter sites (V, T, F, D1, D2 et S)

Les taux de cristallinité vont de 0% pour l'échantillon F (totalement amorphe) à 59% pour l'échantillon V. Les 3 autres sites présentent des dépôts cristallins aux alentours de 30%. Les valeurs des taux de cristallinité sont données en Annexe 4 p. 242.

Dans l'état actuel des informations recueillies sur les moteurs, il n'est pas possible de relier ces écarts de cristallinité à des types de moteurs ou à leurs conditions de fonctionnement. Cependant pour l'échantillon F totalement amorphe, ceci peut être induit par des compressions piston plus faibles (13,8 bar) que dans les autres moteurs (toutes > 16 bar).

Bien que les profils de composition élémentaire des dépôts soient proches (à l'exception de l'échantillon V), les taux de cristallinité de ces derniers varient beaucoup d'un site à l'autre. Cette observation doit être reliée aux différents paramètres de fonctionnement des moteurs, notamment les conditions pression/température, et en particulier la température maximale atteinte au niveau du cylindre (après l'explosion).

### 3.2.2. Comparatif intersite

#### Identification des espèces cristallisées

L'identification des espèces minérales cristallisées est réalisée, comme indiqué au § 2.3.2 de ce chapitre, à partir de l'exploitation des diffractogrammes couplée aux résultats des analyses élémentaires.

Le Tableau 19 résume les espèces identifiées pour chaque échantillon.

Tableau 19 : Synthèse des espèces identifiées par DRX dans les 6 dépôts des 5 sites (V, T, F, D1, D2 et S)

Référence échantillon	Espèces identifiées				
	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SbO <sub>2</sub>
V	X	X	X		
T	X		X		
F					
D1	X			X	
D2	X		X	X	X
S	X		X		

A l'exception de l'échantillon F non cristallisé, les allures générales des diffractogrammes semblent similaires pour tous les dépôts (Figure 36). Ceci est en relation avec la présence d'une phase cristalline majoritaire d'anhydrite (**sulfate de calcium = CaSO<sub>4</sub>**). L'hypothèse d'association de Ca et S faite à partir des analyses élémentaires est donc confirmée par la DRX. Pour le site V, du gypse est identifié (forme hydratée de l'anhydrite = **CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O**). L'hydratation a dû se réaliser postérieurement au prélèvement lors du stockage des dépôts car les températures dans la chambre de combustion (aux alentours de 500/600°C cf. Tableau 18) ne laissent pas la possibilité de présence d'eau d'hydratation, la déshydratation du gypse se produisant entre 90 et 220°C [Popescu et al. 1985].

La **silice (SiO<sub>2</sub>)**, sous forme de quartz, est observée dans 4 dépôts (V, T, D2, S). Un **métasilicate de calcium (CaSiO<sub>3</sub>)** sous forme wollastonite est observé sur les 2 dépôts du site D (D1 et D2) montrant une association (composé défini) cristalline entre la chaux (CaO) et la silice (SiO<sub>2</sub>). Un **oxyde d'antimoine (SbO<sub>2</sub>)** sous forme cervantite n'est observé que pour un seul échantillon à savoir D2. La cervantite symbolisée par SbO<sub>2</sub> (stœchiométrie la plus simple) est en réalité un oxyde double d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) où un Sb est au degré d'oxydation +III et le second au degré d'oxydation +V.

Ces formes cristallines ne sont pas détectées dans tous les échantillons, ceci peut être relié avec les différents taux de cristallinité. En effet, un échantillon peu cristallin répondra moins bien qu'un échantillon très cristallisé qui plus est si les espèces cristallisées diffractent peu. De plus, les espèces minérales identifiées dans certains dépôts peuvent exister sous formes amorphes dans d'autres.

Pour le dépôt du site T, 3 pics de diffraction n'ont pu être indexés, il existe donc au moins une autre espèce cristallisée ou une autre variété allotropique d'une espèce identifiée dans ce dépôt.

### Détermination des teneurs des diverses espèces minérales dans la phase cristalline par DRX

Le logiciel de traitement des données de DRX permet de remonter aux proportions (au sein de la phase cristalline) des diverses espèces identifiées si les fiches sélectionnées ont le paramètre "I/Icor" renseigné. Les proportions annoncées ci-après (Figure 38) sont à prendre avec du recul dans le sens où elles donnent plutôt une tendance qu'un résultat absolu, en raison de certaines incertitudes sur le paramètre "I/Icor" de certaines fiches. De plus, pour l'échantillon T, des raies n'étant pas indexées, les proportions sont données avec beaucoup de réserves.

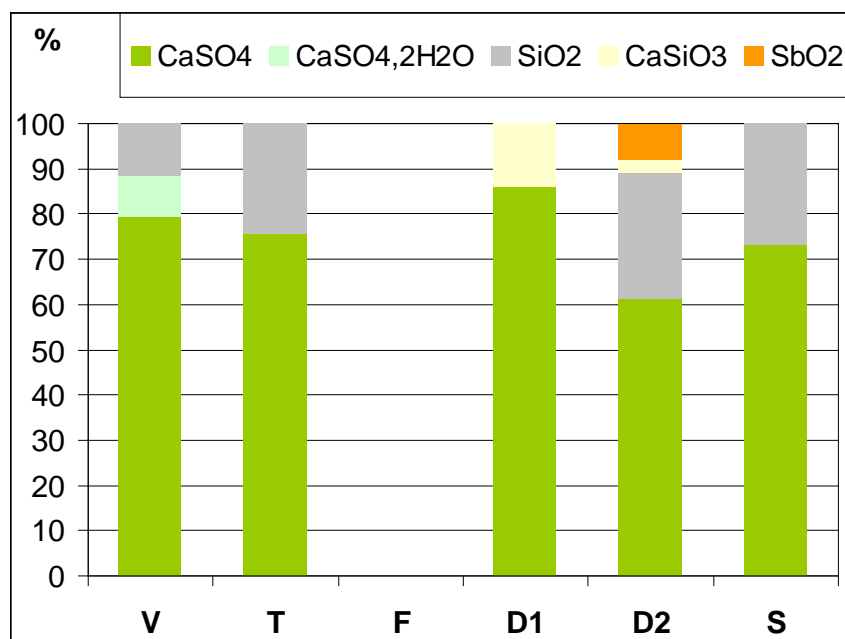


Figure 38 : Comparatif intersites des compositions des phases cristallisées (en pourcentage massique)

Pour tous les sites, les phases cristallines sont majoritairement (+ de 60%) constituées de  $\text{CaSO}_4$ . C'est un composé que l'on retrouve cristallisé dans tous les dépôts. Les conditions thermiques et thermodynamiques au sein du moteur doivent donc être favorables à la cristallisation de ce composé.

Compte tenu des conditions (pression, température) relativement similaires au niveau des moteurs pour les différents sites, nous pouvons faire l'hypothèse que les composés que nous avons pu identifier sur certains échantillons, mais pas sur d'autres, doivent également se former. Cette "non identification" peut avoir plusieurs origines :

- le composé est sous forme amorphe (ou vitreuse) ;
- la quantité cristallisée est trop faible pour que l'espèce soit détectée.

**En résumé :** Confirmation de l'association Ca/S observée par les résultats d'analyse élémentaire. Phase cristalline des dépôts **majoritairement composée de  $\text{CaSO}_4$** .

Identification dans les dépôts de sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ), de sulfate de calcium hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de silice ( $\text{SiO}_2$ ), de métasilicate de calcium ( $\text{CaSiO}_3$ ) et d'oxyde d'antimoine ( $\text{SbO}_2$ ) cristallisés.

**L'hydratation du sulfate de calcium est probablement un artefact** dû au prélèvement, au transport ou au stockage des dépôts.

→Le prélèvement et le conditionnement des échantillons doivent être réalisés avec précaution, à l'abri d'une humidité trop forte et rapidement après l'ouverture du moteur.

### 3.2.3. Couplage des résultats à l'analyse élémentaire

#### Estimation des teneurs des différentes espèces chimiques dans la globalité des dépôts

L'identification par DRX des espèces chimiques cristallisées permet de préciser les associations élémentaires. Afin d'aller plus loin dans la connaissance de la globalité des dépôts,

nous posons l'hypothèse que les espèces majoritaires identifiées dans les phases cristallines des dépôts sont également présentes dans les phases amorphes. Cette hypothèse est soutenue par les fortes similitudes de compositions élémentaires entre les échantillons. La démarche de calcul, en 3 étapes, est résumée ci-après.

**Etape 1 :** La totalité du soufre est utilisée pour la formation de  $\text{CaSO}_4$ .

→ Le calcium quant à lui n'est pas totalement consommé.

**Etape 2 :** Le solde de Ca (après formation de  $\text{CaSO}_4$ ) est utilisé uniquement pour la formation de  $\text{CaSiO}_3$ .

→ A ce moment le calcium est totalement consommé. Il s'agit maintenant de compléter le bilan sur les autres espèces siliciées identifiées. Il ne reste que la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Donc, le solde en silice après formation de  $\text{CaSiO}_3$  devrait correspondre à la silice non associée présente dans le dépôt.

**Etape 3 :** La totalité de l'antimoine présent dans l'échantillon est sous forme  $\text{SbO}_2$ .

On obtient les proportions totales données en Figure 39 dans les dépôts c'est-à-dire les teneurs pour chaque composé identifié qu'il soit amorphe ou cristallin. Les éléments présents à plus de 0,5% mais n'ayant pas été identifiés par DRX sont également reportés sur le graphe.

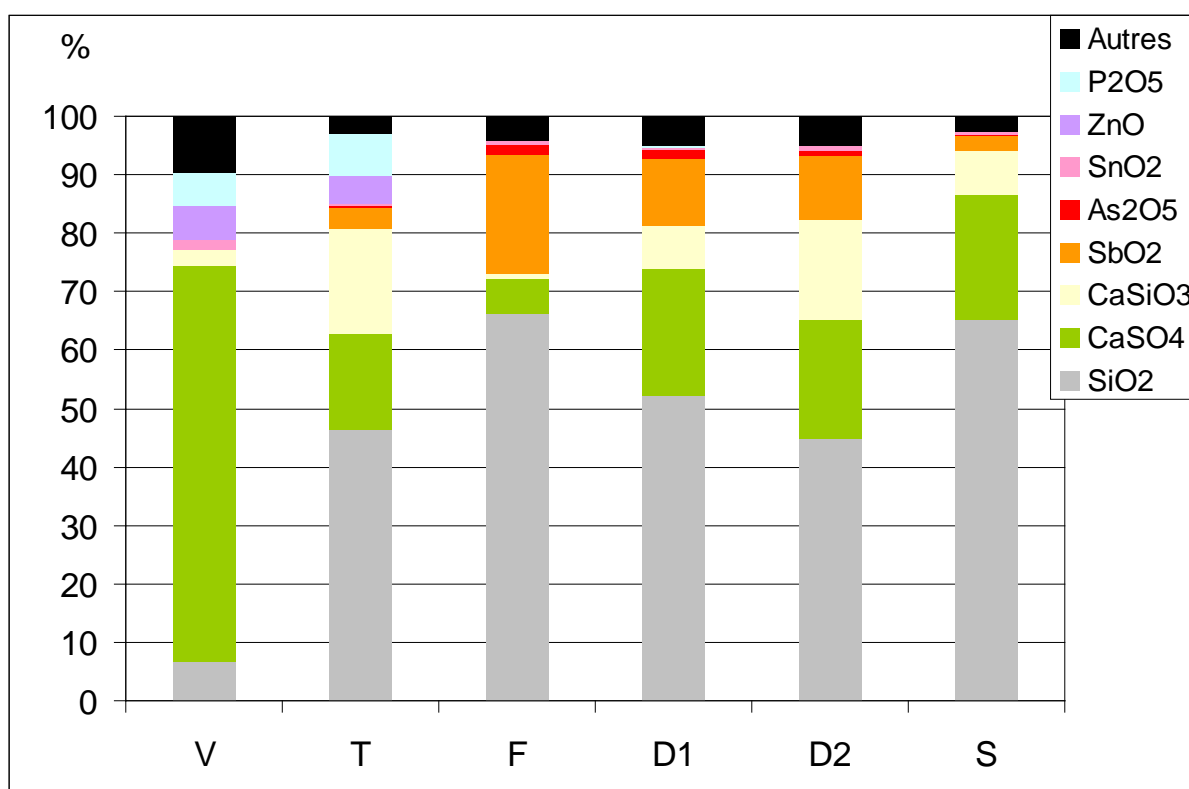


Figure 39 : Composition moléculaire (en pourcentage massique) des dépôts pour les espèces identifiées et élémentaires (en pourcentage massique exprimé sous forme oxyde) pour les éléments présents en forte teneur mais dont la diffraction n'a fourni aucune information (toutes phases confondues c'est-à-dire amorphe + vitreuse + cristalline)

Les échantillons sont constitués majoritairement de silice (> 44%) sauf pour le dépôt V (~ 7%) où l'espèce majoritaire est  $\text{CaSO}_4$  (~ 68%). Les autres sites présentent des teneurs en  $\text{CaSO}_4$  évoluant de 6 à 22%. Le métasilicate de calcium ( $\text{CaSiO}_3$ ) serait à priori présent dans tous les échantillons, à des teneurs évoluant de 0,6 à 18%, respectivement pour les sites F et T.

### Répartition des espèces minérales identifiées entre les phases cristallines et amorphes

Il est également possible de remonter aux quantités de composés sous forme cristallisée ou sous forme amorphe (ou vitreuse) en couplant les données d'analyse élémentaire, les données quantitatives de DRX sur les teneurs des espèces dans la phase cristalline et en utilisant le taux de cristallinité. Ceci mène aux représentations graphiques présentées sur la Figure 40. Il en ressort que  $\text{CaSO}_4$  est majoritairement sous forme cristallisée tandis que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SbO}_2$  seraient plutôt sous forme amorphe (ou vitreuse).

Ceci confirme les hypothèses précédentes autour de ces composés qui seraient, soit faiblement cristallisés, ou même totalement amorphes quand aucun pic de diffraction n'est observé.

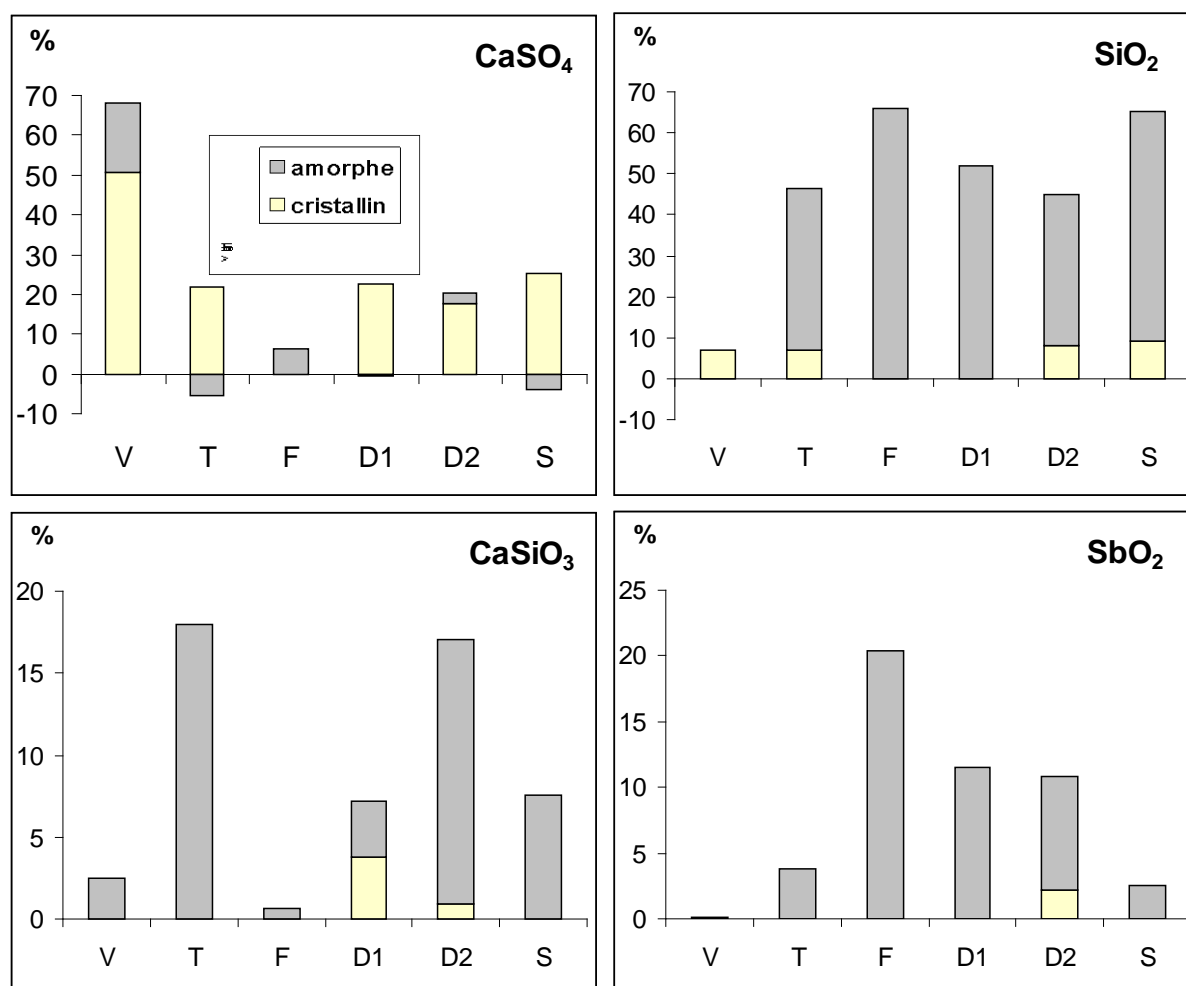


Figure 40 : Répartition des espèces identifiées entre phase cristalline et phase amorphe - Comparatif intersites - teneur totale de l'espèce dans le dépôt en % massique obtenue par les données d'analyse élémentaire (cf. Figure 39) - Teneurs des espèces provenant de la phase cristalline en % massique par rapport à la totalité de l'échantillon obtenues par calcul sur les données de DRX (cf. Figure 37 et Figure 38) - Teneurs provenant de la phase amorphe en % massique = Total - Cristallin.

Les valeurs légèrement négatives observées (maximum de 5,4% pour le site T) ne sont pas significatives. Elles proviennent principalement des incertitudes liées à la quantification par DRX. De plus, en raison de l'absence d'indexation pour certains pics de l'échantillon T, une majoration des autres espèces minérales est envisagée pour l'estimation de quantification par DRX. Ainsi, cela peut expliquer l'excès en  $\text{CaSO}_4$  observé pour le dépôt du site T.

Pour le site S, à priori tous les pics sont indexés, l'écart obtenu (3,9%) peut s'expliquer également par une espèce cristalline non identifiée, mais dont les raies de diffraction sont trop peu intenses compte tenu des limites de détection (rapport Signal/Bruit insuffisant) pour être retenues lors du dépouillement du diffractogramme.

**Les 2 calculs sur les 2 jeux de données résultant de l'analyse élémentaire et de la DRX sont donc globalement cohérents, ce qui renforce la validité de nos hypothèses de formation des composés présentées ci-avant, et en particulier les teneurs globales de chacune des espèces minérales reportées sur la Figure 39.**

### 3.2.4. Dureté des espèces minérales identifiées et quantifiées

Compte tenu des effets mécaniques engendrés par la présence des dépôts tels que les fortes rayures sur les pistons (Figure 41), il est apparu intéressant de rechercher les données de dureté des espèces cristallines identifiées.



Figure 41 : Rayures sur les parois des pistons 1 (photo de gauche) et 2 (photo du milieu) correspondant aux prélèvements des échantillons D1 et D2 en comparaison à un piston neuf (photo de droite)

Nous avons placé les valeurs des duretés de  $\text{CaSO}_4$  (anhydrite),  $\text{CaSiO}_3$  (wollastonite),  $\text{SiO}_2$  (quartz) et  $\text{SbO}_2$  (cervantite) sur l'échelle comparative de Mohs (Figure 42).

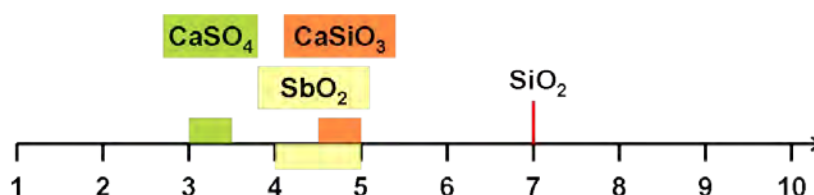


Figure 42 : Dureté des composés identifiés dans les dépôts positionnés sur l'échelle de Mohs

L'oxyde de silicium sous forme de quartz est le plus dur parmi les constituants des dépôts avec une valeur de 7 sur l'échelle de Mohs. L'oxyde de silicium amorphe, par exemple la silice fondue (le verre), présente une dureté inférieure au quartz mais supérieure aux autres minéraux identifiés, les valeurs varient suivant les sources, on peut citer par exemple une dureté de 5,5<sup>1</sup>. Parmi les autres composés identifiés,  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SbO}_2$ , ont une dureté non

<sup>1</sup> <http://www.gemselect.com/french/gem-info/gem-hardness-info.php> (consulté le 13 Mars 2011).



négligeable. Les effets mécaniques (rayures) liés à la présence de  $\text{CaSO}_4$  doivent être négligeables en regard de sa faible dureté.

De manière évidente, c'est la présence de silice qui apparaît comme la plus pénalisante, d'autant plus qu'il s'agit de l'espèce minérale prépondérante au sein des échantillons analysés.

**En résumé :** Le couplage des données DRX avec les données d'analyse élémentaire a permis de remonter à la répartition des espèces identifiées entre phase cristalline et phase amorphe. Il en ressort que, quels que soient les sites,  $\text{CaSO}_4$  est majoritairement sous forme cristallisée, tandis que les autres espèces sont majoritairement sous forme amorphe.

**La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est bien l'espèce majoritaire des dépôts** (+ de 44% massique sauf pour le site V) et semblerait la source principale des problèmes moteurs de par sa dureté supérieure à celles des autres espèces identifiées.

Les analyses par DRX ont permis d'avancer sur la connaissance des dépôts en termes d'espèces présentes, cependant des zones d'ombre existent encore sur P, Zn, As, et Sn. Des analyses par calorimétrie différentielle couplée à la thermogravimétrie peuvent permettre d'apporter de nouvelles connaissances quant à la composition des phases amorphes / vitreuses.

### 3.3. TG-ACD

Compte tenu de la complexité des dépôts moteurs révélée par les analyses élémentaires (cf. Annexe 3), l'interprétation fine des thermogrammes est apparue délicate. Une première série d'analyses thermiques jusqu'à  $1350^\circ\text{C}$  a montré que des phénomènes importants n'étaient pas terminés à cette température. La seconde série a été réalisée (en duplicats) jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ , ce qui est très proche de la limite de l'appareillage et entraîne une moins bonne résolution (forte dérive sur les courbes ACD aux hautes températures).

#### 3.3.1. Comparatif général intersites

Les informations principales sont apportées par les courbes de variation de masse en fonction de la température présentées en Figure 43a. Des informations complémentaires sont apportées par les "événements" thermiques au travers des échanges de chaleur associés (Figure 43b).

Cette figure ne présente qu'un réplikat pour chaque échantillon, les duplicats étant similaires. Ces derniers sont donnés en Annexe 5 p.244.

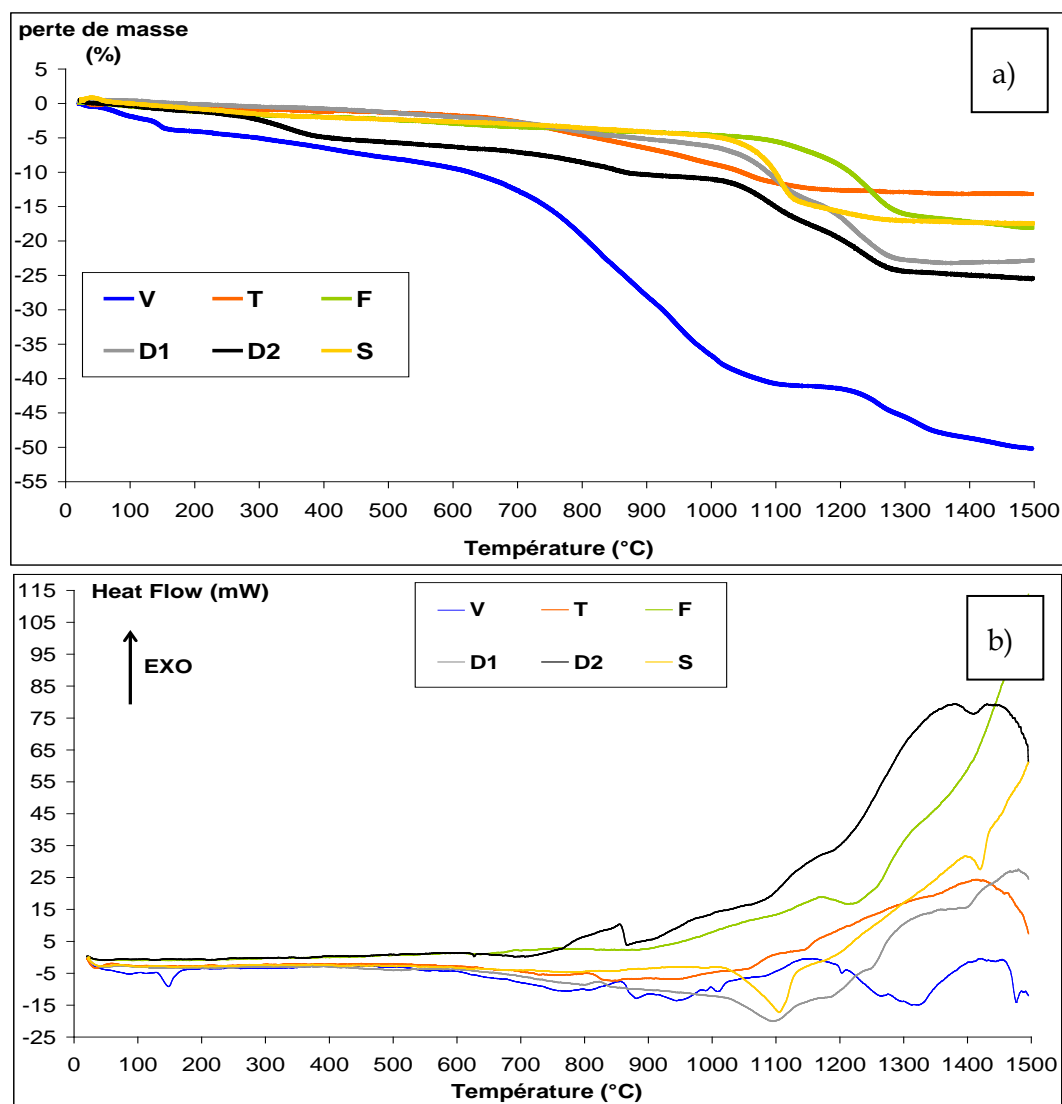


Figure 43 : a) Analyses thermogravimétriques des dépôts - Perte de masse en % massique en fonction de la température en °C - b) Analyse Calorimétrique Différentielle des dépôts - Flux de chaleur en mW en fonction de la température en °C - Analyses de 25 à 1500°C avec une pente de 10°C/min sous N<sub>2</sub> à 30ml/min

Les courbes de TG présentées sur la Figure 43a permettent un premier classement entre les échantillons en fonction de leurs comportements thermiques, ou groupe de comportements :

#### De 25 à 700°C :

On ne note aucun phénomène particulier dans ce domaine de température. Ce comportement est cohérent avec les informations à notre disposition concernant les conditions moteurs, en effet les températures lors de la combustion sont de l'ordre de 500/600°C ; et si les dépôts se forment au sein des moteurs à ces températures, ils doivent évidemment être stables d'un point de vue thermodynamique. Il n'y a donc aucune raison pour qu'ils subissent des pertes de masse en dessous de 500/600°C dans le calorimètre.

*Remarque :* les petites pertes de masse observées vers 150°C et 350°C respectivement pour les échantillons V et D2 ne peuvent être que des artefacts liés au prélèvement et/ou au stockage des échantillons (résidus d'huile ou humidité).

**Au dessus de 700°C :**

Deux tendances se dégagent, et deux groupes de comportements peuvent être établis :

-**type (V, T)** : échantillons dont la décomposition principale débute aux alentours de 700°C et se poursuit jusqu'à 1500°C en plusieurs étapes.

-**type (F, D, S)** : échantillons ne subissant pas de forte transformation jusqu'à 1 050°C, température à partir de laquelle une forte perte de masse est observée jusqu'à environ 1 300°C et 1 400°C.

La répartition (type (V, T) et type (F, D, S)) des échantillons est identique à celle réalisée à partir des analyses élémentaires (cf. § 3.1.2 p. 106). Les différences entre les 2 "familles" observées au niveau élémentaire sont les teneurs en Zn et P. Ces dernières sont respectivement de l'ordre de 4 et 6% pour le type (V, T) et à l'état de traces pour le type (F, D, S).

### 3.3.2. Interprétations des pertes de masses

Les pertes de masse totales observées pour tous les échantillons sont comprises entre 10 et 25%, excepté pour le site V, où la perte de masse est de l'ordre de 50% (Figure 44). La décomposition beaucoup plus importante pour l'échantillon V est à rapprocher de sa teneur en CaSO<sub>4</sub> nettement plus élevée que dans les autres échantillons (Figure 39). Il paraît donc logique que les décompositions observées dans tous les échantillons soient principalement dues à CaSO<sub>4</sub>.

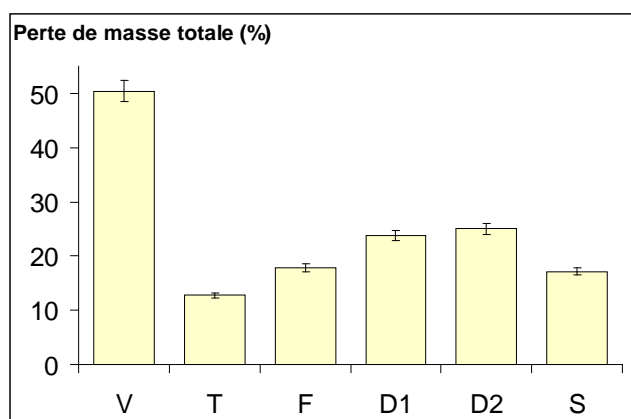
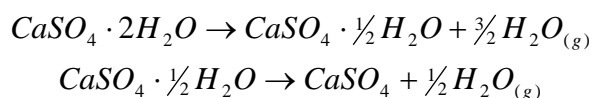


Figure 44 : Pertes de masse totales en % des 6 échantillons à 1500°C obtenues par TG - moyenne des duplicats.

L'exploitation, ci-après, des thermogrammes est réalisée en lien avec la littérature pour étayer les hypothèses de décomposition, elle se base également sur la connaissance des espèces minérales identifiées en DRX.

### **Déshydratation**

Entre 90°C et 220°C la perte de l'eau de cristallisation de CaSO<sub>4</sub> dihydraté se réalise en 2 étapes en général, toutes deux associées à un phénomène endothermique sur la courbe du flux de chaleur, la première conduit à l'hémihydrate et la seconde engendrant CaSO<sub>4</sub> anhydre (Équation 5) [Popescu et al. 1985].

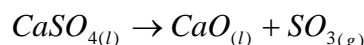


#### Équation 5 : Déshydratation du gypse en deux étapes

Ce phénomène n'est visible que pour l'échantillon V (perte de masse de 2%), ce qui confirme les analyses DRX présentées dans le Tableau 19 (par DRX, la teneur en eau serait de 0,6%). Seul cet échantillon a subi une hydratation vraisemblablement lors de sa conservation comme le montre le phénomène endothermique vers 150°C sur la Figure 43b. L'écart observé sur la teneur en eau entre les analyses par TG et par DRX peut s'expliquer par une réhydratation de l'échantillon entre la réalisation de ces 2 analyses.

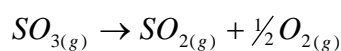
#### Décomposition des sulfates

La décomposition de  $\text{CaSO}_4$  présentée dans l'Équation 6, débutant à la fusion ou juste après [Popescu et al. 1985], s'accompagne d'un phénomène endothermique (cf. Figure 43b et pour plus de lisibilité Annexe 5), ce qui est logique du point de vue thermodynamique car pour provoquer la rupture des liaisons il est nécessaire d'apporter de la chaleur.



#### Équation 6 : Décomposition thermique du sulfate de calcium

le  $\text{SO}_3$  formé se décomposant à son tour selon la réaction présentée en Équation 7 [Ingo et al. 1998].



#### Équation 7 : Décomposition du trioxyde de soufre

La littérature mentionne plusieurs températures pour le début de la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  en fonction de son environnement chimique :

1200°C dans le cas de  $\text{CaSO}_4$  pur [Popescu et al. 1985],

1000°C pour un mélange  $\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2$ ,

950°C pour un mélange  $\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  [Ingo et al. 1998].

D'autres oxydes métalliques abaissent la température de décomposition du sulfate de calcium, c'est le cas, par exemple, de  $\text{SnO}_2$ , début de décomposition à 900°C [Ingo et al. 2001].

Enfin, la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  se réalise en plusieurs étapes, le nombre d'étapes étant dépendant des espèces qui l'accompagnent [Popescu et al. 1985]. Ceci explique probablement les pertes de masse successives observées sur les thermogrammes et mises en exergue par la dérivée de la courbe de perte de masse (cf. Annexe 5) dans le domaine de décomposition.

De ces observations, nous pouvons déduire que la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  présent dans nos échantillons débutera à des températures inférieures à la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  pur compte tenu des composés présents tels que  $\text{SiO}_2$  (type (F, D et S)) et de la présence d'étain et de zinc dans les dépôts du type (V, T).

Il est également possible d'émettre l'hypothèse que Zn dans les dépôts (V, T) soit sous forme de sulfates ( $\text{ZnSO}_4$ ). Ceci expliquerait que le début des fortes décompositions pour ce groupe soit aux alentours de 700°C, en effet la décomposition  $\text{ZnSO}_4$  se produit entre 600 et 837°C [Siriwardane et al. 1999].

A partir de ces considérations il est possible de dresser un bilan matière sur le soufre (sous forme  $\text{SO}_3$ ) en comparant les résultats d'analyse élémentaire à ceux obtenus par TG en admettant que l'essentiel de la perte de masse mesurée provient de la décomposition des sulfates (Figure 45).

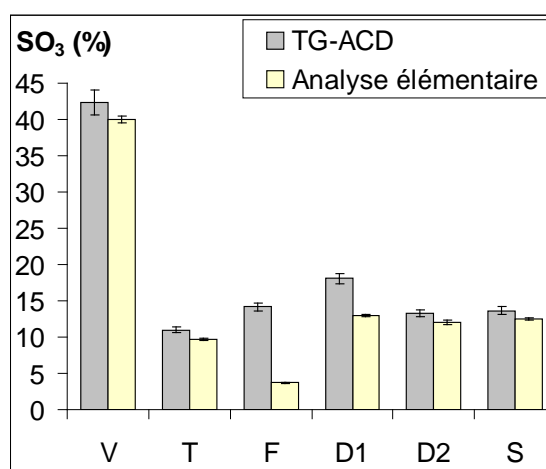


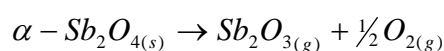
Figure 45 : Comparaison des teneurs en  $\text{SO}_3$  (% massique) obtenues par TG-ACD (moyenne des deux réplicats) et par les analyses élémentaires.

Les résultats sur les teneurs en  $\text{SO}_3$  sont relativement cohérents entre les 2 méthodes à l'exception des échantillons F et D1 où des teneurs sensiblement plus élevées sont obtenues par TG-ACD (respectivement des écarts de 10 et 5 points de pourcentage). Les écarts sont significatifs compte tenu des incertitudes, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

1) La *représentativité des échantillons* en TG-ACD où des aliquotes d'environ 20 mg sont réalisées contre 1 g en analyse élémentaire. En effet, sur 20 mg d'échantillon, la concentration "locale" en soufre peut être plus élevée par effet pépète. Pour pallier cela, il faudrait réaliser un nombre de réplicats plus important.

2) La *présence possible de carbonate de calcium* ( $\text{CaCO}_3$ ). Entre 400°C et 800°C,  $\text{CaSiO}_3$  (espèce présente dans nos échantillons d'après les résultats de DRX) est capable de réagir avec  $\text{CO}_2$  selon la réaction suivante  $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ . Cette réaction a un rendement maximum aux alentours de 600°C avec 28% de capture de  $\text{CO}_2$  [Wang and Lee 2009]. Le biogaz étant composé d'environ 40% de  $\text{CO}_2$  et, qui plus est, les températures au sein du moteur sont comprises dans cet intervalle où la réaction est possible voire maximale ; il n'est donc pas impossible de trouver une part de  $\text{CaCO}_3$  dans les dépôts. La décomposition de  $\text{CaCO}_3$  se produisant entre 700 et 800°C [Sanders et Gallagher 2005], les pertes de masse supplémentaires observées en TG-ACD peuvent donc provenir de  $\text{CO}_2$  éliminé. La quantité de carbone est comprise dans la partie intitulée "autres" des analyses élémentaires car le carbone n'est pas dosé par ICP.

3) La *sublimation d'un oxyde d'antimoine*. Aux alentours de 1000°C,  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  et  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  se volatilisent partiellement et peuvent se décomposer selon la réaction donnée en Équation 8 [Cody et al. 1979].



Équation 8 : Sublimation de la cervantite

Une partie des écarts de pertes de masses observés pour les échantillons contenant de l'oxyde d'antimoine pourrait être justifiée par la sublimation partielle de cette espèce.

De plus, concernant le comportement thermique des divers oxydes d'antimoine, il est à noter que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se volatilise partiellement entre 500 et 900°C [Cody et al. 1979], ce qui pourrait expliquer les légères pertes de masses observées dans cet intervalle de température si une partie de l'antimoine présent dans nos dépôts est sous cette forme.

4) La volatilisation d'oxyde d'arsenic.  $\text{As}_2\text{O}_5$  se décompose entre 700°C et 800°C tandis qu' $\text{As}_2\text{O}_3$  se volatilise aux alentours de 200°C [Helsen et al. 2004]. La décomposition d' $\text{As}_2\text{O}_5$  est décrite de 2 façons dans la littérature :

a) Dissociation ( $2\text{As}_2\text{O}_{5(s)} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_{6(g)} + 2\text{O}_{2(g)}$ ).

b) Recombinaison en un composé gazeux ( $2\text{As}_2\text{O}_{5(s)} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_{10(g)}$ ) suivi d'une dissociation en phase gazeuse ( $\text{As}_4\text{O}_{10(g)} \rightarrow \text{As}_4\text{O}_{(9-y)(g)} + 0,5\text{O}_{2(g)}$ ).

Une partie des pertes de masse observée à partir de 700°C pourrait également être expliquée par la décomposition d' $\text{As}_2\text{O}_5$  si l'arsenic présent dans les échantillons est sous cette forme.

5) La caractérisation incomplète par analyse élémentaire des échantillons peut également expliquer ces écarts. En effet, 2,7 à 9,8% ne sont pas déterminés par l'analyse élémentaire pour les sites S et V. D'autres éléments du tableau périodique peuvent être présents. La somme de toutes ces contributions peut engendrer des composés présentant des températures de décomposition situées dans le domaine de celles des sulfates.

Les autres espèces identifiées par DRX à savoir  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  n'engendrent à priori pas de produits de dégradation pouvant être gazeux dans la gamme de température étudiée.

Pour le phosphore, il n'est pas exclu qu'il soit associé au calcium sous forme de phosphate de calcium ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ou au zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Nous n'avons pas trouvé d'études s'intéressant à la décomposition de ces phosphates à des températures élevées.

La TG-ACD a confirmé une partie des espèces identifiées par DRX, ainsi que l'observation des anomalies probablement consécutives au prélèvement (hydratation, traces d'hydrocarbures, ...). Cette technique a permis de formuler quelques hypothèses supplémentaires quant à la composition des dépôts.

**En résumé :** Différence de comportement thermique entre les échantillons, deux familles ressortent : **type (V, T)** et **type (F, D, S)** dont les décompositions débutent respectivement à 700°C et 1050°C. Cette répartition en 2 groupes est cohérente avec les conclusions comparatives des analyses élémentaires.

→ La différence de comportement pourrait provenir de la présence suspectée de sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) dans les échantillons du type (V, T).

Les pertes de masses observées sur les thermogrammes proviennent principalement de la décomposition des sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) présents dans les échantillons ainsi que de la potentielle volatilisation partielle d'oxydes d'antimoine ( $\text{SbO}_2$ ) et d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ).

Eventuelle présence de carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) résultant de la recombinaison de  $\text{CaSiO}_3$  avec  $\text{CO}_2$ .

Possibilité de présence de P sous forme de phosphates de calcium ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ou de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Pour confirmer ou infirmer les hypothèses formulées sur les interprétations des résultats de TG-ACD, des analyses par MEB couplé à la micro-analyse X sont mises en œuvre. Il s'agit de réaliser une caractérisation à l'échelle microscopique et ainsi permettre d'éventuelles identifications d'espèces à l'état de traces, non détectables par les autres techniques analytiques employées auparavant.

### 3.4. MEB-EDX

En raison des contraintes de mise en œuvre (durée, coût, etc.), les analyses MEB ne sont réalisées que sur 2 échantillons : D2 et V. Néanmoins, pour l'échantillon D2, les parties noires et blanches sont dissociées et analysées séparément pour tenter de distinguer des différences de morphologies et de compositions à l'échelle microscopique. Comme indiqué préalablement, ces investigations sont réalisées dans un but exploratoire.

#### 3.4.1. Porosité des échantillons

La première constatation quant à la morphologie des échantillons est la porosité de ces derniers (Figure 46).

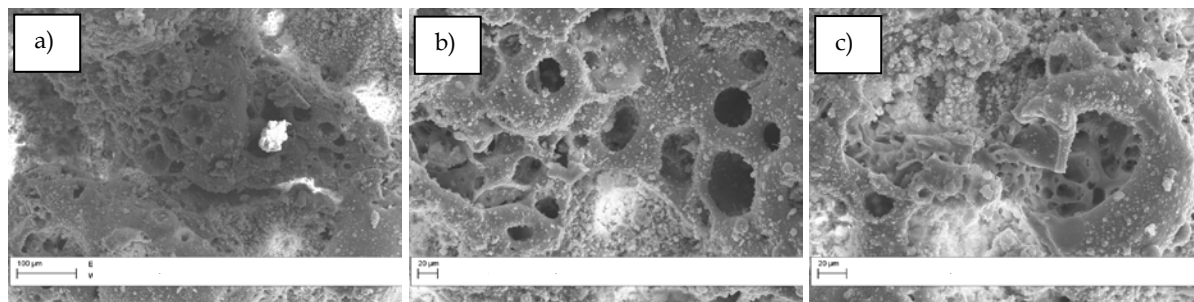


Figure 46 : Porosité du dépôt D2B - Images acquises en électrons secondaires avec une tension du faisceau incident de 30kV - a) Grossissement = 453x - b) Grossissement = 746x - c) Grossissement = 1080x

Cette porosité peut probablement être attribuée à des poches de gaz piégées dans la matrice lors de la formation des dépôts ou encore à des explosions dues aux fortes pressions au sein des moteurs.

#### 3.4.2. Morphologie de la surface

La Figure 47 est une image zoomée de la surface du dépôt.

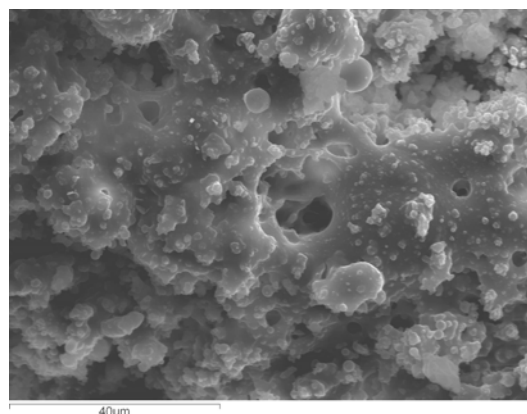


Figure 47 : Image électronique n°1 du dépôt D2B (électrons secondaires - Tension du faisceau =30 kV)

D'après cette image on observe que les dépôts sont constitués par une matrice poreuse, à priori homogène, qui constitue le fond d'où ressortent de nombreuses excroissances d'aspect granuleux. Des formes sphériques sont également observées dans le haut de l'image.

Des pointés sont réalisés pour identifier les compositions respectives du fond (que l'on appellera matrice) de celle des excroissances. D'après les analyses de ces pointés, la matrice et les excroissances ont la même composition qualitative (Si, Ca et S), mais en proportions différentes. La matrice est plus riche en Si et Ca que les excroissances. Ces dernières sont plus riches en S et O que la matrice. On peut donc émettre l'hypothèse que la matrice contiendrait plus de silice et silicate de calcium que de  $\text{CaSO}_4$  et inversement pour les excroissances.

**La matrice des dépôts est donc riche en oxyde de silicium.**

### 3.4.3. Associations élémentaires (cartographies X)

Plusieurs cartographies sont réalisées sur différentes zones des échantillons. Elles permettent de confirmer des associations précédemment mises en évidence et d'établir de nouvelles corrélations entre différents éléments.

La Figure 48 présente les cartographies X réalisées sur l'image électronique n°1 (Figure 47). Les éléments en présence sont identifiés automatiquement par le logiciel. En plus des éléments présentés sur les cartographies ci-dessous, 7 autres éléments sont détectés à savoir : Cu, Ni, Mg, Al, P, Fe, As. Les cartographies de ces éléments ne sont pas présentées car elles n'apportent aucune information, en raison des trop faibles teneurs de ces éléments.

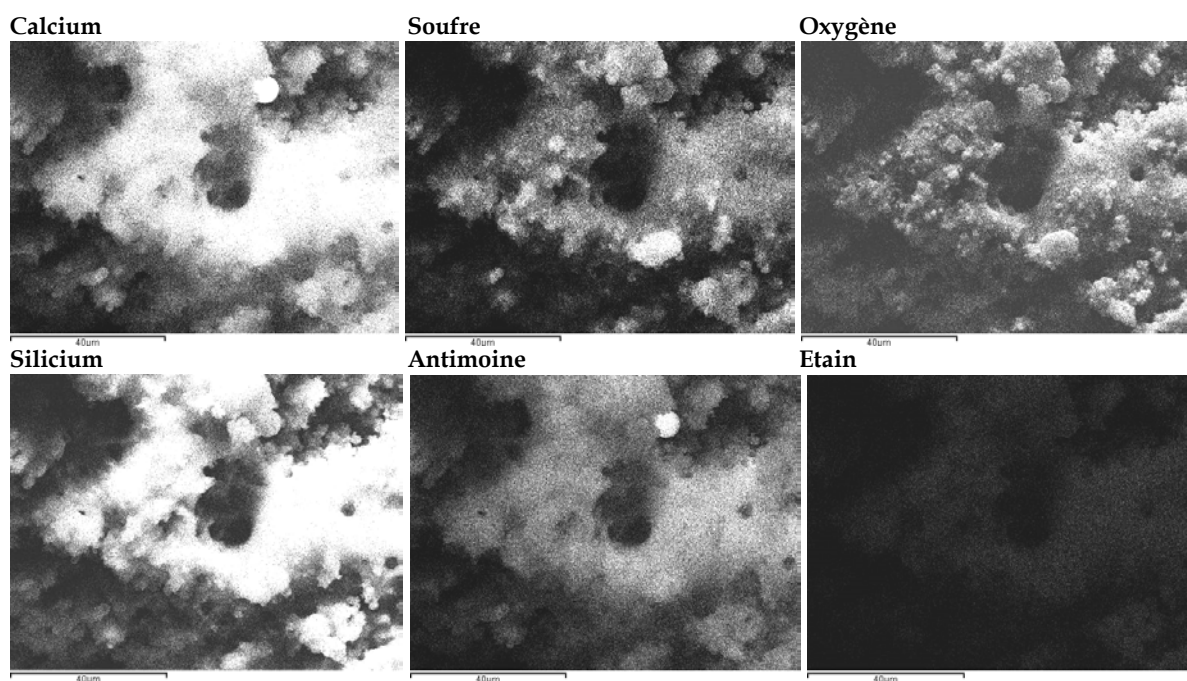


Figure 48 : Cartographies X de l'échantillon D2B (Ca, S, O, Si, Sb, Sn) correspondant à l'image électronique n°1 (Figure 47).

L'étain est détecté mais les teneurs sont très faibles. Les 5 autres éléments détectés, à savoir Ca, S, O, Si et Sb sont tous présents de manière relativement homogène dans la matrice. Certaines des excroissances ressortent sur les cartographies, elles correspondent à des zones enrichies en certains éléments. On peut ainsi voir une forte association **calcium/antimoine** dans la sphère en haut de l'image. La totalité de l'antimoine ne semble pas sous une forme d'oxyde simple ( $\text{SbO}_2$ ). Il est probable que nous soyons en présence de mélanges de phases (diagramme) complexe entre les différents oxydes.



Une deuxième cartographie réalisée sur la partie noire des dépôts (D2N) est présentée en Figure 49 avec l'image électronique de référence.

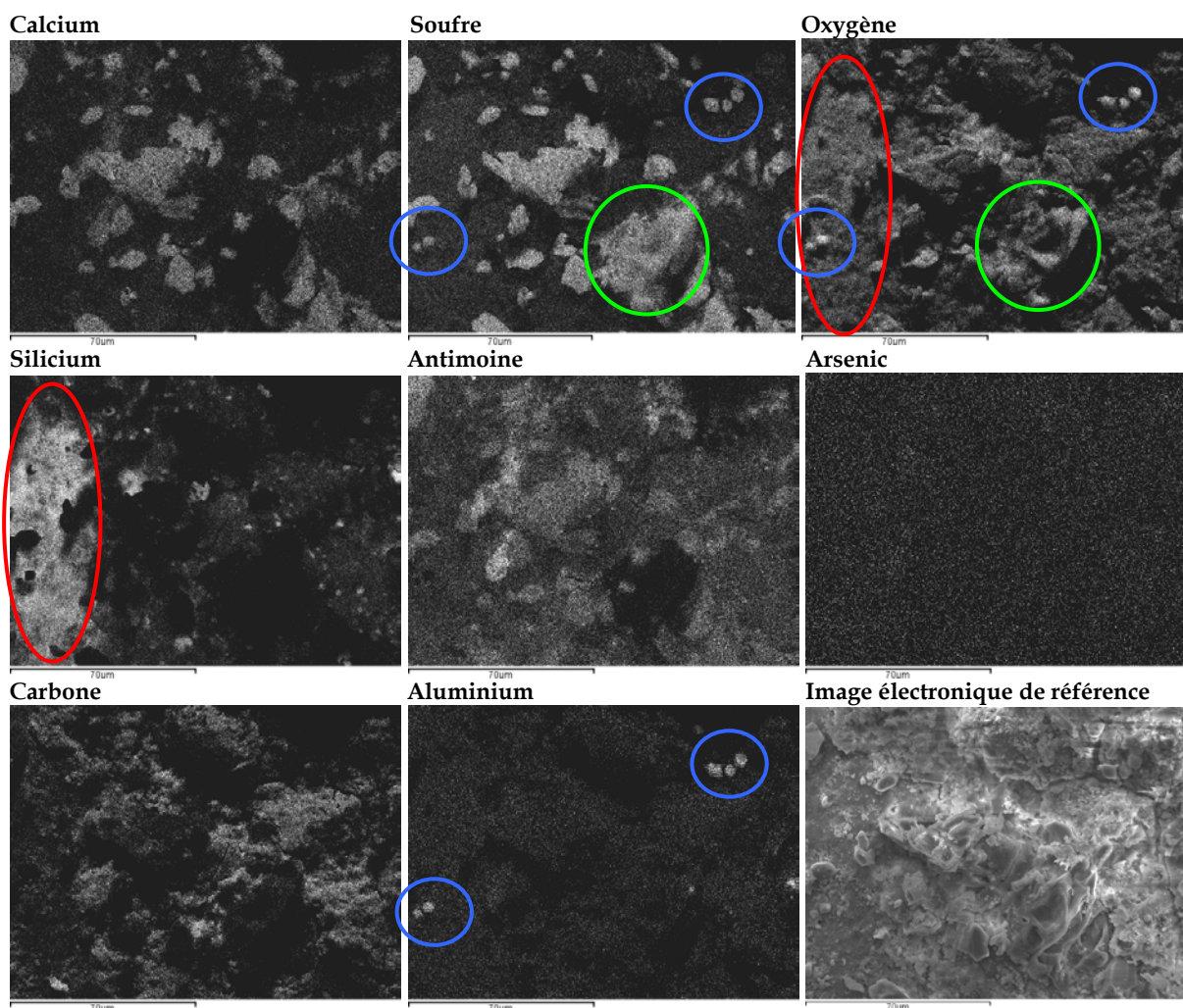


Figure 49 : Cartographie X et image électronique de référence (électrons secondaires ; tension du faisceau = 15 kV) sur l'échantillon D2N (Ca, S, O, Si, Sb, As, C, Al)

Sur cette cartographie, la silice est clairement visible, la zone cerclée de rouge sur la cartographie du silicium est uniquement corrélée à l'oxygène. Le soufre est majoritairement associé au calcium et à l'oxygène à l'exception de 2 types de zones :

-zones cerclées de bleu : soufre associé à l'aluminium et à l'oxygène, la présence de sulfate d'aluminium est donc fortement probable ; le soufre n'est donc pas totalement associé au calcium.

-zone cerclée en vert : soufre semblant n'être associé à aucun autre élément mis en évidence par la cartographie à l'exception de l'oxygène. Une hypothèse probable serait un "amalgame" de sulfate des divers métaux à l'état d'ultra traces dans les dépôts.

Cette cartographie apporte une information supplémentaire quant à la présence de carbone dans cet échantillon (D2N) ; le carbone n'était pas détecté dans l'échantillon D2B. La coloration noire de D2N pourrait donc provenir de la combustion de composés carbonés. En effet, les parties noires du dépôt étant celles le plus en contact avec le piston, la source de carbone suspectée est l'huile de lubrification.

L'antimoine semble relativement diffus au sein du dépôt (du moins à ce grossissement) ; il en est de même pour le carbone et l'arsenic.

### 3.4.4. Observation de structures cristallines

L'identification des structures cristallisées est réalisée par microanalyse X par pointé sur les cristaux et analyse du spectre X résultant si la taille des cristaux est suffisante.

Des structures cristallisées en forme de pavés sont détectées à de nombreux endroits de la surface des dépôts, que l'on s'intéresse à la fraction blanche ou noire. La Figure 50 présente des images électroniques contenant ces cristaux.

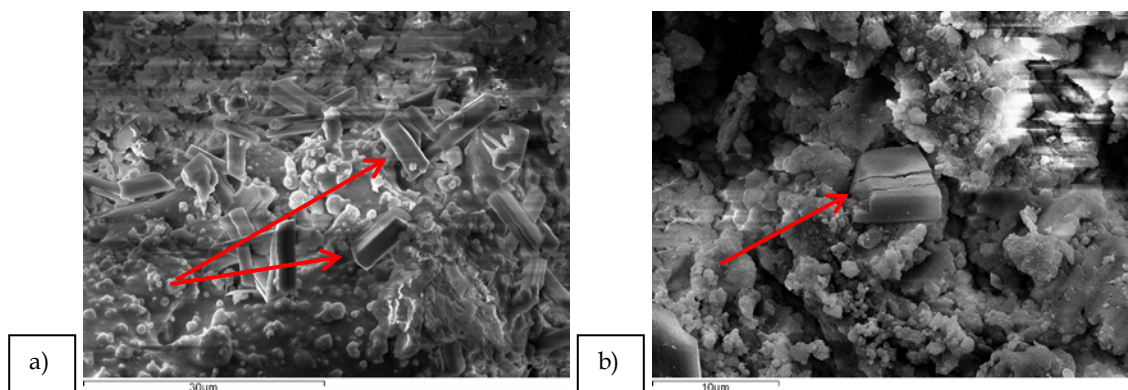


Figure 50 : Images électroniques acquises en électrons secondaires - a) Echantillon D2B (grossissement = 1910x ; tension du faisceau = 10 kV) - b) Echantillon D2N (grossissement = 3080x ; tension du faisceau = 15 kV) - Cristaux de  $\text{CaSO}_4$ .

Les analyses par pointés révèlent que ces cristaux sont très majoritairement composés de Ca et S (de 89% à 98%, les proportions sont normalisés à 100% sans tenir compte des teneurs d'oxygène). Il est donc fortement probable qu'il s'agisse de cristaux de  $\text{CaSO}_4$ . De plus, des traces de silicium sont détectées (1,8 à 3%) ainsi que d'arsenic (~0,2%). Dans certains cristaux, de l'antimoine a également été détecté (à hauteur de 8%).  $\text{CaSO}_4$ , bien que fortement cristallisé ne semble donc pas être pur à 100%. Il peut s'agir de cristaux de  $\text{CaSO}_4$  en mélange avec d'autres oxydes ou de substitution de certains atomes dans la structure du cristal.

### 3.4.5. Etude de la teneur en antimoine

Une deuxième cartographie X est réalisée sur l'échantillon D2N, les résultats ainsi que l'image électronique de référence sont donnés sur la Figure 109 en Annexe 6a p.247. L'interprétation de la cartographie est réalisée comme précédemment. Les éléments détectés sur cette zone sont Si, Ca, S, O, Sb, Al, As et C.

Il ressort que S est majoritairement associé à Ca à l'exception de certaines zones (cercles en rouge). Si est principalement associé à O. Al est détecté et, est associé au soufre non associé à Ca (il pourrait s'agir de petites quantités de sulfate d'aluminium comme cela a été mis en évidence précédemment dans les cartographies de la Figure 49). Comme précédemment l'antimoine est assez diffus sur toute la surface, cependant une zone enrichie est détectée (cercle en bleu), cette zone est fortement corrélée au calcium n'étant pas corrélée au soufre. Aucune information n'est obtenue pour l'arsenic par la cartographie mais un pointé réalisé dans la zone enrichie en antimoine a révélé une teneur locale en As non négligeable (~6% massique (ou 8% atomique)). **Sb est donc bien corrélé à As par endroits.**

### 3.4.6. Etude de l'échantillon V

Une cartographie a été réalisée sur l'échantillon V. Les résultats sont donnés sur la Figure 110 en Annexe 6b. L'interprétation est réalisée comme précédemment. La Figure 51 présente l'image électronique de référence. Cet échantillon présente de nombreuses plaques, que nous n'avions pas observées sur l'échantillon D2.

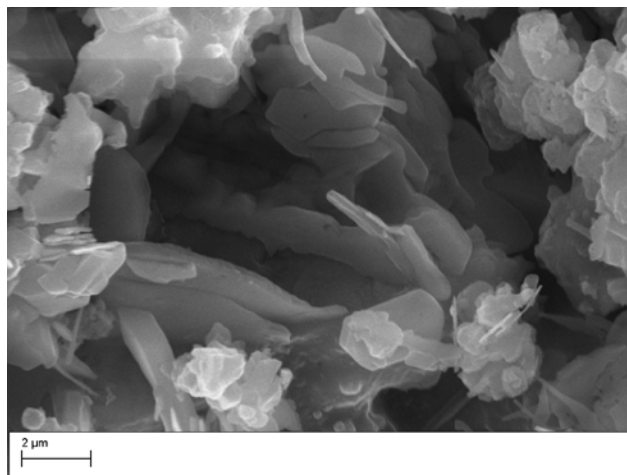


Figure 51 : Image électronique de l'échantillon V (électrons secondaires - Tension du faisceau = 25 kV - grossissement = 6300x)

Les éléments détectés lors de la cartographie sont Si, Ca, S, O, C, Sn, Zn et P.

Ces cartographies confirment l'association majoritaire calcium/soufre de cet échantillon (70% du dépôt seraient  $\text{CaSO}_4$  cf. Figure 39). Sur la zone étudiée le silicium semble être associé en totalité au calcium, cependant au vu de la prépondérance en Ca, il n'est pas impossible qu'une partie du silicium soit sous forme de silice. Concernant l'étain, pour lequel la teneur observée par analyse élémentaire dans cet échantillon est la plus élevée des échantillons étudiés, il apparaît sur toute la zone de manière très homogène. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il se trouve sous forme d'oxyde ( $\text{SnO}_2$ ) réparti dans toute la masse du dépôt seul ou en association avec d'autres oxydes. En outre, le zinc apparaît de manière très nette sur la cartographie, il apparaît comme étant très nettement associé au phosphore. L'oxygène étant également associé à ces deux éléments, l'hypothèse émise sur les résultats des analyses élémentaires peut donc être validée. Le phosphore et le zinc pourraient être présents dans les dépôts solides sous forme de phosphate de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

**En résumé :** Les dépôts moteurs apparaissent au niveau microscopique comme relativement poreux avec une surface assez hétérogène, ceci en relation avec les conditions de pression et de température (bulles de gaz piégées, explosion créant de la porosité et projetant des débris).

La cristallisation de  $\text{CaSO}_4$  a pu être confirmée par la visualisation des cristaux.

Le fond matriciel est majoritairement composé de Si et Ca, ce qui confirme l'observation de peu de silice et silicate de calcium par DRX. Il s'agit de formes amorphes n'ayant pas eu le temps de cristalliser.

La présence de carbone a été observée dans plusieurs zones étudiées, mais les teneurs semblent faibles : il est possible qu'il s'agisse de microbulles de gaz piégées dans la matrice ou d'une carbonatation de CaO et  $\text{CaSiO}_3$  ou encore de la combustion des huiles moteurs.

**Les corrélations antimoine/arsenic ainsi que zinc/phosphore ont été confirmées.**

### 3.5. Discussion filière

Cette étude est, vraisemblablement, la première de cette ampleur sur les dépôts solides observés dans les moteurs à combustion de valorisation électrique du biogaz. Son but n'est pas de caractériser toutes les associations chimiques existant dans les dépôts mais de déterminer les espèces majoritaires et de remonter à l'explication de leur existence dans les dépôts pour permettre de comprendre leur formation. Une meilleure compréhension de l'origine de ces dépôts va orienter les recherches dans le but d'éviter au maximum leur formation, à moindre coût, par des traitements ciblés du biogaz.

#### 3.5.1. Origine des éléments présents dans les dépôts

L'hypothèse principale concernant l'origine des dépôts est évidemment l'oxydation dans le moteur des COV et des gaz inorganiques présents dans le biogaz. Le Tableau 20 fait la correspondance entre les éléments retrouvés dans les dépôts et leur existence dans des composés quantifiés, ou détectés, au sein de biogaz de diverses ISDND.

**Tableau 20 : Quelques exemples de teneurs dans des biogaz d'ISDND de composés contenant des éléments rencontrés dans les dépôts**

	COV ou gaz identifiés teneurs exprimées en $\mu\text{g}$ d'élément par $\text{m}^3$ de biogaz excepté pour le soufre (teneur en ppm de composé)		Références
<b>Si</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH	751 - 2 317	[Schweigkofler et al. 1999]
	L2	132 - 453	
	L3	11 - 18	
	L4	< 4	
	D3	4 - 171	
	D4	1 607 - 3 350	
D5	152 - 413		
<b>Ca</b>			
<b>S</b>	CH <sub>3</sub> SH	0,03 - 7,12 (ppm)	[Kim et al. 2005]
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0,03 - 22,6 (ppm)	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0,003 - 0,28 (ppm)	
	CS <sub>2</sub>	0,03 - 5,4 (ppm)	
	H <sub>2</sub> S	0,2 - 5 143 (ppm)	
<b>Sb</b>	Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sb total = 71	[Maillefer et al. 2003] [AFSSET 2008]
<b>As</b>	As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H	0,001 - 0,026	[Pinel-Raffaitin et al. 2007]
	As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0016 - 17,7	
	As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	0,002 - 0,055	
	As(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,012 - 0,149	
	As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,005 - 0,014	
<b>Sn</b>	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1,4 - 23	[Pinel-Raffaitin et al. 2008]
	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	0,12 - 0,90	
	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,54 - 3,6	
	Sn(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,15 - 0,74	
<b>Zn</b>		Zn total = 1300	[AFSSET 2008]
<b>P</b>	Phosphine (PH <sub>3</sub> )	7,6 - 16,7	[Roels et al. 2005]

De l'analyse de ces données provenant de recherches bibliographiques, il ressort que tous les éléments présents dans les dépôts ont été détectés sous diverses formes moléculaires dans le biogaz à l'exception du calcium. Les formes du zinc dans le biogaz ne sont pas spécifiées. Il est possible de regrouper ces éléments par grande famille pour expliquer leur présence dans les dépôts en lien (ou non) avec leur existence dans le biogaz :

- **Silicium** : cet élément de la famille des métalloïdes est issu des Composés Organiques Volatils Siliciés (COVSi) comme cela a été détaillé dans le Chapitre 1. L'existence de ces composés dans le biogaz est directement liée à la présence de divers silicones (ou autres composés siliciés) dans les déchets. Les silicones sont utilisés dans nombre d'applications et de produits commerciaux tels que les cosmétiques, les papiers, l'agro-alimentaire, le bâtiment, etc. Une partie des silicones stockés est naturellement volatile, c'est le cas des composés à chaînes courtes (principalement ceux utilisés dans les cosmétiques à savoir D4, D5, etc.). Ces derniers vont donc être directement entraînés lors de l'aspiration mécanique du biogaz ; tandis que les composés à chaînes longues (utilisés dans l'industrie comme les joints par exemple) non volatils vont au préalable subir une dégradation bio-physico-chimique qui engendre des molécules courtes et volatiles (telle que le TMSol), à leur tour entraînées avec le biogaz [Ohannessian 2008].

La combustion des COVSi conduit logiquement à la formation d'oxyde de silicium stable *i.e.*  $\text{SiO}_2$  qui pourra s'associer au calcium sous forme de silicates ( $\text{CaSiO}_3$  par exemple), ou non, en fonction des stoechiométries en présence dans le milieu réactionnel et des conditions thermodynamiques (T, P).

- **Soufre** : le soufre est majoritairement présent dans les biogaz sous sa forme réduite ( $\text{S}^{2-}$ ), ce qui est conforme aux conditions anaérobies (réductrices) au sein des alvéoles. Dans les déchets, le soufre a pour origine les résidus alimentaires (protéines, ...), mais aussi des DIB au travers de sulfates provenant du plâtre par exemple. Les teneurs en soufre dans les OM sont estimées en France à **0,28% sur les déchets secs** en 1993 et à **0,17% sur les déchets secs** en 2007 [ADEME 2009]. Dans le biogaz, le soufre est principalement sous la forme  $\text{H}_2\text{S}$ , composé gazeux dans les CNTP, dont les teneurs peuvent être extrêmement élevées, généralement de l'ordre de plusieurs centaines de ppm, voire plusieurs milliers de ppm (cf. Tableau 20). Cependant, les teneurs dans le biogaz des autres composés soufrés rencontrés (thiols,  $\text{CS}_2$ ) ne sont pas négligeables (plusieurs dizaines de ppm).

De plus, des composés soufrés sont également présents dans les huiles en tant qu'additifs (teneurs dans les huiles de quelques %). Cette seconde origine possible du soufre rencontré dans les dépôts n'est pas à exclure.

Dans la chambre de combustion le soufre est logiquement oxydé et se retrouve finalement, en partie, stocké à l'état solide sous forme de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) principalement de calcium, mais aussi d'aluminium, potentiellement de zinc, ou d'autres métaux présents à l'état de traces dans les dépôts. Le soufre ne contribuant pas à la formation de dépôts solides se retrouve sous forme de  $\text{SO}_x$  dans les fumées d'échappement.

- **Calcium** : aucune mention de composés volatils du calcium n'est faite dans la littérature. Les fortes proportions de calcium dans les dépôts doivent donc avoir une autre origine. La suspicion sur les huiles de lubrification des pièces moteur va de soi, en effet, hormis le biogaz et les pièces moteur, seules les huiles peuvent être en contact avec le biogaz lors de la combustion. Il est connu que de nombreux additifs sont ajoutés aux huiles pour modifier leurs propriétés. Dans ces additifs se trouvent des composés calciques, ajoutés dans le but de neutraliser les teneurs en composés acides du biogaz, principalement  $\text{H}_2\text{S}$ . Cette hypothèse est renforcée par la comparaison avec les analyses de dépôts de chaudières [Glindemann *et al.*

1996] présentées Figure 35 où le calcium n'était que très peu présent (pas d'huiles de lubrification).

Le calcium joue un rôle majeur dans la formation des dépôts. En effet deux composés identifiés formellement sont à base d'oxyde de calcium, il s'agit de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) et du métasilicate de calcium ( $\text{CaSiO}_3$ ). Ces deux composés pouvant représenter jusqu'à 70% des dépôts et en moyenne 30%. La question se pose de savoir de quoi seraient constitués les dépôts et quelles seraient leurs propriétés physiques (mécaniques) si le calcium était supprimé des huiles.

- **Antimoine et arsenic** : éléments de la famille des métalloïdes (tout comme le silicium). L'élément le plus important est l'antimoine que l'on retrouve dans les dépôts à des teneurs tout à fait étonnantes allant jusqu'à 20% en masse d'oxyde (cf. Figure 32). Les métalloïdes ont une place à part compte tenu de leurs propriétés chimiques mais aussi toxicologiques particulières. Ces éléments sont présents dans les déchets stockés sous diverses formes selon leurs utilisations industrielles respectives :

*Antimoine*<sup>1</sup> : utilisé dans l'industrie du caoutchouc sous forme de sulfures, dans les pâtes des allumettes, dans les peintures comme pigment, dans l'industrie du verre et de la céramique, dans l'industrie électronique (semi-conducteur), le trioxyde est utilisé comme ignifuge dans l'industrie du textile, du papier, des plastiques, dans l'industrie pharmaceutique (traitement de certaines maladies tropicales), etc.

*Arsenic*<sup>2</sup> : utilisé dans l'industrie du verre, la métallurgie, par exemple les alliages non ferreux (renforce la dureté des alliages au plomb), l'électronique (semi-conducteur arsenic/gallium), l'agriculture, etc. [Pinel-Raffaitin et al. 2007]. Les teneurs en arsenic dans les OM sont estimées en France à **5 mg As/kg de déchets secs** en 1993 et à **2,5 mg As/kg de déchets secs** en 2007 [ADEME 2009] ce qui est loin d'être négligeable.

La présence de ces éléments dans les dépôts résulte de nombreuses étapes :

- Etape 1** : *Réduction bactérienne* au sein des alvéoles en conditions anaérobies réductrices. L'antimoine et l'arsenic se trouvent alors sous formes réduites  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{As}^{3+}$ .
- Etape 2** : Transformation des formes réduites par des processus microbiens en hydrures ou en composés méthylés ou éthylés (*bioalkylations*) volatils (cf. Tableau 20). Ceci est assimilé à des réactions de défense des bactéries, certaines des espèces produites étant moins toxiques<sup>3</sup>.
- Etape 3** : *Entraînement des composés alkylés volatils formés avec le biogaz* lors de son aspiration mécanique.
- Etape 4** : Les conditions oxydantes régnant dans les chambres de combustion des moteurs induisent la *ré-oxydation des espèces réduites volatiles sous forme d'oxydes solides* s'accumulant dans les dépôts de combustion.

<sup>1</sup> <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol334.htm> (Consulté le 03 Avril 2011)

<sup>2</sup> <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol334.htm> (Consulté le 03 Avril 2011)

<sup>3</sup> La  $\text{LD}_{50}$  chez la souris de l'arsénite est de 8 mg/kg tandis que celle du triméthylarsine oxyde atteint 5500 mg/kg [Pinel-Raffaitin et al. 2007].

A titre d'exemple, la Figure 52 représente la succession des transformations bio-physico-chimiques de l'arsenic. Bien évidemment la partie biologique nécessite d'être en milieu humide pour que les dégradations bactériennes et les échanges avec le milieu se réalisent. Des interactions avec les lixiviats et au sein de ces derniers sont donc obligatoires.

Le principe est similaire pour l'antimoine, le lecteur intéressé pourra se référer aux travaux de Bentley et Chasteen [Bentley et Chasteen 2002] où les processus de biométhylation sont extrêmement détaillés. Nous y avons ajouté la dernière étape d'oxydation mise en évidence par l'analyse des dépôts présentée précédemment.

DECHET		LIXIVIAT		BIOGAZ		MOTEUR	
Source	Espèces	Processus	Espèces	Processus	Espèces	Processus	Espèces
Produits agricoles	$AsO(OH)(CH_3)_2$	Réduction, Méthylation, Hydruration,	$As(OH)(CH_3)_2$ $As(CH_3)_3$ $As(CH_3)_2H$	Volatilisation, Entraînement,	$As(CH_3)$ $As(CH_3)_2H$	Combustion (Oxydation)	$As_2O_5$

Figure 52 : Origine, transformations et processus d'arrivée d'un composé arsénié dans la filière de valorisation du biogaz d'ISDND (Adapté de [Pinel-Raffaitin et al. 2007]).

Les teneurs en métalloïdes observées dans les biogaz montrent qu'ils sont à l'état d'ultra-traces (cf. Tableau 20), le moteur joue alors le rôle de filtre et d'accumulateur grâce à ses conditions thermodynamiques favorables à la formation des oxydes solides de ces éléments. Ce qui expliquerait les teneurs très élevées observées dans les dépôts pouvant aller jusqu'à 20% en masse d'oxyde pour l'antimoine.

**- Etain et phosphore :** ces éléments sont des pseudo-métalloïdes (éléments adjacents aux métalloïdes dans la classification de Mendeleïev dont certaines variétés allotropiques ont des comportements similaires à ces derniers). Ils sont stockés sous diverses formes dans les déchets en fonction de leurs utilisations :

*Etain :* utilisé sous forme mono ou dialkylée dans l'industrie plastique (PVC, PU, silicones), comme stabilisateur thermique et vis-à-vis des UV dans les peintures, ou sous forme trisubstituée dans les pesticides et fongicides, etc. [Pinel-Raffaitin et al. 2008].

Les mécanismes conduisant à la présence de composés de l'étain dans les biogaz d'ISDND sont similaires à ceux des métalloïdes et sont détaillés dans [Pinel-Raffaitin et al. 2008] pour le lecteur intéressé.

*Phosphore :* principalement utilisé en agriculture pour les engrais phosphatés, mais aussi dans les allumettes. La phosphine ( $PH_3$ ) est utilisée comme insecticide, rodenticide, mais également en micro-électronique [Roels et al. 2004].

Concernant le phosphore, il y a encore débat dans la communauté scientifique [Roels et al. 2004],  $PH_3$  étant le seul composé phosphoré retrouvé dans le biogaz, les chercheurs tendent à penser à des rejets natifs de  $PH_3$ . Certains ont avancé des hypothèses de réductions microbiennes et de biométhylations du phosphore sous diverses formes, mais il n'a pas été possible de conclure réellement. Si  $PH_3$  ne résulte pas d'activité microbienne, cela pourrait expliquer que le phosphore ne soit pas retrouvé dans tous les dépôts. Il ne serait présent que dans le cas où les déchets enfouis contiendraient suffisamment de phosphine.

- **Zinc** : le zinc est un métal de transition, il est utilisé sous différentes formes dans de nombreuses applications, on peut notamment citer l'utilisation comme pigment (sous forme de sulfure, de carbonate, de chromate ou d'hydroxyde), dans les cosmétiques (sous forme de stéarate), fongicide, rodenticide, dans l'industrie du papier, des semi-conducteurs, des colles, l'industrie du caoutchouc, dans les boîtes de conserves. De ces diverses applications, il est évident que du zinc se retrouve stocké dans les alvéoles après élimination des déchets. Les teneurs en zinc dans les OM sont estimées en France à **1000 mg Zn/kg de déchets secs** en 1993 et à **301 mg Zn/kg de déchets secs** en 2007 [ADEME 2009].

Nous n'avons pas trouvé d'informations argumentées sur les possibilités de bioalkylation bactérienne du zinc. De même, aucune quantification d'éventuels composés organométalliques à base de zinc ne semble avoir été réalisée.

### 3.5.2. Préconisation de manipulation des dépôts

#### Mode opératoire de prélèvement

Dans le but de réaliser une étude comparative de plus grande envergure, le prélèvement de dépôts sur différents sites est envisageable du moment que les dépôts sont prélevés sur les têtes de piston en décollant les plaques sans réaliser de grattage, ceci afin de ne pas polluer les échantillons par des métaux ou des composés présents dans les revêtements de surface des pièces moteurs. Il faut également conserver les échantillons dans des récipients clos pour ne pas provoquer d'hydratation des espèces présentes. De plus, il faudra veiller à manipuler les dépôts le plus proprement possible pour éviter d'ajouter de l'huile moteur présente autour des pistons.

#### Protection individuelle

Cette étude a révélé la présence de composés toxiques (à divers niveaux) dans les dépôts :

Silice cristalline : sous forme de poussière très fine, elle est nocive et provoque la silicose. Cette maladie entraîne des diminutions respiratoires irréversibles suite à des inflammations pulmonaires.

Oxydes d'antimoine : toxicité locale par contact, irritant, eczéma stibié ; le trioxyde entraîne une dermite folliculo-papulaire. Intoxication par ingestion, inhalation. Effet cancérigène suspecté chez l'humain (trioxyde d'antimoine).

Oxyde d'arsenic : toxique, nocif pour l'environnement, potentiellement cancérigène,

Oxydes d'étain : toxique, nocif, irritant

Oxyde de zinc : dangereux pour l'environnement.

#### Equipements de Protection Individuelle (EPI) préconisés pour la manipulation des dépôts :

- Port de masque à poussière,
- Port de lunettes de sécurité pour éviter des poussières dans les yeux,
- Port de gants de protection.

### 3.5.3. Bilan et réflexions méthodologiques

La méthodologie utilisée a apporté de nouvelles informations relatives à la qualité chimique et physico-chimique des dépôts solides de combustion de biogaz. Il s'agit de la première étude pour laquelle l'identification des espèces chimiques présentes a été réalisée en couplant l'approche classique de l'analyse élémentaire à la diffraction des rayons X et au suivi du comportement thermique jusqu'à 1500°C.



En ce qui concerne les fractions cristallisées des dépôts, les espèces majoritaires ont été correctement mises en évidence et quantifiées (avec les réserves indiquées). Pour les fractions amorphes, la complexité des matrices a limité l'interprétation des analyses micro-calorimétriques en raison d'un fort bruit de fond sur les thermogrammes. Néanmoins cette technique a mis en évidence des comportements "types" des échantillons selon la provenance et en lien avec les compositions élémentaires. L'approche exploratoire par Microscopie Electronique à Balayage a confirmé l'essentiel des associations chimiques mises en évidence par les autres techniques analytiques et a, en outre, démontré les associations Sb/As et Zn/P. Si nécessaire, cette technique puissante pourrait permettre d'aller plus loin dans la connaissance fine des dépôts.

Même s'il faut garder une certaine prudence dans l'extrapolation de nos résultats, l'étude de dépôts provenant de 5 sites industriels différents permet de conclure à la présence majoritaire de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaSiO}_3$  ainsi que d'une fraction non négligeable de  $\text{SbO}_2$ . Ces 4 espèces représentent de 75 à plus de 95% en masse des échantillons. D'une manière générale, les oxydes présents (majoritaires ou non) sont pratiquement tous connus pour être miscibles à l'état solide, ce qui explique la présence, parfois importante, de phases amorphes. En mélangeant ces oxydes purs en différentes proportions, il serait théoriquement possible de reconstituer les dépôts et d'étudier un diagramme de phase à 8 constituants au minimum ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SbO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  et  $\text{SnO}_2$ ). Cette étude complexe pourrait être réalisée par micro-calorimétrie dans un but académique, mais probablement sans intérêt vis-à-vis de la problématique industrielle.

Les liens entre la qualité d'un biogaz et l'identité chimique d'un dépôt ont été mis en évidence. Des interactions possibles entre la nature de certains additifs des huiles moteur et le biogaz sont fortement suspectées, mais restent pour le moment de l'ordre de l'hypothèse par manque d'informations explicites sur la composition de ces huiles.

Les résultats qui précèdent montrent, à l'évidence, que l'élimination du silicium et du soufre présents dans le biogaz et la réduction des teneurs en calcium dans les huiles entraîneront une réduction importante de la masse de dépôt solide au sein des moteurs.

Cela dit, pour éliminer les COVSi, responsables de la fraction majeure des dépôts dans les moteurs, il faut être capable de les quantifier de manière fiable dans le biogaz, en amont et aval d'un procédé de traitement. Compte tenu des difficultés et des incertitudes quant à l'évaluation des teneurs en COVSi (décrites dans le Chapitre 1), la suite de ce travail est consacrée à cette problématique analytique.





CHAPITRE 3 :

ANALYSE DES COVSI  
COMPARATIF DE MÉTHODES



# Chapitre 3 : Analyse des COVSi – Comparatif de méthodes

## 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les dépôts solides se formant dans les moteurs de combustion du biogaz sont en majorité (+ de 45%) composés de SiO<sub>2</sub> résultant de la combustion des COVSi présents dans le biogaz. L'état de l'art sur l'analyse de ces composés a montré qu'aucun consensus n'existe à ce jour, et de fait, aucune norme. La majorité des analyses sont actuellement réalisées par GC-MS avec divers types de prélèvements (sac Tedlar, tubes adsorbants, ...). Ces analyses mènent à une spéciation des COVSi du biogaz. Le LGCIE a pointé l'intérêt analytique et économique de développer une méthode d'analyse globale du silicium dans les biogaz et c'est ainsi qu'en 2006, une méthode de prélèvement par absorption et analyse des solutions par ICP-OES a été breveté [Germain *et al.* 2006].

Si l'on se réfère aux premiers résultats obtenus avec ce dispositif, les teneurs observées dans le biogaz d'ISDND sont de l'ordre de 10 fois supérieures à celles des analyses dites classiques de GC-MS [Ohannessian 2008]. Ce chapitre a pour but de comparer et critiquer ces deux méthodes dans le but d'établir un guide de choix pour les analyses des COVSi en fonction des spécifications techniques (coût des analyses, degré de finesse, besoin de spéciation ou analyse globale, etc.).

Par ailleurs, l'appréciation de la robustesse d'un résultat d'analyse doit prendre en compte l'ensemble des paramètres de la chaîne analytique : du prélèvement jusqu'à l'analyseur. Nous avons donc testé et comparé certains éléments de cette chaîne analytique pour en estimer les avantages et inconvénients.

Enfin, la problématique de l'étalonnage des analyseurs est primordiale, tout particulièrement dans le cas des COVSi. C'est dans ce sens que nous avons mis au point un système de préparation d'étalons de COVSi en phase gaz, ceux-ci n'étant pas disponibles commercialement en bouteilles certifiées.

## 2. Matériels et méthodes

Cette étude a nécessité d'employer divers COVSi :

- triméthylsilanol	[99,3% ; Chemos],
- hexaméthylcyclotrisiloxane (D3)	[98% ; Sigma-Aldrich],
- octaméthylcyclotétrasiloxane (D4)	[98% ; Sigma-Aldrich],
- décaméthylcyclopentasiloxane (D5)	[97% ; Sigma-Aldrich],
- dodécaméthylcyclohexasiloxane (D6)	[97% ; ABCR],
- hexaméthylldiloxane (L2)	[98,5% ; Sigma-Aldrich],
- octaméthyltrisoloxane (L3)	[97% ; Sigma-Aldrich],
- décaméthyltétrasiloxane (L4)	[97% ; Sigma-Aldrich],
- dodécaméthylpentasiloxane (L5)	[97% ; Sigma-Aldrich].

Pour rappel, le L5 ne peut être considéré comme un COV tout comme L4 et D6, mais en moindre mesure.

## 2.1. Production d'étalons en phase gazeuse - Banc de dilution

### 2.1.1. Principe

Un système de réalisation d'étalons de COV en phase gaz a été développé au laboratoire ; ce système est appelé un "banc de dilution de gaz". Le principe de cet outil ainsi que les essais de validation de production d'étalons sont présentés dans ce paragraphe.

Un banc de dilution de gaz est un système permettant la fabrication d'étalons de COV en phase gazeuse en procédant à la vaporisation des composés d'intérêt et en les diluant, en quantités connues, dans un flux gazeux principal. Le schéma de l'installation est donné en Figure 53.

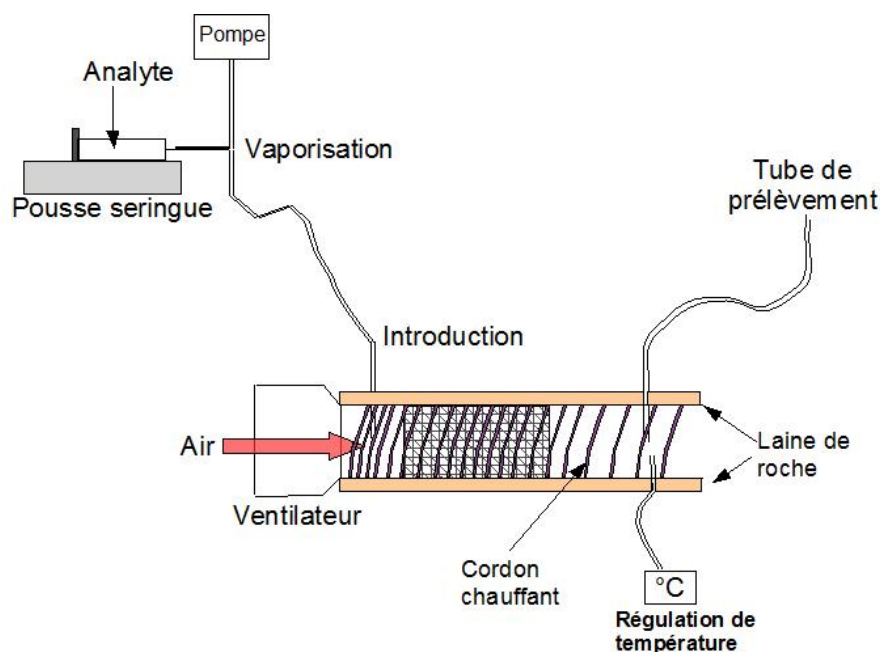


Figure 53 : Schéma de principe du banc de dilution

Le banc de dilution, qui a été réalisé à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCElyon), est constitué par un tube en Inox (diamètre intérieur = 12,5 cm ; longueur totale = 1 m) rempli de garnissage en Inox (Anneaux Pall ; diamètre = 25 mm ; hauteur = 25 mm) sur une longueur de 30 cm environ. Le garnissage est retenu par des grilles en Inox. Le débit d'air principal est généré par un ventilateur. Ce débit doit être connu précisément car c'est lui qui définit le taux de dilution des gaz. Le débit liquide ( $Q_{\text{liquide}}$ ) de COV est obtenu par un pousse seringue (mode infusion) [PHD 2000 ; Harvard apparatus]. Une micro-pompe aspirant de l'air ambiant permet de générer un flux d'air balayant la sortie de l'aiguille de la seringue pour vaporiser les COV (débit primaire =  $Q_{\text{primaire}}$ ). Ce flux de COV en phase gaz est acheminé en entrée du banc, au centre de la canalisation, pour être dilué dans le débit principal ( $Q_{\text{principal}}$ ). Un cordon chauffant est enroulé autour du banc pour permettre la régulation thermique choisie à 40°C. Il est calorifugé avec de la laine de verre. En sortie de banc, 2 piquages sont réalisés, un pour permettre le prélèvement des étalons gazeux au centre de la canalisation, et un second pour la sonde de température qui conditionne la régulation par le cordon chauffant.

La sortie du banc est reliée à un extracteur pour évacuer les gaz.

### 2.1.2. Caractérisation du débit du flux d'air principal en fonction du régime d'alimentation du ventilateur

Le profil de débit principal en fonction du réglage du ventilateur (tension d'alimentation) est réalisé par suivi de la vitesse en sortie du banc, au centre de la canalisation, par un anémomètre à fil chaud [Veloport 20 ; E+E Elektronik] (Figure 54). Le débit est calculé à partir des données de vitesse de l'air dans le banc et de la température du flux gazeux.

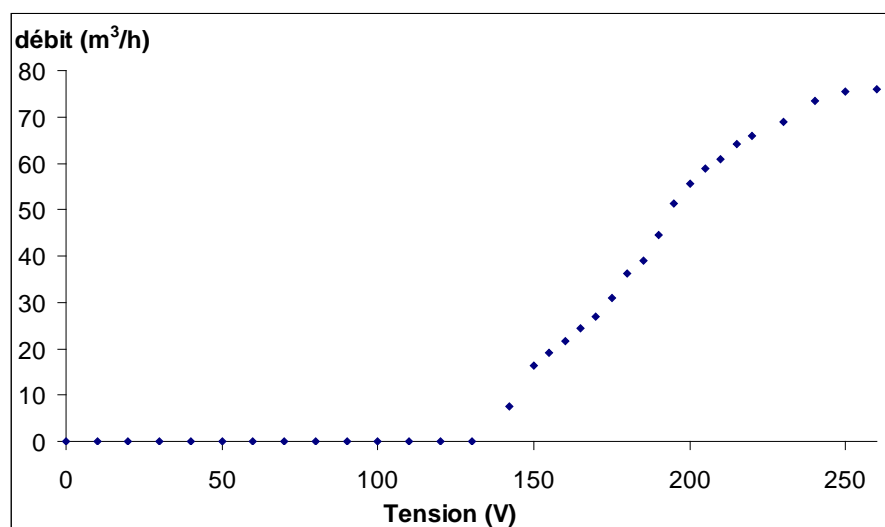


Figure 54 : Evolution du débit d'air principal du banc de dilution en fonction de la tension en volts appliquée au potentiomètre

Le débit d'air produit par le ventilateur n'évolue pas linéairement en fonction du voltage appliqué au ventilateur. Il est donc nécessaire de calculer, pour chaque mise en route, le débit de gaz traversant le banc à partir des mesures de la vitesse et de la température de ce gaz.

### 2.1.3. Linéarité de la vaporisation

Les tests de qualité de fonctionnement (linéarité du banc) sont réalisés par microchromatographie gazeuse [P200H ; SRA Instruments] par injection d'hexane liquide [97%, Prolabo] à divers débits ; le débit principal du banc de dilution reste fixe (choisi à 1,40 m³/h). Un seul module du micro-GC est utilisé, les paramètres d'analyses sont les suivants :

- échantillonnage : 20 s ;
- injection : 250 ms ;
- colonne OV1 : 8 m x 0,15 mm x 2 µm ;
- gaz vecteur : hélium 4.5 [Alpha gaz 1 ; Air Liquide] ;
- détecteur : catharomètre ;
- pression en tête de colonne : 25 Psi ;
- analyse en isotherme à 80°C ;
- durée de chaque run : 60 s.

Les analyses sont faites en répliqués et la surface moyenne des pics chromatographiques est utilisée pour tracer la droite de réponse. Le logiciel de pilotage et d'acquisition des données est EZchrom.

La linéarité de réponse du banc en fonction de la quantité d'analyte à volatiliser est expérimentée sur de l'hexane (Figure 55). Cette molécule est connue pour très bien répondre avec un détecteur type catharomètre. Le suivi de l'hexane est réalisé par micro-



chromatographie en phase gazeuse, ceci permettant des délais d'analyse courts et une programmation pour un grand nombre de répliqués (50 à 100 répliqués en fonction du débit liquide utilisé) en continu. Cette réponse est évaluée pour la gamme visualisée ci-dessous ( $Q_{\text{liquide}}$  de 1,5 à 8 ml/h ce qui correspond après dilution à des teneurs en phase gaz de 16,6 à 88,7 mg/m<sup>3</sup>).

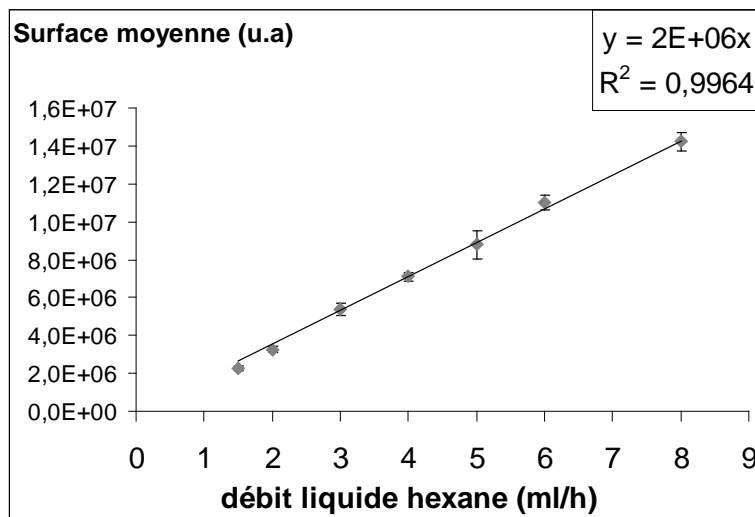


Figure 55 : Linéarité de volatilisation des COV (modèle sur l'hexane) -  $Q_{\text{principal}} = 1,40 \text{ m}^3/\text{h}$

La linéarité du banc est très bonne, la volatilisation est correcte pour un grand domaine de débit liquide.

## 2.2. Techniques de prélèvement

Afin d'échantillonner le biogaz, les COV du biogaz ou des étalons en phase gaz, 3 systèmes sont utilisés à savoir les sacs Tedlar, l'adsorption sur support solide et l'absorption par un solvant (Figure 56).

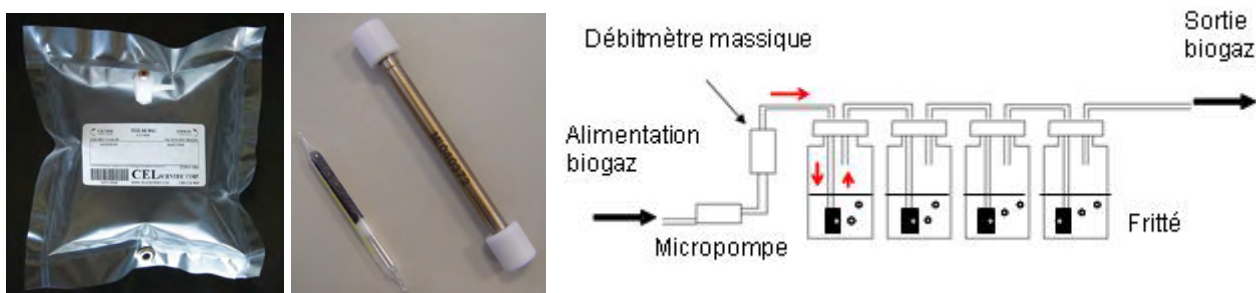


Figure 56 : Types de prélèvements sur le biogaz utilisés dans cette étude – de gauche à droite : sac Tedlar – tubes adsorbants pour désorption par solvant et thermodésorption – absorption dans un solvant (kit de prélèvement breveté par le LGCIE).

### 2.2.1. Sac Tedlar

Ce type de sac est choisi car majoritairement employé par les opérateurs industriels.

Les prélèvements en sac Tedlar ont été réalisés et envoyés à un laboratoire qui réalise l'analyse des COVSi du biogaz en prestation de service : laboratoire Termonia (anciennement DCMS) en Belgique. Les sacs sont envoyés en Chronopost. Les prélèvements sont réalisés en début de semaine pour que l'analyse des sacs soit réalisée au plus tard 48h après le prélèvement.

Cette technique de prélèvement ne sera employée qu'en condition terrain.

### 2.2.2. Tubes adsorbants

Deux types de tubes sont utilisés en fonction de la façon de désorber les composés : extraction liquide ou thermodésorption. Les prélèvements sont réalisés en mode actif à l'aide d'une pompe qualité ATEX (ATmosphère EXplosive) [224-PCEX4 ; SKC] associée à un débitmètre massique calibré pour l'air. Le débit est réglé sur de l'air propre puis l'ensemble tube et pompe est relié à la canalisation de gaz à analyser.

#### Tubes pour extraction par solvant

Les tubes se présentent sous forme d'ampoules en verre fermées, les extrémités sont cassées avant emploi ; après prélèvements les tubes sont fermés par des bouchons en plastique, le joint est réalisé par du ruban Teflon. Les tubes sont constitués de 2 zones d'adsorbant séparées par une mousse synthétique. Le lit d'adsorbant est maintenu par de la laine de roche et un ressort.

Trois adsorbants sont utilisés :

- Charbon Actif de noix de coco [Anasorb CSC ; 226-01 ; SKC] ;
- Tenax [Tenax TA ; 226-35 ; SKC] ;
- Gel de silice [Silica gel ; 226-10 ; SKC].

Deux solvants sont utilisés :

- Disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) [99,5% ; Fluka] ;
- Ethanol absolu (EtOH) [99,9% ; Prolabo].

Avant utilisation, ces tubes ne nécessitent pas de préparations particulières.

Les prélèvements sur ces tubes sont réalisés uniquement en conditions laboratoire lors de l'utilisation du banc de dilution, à un débit de prélèvement de 150ml/min pour un volume total de gaz de 2,25 l.

Préparation des échantillons avant analyse : les tubes sont cassés et les 2 zones d'adsorbants sont récupérées dans 2 vials distincts, 1 ml de solvant est ajouté, les vials sont sertis, puis agités régulièrement au vortex pendant 30 minutes. Le surnageant est récupéré à la pipette pasteur et introduit dans un vial propre pour analyse GC-MS en injection liquide. Afin de vérifier la justesse du prélèvement, les 2 zones sont analysées séparément et le rapport de masse adsorbée (Zone2/Zone1) ne doit pas dépasser 0,1 (soit 10%).

#### Tubes pour thermodésorption

Les tubes pour thermodésorption sont des tubes en acier inoxydable [89 mm x 6,4 mm; Markes International] remplis de 250 mg d'adsorbant : TENAX TA, 35-60 mesh [Chrompack]. Avant utilisation, chaque tube est conditionné pendant 45 min à 310°C sous flux d'hélium [Alpha gaz 1 ; Air liquide], et stocké fermé par un bouchon en laiton avec joint Téflon (polytétrafluoroéthylène).

Sur biogaz réel : prélèvement d'environ exactement 300 ml de biogaz à un débit connu d'environ exactement 30 ml/min.

Sur étalon en solution : les tubes sont dopés avec 1 µl de solution étalon injectée à la seringue, puis le solvant est élué par un flux d'air.

### 2.2.3. Absorption par solvant

L'absorption dans un solvant est réalisée par le kit de prélèvement (Figure 57) des COVSi breveté par le LGCIE, dont le schéma de principe a été présenté en Figure 56. Le ma-

tériel utilisé est totalement exempt de Si inorganique (pas de verre) et de silicone (joint, graisse, etc.). Une micro-pompe à membrane [KNF - NMP 830 KTDC] permet la circulation du biogaz dans 4 flacons [AZLON] en PolyÉthylène Haute Densité (PEHD) en série. Dans chaque flacon, un diffuseur en Inox (porosité de 40  $\mu\text{m}$ ) permet d'augmenter la surface d'échange et améliorer le transfert gaz-liquide. Un débitmètre massique avec totalisateur [BROOKS - 5860S] permet de s'affranchir de la température et de la pression du gaz. Ce débitmètre est étalonné sur un biogaz standard à 50% de  $\text{CH}_4$  ; 40% de  $\text{CO}_2$  et 10% de  $\text{N}_2$  avec une précision de 3%. Une micro-vanne pointeau [Swagelok] permet la régulation du débit. La méthode a été optimisée avec les conditions suivantes : volume de solvant de 150 ml, débit de gaz fixé à 1 l/min et prélèvement total de 20 l de biogaz.



Figure 57 : Photographie du kit de prélèvement des COVSi par absorption dans un solvant

Après divers tests de solvants pour optimiser les solutions de piégeage, 2 solvants ont été retenus à savoir l'Eau Déminéralisée (ED) et l'éthanol absolu (EtOH). L'ED va permettre d'obtenir des informations sur la quantité de Si provenant des COVSi polaires tandis que l'EtOH apporte des informations sur le Si provenant des COVSi peu polaires si les flacons contenant l'EtOH sont placés après des flacons contenant de l'ED. Une information globale (polaires + peu polaires) peut être obtenue par utilisation d'EtOH uniquement.

L'éthanol en tant que solvant organique pour piéger les COVSi peu polaires est choisi pour ses propriétés physico-chimiques, mais également pour sa non toxicité comparé au méthanol. Ce dernier est en effet utilisé par quelques laboratoires [Air Toxics Ltd. 2002] comme solvant des COVSi. L'éthanol étant moins polaire que le méthanol, les COVSi apolaires ou peu polaires n'en seront que mieux retenus. De plus, l'éthanol est le moins volatil de ces deux alcools, ce qui limite les pertes par entraînement lors du barbotage du biogaz.

Cette technique de prélèvement est employée en condition terrain.

Les solutions sont analysées par ICP-OES. Connaissant la concentration en Si des solutions absorbantes, le volume de ces solutions et le volume total de biogaz qui a été en contact avec elles, il est possible de calculer la teneur en Si du biogaz (en  $\text{mgSi}/\text{Nm}^3$ ). L'incertitude globale liée à l'ensemble de la chaîne de prélèvement et d'analyse est estimée à 10%.

### 2.3. Techniques Analytiques

Deux techniques sont employées pour l'analyse des échantillons prélevés : une technique séparative (Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse) et une technique non séparative (Spectrométrie d'Emission Atomique couplée à un Plasma Induit par haute fréquence).

### 2.3.1. Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)

#### Principe de la GC

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange. Elle est basée sur la séparation des espèces par affinité avec une phase stationnaire située dans une colonne. Plus les analytes ont des affinités avec la phase stationnaire, plus ils seront retenus. Les phases stationnaires existent de diverses polarités en fonction des types de constituants à séparer. Dans les applications environnementales, où les matrices sont la plupart du temps complexes et contiennent tout type de molécules, il faut s'orienter vers des colonnes de polarité intermédiaire.

Divers types d'injecteurs peuvent être utilisés, on ne s'intéressera ici qu'à l'injection liquide et à la thermodésorption.

**Injection liquide** : les analytes solubilisés dans un solvant sont injectés à l'aide d'une micro-seringue dans une enceinte thermostatée. Solvant et analytes y sont vaporisés avant d'être entraînés dans la colonne par le gaz vecteur. Deux modes d'injections peuvent être utilisés :

- mode Splitless : la totalité du volume injecté entre dans la colonne ;
- mode Split : création d'un débit de fuite pour diminuer la quantité entrant dans la colonne. Ce mode a l'avantage d'induire de meilleures séparations, du fait de pics plus fins.

**ThermoDésorption (TD)** : les analytes, au préalable adsorbés sur un support solide, sont une première fois désorbés thermiquement, puis repiégés sur un autre support adsorbant (le piège) à faible température. La deuxième étape est la désorption du piège par chauffage avant introduction dans la colonne chromatographique.

#### Détection par Spectrométrie de Masse (MS)

En général, le spectromètre de masse couplé au chromatographe en phase gazeuse pour les applications environnementales fonctionne avec un analyseur de masse type quadripôle. La source d'ionisation est l'Impact Electronique (IE). En effet, avec cette source, tous les spectres de masse obtenus sur n'importe quel spectromètre sont similaires. Il est ainsi possible de réaliser des banques de spectres (notamment les bibliothèques du *National Institute of Standards and Technology* = NIST), et ainsi permettre les identifications des composés inconnus.

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 spectres disponibles dans les bibliothèques de spectres sont toujours réalisés à 70 eV.

#### Appareillage et caractéristiques techniques

Le chromatographe en phase gaz utilisé dans cette étude est un 6890 couplé à un spectromètre de masse 5973, tous deux d'Agilent Technologies. Les injections liquides sont réalisées avec un passeur automatique 7683B d'Agilent Technologies et les thermodésorptions par un thermodésorbeur Unity de Markès International (Figure 58).

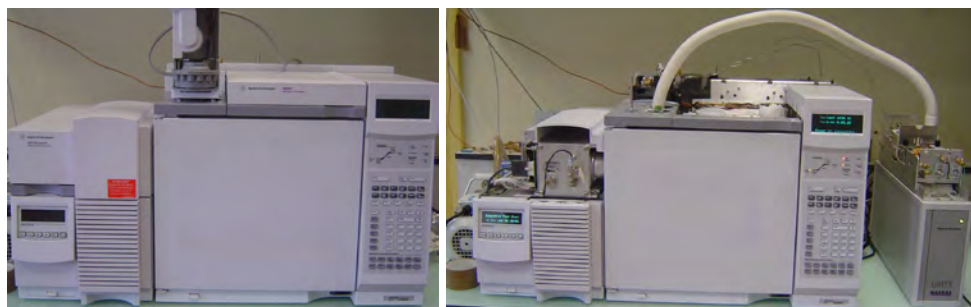


Figure 58 : Chaîne chromatographique - injection liquide à gauche - Thermodésorption à droite

Le gaz vecteur utilisé pour toutes les manipulations est l'hélium [alpha gaz 1 ; Air Liquide].

La colonne utilisée pour l'analyse des COVSi est le modèle "Select Silanes" de Varian. Les caractéristiques techniques de cette colonne sont référencées dans le Tableau 21. La phase stationnaire réticulée à base de silice fondue est stabilisée par greffage de trifluoropropyl-polyméthylsiloxane. Sa polarité est intermédiaire. Les groupements (-CF<sub>3</sub>) ont un fort encombrement stérique, et empêchent ainsi l'accès à la base de la phase stationnaire. Ainsi, la dégradation de la phase stationnaire par hydrolyse est minimisée, et qui plus est, les molécules résultant du relargage de la colonne ne sont pas des siloxanes.

Tableau 21 : Caractéristiques de la colonne chromatographique utilisée (Select Silanes - Varian)

SELECT SILANES	
Longueur (m)	60
Diamètre (mm)	0,32
Épaisseur de film (µm)	1,8
Phase stationnaire	Polyméthylsiloxane greffée CF <sub>3</sub>
Tmax (°C) (isotherme)	260
Tmax (°C) (rampe)	300

En configuration thermodésorption, une ligne de transfert chauffée assure le transport des analytes du thermodésorbiteur à la colonne chromatographique. Cette ligne de transfert est en silice fondue. Elle peut donc, de fait, engendrer des artefacts d'analyse concernant les COVSi.

Configuration du spectromètre de masse :

Température de la ligne de transfert entre le GC et la masse : 280°C

Température de la source : 230°C

Température du quadripôle : 150°C

L'acquisition des données par MS peut être réalisée dans 2 modes différents seuls ou simultanément :

- Mode SCAN : Tous les m/z (rapport masse/charge des ions produits) de la plage définie sont balayés durant toutes les acquisitions sur toute la durée du chromatogramme ; plage de SCAN : 35 à 450 uma.

- Mode SIM (Single Ion Monitoring) : des groupes de SIM sont réalisés sur des plages de temps définies du chromatogramme où seulement les m/z choisis sont acquis. Ce mode permet de diminuer grandement le bruit de fond et de s'affranchir d'éventuelles coélutions lors de l'analyse de matrice complexe, à condition que les composés d'intérêt possèdent des m/z particuliers et caractéristiques non présents dans les fragments des molécules coélues.

De plus, les données peuvent être traitées post acquisition par l'option Extract Ion. Le chromatogramme est retracé avec uniquement un ion de rapport m/z sélectionné.

Sur biogaz réel, les surfaces de pics sont récupérées avec l'utilitaire Extract Ion et comparées à un étalonnage réalisé sur le même principe. Ceci permet de s'affranchir des coélutions possibles dans un mélange complexe, tel que le biogaz, ou il est impossible de séparer tous les constituants avec notre colonne qui est relativement moyenne en termes de rétention. Les ions sélectionnés pour l'acquisition SIM et le traitement des données en Extract Ion sont donnés dans le Tableau 22. Le L3 et le toluène sont analysés ensemble sous un seul groupe de SIM comprenant les m/z caractéristiques de ces 2 molécules, compte-tenu de leur temps de rétention proche.

Tableau 22 : ions (rapport m/z) utilisés en mode SIM et en Extract Ion

COVSi	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6	TMsol	Toluène
m/z										
<b>SIM</b>	147	91 221	207	281	207	281	355	73 429	75	91 221
<b>Extract Ion</b>	147	221	207	281	207	281	355	73	75	91

#### **Méthode injection liquide-GC-MS**

T injecteur = 250°C ;

Volume injecté = 0,5 µl ou 1 µl suivant les expériences ;

Ratio de split = 10:1 ou 12,1:1 suivant les expériences ;

Les programmations en température seront données sur les graphes.

#### **Méthode TD-GC-MS**

- Désorption primaire sous flux d'hélium (35 ml/min) à 300°C pendant 10 min. Les composés sont réadsorbés sur un piège à -10°C (Carbotrap).

- Désorption secondaire : 310°C (vitesse de chauffe maximale) ; trap hold = 10 min.

Le logiciel Chemstation d'Agilent Technologies permet l'acquisition et le traitement des données. Le thermodésorbteur est piloté par le logiciel Unity.

### ***2.3.2. Spectrométrie d'Emission Optique couplée à un Plasma Induit par haute fréquence (ICP-OES)***

#### **Principe de l'ICP-OES**

Les principes généraux de l'ICP-OES ont été présentés dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 2, §2.2.1 ; p.94).

#### **Appareillage et caractéristiques de l'ICP-OES**

Les analyses du silicium en milieu aqueux sont basées sur la norme NF EN ISO 11885 [AFNOR 1998]. L'ICP-OES utilisé est un Ultima 2 à visée radiale de Jobin-Yvon à plasma d'argon [4.5 ; Linde gas]. La fréquence du générateur de haute fréquence est de 40,68 MHz. La sélection de la longueur d'onde est réalisée en monochromation par un réseau plan "double ordre" de 2400 traits/mm en montage Czerny-Turner.

Les paramètres d'analyses de routine du Si en matrice aqueuse sont donnés dans le Tableau 23 ainsi que les paramètres employés pour l'analyse en matrice eau/éthanol (50/50 volumique) et matrice éthanol pur.

**Tableau 23 : Caractéristiques et paramètres usuels de l'ICP pour l'analyse du Si en matrice aqueuse et paramètres utilisés pour l'analyse en matrice eau/éthanol et éthanol pur**

Paramètre	Matrice aqueuse réglage routine	Matrice éthanol à 50% dans l'eau	Matrice éthanol 100%
Puissance du générateur de haute fréquence (W)	1000	1200	1400
Vitesse de pompe (tr/min)	20	4	5
Débit plasmagène (l/min)	12	16	16
Débit de gainage (l/min)	0,2	0,35	0,35
Débit auxiliaire (l/min)	0	0,8	0,8
Hauteur d'observation (mm)	3	5	5
Pression de nébulisation (Bar)	3,27	0,94	1
Matériau des tuyaux de pompe	PVC	Vitton	Vitton
Chambre de Nébulisation	Cyclonique	Isomist (Cyclonique)	Isomist (Cyclonique)
Nébuliseur	Miramist (PEEK)		
Température de nébulisation (°C)	20	-10	-10
Résolution du réseau (nm)	0,0075-0,024	0,0075-0,024	0,0075-0,024
Longueur d'onde d'analyse (nm)	251,61	251,61	251,61

L'étalonnage du silicium est réalisé en routine à partir d'un standard certifié d'hexafluorosilicate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) à 1 gSi/l à ± 0,5% [NIST]. Le logiciel ICP Analyst 5.2 permet l'acquisition et le traitement des données.

### Minéralisation des solutions contenant les COVSi

Les minéralisations sont réalisées à l'aide d'un minéralisateur DigiPREP MS [SCP Sciences]. Il s'agit d'un bloc chauffant 48 positions avec revêtement en téflon. La température maximale du bloc est de 180°C. Les tubes de minéralisation [SCP Sciences] sont jaugés à 50 ml et certifiés Classe A à ce volume ; les autres graduations ont une incertitude plus élevée et ne peuvent être utilisées pour des analyses quantitatives.

Les limitations d'utilisation sont l'impossibilité d'employer de l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) compte tenu des spécifications constructeur. La régulation en température est réalisée à l'aide d'une sonde de température plongeant dans un échantillon sacrifié. Ainsi la température de consigne correspond bien à la température atteinte au cœur des échantillons.

40 ml de prise d'essai sont introduits dans chaque tube de minéralisation. Divers réactifs de minéralisation sont introduits seuls ou associés, à diverses concentrations suivant l'étude réalisée. Les réactifs de minéralisation employés sont l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) 70% [pour analyse ; Chimie Plus], l'acide chlorhydrique (HCl) 37% [pour analyse ; Chimie Plus], l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 95-97% [pour analyse ; Chimie Plus], le persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [> 98% ; Sigma-Aldrich].

Les minéralisations sont réalisées à 95°C pendant 2h ; ceci pour être à une température inférieure à la température d'ébullition du mélange aqueux.

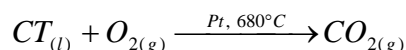
Après refroidissement les tubes sont complétés à 50 ml avec de l'ED et homogénéisés avant analyse.

### 2.3.3. Analyse complémentaire – Carbone Organique Total

L'analyse du carbone organique est basée sur la norme AFNOR NF EN 1484 T 90-102 [AFNOR 1997a]. Elle est réalisée avec un analyseur de carbone 5050A de Shimadzu.

La détermination du Carbone Organique Total (COT) est réalisée en 2 temps par différence entre la mesure du Carbone Total (CT) et du Carbone Inorganique Total (CIT).

La détermination du CT est basée sur l'oxydation du carbone présent dans l'échantillon en dioxyde de carbone par combustion dans un four, l'oxygène étant l'oxydant de la réaction de combustion. Par oxydation catalytique sur platine à 680°C, les molécules carbonées sont transformées en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (Équation 9).



Équation 9: Oxydation catalytique des molécules carbonées pour la mesure du Carbone Total (CT)

La détermination du CIT (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) est basée sur des réactions acido-basiques. Les carbonates et hydrogénocarbonates sont transformés en CO<sub>2</sub> par l'acide orthophosphorique à 15% (Équation 10).



Équation 10 : Réaction pour la détermination du Carbone Inorganique Total (CIT)

Les mesures du CO<sub>2</sub> émis par ces réactions sont réalisées par un analyseur Infra-Rouge non dispersif. Le Carbone Organique Total (COT) est déduit de la mesure du CT et du CIT.

$$COT = CT - CIT$$

Équation 11 : Détermination du COT par différence entre le CT et CIT

## 3. Résultats et discussion

Les objectifs visés au travers des expériences présentées ci-après sont de deux natures :

- d'une part, de comparer les deux approches analytiques (GC-MS et ICP-OES), d'un point de vue laboratoire, pour l'analyse des COVSi ;
- d'autre part d'évaluer les teneurs en COVSi d'un biogaz réel par ces deux méthodes en y incluant les comparatifs des techniques de prélèvements sur site.

### 3.1. Analyse des COVSi par GC-MS

La GC-MS est la technique analytique la plus employée pour la quantification individuelle (spéciation) des COVSi dans un biogaz. Le but principal des analyses réalisées est de développer une approche critique de la méthode, depuis le mode de prélèvement jusqu'à la réponse de l'appareillage, en passant par le mode d'introduction des échantillons. Il s'agit, en particulier, d'essayer de mettre en évidence la réponse de chaque COVSi et les éventuels biais analytiques associés. La première partie est réalisée au laboratoire sur des étalons, la seconde sur le terrain avec le suivi d'un biogaz réel.



### 3.1.1. Comparatif et évaluation des méthodologies : approche laboratoire

#### Evaluation comparative de l'influence du solvant en injection liquide

La linéarité de réponse des COVSi est déterminée par étalonnage externe en injection liquide pour trois solvants (MeOH, EtOH et CS<sub>2</sub>). Pour chaque solvant, une seule solution mère contenant 7 COVSi est réalisée. Les étalons réalisés par dilution de la solution mère sont d'environ exactement 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 et 20 ng/μl.

La Figure 59 présente les résultats de l'étalonnage dans le MeOH réalisé sur la moyenne des surfaces des pics chromatographiques (en unités arbitraires : u.a) de 3 injections. Le méthanol est évalué pour comparaison avec les données bibliographiques, des équipes utilisant ce solvant comme solution de piégeage des COVSi par absorption liquide [Air Toxics Ltd. 2002].

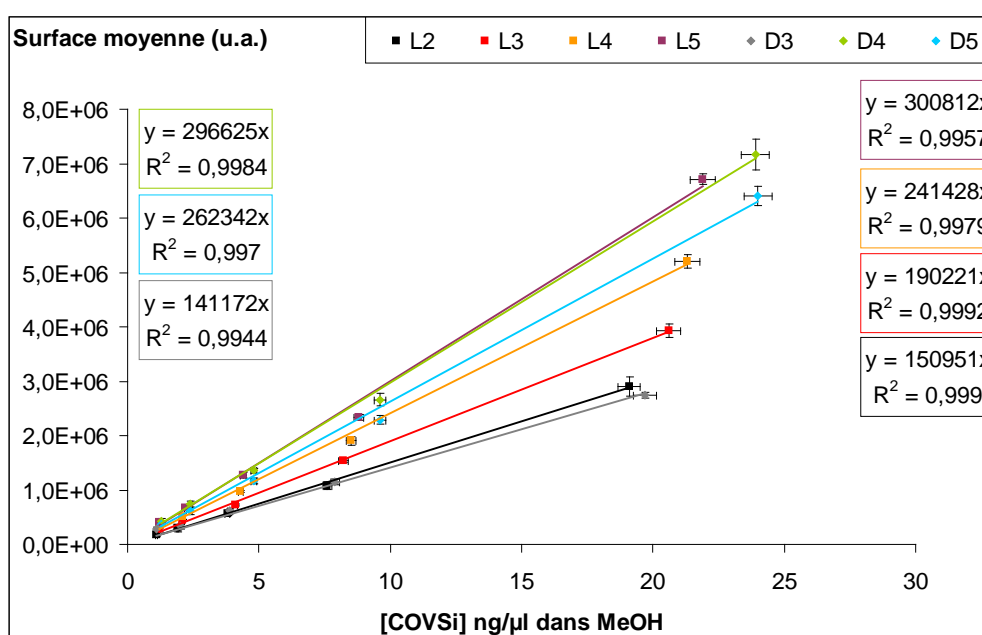


Figure 59 : Etalonnage des COVSi dans le MeOH - volume injecté = 0,5 μl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points

La linéarité est relativement bonne pour tous les COVSi étudiés, le D3 présentant le moins bon R<sup>2</sup> (0,9944). Ceci s'explique par la dégradation du D3 par le méthanol, en effet, lors de l'injection de D3 en solution dans le MeOH, 2 pics chromatographiques distincts apparaissent. La linéarité de la réponse est évaluée en sommant les surfaces des 2 pics.

La dégradation du D3 en matrice MeOH a déjà été rapportée dans la littérature [Saeed et al. 2002]. Les produits de dégradation n'ont pu être identifiés. Dans la littérature, la dégradation du L2 dans le méthanol a également été rapportée [Narros et al. 2009]. Cependant, nous ne l'avons pas observée dans cette étude.

L'usage de méthanol est donc à proscrire pour l'analyse des COVSi, les recouvrements pour le D3 seraient mauvais pour les échantillons réels.

Un alcool de substitution (l'éthanol) est évalué pour comparaison (Figure 60).

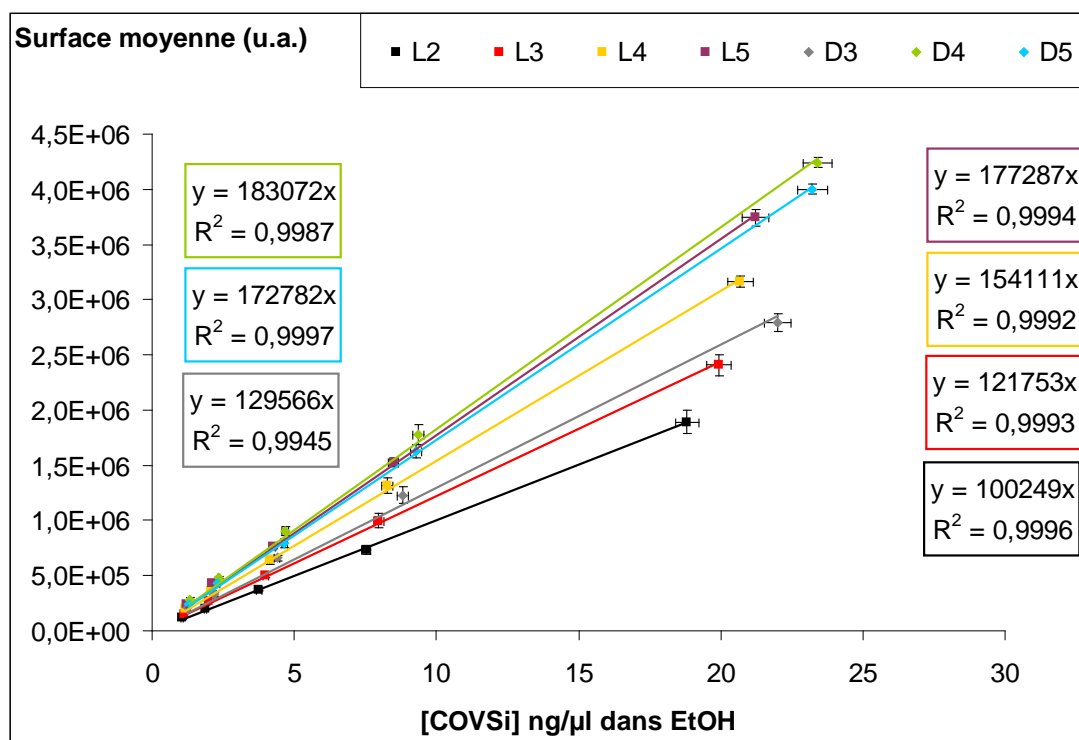


Figure 60 : Etalonnage des COVSi dans l'EtOH - volume injecté = 0,5 μl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points

Dans l'éthanol, le D3 n'est pas dégradé, de plus les linéarités sont très bonnes et les coefficients de variation (CV)<sup>1</sup> corrects. Ce solvant est donc une solution intéressante pour les réalisations des gammes étalons liquides des COVSi.

La linéarité dans un solvant couramment employé pour l'extraction liquide de Charbons Actifs (CA), le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), est représentée en Figure 61.

<sup>1</sup> Coefficient de Variation (CV) = (écart-type/moyenne) x 100

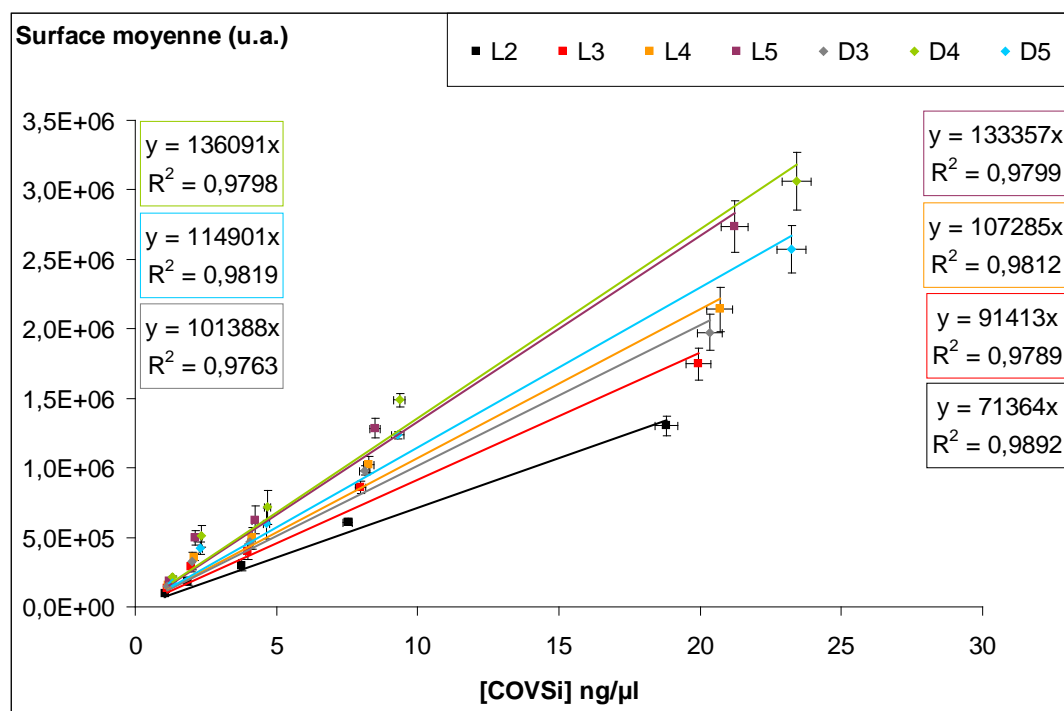


Figure 61 : Etalonnage des COVSi dans le CS<sub>2</sub> - volume injecté = 0,5 μl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - Mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points

Dans le CS<sub>2</sub>, la linéarité de la réponse est nettement moins bonne que dans le MeOH et l'EtOH, ceci en relation avec la volatilité de ce solvant, lors de la préparation des étalons. De plus, les CV des injections sont très importants.

### Comparatif des recouvrements des couples adsorbant/solvant de désorption

Compte tenu du nombre d'analyses nécessaires pour cette évaluation, elle n'a été réalisée que sur une seule molécule type : le D5, en excluant le MeOH comme solvant, pour les raisons qui viennent d'être explicitées.

Trois adsorbants (charbon de noix de coco = CA, gel de silice = SG et Tenax = T) sont testés vis-à-vis de deux solvants (disulfure de carbone et éthanol). L'association CA/CS<sub>2</sub> est la plus utilisée car le CS<sub>2</sub> est un très bon solvant et le CA de noix de coco un adsorbant couramment utilisé. Compte tenu de la toxicité du CS<sub>2</sub> il a été envisagé de trouver une alternative. La Figure 62 présente la moyenne des taux de recouvrement et les coefficients de variation obtenus sur des triplicats d'analyse de D5 à 21,1 mg/m<sup>3</sup> dans de l'air. Cet étalon en matrice gazeuse est produit par le banc de dilution de gaz présenté précédemment. La teneur obtenue en solution est calculée par rapport à un étalonnage externe liquide du D5 en solution dans le solvant servant à réaliser l'extraction.

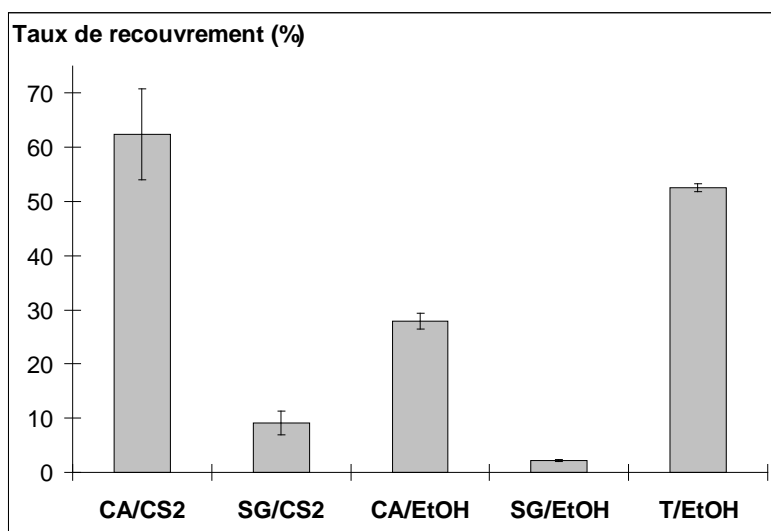


Figure 62 : Taux de recouvrement en % de couples adsorbant/solvant pour l'analyse du D5 à 21,1mgD5/m<sup>3</sup> - CA = Charbon Actif ; SG = Gel de Silice ; T = Tenax ; CS<sub>2</sub> = disulfure de Carbone ; EtOH = éthanol. Les barres d'erreurs correspondent aux coefficients de variation (CV) sur 3 réplicats.

La première constatation est le fait que pour aucun des couples adsorbant/solvant on obtient un recouvrement de 100%. Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes : soit les molécules ne sont pas toutes adsorbées, soit l'extraction par le solvant n'est pas totale.

Les très faibles recouvrements obtenus pour le gel de silice peuvent être expliqués par des interactions trop fortes entre l'analyte et l'adsorbant. Ces derniers étant de même nature, il est alors très difficile de désorber le D5 du gel de silice.

Le couple T/CS<sub>2</sub> n'est pas représenté car le CS<sub>2</sub> dissout le Tenax, il n'est donc pas envisageable d'utiliser ce solvant pour désorber le Tenax. Les meilleurs taux de recouvrements sont obtenus pour les couples CA/CS<sub>2</sub> et T/EtOH (respectivement 62 et 53%) ; ces taux restent cependant faibles. Ceci signifie que pour un échantillon inconnu, nous ne récupérons qu'un peu plus de la moitié de l'information. Cependant le CV pour le couple CA/CS<sub>2</sub> est extrêmement important (14%) ce qui est trop élevé pour valider une méthode d'analyse, la variation d'une analyse à l'autre serait trop forte. En revanche, pour le couple T/EtOH, le CV est de 1,5%. Cette variation de CV peut s'expliquer de plusieurs façons :

- la volatilité du solvant : le CS<sub>2</sub> étant plus volatil que l'éthanol la volatilisation de ce dernier peut être importante lors du traitement de l'échantillon et engendrer de fortes variations de concentrations du désorbat.

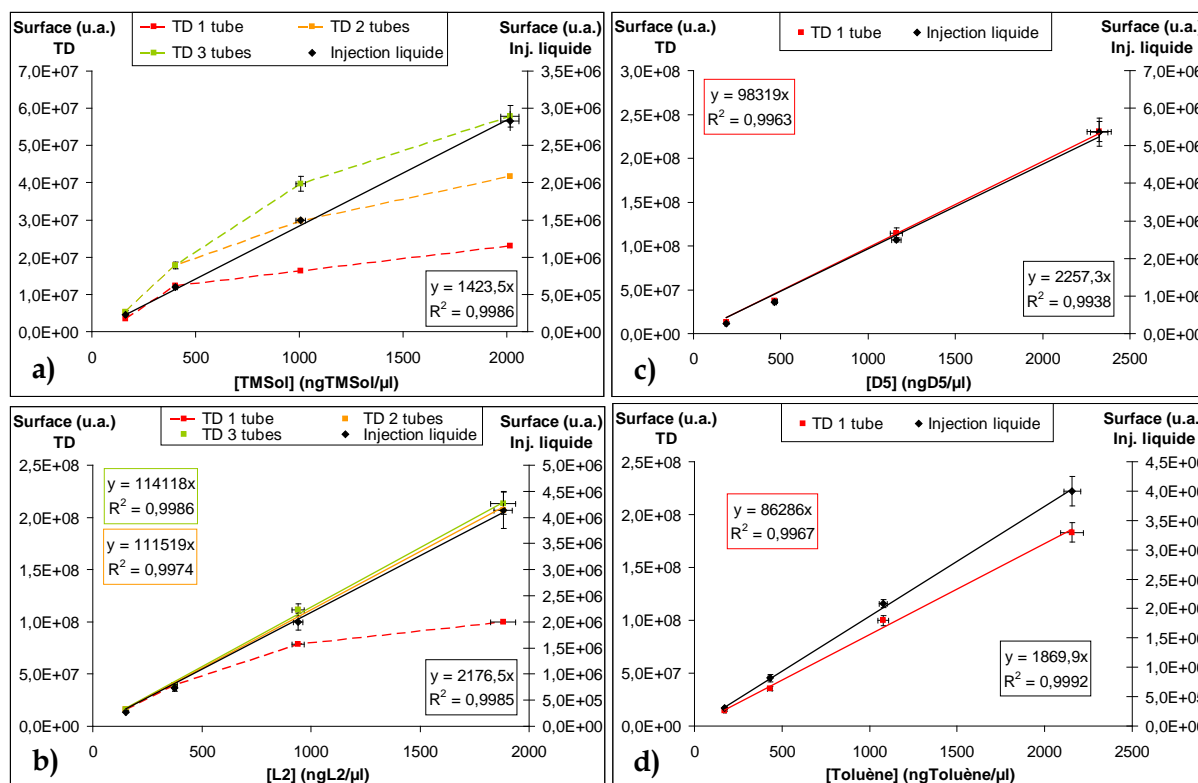
- les interactions entre l'analyte et l'adsorbant : l'analyte pouvant avoir des affinités variables suivant l'homogénéité des sites d'adsorption de l'adsorbant.

Le couple Tenax/EtOH est donc le meilleur des couples étudiés en raison des coefficients de variation les plus faibles, d'un taux de recouvrement correct, et de la non toxicité de l'EtOH par rapport au CS<sub>2</sub>. Nous allons donc comparer les réponses en injection liquide et en thermodésorption après dopage liquide de tube Tenax pour des étalons de COVSi réalisés dans l'éthanol.

### Comparatif des étalonnages des COVSi en solution dans l'EtOH par injection liquide et thermodésorption après dopage liquide de tube Tenax

La gamme étalon est préparée dans l'éthanol, à partir d'une seule solution mère dans l'éthanol contenant tous les COVSi ainsi que le toluène pour référence. Les résultats d'étalonnage en injection liquide et en dopage de tube pour le L2, le TMSol et le D5 ainsi que le to-

luène sont présentés sur la Figure 63 (les étalonnages pour les autres COVSi sont donnés en Annexe 7). Le même débit de split est appliqué pour les 2 modes d'étalonnage soit au niveau de l'injecteur pour l'injection liquide, soit au niveau du thermodésorbiteur pour la TD-GC-MS. La même programmation de température est appliquée avec ajout d'un "solvent delay" pour l'injection liquide.



**Figure 63 : Comparatif des étalonnages en injection liquide et en dopage de tubes Tenax pour a) le TMSol, b) L2, c) D5 et d) le toluène - matrice EtOH - Programmation de température = 50°C pendant 3 min, 50°C à 160°C (3°C/min), 160°C à 200°C (5°C/min), 200°C à 260°C (10°C/min), 260°C pendant 1 min - [TD-GC-MS : Pression en tête de colonne = 12 Psi, mode pression constante ; débit He colonne nominal = 1,8 ml/min ; Ratio de split = 12,1:1 ; Débit de split = 20 ml/min ; Débit He piège = 35 ml/min] - [Injection liquide : Température injecteur = 250°C ; Pression en tête de colonne = 10,15 Psi, mode débit constant ; Débit He colonne = 1,6 ml/min ; Débit He split = 19,3 ml/min ; Ratio de split = 12,1:1 ; Volume injection = 1 μl]**

Si l'on se base sur la réponse du toluène, molécule bien connue et largement analysée par GC-MS, les 2 modes d'étalonnage sont corrects (injection liquide et thermodésorption) ce qui valide la gamme étalon réalisée. Si l'on s'intéresse maintenant aux réponses des divers COVSi tout d'abord en injection liquide, la matrice éthanol ne pose pas de problème quant à leur analyse, les linéarités sont bonnes ( $R^2 > 0,993$ ) bien que toutes inférieures à celle du toluène ( $R^2 = 0,9992$ ). Concernant l'étalonnage en dopage de tubes, deux comportements se dégagent :

- les COVSi bien retenus et bien analysés : L3, L4, L5, D3, D4, D5 et D6 ;
- les COVSi mal retenus et qui percent les tubes : TMSol et L2.

Pour le L2, sa rétention sur tube Tenax est meilleure que celle du TMSol. En effet, le L2 perce le premier tube mais la majorité de la masse injectée est retenue sur 2 tubes. L'utilisation de 3 tubes permet d'améliorer légèrement la linéarité de la réponse par rapport à 2 tubes (le  $R^2$  passe de 0,9974 à 0,9986 entre 2 et 3 tubes). Cependant, au vu du gain de la qualité de l'étalonnage et des temps d'analyses, il n'est pas intéressant d'utiliser 3 tubes pour ce composé. Ainsi, en réalisant des étalonnages en utilisant 2 tubes en séries, et en sommant les

surfaces des pics chromatographiques obtenus pour ces 2 tubes, il est possible de réaliser un étalonnage correct.

**Concernant le TMSol, la réponse n'est pas correcte quel que soit le nombre de tubes employés (1, 2 ou 3). Son volume de percée est trop faible et réaliser un étalonnage en dopage de tube correct nécessiterait un nombre de tubes en séries trop élevé pour être envisageable comme étalonnage de routine.**

**De ceci, il advient que pour quantifier les masses de TMSol piégées sur les tubes, les facteurs de réponse par rapport au toluène doivent être employés. Cette correction sera à employer également pour L2 dans le cas où l'étalonnage n'est réalisé que sur 1 tube pour des questions de délais d'analyse. Cette opération augmente les incertitudes de mesure.**

Bien évidemment, ces problèmes observés en laboratoire pour un étalonnage sur un mélange des COVSi sont transposables aux analyses d'échantillons de biogaz. Le L2 et le TMSol seront mal retenus et donc les valeurs absolues rendues seront des sous-estimations des teneurs réelles si le dernier tube présente des masses piégées importantes (rapport de masse supérieur à 10% entre les 2 zones).

Cependant, le Tenax demeure un bon compromis pour des applications d'analyses de COVSi de biogaz car cet adsorbant est "relativement" universel (c'est-à-dire que la gamme de taille des molécules adsorbées est relativement large : de C4-C7 à C26) et que parmi les adsorbants utilisés en thermodésorption c'est celui qui retient le moins l'eau [Dettmer et Engelwald 2002]. Le biogaz étant une matrice contenant beaucoup de vapeur d'eau (point de rosée de 4°C), il faut minimiser la quantité d'eau sur les adsorbants pour ne pas dégrader la colonne chromatographique.

De plus, compte tenu de la quantité de COV présents dans le biogaz, des compétitions d'adsorption vont certainement entrer en jeu, et encore diminuer la rétention des composés mal retenus.

Pour d'autres types de biogaz où les composés prépondérants peuvent être différents (tels que les biogaz de STEP), c'est-à-dire majorité de D4 et D5, les prélèvements sur tubes Tenax sont adaptés et les analyses seront relativement fiables.

### **Comparatif des facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène**

L'équivalent toluène correspond à la teneur calculée pour un composé par rapport à un étalonnage unique sur le toluène. En effet, plusieurs centaines de composés traces peuvent être présents dans le biogaz et il est impossible de réaliser un étalonnage pour tous ces composés de par le temps que cela prend et, qui plus est, par la non existence de standards pour tous ces composés.

Pour les molécules dont l'étalonnage est impossible en dopage de tube (comme c'est le cas du TMSol sur Tenax), l'évaluation de la réponse passe par le calcul des facteurs de réponse vis-à-vis du toluène.

La réponse du spectromètre de masse varie pour chaque "tune" (calibration du spectromètre) cependant, en relatif, la réponse d'un composé par rapport à un autre est constante, il est ainsi possible de remonter à la teneur en passant par un étalonnage sur le toluène, si le facteur de réponse est connu. Ceci est nécessaire pour le TMSol et potentiellement le L2 (pour ne pas avoir à analyser plusieurs tubes pour un seul standard).

Les facteurs de réponses sont déterminés par injection liquide (Figure 64), ils correspondent aux rapports de surface du pic chromatographique du composé d'intérêt sur celui du toluène pour une même masse injectée. Les valeurs des facteurs de réponse dont données en Annexe 8.

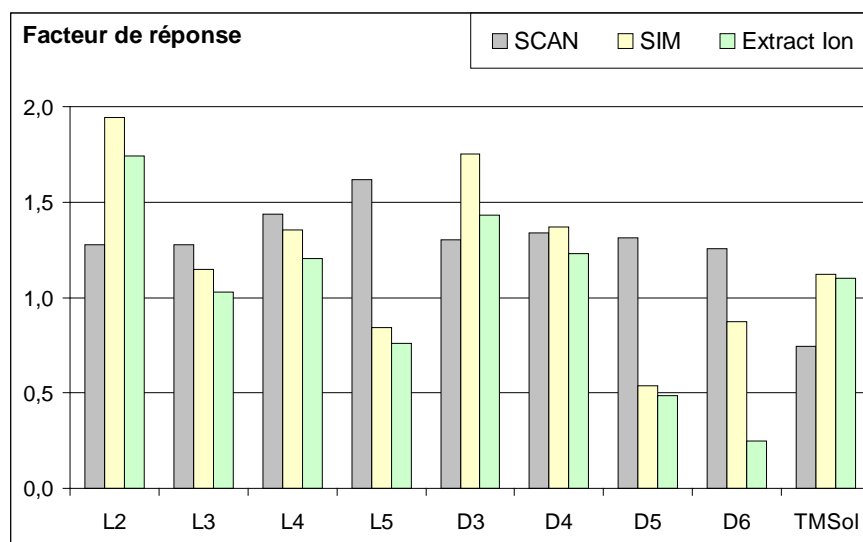


Figure 64 : Facteur de réponse des COVSi par rapport au toluène - déterminé pour un étalonnage par injection liquide matrice EtOH – Conditions d'analyse identiques à celles de la Figure 63

L'utilisation des facteurs de correction engendre des incertitudes supplémentaires, mais est une étape indispensable pour estimer au mieux les quantités piégées sur les tubes. Cependant, les molécules mal retenues sur les tubes sont tout de même quantifiées avec beaucoup d'incertitude et les valeurs numériques doivent être prises avec du recul.

De plus, ces écarts de réponse démontrent de la non validité de la quantification en équivalent toluène quand les COVSi du biogaz doivent être analysés.

**Au vu des facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène, il est clair que quantifier ces molécules en équivalent toluène n'a aucun sens.** Suivant le mode de quantification, cela entraîne des sous-estimations (par exemple facteur de 0,7 pour le TMSol en mode SCAN, 0,5 pour le D5 en mode SIM, etc.) ou des surestimations (par exemple, facteur moyen de 1,3 pour les COVSi peu polaires en mode SCAN voire 1,9 pour le L2 en mode SIM, etc.). Ceci entraîne de très fortes incertitudes quant à la valeur numérique du résultat. Ces incertitudes sont très pénalisantes quand l'analyse est utilisée pour des contrôles de procédés de traitement du biogaz en amont de la valorisation, ou pour la vérification des spécifications moteurs, pour décider de l'installation d'un traitement ou non.

La même étude a été réalisée pour déterminer les facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène, mais cette fois en analyse par thermodésorption après dopage liquide de tubes pour les molécules présentant des linéarités correctes (L2 avec 2 tubes en série ; L3, L4, L5, D3, D4, D5, D6 avec un tube). Compte tenu des difficultés d'étalonnage en TD pour le TMSol sur tube Tenax, son facteur de réponse ne peut être évalué pour cette technique. Les valeurs sont données en Annexe 8.

Les facteurs de réponses sont similaires en termes d'ordre de grandeur par rapport à ceux obtenus en injection liquide, cependant ils ne sont pas strictement identiques ; l'utilisation des facteurs de réponses obtenus en injection liquide va donc augmenter les incertitudes sur le rendu du résultat numérique pour déterminer les teneurs en TMSol dans le biogaz analysé par TD-GC-MS sur tube Tenax.

**En résumé :** Les solvants ne présentent pas tous le même comportement vis-vis des COVSi. Par exemple le MeOH dégrade le D3, ainsi son analyse sera fortement biaisée si réalisée dans cette matrice ;

L'adsorption sur tube Tenax n'est pas idéale pour le L2 et le TMSol. La réponse pour le L2 est améliorée en utilisant 2 tubes en série pour récupérer l'information lors d'un étalonnage en dopage de tubes. Ceci n'est pas réalisable pour le TMSol ;

L'utilisation des facteurs de réponse permet d'améliorer le rendu analytique sur la masse effective piégée sur les tubes. Cependant, pour le TMSol, le volume de percée sur Tenax est faible, et de l'information sera perdue lors de l'analyse d'échantillons réels ;

Les incertitudes de mesures pour ce composé seront donc très élevées, et la valeur rendue sera une valeur par défaut.

### 3.1.2. Quantification des COVSi d'un biogaz réel par TD-GC-MS

#### Teneur en COVSi et variabilité temporelle du biogaz sur un site donné

##### Variabilité sur le court terme

Deux prélèvements sur tubes Tenax (3 tubes en séries), puis analyse TD-GC-MS sont réalisées sur le même biogaz (ISDND 2) à une heure d'intervalle (Figure 65), afin d'évaluer la stabilité du biogaz sur un intervalle de temps court.

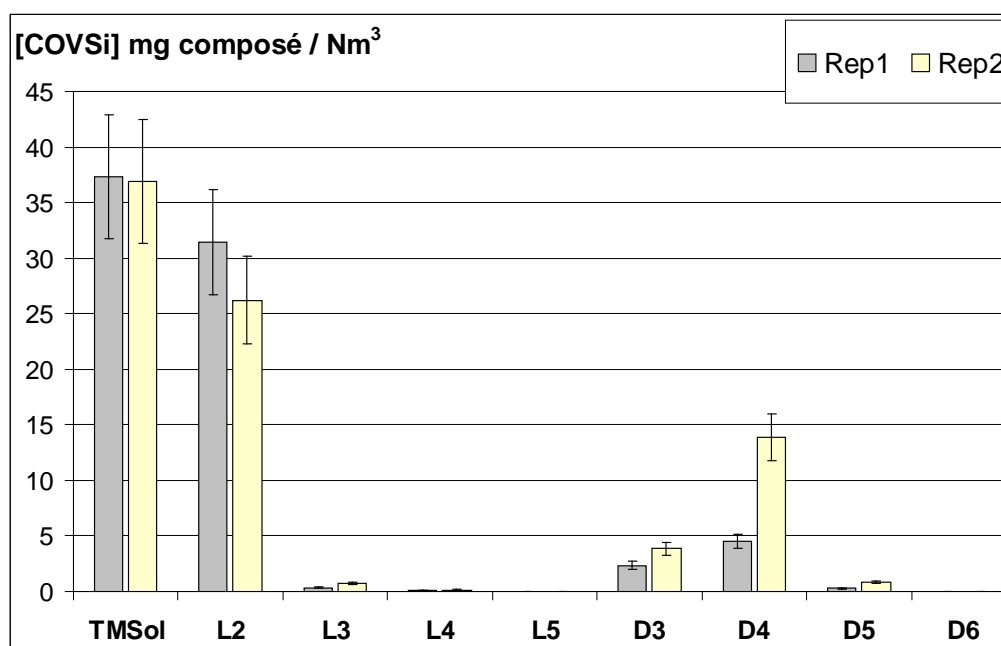


Figure 65 : Variabilité temporelle à court terme des COVSi par prélèvement sur tubes Tenax et TD-GC-MS sur biogaz réel (ISDND 2) – Le TMSol est sous estimé compte tenu de sa mauvaise rétention sur le Tenax

Sur une courte période de temps, les fluctuations des teneurs en COVSi sont relativement faibles. La répétabilité est correcte, seul le D4 présente une variation de concentrations significative, presque triplée. Il est à noter que les teneurs en TMSol sont à prendre avec du recul compte tenu de la mauvaise rétention sur Tenax. Ces valeurs sont donc sous estimées.

##### Variabilité sur le long terme

La variabilité du biogaz (ISDND 2) est évaluée sur 5 mois à l'occasion de 3 campagnes de mesures (Figure 66).



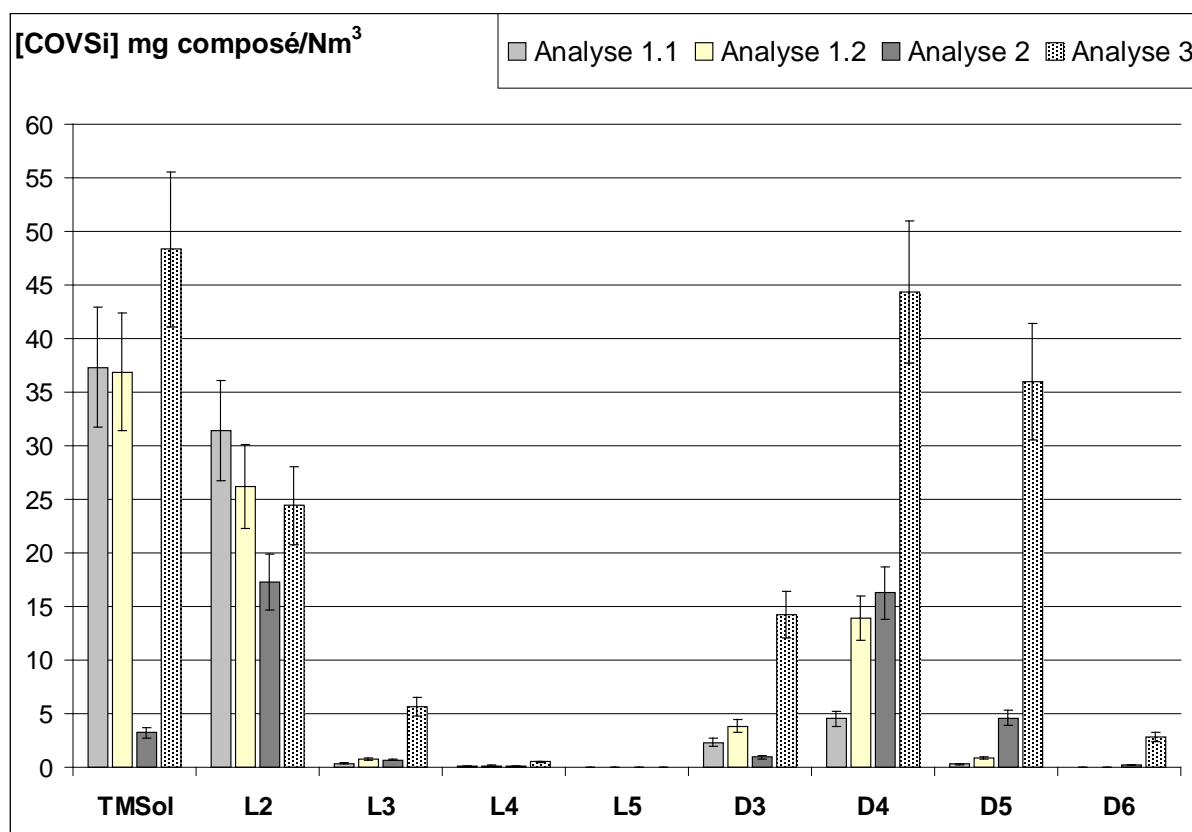


Figure 66 : Variabilité temporelle des teneurs en COVSi d'un même biogaz (ISDND 2) sur le long terme (5 mois) par prélèvement sur tube Tenax (3 tubes en série) – analyses 1 :  $T_{\text{ext}} = 27^{\circ}\text{C}$  ; analyse 2 :  $T_{\text{ext}} = 10^{\circ}\text{C}$  ; analyse 3 :  $T_{\text{ext}} = 18^{\circ}\text{C}$

La première constatation est l'absence systématique de L5, ceci est certainement lié à sa faible pression de vapeur (inférieure à la limite fixée pour l'appellation COV). Ce composé est donc faiblement volatil, et ne se retrouve pas aspiré avec le biogaz lors la collection de ce dernier. Les faibles teneurs en L4 et D6 sont expliquées par ce même phénomène.

Dans un second temps, les composés majoritaires de ce biogaz sont en moyenne sur les 3 campagnes de prélèvement le TMSol, le L2, le D4 et ponctuellement le D5. Ces données seraient à corrélérer avec les entrants de la décharge sur la même période, malheureusement ces informations ne sont pas communiquées. En effet, le D5 étant présent dans de nombreux produits, l'augmentation de la teneur de ce composé dans le biogaz peut résulter de la volatilisation rapide de ce dernier.

Les variations qualitatives des teneurs des COVSi sont importantes, la composition du biogaz fluctue beaucoup sur une période de temps longue (5 mois). L'analyse 2 présente des teneurs en TMSol plus faibles que lors des autres essais. Si on relie ceci aux températures ambiantes lors des analyses, l'essai 2 a été réalisé à la température la plus basse de  $10^{\circ}\text{C}$  contre  $27^{\circ}\text{C}$  et  $18^{\circ}\text{C}$  pour les analyses 1 et 3. Il est possible que des condensations de l'eau dans le réseau de captage du biogaz abaissent les teneurs observées en phase gaz par absorption de ce composé dans les poches d'eau de condensation.

La question se pose de la représentativité des analyses par rapport à la composition réelle du biogaz, ou si des artefacts de prélèvement ont eu lieu. De plus les teneurs pour le L2 et le TMSol sont sous estimées (quantité non négligeable de ces molécules sur les tubes n°3), les rapports en % des zone 2/zone 1 et zone 3/zone 2 étant de l'ordre de 100%.

### Comparatif pour 2 modes de prélèvement : sac Tedlar / tube Tenax

Un comparatif entre prélèvement sur tube Tenax et en sac Tedlar est réalisé sur le biogaz de l'ISDND 2. Les profils de composition sont présentés sur la Figure 67.

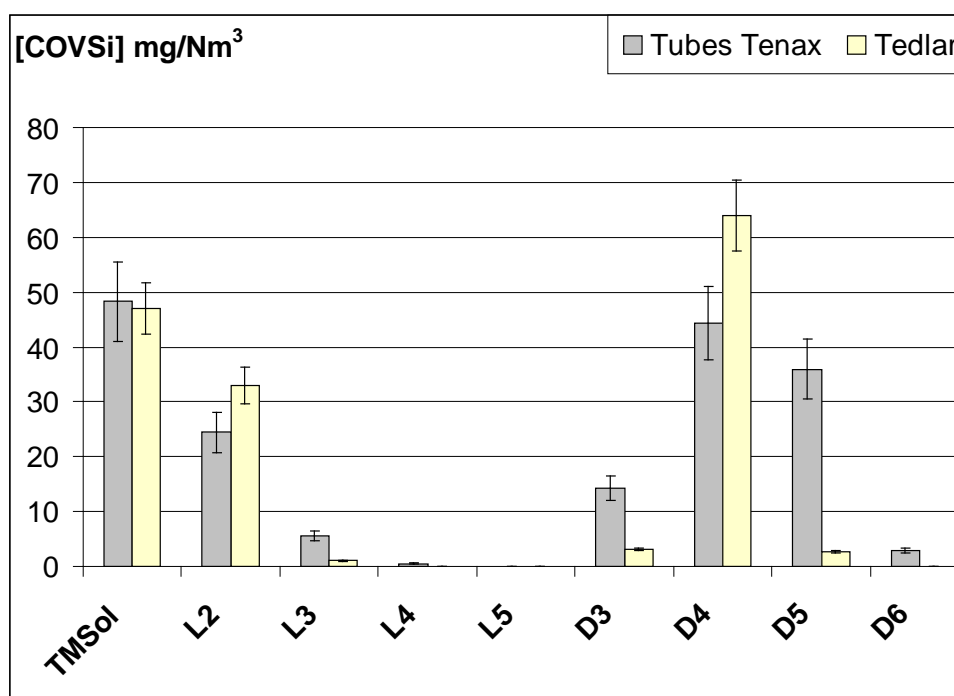


Figure 67 : Comparatif d'un prélèvement sur tubes Tenax (3 tubes en série) et sac Tedlar pour le biogaz de l'ISDND 2

Les profils obtenus à partir de ces deux types de prélèvements suivis d'une analyse GC-MS sont relativement proches, à l'exception du D3 et du D5 pour lesquels les teneurs obtenues par les tubes Tenax sont beaucoup plus élevées que par sac Tedlar (34 et 3 mgD5/Nm³ et 14 et 3 mgD3/Nm³ biogaz respectivement). Concernant D5, il peut s'agir d'adsorption sur le sac ou de pertes de composés du au type de sac utilisé [Ajhar *et al.* 2010]. Cependant une variation de la qualité du biogaz entre les prélèvements ne peut être exclue.

Les teneurs converties en Si total sont très proches entre les 2 méthodes d'analyses : 53 et 63 mgSi/m³ respectivement pour le prélèvement par sac Tedlar et par adsorption sur tube Tenax. Ce qui pointe l'intérêt de raisonner sur la quantité de Si total.

### COVSi majoritaires en ISDND : confirmation par l'analyse d'un autre biogaz

Une analyse sur tube Tenax est réalisée sur un deuxième biogaz d'une autre ISDND (ISDND 1) afin de comparer les profils de composition des divers COVSi (Figure 68).

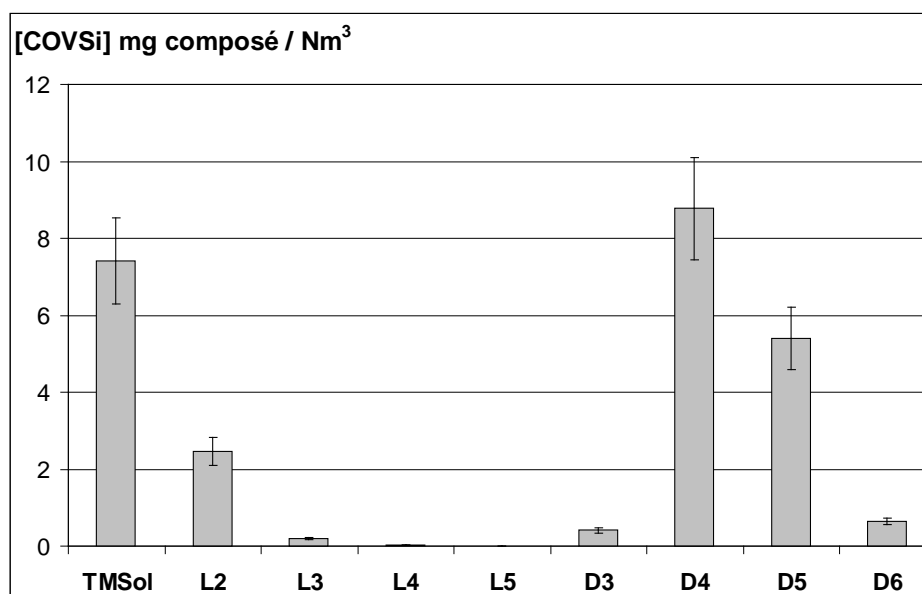


Figure 68 : Composition en COVSi du biogaz de l'ISDND 1 - T<sub>ext</sub> = 6,5°C

Les composés majoritaires apparaissent comme étant les mêmes que pour l'ISDND 2 à savoir le TMSol, L2, D4 et D5. Cependant les teneurs de ces composés sont plus faibles que pour le biogaz de l'ISDND 2. Ces teneurs plus faibles sont à relier en premier lieu avec la température extérieure (6,5°C) lors de l'essai. En effet selon la même conclusion que précédemment, des condensations dans le réseau peuvent abaisser les teneurs.

De plus, ces teneurs plus faibles seraient à corrélérer avec les compositions des massifs de déchets pour voir si les proportions de composés siliciés entrants dans la décharge varient dans les mêmes proportions. Cependant, il ne s'agit que d'une image de la composition du biogaz à un instant donné, qui n'est pas forcément représentative de la qualité moyenne du biogaz sur l'année.

Ces résultats seraient à corrélérer avec des analyses de biogaz issus d'autres ISDND dont la qualité des déchets au sein des alvéoles soit différente, pour mettre en évidence des tendances de profil de composition en fonction de la nature des déchets.

**La principale conclusion est que 3 à 4 COVSi seulement (parmi ceux détectés et analysés) génèrent la quasi-totalité du silicium pénalisant la filière de valorisation électrique des biogaz d'ISDND. Il s'agit du triméthylsilanol (TMSol), de l'hexaméthyldisiloxane (L2), de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) et du décaméthylcyclopentasiloxane (D5).**

**En résumé :** L'adsorption sur tube Tenax montre ses limites pour l'analyse des COVSi issus de biogaz d'ISDND, les composés les moins bien analysés (L2, TMSol) représentant la moitié des COVSi majoritaires de ce type de biogaz ; Le prélèvement joue un rôle très important et, sur le terrain, il n'est pas toujours évident d'être en conditions optimales ; ce qui peut engendrer d'énormes variabilités sur les réponses. Par exemple, la température influe sur les teneurs des COVSi dans le biogaz par absorption dans des poches de condensation, un réchauffement peut potentiellement engendrer des bouffées de COVSi.

Ceci pointe la nécessité de développer un outil d'analyse fiable pour le TMSol (COVSi léger et polaire) qui est mal analysé par prélèvement sur tubes adsorbants (Tenax tout au moins) et dont le recouvrement en sac Tedlar n'est pas connu.

La section suivante s'intéresse à l'analyse des COVSi d'une manière globale (sur la quantité de Si élémentaire) après prélèvement par absorption dans un solvant.

### 3.2. Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption dans un solvant

**Objectif :** Le kit de prélèvement des COVSi développé et breveté par le LGCIE, est basé sur l'absorption des COVSi par solvant. L'utilisation de plusieurs solvants peut être envisagée pour séparer les COVSi en fonction de leurs caractéristiques, telles que la polarité par exemple. Les solutions sont ensuite analysées par ICP-OES. Les solutions absorbantes testées et comparées sont une solution aqueuse et un solvant organique.

Comme mentionné dans l'état de l'art (Chapitre 1), les recherches bibliographiques font état de problèmes analytiques quant à l'analyse des COVSi en matrice organique telles que le xylène par ICP-OES [Sánchez *et al.* 2009], ainsi qu'en matrices aqueuses d'origine biologique [Kennan *et al.* 1999]. La volatilité des analytes induit une surestimation de la concentration en Si due à une atmosphère plus riche en analyte en dehors des gouttes du brouillard. Ce paragraphe a pour but d'évaluer les biais analytiques des COVSi polaires en matrice aqueuse à savoir principalement le TMSol, seul COVSi polaire détecté dans les biogaz d'ISDND, ainsi que les biais analytiques des COVSi peu polaires en matrice éthanol lors de l'analyse par ICP-OES.

#### 3.2.1. Recouvrement du TMSol en matrice aqueuse

Une gamme étalon de TMSol en matrice aqueuse est réalisée (en duplicat) entre 2,5 et 25 mgSi/l pour évaluer la réponse de ce composé vis-à-vis de l'étalon minéral ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) utilisé pour réaliser l'étalonnage de Si en ICP-OES. Le Carbone Organique Total (COT) est mesuré sur ces mêmes étalons afin d'obtenir une contre analyse pour valider les concentrations. Les résultats sont présentés en Figure 69. Les réponses théoriques, basées sur le calcul des concentrations par la réalisation des dilutions, sont également présentées sur les graphes.

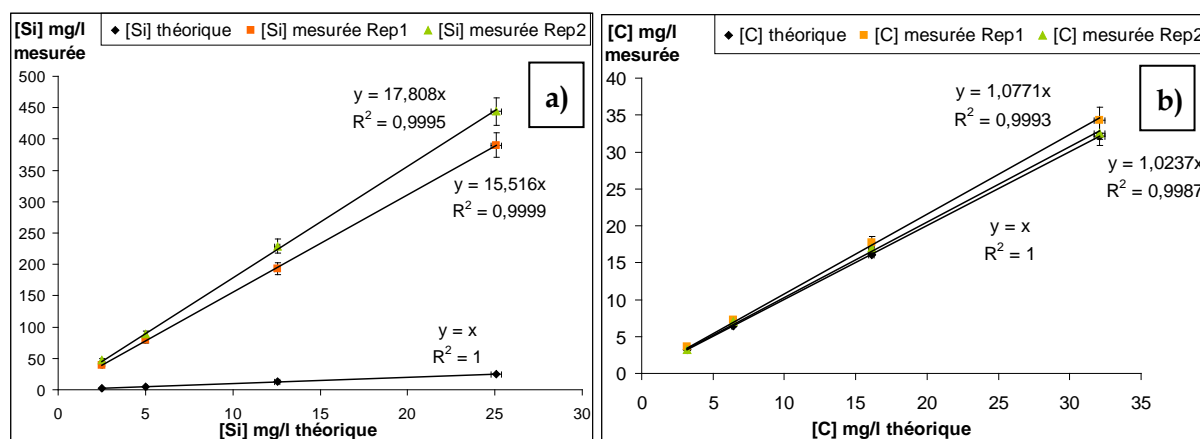


Figure 69 : Gamme étalon de TMSol en matrice aqueuse de 2,5 à 25 mgSi/l – Réalisation en duplicat à partir de 2 solutions mères différentes - a) Analyse du Si (mgSi/l) par ICP-OES - b) Analyse du COT (mgC/l) par analyseur de carbone

Si l'on s'intéresse dans un premier temps aux résultats concernant le COT (Figure 69b), les incertitudes se recoupent entre les teneurs mesurées et calculées. De plus la linéarité de la réponse est bonne ( $R^2$  de 0,9987 et 0,9993), ce qui valide la réalisation des gammes étalons. Concernant les résultats de mesure de Si (Figure 69a), la linéarité de la gamme est

bonne ( $R^2$  de 0,9995 et 0,9999), mais une surestimation de l'ordre d'un facteur 15-17 est observée. Le TMSol ne se comporte donc pas de la même manière que l'étalon minéral à certains niveaux de la chaîne analytique de l'ICP-OES. Cette observation a déjà été faite lors de l'analyse de sang supplémenté en TMSol par ICP-OES. Le facteur observé dans cette étude est de 17 [Kennan *et al.* 1999] ce qui est du même ordre de grandeur que le biais observé dans une matrice simple comme la nôtre (ED). De plus, les travaux de Kennan indiquent le facteur de réponse pour le DMSD, la valeur est de 1,1. Le biais d'analyse pour les échantillons biologiques ne provient donc pas d'un effet de matrice, mais des propriétés intrinsèques aux molécules analysées. Nous pouvons émettre l'hypothèse que ce problème est dû à la volatilité de la molécule comme cela est le cas dans les matrices xylènes [Sánchez *et al.* 2009]. Un essai de gamme étalon à des concentrations plus faibles est réalisé (Figure 70).

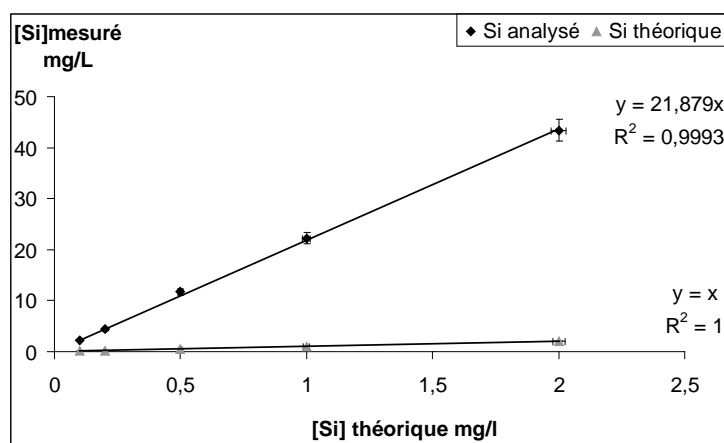


Figure 70 : Gamme étalon de TMSol en matrice aqueuse de 0,1 à 2 mgSi/l

La linéarité de la réponse est conservée pour les faibles concentrations. Cependant, le biais semble plus élevé (facteur 21,9). Le biais ne semble donc pas être rigoureusement constant car pour les 2 gammes étalons présentées ci-avant, le facteur est de 15,5 et 17,8.

Pour s'affranchir du biais deux approches sont envisagées :

- 1) Optimiser les paramètres analytiques de l'ICP-OES,
- 2) Minéraliser l'échantillon pour le ramener sous forme minérale non volatile,

Un étalonnage sur le TMSol pourrait être envisagé ; cependant, sur des échantillons réels, il n'est pas impossible que d'autres COVSi soit absorbés. Cette option est éliminée pour l'analyse de solutions inconnues issue de l'environnement où les matrices sont toujours complexes et le facteur de réponse semble tributaire des propriétés de chacune des molécules [Sánchez *et al.* 2009] [Kennan *et al.* 1999].

### 3.2.2. Influence des paramètres de l'ICP-OES pour l'évaluation des teneurs en TMSol en matrice aqueuse

Un plan d'expérience simplifié est effectué pour évaluer l'influence des divers paramètres de l'ICP. Deux niveaux de tests, en sus du réglage classique, sont choisis pour les paramètres quantifiables tandis que pour les paramètres non quantifiables, les configurations testées sont les configurations disponibles. Cette étude est réalisée sur 2 solutions définies comme suit :

- Solution A : Si minéral NIST à  $0,90 \pm 0,05$  mgSi/l + Mg à  $0,36 \pm 0,03$  mgMg/l ;
- Solution B : TMSol à  $0,91 \pm 0,07$  mgSi/l + Mg à  $0,36 \pm 0,03$  mgMg/l.

La source de magnésium est le sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en poudre [99,5% ; Carlo-Erba].

L'ajout de magnésium dans les solutions étalons de Si permet d'obtenir des informations quant à la robustesse du plasma au travers du rapport d'intensité de 2 raies du Mg à savoir  $\text{Mg}_{280}/\text{Mg}_{285}$  qui correspondent respectivement à une raie ionique (Mg 280 nm) et une raie atomique (Mg 285 nm). En condition d'analyse non robuste, les effets de matrice sont très importants et dus principalement au plasma, ainsi les effets liés à la nébulisation sont masqués ; tandis qu'en conditions d'analyses robustes les caractéristiques du plasma sont inchangées vis-à-vis de variations de constitution de la matrice de l'échantillon. Dans ce cas, les effets observés sont directement imputables au transport de l'aérosol et au rôle de la chambre de nébulisation [Mermet 1998]. Un rapport  $\text{Mg}_{280}/\text{Mg}_{285}$  d'au moins 8 pour une hauteur d'observation normale est considéré comme étant des conditions robustes. La robustesse est acquise, par exemple, en augmentant la puissance du générateur de haute fréquence.

Les expérimentations réalisées sont détaillées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Expérimentations réalisées dans le but d'étudier l'influence des paramètres de l'ICP sur le facteur de réponse du TMSol en milieu aqueux

Paramètres	Réglage usuel	Niveau -1	Niveau +1
Puissance du générateur de Hautes Fréquences (W)	1000		1200
Vitesse de pompe (tr/min)	20	18	22
Hauteur d'observation (mm)	3	2	4, 5 et 6
Pression de nébulisation (Bar)	3,27	2,94	3,61
Raie du Si (nm)	251,61	212	288,2
Chambre de Nébulisation	Chambre cyclonique	Chambre de Scott	
Nébuliseur associé à la chambre cyclonique	Miramist (PEEK)	Meinhard (Verre)	
Température de nébulisation (°C)	20	-10	30
Température de l'échantillon (°C)		4	20

De plus, pour s'affranchir des incertitudes supplémentaires liées à l'étalonnage, les solutions préparées étant de mêmes concentrations, les raisonnements suivants sont réalisés sur les rapports d'intensité nette de la raie 251,61 nm du Si entre les solutions B et A définies précédemment. Ainsi seules les incertitudes de dilutions pour la préparation des solutions sont à prendre en compte. Les intensités nettes utilisées pour les rapports d'intensités résultent de la moyenne de 3 mesures.

On définit alors le facteur de réponse ( $F_r$ ) du Si organique (= biais analytique) dans l'Équation 12.

$$F_r = \frac{I_{\text{nette B}}}{I_{\text{nette A}}} = \frac{[\text{Si}]_{\text{mesurée}}}{[\text{Si}]_{\text{théorique}}}$$

Équation 12 : Facteur de réponse du Si organique en ICP-OES -  $I_{\text{nette A}}$  = Intensité du Si minéral (solution A : Si minéral à  $0,90 \pm 0,05$  mgSi/l) pour la raie 251,61 nm -  $I_{\text{nette B}}$  = Intensité du Si organique (solution B : Si organique à  $0,91 \pm 0,07$  mgSi/l) pour la raie 251,61 nm -  $[\text{Si}]_{\text{mesurée}}$  = concentration en mgSi/l obtenue par ICP-OES -  $[\text{Si}]_{\text{théorique}}$  = concentration en mgSi/l théorique correspondant à la réalisation des étalons par dilution

### Choix de la raie du silicium et influence de la Hauteur d'observation ( $H_{\text{obs}}$ )

Afin de gagner en sensibilité d'analyse, les intensités nettes pour une même solution de Si minéral sont comparées pour 2 hauteurs d'observation différentes (Figure 71).

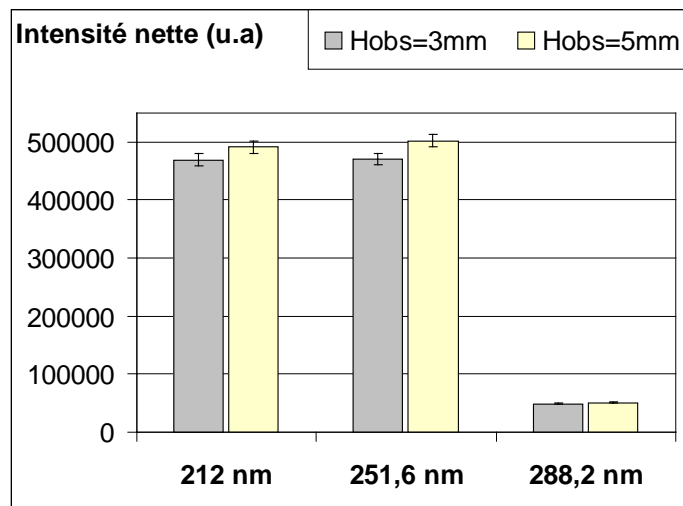


Figure 71 : Influence de la raie du silicium et de la hauteur d'observation sur la sensibilité de la mesure (réalisée sur la solution A)

Quelle que soit la hauteur d'observation, la raie à 251,6 nm du silicium est la plus sensible. Ceci se traduit expérimentalement par des limites de détection plus basses et de meilleures réponses vis-à-vis de faibles changements de concentration. Ainsi les incertitudes de mesures sont diminuées.

Les conditions de robustesse sont évaluées pour différentes hauteurs d'observation pour la raie 251,6 nm du silicium afin de réaliser l'étude qui suit dans les meilleures conditions et ne pas observer d'effets liés à la constitution du plasma (Figure 72).

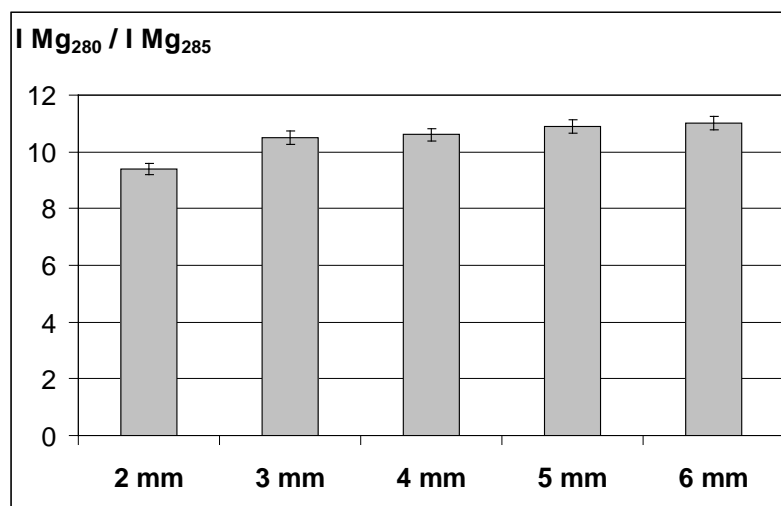


Figure 72 : Influence de la hauteur d'observation (en mm) sur la robustesse du plasma (rapport  $I Mg_{280}/I Mg_{285}$ )

Le rapport  $Mg_{280}/Mg_{285}$  ne doit pas dépasser 11 pour ne pas se trouver en conditions trop robustes. Afin de faire un compromis entre robustesse et sensibilité, on choisit la hauteur d'observation de 5 mm qui permet d'être en conditions robustes et avec la meilleure sensibilité de réponse (Figure 71). Tous les essais suivants sont réalisés sur la raie du silicium à 251,6 nm et à une hauteur d'observation de 5 mm.

### Influence de la température initiale de l'échantillon

Comme il a été supposé que le biais analytique du Si organique pouvait être dû à la volatilité des molécules, diminuer la température de l'échantillon peut peut-être diminuer le biais. Les facteurs de réponse du Si organique sont donnés en Figure 73 pour deux températures initiales d'échantillon.

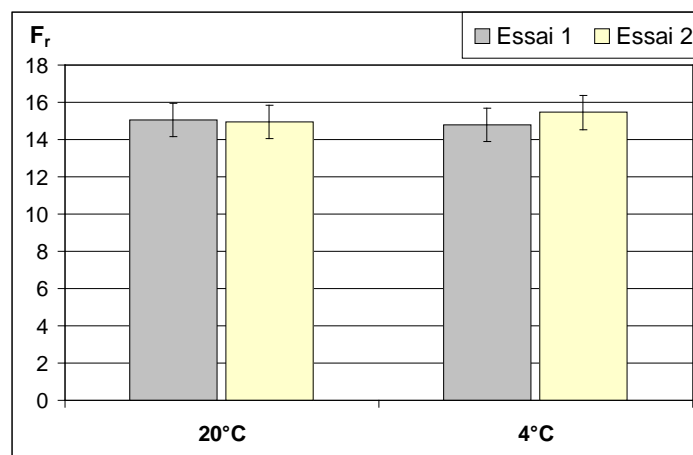


Figure 73 : Influence de la température de l'échantillon (°C)-  $\lambda_{Si} = 251,61 \text{ nm}$

La diminution de la température de l'échantillon de l'ambiante (20°C) à 4°C n'influe pas significativement sur le facteur de réponse du Si organique.

### Influence de la puissance du générateur

Plus la puissance du générateur de haute fréquence est élevée, plus sa capacité à "casser" les molécules est importante. L'influence de la puissance du générateur est donnée en Figure 74 pour deux cas.

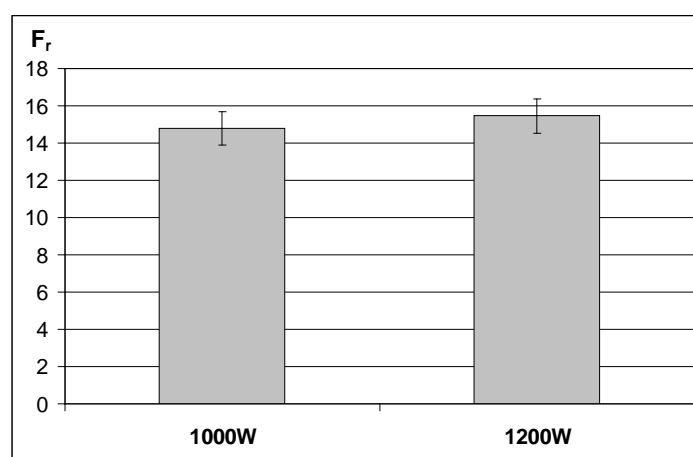


Figure 74 : Influence de la puissance du générateur (W)-  $\lambda_{Si} = 251,61 \text{ nm}$

L'augmentation de la puissance du générateur de hautes fréquences de 1000 à 1200 W n'influe pas significativement sur le facteur de réponse du Si organique. De plus, à 1200 W, les analyses sont trop robustes ( $Mg_{280}/Mg_{285}$  de 11,3 et 11,2 respectivement pour les solutions B et A) et ne correspondent pas à une utilisation optimale de l'appareillage.



### Influence de la vitesse de pompe

La vitesse de pompe fait référence à la vitesse de la pompe péristaltique qui entraîne l'échantillon vers le nébuliseur. L'influence de ce paramètre est représentée en Figure 75.

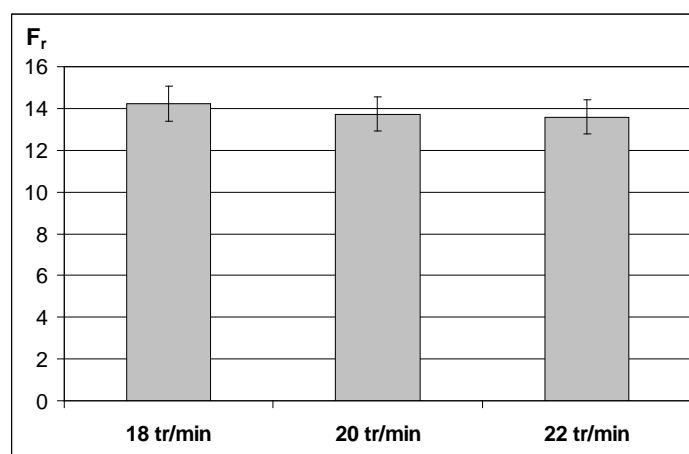


Figure 75 : Influence de la vitesse de pompe (tr/min) -  $\lambda_{Si} = 251,61$  nm

Une vitesse d'introduction d'échantillon plus lente (-10%), semble augmenter le facteur de réponse de 3,5% et une vitesse de pompe plus rapide (+10%), semble diminuer le biais de 1,1%. Ces variations sont faibles et non significatives au vu des incertitudes, cependant sur 3 mesures une tendance à la diminution du facteur de réponse semble se dégager quand la vitesse de pompe est augmentée.

### Influence de la densité du brouillard (Pression de nébulisation)

La pression appliquée au nébuliseur permet d'obtenir un brouillard plus ou moins dense et donc une densité de l'analyte à analyser plus ou moins grande. L'influence de ce paramètre est donnée en Figure 76.

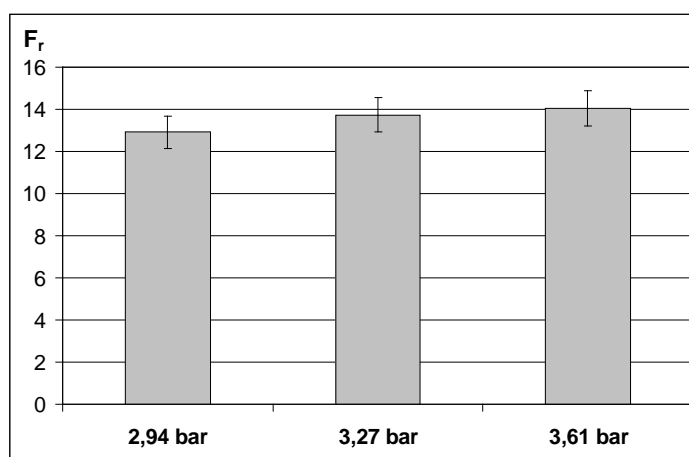


Figure 76 : Influence de la pression de nébulisation en bar -  $\lambda_{Si} = 251,61$  nm

Une pression de nébulisation plus faible (-10%), diminue le facteur de réponse de 6,0% et une pression de nébulisation plus forte (+10%), augmente le facteur de réponse de 2,3%. Ces variations sont faibles et non significatives au vu des incertitudes, cependant, sur 3 mesures une tendance à l'augmentation du facteur de réponse se dégage quand la pression

de nébulisation est augmentée et donc la densité du brouillard. Ceci renforce l'hypothèse sur l'origine probable du biais analytique, par désorption de l'analyte.

### Influence de la géométrie de la chambre de nébulisation et du nébuliseur

Outre la chambre de nébulisation cyclonique, une chambre de Scott peut être utilisée avec ses conditions optimales de fonctionnement. La chambre de Scott est préconisée lors de l'analyse par ICP de solvant organique. L'influence de ces 2 chambres de nébulisation est donnée en Figure 77.

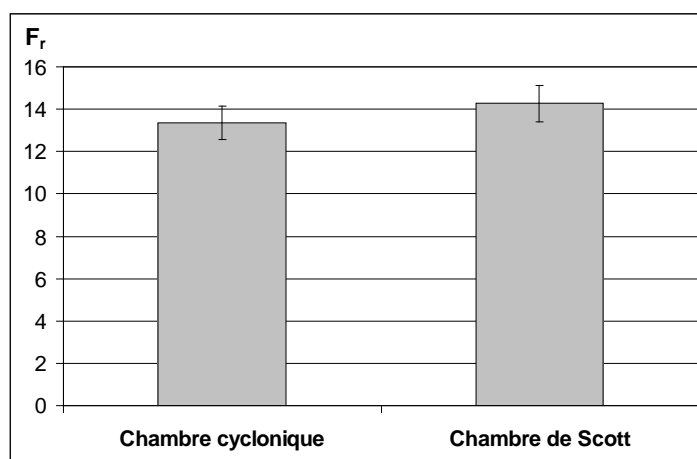


Figure 77 : Influence de la géométrie de la chambre de nébulisation -  $\lambda_{Si} = 251,61 \text{ nm}$

L'utilisation de la chambre de Scott aboutit à l'augmentation du facteur de réponse de 6,8% par rapport à la chambre cyclonique. Ce système introduit un brouillard d'échantillon plus dense. Cependant, cette augmentation n'est pas significative au vu des incertitudes.

La chambre cyclonique peut être associée à un nébuliseur type Meinhard, présentant un point froid en bout de nébuliseur ce qui est problématique dans le cas de solutions salines, ou d'un nébuliseur en PEEK appelé Miramist. Ce dernier est utilisé par défaut au laboratoire. L'influence du type de nébuliseur en association avec la chambre cyclonique est donnée en Figure 78.

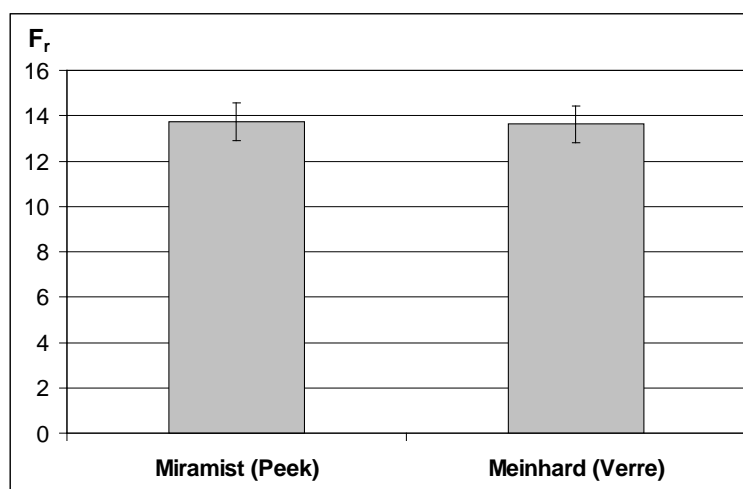


Figure 78 : Influence du nébuliseur en association avec la chambre cyclonique -  $\lambda_{Si} = 251,61 \text{ nm}$

Quel que soit le nébuliseur employé en association avec la chambre cyclonique, le facteur de réponse est inchangé. La géométrie du nébuliseur n'a pas d'influence.

### Influence de la température de la chambre de nébulisation

Un système, appelé Isomist, permet de réguler la température environnant la chambre de nébulisation jusqu'à  $-10^{\circ}\text{C}$ . La chambre de nébulisation utilisée avec ce système est la chambre cyclonique avec le nébuliseur Miramist en PEEK.

L'effet de la température de nébulisation sur l'analyse du Si sous forme organique avec le TMSol à 3 concentrations de Si à savoir 0,3 ; 0,6 et 0,9 mgSi/l a été évalué. Les résultats sont donnés en Figure 79. Les points à  $-10^{\circ}\text{C}$  sont obtenus par ajout d'éthanol absolu (à raison de 30% en volume) dans les solutions aqueuses pour son effet antigel.

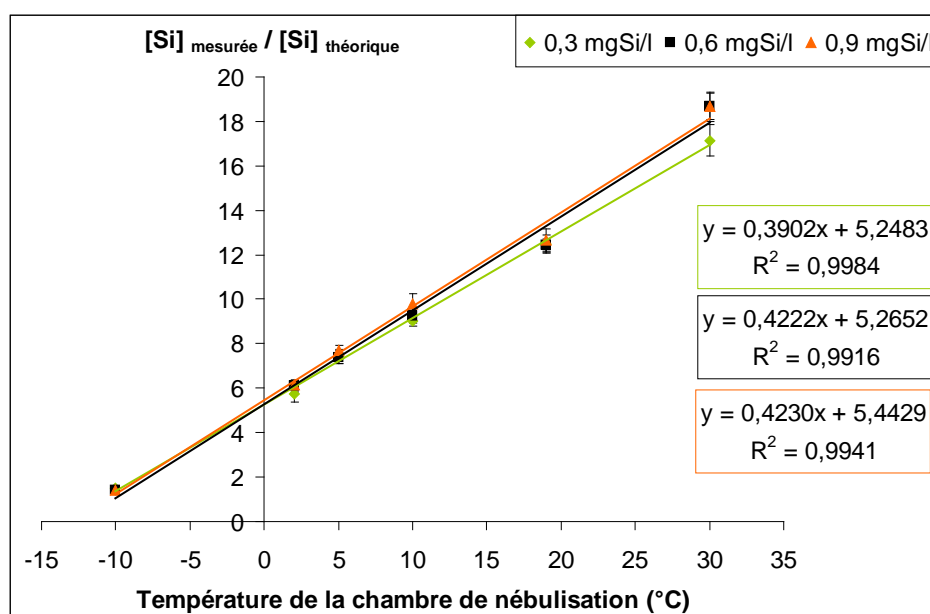


Figure 79 : Influence de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) de la chambre de nébulisation sur le TMSol à 0,3 ; 0,6 et 0,9 mgSi/l -  $\lambda_{\text{Si}} = 251,61 \text{ nm}$  - Comparaison à un étalonnage sur Si minéral NIST

L'abaissement de la température de la chambre de nébulisation permet de diminuer considérablement le facteur de réponse du TMSol sans toutefois s'en affranchir totalement : la valeur du facteur de réponse reste à 1,4 environ pour les 3 concentrations à  $-10^{\circ}\text{C}$ . En extrapolant les droites obtenues, la température qui permettrait un facteur de réponse égal à 1 est comprise entre  $-10,1^{\circ}\text{C}$  et  $-10,9^{\circ}\text{C}$ . Choisir une température de  $-15^{\circ}\text{C}$  garantirait l'élimination du biais analytique pour le TMSol, cependant le système Isomist ne permet pas de descendre en dessous de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Il est donc nécessaire d'envisager un autre moyen pour une analyse fidèle du TMSol en matrice aqueuse.

**En résumé :** De tous les paramètres de l'ICP testés seule la **diminution de la température de la chambre de nébulisation** a une influence significative sur la diminution du facteur de réponse du TMSol en matrice aqueuse.

Le biais observé lors de l'analyse de Si organique volatil en ICP-OES se situe au niveau de la nébulisation dans la chaîne analytique.

Une deuxième voie est envisagée pour s'affranchir du biais analytique du TMSol en matrice aqueuse par ICP-OES. Il s'agit de la minéralisation des solutions. Le paragraphe suivant traite de ces essais.

### 3.2.3. Minéralisation du TMSol en matrice aqueuse

D'après la norme française NF EN ISO 11885 d'analyse des eaux par ICP-OES [AFNOR 1998], la minéralisation n'est à utiliser que pour l'analyse du contenu total (particulaire + dissous) et non pour les espèces dissoutes comme c'est le cas dans nos échantillons. Néanmoins, l'acide recommandé dans cette norme est HNO<sub>3</sub> concentré (15,8M) à raison de 0,5 ml pour 100 ml d'échantillon. La norme américaine d'analyse des métaux par ICP-OES [APHA, AWWA, WEF 1998], préconise une minéralisation systématique des échantillons à l'eau régale (HNO<sub>3</sub>/HCl (1 volume de nitrique pour 4 volumes de chlorhydrique) pour les matières organiques facilement oxydables) ou avec d'autres matrices de minéralisation telles que HNO<sub>3</sub> (échantillons propres et matières facilement oxydables), HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (matière organique facilement oxydable), HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF pour les espèces difficilement oxydables (présence de silicates). Nous nous sommes donc basés sur ces recommandations pour les essais de minéralisation du TMSol en matrice aqueuse.

Les combinaisons HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub>/HF ne sont pas réalisées pour des questions d'équipements (minéralisateur non garanti pour l'emploi de HClO<sub>4</sub>) et d'autorisation (le laboratoire n'étant pas équipé pour utiliser HF).

Nous ajoutons une autre matrice de minéralisation nous semblant intéressante, il s'agit du mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Cette voie de minéralisation est inspirée de la norme d'analyse du phosphore total en matrice aqueuse NF EN 1189 [AFNOR 1997b]. Le phosphore étant un pseudo métalloïde, des similitudes peuvent exister entre sa chimie et celle du silicium sur certains types de composés, en particulier organométalliques.

Des triplicats de minéralisation sont réalisés pour chaque concentration de la gamme étalon de TMSol et de l'étalon minéral NIST. Pour chaque type de minéralisation, les premiers essais sont réalisés dans des conditions drastiques (fortes quantités de réactifs). Si cet essai est concluant, une diminution des volumes de réactifs sera envisagée pour minimiser les coûts des minéralisations de routine.

Afin d'évaluer les effets de matrice potentiels induits par les réactifs concentrés de minéralisation, tous les étalons minéraux ICP subissent le même traitement de minéralisation que le TMSol et sont comparés à un étalonnage sur le Si minéral NIST non minéralisé.

#### Comparaison des réactifs de minéralisation à pouvoirs oxydants variés en conditions drastiques

La Figure 80 présente les réponses pour des gammes étalons de TMSol, non minéralisé d'une part et minéralisé d'autre part, par 3 réactifs différents à savoir : HNO<sub>3</sub> ; l'Eau régale et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. La réponse théorique est également reportée sur le graphe.

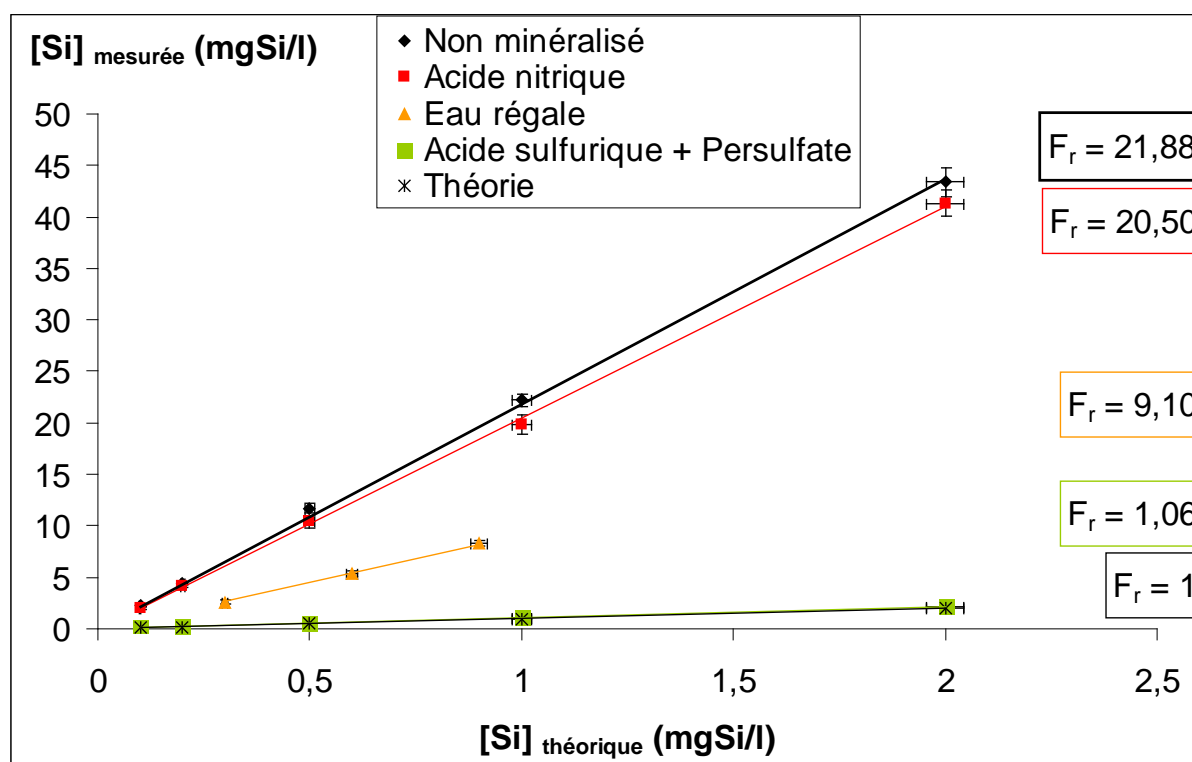


Figure 80 : Comparaison des facteurs de réponse du Si en ICP-OES pour le TMSol en matrice aqueuse pour diverses minéralisations – Réponse théorique – TMSol non minéralisé – Minéralisation à 95°C pendant 2h avec : en rouge : ajout de 10% (v/v) d'HNO<sub>3</sub> concentré (70%) ; en orange : ajout de 10% (v/v) d'eau régale (HCl concentré (37%) /HNO<sub>3</sub> concentré (70%) rapport 4:1) ; en vert : ajout de 5% (v/v) d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (49%) et de 10% (v/v) de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en solution à 40% (m/v) - Moyenne des réponses de triplicats de minéralisation pour chaque point.

Les divers réactifs de minéralisation ont des effets totalement différents, allant d'une efficacité quasi nulle pour l'acide nitrique (diminution du facteur de réponse de 6,6% par rapport au TMSol non minéralisé), à une minéralisation quasi totale pour le mélange acide sulfurique/persulfate (diminution du facteur de réponse de 99,7% par rapport au TMSol non minéralisé). Les résultats pour l'acide nitrique confirment l'inaction observée par Kennan [Kennan *et al.* 1999]. L'action de l'eau régale est intermédiaire (diminution du facteur de réponse de 61,2% par rapport au TMSol non minéralisé). De ces observations, il semblerait que ce soit le caractère oxydant de la matrice de minéralisation qui influe et non la "digestion" acide. En effet, l'acide nitrique seul est assez peu oxydant, l'eau régale est un oxydant fort et le persulfate (peroxyde) ajouté à l'acide sulfurique est un oxydant très puissant.

Il est à noter que, quelle que soit l'efficacité de minéralisation, la linéarité est conservée ( $R^2 > 0,997$  pour les 4 essais) lorsque la minéralisation est réalisée dans des tubes clos et à une température inférieure à la température d'ébullition de la solution minéralisée.

### Optimisation de la minéralisation à l'acide sulfurique + persulfate d'ammonium (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

La minéralisation à l'acide sulfurique et au persulfate étant concluante, nous testons 3 conditions de minéralisation (quantités de réactifs) avec ce mélange de réactifs, à savoir conditions drastiques, intermédiaires, et douces (Figure 81).

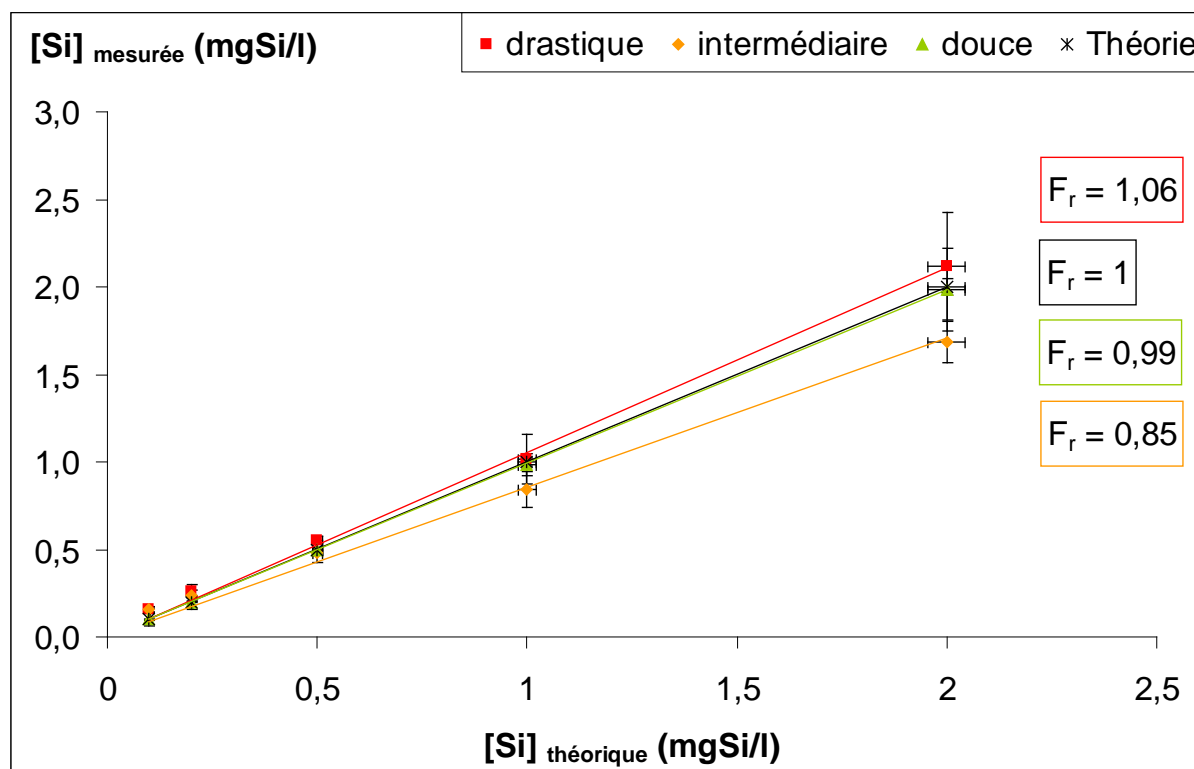


Figure 81 : Influence de l'agressivité de la minéralisation du TMSol par l'acide sulfurique et le persulfate d'ammonium – conditions drastiques : ajout de 5% (v/v) d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (49%) et de 10% (v/v) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en solution à 40% (m/v) – Conditions intermédiaires : ajout de 2% (v/v) d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (49%) et de 10% (v/v) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en solution à 40% (m/v) – Conditions douces : ajout de 1,25% (v/v) d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué (2,5M) et de 2,5% (v/v) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en solution à 20% (m/v).

Les 3 conditions de minéralisation sont efficaces ( $F_r$  de 1,06 ; 0,99 et 0,85 respectivement pour les conditions drastiques, douces et intermédiaires). La condition douce semble tout de même la plus juste, c'est celle qui sur ou sous-estime le moins le teneur réelle. En outre, en conditions douces, aucun effet de matrice n'est observé, ce qui n'est pas le cas dans les autres conditions. De plus, la meilleure linéarité est obtenue en conditions douces :  $R^2$  de 0,99998 contre 0,991 et 0,997 pour les conditions intermédiaires et drastiques.

L'absence d'effet de matrice pour ces solutions de minéralisation en conditions douces induit des gains de temps et financiers considérables pour l'analyse d'échantillons minéralisés en routine. Il est ainsi possible de les analyser par rapport à un étalonnage réalisé sur l'étalon NIST en matrice aqueuse non minéralisée.

### Influence relative de l'acide sulfurique et du persulfate

Comme indiqué précédemment (cf. p.169), il semble que ce soit le pouvoir oxydant et non le caractère acide qui conditionne l'efficacité de la minéralisation du TMSol, il est intéressant d'évaluer les effets du persulfate seul et de l'acide sulfurique seul en conditions douces (Figure 82).

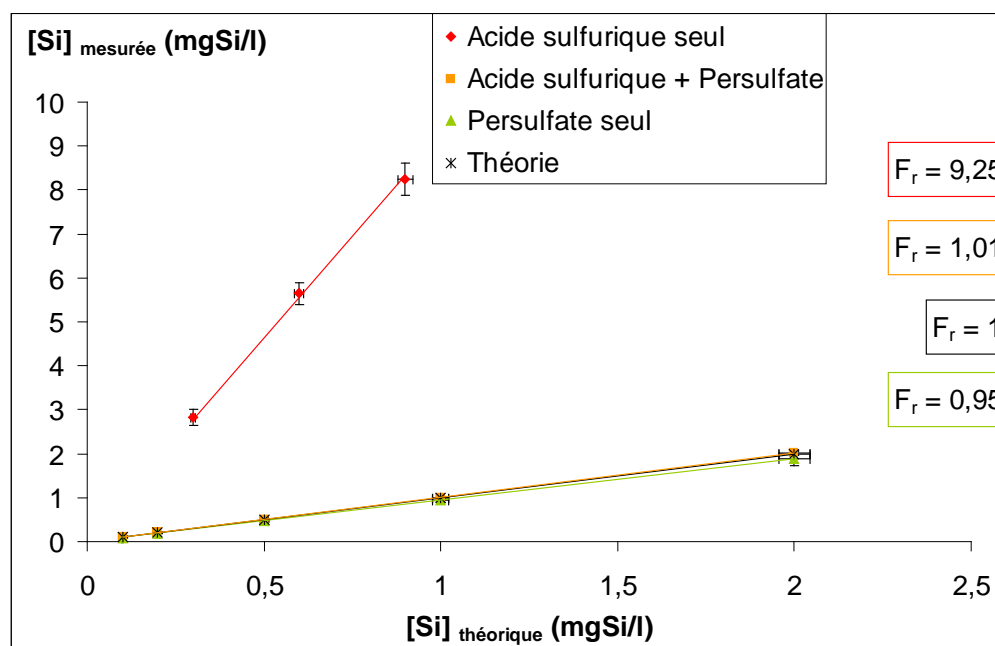


Figure 82 : Influence du persulfate et de l'acide sulfurique en conditions douces. – Acide sulfurique seul : ajout de 1,25% (v/v) d' $H_2SO_4$  dilué (2,5M) – Acide sulfurique + persulfate : ajout de 1,25% (v/v) d' $H_2SO_4$  dilué (2,5M) et de 2,5% (v/v) de  $(NH_4)_2S_2O_8$  en solution à 20% (m/v) – Persulfate seul : ajout de 2,5% (v/v) de  $(NH_4)_2S_2O_8$  en solution à 20% (m/v)

Les minéralisations avec le mélange sulfurique/persulfate et avec le persulfate seul sont correctes, les facteurs de réponse sont respectivement de 1,01 et 0,95. L'action de l'acide sulfurique seul ne permet pas une minéralisation correcte, le  $F_r$  résiduel étant de 9,25. Ceci confirme que le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la minéralisation du TMSol est une oxydation, sans la nécessité de réaction acido-basique.

Le  $F_r$  obtenu pour l'acide sulfurique seul est très voisin de celui obtenu avec l'eau régale (9,10).

Ceci démontre bien que si l'on utilise les protocoles de minéralisation des normes de qualité de l'eau pour la détermination des métaux dans le but d'analyser des eaux chargées en silicium organique volatil, les résultats seront surestimés. Ceci soulève la question de l'analyse par ICP d'autres composés pouvant présenter une certaine volatilité, en particulier de nombreux composés organométalliques.

### Gamme de concentration d'application de la minéralisation par l'acide sulfurique et le persulfate en conditions douces

Des essais de minéralisation de solutions de TMSol à diverses concentrations sont réalisés dans les conditions douces de minéralisation à savoir des ajouts de 1,25% (v/v) d' $H_2SO_4$  dilué (2,5M) et de 2,5% (v/v) de  $(NH_4)_2S_2O_8$  en solution à 20% (m/v) à une prise d'essai de 40 ml quelle que soit la concentration de la solution étalon. Les concentrations en Si évaluées vont de 0,1 à 100 mgSi/l (Figure 83).

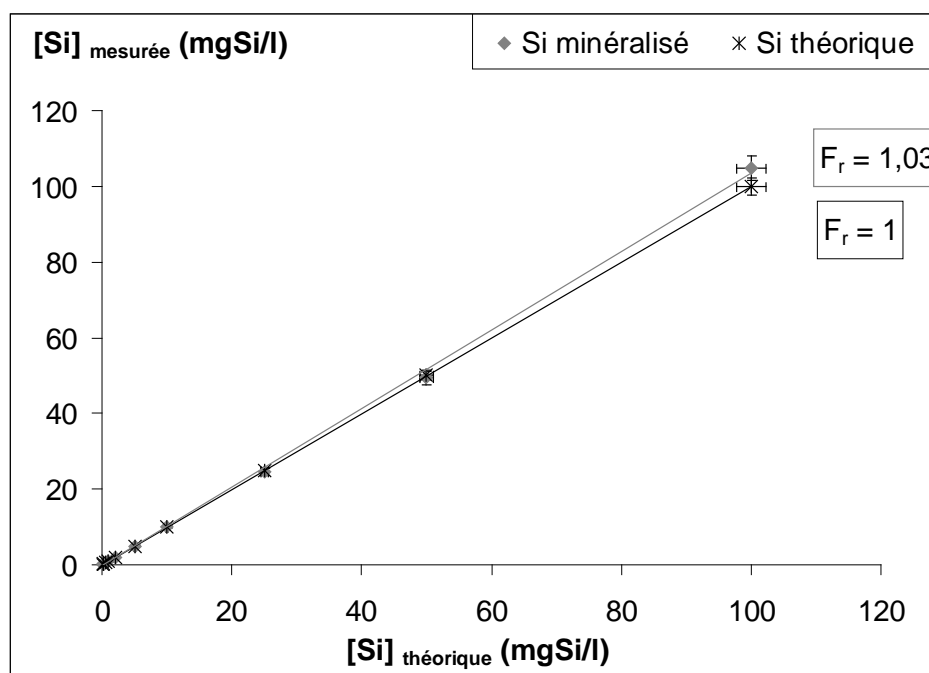


Figure 83 : Gamme d'application des conditions de minéralisation douce – comparaison à un étalonnage Si minéral non minéralisé

La minéralisation est efficace jusqu'à des concentrations très élevées (100 mgSi/l), tenues supérieures à celles rencontrées dans les solutions de barbotage de biogaz. Ceci permet de valider le protocole de minéralisation sur nos échantillons réels en matrice aqueuse contenant principalement du TMSol.

La linéarité de la gamme ainsi que la répétabilité de la minéralisation sont très bonnes, ( $R^2$  de 0,999) et les CV sur les triplicats vont de 0,3 à 3% respectivement pour les étalons à 5 et 0,5 mgSi/l.

**En résumé :** Malgré des résultats prometteurs avec le système Isomist (chambre de nébulisation thermostatée), la minéralisation avec  $H_2SO_4/(NH_4)_2S_2O_8$  apparaît comme la seule solution pour analyser par ICP-OES le TMSol en milieu aqueux.

L'analyse du TMSol en milieu aqueux est correcte après minéralisation dans les conditions décrites.

La minéralisation du TMSol est efficace grâce au pouvoir oxydant et non en raison de l'attaque acide.

La procédure analytique pour l'analyse des COVSi polaires par le kit d'absorption en matrice aqueuse est validée si la minéralisation est effectuée en milieu acide sulfurique/persulfate d'ammonium.

Après avoir optimisé l'analyse du TMSol dans l'eau, et de fait résolu le problème de la quantification de la fraction polaire des COVSi piégés par absorption dans l'eau, il s'agit d'évaluer les réponses des COVSi peu polaires absorbés dans l'EtOH.

### 3.2.4. Facteurs de réponse des COVSi en matrice organique (éthanol)

Nous nous intéressons dans cette partie à l'analyse des COVSi peu polaires piégés dans l'EtOH. Deux évaluations sont réalisées quant à l'analyse ICP-OES des matrices EtOH.



En condition ICP classique, il est impossible d'introduire de l'EtOH pur ou même en forte proportion car cela éteint le plasma. Le système Isomist (chambre de nébulisation refroidie) permet l'introduction de matrice 100% EtOH. Nous avons donc testé les réponses du TMSol et des COVSi peu polaires en matrice eau/EtOH (50/50 volumique) et EtOH pur avec une nébulisation à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### Réponse des COVSi en matrice eau / éthanol (50/50 volumique)

La Figure 84 présente les facteurs de réponse des COVSi peu polaires et polaires (TMSol, L2, L3, L4, D3, D4, D5, D6) en matrice eau/EtOH (50/50 volumique), analysés non minéralisés à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Le L5 n'est pas représenté, car non présent dans les biogaz comme montré ci-avant. Les réponses des solutions étalons sont comparées à un étalonnage sur l'étalon minéral NIST dans la même matrice.

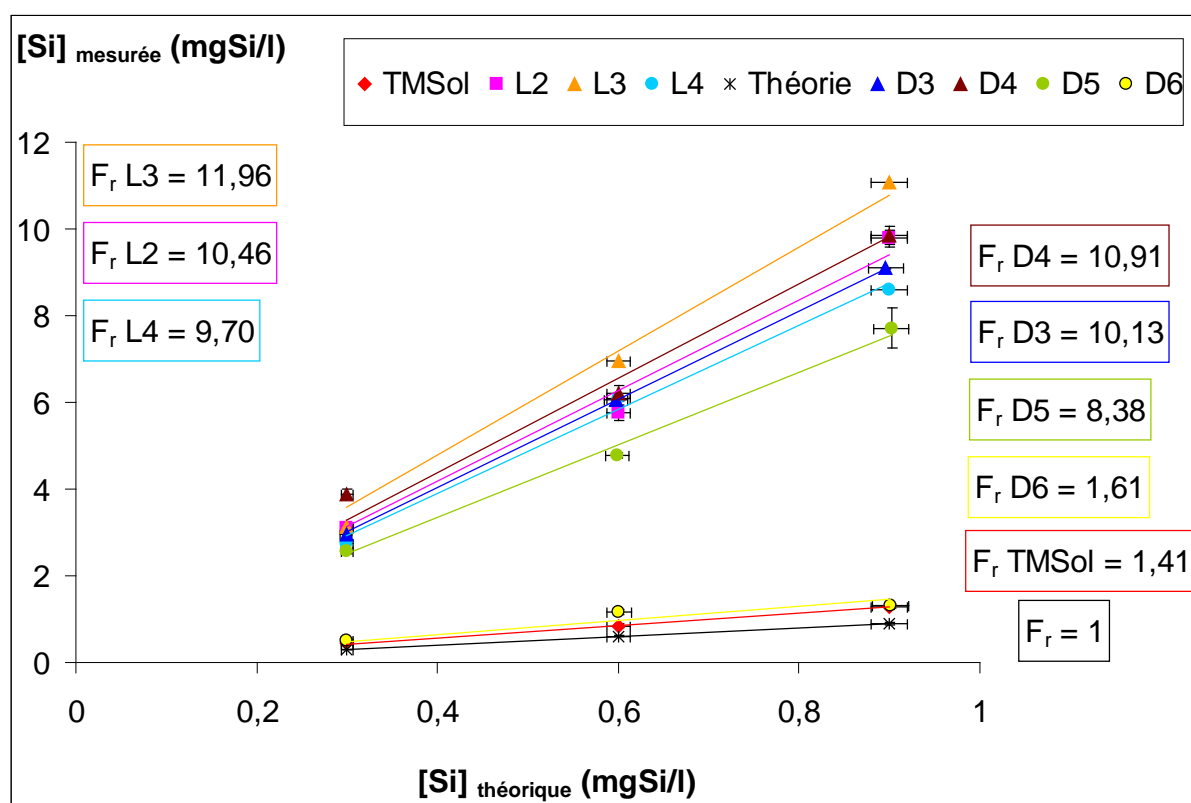


Figure 84 : Facteur de réponse en ICP-OES des COVSi en solution dans EtOH/H<sub>2</sub>O (50/50 volumique) à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Comparaison à un étalonnage avec l'étalon minéral NIST dans la même matrice.

Le facteur de réponse est manifestement dépendant de la molécule. Il varie pour les COVSi peu polaires de 1,6 (D6) à 12,0 (L3). Le D6 présente donc une réponse très proche de la valeur attendue, le biais pour cette molécule est très faible.

Les linéarités pour les COVSi peu polaires sont assez moyennes dans ces conditions, les  $R^2$  évoluent entre 0,839 et 0,999 ; ceci peut être attribué à une répartition peu homogène des COVSi peu polaires dans la matrice eau/EtOH.

Concernant le TMSol, le biais observé dans cette matrice à  $-10^{\circ}\text{C}$  est le même que celui observé en matrice ED à  $-10^{\circ}\text{C}$  à savoir  $F_r$  de 1,4. De plus, la bonne linéarité est conservée.

### Réponse des COVSi en matrice éthanol pur

Pour évaluer la réponse des COVSi en matrice 100% éthanol, il est nécessaire de comparer les étalons à un étalonnage réalisé sur un composé autre que le Si minéral NIST. Ce dernier induisant de trop fortes variations sur des répliquats d'une même solution analysée, probablement dues à une mauvaise solubilisation. Nous choisissons donc de comparer les réponses des COVSi par rapport au L5 pour les raisons pratiques suivantes :

- sa pression de vapeur est faible
- les teneurs en L5 dans le biogaz sont toujours nulles, donc il n'est pas nécessaire de connaître le facteur de réponse de ce composé.

L'étalonnage de référence sur le L5 est présenté en Figure 85. La linéarité est excellente ; cependant dans cette matrice (100% EtOH) les blancs sont élevés. Ceci induit une limite de détection plus forte pour les analyses dans cette matrice (LD = 46 µg/l contre 6 µg/l dans une matrice aqueuse).

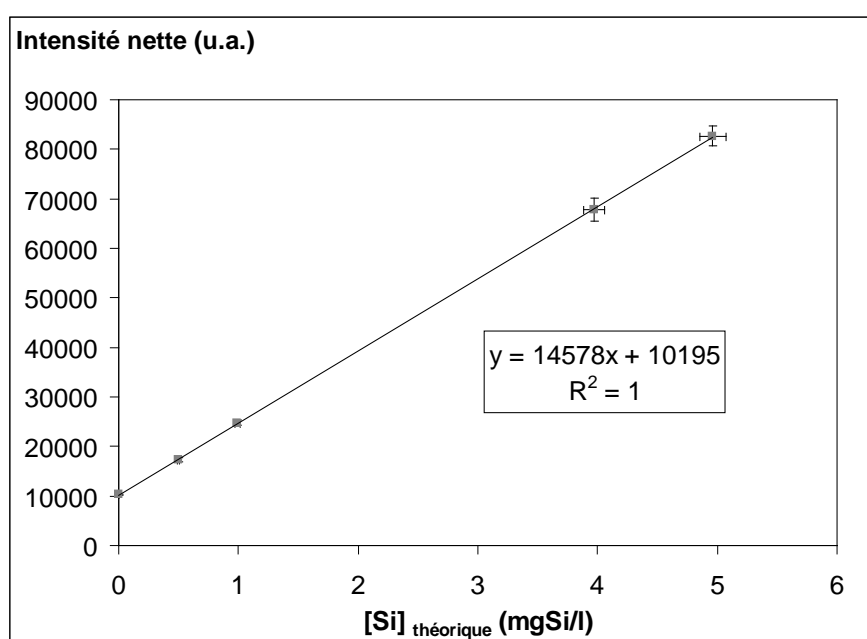


Figure 85 : Etalonnage ICP-OES sur le L5 dans l'EtOH (100%) avec nébulisation à -10°C

La Figure 86 présente les facteurs de réponse des COVSi en solution dans 100% d'EtOH par rapport à un étalonnage avec le L5 dans la même matrice. Les analyses sont réalisées à -10°C.

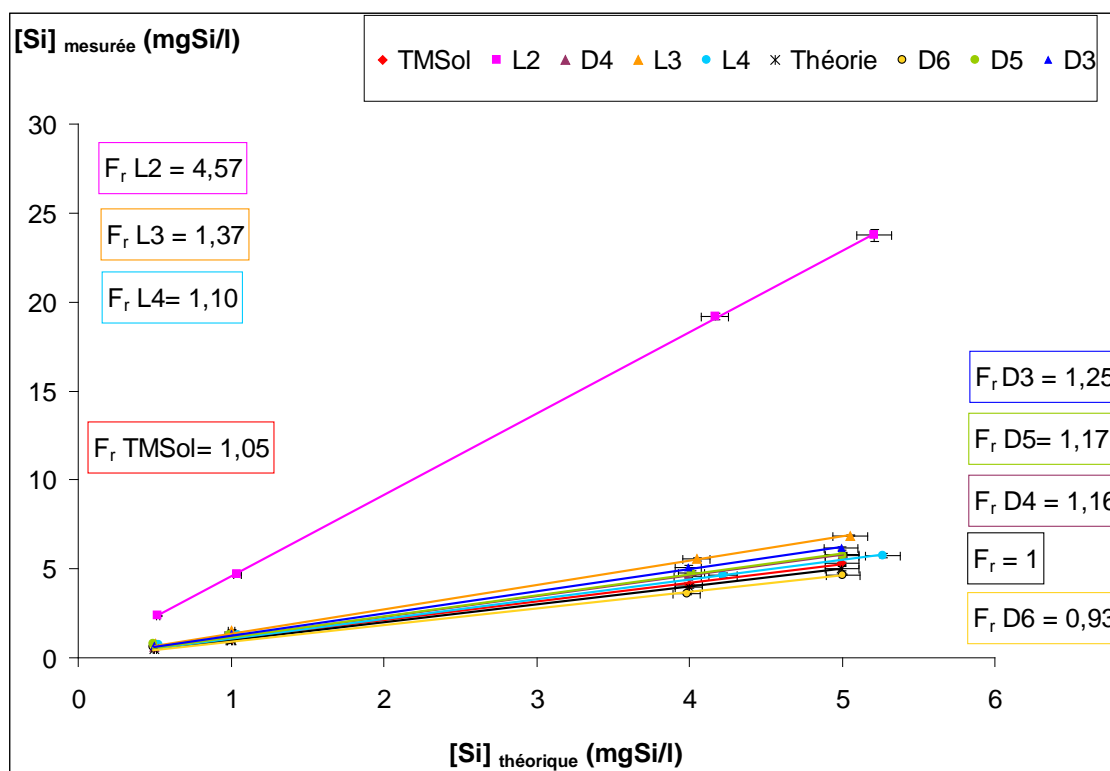


Figure 86 : Facteur de réponse en ICP-OES des COVSi en solution dans EtOH (100%) à -10°C. Comparaison à un étalonnage sur le L5 dans la même matrice

En matrice EtOH pur les linéarités observées pour les COVSi sont nettement meilleure qu'en matrice eau/EtOH. En effet les  $R^2$  sont tous supérieurs à 0,995.

Dans ces conditions, les facteurs de réponse sont tous aux alentours de la réponse théorique sauf pour le L2 qui présente encore une réponse exacerbée ( $F_r = 4,6$ ). Cependant, le biais du L2 est tout de même fortement diminué ( $F_r = 10,5$  dans le mélange eau/EtOH). Ces essais démontrent l'importance des interactions analytes/solvant lors du processus de nébulisation et de l'importance de la puissance du générateur de haute fréquence (1400W pour l'éthanol pur contre 1200W pour le mélange eau/éthanol). En matrice plus apolaire (EtOH pur) par rapport à la matrice eau/EtOH, les facteurs de réponses sont fortement diminués pour 5 (L3, L4, D3, D4, D5) des COVSi présentant encore un biais important. Cette diminution du biais conséquente peut provenir d'interactions plus fortes entre les analytes et le solvant, ou du fait que l'on compare les réponses par rapport à une molécule de même nature chimique.

Un essai de reconstitution de matrice a été réalisé en laboratoire en préparant une solution dans l'EtOH des COVSi (L2, L3, L4, D3, D4, D5, D6) dans les mêmes proportions que celles rencontrées dans les biogaz, en considérant que la totalité des COVSi peu polaires est piégée dans l'EtOH. Le TMSol est écarté, car considéré comme totalement piégé dans les 2 flacons de tête du kit de prélèvement contenant de l'eau. Le biais engendré sur la teneur en Si par un tel mélange a été évalué par rapport à un étalonnage du silicium avec le L5 lors d'analyse ICP-OES avec nébulisation à -10°C. Le facteur de réponse ne s'avère être que de 1,3. L'impact du L2 est donc minimisé lors d'une analyse d'un mélange complexe de COVSi.

Ceci renforce le potentiel d'application de l'analyse globale du Si par ICP-OES après absorption en solution.

**En résumé :** En matrice eau/éthanol (50/50), les facteurs de réponses des COVSi peu polaires rencontrés dans les biogaz sont relativement proches

→ Possibilité d'utiliser une valeur de biais moyennée pour recalculer les concentrations dans le biogaz ; les incertitudes sur les mesures réalisées en matrice eau/éthanol seront augmentées d'au moins 10% en corrigeant les valeurs par le facteur de réponse moyen.

**Le système Isomist permet de diminuer considérablement les biais analytiques** dans l'éthanol lorsqu'on compare les réponses des divers COVSi par rapport au L5. Seul le L2 demeure problématique.

L'analyse directe d'une solution de piégeage reconstitué montre un biais de 1,3 pour les COVSi peu polaires dans l'EtOH. L'analyse directe des échantillons de terrains sera donnée avec une incertitude de 30%.

Afin de s'affranchir totalement des biais analytiques en matrice éthanol, une minéralisation des échantillons doit être mise au point. Des essais ont été réalisés avec les réactifs de minéralisation retenus pour la minéralisation de matrices aqueuses. Pour le moment ces essais sont infructueux.

### 3.3. Comparatif des prélèvements en sac Tedlar et par absorption sur biogaz réel

Un comparatif d'analyse sur biogaz réel de l'ISDND 2 est réalisé entre un prélèvement par sac Tedlar et un prélèvement par absorption dans 2 flacons d'eau suivis de 2 flacons d'EtOH (essai a) ainsi qu'un prélèvement dans 4 flacons EtOH (COVSi totaux = essai b). Les analyses sont ensuite réalisées respectivement par GC-MS pour le prélèvement en sac et par ICP-OES pour les prélèvements par absorption. Les solutions aqueuses sont minéralisées par la matrice acide sulfurique/persulfate en conditions douces, les échantillons dans l'éthanol sont dilués d'un facteur 2 dans de l'ED pour créer une matrice eau/éthanol (50/50 volumique). Le facteur de correction du biais analytique pour les COVSi peu polaires est de 9,0<sup>1</sup> en prenant en compte les COVSi suivants : L2, L3, L4, D3, D4, D5 et D6 et pour les COVSi totaux,  $F_r = 8,1$  (en tenant compte du TMSol en plus des COVSi peu polaires cités précédemment). Le L5 n'est pas pris en compte car il n'est jamais retrouvé dans les biogaz.

Les résultats sont présentés en Figure 87. L'incertitude sur les analyses des COVSi peu polaires et totaux par la méthode par absorption dans l'éthanol est donnée à 20%, et à 10% pour l'analyse en matrice aqueuse minéralisée. Les incertitudes sur les analyses GC-MS après prélèvement par sac Tedlar sont estimées à 10% (non fournies par le laboratoire d'analyse).

---

<sup>1</sup> Valeur moyenne non pondérée des facteurs de réponse des COVSi peu polaires.

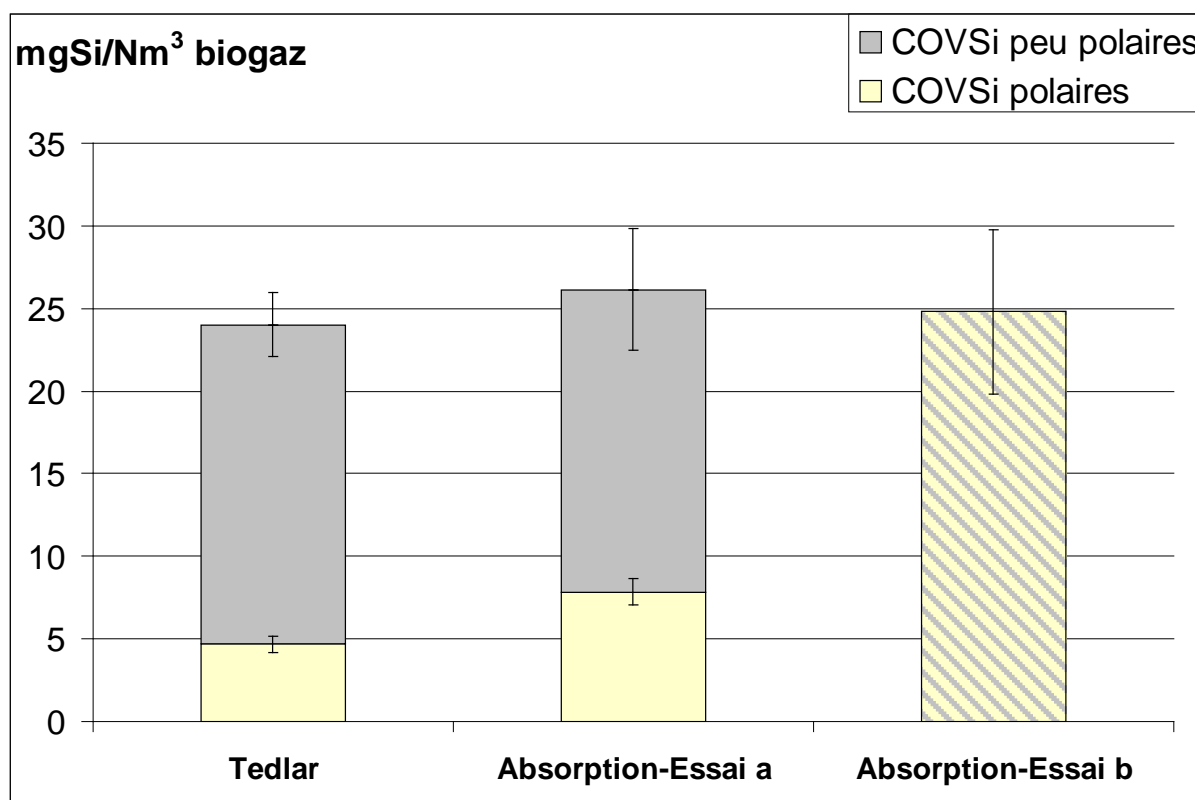


Figure 87 : Comparatif des méthodes analytiques sur le biogaz de l'ISDND 2 - Sac Tedlar / analyse GC-MS - absorption / ICP-OES prélèvement eau / éthanol - Minéralisation des échantillons aqueux par  $H_2SO_4$  2,5M / persulfate 20% (m/v). Echantillons en matrice éthanol analysé à  $-10^\circ C$  dilués à 50% dans l'ED - correction des teneurs obtenues par la moyenne des biais des COVSi peu polaires ( $F$ , moyen = 9,0 et 8,1 pour les essais a et b respectivement) - comparaison à un étalonnage sur l'étalon ICP minéral NIST en matrice eau/EtOH (50/50)

La première constatation porte sur les teneurs globales (polaires + peu polaires) : celles-ci sont identiques entre les 3 analyses (au regard des incertitudes d'analyses) ce qui permet de valider la teneur totale en silicium issue des COVSi dans ce biogaz pour ce prélèvement. Cependant, si l'on s'intéresse à la répartition entre COVSi polaires et peu polaires, les 2 méthodes ne donnent pas les mêmes valeurs de concentration. La méthode par absorption en solutions aqueuses annonce une proportion de COVSi polaires par rapport à la totalité plus importante (1,7 fois plus) que la méthode par Tedlar-GC-MS, et à l'inverse 1,2 fois moins de COVSi peu polaires.

Ces différences de répartition peuvent s'expliquer par des réactions pouvant se produire au sein du sac Tedlar entre le prélèvement et l'analyse. En effet, sous les variations de température pendant le transport, des condensations de vapeur d'eau peuvent avoir lieu.  $H_2S$  peut se solubiliser dans cette eau liquide et générer une solution acide dans laquelle l'aptitude du TMSol à se condenser avec élimination d'eau pour former du L2 est connue [Ignatyev et al. 2004]. Le L2 formé sera comptabilisé avec les COVSi peu polaires, ce qui va contribuer à surestimer sa valeur.

### 3.4. Bilan comparatif des 2 méthodes d'analyse des COVSi dans un biogaz

Comme il a été indiqué précédemment, l'évaluation de la fiabilité d'une méthode analytique des composés volatils du silicium est importante pour les filières de valorisation des biogaz.

L'analyse des COVSi dans les biogaz est, de nos jours, majoritairement réalisée par des analyses GC-MS après divers types de prélèvements sans pour autant qu'il y ait de norme reconnue. Cette méthode permet de quantifier individuellement une dizaine de composés. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'évaluation des biais analytiques, par des expérimentations simples et comparatives.

Tout d'abord, la méthode majoritairement employée aux USA est basée sur l'absorption des COVSi dans le MeOH, puis analyse GC-MS en injection liquide des solutions de piégeage. Nous avons montré que le D3 est dégradé dans cette matrice en un sous produit qui n'a pu être identifié. Ceci va induire des sous estimations des teneurs de ce composé dans le biogaz.

**Le méthanol doit absolument être évité lors de l'analyse de COVSi, que ce soit pour la réalisation des étalons analytiques ou des prélèvements réels.**

Concernant, les analyses par thermodésorption, nous nous sommes intéressés au support adsorbant type Tenax employé dans diverses études. Il ressort que cet adsorbant montre ses limites concernant les COVSi les plus volatils à savoir L2 et le TMSol. L'utilisation de 2 tubes en série pour les étalonnages ainsi que les prélèvements permettent d'obtenir une réponse correcte pour le L2. Cependant cela n'est pas suffisant pour le TMSol, en effet la totalité de ce composé n'est pas piégée, même sur 3 tubes en série.

**Des sous estimations importantes des teneurs en L2 et en TMSol sont à prévoir lors de l'utilisation de Tenax comme adsorbant des COVSi d'IDSND, ces 2 molécules représentant une fraction importante des COVSi présents.**

Cependant, pour l'analyse des COVSi dans les biogaz de STEP, les composés majoritairement présents, sont le D4 et le D5 [Liang et al. 2002] [Ohannessian 2008], les prélèvements sur tubes Tenax peuvent, dans ce cas, être considérés comme appropriés.

Pour la quantification en GC-MS, l'utilisation d'un étalon par molécule à quantifier est nécessaire, cependant, lors de l'analyse des COV d'une matrice complexe telle que le biogaz pouvant comporter plusieurs centaines de COV, il est impossible d'étalonner pour toutes les molécules, de par le temps que cela prendrait, et de par le fait que pour certaines molécules, les étalons ne sont pas disponibles.

L'usage est donc de quantifier en équivalent toluène. Nous avons montré que cette méthode est inadéquate pour les COVSi compte tenu des facteurs de réponse de ces derniers par rapport au toluène. **En effet quantifier les COVSi en équivalent toluène peut engendrer des sous ou surestimations des teneurs jusqu'à un facteur 2.**

Cependant, l'utilisation de ce facteur de réponse, s'il est connu permet de corriger les teneurs et des gains de temps sur la réalisation des gammes étalons.

Ceci démontre la complexité des analyses GC-MS pour les COVSi. Nous avons donc parallèlement évalué une technique d'analyse globale des COVSi basée sur une technique spectroscopique par ICP-OES, après prélèvement par absorption dans un solvant. L'efficacité de deux solvants, l'eau et l'éthanol, a été évaluée.

Cette technique présente également des biais quant à l'analyse des COVSi piégés. En effet la réponse obtenue en ICP-OES est tributaire de la molécule analysée, ce qui engendre des biais surestimant les teneurs jusqu'à 17 fois lors de l'analyse à température ambiante de TMSol en matrice aqueuse.

L'abaissement de la température de nébulisation permet de diminuer notablement le biais du TMSol, il n'est plus que de 1,4 à -10°C. Ce phénomène montre que l'origine du biais se trouve dans la présence de molécules sous forme gazeuse en dehors du brouillard lors de la nébulisation ; comme cela a été montré pour l'analyse de composés organiques du silicium en matrice xylène [Sánchez *et al.* 2009].

Seule une minéralisation du TMSol permet de s'affranchir totalement du biais. Les minéralisations classiquement employées telles que celles utilisant l'acide nitrique ou l'eau régale sont inefficaces. La matrice retenue est constituée d'un mélange d'acide sulfurique et de persulfate d'ammonium. Il a été montré également que, pour cette molécule, il s'agit majoritairement du pouvoir oxydant qui dicte la minéralisation, et non l'attaque acide.

Pour les COVSi peu polaires analysés dans une matrice eau/éthanol (50/50 volumique) à -10°C, les facteurs de réponse observés dépendent des molécules. Aucune relation directe n'a été trouvée entre la valeur du facteur de réponse et les pressions de vapeur des composés.

Les COVSi peu polaires sont très correctement analysés dans une matrice éthanol pur à -10°C, seul le L2 (composé peu polaire et le plus petit) présente encore un biais conséquent de 4,6 lorsqu'on le compare à un étalonnage sur le L5. Le L2 reste le dernier problème à résoudre pour valider cette méthode d'analyse globale du silicium dans un biogaz.

Néanmoins, ces résultats démontrent la possibilité de s'affranchir des biais analytiques lors de l'analyse de COVSi par ICP-OES.

La matrice de minéralisation sélectionnée pour le TMSol est apparue comme inefficace pour les COVSi peu polaires qui se trouvent être des siloxanes. Les siloxanes sont connus pour être relativement stables vis-à-vis des acides et des oxydants.

Cette étude a cependant apporté beaucoup d'informations ou d'explications des difficultés d'analyse des COVSi qui sont en grande partie liées à leurs pressions de vapeur et probablement à leurs constantes de Henry. Ces paramètres conditionnent grandement leurs stabilités en solution et sont probablement responsables, du moins en partie, des biais analytiques rencontrés en ICP-OES.

Les connaissances développées dans cette partie de notre étude, en particulier les spécificités physico-chimiques des COVSi, sont fondamentales pour la réflexion et la mise au point de procédés de traitement épuratoires. La suite de ce travail traite de cette problématique.







CHAPITRE 4 :

EPURATION D'H<sub>2</sub>S ET DES  
COVSI



# Chapitre 4 : Epuration d'H<sub>2</sub>S et des COVSi

## 1. Introduction

La réflexion sur les traitements épuratoires du biogaz est abordée avec deux objectifs principaux :

1) **Développer une critique objective d'un traitement gaz-solide (= adsorption) par des Charbons Actifs (CA).** Bien que classiques et fréquemment utilisés en ISDND, leur efficacité pour l'épuration d'un biogaz n'est que rarement discutée, en particulier en ce qui concerne l'adéquation entre caractéristiques du gaz et qualités des CA. Le marché propose une grande diversité de CA dont nous testons quelques uns, tout particulièrement vis-à-vis de l'adsorption du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Ce comparatif est réalisé à plusieurs échelles : filtre industriel sur biogaz réel, adsorbant pilote sur biogaz réel et adsorbant pilote sur H<sub>2</sub>S "pur" (dilué dans un gaz inerte) au laboratoire. L'épuration des COVSi est également évaluée sur un des CA.

2) **Tester une voie de traitement gaz-liquide (= absorption), la plus simple possible, en utilisant l'eau comme absorbant.** Une colonne d'absorption gaz-liquide à contre-courant est construite, puis mise en œuvre sur biogaz réel pour évaluer l'efficacité de ce traitement sur les COVSi, particulièrement sur leur fraction polaire.

Tout au long de ce travail, qui est loin d'être exhaustif, une des préoccupations majeures est l'appréciation des méthodes analytiques, tout particulièrement vis-à-vis des COVSi, à leurs justes niveaux de fiabilité. Il est évident que pour évaluer correctement les performances épuratoires d'un traitement, il faut d'abord être capable d'évaluer, au moins de manière comparative, le suivi analytique de ces performances au travers des taux d'abattement des composés indésirables.

Nota : Les expérimentations étant réalisées en condition terrain sur biogaz réel, nous sommes soumis aux aléas du terrain. Principalement, la composition du biogaz n'est pas toujours identique d'un jour à l'autre ni même au long de la journée. Ceci induit des incertitudes plus élevées que lors de manipulations rigoureuses en laboratoire. Ces suivis expérimentaux restent néanmoins plus proches de la problématique industrielle et de la réalité "terrain".

## 2. Traitement gaz-solide = adsorption

La mise en œuvre d'un adsorbant de traitement à l'échelle industrielle est rarement précédée d'une étude de pré-dimensionnement. De nombreux CA existent sur le marché et le choix est difficile pour l'exploitant qui n'est pas forcément à même de prévoir l'adéquation entre l'adsorbant et les impuretés majoritaires dans son biogaz. Nous avons choisi de réaliser un comparatif de plusieurs adsorbants fréquemment utilisés, à l'aide d'un petit adsorbant facile d'utilisation sur le terrain. Une grande partie des tests est réalisée sur le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) dont le suivi en continu est possible avec plusieurs analyseurs commerciaux d'utilisation relativement aisée. Quelques expériences sont aussi dédiées à l'abattement des COVSi. Les études au laboratoire sur l'adsorption d'H<sub>2</sub>S ont pour objectif de mettre en évidence les éventuelles compétitions avec d'autres molécules présentes dans le biogaz réel.

## 2.1. Caractéristiques des adsorbants

Plusieurs adsorbants sont comparés vis-à-vis de leur pouvoir de rétention d'H<sub>2</sub>S. Les adsorbants testés sont des CA classiques et des CA imprégnés. Leurs caractéristiques sont recensées dans le Tableau 25.

**Tableau 25 : Caractéristiques des adsorbants utilisés - \* CA imprégnés (agissent surtout en chimisorption. L'imprégnant utilise une partie de la surface spécifique du CA. Le fournisseur ne réalise pas la mesure de la surface spécifique après imprégnation) - ° CA en grains - n.r. : non renseigné.**

n°	Nature de l'adsorbant	Activation	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Forme Diamètre des particules (mm)	Applications préconisées
1	CA extrudé à base de houille bitumineuse	Vapeur d'eau à haute température	450	1000	Pellet 3	COV, solvants, odeurs
2	CA extrudé à base de houille bitumineuse	Vapeur d'eau à haute température	450	1000	Pellet 4	COV, solvants, odeurs
3*	CA extrudé à base de houille Imprégnant non divulgué	n.r.	600	n.r.	Pellet 3	H <sub>2</sub> S
4°	CA de noix de coco	Thermique	510	1100	Grain 2,36-4,75	Traitement des odeurs et des fumées
5	CA extrudé à base de houille	n.r.	500 ± 30	1020	Pellet 4	COV, odeurs
6*	CA extrudé à base de houille Imprégnant KOH	n.r.	580	1050 (avant imprégnation)	Pellet 4	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , thiols et gaz acides
7	CA extrudé de base minérale	Thermique + lavage acide	± 450	1100-1250	Pellet 4	Récupération de solvants

Les CA à base de noix de coco présentent en général des micro-porosités plus développées que les CA à base de houille. La micro-porosité caractéristique pour la noix de coco représente environ 90% de la porosité totale [Communication personnelle de Chemviron Carbon]. Cependant, nous n'avons pu obtenir la distribution de cette porosité.

## 2.2. Adsorbent pour les tests comparatifs gaz-solide

Le principe de l'adsorbent est basé sur un système évolutif dont la taille est modulable. Comme visible sur la Figure 88a, des piquages installés entre chaque module permettent des analyses et un suivi de l'efficacité épuratoire à différents niveaux.

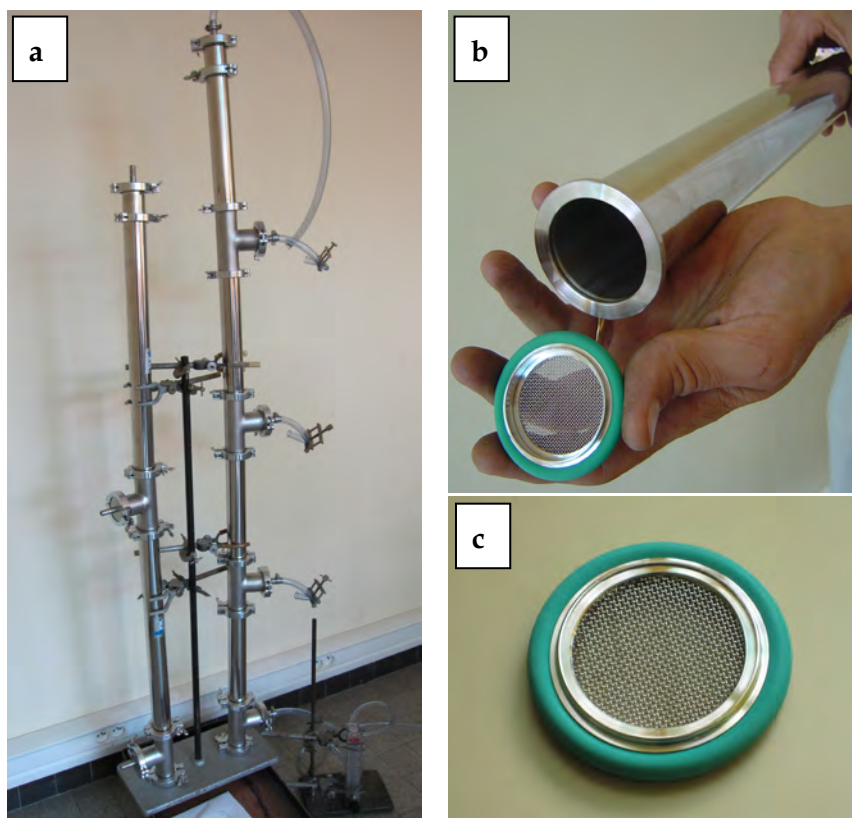


Figure 88 : Pilote de traitement gaz-solide - a) Vue du pilote dans son ensemble b) un tronçon du pilote c) grille de maintien des lits d'adsorbants

Le pilote de test est entièrement constitué d'acier inoxydable. Il s'agit de tubes inox DN40 [LFK] (Figure 88b) de diamètre intérieur de 4 cm munis d'embouts KF40 [Pneurop®] (Figure 88c) pour assurer une étanchéité parfaite. Des grilles permettent de supporter l'adsorbant.

### 2.2.1. Optimisation des paramètres de fonctionnement

Nous avons pu obtenir les préconisations d'utilisation de quelques-uns des CA étudiés. Celles-ci concernent en particulier le temps de contact entre le gaz et l'adsorbant qui conditionne l'efficacité de l'échange en adsorption. Ce temps moyen de contact est évidemment dépendant du rapport entre la hauteur de lit de CA et de la vitesse linéaire du gaz. Pour nos expériences, nous avons choisi une hauteur de lit de 0,17 m pour une vitesse linéaire de gaz de 0,12 m/s, soit un temps de contact d'environ 1,4 s. Ces valeurs se situent dans les intervalles recommandés par les fabricants de CA à savoir 0,05-0,5 m/s pour la vitesse et 0,5-5 s pour le temps de contact.

Dans nos conditions opératoires, le débit de gaz ( $Q_{\text{gaz}}$ ) est fixé à 540 l/h (pour toutes les expérimentations).

### 2.2.2. Conditions d'utilisation pour les essais sur site (biogaz réel)

L'adsorbant décrit précédemment a été utilisé sur le biogaz de l'ISDND 2 (Figure 89). Son environnement en condition terrain est schématisé sur la Figure 90.



Figure 89 : Montage du pilote d'adsorption sur site

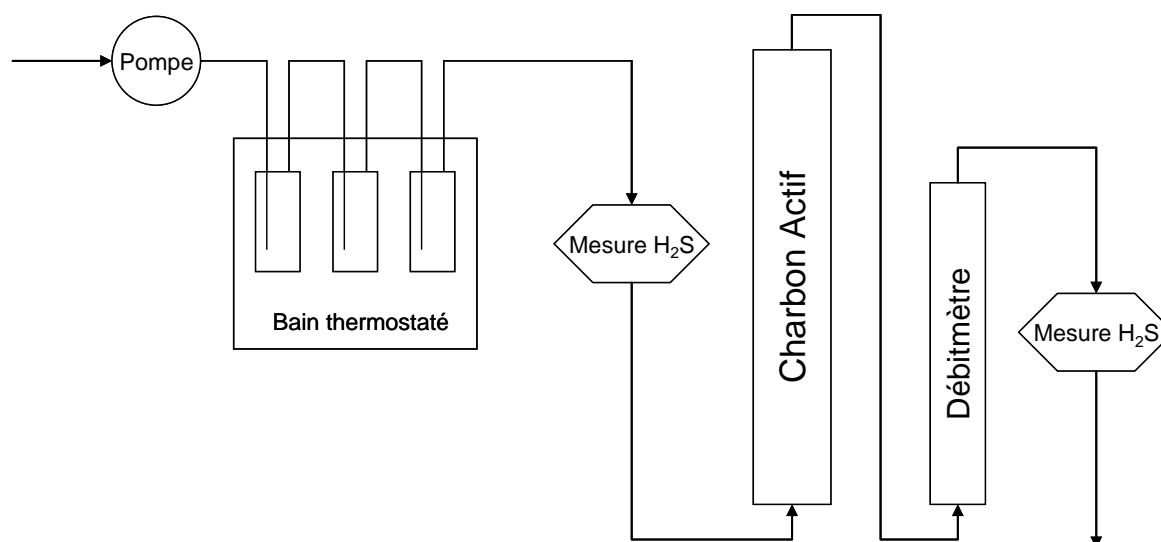


Figure 90 : Schéma de principe de fonctionnement sur site du pilote d'adsorption

Sur la plateforme de valorisation, le biogaz est prélevé juste avant l'entrée dans le moteur. Il est au préalable refroidi à 15°C (condensation d'une partie de l'eau présente dans le biogaz) et comprimé (légère surpression de l'ordre de +100 mbar).

Une pompe [KNF, type NO35.1.2ST.18] et des tuyaux en tube armé en polypropylène assurent le passage du biogaz depuis les canalisations de la plateforme moteur jusqu'au pilote. Un bain cryogénique [LAUDA] est employé en amont du pilote pour s'assurer que la température d'entrée du biogaz dans les réacteurs est constante au cours des manipulations. Cela permet de pallier un éventuel dysfonctionnement du condenseur industriel de la plateforme de valorisation et d'assurer une reproductibilité de la teneur en eau du biogaz entrant dans l'adsorbeur. En effet les CA sont très avides en eau et sa présence peut affecter l'épuration. La masse de CA utilisée est d'environ exactement 100 g.

Le débitmètre est un rotamètre à lecture directe [BROOKS] calibré pour le biogaz (50/50 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>). Le débit utilisé est de 540 l/h conformément au choix des conditions opératoires décrit précédemment. Le débitmètre est installé en sortie de l'adsorbeur pour éviter une possible condensation résiduelle au sein de celui-ci.

### 2.2.3. Conditions d'utilisation pour les essais laboratoire (bouteille d'H<sub>2</sub>S)

L'adsorbent est utilisé au laboratoire pour suivre et quantifier l'adsorption d'H<sub>2</sub>S lorsque ce dernier se trouve dilué, seul, dans un gaz inerte sec. Ceci dans le but de comparer les taux de charge des CA en H<sub>2</sub>S, en conditions idéales, et en condition terrain où beaucoup d'autres composés se trouvent simultanément dans le biogaz. Il s'agit ainsi d'évaluer les effets de la compétition à l'adsorption. Une bouteille B40 (P = 150 bar ; V = 6 m<sup>3</sup>) d'H<sub>2</sub>S à 1000 ppmv dans de l'azote 5.0 [Messer] est utilisée. Le réglage du débit est assuré par un débitmètre à bille [Aalborg] calibré pour l'air (~80% d'azote) et, est fixé à 540 l/h. La quantité de CA introduite dans l'adsorbent est d'environ exactement 100 g.

## 2.3. Adsorbent de traitement industriel

Un système industriel de traitement du biogaz a été installé sur le site où nous avons réalisé les tests des CA à l'échelle pilote. La charge adsorbante de ce réacteur est constituée d'un des CA étudiés à savoir le CA 5 préparé à base de houille. Nous avons ainsi pu suivre l'efficacité de cette installation, vis-à-vis de l'abattement d'H<sub>2</sub>S, pendant environ 3 mois.

Concrètement, le système de traitement est constitué de 2 silos en série. Chaque silo, cylindrique et vertical, contient environ 9 tonnes de CA. L'ensemble est positionné entre le condenseur (sécheur du biogaz avec point de rosée théorique de 4 à 5°C en sortie) et le moteur de valorisation du biogaz. Le débit moyen qui circule dans la charge adsorbante est de l'ordre de 600 m<sup>3</sup>/h. Nous n'avons pas d'informations sur la géométrie interne des silos (chicanes, hauteur et diamètre du lit de CA, etc.).

## 2.4. Instrumentations de mesure et de prélèvements

### 2.4.1. Analyseurs de gaz

Les teneurs en H<sub>2</sub>S ainsi que la qualité du biogaz (teneur en CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, pour les expériences de terrain) sont suivies en amont et en aval des adsorbents par un analyseur de gaz de terrain [SR2-DO ; SEWERIN].

Cet analyseur permet la détermination de la teneur en H<sub>2</sub>S grâce à une méthode électrochimique.

Le principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique est similaire à celui d'une pile : l'anode constitue l'électrode travail où il y a oxydation d'H<sub>2</sub>S et la cathode constitue l'électrode de référence où il y a réduction de l'oxygène. Un électrolyte assure la continuité électrique. Un courant de quelques  $\mu$ A par ppm de gaz est généré et est proportionnel au nombre de molécules oxydées. Ces capteurs sont très sensibles et détectent des concentrations de l'ordre de la ppm. Des capteurs à lecture directe existent pour quelques dizaines de substances, dont l'H<sub>2</sub>S.

Ces capteurs sont sensibles à la pression du gaz analysé [Communication du fournisseur], ce qui induit des incertitudes d'analyses pouvant atteindre jusqu'à 20% dans certains cas. De plus, ces capteurs sont également influencés par des variations d'humidité relative [Vioarat-Perrin 2009].

Les teneurs en CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> sont données en pourcentage volumique, et celles d'H<sub>2</sub>S en ppmv.

Concrètement, dans les exploitations des résultats, des interpolations et corrections seront réalisées pour s'affranchir au mieux des variations de mesures dues à la pression du gaz analysé.



### 2.4.2. Kit de prélèvement des COVSi et analyse par ICP-OES

Le principe de fonctionnement du kit de prélèvement des COVSi ainsi que le principe des mesures par ICP-OES sont décrits dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 3, §2.2.3 et § 2.3.2 respectivement).

Les teneurs obtenues sont exprimées en mgSi/Nm<sup>3</sup> de biogaz. Les analyses sont réalisées dans des conditions fournissant des informations essentiellement sur le silicium issu de COVSi polaires.

### 2.4.3. Prélèvement sur tubes Tenax et analyse par TD-GC-MS

Les principes des prélèvements et des analyses sont détaillés dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 3, § 2.2.2 et § 2.3.1). Les résultats sont exprimés en mg(composé)/Nm<sup>3</sup> de biogaz. Cette méthode fournit des informations sur tous les COVSi (polaires et peu polaires) avec néanmoins des incertitudes plus élevées pour le TMSol et le L2.

Chaque prélèvement est réalisé sur 3 tubes en série afin de récupérer le maximum d'informations quant aux COVSi peu retenus sur l'adsorbant (Tenax).

### 2.4.4. Indicateurs d'efficacité de traitement

L'efficacité des traitements est évaluée par le suivi du *taux d'abattement* (en fonction du temps) défini par l'Équation 13.

$$\text{Taux d'abattement (\%)} = 100 \times \frac{[x]_{\text{entrée}} - [x]_{\text{sortie}}}{[x]_{\text{entrée}}}$$

Équation 13 : Relation pour le calcul du Taux d'abattement (%) - [x]<sub>entrée</sub> : concentration du composé d'intérêt dans le biogaz brut - [x]<sub>sortie</sub> : concentration du composé d'intérêt dans le biogaz traité

Une deuxième grandeur permet l'évaluation de l'efficacité de traitement indépendamment du temps, il s'agit du *taux de charge* des adsorbants exprimé en mg(composé)/g d'adsorbant.

## 2.5. Résultats et discussion

### 2.5.1. Epuration d'H<sub>2</sub>S

#### Essais comparatifs à l'échelle pilote sur biogaz réel

Les 7 CA sont testés vis-à-vis de leur capacité d'abattement d'H<sub>2</sub>S sur biogaz réel à l'échelle pilote. Les teneurs en H<sub>2</sub>S sont suivies en continu en sortie du lit d'adsorbant tandis qu'elles ne sont mesurées qu'en début et fin d'expérience dans le biogaz brut entrant. La teneur moyenne en H<sub>2</sub>S sur ce site est de l'ordre de 600 ppmv, les teneurs minimum et maximum rencontrées dans cette étude sont de 490 et 800 ppmv. Compte tenu de ces variations, non reproductibles, nous avons adapté le mode de calcul des teneurs en H<sub>2</sub>S. Pendant une expérience donnée, la teneur en H<sub>2</sub>S est calculée par interpolation linéaire de 2 deux manières afin de donner les intervalles sur les taux de charge présentés en fin de ce paragraphe :

- 1/ sur les teneurs mesurées en entrée, en début et fin de manipulation ;
- 2/ sur la teneur en sortie obtenue pour le palier final et en utilisant la différence des teneurs mesurées en entrée. Cette deuxième correction est utilisée pour obtenir un taux d'abattement à la saturation de 0%.

Ces corrections ne représentent pas l'évolution réelle des teneurs d'H<sub>2</sub>S du biogaz brut en cours d'expérience, mais permettent tout de même de la pondérer.

Les évolutions des taux d'abattement en fonction du temps sont données en Figure 91. Le mode de correction utilisé pour la représentation graphique est la correction 2/. Le graphe sans mise à zéro, basé sur la correction 1/est donné en Annexe 9.

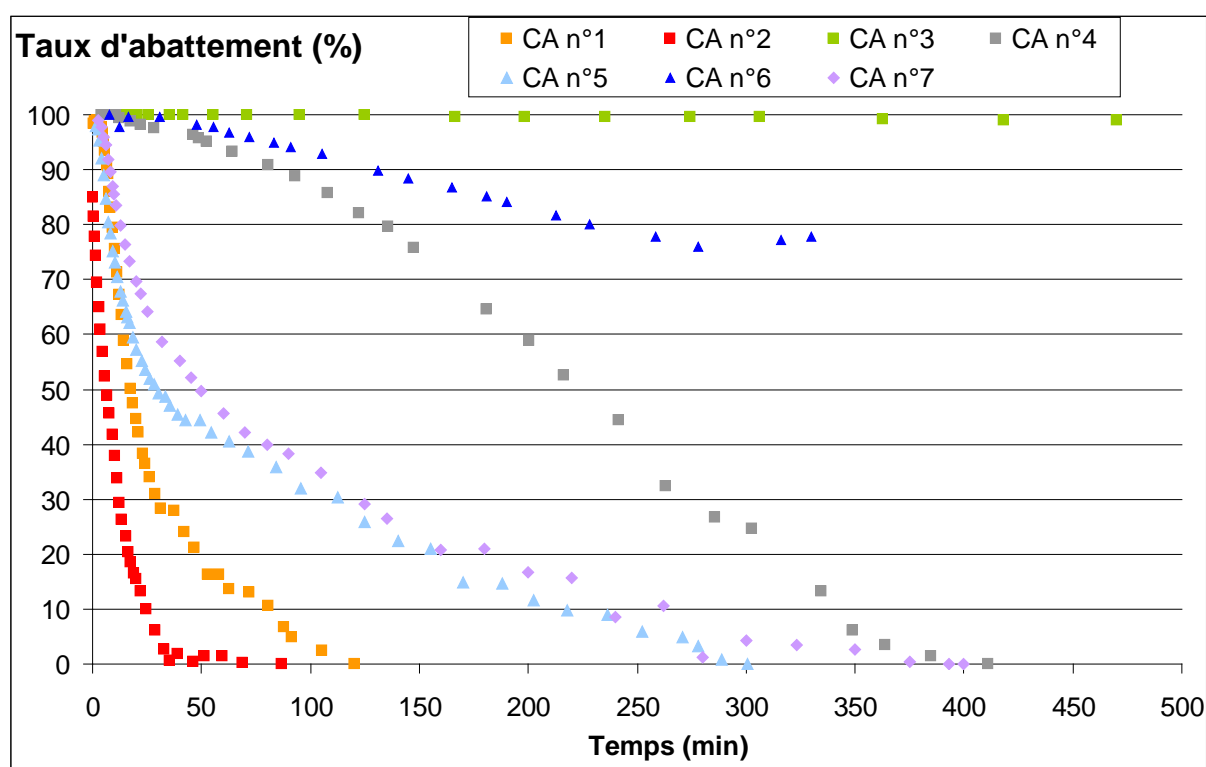


Figure 91 : Evolution des taux d'abattement d'H<sub>2</sub>S des 7 CA en condition terrain échelle pilote (en %) -  $Q_{\text{gaz}} = 540 \text{ l/h}$  -  $m_{\text{CA}} = 100 \text{ g}$  - Taux d'abattement avec mise à zéro des paliers finaux pour les adsorbants ayant atteint la saturation et interpolation linéaire sur les teneurs en entrée (correction 2/)

Au vu des résultats comparatifs, la première constatation concerne les très importantes différences d'efficacité entre les CA testés dans des conditions similaires.

Le meilleur charbon actif, le CA 3, conserve 100% d'efficacité sur la durée maximale possible de l'expérience sur site soit 500 min (8 heures). Pour cet adsorbant le taux de charge ( $\text{mgH}_2\text{S/gCA}$ ) calculé est une valeur par défaut, dans la mesure où il n'a pas été possible d'atteindre la saturation.

A l'inverse, le CA 2 est très rapidement saturé et perd toute efficacité, vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S, en une trentaine de minutes dans nos conditions opératoires.

Il est également intéressant de comparer les CA 1 et 2, tous deux provenant du même fournisseur. Ces deux adsorbants à base de houille bitumineuse ont une surface spécifique a priori identique ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ils ne diffèrent que par le diamètre des bâtonnets (CA extrudés), respectivement 3 et 4 mm. D'après nos résultats, le plus petit montre une efficacité légèrement supérieure en termes d'abattement d'H<sub>2</sub>S. Ceci peut s'expliquer par une surface externe plus développée favorisant l'étape 2 de l'adsorption (cf. Figure 21 p.83) mais également une densité du lit plus importante, qui peut favoriser une meilleure distribution du gaz en son sein, avec moins de chemins préférentiels.

Les CA 5 et 7, bien que d'origine et de fournisseur différents, ont un comportement très similaire avec une efficacité relative meilleure que les deux précédents. Le seul point commun apparent à partir des données à notre disposition est la forme et la taille des granu-

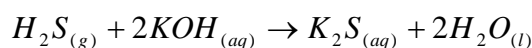
lés. Cette caractéristique n'est pas suffisante pour conclure sur leur similarité de mode d'action.

Le CA 4 présente une capacité d'adsorption d'H<sub>2</sub>S nettement supérieure à celle des quatre précédents. Ce CA est préparé à base de noix de coco, tandis que les autres proviennent de houille. La noix de coco est connue pour développer une quantité de micropores très importante lors de sa carbonisation et de son activation. De plus, ce CA ne présente pas la même morphologie que les 4 autres, il est en grains tandis que les autres sont en bâtonnets (= pellets). Cette morphologie peut probablement permettre une meilleure répartition au sein de l'adsorbant et limiter les chemins préférentiels.

Il est probable que ce sont ces différences qui expliquent les différences d'efficacités du CA 4 avec les autres CA non imprégnés.

De l'ensemble du comparatif, il ressort naturellement que les 2 CA imprégnés (CA 3 et 6) sont les plus efficaces pour le traitement d'H<sub>2</sub>S. Ceci n'est pas étonnant, dans la mesure où ils sont dédiés à cet usage. Dans ces 2 cas, les mécanismes des interactions H<sub>2</sub>S/CA sont de type chimisorption.

L'imprégnant du CA 6 est connu, il s'agit de KOH, composé basique. Le mécanisme réactionnel, acido-basique, au sein du CA est donné en Équation 14.



**Équation 14 : Réaction entre H<sub>2</sub>S et KOH (imprégnant du CA 6)**

Pour ce CA, la diminution, un peu surprenante, du taux de rétention peut s'expliquer, soit par un débit gazeux mal adapté au CA, soit par une variation de la teneur en H<sub>2</sub>S du biogaz brut pendant l'expérience. En effet, il n'y a pas de raison que la rétention évolue ainsi tant que KOH n'est pas totalement consommé. Une troisième explication peut être un manque d'eau dans le charbon : la réaction se produisant en milieu aqueux, l'abattement ne sera pas optimal si le charbon n'est pas suffisamment humidifié par la vapeur d'eau présente dans le biogaz. Au bout d'un certain temps, l'eau formée par la réaction peut être suffisante et expliquer la stabilisation voire la remontée du taux d'abattement.

La composition de l'imprégnant du CA 3 est confidentielle. Il n'est donc pas possible de donner le mécanisme de chimisorption correspondant.

Si l'on exclut du comparatif les CA imprégnés dont la nature même de l'imprégnant confère l'excellente efficacité d'épuration d'H<sub>2</sub>S, il demeure de grandes variations d'efficacité entre les CA. Les taux de charge sont donnés dans le paragraphe bilan de cette étude dans le Tableau 26 p.195.

**En résumé :** A conditions opératoires similaires, les efficacités épuratoires des CA vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S, sont très variables. Certains CA sont totalement inopérants. Les CA imprégnés pour traiter H<sub>2</sub>S sont nettement plus efficaces. Il pourra être discuté leur rapport coût/efficacité ainsi que leur efficacité vis-à-vis des autres composés traces du biogaz. Le rôle de l'eau dans l'efficacité de ces CA devra également être évalué. L'adsorbant mis au point apporte des informations comparatives qui pourraient être utiles pour évaluer l'adéquation adsorbant/biogaz avant l'installation d'un traitement industriel.

### Essais comparatifs à l'échelle pilote au laboratoire

Le biogaz réel étant constitué de plusieurs centaines de composés traces, il nous a paru intéressant de comparer l'efficacité de quelques-uns des CA sur l'adsorption d'H<sub>2</sub>S "pur" dilué simplement dans une matrice d'azote.

Les CA imprégnés ne sont pas testés en laboratoire pour des raisons techniques. Tout d'abord, les volumes d'H<sub>2</sub>S étalons dilués dans l'azote seraient trop importants et nécessiteraient plusieurs bouteilles de 6m<sup>3</sup> pour une manipulation, ce qui n'est pas envisageable pour des raisons de coûts ainsi que de cinétique, en effet cette dernière serait perturbée par le changement de bouteille. Dans un second temps, pour obtenir une efficacité maximale sur ces charbons, ils doivent être mis en œuvre en présence d'une humidité relative importante car les réactions de chimisorption se produisant en surface des CA sont favorisées en présence d'eau, or, le gaz est sec dans les bouteilles étalons.

Les taux d'abattement pour les différents CA sont présentés sur la Figure 92.

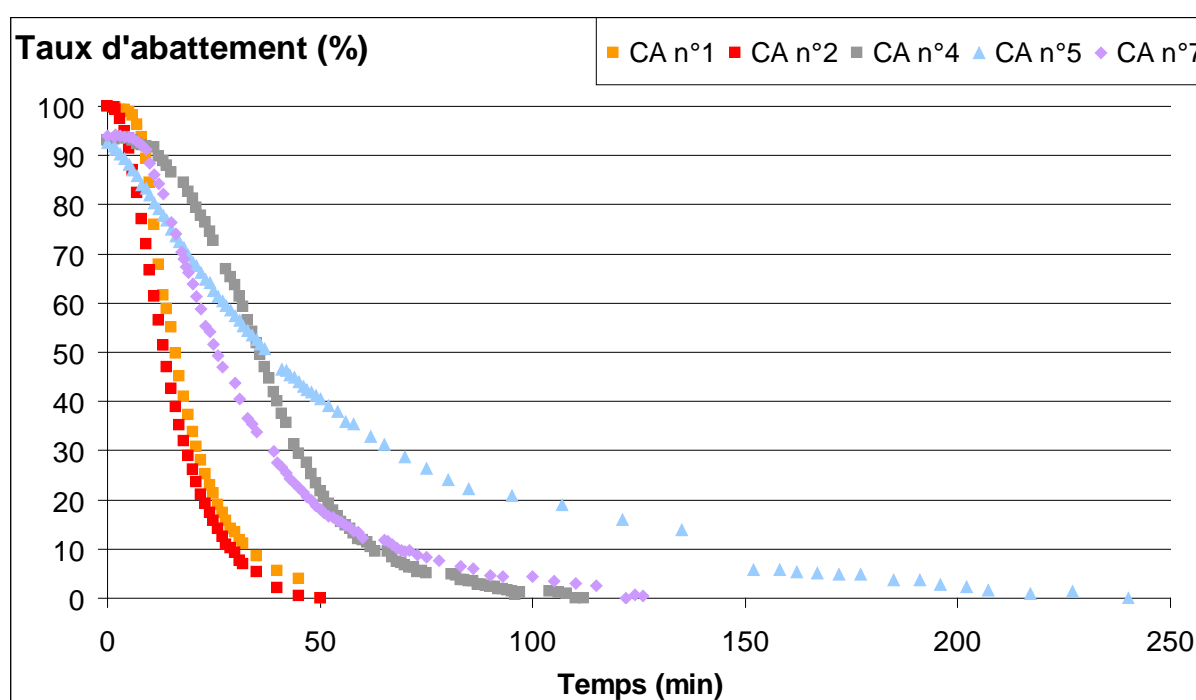


Figure 92 : Evolution des taux d'abattement (%) vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S des 5 CA non imprégnés en condition laboratoire et échelle pilote - [H<sub>2</sub>S] bouteille = 1000 ppmv - Q<sub>gaz</sub>=540 l/h - mCA=100 g

D'un point de vue qualitatif et comparatif, il apparaît que les CA 1 et 2 restent ceux qui sont le plus rapidement saturés en H<sub>2</sub>S. Néanmoins, leurs comportements, en termes d'efficacité épuratoire sont beaucoup plus proches que dans le cas des essais sur biogaz réel.

Les CA 4 et 7 montrent un comportement comparable et une efficacité épuratoire supérieure à celle des 2 précédents.

La courbe relative au CA 5 présente une allure sensiblement différente avec une percée quasi immédiate, mais une durée plus grande avant d'atteindre la saturation.

Globalement, entre les expériences terrains et laboratoire, ce sont les CA 4 et 5 qui montrent les plus grands écarts de comportement. Il ne s'agit ici que d'une réflexion relative à l'allure des courbes. Un comparatif plus fin, au travers du calcul (ou estimation) des taux de charges en mgH<sub>2</sub>S/gCA, sera réalisé à la fin de ce paragraphe.

### Adsorbeur industriel

Un suivi d'un cycle de CA est réalisé sur site pour l'adsorbeur industriel mis en place. A chaque campagne de mesures, les teneurs en H<sub>2</sub>S sont relevées avec le même analyseur sur le biogaz brut en entrée du silo 1, entre les 2 silos, et en sortie du silo 2. Il est à noter que pendant toute la période aucune trace d'H<sub>2</sub>S n'a été détectée en sortie du silo 2. L'abattement d'H<sub>2</sub>S est donc de 100% si l'on considère l'ensemble de l'installation et pour cette durée de fonctionnement.

La Figure 93 présente l'évolution du taux d'abattement d'H<sub>2</sub>S pour le premier silo.

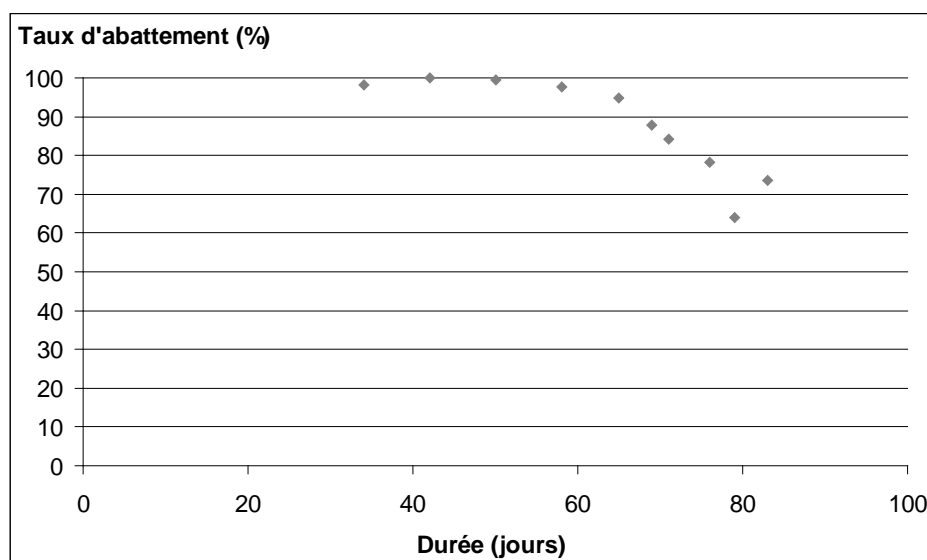


Figure 93 : Evolution du taux d'abattement (%) du silo 1 pour le CA 5 - Echelle filtre industriel -  $Q_{\text{gaz}} = \sim 600 \text{ m}^3/\text{h}$  -  $m_{\text{CA}} = 9 \text{ tonnes}$ .

Pendant toute la période de suivi, les teneurs en H<sub>2</sub>S sur biogaz brut (constatées au moment des relevés) sont relativement stables avec des valeurs voisines de 550 à 600 ppmv avec malgré tout 2 pics constatés à 800 ppmv. Cela ne préjuge en rien des évolutions qui ont pu se produire entre les relevés dont la fréquence est de 1 par semaine en début de suivi, puis de 2 à 3 par semaine après le début de la percée d'H<sub>2</sub>S.

Au vu des résultats, dans les conditions décrites, le taux d'abattement d'H<sub>2</sub>S est resté à 100% pendant environ 55 à 60 jours. Les 20 jours suivants ont vu une perte d'efficacité d'environ 40%, c'est-à-dire que des quantités importantes d'H<sub>2</sub>S et en augmentation rapide, s'adsorbent sur le CA du silo 2. Le changement du silo 1 ne nous a pas permis de suivre son efficacité épuratoire jusqu'à la saturation du CA. Néanmoins, si l'on se réfère à la cinétique, ou au comportement "moyen" des CA testés en petits adsorbeurs, l'extrapolation de la courbe de la Figure 93 indiquerait une saturation totale du silo 1 aux environs d'une centaine de jours de fonctionnement. Il peut s'agir d'une valeur par défaut si la cinétique d'adsorption est surestimée.

### Bilan comparatif sur les quantités d'H<sub>2</sub>S adsorbées dans les différents essais

Le Tableau 26 résume les taux de charge des 7 CA, calculés à partir des différentes expériences qui viennent d'être décrites. Dans la plupart des cas, pour tenir compte de la variabilité des teneurs en H<sub>2</sub>S et des incertitudes de mesures de l'analyseur selon les conditions, nous avons déterminé un intervalle ou une valeur par défaut.

Les intervalles donnés correspondent au calcul réalisé sur 2 types de correction :

- en condition terrain : interpolation linéaire de la teneur d'H<sub>2</sub>S en entrée avec ou sans mise à zéro du palier final ;
- en conditions laboratoire : en se basant sur la teneur théorique de la bouteille en H<sub>2</sub>S ou la teneur mesurée (dans ce cas les teneurs mesurées en entrée et sortie à la saturation sont égales).

**Tableau 26 : Comparaison des taux de charge des adsorbants vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S exprimés en mg d'H<sub>2</sub>S par gramme d'adsorbant**

n°	Taux de charge (mg H <sub>2</sub> S / g d'adsorbant)			
	Laboratoire	Terrain	Industrielle	Données Fabricant
1	2,3 - 2,9	2,1 - 2,4		
2	1,9 - 2,3	0,6 - 0,8		
3		> 32,9		800
4	4,6 - 5,6	9,6 - 16,5		
5	6,8 - 8,1	3,5 - 5,2	>108	
6		>19,4		
7	4,1 - 4,9	7,3 - 7,5		105

De ce bilan, et avec les réserves émises, il ressort que dans la plupart des cas l'efficacité épuratoire des CA vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S est meilleure dans les tests réalisés en laboratoire (3 CA sur 5). Ceci est logique et met en évidence la compétition entre l'adsorption d'H<sub>2</sub>S et celle des autres molécules volatiles présentes dans le biogaz réel.

Nous n'avons pas d'explications du comportement différent des CA 4 et 7 qui "seraient" plus efficaces sur biogaz réel que sur H<sub>2</sub>S seul. Il n'est pas impossible qu'une baisse importante des teneurs en H<sub>2</sub>S du biogaz ait pu se produire pendant l'expérience sur le terrain et ait conduit à surestimer sa capacité d'épuration. Cela indique, d'une façon générale, la nécessité de dupliquer, ou même tripler les essais sur le terrain, pour moyenniser les variabilités ponctuelles de qualité du biogaz.

De manière logique, les 2 CA imprégnés, et destinés spécifiquement à l'épuration d'H<sub>2</sub>S, ont des efficacités épuratoires très supérieures à celles des CA classiques. Cependant le choix d'un CA imprégné doit être discuté en termes du coût, de recyclabilité et de performances vis-à-vis des autres impuretés du biogaz.

D'une manière générale également, les taux de charge sont relativement faibles, quelques mg ou dizaines de mg d'H<sub>2</sub>S adsorbés par g de CA. Cette technique d'épuration d'H<sub>2</sub>S n'est certainement pas la plus efficace et nécessite de surdimensionner les installations industrielles.

Enfin en ce qui concerne le CA 5 qui a pu être testé aux 3 niveaux d'expérience, son efficacité à l'échelle industrielle est supérieure d'un facteur au moins 20, à ce qui a été constaté à l'échelle pilote en condition terrain. Nous n'avons pas accès aux conditions et à la dynamique de circulation du biogaz à l'intérieur du réacteur industriel. Malgré tout, le dimensionnement et la géométrie du filtre industriel, conduisent certainement à une masse volumique apparente plus élevée (par tassement) que dans nos expériences et un meilleur contact gaz-solide en limitant les chemins préférentiels. Il paraît évident que ce sont ces paramètres qui font la différence si les CA utilisés sont exactement les mêmes. Il reste malheureusement un doute sur ce dernier point au vu des écarts constatés.

### 2.5.2. Epuration des COVSi à l'échelle pilote pour le CA 2

Un essai de suivi de l'épuration vis-à-vis des COVSi est réalisé en condition terrain sur le CA 2. Ce suivi est réalisé en 4 campagnes de mesures sur 4 jours différents en reprenant à chaque manipulation le même CA ayant été stocké clos. La Figure 94 présente les résultats des taux d'abattement des 4 campagnes d'analyses en fonction de la durée de fonctionnement cumulée.

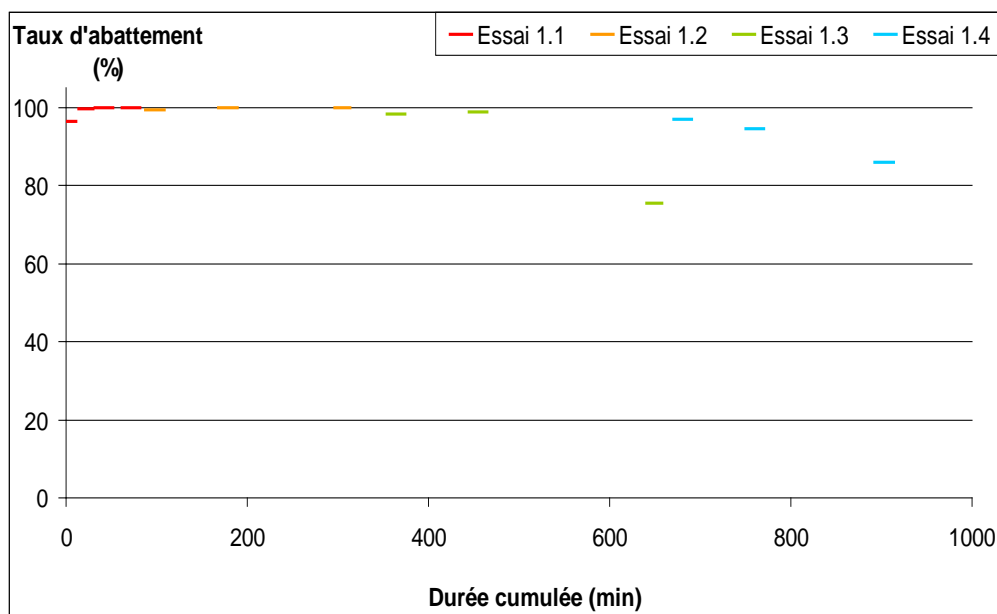


Figure 94 : Taux d'abattement des COVSi polaires par le CA 2 -  $m_{CA} = 150$  g -  $Q_{gaz} = 540$  l/h - Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption en solutions aqueuses -  $V_{gaz}$  cumulé =  $8,4$  m<sup>3</sup> - Durée de fonctionnement cumulée = 930 minutes

Contrairement aux taux d'abattements observés vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S pour ce CA, les taux d'abattement pour les COVSi polaires sont relativement bons (100% de rétention pendant 465 minutes). Cependant, compte tenu du mode de réalisation discontinu des expérimentations, les incertitudes sont relativement fortes ; en effet on observe une remontée du taux d'abattement entre les essais 1.3 et 1.4 pouvant s'expliquer par la désorption de COVSi à l'ouverture de l'adsorbent lors de la réinstallation sur site. Pour obtenir les cinétiques de rétention sans artefacts liés aux durées des manipulations, il faudrait pouvoir réaliser un suivi continu sur site pendant au moins 25 à 30 heures. Cette manipulation serait envisageable par analyse par  $\mu$ GC-MS [Arnold et Kajolinna 2010] ou par GC-MS installée sur site en prélèvements automatisés de gaz directement dans la veine.

De plus, 2 analyses ponctuelles par TD-GC-MS (prélèvement sur tubes Tenax) sont réalisées lors des essais 1.2 et 1.3. Les taux d'abattements individuels pour chaque COVSi lors de ces 2 campagnes de mesures sont respectivement présentés en Figure 95 et Figure 96.

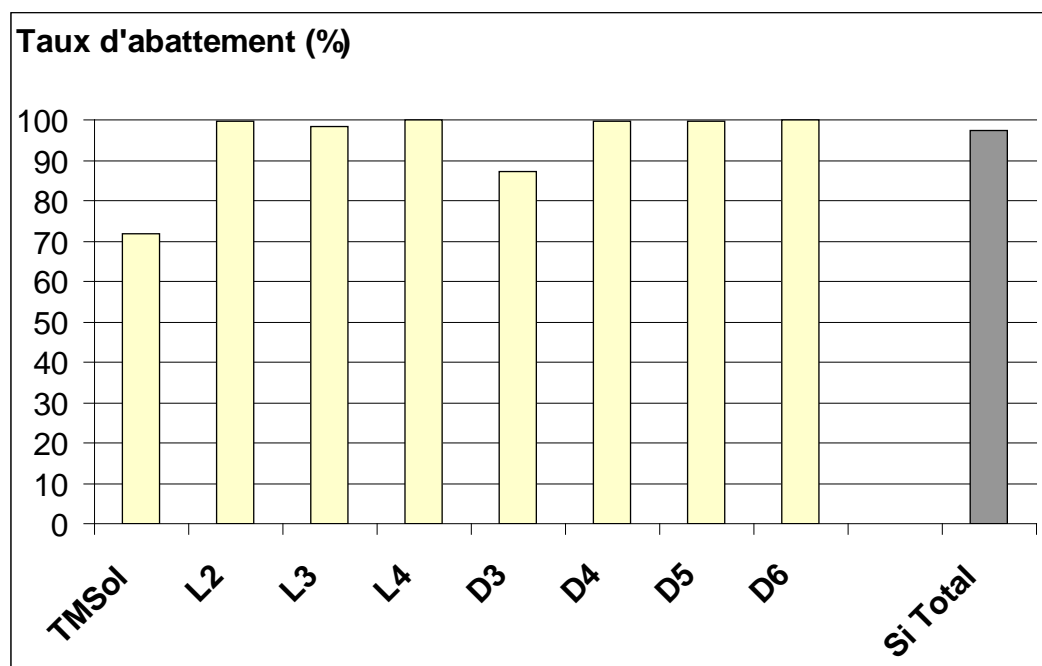


Figure 95 : Taux d'abattement (%) ponctuels des COVSi au cours de l'essai 1.2 (à t = 317 minutes) du CA n°2 - m<sub>CA</sub> = 150 g - D<sub>gaz</sub> = 540 l/h - Analyses par TD-GC-MS ; prélèvements sur tubes TENAX.

Huit COVSi sont détectés à savoir le triméthylsilanol (TMSol), L2, L3, L4, D3, D4, D5 et D6. L5 n'est détecté ni dans le biogaz brut ni dans le biogaz traité. Le taux d'abattement global sur la somme de tous les COVSi analysés, exprimé en équivalent silicium, est de 97% lors de l'essai 1.2 (à t = 317 min).

Les COVSi peu polaires sont dans l'ensemble très bien retenus, à plus de 98% pour L2, L3, L4, D4, D5, et D6. Seul le D3 semble légèrement moins retenu avec 87% de taux d'abattement. Cette rétention moins bonne pour ce composé peut s'expliquer par le phénomène de diminution des interactions avec les molécules de petite taille ; en effet, le D3 est le composé le plus léger de la série des siloxanes cycliques.

Les COVSi polaires semblent les moins bien retenus à savoir 72% de rétention pour le TMSol ; cette molécule est également la plus légère. Deux phénomènes peuvent entrer en jeu pour expliquer cette rétention plus faible que pour les autres COVSi :

- une affinité plus importante du CA vis-à-vis des molécules peu polaires,
- une rétention faible car les interactions molécule/CA ne sont pas assez fortes compte tenu de la taille et de la faible masse moléculaire de ces molécules. Il est connu que les CA classiques sont très peu efficaces pour les molécules de petite taille (en général inférieures à C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>) ; ce qui est le cas du TMSol.

On observe donc une différence de taux d'abattement entre les 2 types d'analyses concernant les COVSi polaires. En effet, par la méthode par absorption en solvant aqueux et analyse ICP-OES, nous obtenons un taux d'abattement de 100% tandis que par la méthode par adsorption sur tube Tenax puis analyse GC-MS, le taux d'abattement pour le TMSol est de 70%. Ceci peut s'expliquer par le biais observé pour l'analyse des molécules légères par prélèvement sur tubes Tenax présenté dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 3 p.153) ainsi que par l'ensemble des incertitudes de mesures.

La Figure 96 présente les résultats du second suivi pendant l'essai 1.3 (à t = 623 min).



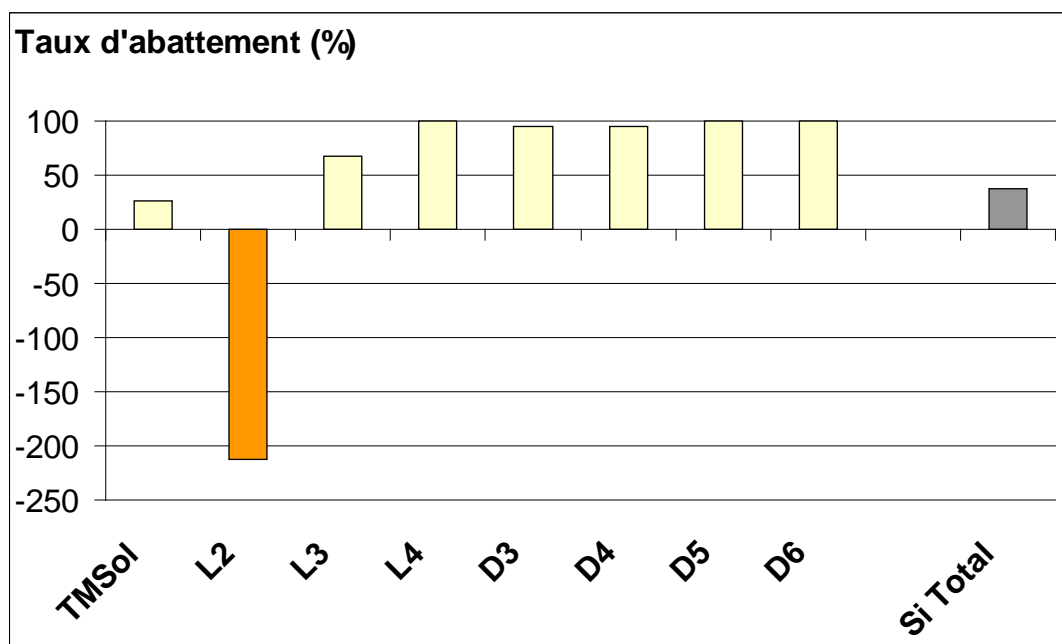


Figure 96 : Taux d'abattement (%) ponctuels des COVSi au cours de l'essai 1.3 (à  $t = 623$  minutes) par le CA 2 -  $m_{CA} = 150$  g -  $D_{gaz} = 540$  l/h - Analyses par TD-GC-MS ; prélèvements sur tubes TENAX.

Après cette durée de manipulation ( $t=623$  min) on observe un relargage important de L2 explicable par de potentielles recombinaisons de TMSol en L2 au sein de l'eau accumulée dans l'adsorbant [Ignatyev *et al.* 2004], [Varaprath *et al.* 2006], ainsi que par la très grande volatilité de cette molécule (COVSi peu polaire le plus volatil) qui entraîne sa désorption. Ce phénomène de relargage de L2 (concentration en sortie de filtre supérieure à celle en entrée) a également été rapporté dans la littérature [Wheless *et Pierce* 2004] [Arnold *et Kajolinna* 2010].

La formation de liaisons Si-O par condensation des silanols est catalysée en milieu acide [Purkayastha *et Baruah* 2004], condition qui peut être présente en surface du CA. Ce dernier adsorbe une partie d'H<sub>2</sub>S et l'eau du biogaz, les pores du CA peuvent alors être assimilés à de mini-réacteurs favorisant la condensation du TMSol, et engendrant donc un fort relargage de L2.

Une autre explication peut venir de la compétition sur les CA entre les molécules de diverses masses molaires. Les molécules les plus lourdes prennent les sites d'adsorption en désorbant les plus légères (dans ce cas L2) ; ce phénomène est néanmoins minime pour le TMSol : ce dernier étant soluble en milieu aqueux, il se retrouve piégé par absorption dans l'eau de condensation piégée dans les pores du CA.

Ce relargage de L2 pourrait être potentiellement minimisé par l'abattement du TMSol avant l'entrée du biogaz sur le CA. En effet, si le TMSol était éliminé au préalable, il n'y aurait pas formation de L2 par condensation de TMSol. Le L2 potentiellement relargué ne serait alors que du L2 résultant d'une mauvaise adsorption (et/ou d'une compétition avec les molécules plus lourdes).

Au vu des résultats précédents, et afin d'approcher au maximum la saturation du CA pour pouvoir calculer un taux de charge, au moins sur les COVSi polaires, une manipulation est réalisée sur une petite charge de 50 g de CA, bien que dans ces conditions, les paramètres de fonctionnement ne sont pas tous dans les conditions optimales préconisées par les fabricants. En effet, la hauteur de lit est faible (8,3 cm) ; cependant le temps de contact est encore

correct : 0,7 s. L'évolution du taux d'abattement dans ces conditions est présentée en Figure 97.

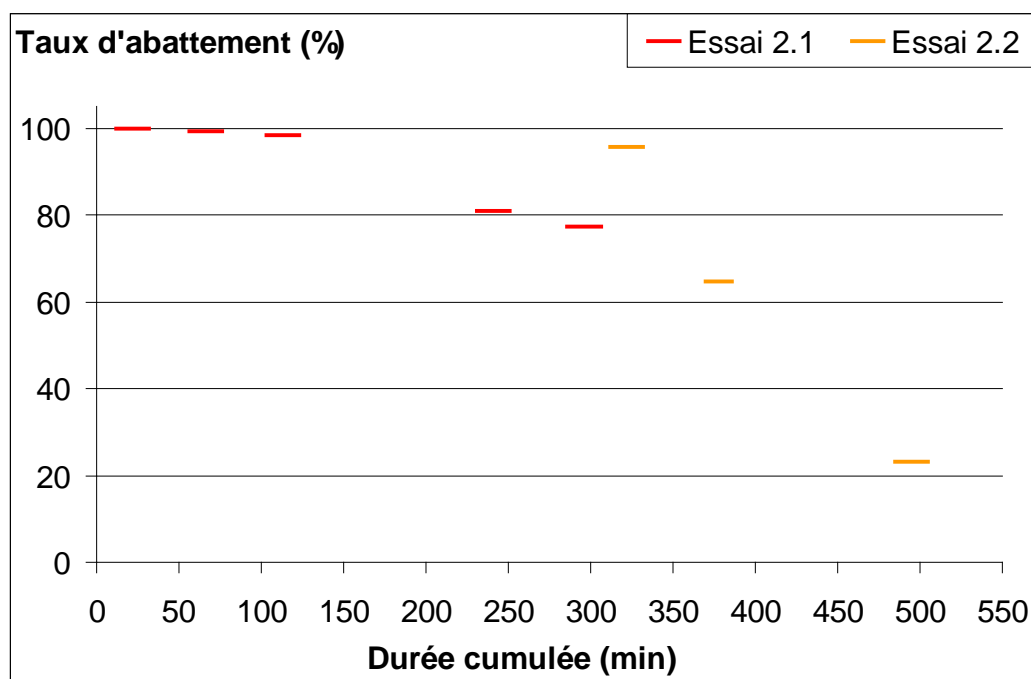


Figure 97 : Taux d'abattement (%) des COVSi polaires pour le CA 2 -  $m_{CA} = 50$  g -  $Q_{gaz} = 540$  l/h - Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption en solutions aqueuses -  $V_{gaz}$  cumulé = 4,6 m<sup>3</sup> - Durée de fonctionnement cumulée = 513 minutes

Ces manipulations complémentaires ont permis d'observer la diminution du taux d'abattement souhaitée, sur les COVSi polaires (compte tenu de la méthode d'analyse).

Le taux de charge approximatif pour le CA 2, vis-à-vis des COVSi polaires, est de l'ordre de 0,6 mgSi/gCA ; si l'on considère que seul le TMSol est analysé ce taux de charge en Si est équivalent à 1,8 mgTMSol/gCA. Cette valeur est très faible mais non aberrante comparée à un taux de charge global en COVSi "annoncé" à l'échelle industrielle de l'ordre de 20 mgCOVSi/gCA [Communication personnelle de Chemviron Carbon]. Le TMSol étant une molécule de faible masse molaire, son adsorption sur CA n'est pas optimale.

De plus, ces valeurs sont à relier aux taux de charge moyens annoncés pour les COV (tous types confondus) en adsorption sur CA : 200 mg/gCA. Les taux de charge pour les COVSi semblent donc bien inférieurs aux taux de charge globaux des COV.

**En résumé :** Aux réserves près sur les comparatifs possibles entre les 2 méthodes d'analyses utilisées, il est tout de même possible d'exprimer certains résultats, ou tendances concernant l'adsorption des COVSi sur CA :

- Les COVSi peu polaires sont mieux retenus que le TMSol polaire ;
- Les COVSi les plus légers sont logiquement moins bien adsorbés ;
- Il y a probablement formation de L2 par condensation de TMSol in situ ;
- Les taux de charge (en mgSi/m<sup>3</sup> de biogaz) paraissent faibles par rapport aux autres COV.

### 3. Traitement gaz-liquide = absorption

**Objectif :** Mise au point d'un traitement simple et peu coûteux pour abattre les COVSi polaires du biogaz dans le but de réaliser un prétraitement du biogaz avant les traitements classiques par CA.

Le procédé d'absorption gaz-liquide est fondé sur le principe du transfert d'un, ou de plusieurs constituants, d'une phase gazeuse dans une phase liquide. Il s'opère des transferts de matière entre les deux phases au sein du contacteur gaz-liquide. Dans cette étude, l'absorption gaz-liquide est menée dans une colonne à garnissage fonctionnant à contre-courant.

Le choix d'expérimenter un procédé par absorption gaz-liquide sans réaction chimique sur un biogaz d'ISDND résulte du constat suivant : les résultats obtenus grâce au kit d'échantillonnage des COVSi développé par le LGCIE ont montré une forte solubilité des composés siliciés polaires dans un solvant aqueux. Ainsi, un lavage du biogaz dans une colonne d'absorption, en utilisant simplement de l'eau comme solvant, peut potentiellement apporter de bons résultats d'épuration sur les COVSi les plus polaires, soit 1/3 environ des COVSi d'ISDND, c'est-à-dire principalement le TMSol [Crest *et al.* 2009]. D'autre part, si ce procédé est efficace, il sera facile à mettre en place au niveau industriel en utilisant en tant que solvant une eau de procédé de l'ISDND (telle que des lixiviats) ou de l'eau provenant des bassins de rétention d'eau de pluie, ou de ruissellement installés dans la plupart des ISDND. De plus, une absorption gaz-liquide sur un flux de biogaz peut permettre l'élimination d'autres composés polaires ou solubles.

#### 3.1. Principe du pilote de traitement gaz-liquide

Le pilote dimensionné et conçu au LGCIE est schématisé sur la Figure 98.

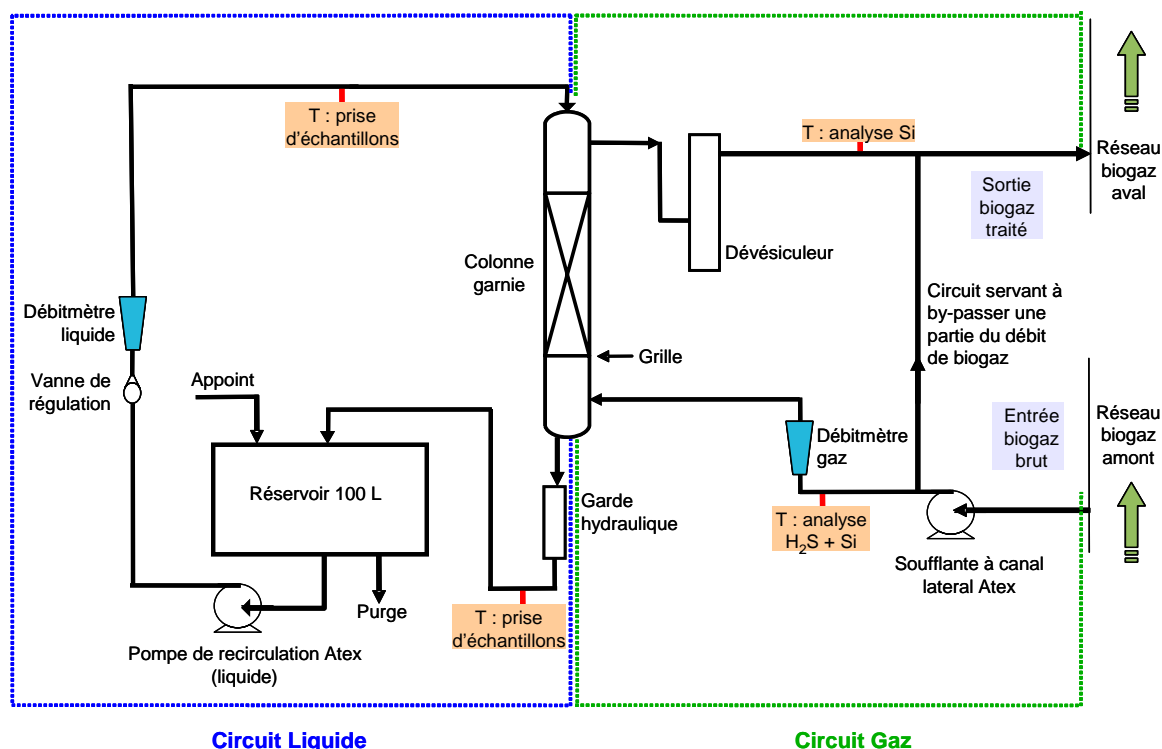


Figure 98 : Schéma du dispositif de traitement gaz-liquide

Des photographies du pilote sont données en Figure 99.



Figure 99 : Photographies du pilote de traitement gaz-liquide

Un piquage sur la canalisation de biogaz du site est réalisé afin de dériver une partie du flux en amont du moteur de valorisation. Les expériences seront réalisées dans une zone ATEX (zone 2). Du matériel ATEX a donc été nécessaire (pompe pour le liquide, soufflante pour le gaz). Une soufflante à canal latéral ATEX [CL 12/21 G ; Mapro International S.r.l.] permet l'acheminement du biogaz de la canalisation vers le pilote. Un circuit permet de by-passer une partie du biogaz. Un rotamètre permet de mesurer le débit avant l'entrée dans la colonne d'absorption. La circulation du biogaz dans la colonne se fait de manière ascendante. En sortie de colonne, le biogaz véhiculant des gouttelettes d'eau est déshumidifié par un dévésiculateur vertical [éliminateur Knit ; Tissmétal]. Le biogaz traité est ensuite réinjecté dans le réseau.

Pour le solvant, un réservoir de 100 l en inox permet d'approvisionner le circuit liquide, soit en boucle fermée, soit avec la possibilité de faire un appoint ; une purge permet la vidange du réservoir. Le revêtement intérieur du réservoir lui confère une protection contre la corrosion. Une pompe centrifuge ATEX [CS 22E ; Calpeda] entraîne le liquide depuis la cuve jusqu'en haut de la colonne. Un débitmètre à flotteur permet de mesurer le débit de liquide. En haut de colonne, une douchette permet de répartir le liquide sur le diamètre de la colonne. La circulation du liquide dans la colonne se fait de manière descendante. Le solvant est évacué en bas de colonne via une garde hydraulique. Cette garde a pour objectif d'empêcher le passage du gaz vers le bas, le contraignant ainsi à passer dans la colonne.

Des points de prélèvement permettent la prise d'échantillons du gaz en sortie de colonne (gaz traité), et du liquide entrant et sortant de la colonne.

Le corps de la colonne est constitué d'un tube en PVC dont le diamètre intérieur est de 10,3 cm (diamètre extérieur = 11,0 cm). Le garnissage est constitué d'anneaux de Raschig en polyamide (ce sont des cylindres creux dont la hauteur et le diamètre mesurent 10 mm). Afin d'éviter tout relargage de silicium, il était impossible d'utiliser des anneaux en verre

(silice) dans cette étude. Le rapport diamètre intérieur de la colonne sur diamètre nominal du garnissage est par conséquent de 10,3, ce qui est acceptable même si ce n'est pas idéal : pour des colonnes remplies d'un garnissage en vrac, la littérature recommande un rapport diamètre intérieur de la colonne sur diamètre nominal du garnissage supérieur ou égal à 12 [Copigneaux 1993]. Cependant, l'inconvénient des garnissages de petite taille est qu'ils impliquent un fonctionnement avec des vitesses de gaz faibles ; nous avons donc dû faire un compromis.

Pour éviter les effets de bord, on recommande une hauteur de garnissage qui ne soit pas plus de 8 fois supérieure au diamètre de la colonne. La hauteur de garnissage théorique nécessaire peut être calculée si l'on dispose des données d'équilibre (constante de Henry des composés à absorber), ce qui n'est pas le cas ici. La hauteur de garnissage est ici égale à environ 80 cm.

### 3.2. Optimisation des paramètres de fonctionnement

A l'aide d'une étude réalisée au laboratoire, en utilisant de l'air et de l'eau comme fluides, nous avons pu déterminer des conditions de fonctionnement qui paraissent optimales d'un point de vue hydrodynamique.

Cette détermination est basée sur le protocole suivant : on fixe un débit de liquide et on augmente progressivement le débit de gaz. Pour chaque débit de gaz, on note la perte de charge. Lorsqu'on augmente le débit de gaz, la perte de charge augmente linéairement avant l'engorgement. Lorsqu'on atteint l'engorgement, la perte de charge augmente fortement. Les conditions optimales d'un point de vue hydrodynamique correspondent à un débit de gaz de 60-70% du débit d'engorgement. Nous choisissons de nous placer à 65%.

Cette étude préliminaire n'est pas détaillée dans ce document mais le Tableau 27 en présente les résultats.

Tableau 27 : Conditions hydrodynamiques optimales pour l'absorption gaz-liquide (Essais réalisés en laboratoire sur de l'eau et de l'air)

Débit liquide ( $Q_{liq}$ ) (l/h)	Débit gazeux ( $Q_{gaz}$ ) expérimental à l'engorgement  m <sup>3</sup> /h	Débit gazeux ( $Q_{gaz}$ ) optimal (65% de l'engorgement)  (m <sup>3</sup> /h)
50	20	13
100	18	12
200	17	11

Conformément à la théorie, plus le débit liquide est élevé, plus le débit gazeux optimal est faible. Ainsi, pour avoir une vitesse de gaz importante, et traiter un volume important de biogaz dans un temps minimum, il faut travailler avec un débit de liquide faible. Nous avons choisi un compromis, avec un débit liquide fixé à 100 l/h, pour les expériences d'absorption sur le terrain.

### 3.3. Instrumentations de mesure et de prélèvement

Se référer au § 2.4 p.189 de ce même chapitre.

### 3.4. Résultats et discussion

Les conditions des essais de traitement par absorption gaz-liquide réalisés sur site sont choisies dans le but d'épurer les COVSi polaires (principalement le TMSol) présents

dans le biogaz, ceux-ci étant relativement mal adsorbés sur CA et générant par condensation du L2 au sein du CA.

Les solvants testés sont l'Eau Déminéralisée (ED) et l'eau du réseau. Deux types d'essais sont réalisés, en circuit fermé (= discontinu = recirculation de la solution de lavage dans la colonne) ou en circuit ouvert (= continu = alimentation en eau "propre" en continu = flux perdu).

### 3.4.1. Taux d'abattement avec recirculation de la solution de lavage

Les essais de lavage du biogaz avec recirculation sont réalisés avec deux types de solvants à savoir ED et eau du réseau. Concernant l'eau du réseau, des essais sont réalisés sur 2 ISDND (ISDND 1 et ISDND 2) dont les teneurs en COVSi polaires du biogaz sont respectivement en moyenne de l'ordre de 6 et 9 mgSi/Nm<sup>3</sup>. Pour l'ISDND 1, l'eau courante sur le site provient directement de la nappe phréatique, tandis que l'eau de l'ISDND 2 est de l'eau potable du réseau de distribution. Les teneurs en Si intrinsèques à ces 2 eaux (fond géochimique) sont respectivement de 11 et 2,8 mgSi/l. Les résultats des différents essais sont donnés en Figure 100. Les débits gazeux sont donnés dans un intervalle, compte tenu des fluctuations observées lors des expérimentations.

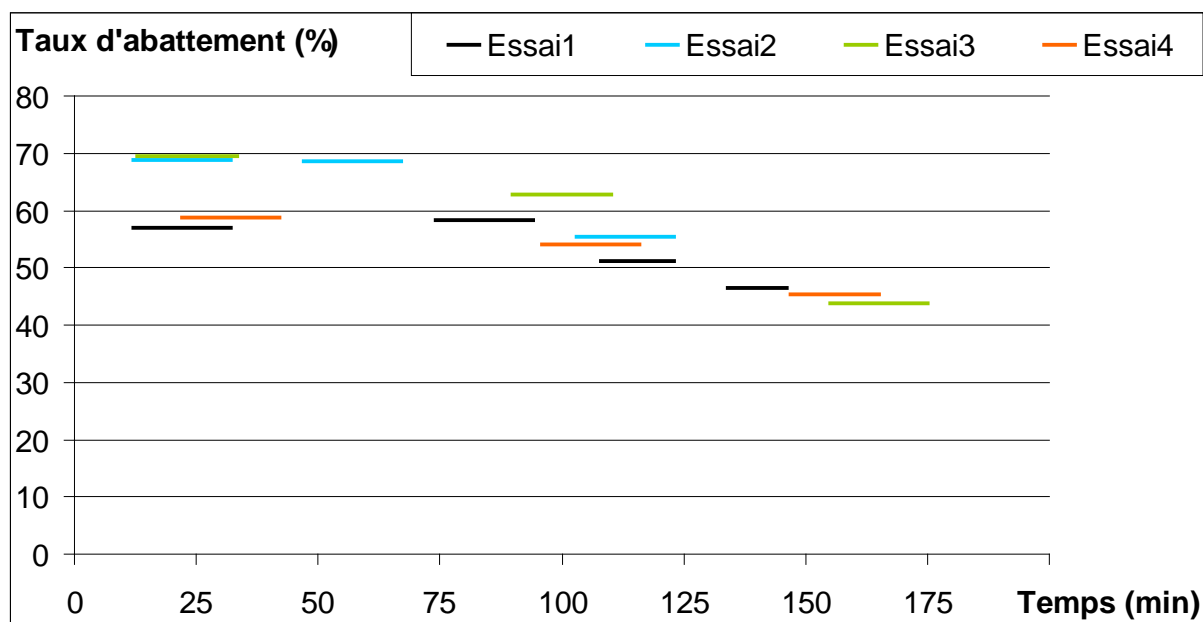


Figure 100 : Taux d'abattement en % du silicium issu des COVSi polaires pour 4 essais d'absorption gaz-liquide réalisés avec recirculation - Analyse des COVSi polaires par absorption en solution aqueuse et analyse ICP-OES -  $V_{liq} = 80$  l ;  $Q_{liq} = 100$  l/h pour tous les essais - Essai1 : ISDND 1, Eau Déminéralisée,  $D_{gaz} = 12-18$  m<sup>3</sup>/h - Essai2 : ISDND 1, Eau du réseau,  $D_{gaz} = 10$  m<sup>3</sup>/h - Essai3 : ISDND 1, Eau du réseau,  $D_{gaz} = 8-12$  m<sup>3</sup>/h - Essai4 : ISDND 2, Eau du réseau,  $D_{gaz} = 12-14$  m<sup>3</sup>/h.

Ces courbes d'abattement sont l'image de l'absorption des COVSi polaires principalement, ces derniers représentant environ 1/3 des COVSi des biogaz utilisés (cf. Figure 66 et Figure 101b pour les teneurs en COVSi des ISDND 2 et 1).

Les taux d'abattement initiaux sont de l'ordre de 60-70% et diminuent progressivement. Un taux d'abattement d'environ 45% est obtenu au bout de 175 min de fonctionnement, que ce soit avec de l'ED ou de l'eau du réseau. La solubilisation des COVSi polaires n'est pas gênée par la présence de minéraux en solution. Des eaux de procédés peuvent donc sans doute être employées voire de l'eau de pluie. Des essais complémentaires doivent être réalisés pour s'en assurer.

La Figure 101a présente les taux de rétention à un instant donné ( $t = 90$  min) pour chaque COVSi analysé dans le biogaz lors de l'essai 2. Les analyses des COVSi sont réalisées, dans ce cas, par TD-GC-MS après prélèvement sur tube Tenax. Les teneurs absolues des COVSi dans le biogaz brut sont données sur la Figure 101b.

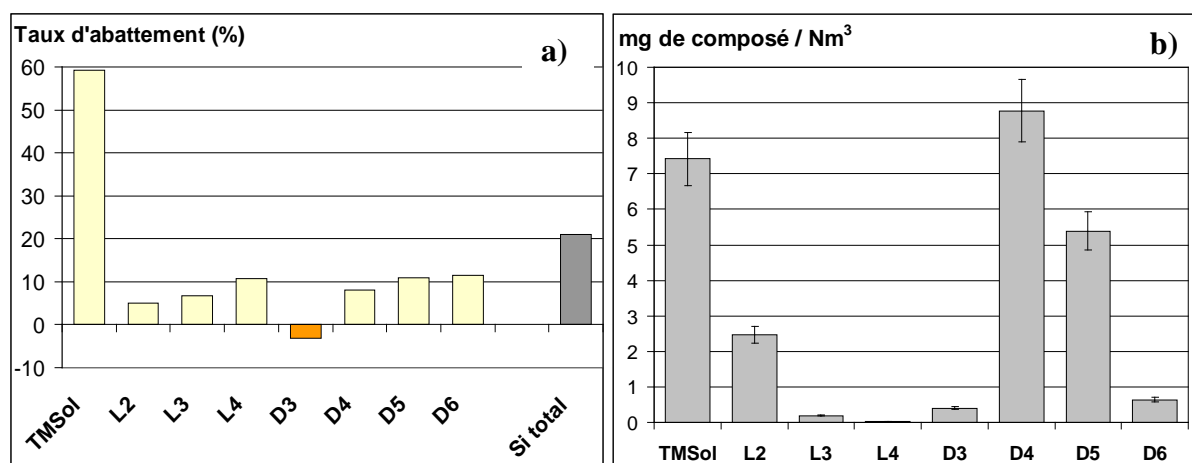


Figure 101 : a) Taux d'abattement en % des COVSi et de l'équivalent silicium total – Analyse réalisée au cours de l'essai 2 d'épuration gaz-liquide (ISDND 1) à  $t = 90$  min. b) Teneurs individuelles des COVSi dans le biogaz brut à  $t = 65$  min

Le taux d'abattement global des COVSi est de 20%. Le composé majoritairement retenu est bien le TMSol. Son taux de rétention est de 59%, valeur à rapprocher des taux de rétention obtenus par analyse globale par absorption (de l'ordre de 60%) présentés ci avant sur la Figure 100 à  $t = 90$  min lors de l'essai 2. Ceci confirme logiquement le fait que les composés piégés en milieu aqueux sont les COVSi polaires. Les COVSi peu polaires sont tout de même un peu retenus (aux alentours de 10%). Ceci est en partie expliqué par les solubilités (bien que faibles) de ces composés dans l'eau (cf. Tableau 14). La Figure 102 présente les taux de rétention théoriques que l'on pourrait observer pour l'ensemble des COVSi lors de cet essai en se basant sur les teneurs mesurées dans le biogaz (Figure 101b) et sur les limites de solubilité de ces composés dans l'eau à 25°C (cf. Tableau 14). Ces valeurs sont maximisées car la solubilité diminue avec la température, et cet essai terrain a été réalisé à une température extérieure de 6,5°C.

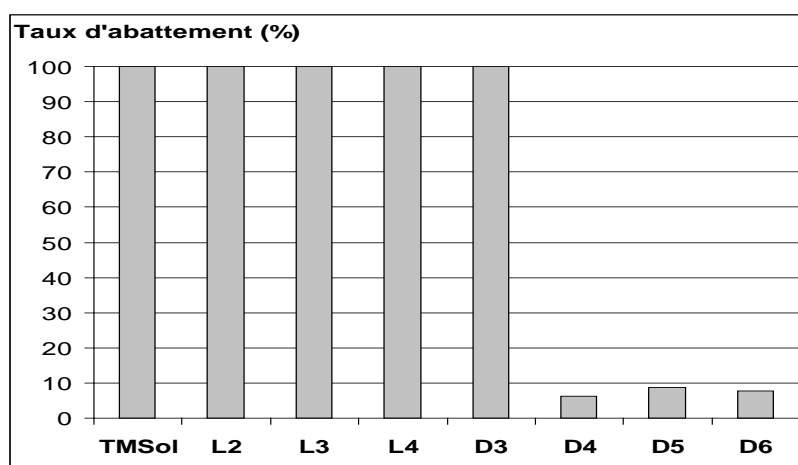


Figure 102 : Taux d'abattement maximum théoriques basés sur les teneurs des COVSi dans le biogaz brut et leurs limites de solubilité dans l'eau à 25°C (cf. Tableau 14)

Il ressort de ceci que les taux de rétention non nuls obtenus pour des COVSi peu polaires dans notre étude ne sont pas aberrants. Il semble possible d'en abattre une partie par un traitement à l'eau, compte tenu des teneurs absolues de ceux-ci, à l'exception de D4, D5 et D6. Les écarts par rapport à ces valeurs maximales théoriques de 100% pour TMSol, L2, L3, L4 et D3 s'expliquent premièrement par la température lors de l'essai (7°C) qui diminue la solubilité ; et deuxièmement par un contact gaz-liquide au sein de la colonne d'absorption probablement non optimal pour permettre de solubiliser totalement les composés. De plus pour D4, D5 et D6, un abattement maximum théorique de 3 à 8% pourrait être observé dans les conditions de l'essai (qualité du biogaz), or, nous observons des taux d'abattements supérieurs (entre 8 et 11%) ; ces écarts sont à relier aux incertitudes expérimentales liées aux débits, analyses, etc., ainsi qu'aux incertitudes sur les valeurs de solubilité qui peuvent varier fortement suivant les sources.

Une petite anomalie apparaît sur la Figure 101, en ce qui concerne le D3. Sa teneur en sortie de colonne est légèrement plus importante (+3%) qu'en entrée. Il est délicat de discuter des hypothèses relatives à ce faible écart, compte tenu des faibles teneurs absolues de D3 dans ce biogaz et des incertitudes analytiques préalablement signalées.

Parallèlement, les teneurs des composés majoritaires du biogaz ont été déterminées en amont et en aval des solutions de traitement. Le détail des résultats n'est pas présenté mais il en ressort que les teneurs en CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> restent inchangées et les teneurs en H<sub>2</sub>S très légèrement diminuées en début de manipulation. Ceci est à corréliser avec la solubilité d'H<sub>2</sub>S dans l'eau : 437 ml d'H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> dans 100 ml d'eau à 0°C (186 ml à 40°C) [*Handbook of Chemistry and Physics 1992-93*], si la limite de solubilité est atteinte et qu'aucune autre espèce n'est présente ; le pH<sup>1</sup> des solutions serait imposé par H<sub>2</sub>S et théoriquement compris entre 4,07 et 3,96. La Figure 103 présente l'évolution du pH en bas de la colonne d'absorption lors de l'essai 4 réalisé avec recirculation de la solution de lavage.

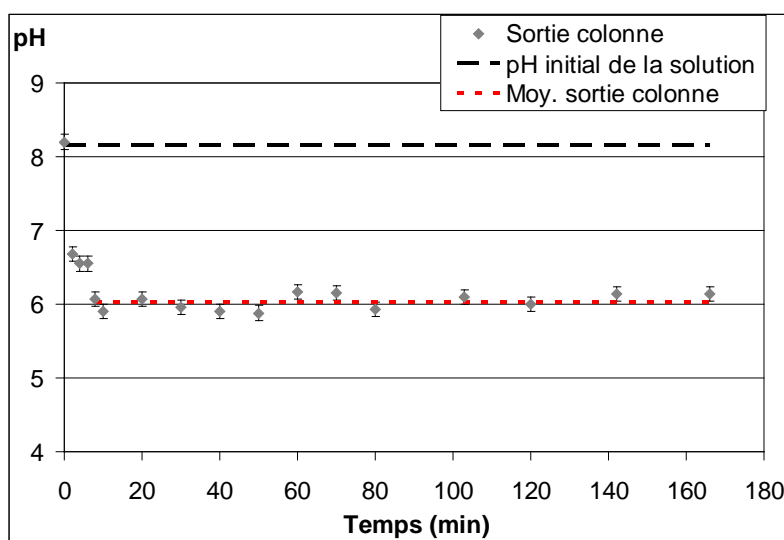


Figure 103 : Evolution du pH de la solution de lavage en sortie de colonne - Essai 4 : ISDND 2, Eau du réseau (recirculation),  $Q_{\text{gaz}}=12-14 \text{ m}^3/\text{h}$  ;  $T_{\text{extérieur}} = 11^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup> Mode de calcul du pH basé sur la première acidité d'H<sub>2</sub>S car  $\Delta pK_A > 3$  donc la deuxième acidité est négligeable. D'après le diagramme de Flood H<sub>2</sub>S est un acide faible donc  $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_A - \log C_A)$ .  $C_A$  étant la concentration correspondant à la limite de solubilité à la température donnée et  $pK_{A1} (\text{H}_2\text{S}) = 7$ .



Le pH initial de l'eau du réseau est de 8,15. Suite à la mise en route du pilote d'adsorption le pH de la solution de lavage diminue rapidement pour se stabiliser à un peu plus de 6. Le pH correspondant à la limite de solubilité d'H<sub>2</sub>S (pH aux alentours de 4) n'est pourtant pas atteint. Après un établissement rapide d'un équilibre, le pH de la solution de traitement semble être imposé. Il peut s'agir par exemple de réaction acido-basique entre les différentes espèces du biogaz solubilisées dans l'eau.

Le traitement à l'eau permettrait donc d'éliminer une faible partie des gaz acides présents dans le biogaz tels que H<sub>2</sub>S.

### 3.4.2. Taux d'abattelements en continu (= flux perdu)

Le taux d'abattement maximal est obtenu pour un fonctionnement avec une alimentation en eau "propre" en continu, c'est-à-dire à flux perdu (Figure 104).

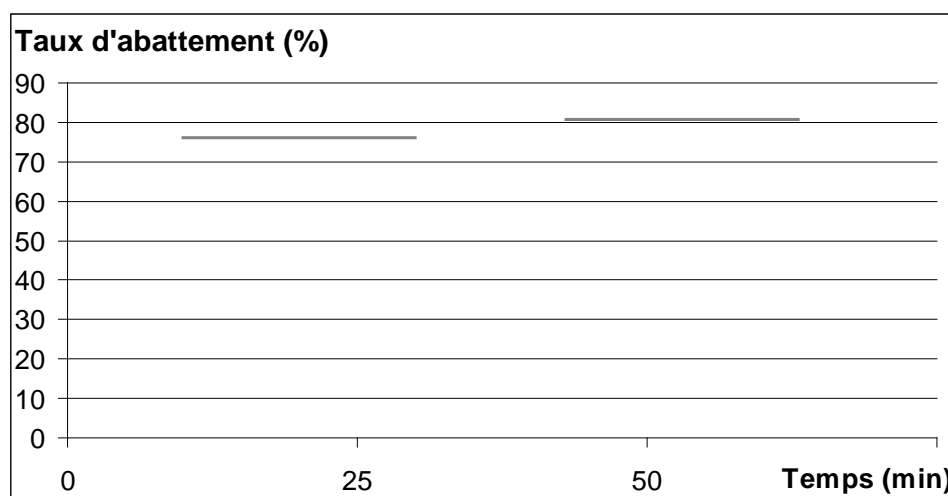


Figure 104 : Taux d'abattement en % du silicium issu principalement des COVSi polaires lors de l'absorption gaz-liquide en fonctionnement continu - ISDND 1 : Eau du réseau -  $Q_{liq} = 100l/h$  -  $Q_{gaz} = 12-14m^3/h$

Le taux d'abattement obtenu en fonctionnement continu est de l'ordre de 80%, ce silicium épuré provient principalement des COVSi polaires solubilisés et d'une faible fraction de COVSi peu polaires (cf. Figure 101a), ce "régime permanent" est très acceptable. Ce taux d'abattement est un peu supérieur, mais proche de celui obtenu au début des expériences avec recirculation d'eau, ce qui est logique.

Les taux de charge instantanés en mgSi/l des solutions de lavage en fonctionnement continu sont donnés en Figure 105. Il s'agit de la concentration en Si mesurée en bas de la colonne d'absorption.

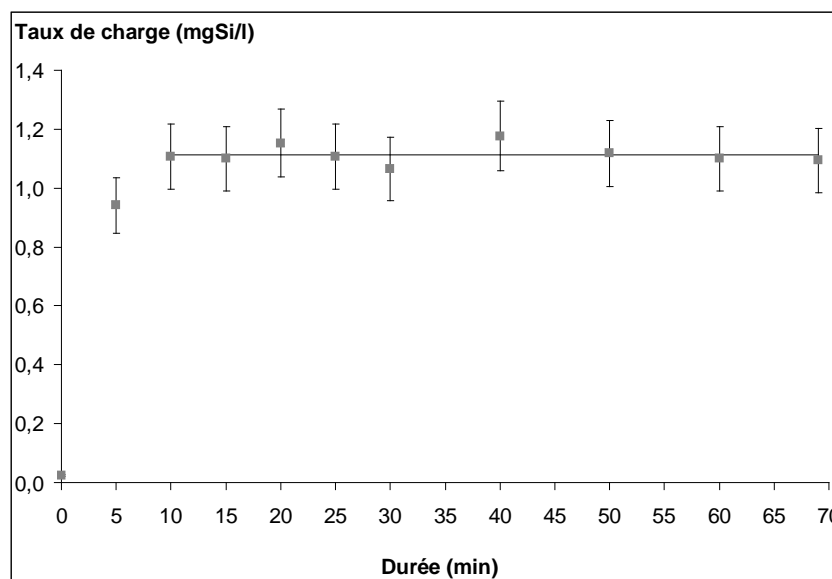


Figure 105 : Taux de charge instantanés (en mgSi/l) du solvant (= eau du réseau) en fonctionnement à flux perdu -  $Q_{\text{gaz}} = 12-14 \text{ m}^3/\text{h}$  -  $Q_{\text{liq}} = 100 \text{ l/h}$  - Le fond géochimique de l'eau du réseau est soustrait

Le régime permanent est établi très rapidement (moins de 10 min). On atteint des taux de charge de l'ordre de 1,1 mgSi/l d'eau en sortie de colonne d'épuration ; ce taux est stable. Il est dépendant des conditions opératoires ; ainsi en les modifiant (temps de contact, géométrie des garnissages), il pourrait être optimisé.

La limite de solubilité du TMSol dans l'eau n'est pas atteinte (312 mgSi/l), mais ce taux de charge, en fonctionnement à flux perdu, ne peut être atteint compte tenu des teneurs de ce composé dans le biogaz. En optimisant les conditions de traitement, il devrait être possible d'approcher une épuration totale du TMSol présent dans le biogaz.

Le Tableau 28 présente les flux horaires de silicium issu des COVSi polaires dans le biogaz brut et absorbés dans l'eau de traitement.

Tableau 28 : Bilan matière du traitement par absorption gaz-liquide en fonctionnement à flux perdu

	Gaz	Liquide
mgSi/h	67-78	110

Le bilan matière résultant est relativement concordant au vu des incertitudes de mesures du silicium et des conditions expérimentales de terrain pour lesquelles la composition du biogaz entrant ne peut être contrôlée et des fluctuations de débits observées.

**En résumé :** Le traitement gaz-liquide à l'eau retient principalement les COVSi polaires présents dans le biogaz. Une petite fraction des COVSi peu polaires est tout de même épurée.

Un traitement du biogaz par lavage à l'eau permet une épuration efficace des COVSi polaires du biogaz que ce soit en fonctionnement discontinu ou continu. Les taux d'abattement sont respectivement de 60 et 80%.

Après avoir étudié la faisabilité d'un prétraitement par absorption gaz-liquide à l'eau, il est indispensable de s'intéresser à la gestion des déchets générés par le traitement. La régénération sur site est la voie la plus "développement durable" en gestion des ressources en

eau. Le paragraphe suivant traite donc d'une voie possible de régénération des effluents liquides du traitement par absorption.

### 3.4.3. Régénération des solutions de lavage - Faisabilité

Une solution possible de régénération simple et peu coûteuse est basée sur le principe de stripping. Il s'agit de désorber les COVSi du solvant en envoyant de l'air propre (ou une partie du biogaz épuré) au sein de l'effluent généré.

Des essais de régénération des solutions de traitement (matrice ED) par aération mécanique (agitation magnétique en récipients ouverts) sont réalisés et présentés en Figure 106.

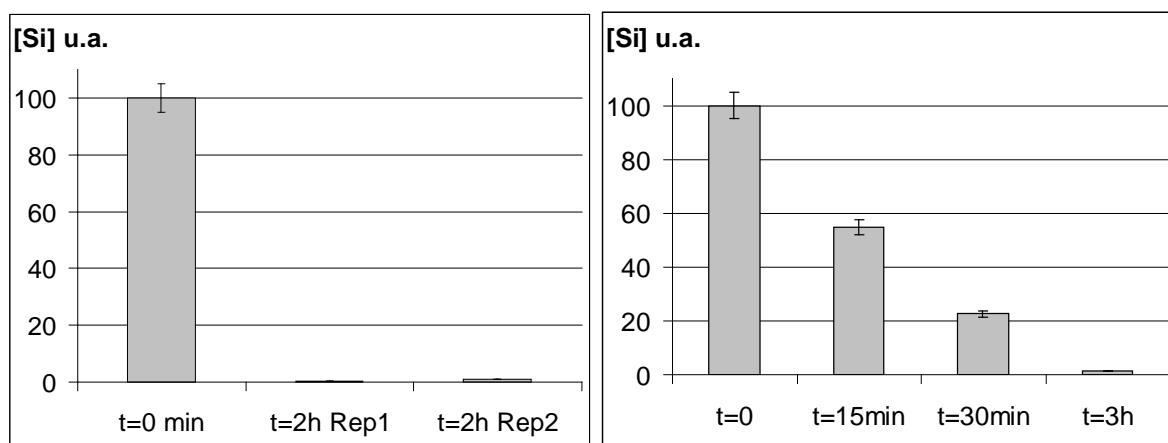


Figure 106 : Régénération des solutions de lavage par aération mécanique (agitation) - Concentration en Si normalisée à 100% sur la solution initiale

En seulement 15 minutes d'aération mécanique, 50% des COVSi sont volatilisés de la solution de lavage. Au bout de 2h la teneur de la solution en Si est quasi nulle et ceci est reproductible. Ces essais ne sont pas optimisés mais montrent la faisabilité de régénération des solutions de lavage du biogaz à moindre coût : un simple stripping est suffisant. Renvoyer le strippat vers une torchère pour oxyder les COVSi désorbés permettrait de fonctionner en circuit fermé tout en conservant les taux de rétention obtenus en continu. Ainsi un prétraitement à l'eau éliminerait les COVSi polaires du biogaz et diminuerait les coûts de traitement par charbon actif en diminuant les teneurs des COVSi entrants. De plus cette technique présente un double intérêt : le TMSol étant très mal retenu sur les CA utilisés industriellement, l'éliminer en amont du filtre CA éviterait également des percées rapides en L2 (générées par condensation du TMSol), et ainsi des remplacements de CA trop fréquents.

## 4. Bilan et réflexion

Les travaux qui viennent d'être présentés ne peuvent pas être considérés comme une étude académique de procédés au sens strict.

La nécessité de développer un outil d'utilisation simple, et permettant de comparer rapidement l'efficacité épuratoire de différents adsorbants est venue de constatations sur le terrain. Les gestionnaires de biogaz sont souvent dans l'incapacité de discuter du choix du système de traitement le plus adapté à leur site, et en particulier à leur biogaz.

Les expériences réalisées démontrent que la performance d'un traitement par adsorption est très dépendante de la qualité intrinsèque de l'adsorbant vis-à-vis des caractéristiques du biogaz. Les CA comparés ont des efficacités épuratoires très différentes vis-à-vis de l'élimination d'H<sub>2</sub>S. Les CA imprégnés sont naturellement les plus performants, mais avec des surcoûts voisins d'un facteur 3 et une efficacité vis-à-vis des autres COV qui reste à démon-

trer. Les CA "standards" ont des taux de charge qui sont faibles vis-à-vis d'H<sub>2</sub>S, et de l'ordre de quelques mgH<sub>2</sub>S/gCA, ce qui impliquera un surdimensionnement des installations. En ce qui concerne l'élimination des COVSi, les molécules peu polaires sont relativement bien épurées à l'exception des plus petites d'entre elles comme L2. En revanche, les molécules polaires au sein desquelles le TMSol est majoritaire sont relativement peu adsorbées.

C'est dans ce sens que le procédé de traitement par absorption a été conçu et évalué. Les essais ont confirmé un abattement de 60 à 80% des COVSi polaires et même une fraction des COVSi peu polaires. Dans le cadre de ce travail, et en partie en raison des difficultés techniques, seul un faible nombre d'essais a pu être réalisé. Il conviendra de les poursuivre pour une optimisation des conditions hydrodynamiques vis-à-vis des transferts gaz-liquide.

Enfin, et comme il a déjà été indiqué précédemment, la mise au point de tels procédés de traitement, en particulier des COVSi, est fortement dépendante de la fiabilité de leurs analyses sur du biogaz réel, et en condition d'exploitation.



# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



## Conclusion générale

Les travaux qui viennent d'être décrits et commentés s'inscrivent dans la suite logique et dans la dynamique du doctorat d'A. Ohannessian soutenu en 2008 au LGCIE de l'INSA de Lyon [Ohannessian 2008]. Depuis cette date, un seul autre doctorat a été soutenu en France, à l'école des Mines de Nantes [Ricaurte Ortega 2009], relatif à cette problématique dite des "siloxanes" dans les biogaz.

Ces quelques remarques permettent de mieux comprendre que les champs d'investigation sont encore nombreux dans le domaine, un peu plus large, de la qualification d'un biogaz en regard d'un mode de valorisation.

Le partenariat industriel développé nous a permis un accès à certains sites en exploitation et une confrontation quasi permanente à la complexité du terrain, avec toutes ses difficultés. Les objectifs de ce travail, détaillés dans l'introduction, peuvent être résumés simplement.

Pour supprimer les dépôts moteur qui pénalisent une des filières de valorisation des biogaz, il est indispensable :

- De mieux connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces dépôts, pour mieux préciser les composés trace qui en sont à l'origine et qui devront être éliminés.
- De mettre en place des traitements épuratoires "réfléchis" et adaptés à la qualité du biogaz.
- De gérer au mieux les méthodes de prélèvement et d'analyse qui permettent en particulier la validation de l'efficacité d'un traitement.

*Au terme de cette étude, un certain nombre d'avancées décisives ont été obtenues, sans pour autant avoir la prétention que toutes les interrogations soient levées.*

Pour la première fois, **une caractérisation complète de plusieurs dépôts** provenant de 5 sites industriels a été réalisée au travers d'une méthodologie à quatre niveaux.

**L'analyse élémentaire** a permis d'obtenir des informations quantitatives et comparatives sur les teneurs en éléments majeurs et mineurs au sein des solides. Le couplage de ces données aux résultats de la **diffraction des rayons X** a conduit à la mise en évidence des espèces minérales présentes dans la fraction cristalline des échantillons. **L'analyse calorimétrique différentielle couplée à la thermogravimétrie** s'est montrée un complément utile pour obtenir des informations sur la globalité des dépôts, à savoir les fractions cristallines et amorphes. Enfin, l'étude exploratoire complémentaire par **microscopie électronique à balayage, couplée à une micro-analyse X** a permis de confirmer l'essentiel des résultats obtenus par les autres techniques et d'apporter quelques informations nouvelles en termes d'associations.

Il en ressort globalement une certaine homogénéité des matrices minérales dont les éléments majoritaires sont le **calcium**, le **silicium** et le **soufre** naturellement associés à l'**oxygène** dans la mesure où ils subissent une oxydation au sein du moteur. Les espèces minérales mises en évidence par association de ces éléments sont le sulfate de calcium (**CaSO<sub>4</sub>**), le dioxyde de silicium (**SiO<sub>2</sub>**) et le métasilicate de calcium (**CaSiO<sub>3</sub>**). La silice représente une fraction importante, de l'ordre de 50%, des dépôts analysés, et constitue probablement le principal risque au niveau de l'abrasion des pièces en mouvement dans le moteur.



A coté de ces espèces prépondérantes, nous avons pu mettre en évidence la présence d'autres composés qui pourraient être plus représentatifs de la spécificité du site d'où proviennent les échantillons. C'est en particulier le cas d'**oxydes d'arsenic** et plus encore d'**oxydes d'antimoine** présents en quantités pouvant atteindre les 20% en masse. Dans une moindre mesure, une association zinc/phosphore sous forme probable de **phosphate de zinc** semble être caractéristique de deux sites étudiés.

D'un point de vue général, la qualité au sens large, des dépôts issus de la combustion d'un biogaz apparaît comme un indicateur intéressant de la spécificité d'un biogaz, et, de manière plus large, d'un site donné. En effet, il faut rechercher l'origine des éléments (présents dans les dépôts) dans les déchets enfouis et les transformations qu'ils subissent. En ce qui concerne les éléments prépondérants, la présence de soufre dans les dépôts s'explique par sa présence sous forme réduite de sulfure dans le biogaz. Le vecteur principal dans le biogaz est le sulfure d'hydrogène, composé acide et corrosif qu'il convient d'éliminer. L'origine du silicium dans les dépôts est à relier directement à la présence de COVSi dans le biogaz, eux-mêmes générés par les nombreux silicones contenus dans les déchets. Le cas du calcium est plus complexe et nos hypothèses en situent l'origine plutôt au sein même du moteur, parmi les additifs des huiles de lubrification. Enfin, les autres métalloïdes, dont les teneurs peuvent être importantes dans les dépôts sur certains sites, sont connus pour subir des biométhylations en conditions anaérobies. Sous ces formes, ils sont volatils et sont transportés par le biogaz jusqu'au moteur où ils sont oxydés. C'est le cas en particulier de l'arsenic et de l'antimoine. Pour expliquer les fortes teneurs de ce dernier dans certains dépôts, il faudrait avoir plus d'informations sur la typologie des déchets enfouis dans les ISDND correspondantes.

Pour conclure sur cette partie, l'élimination d'H<sub>2</sub>S et des COVSi d'un biogaz avant valorisation moteur paraît incontournable pour éviter, ou limiter, la formation d'oxydes solides au sein des moteurs. Il apparaît également que le dépôt est un bon "traceur" de la nature des impuretés d'un biogaz, elles mêmes caractéristiques de la nature des déchets enfouis.

L'élimination des COVSi impose, de manière évidente, la nécessité de **disposer d'une chaîne analytique la plus fiable possible**, pour en évaluer les teneurs. Il s'agit probablement du verrou scientifique majeur associé à cette problématique. Si aucune norme analytique n'existe à ce jour, c'est surtout en raison des difficultés associées à la chimie des silicones. Les composés organiques du silicium présents, sous forme volatile, dans les biogaz possèdent des propriétés physico-chimiques qui peuvent être suffisamment différentes pour qu'aucune méthode analytique ne soit universelle. Une des plus grandes distinctions est relative aux polarités respectives des COVSi. Un des composés majoritaires dans les biogaz d'ISDND est le triméthylsilanol (TMSol), il est polaire, soluble en milieu aqueux et chimiquement "versatil". En effet, selon les conditions physico-chimiques, deux molécules peuvent se condenser entre elles, avec élimination d'une molécule d'eau, pour former l'hexaméthylidisiloxane (L2). Ce dernier a des propriétés radicalement différentes du TMSol, il est peu polaire, peu soluble dans l'eau, très volatil, et plutôt stable chimiquement. Cet exemple traduit la complexité associée à ces composés et, en dehors des difficultés analytiques, de la représentativité même des résultats.

Nous avons donc **comparé deux méthodes analytiques très différentes par leurs approches**. Une analyse de **spéciation des COVSi par GC-MS** après prélèvement par adsorption, et une **analyse globale du silicium en solution par ICP-OES**, après prélèvement par absorption.

L'analyse GC-MS est actuellement la plus utilisée, mais seuls quelques laboratoires européens la pratiquent.

Nos travaux au laboratoire, et sur le terrain, ont permis de montrer son intérêt car elle permet d'avoir une bonne image des principaux COVSi présents dans un biogaz donné. Il est ainsi apparu que dans les biogaz d'ISDND analysés, l'essentiel du silicium semble provenir essentiellement de 3 composés : TMSol, L2 et D4, et dans une moindre mesure de D5. Néanmoins, des difficultés ou biais, associés à cette méthode, ont été mis en évidence, notamment en raison de pertes d'intégrité de l'échantillon lors du stockage en sacs Tedlar ou de mauvaises réponses adsorption/désorption après prélèvements sur tubes adsorbants. Dans ce dernier cas, ce sont le TMSol et le L2 pour qui les quantifications semblent les plus aléatoires. L'autre difficulté associée à cette méthode est liée aux problématiques d'étalonnage. Il a été montré qu'exprimer les teneurs des COVSi en équivalent toluène conduit à des sous et surestimations importantes selon les molécules.

La méthode globale développée au LGCIE par prélèvement par absorption suivi d'une analyse ICP-OES du silicium a pu être évaluée plus finement grâce à la possibilité d'obtenir commercialement un certain nombre d'étalons, dont en particulier le TMSol. Notre travail a mis à jour une surestimation très importante des teneurs de ce composé en solution aqueuse. L'étude systématique sur les autres composés en matrice éthanol a montré qu'il en était de même. Ces constatations et les travaux qui en ont découlé ont permis de comprendre que le biais analytique se situait au niveau de la chambre de nébulisation et qu'il pouvait être considérablement réduit en abaissant la température de cette dernière. Des multiples essais réalisés pour optimiser la méthodologie, un protocole a été établi comme suit :

Le prélèvement est effectué par absorption des COVSi polaires dans deux flacons d'eau et des COVSi peu polaires dans deux flacons d'éthanol absolu. Avant analyse ICP-OES, le TMSol en solution aqueuse est minéralisé à chaud en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de persulfate d'ammonium. Au travers de nos essais, nous avons montré que la norme de minéralisation des métaux à l'acide nitrique était inadéquate pour le TMSol.

En ce qui concerne les COVSi peu polaires absorbés dans l'éthanol, l'analyse du Si par ICP-OES doit être réalisée avec une chambre de nébulisation refroidie. Avec le matériel commercial existant et une température de nébulisation de  $-10^{\circ}\text{C}$ , **l'analyse ne présente plus de biais significatifs, sauf pour le L2** avec une surestimation d'un facteur 4 environ.

La compréhension de l'origine des biais analytiques qui sont spécifiques et liés aux propriétés intrinsèques de chaque COVSi nous a permis de fiabiliser considérablement cette méthode. Les quelques expérimentations encore en cours devraient permettre d'écrire un protocole complet de prélèvement, de préparation des solutions et d'analyse par ICP-OES qui conduira à une détermination correcte de la teneur globale en Si dans un biogaz.

Pour conclure sur ces aspects analytiques, les deux méthodes investiguées ont chacune leurs avantages et leurs limites dont il faut être conscient. D'une certaine manière, et en l'absence de norme relative à l'analyse des COVSi, elles peuvent être considérées comme complémentaires.

Comme confirmé par l'étude des dépôts résultants de la combustion de biogaz, **les principaux composés à éliminer, en dehors de l'eau, sont les COVSi et les composés soufrés**, très majoritairement représentés par  $\text{H}_2\text{S}$ .

Devant l'impossibilité de tester l'efficacité de tous les traitements commerciaux existants, nous avons choisi de concentrer une partie de notre travail à une approche comparative de différents Charbons Actifs (CA). L'adsorption sur des CA est actuellement l'un des traitements les plus utilisés industriellement pour épurer les biogaz.

Pour des raisons pratiques, une grande partie des suivis a été effectuée sur l'abattement d' $\text{H}_2\text{S}$ . Un mini-pilote a été construit, puis mis en œuvre dans les mêmes conditions, sur biogaz réel et sur  $\text{H}_2\text{S}$  dans une matrice inerte. Nous avons montré que les écarts d'efficacité sont considérables vis-vis de l'élimination d' $\text{H}_2\text{S}$ . D'une manière générale, il est possible de

conclure que ce type d'adsorbant n'est pas le plus adéquat pour abattre H<sub>2</sub>S et nécessite un surdimensionnement coûteux des installations industrielles. Par ailleurs, et compte-tenu des fortes teneurs en H<sub>2</sub>S dans la plupart des biogaz, l'empoisonnement des sites actifs de l'adsorbant est probablement préjudiciable à l'abattement des autres COV du biogaz. Seuls les CA imprégnés, spécialement conçus pour éliminer H<sub>2</sub>S par chimisorption présentent une bonne efficacité. L'inconvénient en est le coût (environ 3 fois supérieur aux CA classiques), l'inefficacité vis-à-vis des autres COV, et l'impossibilité de régénération. Il est donc impossible de les utiliser dans des installations type TSA ou PSA avec régénération par désorption sur site.

Les quelques expériences de suivi de l'abattement des COVSi par adsorption sur CA montrent qu'ils sont relativement efficaces sur les composés cycliques (D4, D5) mais beaucoup moins sur le TMSol (petite molécule polaire) et sur le L2 (petite molécule peu polaire). Ceci pose tout de même un sérieux problème, dans la mesure où, à eux seuls, ces deux composés représentent, en % volumique, plus de la moitié des COVSi du biogaz. Encore une fois le dimensionnement d'un filtre à CA sur un site donné devra être réalisé en ayant de bonnes connaissances des COVSi majoritaires et de l'éventuelle variabilité de leurs teneurs respectives.

Dans un deuxième temps, nous avons conçu et mis en œuvre sur biogaz réel, une installation de traitement gaz-liquide. L'objectif de ces tests de lavage à l'eau était de préfigurer un traitement préalable à l'adsorption décrite précédemment. Bien entendu, sur le terrain, ce traitement devrait se situer en amont du sécheur.

Plusieurs expériences ont confirmé que le simple lavage à l'eau à contre courant permet d'abattre 60 à 80% du TMSol et une petite partie (~10%) des COVSi peu polaires, ce qui est loin d'être négligeable et pourrait sans doute être encore optimisé. La régénération de l'eau par simple stripping à l'air permettrait d'envisager simplement facilement une installation fonctionnant en continu et produisant un minimum de déchets à traiter. Ce prétraitement à l'eau aurait l'avantage d'éliminer le TMSol, un des deux COVSi les plus mal retenus sur CA, et, qui plus est celui qui, par condensation de deux molécules, génère le L2, lui aussi très mal adsorbé.

Comme indiqué précédemment dans ce manuscrit, cette étude se voulait comparative et interrogative, un des objectifs étant de montrer qu'un système de traitement de biogaz doit être conçu et dimensionné en ayant une bonne connaissance de la "qualité" de ce biogaz et en particulier des composés trace les plus nocifs vis-à-vis de l'installation de valorisation énergétique. A l'évidence, y compris pour des traitements qui paraissent "standards" et bien connus, comme l'adsorption sur CA, il paraît indispensable d'adapter les qualités des adsorbants à la nature et aux teneurs des impuretés prépondérantes par des tests préalables.

## Perspectives

Tout en étant conscient de n'avoir pas répondu à tous les questionnements relatifs à la valorisation énergétique des biogaz, le travail mené nous permet de prendre un certain recul sur ce que pourrait nécessiter le pilotage d'une installation industrielle optimisée.

Dans la mesure où il n'existe pas "un" biogaz, mais "des" biogaz dont les caractéristiques dépendent de la typologie des déchets dont ils sont issus, mais aussi du procédé de méthanisation, le développement d'indicateurs de qualité nous paraît important. Ces indicateurs pourraient être de deux types pour intégrer la qualité "instantanée" et la qualité "moyennée" d'un biogaz.

Pour la qualité "instantanée", il faut continuer les développements analytiques pour des analyses en ligne adaptée à la complexité du biogaz. A minima, cela passe par la fiabilisation de capteurs pour suivre les teneurs en  $H_2S$ , en COV totaux et en COVSi. Concernant ces derniers, les conclusions de notre travail montrent que le chemin sera encore long.

Pour déterminer la qualité "moyennée" d'un biogaz, plusieurs indicateurs sont possibles. L'analyse de l'eau de condensation produite par les sécheurs en amont de la valorisation pourrait apporter des informations intéressantes, tout comme la caractérisation des dépôts solides dans les réseaux de collecte du biogaz et les systèmes de valorisation énergétique. Notre travail a montré l'intérêt apporté par la connaissance des dépôts formés dans les chambres de combustion des moteurs. Par ailleurs, une meilleure exploitation des analyses d'huiles moteur après un millier d'heures d'utilisation dans un moteur devrait apporter des informations corrélables à la qualité du biogaz brûlé pendant cette période.

En ce qui concerne maintenant la mise en œuvre et la conduite des installations de traitement épuratoire, notre constat est qu'il doit être adapté à la réalité du biogaz à traiter, en particulier les teneurs en  $H_2S$  et COVSi. Concernant ces derniers, il faut, à minima, avoir une bonne estimation des fractions polaires et peu polaires. Nous pensons que les traitements à venir devront prendre en compte ces spécificités en couplant plusieurs procédés simples et robustes pour abattre  $H_2S$ , et certains des COVSi (principalement TMSol et L2), avant un traitement de finition par charbons actifs, régénérables in situ.

Le développement des nouvelles filières de valorisation des biogaz par injection dans le réseau de gaz naturel, ou comme biogaz carburant, nécessitera des niveaux d'épuration nettement plus contraignants que dans la filière étudiée dans ce travail. Il est probable que les limitations de ces développements seront tout autant dépendantes de l'évolution de la fiabilité des méthodes analytiques que de celle des procédés de traitement.

*De nombreux défis scientifiques et techniques sont encore à relever pour pouvoir utiliser, de manière diversifiée, l'énergie renouvelable contenue dans nos déchets.*



# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



## 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/serolet/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 sanitaires 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](http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/058412092985118807049572120143/biogaz_oct08.pdf) (Consulté le 18 Janvier 2010).
- 11) **AFT.** 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](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) **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 CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using aqueous solutions of MEA et DEA. *Fluid Phase Equilibria* 185, 31-43.
- 19) **Allen et al. 1997.** 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.
- 20) **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, 20<sup>th</sup> édition, Part 3000, 37-43.*
- 21) **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.
- 22) **Appels et al. 2008b.** APPELS L., BAEYENS J., DEWIL R. Siloxane removal from biosolids by peroxydation. *Energy Conversion and Management* 49, 2859-2864.
- 23) **Arnold et Kajolinna 2008.** ARNOLD M, KAJOLINNA T. On-line measurement and removal of biogas trace compounds. **In :** *Proceedings Venice, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 17-20 Novembre 2008, Venise, Italie.*
- 24) **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.
- 25) **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](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do;jsessionid=F1C16C733B9BE83299BEEF2DFB07BDC9.tpdjo06v_2?cidTexte=JORFTEXT000000776748&categorieLien=id)> (consulté le 15 Janvier 2010).

B
---

- 26) **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.
- 27) **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.
- 28) **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.
- 29) **Belmabkhout et al. 2009.** BELMABKHOUT Y., DE WEIRELD G., SAYARI A. Amine-bearing mesoporous silica for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal from natural gas and biogas. *Langmuir* 25, No. 23, 13275-13278.

- 30) **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.
- 31) **Bischoff et Cray 1999.** BISCHOFF R., CRAY S.E. Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in Polymer Science* 24, 185-219.
- 32) **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.
- 33) **Bouallagui et al. 2003.** BOUALLAGUI H., BEN CHEIKH R., MAROUANI L., HAMDI M. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* 86, 85-89.
- 34) **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.
- 35) **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
---

- 36) **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.
- 37) **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.
- 38) **Carrette et al. 2000.** CARRETTE L., FRIEDRICH K.A., STIMMING U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem* 1, 162-193.
- 39) **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.
- 40) **CES. CENTRE EUROPEEN DES SILICONES.** **[en ligne].** <http://www.silicones-europe.com/> (consulté le 25 Mars 2010).
- 41) **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
- 42) **Chao 2002.** Direct measurement and speciation of volatile organosilicons in landfill gas by gas chromatography with atomic emission detection. **In** : *Proceedings from SWANA's 25<sup>th</sup> Annual Landfill Gas Symposium*, 25-28 Mars 2002, Monterey, California, USA.
- 43) **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.
- 44) **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](http://europa.eu/documentation/official-docs/white-papers/index_fr.htm)> (consulté le 15 Décembre 2009).
- 45) **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).
- 46) **Copigneaux 1993.** COPIGNEAUX P. Distillation. Absorption - Colonne garnie. *Techniques de l'Ingénieur, traité de Génie des procédés*, 1993, J 2 626, 24p.
- 47) **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.
- 48) **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, 12<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.*

D
---

- 49) **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.
- 50) **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.
- 51) **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.
- 52) **Dewil et al. 2007.** DEWIL R., APPELS L., BEAYENS J., BUCZYNSKA A., VAN VAECK L. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* 74, 14-19.
- 53) **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.
- 54) **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).
- 55) **Dow Corning 1998.** DOW CORNING. Degradation of silicones polymers in nature. *Environmental Information - Update, 4p. Ref n°01-1113-01.*
- 56) **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.
- 57) **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
---

- 58) **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.

- 59) *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.
- 60) *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).
- 61) *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](http://www.energies-renouvelables.com/imagen_art/ER_PDF/barometromayo2002.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 62) *EurObserv'ER 2003*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Le baromètre européen 2003 des énergies renouvelables - Chiffres 2002 - 3<sup>ème</sup> bilan. 2003, 32p., ISBN 2-913620-22-1. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan3.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan3.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 63) *EurObserv'ER 2004*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Le baromètre européen 2004 des énergies renouvelables. 4<sup>ème</sup> bilan. 2004, 32p., ISBN 2-913620-28-0. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan4.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan4.pdf) (consulté le 16 décembre 2009).
- 64) *EurObserv'ER 2005*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Le baromètre européen 2005 des énergies renouvelables. 5<sup>ème</sup> bilan. 2005, 32p., ISBN 2-913620-35-3. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan5.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan5.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 65) *EurObserv'ER 2006*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Etat des énergies renouvelables en Europe 2006. 6<sup>ème</sup> bilan. 2006, 60p., ISBN 13978-2-913620-41-4. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan6.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan6.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 66) *EurObserv'ER 2007*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2007. 7<sup>ème</sup> bilan. 2007, 84p., ISBN 978-2-913620-43-8. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan7.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan7.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 67) *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](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro186_a.pdf) (consulté le 17 Septembre 2009).
- 68) *EurObserv'ER 2008b*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2008. 8<sup>ème</sup> bilan. 2008, 149p., ISBN 978-2-913620-45-2. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan8.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan8.pdf) (consulté le 16 Décembre 2009).
- 69) *EurObserv'ER 2009*. EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. [en ligne]. Etat des énergies renouvelables en Europe. Edition 2009. 9<sup>ème</sup> bilan. 2009, 171p., ISSN 2101-9622. Disponible sur : [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan9.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan9.pdf) (consulté le 27 Octobre 2010).

F
---

- 70) *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

- 71) *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.
- 72) *Finocchio et al. 2008*. FINOCCHIO E., GARUTI G., BALDI M., BUSCA G. Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides. *Chemosphere* 72, 1659-1663.
- 73) *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.
- 74) *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
---

- 75) *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).
- 76) *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](http://www.biogasmax.eu/media/prescriptions_gaz_de_france__055742400_1047_05112008.pdf) (consulté le 14 Janvier 2009).
- 77) *Gebauer 2004*. GEBAUER R. Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogas production. *Bioresource Technology* 93, 155-167.
- 78) *Germain et al. 2006*. GERMAIN P., DUMONT N., CHATAIN V. Quantification of total silicon in biogas. *Brevet international WO/2006/129007*. 7 Décembre 2006.
- 79) *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.
- 80) *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.
- 81) *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](http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20odorisation.pdf) (consulté le 15 Février 2010).
- 82) *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](http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20Poste%20injection.pdf) (consulté le 15 Février 2010).
- 83) *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](http://www.grdf.fr/fileadmin/user_upload/pdf/Navigation_Institutionnelle/CC%20qualite%20gaz.pdf) (consulté le 15 Février 2010).
- 84) *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.

- 85) **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
---

- 86) **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.
- 87) **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.
- 88) **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.
- 89) **Handbook of Chemistry and Physics 1992-1993.** LIDE D.R. (Editeur). CRC Press, Boca Raton, Floride. CRC Handbook of chemistry and physics 73ème édition, Special student edition, 1992-1993. ISBN : 0-8493-0473-3.
- 90) **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 26<sup>th</sup> Annual Landfill Gas Symposium*, 24-28 Mars 2003, Tampa, Floride, USA.
- 91) **Helsen et al. 2004.** HELSEN L., VAN DEN BULCK E., VAN BAELE M.K., VANHOYLAND G., MULLENS J. Thermal behavior of Arsenic oxides (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbons). *Thermochimica Acta* 414, 145-153.
- 92) **Horikawa et al. 2004.** HORIKAWA M.S., ROSSI F., GIMENES M.L., COSTA C.M.M., DA SILVA M.G.C. Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21, No. 3, 415-422.
- 93) **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 elimination. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354, 66-71.

I
---

- 94) **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.
- 95) **Isci et al. 2007.** ISCI A., DEMIRER G.N. Biogas production potential from cotton wastes. *Renewable Energy* 32, 750-757.
- 96) **Ingo et al. 1998.** INGO G.M., CHIOZZINI G., FACCENDA V., BEMPORAD E., RICCUCCI C. Thermal and microchemical characterisations of CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> investment materials for casting jewellery alloys. *Thermochimica Acta* 321, 175-183.
- 97) **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 CaSO<sub>4</sub> decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 66, 27-35.

## J

- 98) **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.
- 99) **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

- 100) **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.
- 101) **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.
- 102) **Kashyap et al. 2003.** KASHYAP D.R., DADHICH K.S., SHARMA S.K. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. *Bioresource Technology* 87, 147-153.
- 103) **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.

## L

- 104) **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/carton01/0100161119.pdf](http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/carton01/0100161119.pdf) (Consulté le 25 Juin 2010).*
- 105) **Le Cloirec 2003.** LE CLOIREC P. Adsorption en traitement de l'air. *Technique de l'ingénieur, G 1 770, 13p.*
- 106) **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.
- 107) **Liang et al. 2002.** LIANG K.Y., LI R., SHEEHAN J.F. Removing siloxanes: solution to combustion equipment problems. *WEFTEC<sup>02</sup>, 77<sup>th</sup> Annual Technical Exhibition and Conference. [en ligne]* Disponible sur : <http://appliedfiltertechnology.com/LiteratureRetrieve.aspx?ID=37849> (Consulté le 26 Mars 2011).
- 108) **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.
- 109) **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

- 110) **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.
- 111) **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.
- 112) **Matsui et Imamura 2010**. MATSUI T., IMAMURA S. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology* 101, S29-S32.
- 113) **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, 12<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*
- 114) **McBean 2008**. McBEAN E.A. Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering* 35, 431-436.
- 115) **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](http://www.garlictrader.com/biogas/H2S_removal.pdf) (Consulté le 31 Novembre 2011).
- 116) **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.
- 117) **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).
- 118) **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).
- 119) **Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie 2006**. MINISTERE DE L'ECONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE. Arrêté du 10 Juillet 2006 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz. Journal Officiel, n° 171 du 26 Juillet 2006. **[en ligne]**. Disponible sur : [http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?jsessionid=60763947C5270BBEB49515F4911CEF93.tpdjo08v\\_3?cidTexte=JORFTEXT000000264194&categorieLien=id](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?jsessionid=60763947C5270BBEB49515F4911CEF93.tpdjo08v_3?cidTexte=JORFTEXT000000264194&categorieLien=id) (consulté le 03 Novembre 2010).
- 120) **Monteith et al. 2006**. MONTEITH H., YAJIMA K., ANDREWS D., STEEL P. Assessing feasibility of direct drive technology for energy recovery from digester biogas. *WEFTEC<sup>06</sup>, 79<sup>th</sup> Annual Technical Exhibition & Conference, 21-25 Octobre 2006, Dallas, Texas, USA*.
- 121) **Montpellier agglomération 2008**. MONTPELLIER AGGLOMERATION. Dossier de presse - Mardi 1<sup>er</sup> 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).



- 122) *Murphy et al. 2004.* MURPHY J.D., McKEOGH E., KIELY G. Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation. *Applied Energy* 77, 407-427.

N
---

- 123) *Nallathambi Gunaseelan 2004.* NALLATHAMBI GUNASEELAN V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass & Bioenergy* 26, 389-399.
- 124) *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, 12<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 Octobre 2009, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*
- 125) *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
---

- 126) *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.*
- 127) *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
---

- 128) *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).
- 129) *Paxéus 2000.* PAXEUS N. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology* 42, n°7-8, 323-333.
- 130) *Pierpaoli et al. 2007.* PIERPAOLI P., DIOTALLEVI A. Generating electrical energy from landfill gas: an Italian experience. *International Energy Journal* 8, 45-50.
- 131) *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.
- 132) *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.
- 133) *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.

- 134) **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.
- 135) **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.
- 136) **Purkayastha et Baruah 2004.** PURKAYASTHA A., BARUAH J.B. Synthetic methodologies in siloxanes. *Applied Organometallic Chemistry* 18, 166-175.

R
---

- 137) **Rasi et al. 2007.** RASI S., VEIJANEN A., RINTALA J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32, 1375-1380.
- 138) **Rasi et al. 2008.** RASI S., LANTELA J., VEIJANEN A., RINTALA J. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management* 28, 1528-1534.
- 139) **RECORD 2003.** Méthanisation des déchets organiques. *Etude bibliographique*, 194p, n°01-0408/1A.
- 140) **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.*
- 141) **Ricaurte Ortega et Subrenat 2009.** RICAURTE ORTEGA D., SUBRENAT A. Siloxane treatment by adsorption into porous materials. *Environmental Technology* 30, No 10, 1073-1083.
- 142) **Roels et al. 2004.** ROELS J., VERSTRAETE W. Occurrence and origin of phosphine in landfill gas. *Science of the Total Environment* 327, 185-196.
- 143) **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.

S
---

- 144) **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.
- 145) **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](http://www.airtoxics.com/literature/Siloxanes_Paper_AWMA.pdf) (consulté le 05 Mars 2011).
- 146) **Safari 2010.** SAFARI B. A review of energy in Rwanda. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 524-529.
- 147) **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.
- 148) **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.

- 149) *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.
- 150) *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.
- 151) *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.
- 152) *Schweigkofler et Niessner 1999.* SCHWEIGKOFLER 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.
- 153) *Schweigkofler et Niessner 2001.* SCHWEIGKOFLER M., NIESSNER R. Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials B83*, 183-196.
- 154) *Shen et al. 2005.* SHEN G.X., CHEN Y.C., LIN C.J. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Film* 489, n°1-2, 130-136.
- 155) *Shiratori et al. 2008.* SHIRATORI Y., OSHIMA T., SASAKI K. Feasibility of direct-biogas SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 6316-6321.
- 156) *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.
- 157) *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.
- 158) *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.
- 159) *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.
- 160) *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.
- 161) *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.
- 162) *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
---

- 163) *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.
- 164) *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. *WEFTEC<sup>03</sup>, 78<sup>th</sup> 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).

- 165) **Tower et al. 2006.** TOWER P., WETZEL J., LOMBARD X. New landfill gas treatment technology dramatically lowers energy production costs. *SWANA 2006, 29<sup>th</sup> Landfill Gas Symposium, Mars 2006.* [en ligne]. Disponible sur : [http://appliedfiltertechnology.com/\\_literature\\_37854/New\\_Landfill\\_Gas\\_Treatment\\_Tech\\_Dramatically\\_Lowers\\_Energy\\_Production\\_Costs](http://appliedfiltertechnology.com/_literature_37854/New_Landfill_Gas_Treatment_Tech_Dramatically_Lowers_Energy_Production_Costs) (Consulté le 26 Mars 2011).
- 166) **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
---

- 167) **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
---

- 168) **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.
- 169) **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.
- 170) **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.
- 171) **Vivarat-Perrin 2009.** VIVARAT-PERRIN M.P. Détecteurs de gaz toxiques H<sub>2</sub>S. 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
---

- 172) **Wang et Lee 2009.** WANG M., LEE C.G. Absorption of CO<sub>2</sub> on CaSiO<sub>3</sub> at high temperatures. *Energy Conversion and Management* 50, 636-638.
- 173) **Weiland 2003.** WEILAND P. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry & Biotechnology* 109, 263-274.
- 174) **Wheless et Pierce 2004.** WHELESS E., PIERCE J. Siloxanes in landfill and digester gas update. *SWANA 2004, 27<sup>th</sup> landfill gas conference, 22-25 Mars 2004.* [en ligne]. Disponible sur : [http://www.scsengineers.com/Papers/Pierce\\_2004Siloxanes\\_Update\\_Paper.pdf](http://www.scsengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf)

X
---

- 175) *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

- 176) *Yuan et al. 2007.* YUAN W., BANDOSZ T.J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel* 86, 2736-2746.

## Z

- 177) *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.
- 178) *Zhou et al. 2004.* ZHOU L., YU M., ZHONG L., ZHOU Y. Feasibility study on pressure swing sorption for removing H<sub>2</sub>S from natural gas. *Chemical Engineering Science* 59, 2401-2406.





# ANNEXES





## Annexe 1 : Incertitudes sur les analyses élémentaires

Tableau 29 : Incertitudes sur les analyses élémentaires des dépôts solides

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	**			1,10
Ba	<5%	<10%	**			1,50
Be	<5%	<10%	**			0,40
Bi		<5%	<10%	**		0,10
Cd		<5%	<15%	**		0,12
Ce		<5%	<10%	**		0,10
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,35
Cr	<5%	<10%	**			4,00
Cs		<5%	<10%	**		0,15
Cu	<5%	<10%	**			4,50
Dy			<5%	<10%	<15%	0,007
Er			<5%	<10%	**	0,003
Eu				<5%	<10%	0,004
Ga		<5%	<8%	**		0,20
Gd				<5%	<10%	0,02
Ge		<5%	<8%	**		0,11
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,030
Ho			<5%	<10%	**	0,001
In			<5%	**		0,10
La			<5%	<10%	**	0,06
Lu				<5%	<10%	0,001

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
Mo		<5%	<10%	**		0,30
Nb		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Nd			<5%	<10%	**	0,03
Ni	<5%	**				4,50
Pb		<5%	<10%	**		0,90
Pr			<5%	<10%	**	0,008
Rb		<5%	<10%	**		0,30
Sb		<5%	<10%	**		0,10
Sm			<5%	<10%	**	0,007
Sn	<5%	<10%	<15%	**		0,40
Sr	<5%	<10%	**			1,40
Ta		<5%	<10%	<15%	**	0,015
Tb				<5%	10%	0,004
Th		<5%	<10%	<15%	**	0,02
Tm			<5%	<10%	**	0,005
U	<5%	<10%		<15%	**	0,03
V	<5%	<10%	**			0,45
W	<5%	<10%	<15%	**		0,20
Y		<5%	**			0,40
Yb			<5%	<10%	**	0,003
Zn	<10%	**				14,00
Zr	<8%	<15%	**			0,80

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO <sub>2</sub>	<1%			<10%	**				0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1%			<10%		**			0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			<2%		<5%	<15%	**		0,01
MnO			<1%		<5%		<10%	**	0,0005
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,02
CaO		<2%		<5%	<10%	**			0,035
Na <sub>2</sub> O		<2%			<15%	**			0,03
K <sub>2</sub> O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO <sub>2</sub>				<5%		<10%		**	0,001
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			<5%		<10%	**			0,05

\* La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

\*\* L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué. Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 12 mois (n = 300 par matériau).

**Stot** : LD à 0.01 % // incertitude : <1% si Stot>5 % // <2% si Stot>1% // <5% si Stot>0.2% <20% si Stot>0.01%

**F et Cl** : LD à 20 ppm // incertitude : <10% si F>100ppm // <20% si F>50 ppm

**Hg** : LD à 0.005 ppm // incertitudes pour vos valeurs autour de 50 ppb environ 20 % // pour 400 ppb en Hg entre 5 et 10%

**Se** : LD à 0.02 ppm // incertitudes pour vos valeurs autour de 50 ppb environ 15 %.

## Annexe 2 : Caractéristiques techniques du diffractomètre

Tableau 30 : Caractéristiques technique du diffractomètre X utilisé pour l'analyse des dépôts solides

Goniomètre	Géométrie "Bragg-Brentano" en Theta-Theta
	Diamètre de focalisation : 500 mm
Tube à rayons X "Céramique"	Anode Cu
	Alimentation du tube : 33 kV & 45 mA
Détecteur PSD (Position Sensitive Detector)	VÅNTEC-1 "SUPER SPEED" basé sur la technologie Mikrogap™
Fentes	en entrée : -fente de divergence variable (à partir de 0.1°) -fentes de Soller
	dispositif "Anti Air Scatter" (AAS) démontable : suppression de la diffusion aux petits angles
	couteau-puits permettant de couper le faisceau direct
	en sortie : -fentes de Soller -filtre nickel (Ni 0.5) -ouverture 3° sur PSD (capacité d'ouverture jusqu'à 12°)
Passeur automatique à 9 positions	possibilité de rotation Phi de l'échantillon ("spinner")
Domaine angulaire exploitable	de 0.5° à 150° (en 2 Theta)

## Annexe 3 : Analyses élémentaires détaillées des dépôts mo- teurs

Tableau 31 : Résultats complets des analyses élémentaires des dépôts solides

Référence échantillon											
D3	Mise en solution incomplète et quantité d'échantillon insuffisante : analyse semi-quantitative sous-estimée.										
V	Echantillon hétérogène.										
T	Traces uniquement analysées diluées par 10										
F	Traces uniquement analysées diluées par 10										
D1	/										
D2	/										
D2N	/										
D2B	/										
S	/										
	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Bi ppm	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Cu ppm	Dy ppm
D3	6,907	779,7	1,688	36,88	1,147	13,48	233,2	37,05	0,185	313,6	0,894
V	4,982	250,8	1,72	15,36	1,884	0,629	11,68	89,13	0,427	319,1	0,113
T	1444	35,04	3,61	7,237	2,393	1,237	1,75	< L.D.	< L.D.	171,1	0,068
F	11990	119,8	< L.D.	6,348	0,423	1,269	171,3	238,6	< L.D.	87,28	0,184
D1	9966	68,65	< L.D.	56,16	< L.D.	0,86	1,307	32,84	< L.D.	141,4	0,076
D2	6436	68,21	< L.D.	49,67	0,15	0,885	1,552	22,68	< L.D.	216,7	0,074
D2N	11450	81,59	< L.D.	55,13	0,133	0,814	1,06	24,48	< L.D.	114,4	0,078
D2B	3062	29,86	0,46	23,48	< L.D.	0,721	2,248	36,04	< L.D.	333,8	0,084
S	1161	22,7	0,496	4,059	0,181	0,378	2,069	21,89	0,197	20,66	0,08
	Er ppm	Eu ppm	Ga ppm	Gd ppm	Ge ppm	Hf ppm	Ho ppm	In ppm	La ppm	Lu ppm	Mo ppm
D3	0,518	0,168	4,323	1,028	0,416	10,91	0,176	0,156	7,049	0,074	4,499
V	0,06	0,035	< L.D.	0,073	0,705	0,069	0,02	< L.D.	0,578	0,007	32,74
T	0,044	0,028	0,375	0,113	3,994	0,056	0,013	< L.D.	2,906	0,007	6,077
F	< L.D.	< L.D.	0,352	< L.D.	3,474	< L.D.	0,007	< L.D.	9,614	0,001	70,07
D1	0,02	0,005	0,315	0,027	2,189	0,059	0,006	< L.D.	5,297	0,004	1,624
D2	0,027	0,007	0,217	0,04	1,865	< L.D.	0,011	< L.D.	4,875	0,005	1,213
D2N	0,013	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2,722	< L.D.	0,005	< L.D.	6,21	0,004	1,283
D2B	0,037	0,014	0,423	0,066	1,128	0,05	0,013	< L.D.	2,142	0,005	1,941
S	0,02	0,012	0,213	< L.D.	1,432	0,044	0,005	< L.D.	1,295	0,003	0,871
	Nb ppm	Nd ppm	Ni ppm	Pb ppm	Pr ppm	Rb ppm	Sb ppm	Sm ppm	Sn ppm	Sr ppm	Ta ppm
D3	272,4	6,286	34,87	330,285	1,566	2,753	9,3	1,135	35,85	21,92	19,4
V	1,358	0,394	39,77	97,8234	0,119	0,867	589,6	0,086	13250	67,67	< L.D.
T	< L.D.	0,461	45,7	34,454	0,199	1,595	29710	0,125	3760	49,84	0,031
F	7,869	0,046	387,9	19,8286	0,037	0,497	161700	0,045	4715	5,25	0,065
D1	0,095	0,106	46,61	15,153	0,042	< L.D.	90970	0,036	3431	24,64	< L.D.
D2	0,11	0,239	44,96	18,052	0,063	0,394	85620	0,047	5040	32,34	< L.D.
D2N	0,074	0,083	27,25	18,9978	0,039	0,351	107400	0,019	2963	18,72	< L.D.
D2B	0,218	0,188	84,2	9,9438	0,081	0,343	33640	0,039	5288	65,93	< L.D.
S	0,062	0,136	39,08	10,5085	0,041	0,467	20220	0,028	3372	28,04	< L.D.
	Tb ppm	Th ppm	Tm ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Yb ppm	Zn ppm	Zr ppm	
D3	0,154	2,847	0,073	0,874	21,11	3,251	6,637	0,536	23020	446,9	
V	0,015	< L.D.	0,008	0,36	1,64	1,115	1,441	0,169	47470	4,396	
T	0,006	< L.D.	< L.D.	0,504	3,699	< L.D.	3,109	0,032	36530	3,345	
F	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,058	17,11	78,05	< L.D.	< L.D.	206,2	1,017	
D1	0,004	< L.D.	< L.D.	0,217	0,967	0,209	< L.D.	0,02	636,7	2,461	
D2	0,005	< L.D.	< L.D.	0,236	< L.D.	0,214	0,431	0,036	352,3	1,149	
D2N	0,004	< L.D.	< L.D.	0,131	0,556	< L.D.	< L.D.	0,015	357,6	1,326	
D2B	0,01	0,037	0,005	0,528	1,675	< L.D.	0,686	0,036	706,4	2,138	
S	0,004	< L.D.	< L.D.	0,194	4,161	1,577	< L.D.	0,026	237,9	1,615	
	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	TiO2 %	P2O5 %	
D3	10,69	3,05	1,55	0,06	7,50	0,47	0,21	0,07	46,58	1,09	
V	7,89	< L.D.	0,39	0,01	0,07	29,23	< L.D.	< L.D.	0,04	5,43	
T	55,67	0,25	0,19	0,00	0,05	15,43	< L.D.	< L.D.	0,00	7,40	
F	66,40	0,29	0,14	0,00	< L.D.	2,88	< L.D.	0,01	0,00	0,07	
D1	55,71	0,35	0,08	0,00	0,08	12,56	< L.D.	< L.D.	0,01	0,18	
D2	53,67	0,27	0,08	0,00	0,07	16,67	< L.D.	< L.D.	0,00	0,18	
D2N	52,51	0,16	0,06	0,00	0,05	9,10	< L.D.	< L.D.	0,00	0,15	
D2B	43,97	0,48	0,11	0,00	0,16	31,89	< L.D.	< L.D.	0,00	0,43	
S	69,13	0,13	0,06	0,00	0,03	12,40	< L.D.	< L.D.	0,00	0,07	
	S tot %	Cl ppm	F %	Hg ppb	Se ppm						
D3	0,06	<20	0,052	15	< 0,03						
V	16,03	25	0,010	46	< 0,03						
T	3,87	50	0,063	39	0,04						
F	1,48	<20	0,003	90	0,06						
D1	5,19	35	0,051	14	0,06						
D2	4,82	25	0,033	372	0,03						
D2N	4,04	<20	0,045	*	*						
D2B	6,52	<20	0,015	35	*						
S	5,02	<20	0,044	*	*						

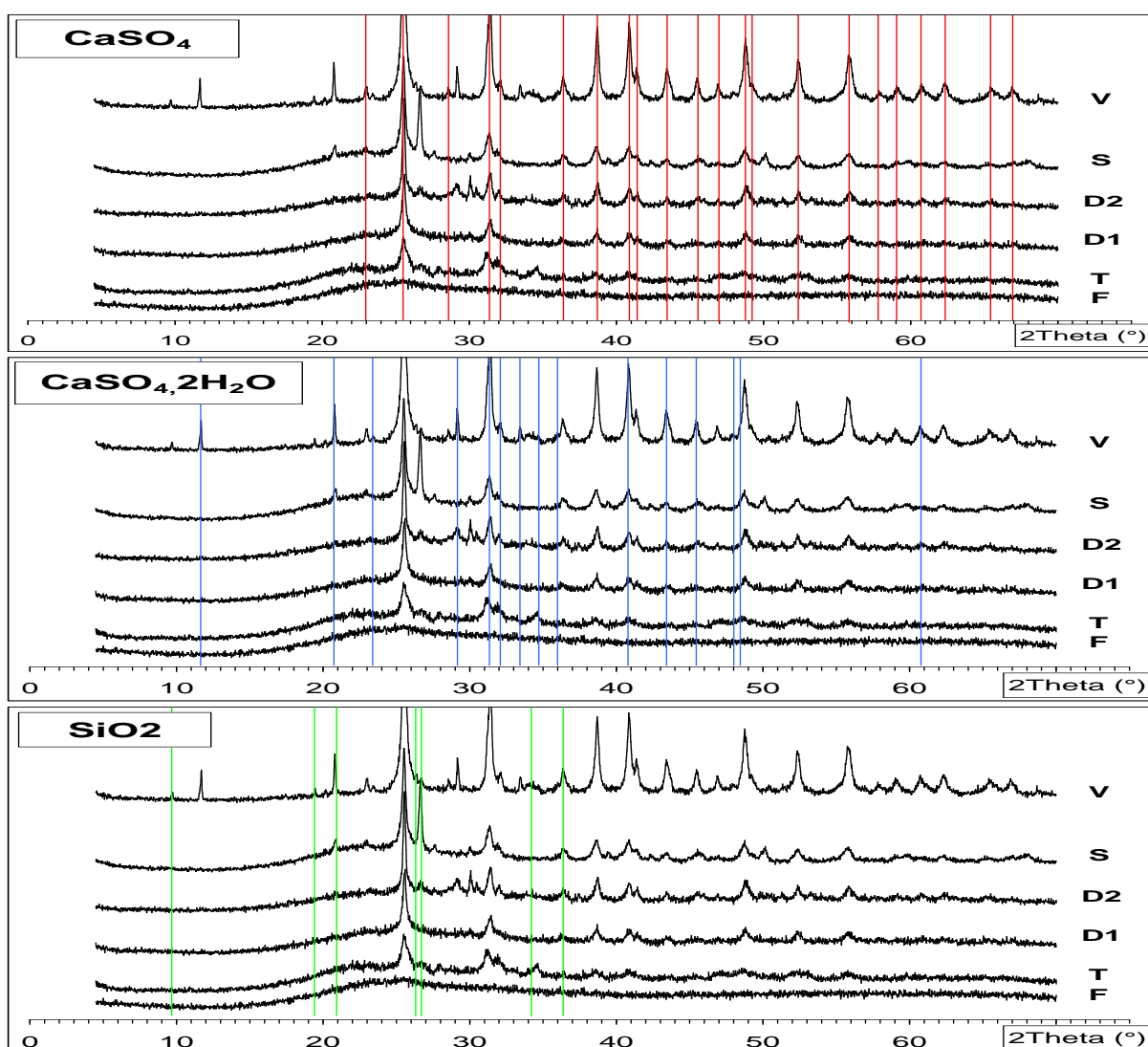
\* analyse impossible par manque de matière

## Annexe 4 : Résultats détaillés DRX

Tableau 32 : Taux de cristallinité des dépôts (valeurs obtenues par interprétation des diffractogrammes)

Référence échantillon	Taux de cristallinité %
V	58,6
T	28,9
F	0
D1	26,4
D2	29,0
D3	73,3
D2N	25,4
D2B	47,7
S	34,4

Figure 107 : Indexation des pics de diffraction espèces identifiées pour les échantillons V T F D1 D2 S



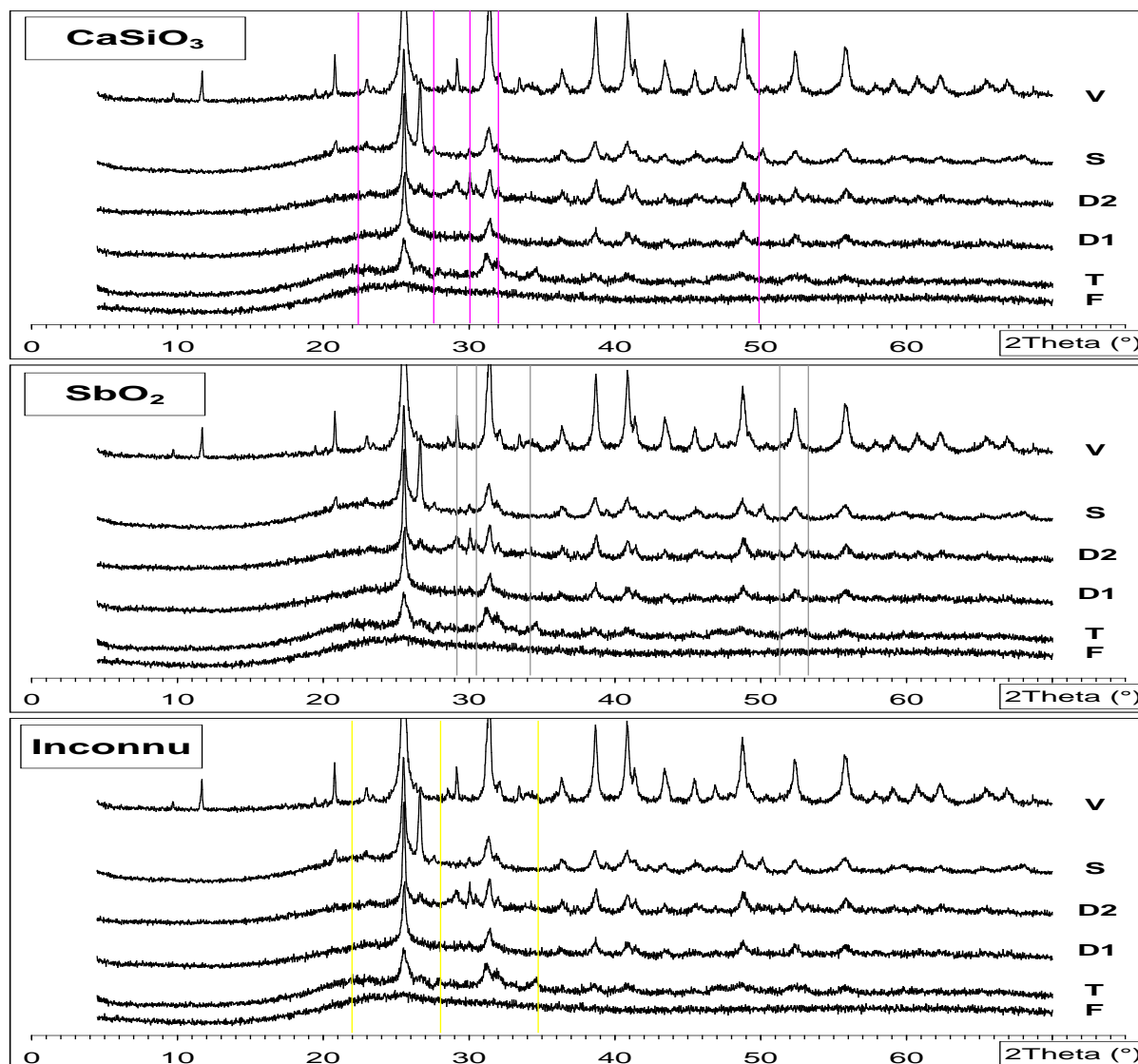


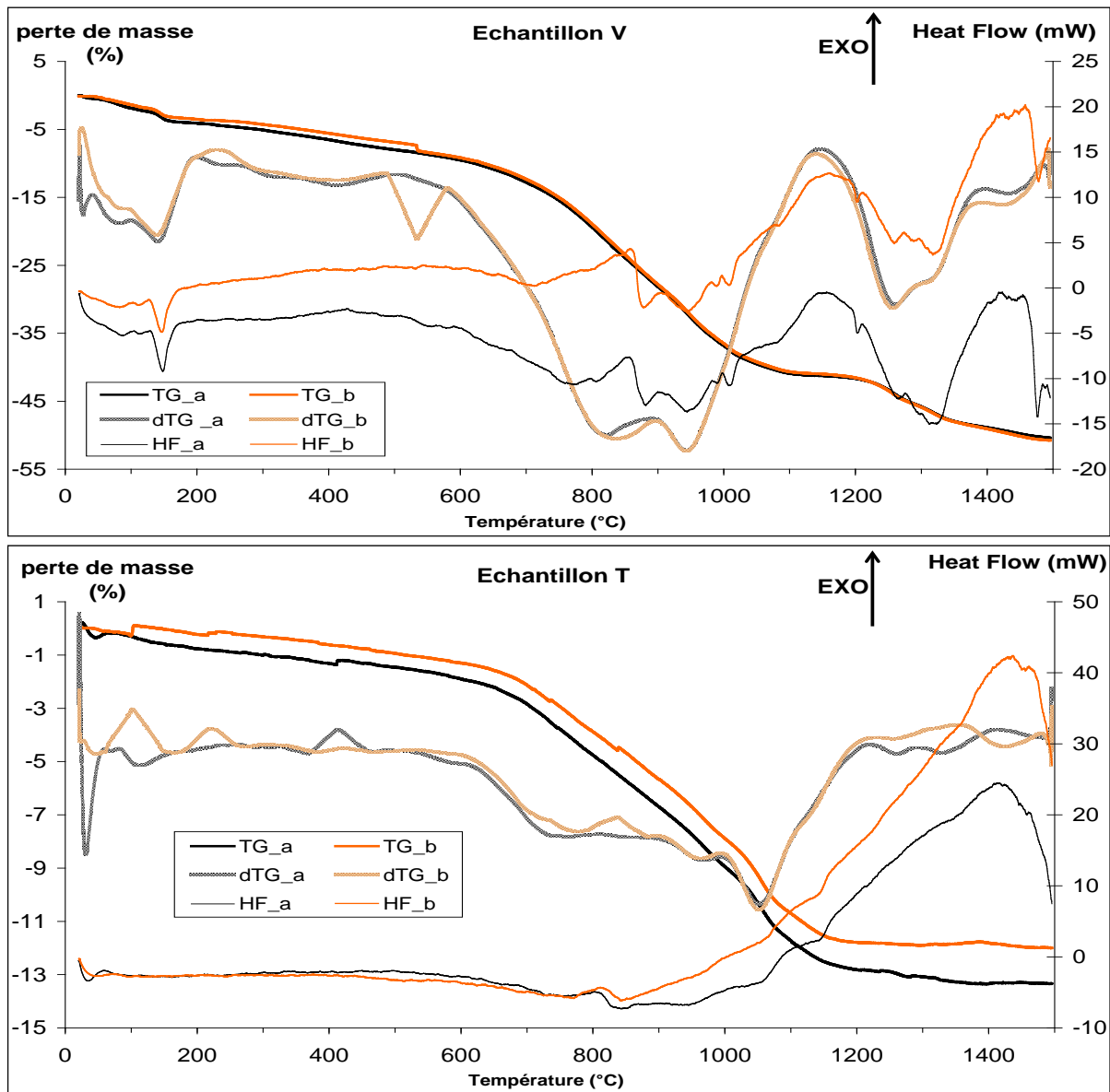
Tableau 33 : Composition en pourcentages massiques et cristallin de la teneur totale en espèces.

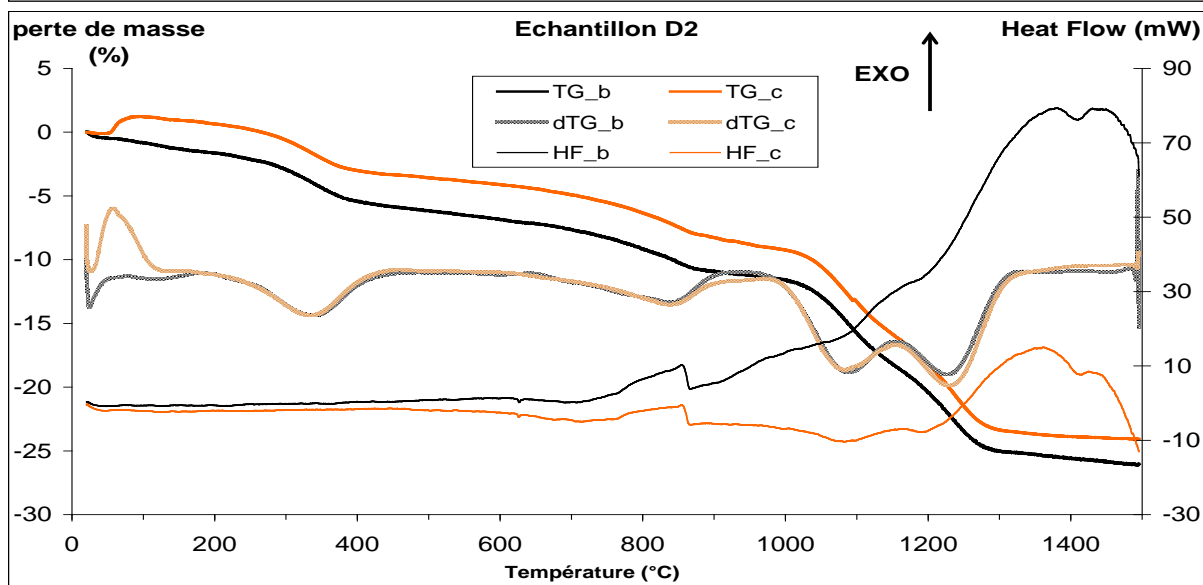
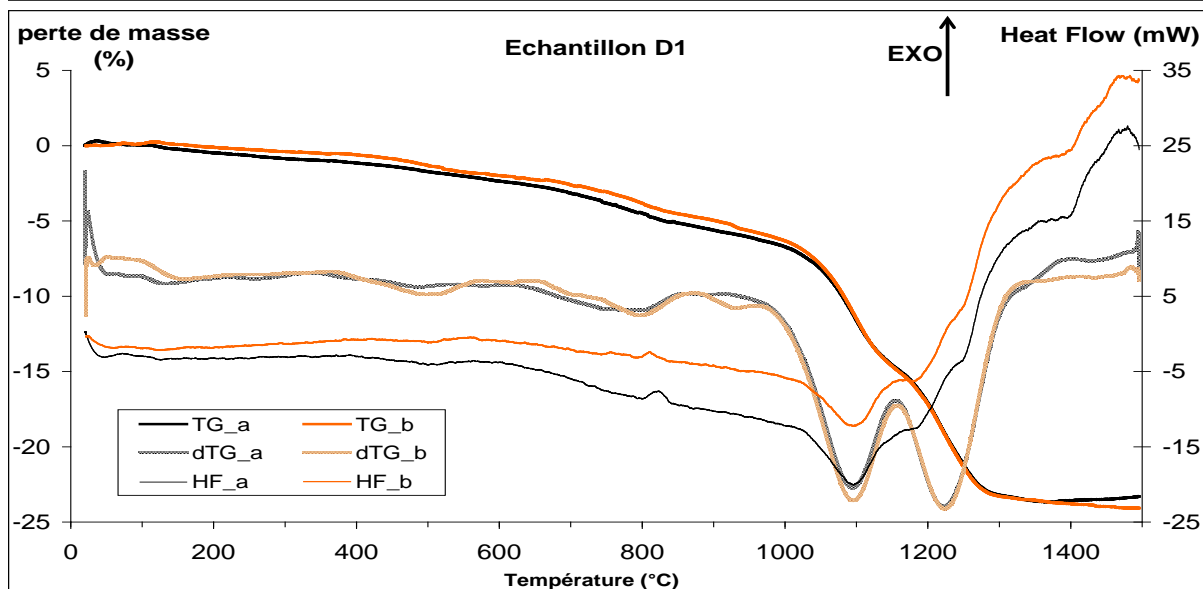
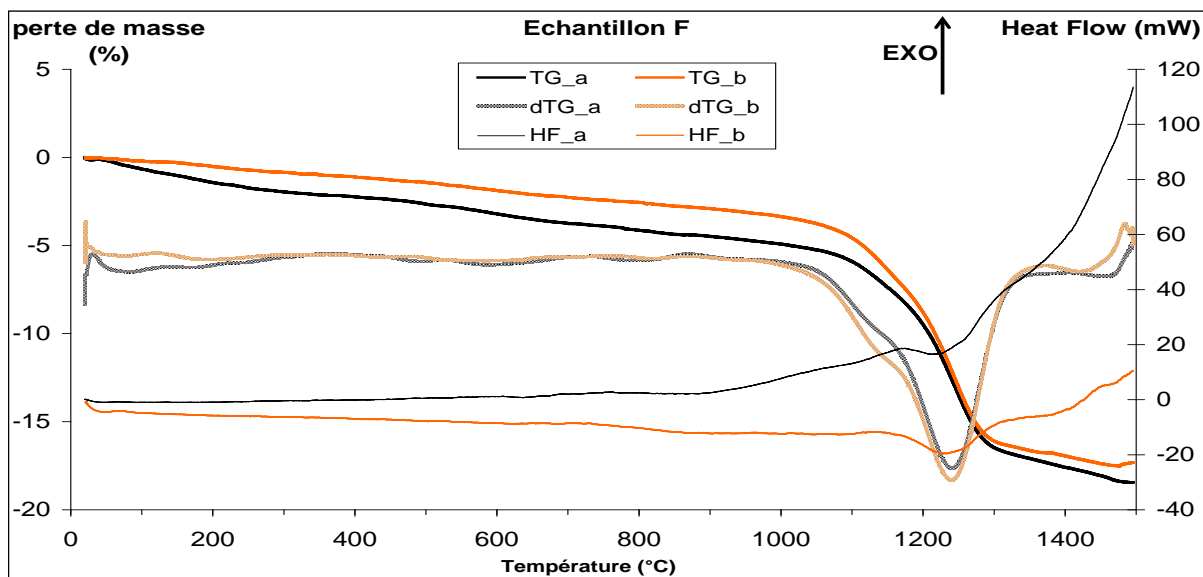
	total (%) (analyses élémentaires)				cristallisé (%) (DRX)				amorphe (%) = (total-cristallisé)			
	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>
V	68,0	2,5	6,6	0,07	50,7	0	6,8	0	17,3	2,5	-0,2	0,1
T	16,4	18,0	46,4	3,8	21,8	0	7,1	0	-5,4	18,0	39,3	3,8
F	6,3	0,6	66,1	20,4	0	0	0	0	6,3	0,6	66,1	20,4
D1	22,0	7,2	52,0	11,5	22,7	3,7	0	0	-0,6	3,5	52,0	11,5
D2	20,4	17,1	44,8	10,8	17,7	0,9	8,1	2,2	2,7	16,2	36,7	8,6
S	21,3	7,5	65,2	2,6	25,1	0	9,3	0	-3,9	7,5	56,0	2,6

	total (%) (analyses élémentaires)				cristallisé (%) (DRX)				amorphe (%) = (total-cristallisé)			
	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SbO <sub>2</sub>
D2	20,4	17,1	44,8	10,8	17,7	0,9	8,1	2,2	2,7	16,2	36,7	8,6
D2N	17,1	4,2	50,3	13,6	19,2	0	0	0	-2,1	4,2	50,3	13,6
D2B	27,6	42,5	22,0	4,2	29,8	7,9	9,2	0,9	-2,2	34,5	12,8	3,4

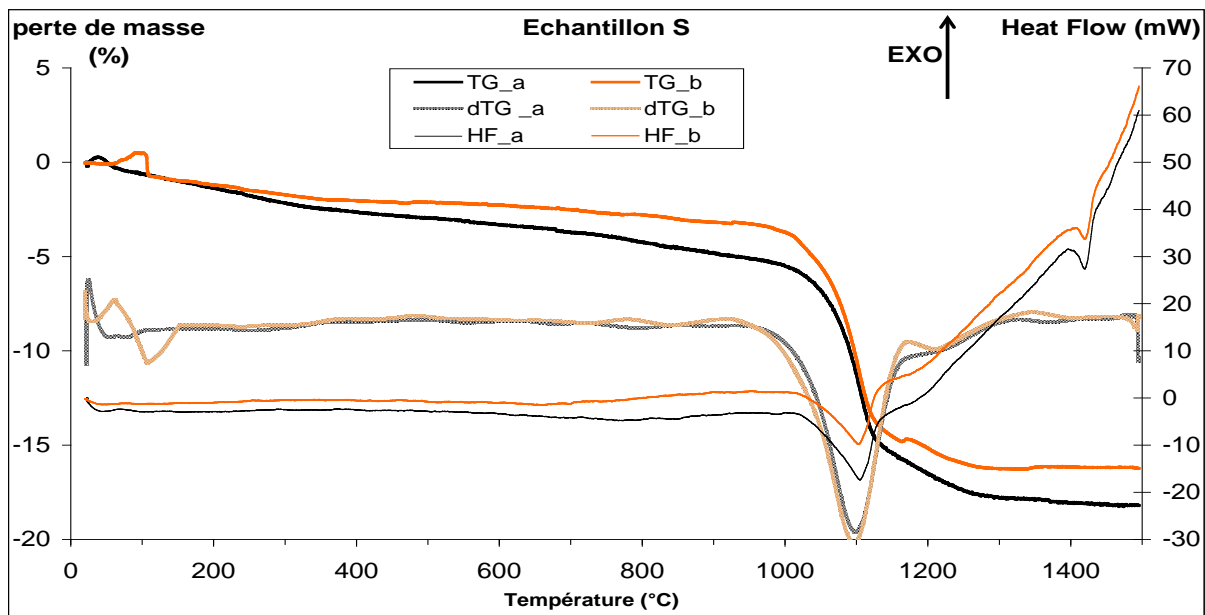
## Annexe 5 : Résultats détaillés ATG-DSC

Figure 108 : Thermogrammes en duplicat des dépôts solides





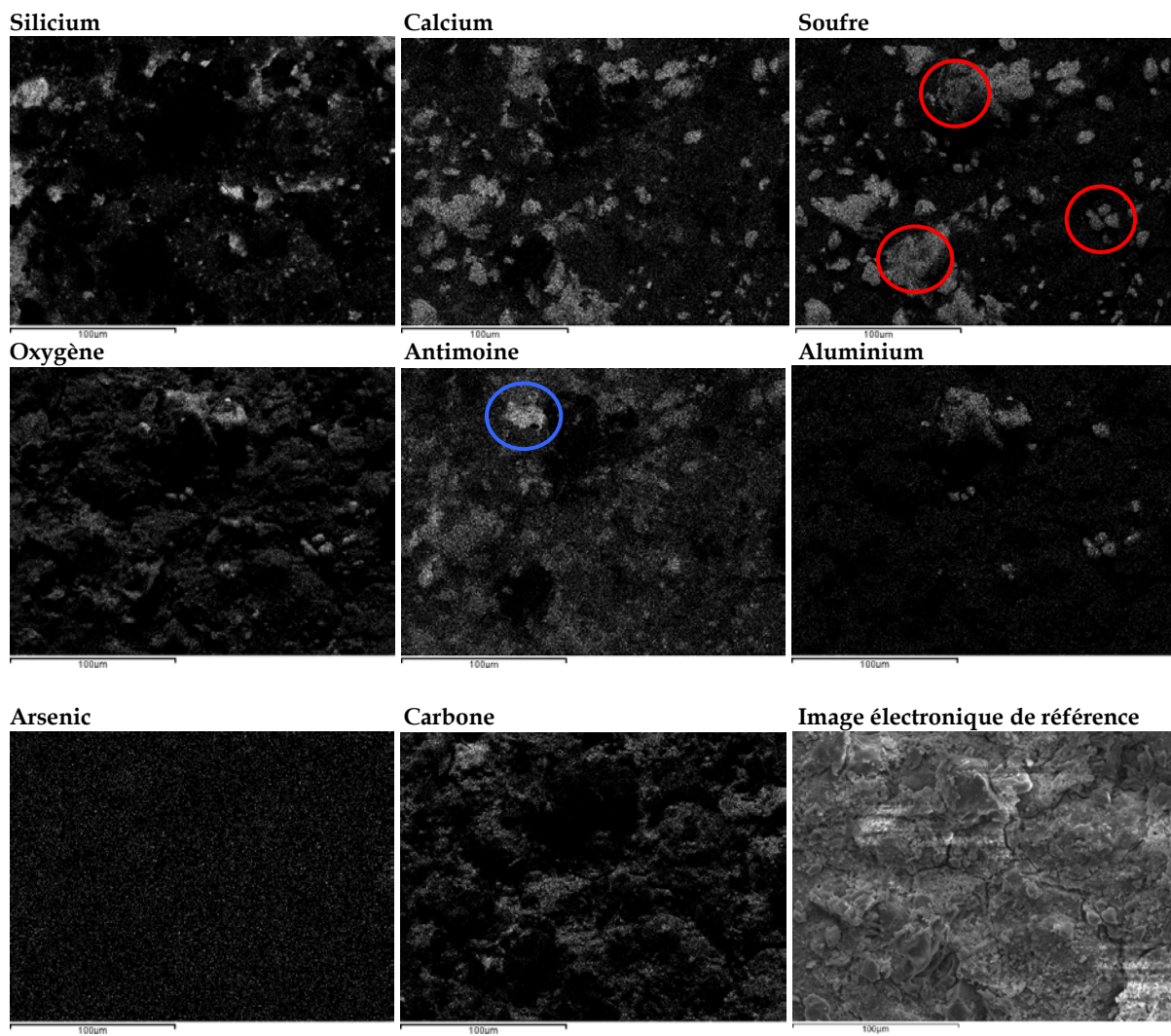




## Annexe 6 : Détails des cartographies X des dépôts solides

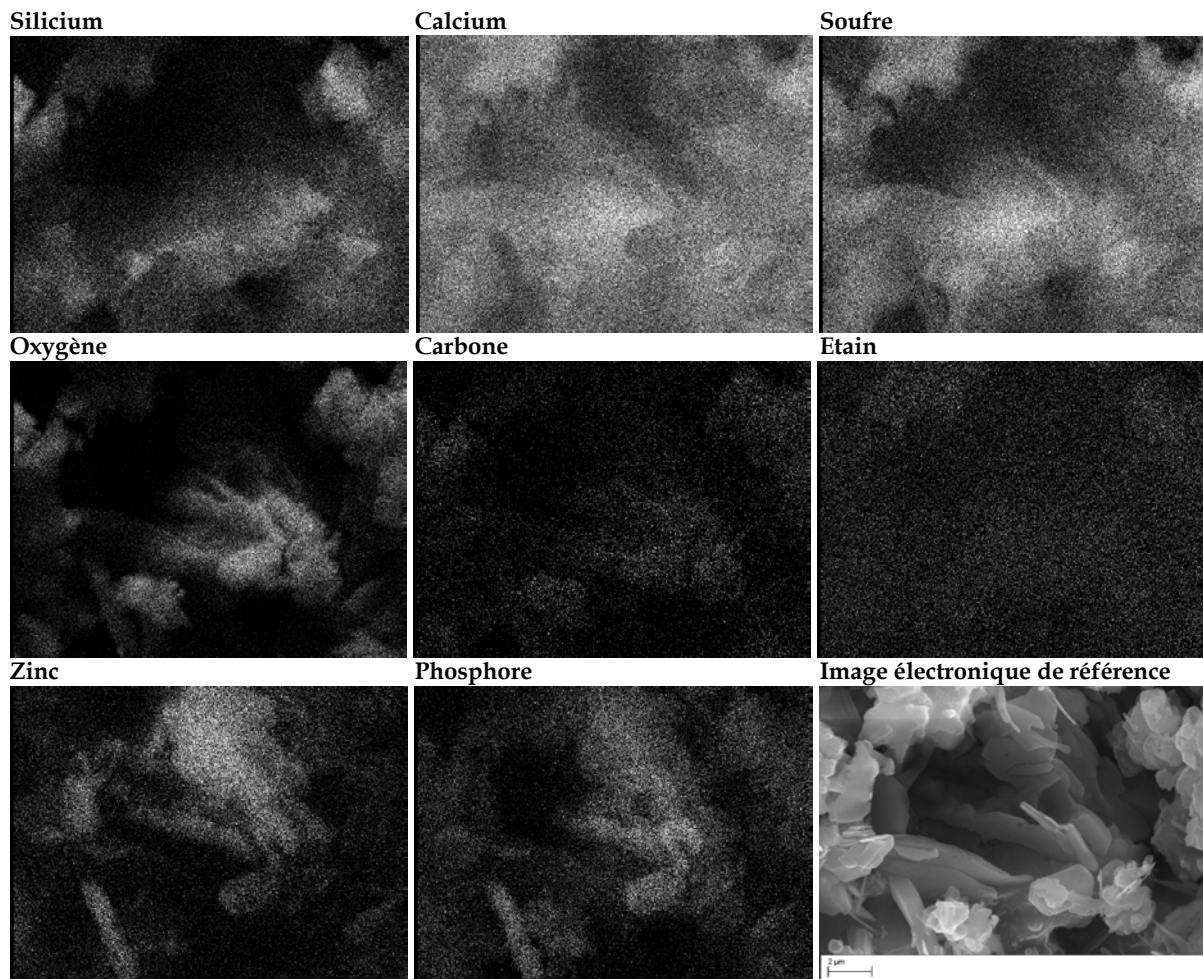
### Annexe 6a

Figure 109 : Cartographies X n°2 de l'échantillon D2N (Si, Ca, S, O, Sb, Al, As et C) et image électronique de référence (électrons secondaires - tension du faisceau = 15kV)



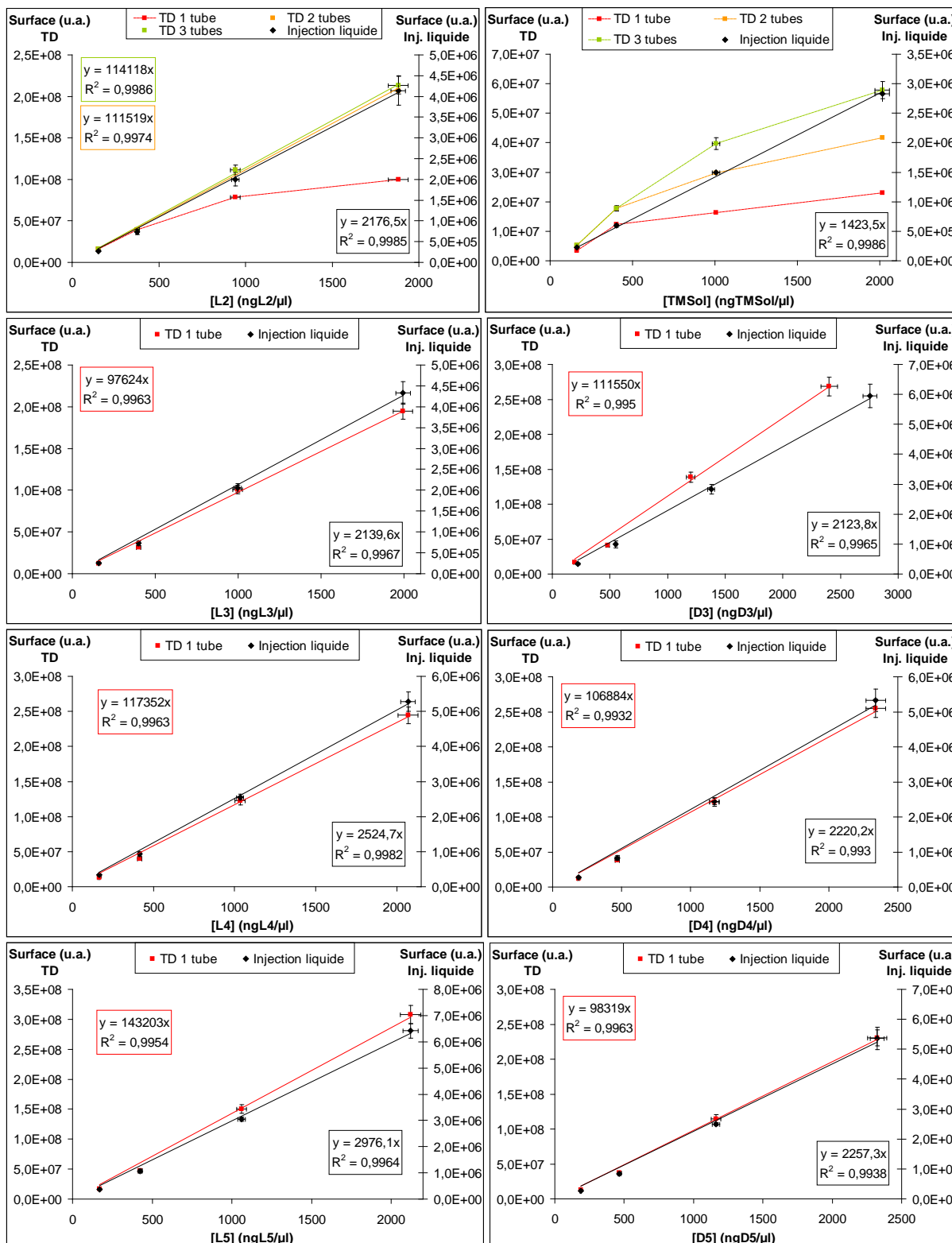
**Annexe 6b**

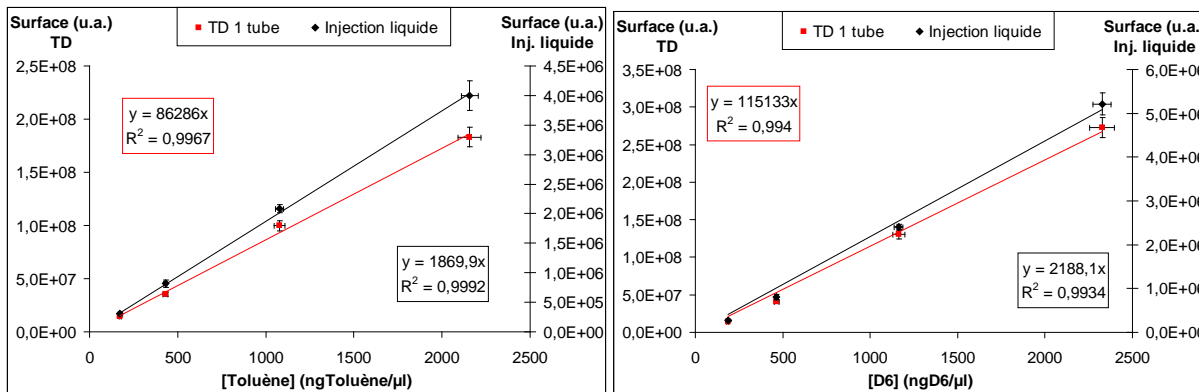
Figure 110 : Cartographies X de l'échantillon V (Si, Ca, S, O, C, Sn, Zn et P) et image électronique de référence (électrons secondaires - Tension du faisceau = 25 kV - grossissement = 6300x)



# Annexe 7 : Etalonnage des COVSi en solution dans l'EtOH par injection liquide et par thermodésorption après dopage de tube

Figure 111 : Comparaison des étalonnages des COVSi en GC-MS par injection liquide et par thermodésorption après dopage liquides de tubes Tenax





## Annexe 8 : Facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène en injection liquide et en thermodésorption

Tableau 34 : Facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène en injection liquide.

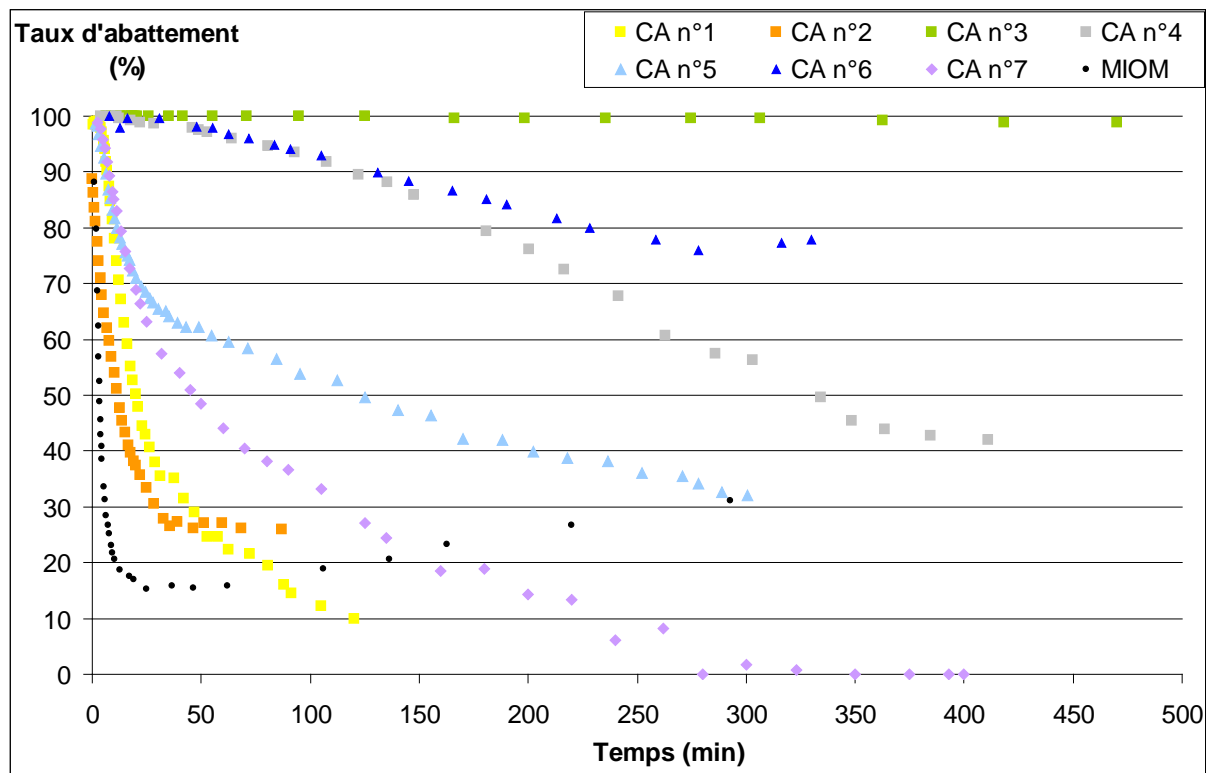
	SCAN	SIM	EXTRACT ION
<b>L2</b>	1,3	1,9	1,7
<b>L3</b>	1,3	1,1	1,0
<b>L4</b>	1,4	1,4	1,2
<b>L5</b>	1,6	0,8	0,8
<b>D3</b>	1,3	1,8	1,4
<b>D4</b>	1,3	1,4	1,2
<b>D5</b>	1,3	0,5	0,5
<b>D6</b>	1,3	0,9	0,2
<b>TMSol</b>	0,7	1,1	1,1

Tableau 35 : Facteur de réponse des COVSi par rapport au toluène - déterminé par thermodésorption sur tube TENAX (étalonnage du 091130) pour les composé correctement retenus (S composé/ S toluène) (1 $\mu$ l d'injection par tube) - Les facteur de réponse du TMSol ne peut être déterminé compte tenu de la non linéarité de la réponse sur 3 tubes

	SCAN	SIM	EXTRACT ION
<b>L2</b>	1,3	1,8	1,8
<b>L3</b>	1,1	0,9	0,9
<b>L4</b>	1,4	1,1	1,1
<b>L5</b>	1,7	0,8	0,7
<b>D3</b>	1,3	1,6	1,4
<b>D4</b>	1,2	1,1	1,1
<b>D5</b>	1,1	0,4	0,4
<b>D6</b>	1,3	0,9	0,2

## Annexe 9 : Taux d'abattement des CA en condition terrain échelle pilote sans mise à zéro du palier final

Figure 112 : Taux d'abattement des CA en condition terrain sans mise à zéro du palier final









# LISTES DES FIGURES, TABLEAUX ET EQUATIONS



## LISTE DES FIGURES

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Figure 1 : Principe de la méthanisation	39
Figure 2 : Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz à 50% de méthane	44
Figure 3 : Equivalence énergétique annuelle de 1000 Nm <sup>3</sup> /h de biogaz à 50% de méthane - tep = tonne équivalent pétrole	44
Figure 4 : Cycle du carbone du biogaz d'ISD [ADEME 2001]	45
Figure 5 : Evolution de la production d'énergie primaire à partir de biogaz en UE. (Source : compilation des données des Baromètres des énergies renouvelables de 2002 à 2009 [EurObserv'ER 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008b, 2009]).	46
Figure 6 : Répartition géographique de la production d'énergie primaire à partir de biogaz en Europe en 2007 [EurObserv'ER 2008a] et [EurObserv'ER 2008b] pour l'actualisation de certaines données	47
Figure 7 : Production brute de chaleur en ktep à partir de biogaz pour les pays de l'UE en 2007 (estimations) [EurObserv'ER 2008a]	48
Figure 8 : Production brute d'électricité en ktep à partir de biogaz pour les pays de l'UE en 2007 (estimations) [EurObserv'ER 2008a]. Equivalence énergétique : 1 ktep = 12,602 GWh	48
Figure 9 : Dépôts dus aux composés siliciés sur les brûleurs	61
Figure 10 : Dépôts dû à la présence de composés siliciés sur des pièces moteurs - a) bougies - b) pistons [AFT] - c) Tête de piston [Appels et al. 2008]	61
Figure 11 : Composition de dépôts prélevés sur des catalyseurs - Reproduit de [Tower 2003]	62
Figure 12 : Nomenclature des motifs siloxaniques (R= méthyle dans le cas des PDMS)	63
Figure 13 : Structure linéaire et cyclique des siloxanes - $0 \leq n < \text{plusieurs milliers}$ pour les linéaires - $0 \leq n < \sim 10$ pour les cycliques	64
Figure 14 : Mécanisme réactionnel de la dégradation des PDMS dans les sols - Reproduit de [Dow Corning 1998]	66
Figure 15 : Des silicones dans nos déchets aux COVSi dans les biogaz d'ISDND	66
Figure 16 : Concentration en COVSi (mg/Nm <sup>3</sup> ) de 4 biogaz d'ISDND en France [Crest et al. 2009]	68
Figure 17 : Conteneurs pour le prélèvement des COVSi sans préconcentration - a) Sac - b) Canister - c) Ampoule à gaz	69
Figure 18 : 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]	74
Figure 19 : Spectres de masse en mode IE de D4 et de l'octaméthyl-1,7-tétrasiloxanediol - Reproduit de [Varaprath et Lehmann 1997]	75
Figure 20 : Recouvrement du D4 et du D5 prélevés en sac Tedlar avec connectique en polypropylène (PP) et en inox (SS = Stainless Steel) - Reproduit de [Ajhar et al. 2010a]	75
Figure 21 : Représentation schématique des différentes étapes du phénomène d'adsorption (physique ou chimique) dans une structure poreuse - Reproduit de [Le Cloirec 2003]	83

## Chapitre 2 : Analyse des dépôts moteurs

Figure 22 : a) Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES : PM=PhotoMultiplicateur ; RF= RadioFréquence - b) Schéma de fonctionnement d'une torche à plasma à couplage inductif	95
Figure 23 : Schéma de principe d'un ICP-MS à filtre quadripolaire	96
Figure 24 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre Bruker® D8 Advance	99
Figure 25 : a) Schéma du Labsys 1600 (TG-ACD de SETARAM - b) Détail de la tête de mesure	101
Figure 26 : Photographies avant prélèvement des dépôts du site D - a) D1 = Piston 1 - b) D2 = Piston 2 - c) D3 = Parois de la chambre de combustion	104
Figure 27 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des 3 dépôts du site D (D1 = piston 1 ; D2 = piston 2 ; D3 = parois de la chambre de combustion)	104
Figure 28 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des parties noires (D2N) et blanches (D2B) en comparaison avec l'échantillon global D2	105
Figure 29 : Profils de composition élémentaire en pourcentage massique (exprimée sous forme oxyde) des 6 dépôts moteurs prélevés sur les 5 sites à savoir V, T, F, D1, D2 et S	107
Figure 30 : Teneurs en silicium des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde SiO <sub>2</sub> )	107

Figure 31 : Teneurs en calcium et soufre des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, CaO et SO <sub>3</sub> )	108
Figure 32 : Teneurs en antimoine et arsenic des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	108
Figure 33 : Teneurs en zinc et phosphore des 6 échantillons (exprimées en % massique d'oxyde, ZnO et P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	109
Figure 34 : Teneur en étain des 6 échantillons (exprimée en % massique d'oxyde SnO <sub>2</sub> )	109
Figure 35 : Profil de composition élémentaire en % massique (exprimée sous forme oxyde) de dépôts de combustion de biogaz de décharge [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 - 2.1 : dépôt issu d'un moteur Otto	110
Figure 36 : Diffractogrammes bruts des 6 dépôts des 5 sites (V, T, F, D1, D2, S)	111
Figure 37 : Taux de cristallinité (en %) des 6 échantillons - Comparaison inter sites (V, T, F, D1, D2 et S)	112
Figure 38 : Comparatif intersites des compositions des phases cristallisées (en pourcentage massique)	114
Figure 39 : Composition moléculaire (en pourcentage massique) des dépôts pour les espèces identifiées et élémentaires (en pourcentage massique exprimé sous forme oxyde) pour les éléments présents en forte teneur mais dont la diffraction n'a fourni aucune information (toutes phases confondues c'est-à-dire amorphe + vitreuse + cristalline)	115
Figure 40 : Répartition des espèces identifiées entre phase cristalline et phase amorphe - Comparatif intersites - teneur totale de l'espèce dans le dépôt en % massique obtenue par les données d'analyse élémentaire (cf. Figure 39) - Teneurs des espèces provenant de la phase cristalline en % massique par rapport à la totalité de l'échantillon obtenues par calcul sur les données de DRX (cf. Figure 37 et Figure 38) - Teneurs provenant de la phase amorphe en % massique = Total - Cristallin.	116
Figure 41 : Rayures sur les parois des pistons 1 (photo de gauche) et 2 (photo du milieu) correspondant aux prélèvements des échantillons D1 et D2 en comparaison à un piston neuf (photo de droite)	117
Figure 42 : Dureté des composés identifiés dans les dépôts positionnés sur l'échelle de Mohs	117
Figure 43 : a) Analyses thermogravimétriques des dépôts - Perte de masse en % massique en fonction de la température en °C - b) Analyse Calorimétrique Différentielle des dépôts - Flux de chaleur en mW en fonction de la température en °C - Analyses de 25 à 1500°C avec une pente de 10°C/min sous N <sub>2</sub> à 30ml/min	119
Figure 44 : Pertes de masse totales en % des 6 échantillons à 1500°C obtenues par TG - moyenne des duplicats.	120
Figure 45 : Comparaison des teneurs en SO <sub>3</sub> (% massique) obtenues par TG-ACD (moyenne des deux réplicats) et par les analyses élémentaires.	122
Figure 46 : Porosité du dépôt D2B - Images acquises en électrons secondaires avec une tension du faisceau incident de 30kV - a) Grossissement = 453x - b) Grossissement = 746x - c) Grossissement = 1080x	124
Figure 47 : Image électronique n°1 du dépôt D2B (électrons secondaires - Tension du faisceau = 30 kV)	124
Figure 48 : Cartographies X de l'échantillon D2B (Ca, S, O, Si, Sb, Sn) correspondant à l'image électronique n°1 (Figure 47).	125
Figure 49 : Cartographie X et image électronique de référence (électrons secondaires ; tension du faisceau = 15 kV) sur l'échantillon D2N (Ca, S, O, Si, Sb, As, C, Al)	126
Figure 50 : Images électroniques acquises en électrons secondaires - a) Echantillon D2B (grossissement = 1910x ; tension du faisceau = 10 kV) - b) Echantillon D2N (grossissement = 3080x ; tension du faisceau = 15 kV) - Cristaux de CaSO <sub>4</sub> .	127
Figure 51 : Image électronique de l'échantillon V (électrons secondaires - Tension du faisceau = 25 kV - grossissement = 6300x)	128
Figure 52 : Origine, transformations et processus d'arrivée d'un composé arsénié dans la filière de valorisation du biogaz d'ISDND (Adapté de [ <i>Pinel-Raffaitin et al. 2007</i> ]).	132

## Chapitre 3 : Analyse des COVSi - Comparatif de méthodes

Figure 53 : Schéma de principe du banc de dilution	140
Figure 54 : Evolution du débit d'air principal du banc de dilution en fonction de la tension en volts appliquée au potentiomètre	141
Figure 55 : Linéarité de volatilisation des COV (modèle sur l'hexane) - Q <sub>principal</sub> = 1,40 m <sup>3</sup> /h	142
Figure 56 : Types de prélèvements sur le biogaz utilisés dans cette étude - de gauche à droite : sac Tedlar - tubes adsorbants pour désorption par solvant et thermodésorption - absorption dans un solvant (kit de prélèvement breveté par le LGCIE).	142
Figure 57 : Photographie du kit de prélèvement des COVSi par absorption dans un solvant	144

Figure 58 : Chaîne chromatographique - injection liquide à gauche - Thermodésorption à droite	146
Figure 59 : Etalonnage des COVSi dans le MeOH - volume injecté = 0,5 µl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points	150
Figure 60 : Etalonnage des COVSi dans l'EtOH - volume injecté = 0,5 µl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points	151
Figure 61 : Etalonnage des COVSi dans le CS <sub>2</sub> - volume injecté = 0,5 µl - ratio de split = 10:1 - programmation en température : 75°C pendant 3 min, 10°C/min jusqu'à 200°C, 200°C pendant 2 min - Mode SCAN - moyenne de 3 réplicats d'injection par points	152
Figure 62 : Taux de recouvrement en % de couples adsorbant/solvant pour l'analyse du D5 à 21,1mgD5/m <sup>3</sup> - CA = Charbon Actif ; SG = Gel de Silice ; T = Tenax ; CS <sub>2</sub> = disulfure de Carbone ; EtOH = éthanol. Les barres d'erreurs correspondent aux coefficients de variation (CV) sur 3 réplicats.	153
Figure 63 : Comparatif des étalonnages en injection liquide et en dopage de tubes Tenax pour le TMSol, L2, D5 et le toluène - matrice EtOH - Programmation de température = 50°C pendant 3 min, 50°C à 160°C (3°C/min), 160°C à 200°C (5°C/min), 200°C à 260°C (10°C/min), 260°C pendant 1 min - [TD-GC-MS : Pression en tête de colonne = 12 Psi, mode pression constante ; débit He colonne nominal = 1,8 ml/min ; Ratio de split = 12,1:1 ; Débit de split = 20 ml/min ; Débit He piège = 35 ml/min] - [Injection liquide : Température injecteur = 250°C ; Pression en tête de colonne = 10,15 Psi, mode débit constant ; Débit He colonne = 1,6 ml/min ; Débit He split = 19,3 ml/min ; Ratio de split = 12,1:1 ; Volume injection = 1 µl]	154
Figure 64 : Facteur de réponse des COVSi par rapport au toluène - déterminé pour un étalonnage par injection liquide matrice EtOH - Conditions d'analyse identiques à celles de la Figure 63	156
Figure 65 : Variabilité temporelle à court terme des COVSi par prélèvement sur tubes Tenax et TD-GC-MS sur biogaz réel (ISDND 2) - Le TMSol est sous estimé compte tenu de sa mauvaise rétention sur le Tenax	157
Figure 66 : Variabilité temporelle des teneurs en COVSi d'un même biogaz (ISDND 2) sur le long terme (5 mois) par prélèvement sur tube Tenax (3 tubes en série) - analyses 1 : T <sub>ext</sub> = 27°C ; analyse 2 : T <sub>ext</sub> = 10°C ; analyse 3 : T <sub>ext</sub> = 18°C	158
Figure 67 : Comparatif d'un prélèvement sur tubes Tenax (3 tubes en série) et sac Tedlar pour le biogaz de l'ISDND 2	159
Figure 68 : Composition en COVSi du biogaz de l'ISDND 1 - T <sub>ext</sub> = 6,5°C	160
Figure 69 : Gamme étalon de TMSol en matrice aqueuse de 2,5 à 25 mgSi/l - Réalisation en duplicat à partir de 2 solutions mères différentes - a) Analyse du Si (mgSi/l) par ICP-OES - b) Analyse du COT (mgC/l) par analyseur de carbone	161
Figure 70 : Gamme étalon de TMSol en matrice aqueuse de 0,1 à 2 mgSi/l	162
Figure 71 : Influence de la raie du silicium et de la hauteur d'observation sur la sensibilité de la mesure (réalisée sur la solution A)	164
Figure 72 : Influence de la hauteur d'observation (en mm) sur la robustesse du plasma (rapport I Mg <sub>285</sub> / I Mg <sub>285</sub> )	164
Figure 73 : Influence de la température de l'échantillon (°C) - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	165
Figure 74 : Influence de la puissance du générateur (W) - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	165
Figure 75 : Influence de la vitesse de pompe (tr/min) - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	166
Figure 76 : Influence de la pression de nébulisation en bar - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	166
Figure 77 : Influence de la géométrie de la chambre de nébulisation - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	167
Figure 78 : Influence du nébuliseur en association avec la chambre cyclonique - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm	167
Figure 79 : Influence de la température (°C) de la chambre de nébulisation sur le TMSol à 0,3 ; 0,6 et 0,9 mgSi/l - λ <sub>Si</sub> = 251,61 nm - Comparaison à un étalonnage sur Si minéral NIST	168
Figure 80 : Comparaison des facteurs de réponse du Si en ICP-OES pour le TMSol en matrice aqueuse pour diverses minéralisations - Réponse théorique - TMSol non minéralisé - Minéralisation à 95°C pendant 2h avec : en rouge : ajout de 10% (v/v) d'HNO <sub>3</sub> concentré (70%) ; en orange : ajout de 10% (v/v) d'eau régale (HCl concentré (37%) /HNO <sub>3</sub> concentré (70%) rapport 4:1) ; en vert : ajout de 5% (v/v) d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré (49%) et de 10% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 40% (m/v) - Moyenne des réponses de triplicats de minéralisation pour chaque point.	170
Figure 81 : Influence de l'agressivité de la minéralisation du TMSol par l'acide sulfurique et le persulfate d'ammonium - conditions drastiques : ajout de 5% (v/v) d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré (49%) et de 10% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 40% (m/v) - Conditions intermédiaires : ajout de 2% (v/v) d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré (49%) et de 10% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 40% (m/v) - Conditions douces : ajout de 1,25% (v/v) d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué (2,5M) et de 2,5% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 20% (m/v).	171
Figure 82 : Influence du persulfate et de l'acide sulfurique en conditions douces. - Acide sulfurique seul : ajout de 1,25% (v/v) d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué (2,5M) - Acide sulfurique + persulfate : ajout de 1,25% (v/v)	

	d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué (2,5M) et de 2,5% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 20% (m/v) - Persulfate seul : ajout de 2,5% (v/v) de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en solution à 20% (m/v)	172
Figure 83 :	Gamme d'application des conditions de minéralisation douce - comparaison à un étalonnage Si minéral non minéralisé	173
Figure 84 :	Facteur de réponse en ICP-OES des COVSi en solution dans EtOH/H <sub>2</sub> O (50/50 volumique) à -10°C. Comparaison à un étalonnage avec l'étalon minéral NIST dans la même matrice.	174
Figure 85 :	Etalonnage ICP-OES sur le L5 dans l'EtOH (100%) avec nébulisation à -10°C	175
Figure 86 :	Facteur de réponse en ICP-OES des COVSi en solution dans EtOH (100%) à -10°C. Comparaison à un étalonnage sur le L5 dans la même matrice	176
Figure 87 :	Comparatif des méthodes analytiques sur le biogaz de l'ISDND 2 - Sac Tedlar / analyse GC-MS - absorption / ICP-OES prélèvement eau / éthanol - Minéralisation des échantillons aqueux par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,5M / persulfate 20% (m/v). Echantillons en matrice éthanol analysés à -10°C dilués à 50% dans l'ED - correction des teneurs obtenues par la moyenne des biais des COVSi peu polaires (F <sub>r</sub> moyen = 9,0 et 8,1 pour les essais a et b respectivement) - comparaison à un étalonnage sur l'étalon ICP minéral NIST en matrice eau/EtOH (50/50)	178

## Chapitre 4 : Epuration d'H<sub>2</sub>S et des COVSi

Figure 88 :	Pilote de traitement gaz-solide - a) Vue du pilote dans son ensemble b) un tronçon du pilote c) grille de maintien des lits d'adsorbants	187
Figure 89 :	Montage du pilote d'adsorption sur site	188
Figure 90 :	Schéma de principe de fonctionnement sur site du pilote d'adsorption	188
Figure 91 :	Evolution des taux d'abattement d'H <sub>2</sub> S des 7 CA en condition terrain échelle pilote (en %) - Q <sub>gaz</sub> = 540 l/h - m <sub>CA</sub> = 100 g - Taux d'abattement avec mise à zéro des paliers finaux pour les adsorbants ayant atteint la saturation et interpolation linéaire sur les teneurs en entrée (correction 2/)	191
Figure 92 :	Evolution des taux d'abattement (%) vis-à-vis d'H <sub>2</sub> S des 5 CA non imprégnés en condition laboratoire et échelle pilote - [H <sub>2</sub> S] bouteille = 1000 ppmv - Q <sub>gaz</sub> =540 l/h - m <sub>CA</sub> =100 g	193
Figure 93 :	Evolution du taux d'abattement (%) du silo 1 pour le CA 5 - Echelle filtre industriel - Q <sub>gaz</sub> = ~600 m <sup>3</sup> /h - m <sub>CA</sub> = 9 tonnes.	194
Figure 94 :	Taux d'abattement des COVSi polaires par le CA 2 - m <sub>CA</sub> = 150 g - Q <sub>gaz</sub> = 540 l/h - Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption en solutions aqueuses - V <sub>gaz</sub> cumulé = 8,4 m <sup>3</sup> - Durée de fonctionnement cumulée = 930 minutes	196
Figure 95 :	Taux d'abattement (%) ponctuels des COVSi au cours de l'essai 1.2 (à t = 317 minutes) du CA n°2 - m <sub>CA</sub> = 150 g - D <sub>gaz</sub> = 540 l/h - Analyses par TD-GC-MS ; prélèvements sur tubes TENAX.	197
Figure 96 :	Taux d'abattement (%) ponctuels des COVSi au cours de l'essai 1.3 (à t = 623 minutes) par le CA 2 - m <sub>CA</sub> = 150 g - D <sub>gaz</sub> = 540 l/h - Analyses par TD-GC-MS ; prélèvements sur tubes TENAX.	198
Figure 97 :	Taux d'abattement (%) des COVSi polaires pour le CA 2 - m <sub>CA</sub> = 50 g - Q <sub>gaz</sub> = 540 l/h - Analyse des COVSi par ICP-OES après absorption en solutions aqueuses - V <sub>gaz</sub> cumulé = 4,6 m <sup>3</sup> - Durée de fonctionnement cumulée = 513 minutes	199
Figure 98 :	Schéma du dispositif de traitement gaz-liquide	200
Figure 99 :	Photographies du pilote de traitement gaz-liquide	201
Figure 100 :	Taux d'abattement en % du silicium issu des COVSi polaires pour 4 essais d'absorption gaz-liquide réalisés avec recirculation - Analyse des COVSi polaires par absorption en solution aqueuse et analyse ICP-OES - V <sub>liq</sub> = 80 l ; Q <sub>liq</sub> = 100l/h pour tous les essais - Essai1 : ISDND 1, Eau Déminéralisée, D <sub>gaz</sub> = 12-18 m <sup>3</sup> /h - Essai2 : ISDND 1, Eau du réseau, D <sub>gaz</sub> = 10 m <sup>3</sup> /h - Essai3 : ISDND 1, Eau du réseau, D <sub>gaz</sub> = 8-12 m <sup>3</sup> /h - Essai4 : ISDND 2, Eau du réseau, D <sub>gaz</sub> = 12-14 m <sup>3</sup> /h.	203
Figure 101 :	a) Taux d'abattement en % des COVSi et de l'équivalent silicium total - Analyse réalisée au cours de l'essai 2 d'épuration gaz-liquide (ISDND 1) à t = 90 min. b) Teneurs individuelles des COVSi dans le biogaz brut à t = 65 min	204
Figure 102 :	Taux d'abattement maximum théoriques basés sur les teneurs des COVSi dans le biogaz brut et leurs limites de solubilité dans l'eau à 25°C (cf. Tableau 14)	204
Figure 103 :	Evolution du pH de la solution de lavage en sortie de colonne - Essai 4 : ISDND 2, Eau du réseau (recirculation), Q <sub>gaz</sub> =12-14 m <sup>3</sup> /h ; T <sub>extérieur</sub> = 11°C.	205
Figure 104 :	Taux d'abattement en % du silicium issu principalement des COVSi polaires lors de l'absorption gaz-liquide en fonctionnement continu - ISDND 1 : Eau du réseau - Q <sub>liq</sub> = 100l/h - Q <sub>gaz</sub> = 12-14m <sup>3</sup> /h	206
Figure 105 :	Taux de charge instantanés (en mgSi/l) du solvant (= eau du réseau) en fonctionnement à flux perdu - Q <sub>gaz</sub> = 12-14 m <sup>3</sup> /h - Q <sub>liq</sub> = 100 l/h - Le fond géochimique de l'eau du réseau est soustrait	207

Figure 106 : Régénération des solutions de lavage par aération mécanique (agitation) – Concentration en Si normalisée à 100% sur la solution initiale	208
---	-----

## Annexes

Figure 107 : Indexation des pics de diffraction espèces identifiées pour les échantillons V T F D1 D2 S	242
Figure 108 : Thermogrammes en duplicat des dépôts solides	244
Figure 109 : Cartographies X n°2 de l'échantillon D2N (Si, Ca, S, O, Sb, Al, As et C) et image électronique de référence (électrons secondaires - tension du faisceau = 15kV)	247
Figure 110 : Cartographies X de l'échantillon V (Si, Ca, S, O, C, Sn, Zn et P) et image électronique de référence (électrons secondaires - Tension du faisceau = 25 kV - grossissement = 6300x)	248
Figure 111 : Comparaison des étalonnages des COVSi en GC-MS par injection liquide et par thermodésorption après dopage liquides de tubes Tenax	249
Figure 112 : Taux d'abattement des CA en condition terrain sans mise à zéro du palier final	252



## LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 1 : Composition des déchets et analyse élémentaire – la composition est donnée en % massique sur déchets secs [El-Fadel et al. 1996]	41
Tableau 2 : Composition caractéristique des biogaz en fonction des substrats et des procédés de production [ADEME 1999] – OM = Ordures Ménagères ; STEP = STation d'Epuration ; ISDND = Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux	42
Tableau 3 : Composition et PCI de 3 biogaz - Biogaz 1 : Fermentation spontanée au sein d'une décharge équipée d'une aspiration du biogaz - Biogaz 2 : Installation de méthanisation d'ordures ménagères brutes type VALORGA. - Biogaz 3 : Installation de méthanisation d'effluents industriels (distillerie)	43
Tableau 4 : PCS et PCI du gaz naturel – * Le PCI est obtenu par la formule $PCS/PCI=1,111$	43
Tableau 5 : Principales spécifications sur les composés pénalisants recommandées par les fabricants de moteurs à gaz (biogaz d'ISDND) Jenbacher, Deutz, Caterpillar et Waukesha. Traduit partiellement de [Environment Agency 2004]	51
Tableau 6 : Composés néfastes dans les différentes technologies de piles à combustibles compatible avec le biogaz. Sources : <sup>a</sup> [Haga et al. 2008], <sup>b</sup> [Trogisch et al. 2005], <sup>c</sup> [Weiland 2003], <sup>d</sup> [Gadde 2006], <sup>e</sup> [Sandelli et al. 1994]. COS = Oxy sulfure de carbone	54
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques requises pour l'injection de gaz autres que le gaz naturel dans le réseau GDF [GDF 2007].	56
Tableau 8 : Parties du projet Biogasmax réalisées sur chacun des sites européens	59
Tableau 9 : Composés à éliminer du biogaz en fonction du type de valorisation	60
Tableau 10 : Composition élémentaire (% massique) de dépôts solides résultant de la combustion de biogaz en moteurs pour 2 sites allemands – Reproduit de [Hagmann et al. 1999]	62
Tableau 11 : Composition élémentaire en pourcentage massique des dépôts observés dans une chaudière après combustion de biogaz de STEP [Lee et al. 2001]	62
Tableau 12 : Applications industrielles des silicones [CES], [Chandra et al. 1997], [Fendinger et al. 1997]	65
Tableau 13 : Les principaux COVSi	67
Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques des COVSi recherchés dans les biogaz d'ISDND – <sup>a</sup> source : sur <a href="http://www.chemspider.com">www.chemspider.com</a> (consulté le 28 Février 2011), les $P_{vap}$ y sont données en mmHg, équivalence d'unité : 1 mmHg = 133,322 Pa – <sup>b</sup> source : fiche sécurité du fournisseur Sigma-Aldrich	68
Tableau 15 : Inventaire des techniques d'analyses de divers biogaz – Liste non exhaustive	78
Tableau 16 : 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]	85

## Chapitre 2 : Analyse des dépôts moteurs

Tableau 17 : Caractéristiques des dépôts et des sites de prélèvement – Pour le site S les résultats correspondent à la moyenne des réponses piston et soupape – DIB = Déchet Industriel Banal	94
Tableau 18 : Données techniques des moteurs pour les sites de prélèvements des dépôts	94
Tableau 19 : Synthèse des espèces identifiées par DRX dans les 6 dépôts des 5 sites (V, T, F, D1, D2 et S)	113
Tableau 20 : Quelques exemples de teneurs dans des biogaz d'ISDND de composés contenant des éléments rencontrés dans les dépôts	129

## Chapitre 3 : Analyse des COVSi - Comparatif de méthodes

Tableau 21 : Caractéristiques de la colonne chromatographique utilisée (Select Silanes - Varian)	146
Tableau 22 : ions (rapport m/z) utilisés en mode SIM et en Extract Ion	147
Tableau 23 : Caractéristiques et paramètres usuels de l'ICP pour l'analyse du Si en matrice aqueuse et paramètres utilisés pour l'analyse en matrice eau/éthanol et éthanol pur	148

Tableau 24 : Expérimentations réalisées dans le but d'étudier l'influence des paramètres de l'ICP sur le facteur de réponse du TMSol en milieu aqueux	163
---	-----

## Chapitre 4 : Epuration d'H<sub>2</sub>S et des COVSi

Tableau 25 : Caractéristiques des adsorbants utilisés - * CA imprégnés (agissent surtout en chimisorption. L'imprégnant utilise une partie de la surface spécifique du CA. Le fournisseur ne réalise pas la mesure de la surface spécifique après imprégnation) - ° CA en grains.	186
Tableau 26 : Comparaison des taux de charge des adsorbants vis-à-vis d'H <sub>2</sub> S exprimés en mg d'H <sub>2</sub> S par gramme d'adsorbant	195
Tableau 27 : Conditions hydrodynamiques optimales pour l'absorption gaz-liquide (Essais réalisés en laboratoire sur de l'eau et de l'air)	202
Tableau 28 : Bilan matière du traitement par absorption gaz-liquide en fonctionnement à flux perdu	207

## Annexes

Tableau 29 : Incertitudes sur les analyses élémentaires des dépôts solides	239
Tableau 30 : Caractéristiques technique du diffractomètre X utilisé pour l'analyse des dépôts solides	240
Tableau 31 : Résultats complets des analyses élémentaires des dépôts solides	241
Tableau 32 : Taux de cristallinité des dépôts (valeurs obtenues par interprétation des diffractogrammes)	242
Tableau 33 : Composition en pourcentages massiques et cristallin de la teneur totale en espèces.	243
Tableau 34 : Facteurs de réponse des COVSi par rapport au toluène en injection liquide.	251
Tableau 35 : Facteur de réponse des COVSi par rapport au toluène - déterminé par thermodésorption sur tube TENAX (étalonnage du 091130) pour les composé correctement retenus (S composé/ S toluène) (1µl d'injection par tube) - Les facteur de réponse du TMSol ne peut être déterminé compte tenu de la non linéarité de la réponse sur 3 tubes	251

## LISTE DES EQUATIONS

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Équation 1 : Equation de Buswell pour la méthanisation des composés organiques	40
Équation 2 : Réaction stoechiométrique généralisée pour estimer le rendement maximum en méthane après décomposition complète des déchets solides [El-Fadel et al. 1996]	40

## Chapitre 2 : Analyse des dépôts moteurs

Équation 3 : Loi de Bragg	98
Équation 4 : Formule de calcul du Taux de Cristallinité	112
Équation 5 : Déshydratation du gypse en deux étapes	121
Équation 6 : Décomposition thermique du sulfate de calcium	121
Équation 7 : Décomposition du trioxyde de soufre	121
Équation 8 : Sublimation de la cervantite	122

## Chapitre 3 : Analyse des COVSi - Comparatif de méthodes

Équation 9: Oxydation catalytique des molécules carbonées pour la mesure du Carbone Total (CT)	149
Équation 10 : Réaction pour la détermination du Carbone Inorganique Total (CIT)	149
Équation 11 : Détermination du COT par différence entre le CT et CIT	149
Équation 12 : Facteur de réponse du Si organique en ICP-OES - $I_{nette\ A}$ = Intensité du Si minéral (solution A : Si minéral à $0,90 \pm 0,05$ mgSi/l) pour la raie 251,61 nm - $I_{nette\ B}$ = Intensité du Si organique (solution B : Si organique à $0,91 \pm 0,07$ mgSi/l) pour la raie 251,61 nm - $[Si]_{mesurée}$ = concentration en mgSi/l obtenue par ICP-OES - $[Si]_{théorique}$ = concentration en mgSi/l théorique correspondant à la réalisation des étalons par dilution	163

Chapitre 4 : Epuration d'H<sub>2</sub>S et des COVSi

Équation 13 : Relation pour le calcul du Taux d'abattement (%) - $[x]_{entrée}$ : concentration du composé d'intérêt dans le biogaz brut - $[x]_{sortie}$ : concentration du composé d'intérêt dans le biogaz traité	190
Équation 14 : Réaction entre H <sub>2</sub> S et KOH (imprégnant du CA 6)	192







## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

**NOM :** CHOTTIER

**DATE de SOUTENANCE :** 19 Mai 2011

**Prénoms :** Claire Pascale Juliette

**TITRE :** Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène  
Analyse – Traitement – Impact sur la valorisation des biogaz

**NATURE :** Doctorat

Numéro d'ordre : 2011ISAL0040

**Ecole doctorale :** Chimie de Lyon (Chimie, Procédé, Environnement)

**Spécialité :** Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

#### RESUME :

La valorisation des biogaz, en tant que source d'énergie renouvelable, fait partie des nouvelles stratégies de diversifications énergétiques à l'échelle européenne, comme mondiale. En France, les marges de progression dans ce domaine sont encore importantes. Un des freins technico-économiques à cette valorisation est relatif aux impuretés contenues dans les biogaz qui pénalisent les procédés industriels de transformation de leur potentiel énergétique. Parmi les composés trace du biogaz, les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi, communément appelés « siloxanes ») restent les plus méconnus, et dont l'impact négatif sur la filière est conséquent, au même titre que celui du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S).

L'approche de la problématique et la réflexion ont été construites, et développées avec la volonté de prendre en compte la réalité de l'exploitation industrielle, dans notre cas, les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND).

C'est dans ce sens que les recherches ont été articulées en 3 parties :

La première partie est consacrée à ce qui constitue le principal blocage lors de l'utilisation de biogaz en moteur thermique, à savoir les dépôts abrasifs qui pénalisent leur fonctionnement mécanique et les coûts de maintenance associés. Les dépôts prélevés sur plusieurs sites industriels ont été analysés finement : analyses élémentaire, par diffraction de rayons X, par microcalorimétrie, et par microscopie électronique. L'objectif est de réfléchir à la possibilité d'utiliser les caractéristiques physico-chimiques d'un dépôt comme un indicateur de la qualité du biogaz dont il est issu. Les dépôts solides sont apparus plus complexes que ce que la littérature suggère. En effet, de nombreuses espèces se retrouvent dans ces dépôts, leur caractéristique commune est la présence de nombreux éléments appartenant à la famille des métalloïdes et des pseudo-métalloïdes.

La seconde partie décrit un comparatif critique de deux méthodes d'analyses des COVSi, avec une attention particulière portée sur les biais analytiques liés à la nature même des composés, mais également sur les difficultés associées aux prélèvements et à l'échantillonnage de biogaz sur un site en exploitation. La connaissance de ces biais permet d'appréhender les résultats analytiques avec plus de recul et d'en pondérer les valeurs absolues.

Dans la troisième partie, dédiée aux traitements épuratoires du biogaz vis-à-vis des COVSi et d'H<sub>2</sub>S, un comparatif des performances de plusieurs adsorbants (charbons activés) a été réalisé au laboratoire, en conditions contrôlées, et sur le terrain. Un réacteur de traitement gaz-liquide a également été testé sur un biogaz industriel pour en apprécier les performances, principalement pour l'épuration de certains des COVSi.

L'ensemble de cette étude permet de réfléchir scientifiquement sur la pertinence du choix des critères de qualité d'un biogaz, mais aussi sur les méthodes analytiques d'évaluation de ces critères. Ce dernier point est bien entendu fondamental pour toute mise en œuvre et dimensionnement d'un système de traitement épuratoire adapté à un mode de valorisation donné du biogaz.

#### MOTS-CLES :

Siloxanes, Composés Organiques Volatils du Silicium = COVSi, Sulfure d'hydrogène, Dépôts moteurs, Biogaz, Valorisation énergétique, Analyse, Traitement.

#### Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE)  
Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELyon)

**Directeurs de thèse:** Patrick GERMAIN & Jean-Marc CHOVELON

**Président de jury :** Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI

#### Composition du jury :

BERTRAND-KRAJEWSKI Jean-Luc	Professeur - INSA Lyon	Président
CHOVELON Jean-Marc	Professeur - Université Claude Bernard Lyon1	Co-Directeur de thèse
CREST Marion	Ingénieur de recherche - SUEZ Environnement	Examinatrice
GERMAIN Patrick	Professeur - INSA Lyon	Directeur de thèse
GUILLOT Jean-Michel	Professeur - Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
HAUSLER Robert	Professeur - Ecole de Technologie Supérieure Montréal	Rapporteur
LAFORREST Valérie	Maître de recherche - Ecole des Mines de Saint-Etienne	Examinatrice