

RAPPORT D'ÉTUDE
N° DRC-09-94520-13867A

10/11/2009

**Étude de la composition du biogaz
de méthanisation agricole et des
émissions en sortie de moteur de
valorisation**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable

Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation

Verneuil-en-Halatte, Oise

Client : Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Isabelle ZDANEVITCH, Guillaume MASSELOT, Serge COLLET, Olivier BOUR

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

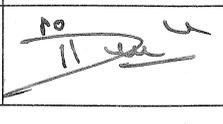
	Rédacteurs		Vérification	Approbation
NOM	Isabelle ZDANEVITCH	Serge COLLET	Benoît HAZEBROUCK	Jacques BUREAU
Qualité	Ingénieur de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Ingénieur de l'unité « Sources et émissions »	Responsable de l'unité « Comportement des contaminants dans les sols et les matériaux »	Responsable du pôle « Risques et technologies durables »
Visa				

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX	5
LISTE DES FIGURES.....	6
GLOSSAIRE	7
RESUME.....	9
INTRODUCTION.....	11
PARTIE A : ETUDE DOCUMENTAIRE	13
1. INTRODUCTION : LA MÉTHANISATION - PRINCIPE.....	15
2. INSTALLATIONS AGRICOLES DE MÉTHANISATION	16
2.1 Conception des installations de biogaz agricole.....	16
2.2 Biogaz agricole produit en fonction des substrats utilisés	16
2.3 Installations en France	18
3. COMPOSITION DU BIOGAZ	20
3.1 Le méthane	21
3.2 L'hydrogène sulfuré.....	21
3.3 L'ammoniac.....	27
3.4 Les éléments en traces	27
4. EMISSIONS DE GAZ POLLUANTS PAR LES MOTEURS ET/OU LES CHAUDIÈRES DE VALORISATION DU BIOGAZ DE FERME.....	28
4.1 Dioxyde de carbone	28
4.2 Monoxyde de carbone.....	28
4.3 Hydrogène sulfuré et dioxyde de soufre.....	29
4.4 Oxydes d'azote	31
4.5 Hydrocarbures en traces	32
4.6 Autres polluants	33
5. RÉGLEMENTATION FRANÇAISE APPLICABLE AUX EMISSIONS DES CHAUDIÈRES ET MOTEURS.....	34
5.1 Arrêté du 2 février 1998 (consommations et émissions des ICPE)	34
5.2 Circulaire du 10 décembre 2003 relative aux Installations classées : installations de combustion utilisant du biogaz.....	35
5.3 Arrêté du 9 septembre 1997 modifié, relatif aux installations de stockage de déchets ménagers et assimilés	36
6. DONNÉES SUR LA RÉGLEMENTATION EN ALLEMAGNE.....	37
6.1 Cadre juridique.....	37

6.2	Loi sur la protection de l'environnement contre les pollutions atmosphériques (4. BImSchV)	37
6.3	TA Lüft	40
7.	CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	43
	PARTIE B : ESSAIS SUR SITES	45
1.	INTRODUCTION	47
2.	DESCRIPTIONS DES INSTALLATIONS	48
2.1	Description des installations étudiées	48
2.2	Conditions de marche des unités étudiées lors des essais	48
2.3	Méthodes de mesurages	49
3.	RÉSULTATS	52
3.1	Expression des résultats	52
3.2	Débit de fumées des unités de valorisation	52
3.3	Teneurs en polluants mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation	53
3.4	Flux de polluants à l'émission des unités de valorisation	53
4.	COMMENTAIRES SUR LES RÉSULTATS DE MESURE	57
5.	INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS PAR RAPPORT À LA LITTÉRATURE ET AUX VALEURS LIMITES	58
5.1	Teneurs du biogaz en sortie de digesteur	58
5.2	Composition des gaz d'échappement	59
5.3	Autres composés présents dans le biogaz et les gaz d'échappement	60
6.	CONCLUSIONS SUR LES CAMPAGNES DE MESURE	61
	CONCLUSION GENERALE	63
	RÉFÉRENCES	64
	LISTE DES ANNEXES	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : production de biogaz selon les matières entrantes (EDEN, 2007)	17
Tableau 2 : installations de biogaz à la ferme en France (informations recueillies en janvier 2008)	19
Tableau 3 : aperçu sur la composition moyenne du biogaz	21
Tableau 4 : teneurs et gamme de teneurs en H ₂ S dans le biogaz agricole brut ou épuré de différents méthaniseurs	23
Tableau 5 : prescriptions de l'arrêté du 2 février 1998 pour les ICPE	34
Tableau 6 : valeurs limites d'émission en sortie de systèmes de combustion	35
Tableau 7 : seuils de la TA Luft 2002 pour les émissions de moteurs à combustion interne	40
Tableau 8 : seuils de la directive 97/68/CE utilisés dans la réglementation allemande.....	41
Tableau 9 : principales caractéristiques des unités de méthanisation étudiées	48
Tableau 10 : méthodes de prélèvement appliquées.....	49
Tableau 11 : principes des mesurages appliqués et des normes de référence.....	50
Tableau 12 : détermination des débits de fumées des unités de valorisation	52
Tableau 14 : teneurs en H ₂ S mesurées sur les trois sites	54
Tableau 15 : teneurs en mercure et métaux lourds mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation	54
Tableau 16 : teneurs en COV spécifiques mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation	55
Tableau 17 : flux de polluants émis par les unités de valorisation.....	56

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : étapes de la méthanisation (d'après Gourdon, 2002)	15
Figure 2 : installation et fonctionnement classique d'une unité de production de biogaz agricole	16
Figure 3 : potentiels de production de méthane en fonction des matières brutes (fiche ADEME, 2006)	18
Figure 4 : formation de l'H ₂ S dans le cadre de la synthèse de biogaz	22
Figure 5 : comparaison des teneurs en H ₂ S dans le biogaz de méthaniseurs agricoles dotés ou non de système d'épuration du H ₂ S	24
Figure 6 : fréquence de distribution de la teneur en H ₂ S du biogaz purifié	25
Figure 7 : suivi de la teneur en H ₂ S dans le biogaz purifié au sein de 4 méthaniseurs agricoles	26

GLOSSAIRE

BTEX :	benzène, toluène, éthyl-benzène, xylènes
CO :	monoxyde de carbone
CO ₂ :	dioxyde de carbone (gaz carbonique)
COV :	composés organiques volatils
COVNM :	composés organiques volatils non méthaniques
DIB :	déchets industriels banals
ESB :	encéphalopathie spongiforme bovine
FOD :	fioul oil domestique
H ₂ S :	hydrogène sulfuré (disulfure d'hydrogène)
HAP :	hydrocarbures aromatiques polycycliques
HC :	hydrocarbures
ICPE :	installation classée pour la protection de l'environnement
ISDND :	installation de stockage de déchets non dangereux
NH ₃ :	ammoniac
NO _x :	oxydes d'azote
OMR :	ordures ménagères résiduelles
ppmv :	partie par million (en volume)
SO ₂ :	dioxyde d'azote
SO _x :	oxydes d'azotes
STEP :	STation d'EPuration des eaux usées

RESUME

Le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer a engagé un processus de révision de la nomenclature des ICPE visant à encadrer les installations de méthanisation et les installations associées de valorisation énergétique du biogaz. Deux nouvelles sous-rubriques concernent la méthanisation agricole, pour la production et la combustion du biogaz : respectivement la sous-rubrique 2781-1, créée par le décret n° 2009-1341 du 29 octobre 2009), et la sous-rubrique 2910-C encore à venir.

Pour préparer ces nouvelles sous-rubriques et définir les seuils associés, le Ministère du Développement Durable souhaitait connaître la nature et les flux des composés susceptibles d'être présents sur ces types d'installations, à la fois dans le biogaz et dans les gaz d'échappement des moteurs de valorisation.

La présente étude rassemble d'une part une synthèse documentaire sur la composition du biogaz issu de la méthanisation agricole et sur les émissions liées à sa valorisation, et d'autre part les résultats de campagnes de mesures réalisées sur trois installations agricoles différentes, sur le biogaz en sortie de digesteur et sur les émissions en sortie de moteurs. L'étude documentaire et les campagnes de mesure ont été réalisées en 2008.

Le stade de développement de la filière en France et les concepts de base de la méthanisation à la ferme sont exposés dans la première partie de l'étude. Plusieurs références portant sur la composition du biogaz issu de l'agriculture sont résumées. Un point est également fait sur l'état de la réglementation applicable à cette filière en Allemagne, où elle est particulièrement développée.

Les campagnes de mesures ont montré que pour les installations existantes, équipées de moteurs de l'ordre de 300 kW_e (puissance nécessaire pour que l'installation soit rentable économiquement), à condition de gérer le risque présenté par l'H₂S en abattant celui-ci dès sa formation, les teneurs de composés en traces dans le biogaz et dans les émissions en sortie de moteur sont très faibles au regard des valeurs couramment rencontrées dans des installations comparables : installations de stockage de déchets non dangereux ou méthaniseurs recevant la fraction organique des ordures ménagères résiduelles d'une part, et installations de combustion usuelles (fuel, charbon) de même puissance d'autre part. En conséquence, les émissions à l'atmosphère sont compatibles avec des valeurs limites existant dans les réglementations qui s'appliquent normalement à des installations de combustion plus importantes. Les émissions des moteurs en terme de NO_x, CO et HC sont dépendantes des réglages réalisés sur le moteur : l'élaboration de préconisations en termes de valeurs limites d'émissions pourraient permettre d'orienter la conduite de l'exploitation des moteurs.

Le risque principal est celui d'explosion lié à la production et à l'utilisation de méthane. Les risques qui pourraient être liés à la présence d'H₂S (émissions importantes de SO₂ à l'atmosphère après combustion, ainsi que l'exposition à l'H₂S en cas de fuites dans des milieux confinés), sont facilement réduits par l'abattement de l'H₂S dès sa production, au sein du digesteur. Il convient cependant de vérifier régulièrement le bon fonctionnement du système d'abattement.

Les seuils concernant les impacts probables devront également tenir compte, en parallèle aux aspects de pollution atmosphérique, de l'utilisation du digestat : la valeur fertilisante des entrants est conservée lors de la méthanisation, mais aussi une grande partie des impacts potentiels sur la ressource en eau. La maturation est nécessaire, ainsi que le respect de la norme NF-U-44051 ou de la réglementation concernant la pratique de l'épandage.

En ce qui concerne les entrants, compte-tenu du faible potentiel méthanogène des déjections animales, la génération de biogaz est toujours réalisée en utilisant des co-substrats, généralement en faibles quantités, mais dont l'origine peut être variable : les matières les plus intéressantes sont les graisses, végétales ou animales, certains sous-produits végétaux, et certains déchets des industries agro-alimentaires. Si les sous-produits animaux peuvent poser des problèmes en termes sanitaires (ils doivent au minimum respecter les règlements sanitaires départementaux), en revanche ce n'est pas le cas des déchets végétaux de cuisine. Le décret du 29 octobre 2009, modifiant la nomenclature des installations classées, prend ce point en compte en autorisant l'introduction de résidus végétaux d'industries agro-alimentaires (donc les graisses végétales, très méthanogènes) dans les installations soumises à déclaration (quantité de matières traitées inférieures à 30 t/jour).

INTRODUCTION

Le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer a engagé un processus de révision de la nomenclature des ICPE visant à encadrer les installations de méthanisation et les installations associées de valorisation énergétique du biogaz :

- Le décret n° 2009-1341 du 29 octobre 2009 « *modifiant la nomenclature des installations classées* » a créé, au sein d'un ensemble de trois rubriques relatives aux traitements biologiques des déchets et autres matières de nature organique, la rubrique 2871 couvrant la méthanisation¹. Cette nouvelle rubrique est composée de deux sous-rubriques :
 - 2781-1 : « *Méthanisation de matières végétales brutes, effluents d'élevage, matières stercoraires et déchets végétaux d'industries agro-alimentaires* » ;
 - 2781-2 : « *Méthanisation d'autres déchets non dangereux* ».

La sous-rubrique 2781-1 est soumise à deux régimes :

 - régime de déclaration à contrôle périodique, pour les installations traitant moins de 30 tonnes/jour ;
 - régime d'autorisation au delà.

- En ce qui concerne la combustion du biogaz (notamment en moteurs), une sous-rubrique de l'actuelle rubrique 2910 sur les installations de combustion² doit encore être créée : 2910-C, « *combustion de biogaz produit par une installation classée sous la rubrique 2781-1* », comportant deux régimes :
 - régime de déclaration, pour une puissance inférieure à un seuil à établir en cohérence avec le seuil de la sous-rubrique 2781-1 ;
 - régime d'autorisation au delà.

Pour préparer les nouvelles sous-rubriques 2781-1 et 2910-C et définir les seuils associés, le Ministère du Développement Durable souhaitait connaître la nature et les flux des composés susceptibles d'être présents sur ces types d'installations, à la fois dans le biogaz et dans les gaz d'échappement des moteurs de valorisation.

En 2008, ces objectifs ont fait l'objet d'une étude INERIS en deux parties :

- une étude documentaire, qui recense les installations « à la ferme » existantes en France et ailleurs en Europe, les matières entrantes, la composition du biogaz en sortie (gaz majeurs et gaz en traces), la nature et la quantité des gaz émis par la combustion (partie A),
- des campagnes de mesure sur site, sur des installations représentatives des procédés principaux, visant à établir la composition détaillée de différents types de biogaz et des émissions en sortie de moteur (partie B).

Le présent rapport regroupe les résultats de ces deux études.

¹ 2871 : « Installations de méthanisation de déchets non dangereux ou matière végétale brute à l'exclusion des installations de stations d'épuration urbaines ».

² 2910 : « Combustion à l'exclusion des installations visées par les rubriques 167-C et 322-B-4 ».

PARTIE A : ETUDE DOCUMENTAIRE (2008)

1. INTRODUCTION : LA MÉTHANISATION - PRINCIPE

La méthanisation, ou digestion anaérobie, peut être définie comme étant le processus naturel de dégradation de la matière organique par des micro-organismes dans des conditions d'anaérobiose. Ce phénomène se déroule selon 4 étapes biochimiques du fait de l'activité de 3 groupes de microorganismes qui fonctionnent en syntrophie et se traduit par la formation de biogaz. Ces microorganismes vivent selon des conditions anaérobies « strictes » ou « facultatives » et jouent un rôle précis dans le processus de méthanisation dont les 4 étapes principales sont présentées ci-dessous (Gourdon, 2002) :

- l'hydrolyse qui se déroule au début de la fermentation et fait appel à des exoenzymes ;
- l'acidogénèse durant laquelle sont formés les acides gras volatils mais aussi du CO_2 et H_2 , utilisés par les micro-organismes et lors de la production de méthane : $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ avec une enthalpie de réaction de $\Delta H = -567 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- l'acétogénèse durant laquelle se forme l'acétate, substrat permettant la synthèse de méthane ;
- la méthanogénèse est assurée par les bactéries méthanogènes, qui ne peuvent utiliser qu'un nombre restreint de composés carbonés, dont l'acétate (responsable de 70% de la production de méthane : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$ $\Delta H = -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$), (Gourdon, 2002).

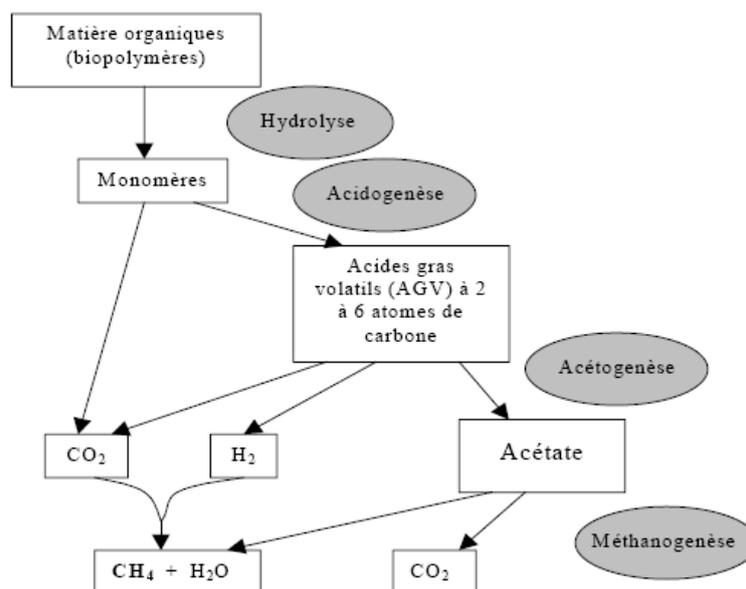


Figure 1 : étapes de la méthanisation (d'après Gourdon, 2002)

Il existe une autre réaction biochimique importante qui rentre en concurrence avec la production de méthane du fait de la consommation d' H_2 . Il s'agit de la sulfato-réduction dont les produits terminaux essentiels sont l'ion sulfure S^{2-} ou le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'eau.

2. INSTALLATIONS AGRICOLES DE MÉTHANISATION

2.1 CONCEPTION DES INSTALLATIONS DE BIOGAZ AGRICOLE

Il existe deux grands types d'installation de méthanisation agricole : les installations de fermentation humide qui fonctionnent de façon continue ou discontinue (99% des installations en Allemagne) et les installations de fermentation à sec selon le procédé de « garage » dont les apports sont souvent discontinus (1% des installations allemandes). Les installations de fermentation humide sont composées d'un ou de plusieurs digesteurs qui permettent la digestion des substrats et de séparer les phases de la méthanisation (Figure 2). alors que les installations de fermentation sèche ont plus souvent l'apparence d'une zone de stockage de fourrage ou de silo, classiques dans les exploitations agricoles (Weiland, 2004 ; Dupont et Paillart, 2007).

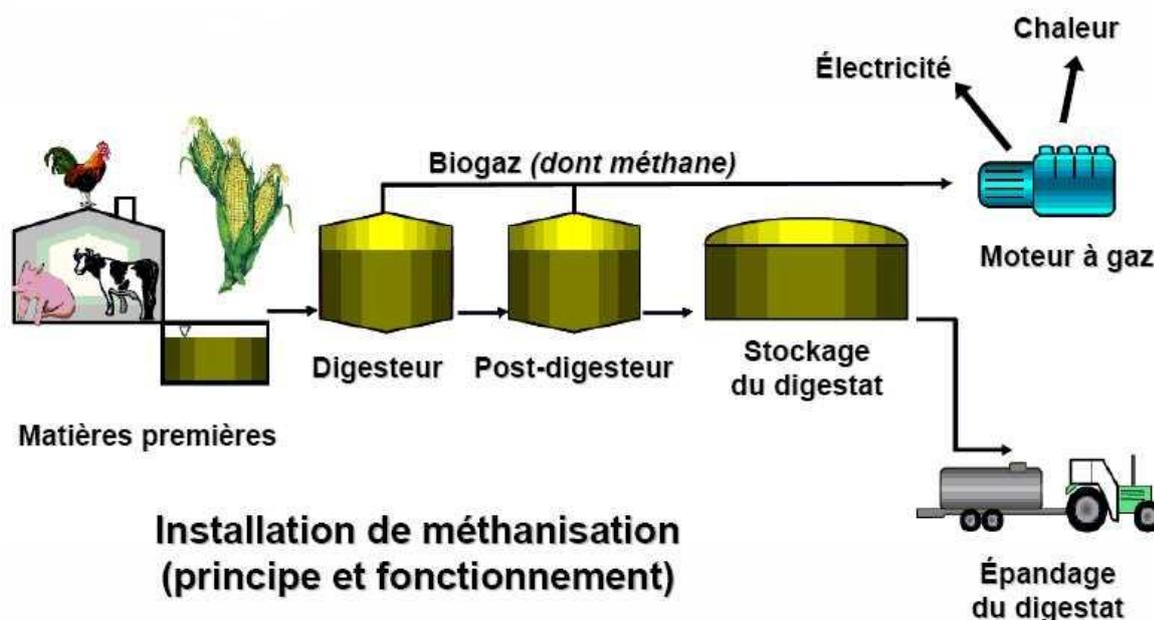


Figure 2 : installation et fonctionnement classique d'une unité de production de biogaz agricole

2.2 BIOGAZ AGRICOLE PRODUIT EN FONCTION DES SUBSTRATS UTILISÉS

Les substrats pouvant être utilisés dans les méthaniseurs agricoles sont variés et rassemblent l'ensemble des déchets et effluents agricoles (fumier, lisier, effluents d'élevage, coproduits végétaux), les denrées agricoles produites à cet effet (exemple : production de maïs dédié à la méthanisation), les bio déchets issus des municipalités, des cantines et restaurants (tonte de pelouse, fruits, légumes,

déchets fermentescibles ...), les effluents et co-produits issus des industries agroalimentaires (co-produits de brasserie et effluents laitiers ...). Les installations agricoles de biogaz sont souvent alimentées par le fumier et le lisier issus des activités d'élevage et par des co-produits végétaux en provenance d'exploitations agricoles.

En fonction des substrats utilisés, les rendements en méthane et la composition du biogaz peuvent varier (Bujoczeh *et al.*, 2000 ; Segatto *et al.* ; De Gioannis *et al.* ; Santos *et al.*, 2007). Ainsi, le potentiel méthanogène des matières entrantes est très variable (Figure 3), les déjections animales (lisiers, fumiers) ayant le potentiel le plus faible : en effet ces matières sont déjà issues d'une digestion biologique partielle dans l'intestin de l'animal (ruminants principalement). De plus les lisiers sont contiennent beaucoup d'eau, et à poids égal la production de méthane par ces matières est fortement réduite :

- la production de m³ de méthane par tonne de matière sèche pour les lisiers est de 2 à 3 fois moins importante que pour les autres déchets (EDEN, 2007, reporté en tableau 1),
- la production de m³ de méthane par tonne de matière brute pour les lisiers est de l'ordre de 5 à 10 fois moins importante que pour les autres matières entrantes (voir en Figure 3).

En revanche les déjections animales sont intéressantes pour la méthanisation à cause de leur flore bactérienne, très riche, et de la stabilité qu'elles apportent au processus de méthanisation (Steffen *et al.*, 1998 ; Claude SERVAIS, communication personnelle).

Tableau 1 : production de biogaz selon les matières entrantes (EDEN, 2007)

Lisier de vaches	200 m ³ méthane / T de MS	20 m ³ biogaz / m3 lisier
Lisier de porc	300 m ³ méthane / T de MS	30 m ³ biogaz / m3 lisier
Fumier de volaille	250 m ³ méthane / T de MS	40 m ³ biogaz / m3 fumier
Boues urbaines	300 m ³ méthane / T de MS	5 m ³ biogaz / m3 boues
Déchets organiques	250 m ³ méthane / T de MS	100 m ³ biogaz / T déchets
Déchets gras	720 m ³ méthane / T de MS	650 m ³ biogaz / T graisse
Tontes d'herbe	480 m ³ méthane / T de MS	125 m ³ biogaz / T tonte
Résidus de silo céréalier	450 m ³ méthane / T de MS	220 m ³ biogaz / T résidus de céréale

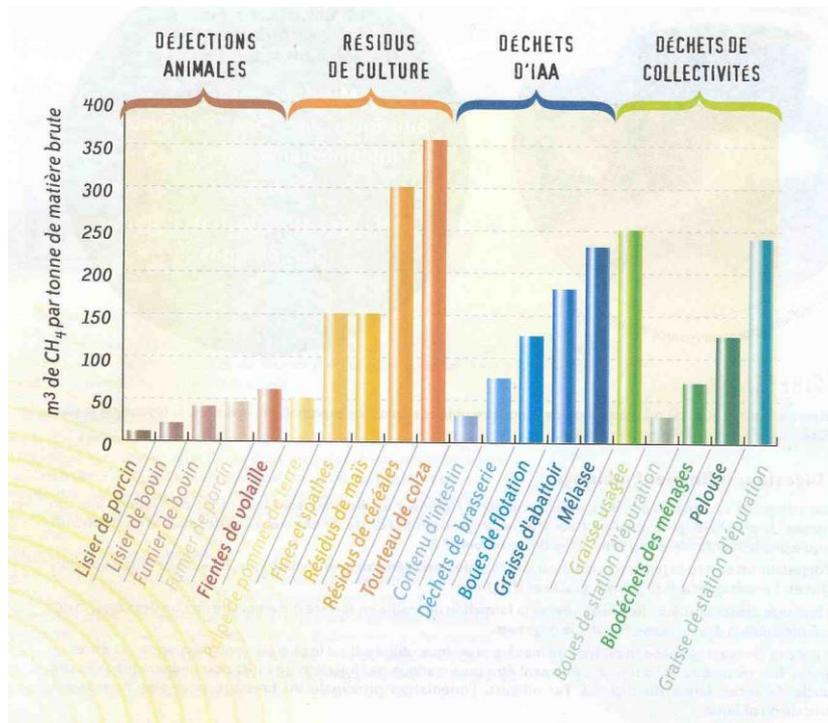


Figure 3 : potentiels de production de méthane en fonction des matières brutes (fiche ADEME, 2006)

Les déchets de l'industrie agroalimentaire, les graisses notamment, permettent une production de biogaz élevée et sont souvent utilisés comme co-produits entrant dans le digesteur. Ces matières entrantes peuvent présenter un désavantage puisque leur utilisation peut être limitée pour des raisons de disponibilité. Au contraire, les plantes énergétiques dont le potentiel méthanogène est important sont plus facilement disponibles et présentent une qualité de substrat plus constante. Ces végétaux sont souvent ensilés et le biogaz qui en résulte présente des concentrations variables en CH₄ et H₂S, en fonction de leur nature. Le colza dont les rendements en méthane peuvent être de 60%, s'accompagne de la concentration la plus élevée en H₂S (600 ppmv) comparativement au blé d'hiver, au triticale, au seigle, au topinambour, au tournesol, à l'avoine de printemps et au maïs. Ainsi la nature des végétaux utilisés en substrat principal ou en co-substrat est un facteur important pour la composition du biogaz (Murto, 2004 ; Fernandez *et al.*, 2005 ; Weiland, 2007).

2.3 INSTALLATIONS EN FRANCE

Il existe actuellement en France une dizaine d'installations de biogaz agricole opérationnelles ou sur le point de l'être. Le Tableau 2 recense, de façon non exhaustive, les principaux sites et donne les indications sur les matières entrantes et les puissances énergétiques produites par la valorisation du biogaz. Ces données ont été compilées grâce aux fiches élaborées par l'association EDEN (37, Colomiers) et à des articles du monde agricole.

Tableau 2 : installations de biogaz à la ferme en France (informations recueillies en janvier 2008)

Installation	Matières entrantes	Puissance(s)	Divers
JURA (étude J. Poulleau, 2002)	Lisiers porcs + résidus laiterie		Volume digesteur : 550 m ³ Production biogaz : env. 100 m ³ /j (chiffres 2002)
Brimbelles (M. Claudepierre) 54450 Blamont	<ul style="list-style-type: none"> - Lisier bovins 1200 m³/an - Purin, eaux vertes et blanches 80 m³/an - Lactosérum 540 t/an 	22 kW électrique 44 kW thermique 100 000 kWh/an électricité 200 000 kWh/an chaleur	Volume digesteur : 235 m ³ Temps séjour 80 jours Production gaz : 350 m ³ /j Investissement total : 125 000 euros Construction 2002-2003
GAEC OUDET (Mme Digracia, MM Oudet, Delaporte) 08460 Clavy Warby	<ul style="list-style-type: none"> - Lisier bovins 1100 m³/an - Refus céréales 300 t/an - Herbe 25 t/an 	30 kW électrique 60 kW thermique 250 000 kWh/an électricité 500 000 kWh/an chaleur	Volume digesteur : 600 m ³ Temps séjour 60 jours Production gaz : 550 m ³ /j Investissement total : 201 440 euros Construction 2004
GAEC du Château (MM J et J-L Mineur) 08160 Etrepigny	<ul style="list-style-type: none"> - Lisier/fumier bovins 1800 m³/an - Ensilage maïs 4ha/an - Déchets de céréales 100 t/an - Tontes de pelouse 400-500 t/an 	77 kW électrique 130 kW thermique 605 MWh/an électricité	Volume digesteur : 100 + 700 m ³ Temps séjour 55 jours Production gaz : 200 000 m ³ /an Investissement total : 370 000 euros (partie biogaz) Construction 2007
A. Guillaume 22 Plélo	<ul style="list-style-type: none"> - Lisier de porcs 3000 m³/an - Graisses IAA 1300 t/an - Structurants : maïs, sorgho... 	130 kW électrique (moteur allemand de 250 kW)	Investissement 500 à - 600 000 euros Démarrage prévu d'ici mai 2008
SARL 3 E (23 éleveurs à Escoubès, près de Pau)	<ul style="list-style-type: none"> - Lisiers - Déchets IAA 	?	Permis de construire septembre 2007

Remarque : pour les installations existantes citées de 2 à 4, la matière entrante de base est le lisier des bovins de l'élevage ; les matières de complément varient. La production de biogaz est typiquement de 350 à 550 m³/jour. L'installation en cours en Bretagne concernera, quant à elle, du lisier de porcs.

Il existe de nombreuses installations en Belgique, Autriche, et plusieurs milliers en Allemagne où une majorité d'entre elles fonctionnent à base de cultures énergétiques, le potentiel des déjections animales étant déjà complètement utilisé (Claude SERVAIS, Club Biogaz).

3. COMPOSITION DU BIOGAZ

Il existe peu d'études disponibles sur la composition complète des biogaz issus des méthaniseurs agricoles. Les études recensent généralement la répartition des éléments principaux du biogaz et s'intéressent surtout au rendement de méthane produit en fonction des substrats, ou à d'autres paramètres pouvant avoir une influence sur ce dernier. Deux rapports d'études allemands font le point sur la composition des biogaz de 10 unités agricoles différentes, en considérant les différents substrats employés. Nous présentons en annexes 1 à 4 les études les plus complètes sur la composition fine du biogaz agricole.

Les principaux composés des biogaz sont fortement liés aux substrats dont ils sont issus. Dans le domaine de l'agriculture, les composés les plus présents au sein du biogaz sont généralement le méthane (50 à 75% du volume du biogaz) et le gaz carbonique (25 à 45% du volume du biogaz).

Les autres composés majeurs cités dans le biogaz agricole sont : la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré H_2S (concentration $< 1\%$ du Vol. ou comprise entre 200 et 5 000 ppm selon les sources), et l'ammoniac NH_3 (< 500 ppm) (Tableau 3).

Les études allemandes citent aussi parfois la présence d'air, dans la proportion d'environ un pourcent volumique. L'air est injecté dans le réacteur à l'aide d'une petite pompe en vue de réduire la concentration en H_2S qui, lorsqu'elle est trop élevée, peut provoquer la corrosion du méthaniseur, favoriser l'émission de SO_2 dans l'environnement, générer des risques d'explosion (création d'atmosphères explosives) et des risques sanitaires.

D'autres composés tels que les composés organiques volatils (COV) ou les métaux occupent une présence moindre dans le biogaz, mais doivent être considérés dans le cadre de la protection de l'environnement et de la santé. Les composés organiques présentent une grande variété, toutefois, leur concentration est généralement très faible.

Une attention particulière sera portée à l' H_2S du fait des teneurs rencontrées dans le biogaz agricole et des émissions à l'atmosphère de SO_2 qu'elles peuvent induire.

Tableau 3 : aperçu sur la composition moyenne du biogaz
(Handreichung Bioagsgewinnung und Nutzung et <http://www.bios-bioenergy.at/en/electricity-from-biomass/biogas.html>)

Composés	Concentrations dans un biogaz « générique »	Concentrations dans un biogaz agricole	
CH ₄	50 – 75 % du Vol.	CH ₄	50 – 75 % du Vol.
CO ₂	25 – 45 % du Vol.	CO ₂	25 – 45 % du Vol.
H ₂ O	2 – 7 % du Vol.	H ₂ O	2 – 7 % du Vol.
H ₂ S	20 – 20 000 ppmv	H ₂ S	< 1 % du Vol. ou 200 – 5000 ppm
N ₂	< 2 % du Vol.	N ₂	< 2 % du Vol.
O ₂	< 2 % du Vol.	NH ₃	< 500 ppm
H ₂	≤ 1 % du Vol.	H ₂	< 1 % du Vol.

3.1 LE MÉTHANE

Différentes études allemandes rapportent la concentration de méthane contenue dans le biogaz, qui est généralement comprise entre 50 et 75%, et est plus élevée dans le cas de co-fermentation (utilisation de co-substrats). Des études présentant les concentrations en CH₄ mesurées dans le biogaz agricole sont présentées en annexes. Ces concentrations semblent au moins équivalentes à celles générées par les autres types de produits fermentescibles : ces concentrations sont légèrement inférieures à celles émises par la méthanisation de boues de STEP, et de l'ordre de celles des biogaz de décharges pour des déchets jeunes.

3.2 L'HYDROGÈNE SULFURÉ

3.2.1 FORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ (H₂S) DANS LE DIGESTEUR

L'hydrogène sulfuré (H₂S) est le produit final de la réduction des sulfates (SO₄²⁻) et des composés organiques contenant du soufre lors du phénomène de digestion en conditions anaérobies (micro-organismes sulfato-réducteurs). La production d'H₂S gazeux au sein du digesteur se déroule selon différentes réactions durant lesquelles H₂S et le soufre peuvent être présents sous différentes formes (Figure 4) :

- gazeuse dans l'espace ou ciel gazeux du réacteur (H₂S_(g)) ;
- gazeuse et dissoute dans le milieu liquide du digesteur (H₂S_(aq)) ;
- sous forme ionique et dissociée dans le milieu liquide du digesteur (HS⁻ et S²⁻) ;
- sous forme liée avec des éléments traces métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux) ou incorporé à des molécules organiques.

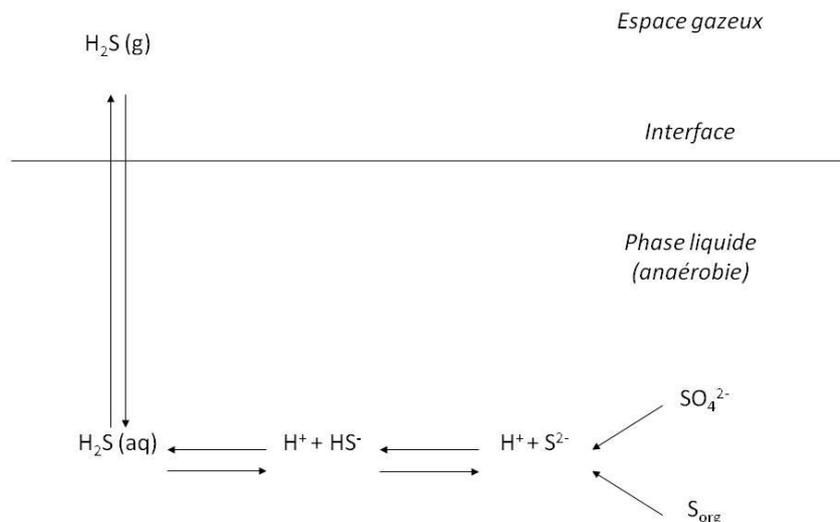


Figure 4 : formation de l' H_2S dans le cadre de la synthèse de biogaz

(Otto et al., 2005)

L'équilibre existant entre ces réactions est régulé par différents paramètres physico-chimiques dont l'évolution influence la production de $H_2S(g)$. Ainsi, la température et la pression régnant au sein du digesteur peuvent favoriser la présence de $H_2S(g)$ dans le ciel gazeux de ce dernier (l'augmentation de la température et de la pression favorise la présence de $H_2S(g)$). Lorsqu'il est présent dans la phase liquide, H_2S est en équilibre avec les formes ioniques dissociées qui sont à l'origine de sa formation (HS^- et S^{2-}). La proportion de ces différents composés en solution varie pour des pH compris entre 6 et 8 ($Pk_a : H_2S/HS^- = 7$) et l'équilibre réactionnel tend en faveur de la formation de $H_2S(aq)$ lorsque le pH devient acide (le pH est généralement proche de 7 dans les digesteurs agricoles) (Otto et al., 2005).

3.2.2 CONCENTRATIONS EN H_2S RELEVÉES DANS DIFFÉRENTS BIOGAZ AGRICOLES ; INFLUENCE DE L'ÉPURATION

La synthèse de différentes études montrent que les concentrations en H_2S dans le biogaz agricole peuvent être fortement différentes selon les installations. Généralement, d'après la littérature, les teneurs en H_2S mesurées dans le biogaz agricole brut sont comprises entre 1 500 et 2 000 ppm et peuvent ponctuellement, dans certains cas extrêmes, atteindre des valeurs supérieures ou égales à 5 000 ppm (Zell, 2002) (Tableau 4). Les teneurs en H_2S mesurées dans le biogaz agricole épuré en H_2S montrent aussi des différences non négligeables entre les installations. Ces différences semblent souvent liées à l'efficacité du fonctionnement du système d'épuration des gaz, à la nature et la quantité de substrat utilisé, et au mode de fonctionnement de l'installation (cas d'une alimentation du digesteur en discontinu).

Le Tableau 4 rassemble des données de concentrations en H_2S dans des biogaz agricoles bruts et épurés.

Tableau 4 : teneurs et gamme de teneurs en H₂S dans le biogaz agricole brut ou épuré de différents méthaniseurs

Etudes	Substrat + Co-substrat	H ₂ S (ppm)	Traitement	Pel (kW)
Huber et Mair (LfU), 1998	Lisier + Matière grasse (effluents)	14 ⁽¹⁾	-	2*15 et 11
	Lisier	222	Injection d'air dans le fermenteur (méthode biologique interne)	37
Sklorz <i>et al.</i> (LfU), 2003	Lisier de vaches dont eaux blanches (parfois) + Déchets ménagers	environ 150 ⁽³⁾	Chlorure ferrique	160
	Lisier de porcs + Déchets, nourriture pour cochon	[1 500 -> 100 – 5 000 ⁽²⁾ ⁽³⁾	Injection d'air dans le fermenteur (méthode biologique interne)	37
	Lisier de porcs + Déchets, herbe, pain, matière grasse issue de végétaux	[3 000 - 3800 – 150] ⁽³⁾		48
	Lisiers de vaches et de volailles + Ensilage de maïs, fumier	environ 150		300
	Lisier de vaches + Ensilage de maïs, pâte, matière grasse, fumier, légumes, alcool	[150 – 2 150 – 1 000]		660
FAL, 2005	Lisier de vaches + Maïs, ensilage herbe, ensilage maïs, débris, lactosérum	20	Injection d'air dans le fermenteur (méthode biologique interne)	132
	Lisier de vaches et poules + Ensilage de maïs	1 878		480
	Lisier et fumiers de vaches + Ensilage de maïs et ensilage d'herbe	884		220
Zell, 2002	Lisiers de vaches et de porcs + Ensilage et coupe d'herbe	[400 – 2 000] ⁽²⁾	Biofiltre (externe)	NP
		[6 – 60]	Changement ou régénération du biofiltre (externe)	NP
Zell, 2002 citant Oeshner <i>et al.</i> , 1999	NP	[1 000 - > 2 000] ⁽¹⁾	-	NP
		[< 500 - > 2 000] ⁽²⁾	Injection d'air dans le fermenteur (méthode biologique interne)	NP
BIU et ATZ, 2004	Fumier de poulets + Ensilage de maïs et débris de blé et d'orge	environ 2 000 ⁽¹⁾	Biologique externe	330
	Lisier de vaches + Ensilage de maïs et d'herbe	[1500 – 2 000] ⁽¹⁾	Mesure avant les filtres à charbon actif	40
		200	Mesure après les filtres à charbon actif (externe)	40
Saikkonen, 2006	Lisier de vaches	[1500 – 3 000]	-	-

(1) : Teneurs en H₂S mesurées dans un biogaz non épuré. La faible teneur en H₂S de 14 ppm mesurée par Huber et Mair n'a fait l'objet d'aucune explication.

(2) : Un mauvais fonctionnement du système d'épuration du biogaz est supposé par les auteurs.

(3) : Utilisation de cartouche d'absorption pour la mesure en H₂S

NP : Non Précisé

La comparaison des teneurs en H₂S mesurées dans respectivement 52 et 7 installations munies ou dépourvues de dispositifs de traitement de l'H₂S témoigne de l'importance de ces dispositifs (Oeschner *et al.*, 1999 cité par Zell, 2002) (Tableau 4). Globalement, les installations dépourvues de système de traitement présentent des teneurs minimum de 1 000 ppmv alors que les installations munies de système de traitement présentent des teneurs inférieures à 500 ppmv (54 % des cas soit 24 installations). Néanmoins, ces dernières peuvent présenter des concentrations élevées en H₂S lorsque le système d'épuration fonctionne mal ou lors de l'utilisation de certains substrats (lisiers, fumiers de porcs) (Figure 5).

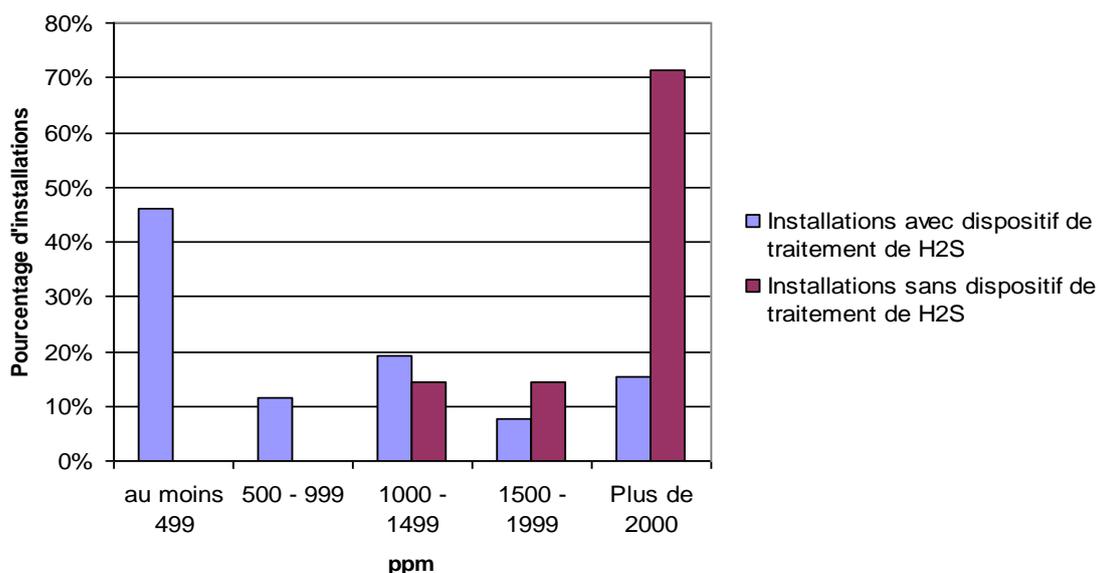


Figure 5 : comparaison des teneurs en H₂S dans le biogaz de méthaniseurs agricoles dotés ou non de système d'épuration du H₂S

(d'après Zell, 2002)

Les teneurs en H₂S mesurées dans le biogaz épuré de 59 méthaniseurs représentatifs des installations allemandes témoigne également de la variabilité des teneurs en H₂S (FAL, 2005) (Tableau 4). Ces dernières sont comprises au sein d'une gamme de valeurs relativement large de 20 – 1 878 ppm mais sont généralement inférieures à 500 ppmv (dans 90 % des cas) et respectent majoritairement les seuils de garantie fixés par les constructeurs de moteurs (200 – 250 ppmv) (FAL, 2005 : Figure 6 ; Tchouate Héteu et Martin, 2007) et recommandés par les organismes gouvernementaux comme le Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural d'Alberta (Canada) (Agri-facts, version de février 2008 : le biogaz ne devrait pas contenir plus de 200 ppmv d'H₂S pour assurer la durée de vie des moteurs).

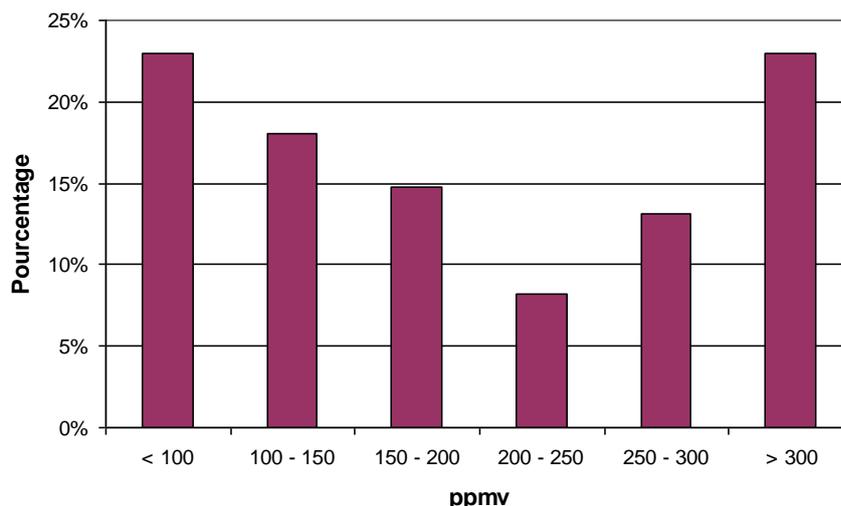


Figure 6 : fréquence de distribution de la teneur en H₂S du biogaz purifié
(d'après FAL, 2005)

D'autres études, présentées en annexe, s'intéressant au rôle des substrats et co-substrats, témoignent des teneurs en H₂S qui peuvent être mesurées dans le biogaz agricole. L'une de ces études, portant sur 10 installations de biogaz, dont les systèmes d'épuration du H₂S sont supposés avoir bien fonctionné, mentionne des concentrations en H₂S comprises entre 20 mg/m³ et 310 mg/m³ soit approximativement 14 et 222 ppmv (Huber et Mair, 1998) (Annexe 1). L'autre étude, portant sur 10 autres installations de biogaz, mentionne une concentration moyenne en H₂S dans le biogaz agricole de 800 ppmv sur la base de 3 campagnes de mesures (Sklorz et al. 2003). Les concentrations mesurées sur ces différentes installations sont particulièrement variables puisque 1/3 des mesures est supérieur à 1 500 ppmv et que des teneurs extrêmes, générées probablement par un dysfonctionnement du dispositif d'épuration du H₂S, ont été observées sur au moins une installation (ex : teneur supérieure à 5 000 ppmv).

➔ La présence et l'efficacité des dispositifs de traitement de l'hydrogène sulfuré semblent pouvoir expliquer en grande partie les faibles teneurs en H₂S observées dans le biogaz agricole épuré. L'entretien et la bonne utilisation de ceux-ci est donc un paramètre important de la variabilité des teneurs en H₂S (régénération des filtres d'hydroxyde de fer, maintien de conditions optimales pour les méthodes biologiques de traitement). Il en est de même pour la nature et la quantité de substrat introduit dans le digesteur.

3.2.3 VARIATIONS DANS LE TEMPS DES TENEURS EN H₂S DANS LE BIOGAZ AGRICOLE

Les teneurs en H₂S mesurées dans le biogaz agricole d'une même installation peuvent varier fortement dans le temps, comme le montre la Figure 7. En effet, elles peuvent être ponctuellement (mais irrégulièrement) élevées, ce qui semble être imputable à l'introduction de nouveaux substrats ou co-substrats particulièrement riches en protéines au sein du digesteur (exemples : nourriture pour chien, denrées alimentaires, le colza : BMP 14 et BMP 45). Elles peuvent aussi être dues à un mauvais dimensionnement et/ou un mauvais entretien du dispositif d'épuration de l'H₂S. Dans ce cas, les variations observées sont plus régulières, plus faibles et peuvent se traduire par une augmentation des teneurs en H₂S dans le temps (BMP 08 : 200 – 800 ppmv et BMP 33 : 225 - > 600 ppmv) (FAL, 2005).

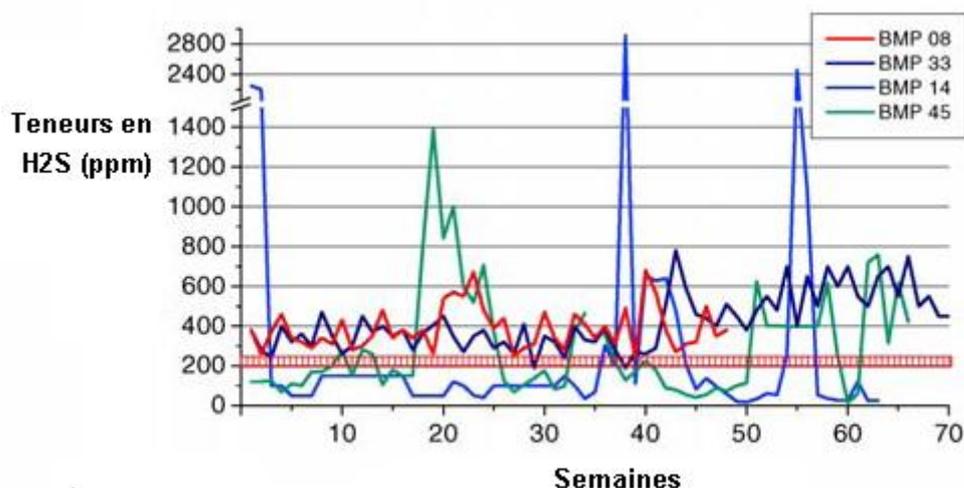


Figure 7 : suivi de la teneur en H₂S dans le biogaz purifié au sein de 4 méthaniseurs agricoles

(FAL, 2005)

D'autres facteurs « techniques » tels que les cycles de fonctionnement du moteur, l'agitation permanente ou discontinue au sein du digesteur, l'apport continu ou discontinu du substrat ... peuvent aussi participer aux variations des teneurs en H₂S du biogaz dans le temps au sein d'une installation méthanisation (Sklorz et al., 2003).

De ce fait, la prise en compte de ces différents facteurs semble être pertinente dans le cadre de la mise en place d'un suivi des teneurs en H₂S dans le biogaz agricole, sur une même installation, au cours du temps. Toutefois, dans le cadre de la comparaison de teneurs entre installations, d'autres paramètres semblent jouer un rôle plus important (présence d'un système d'épuration, nature et quantité du substrat).

3.3 L'AMMONIAC

Les concentrations en ammoniac sont variables selon les études. Le site BIOS-Bioenergiesystem cite des valeurs en ammoniac inférieures à 500 ppm, mais les études allemandes détaillées en annexe reportent des concentrations variant de 0,1 mg/m³ (annexe 1) en moyenne à plus de 100 ppmv (74 mg/m³ : annexe 2).

Ce paramètre semble moins critique que pour les installations de compostage, lorsque l'air dans lequel les matières organiques sont compostés n'est pas traité (cas du compostage sous hangar ouvert), puisque le biogaz est valorisé, et que la combustion de l'ammoniac conduit à la formation d'oxydes d'azote, déjà émis par le phénomène de combustion lui-même.

3.4 LES ÉLÉMENTS EN TRACES

Les concentrations en éléments en traces sont extrêmement faibles comparativement à d'autres biogaz (décharges, boues d'épuration). La concentration des COV est inférieure à 1 % v/v dans le biogaz de méthanisation. Selon l'origine des matières entrantes, les familles de composés seront différentes. Les composés en traces les plus présents semblent être les mercaptans et les terpènes (issus des déchets verts). Tout comme pour l'ammoniac, les concentrations des composés en traces sont comparativement plus faibles que dans les cas de biogaz de décharges. Les quatre études qui donnent le plus de détails sur la composition en COV indiquent les tendances suivantes :

- les concentrations en BTEX, en cumène, en HAP, Cl⁻, F⁻, et en mercaptans sont presque toujours inférieures à la limite de quantification (Huber et Mair 1997, annexe 1),
- les terpènes et les mercaptans sont les principaux composés mesurés par Sklorz et al (2003) : annexe 2,
- les hydrocarbures totaux représentent de 5 à 8 mg/m³ dans du biogaz de ferme, les composés principaux étant les soufrés réduits, avec des traces d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (Rasi et al 2007, annexe 3),
- enfin des mesures réalisées par l'INERIS en 2002 sur un élevage porcin ont montré des concentrations dans la gamme de 0,03 à 35 µg/m³ pour les composés suivants : chlorés (tri- et perchloréthylène), fréons, les HAP légers, Cl⁻, F⁻, certains métaux ; les BTEX n'ont en revanche pas été détectés (Poulleau 2002, annexe 4).

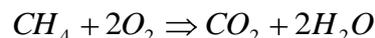
4. EMISSIONS DE GAZ POLLUANTS PAR LES MOTEURS ET/OU LES CHAUDIÈRES DE VALORISATION DU BIOGAZ DE FERME

Compte-tenu de la composition en éléments mineurs en traces des composés du biogaz, décrits dans le chapitre précédent, les émissions en sortie de moteurs de valorisation ou chaudières peuvent être estimées. Les polluants principaux émis par la valorisation du biogaz seront : le dioxyde et le monoxyde de carbone, le dioxyde d'azote (formé à partir des composés soufrés, dont H₂S), les oxydes d'azote, les COV résiduels.

4.1 DIOXYDE DE CARBONE

Les émissions sont directement liées à la valorisation du biogaz qui contient un mélange de CH₄ (55 à 75 % v/v) et CO₂ (25 à 45 % v/v). Le CO₂ ne sera pas transformé par la combustion.

Si l'on considère que tout le méthane est valorisé sous la forme



alors la production de CO₂ sera directement liée au volume de biogaz consommé. Il faut deux moles d'oxygène pour brûler une mole de méthane, or l'air contient 78 % d'azote et 20,9 % d'oxygène. Il faut donc environ 10 volumes d'air pour brûler un volume de méthane.

Pour une production journalière de 550 m³ de biogaz (typique d'installations de l'ordre de 140 kW th), en considérant que les teneurs en méthane et CO₂ représentent 100 % du biogaz (en première approximation, puisque le biogaz contient aussi de l'oxygène, de l'eau et des gaz en traces jusqu'à 1 % v/v), l'émission totale journalière de CO₂ est de 1,08 tonne, soit 45 kg/heure. La quantité produite par an (environ 400 tonnes) est très inférieure au seuil de déclaration des émissions de CO₂ (10 000 tonnes), correspondant à une puissance de l'ordre de 2 MW th.

4.2 MONOXYDE DE CARBONE

Les émissions devraient être faibles lorsque la combustion est bien réglée, et partir à l'atmosphère avec les gaz de combustion. Le risque d'intoxication peut survenir en cas de fuite dans des lieux clos en cas de combustion incomplète.

La teneur en CO mesurée a atteint 100 à 1450 mg/m³ dans les gaz de combustion du biogaz de décharge (Gregory *et al*, 2003).

Les concentrations les plus fréquemment mesurées sur un site de production de biogaz de décharge se répartissaient entre 1 400 et 1 600 mg/m³, ce qui est proche du standard d'émission pour le type de moteur concerné : 1 500 mg/m³ (Gregory *et al*, 2007).

Ces valeurs peuvent donc dépasser la valeur limite d'émissions de la circulaire du 10 décembre 2003, qui est de 1 200 mg/m³ pour les moteurs de 2 à 20 MWth.

4.3 HYDROGÈNE SULFURÉ ET DIOXYDE DE SOUFRE

L'hydrogène sulfuré, s'il n'est pas abattu au sein du procédé, peut représenter des émissions importantes, spécialement lorsque la méthanisation concerne des lisiers de porcs ou de bovins.

Un biogaz à 60% de méthane et 2 000 ppmv d'H₂S, a une teneur équivalente, rapportée à son débit calorifique, au fioul (FOD), soit 480 mg/kWh (Bertrand de La FARGE, 1995).

Les émissions de SO_x restent généralement inférieures à 200 mg/m³, excepté pour les moteurs à dual fioul, dont les émissions peuvent atteindre 540 mg/m³ (Gregory R.G *et al*, 2003).

Les concentrations en hydrogène sulfuré reportées par la littérature peuvent atteindre au maximum 2 000 mg/m³ de biogaz produit pour le lisier de bovins, et 8 000 mg/m³ pour le lisier de porcins (valeurs citées dans le rapport INERIS DRA-07-88414-10586A). Des valeurs de 4 000 à 5 000 mg/m³ sont couramment reportées pour le biogaz de méthaniseur à partir d'ordures ménagères (4 000 mg/m³ : valeurs sur certaines installations en Allemagne, 5 000 mg/m³ : mesure réalisée sur le biogaz de méthanisation sur ordures ménagères – après tri - d'Amiens : communication personnelle).

4.3.1 DONNÉES RÉGLEMENTAIRES SUR LES ÉMISSIONS DE SO₂

- 1) Il n'existe pas de valeur limite d'émission pour le SO₂ sur les installations de combustion de 2 à 20 MW/th utilisant du biogaz (circulaire du 10 décembre 2003). Pour les installations de puissance inférieures à 2 MW/th, aucun seuil d'émission n'est fixé : « ces installations ne présentent pas de spécificité sur le plan de la pollution atmosphérique par rapport aux installations de même taille utilisant des combustibles classiques, pour lesquelles aucune valeur limite n'est fixée », d'après la même circulaire.
- 2) Pour les ICPE soumises à déclaration sous la rubrique n° 2910 comportant une installation de combustion comprise entre 2 et 20 MW, consommant seul ou en mélange du gaz naturel, des GPL, du fioul domestique, du charbon, des fiouls lourds ou de la biomasse (le biogaz n'est donc pas pris en compte), la valeur limite de rejet de SO₂ est de 35 mg/m³ sur sec pour le gaz naturel, et 200 mg/m³ sur sec pour la biomasse (arrêté du 25 juillet 1997).
- 3) Pour les ICPE soumises à autorisation en général, lorsque le flux horaire d'effluents gazeux est supérieur à 25 kg/h, la valeur limite de concentration en oxydes de soufre, exprimée en SO₂, est de 300 mg/m³ (chapitre V, section II

de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes nature des ICPE soumises à autorisation).

- 4) Exemple de seuil d'émission de SO₂ suite à la valorisation de biogaz, fixé par un arrêté préfectoral : arrêté d'autorisation d'exploiter des unités de valorisation de biogaz, 18/07/2005 (Ortec, Lançon de Provence, ISDMA autorisée jusqu'au 31/12/2008), extrait :

b) Mesures physico-chimiques

b1. Biogaz

Composition : l'exploitant réalisera une analyse semestrielle portant sur les paramètres : débit et dépression d'aspiration en amont de la torchère, ainsi que les teneurs en : CH₄, CO₂, O₂, H₂S, H₂ et H₂O

Destruction par combustion : Une fois par an il sera procédé à un contrôle inopiné dans l'ensemble des exutoires des fumées issues de la combustion, dont la torchère. A cet effet, ces exutoires seront équipés de passerelles d'accès et de trappes conformes aux normes en vigueur, facilitant l'intervention des opérateurs.

Les paramètres recherchés seront : Débit, température et vitesse du flux gazeux, ainsi que les paramètres spécifiques dans les limites de concentration ci-dessous fixées :

Paramètres	Concentrations/limites
Poussières	10 mg/Nm ³
CO	150 mg/Nm ³
NO _x	50 mg/Nm ³
HCL	60 mg/Nm ³
HF	4 mg/Nm ³

Dès la première année d'exploitation, après notification du présent arrêté, il sera vérifié à chaque analyse semestrielle la présence des composés soufrés de type H₂s, mercaptans, Thiols...ou autres pouvant se manifester.

Dans le cas où la composition originelle du biogaz viendrait à dépasser 100 mg d'élément "S" par/Nm³ il serait procédé à l'analyse du SO₂ avec une limite de concentration égale à 200 mg/Nm³.

En fonction de l'évolution de ces teneurs en SO₂ l'Inspection des Installations Classées pourra proposer la poursuite de ce mesures pendant la première période décennale

- 5) La réglementation allemande indique que les installations de puissance supérieure à 1 MW_{th} suivent la TA Luft, dont le seuil d'émission en SO₂ est de 350 mg/m³. Les installations de puissance inférieure à 1 MW_{th} doivent suivre le texte de loi 28 .BimSchV dont les valeurs limites d'émission admises reprennent celles de l'annexe 1 de la directive 97/68/CE. Cette directive, concernant les moteurs à combustion interne d'engins mobiles non routiers, prévoit des seuils d'émissions pour le CO, les NO_x, les particules, mais pas pour le SO₂.

4.3.2 CALCUL DE LA CONCENTRATION EN H₂S DU BIOGAZ EN FONCTION DE LA TENEUR EN ÉMISSIONS DE SO₂

Pour la simplicité du calcul, nous négligerons la présence d'eau dans le biogaz et ferons les calculs sur des gaz secs avant combustion. Le calcul utilise les rapports stœchiométriques des composés mis en jeu dans les réactions suivantes :

- combustion du méthane du biogaz :



- oxydation de l'hydrogène sulfuré lors de la combustion :



La réaction (2) implique qu'une mole d'hydrogène sulfuré dans le mélange (biogaz + air de combustion) correspond à une mole de SO₂ à l'échappement du moteur. 1 ppmv de SO₂ correspond à une concentration massique de 2,86 mg/m³ (à 0 °C et pression atmosphérique).

Pour avoir en sortie de moteur un niveau de référence en oxygène de 5 % v/v, en considérant une teneur moyenne du biogaz en méthane de 60 % v/v, cela implique d'avoir en entrée de moteur un mélange air : biogaz de 7,9 : 1.

Si l'on considère une valeur limite d'émission en SO₂ de 200 mg/m³ (arrêté du 25 juillet 1997 sur les installations de combustion, seuil « biomasse »), cela correspond à une teneur en H₂S en entrée de moteur de 70 ppmv. Avec le facteur de dilution par l'air, si l'on considère que tout le SO₂ formé ne vient que de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, la concentration en H₂S correspondante est de l'ordre de 620 ppmv.

Avec le même calcul, pour un niveau d'émissions en SO₂ de 300 mg/m³ (arrêté du 2 février 1998 sur les émissions des ICPE soumises à autorisation, avec un débit d'effluents gazeux supérieur à 25 kg/h) la teneur maximale du biogaz en H₂S est d'environ 930 ppmv, soit 1400 mg/m³.

4.4 OXYDES D'AZOTE

Dans une étude publiée en 2003 (Gregory R.G. *et al*, 2003) traitant de moteurs alimentés par du biogaz de décharge (d'une puissance d'environ 1 MWe), ceux-ci apparaissaient pour la plupart réglés autour de 650 mg/m³ de NO_x, ce qui représentait selon l'auteur un réglage présentant une bonne efficacité thermique et des coûts de production optimisés. Une synthèse ultérieure sur les variations à long terme des émissions en NO_x, CO et HC de deux sites équipés de moteurs alimentés en biogaz a été publiée en 2007 (Gregory *et al*, 2007).

L'efficacité thermique des deux sites atteint ainsi 32 à 37% avec un niveau de NO_x compris entre 500 et 800 mg/m³.

L'émission de NO_x s'avère très liée au réglage des moteurs : l'ajustement d'un ratio biogaz/air permet de diminuer l'émission de NO_x mais augmente la production d'hydrocarbures (HC) non brûlés. Il faut noter que les variations concernant les émissions de NO_x sont liées également aux travaux de maintenance sur les moteurs.

La majorité des concentrations en NO_x a été mesurée dans l'intervalle 400 – 800 mg/m³ sur un site, soit également proche de la teneur standard de 650 mg/m³ pour un type de moteur.

Les proportions de NO₂ atteignaient 20-30 à 60-80 % des NO_x pour les deux sites étudiés.

Ces teneurs en NO_x peuvent être supérieures d'un facteur supérieur à 1,5 aux valeurs limites d'émissions fixées pour le gaz naturel (Circulaire du 10 décembre 2003 : 525 mg/m³). Il faut noter que par ailleurs l'arrêté du 15 août 2000 considérait le cas particulier des moteurs « dual-fioul³ » qui sont utilisés quelques fois pour leur plus grande souplesse d'utilisation dans les installations à la ferme, en augmentant d'un facteur deux les valeurs limites d'émissions fixées pour le mode gaz.

Si l'on considère une dilution majorante d'un facteur 10 du biogaz (la stœchiométrie étant de l'ordre de 7 pour avoir un excès d'oxygène de 5 %) et une teneur maximale de NO_x d'environ 800 mg/m³, on obtient une production d'environ 5 kg/jour pour le cas d'étude choisi (production de 550 m³/jour de biogaz).

Ces installations « ne présentent pas de spécificité sur le plan de la pollution atmosphérique par rapport aux installations de même taille utilisant des combustibles classiques » (Circulaire du 10 décembre 2003). Elles ont par ailleurs vocation à être implantées hors agglomération.

4.5 HYDROCARBURES EN TRACES

Compte-tenu de leurs faibles concentrations dans le biogaz, et du fait qu'une fois brûlés les hydrocarbures donnent principalement du CO₂ et de l'eau, dans le cadre d'une valorisation par co-génération, ces composés ne peuvent poser de problèmes que s'ils ne sont pas correctement brûlés.

Les références ne citent que les émissions de COV en sortie de chaudières, de moteurs ou de torchères, que pour la combustion de biogaz de décharges.

L'étude de J. POULLEAU (2002) montre que les rejets en COV totaux vont de 110/140 mg/m³ pour un moteur, à 3 500/8 000 mg/m³ pour une chaudière, et 6 200 mg/m³ pour une torchère.

Lors d'une étude réalisée en Grande-Bretagne sur 9 moteurs modernes allant de 1 MW_e à 5 MW_e, les concentrations en COVNM dans les gaz d'échappement allaient jusqu'à 90 mg/m³, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans l'étude de J. POULLEAU (Gregory *et al*, 2003).

³ Moteur où le carburant gazeux (méthane) est complété par une fraction (jusqu'à 10 %) de gasoil, de façon à obtenir un meilleur allumage (FNR, 2005).

Une étude plus récente porte sur l'optimisation du rapport air/gaz afin de minimiser les émissions de NOx d'un moteur Caterpillar de 1,15 MW. Les auteurs ont montré que les émissions d'hydrocarbures dans les gaz d'échappement augmentent lorsque les émissions d'oxyde d'azote diminuent. Ainsi, des valeurs comprises entre 2 400 et 3 200 mg/m³ ont été relevées sur la période d'ajustement des paramètres de combustion, alors qu'en sortie de ce type de moteur, sur du biogaz de décharge, les émissions d'hydrocarbures sont normalement de 1 750 mg/m³ (Gregory *et al*, 2007).

Ces émissions de COVNM et d'hydrocarbures apparaissent très significativement supérieures aux valeurs limites d'émissions de la circulaire du 10 décembre 2003 portant sur les moteurs de 2 à 20 MWth. Il sera en effet nécessaire de considérer les différents types de moteurs (à gaz et de type « dual fioul ») lors des mesures sur site prévues afin de mieux renseigner ce paramètre, en vue de fournir des préconisations en terme de réglage des moteurs.

4.6 AUTRES POLLUANTS

Il y a peu de données disponibles sur les autres polluants présents dans le biogaz issu de déchets agricoles, dans la littérature.

Concernant les taux de dioxines et furanes pouvant être émis lors de la valorisation du biogaz, les quelques valeurs publiées sur la combustion de biogaz de déchets ménagers et de DIB. Par exemple dans une réalisée au Royaume-Uni, la valeur maximale relevée est de 0,0046 ng/m³ (Gregory R.G., 2003), ce qui confirme les mesures de l'INERIS (Poulleau J., 2002).

Les métaux lourds ont été mesurés sur les émissions des deux types de systèmes de combustion (moteur, chaudière), mais la composition du biogaz brut n'avait pas été déterminée. Les valeurs sont reportées en annexe 4 (Poulleau, 2002).

Les produits phyto-sanitaires utilisés pour les plantes (engrais, pesticides) et les produits vétérinaires (médicaments) pourraient en théorie être rencontrés dans le biogaz issu de déchets agricoles végétaux ou animaux, mais les réactions mises en jeu lors de la digestion anaérobie peuvent les avoir dégradés. Les valeurs de concentrations de ces produits ne sont pas renseignées dans les différentes publications sur le domaine.

5. RÉGLEMENTATION FRANÇAISE APPLICABLE AUX ÉMISSIONS DES CHAUDIÈRES ET MOTEURS

Les différents textes réglementaires français qui prescrivent des valeurs limites d'émissions des chaudières et moteurs ont été examinés en regard de la valorisation de biogaz, qu'il s'agisse d'installations classées soumises à autorisations ou d'installations de combustion de tailles diverses.

5.1 ARRÊTÉ DU 2 FÉVRIER 1998 (CONSOMMATIONS ET ÉMISSIONS DES ICPE)

L'intitulé exact de cet arrêté est le suivant : « Arrêté relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation »

La section II, article 27, traite de la pollution de l'air (cas général : paragraphes 1 à 7(a)). les principales prescriptions sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : prescriptions de l'arrêté du 2 février 1998 pour les ICPE

Polluant	Flux horaire maximal autorisé	Valeur limite correspondante
Poussières totales	< 1 kg/h	100 mg/m ³
	> 1 kg/h	40 mg/m ³
Monoxyde de carbone, CO		Valeur fixée par arrêté préfectoral d'autorisation le cas échéant
Oxydes de soufre (exprimés en SO ₂)	> 25 kg/h	300 mg/m ³
Oxydes d'azote exprimés en NO ₂ , hormis protoxyde d'azote	> 25 kg/h	500 mg/m ³
Protoxyde d'azote		Valeur fixée par arrêté préfectoral d'autorisation si l'installation est susceptible d'émettre
Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques exprimés en HCl	> 1 kg/h	50 mg/m ³
Fluor et composés inorganiques exprimés en HF	> 500 g/h	5 mg/m ³ pour HF gazeux et 5 mg/m ³ pour l'ensemble des vésicules et particules 10 mg/m ³ pour la fabrication de produits phosphorés
COV autres que le méthane	> 2 kg/h	HCNM = 110 mg/m ³

5.2 CIRCULAIRE DU 10 DÉCEMBRE 2003 RELATIVE AUX INSTALLATIONS CLASSÉES : INSTALLATIONS DE COMBUSTION UTILISANT DU BIOGAZ.

Annexe : Prescriptions applicables aux installations de combustion utilisant du biogaz

Les torchères des centres d'enfouissement techniques sont soumises aux dispositions de l'article 44 de l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 et ne sont pas considérées dans cette annexe.

I. Installation de puissance inférieure à 20 MWth

Les valeurs limites d'émission doivent être adaptées à partir des valeurs limites applicables à l'utilisation du gaz naturel. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : valeurs limites d'émission en sortie de systèmes de combustion

	Teneur en O ₂ sur gaz sec	VLE en mg par m ³				
		SO ₂	NOx	Poussières	COVNM	CO
Chaudière 2 à 10MWth	3%	Pas de VLE	225	50	50	250
Turbine de 2 à 20 MWth	15%	Pas de VLE	225	150	50	300
Moteur de 2 à 20 MWth	5%	Pas de VLE	525	150	50	1200
Torchères de 2 à 20 MWth (hors CET)		Reprise des dispositions de l'article 44 de l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 (voir ci-dessous)				
Torchères, chaudière, turbine ou moteur < 2 MWth		Pas de VLE (Ces installations ne présentent pas de spécificité sur le plan de la pollution atmosphérique par rapport aux installations de même taille utilisant des combustibles classiques, pour lesquelles aucune valeur limite n'est fixée)				

Pour les installations de plus de 2MW, la surveillance de la pollution rejetée sera effectuée conformément aux dispositions de l'article 6.3 de l'arrêté PIC, sur les paramètres visés dans son annexe.

5.3 ARRÊTÉ DU 9 SEPTEMBRE 1997 MODIFIÉ, RELATIF AUX INSTALLATIONS DE STOCKAGE DE DÉCHETS MÉNAGERS ET ASSIMILÉS

Article 44 : « les installations de valorisation, de destruction ou de stockage du biogaz sont conçues et exploitées afin de limiter les nuisances, risques et pollutions dus à leur fonctionnement ».

La composition du biogaz capté doit être analysée périodiquement, en particulier en ce qui concerne la teneur en CH₄, CO₂, O₂, H₂S, « H₂ » et H₂O.

En cas de destruction par combustion, les gaz de combustion doivent être portés à une température minimale de 900 °C pendant une durée supérieure à 0,3 seconde.

Les émissions de SO₂, CO, HCl et HF issues de chaque dispositif de combustion font l'objet d'une campagne annuelle d'analyse par un organisme extérieur compétent. Pour la déstruction par combustion, l'arrêté préfectoral d'autorisation fixe la fréquence des mesures de SO₂ et CO, ainsi que les valeurs limites à ne pas dépasser. Pour le CO, la valeur limite doit être compatible avec le seuil suivant : CO < 150 mg/Nm³ (avec une teneur en oxygène sur gaz sec de 11 %).

En résumé, les seuils applicables pour les émissions atmosphériques en sortie d'installation de valorisation (ou de destruction) de biogaz sont les suivants, selon les cas :

- **200 ou 300 mg/m³ de SO₂, correspondant à environ 600 à 900 ppm d'H₂S dans le biogaz, sachant que le fonctionnement des moteurs n'est généralement plus garanti au-delà de 200 à 500 ppm d'H₂S,**
- **150 (torchères de biogaz d'ISDND à 1200 mg/m³ (moteurs de 2 à 20 MW_{th}) de CO,**
- **225 à 525 mg/m³ d'oxydes d'azote,**
- **50 à 110 mg/m³ pour les hydrocarbures non méthaniques.**

6. DONNÉES SUR LA RÉGLEMENTATION EN ALLEMAGNE

Les installations étant nombreuses et anciennes en Allemagne, la réglementation concernant les installations de biogaz agricoles est détaillée. Le niveau fédéral et régional (Lander) cohabitent, et les textes sont généralement publiés uniquement en allemand, ce qui rend leur interprétation difficile. Nous donnons les éléments que nous avons pu rassembler.

6.1 CADRE JURIDIQUE

En Allemagne, la construction d'une unité de production de biogaz fait appel à un cadre juridique composé de nombreuses lois et règlements qui interviennent à différents niveaux et différentes échelles. Le cadre juridique global est vaste et concerne aussi bien la construction des installations, leur fonctionnement, les substrats utilisés (valorisation et élimination de déchets), le développement des paysages, la protection de la ressource en eau ... Dans le cadre de ce rapport nous nous intéressons plus particulièrement aux textes réglementaires en relation avec la protection de l'environnement. En Allemagne, la construction d'une usine de biogaz agricole doit se faire selon une procédure qui conduit à l'obtention d'un permis de construire ou à une procédure d'autorisation en application de la loi de protection de l'environnement contre les pollutions atmosphériques (Bundes-Immissionsschutzgesetz).

6.2 LOI SUR LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT CONTRE LES POLLUTIONS ATMOSPHÉRIQUES (4. BImSchV)

L'ordonnance relative à cette loi reprend dans son annexe les installations qui doivent être soumises à autorisation en application de la loi de protection de l'environnement contre les pollutions atmosphériques. Les installations sont classées par activité et sont réparties dans deux colonnes, correspondant à des procédures réglementaires précises, en fonction de leurs caractéristiques :

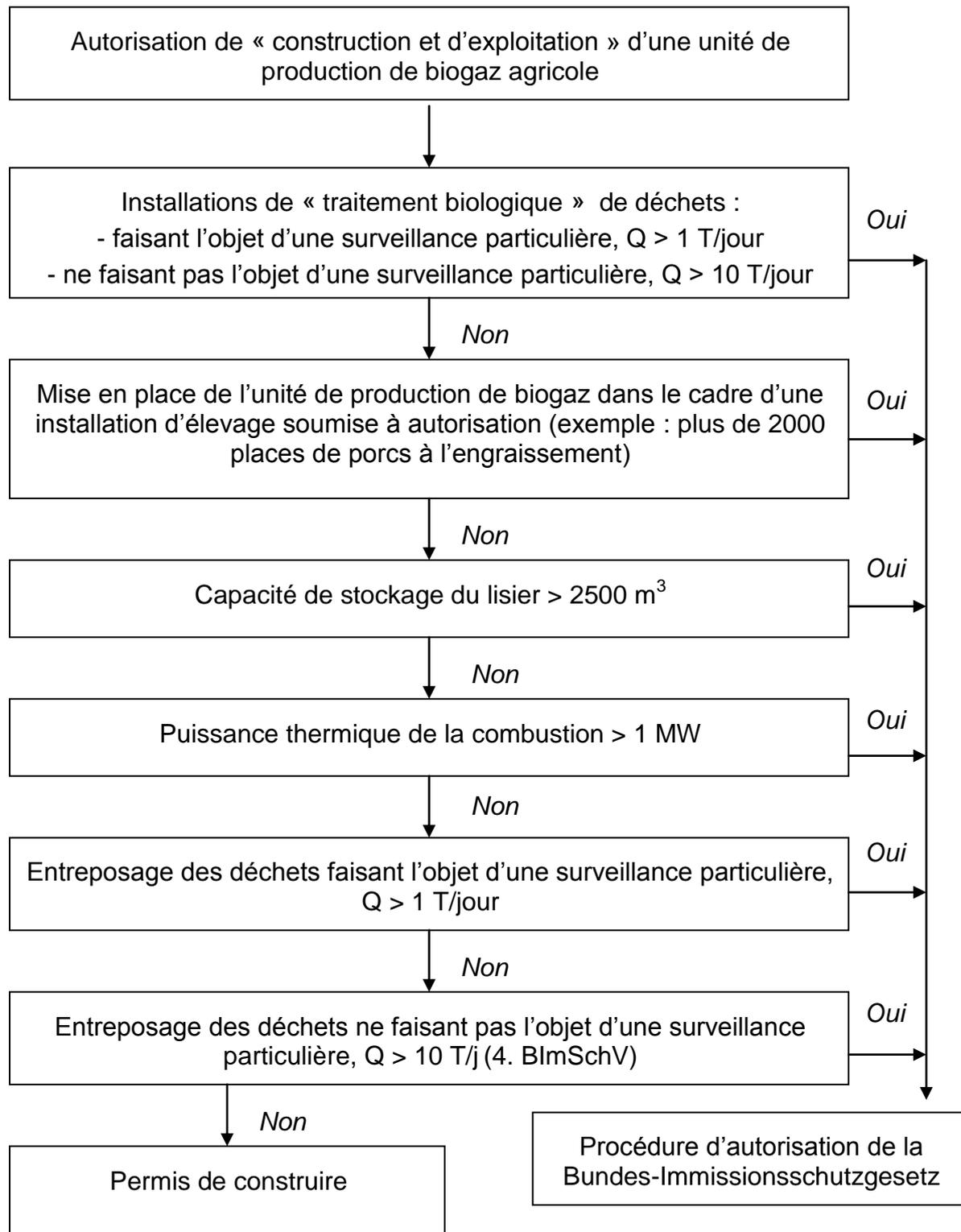
- une exploitation classée dans la colonne 1 implique une procédure d'autorisation « classique » selon l'article 10 de la loi de protection de l'environnement contre les pollutions atmosphériques ;
- une exploitation classée dans la colonne 2 implique une procédure d'autorisation simplifiée selon l'article 19 de la loi de protection de l'environnement contre les pollutions atmosphériques.

Le classement d'une unité de production de biogaz agricole se fait donc selon différentes rubriques de la loi. Ces dernières sont :

- « valorisation et élimination de déchets et autres matières »,
- « les productions agricoles et denrées alimentaires » puisque l'unité de production de biogaz peut être une annexe d'exploitation agricole (dans le cas contraire, elle est une entité juridique propre),
- « la production de chaleur et d'énergie »,

- « l'entreposage, le stockage, le chargement et déchargement des matières, substances et préparations ».

Ce « classement » implique des conséquences pour les exploitations en matière de réglementation. En effet, les concentrations seuils autorisés à l'émission ne sont pas les mêmes en fonction de la procédure d'autorisation. La démarche globale de la procédure d'autorisation est présentée ci-dessous (Figure 1), (AID, 2002). Cette dernière semble pouvoir légèrement varier en fonction des états allemands.



Dans le cadre de l'approche que nous développons, nous nous intéressons plus particulièrement aux rubriques de valorisation des déchets et de production de chaleur et d'énergie. Nous n'aborderons pas les autres thématiques de la réglementation allemande.

6.2.1 LA VALORISATION ET L'ÉLIMINATION DES DÉCHETS

Une procédure d'autorisation est nécessaire quand l'installation reçoit plus de 10 tonnes de matériaux fermentescibles par jour. Il est toutefois important de distinguer les matériaux nécessitant une surveillance particulière ou (matériaux dangereux) des matériaux « non dangereux ». Ainsi, d'après la réglementation allemande, les « autorisations » se répartissent de la façon suivante :

Les installations de bio-traitement des déchets « non dangereux » :

- avec un débit d'au moins 50 T de déchets par jour → procédure d'autorisation
- avec un débit compris entre 10 T et 50 T par jour → procédure d'autorisation simplifiée

Les installations de bio-traitement des déchets « dangereux » :

- avec un débit d'au moins 10 T de déchets par jour → procédure d'autorisation classique
- avec un débit compris entre 1 T et 10 T par jour → procédure d'autorisation simplifiée

Il s'agit d'une réglementation générale, qui fait essentiellement référence, pour la distinction déchets dangereux / non dangereux, à la décision de la Commission (2000/532/CE), à la liste du règlement (CE) No 1774/2002, et au catalogue européen des déchets. Ces différents textes classent les matières agricoles (les effluents d'élevage notamment) en catégories différentes selon le texte, ce qui en rend l'interprétation délicate. Par exemple, les lisiers, fumiers, et pailles souillées, sont considérés comme « dangereux » s'ils sont collectés séparément et valorisés en-dehors de l'exploitation (ce qui suppose un mode de transport), selon le catalogue européen des déchets, alors que ces matières sont classées différemment dans d'autres textes : dans le règlement européen (CE) N° 1774/2002, les lisiers sont classés en catégorie 2 et peuvent faire l'objet de biométhanisation, mais avec une stérilisation définie (température à cœur supérieure à 133 °C pendant au moins 20 minutes, sans interruption et à une pression (absolue) d'au moins 3 bars produite par de la vapeur saturée).

6.2.2 LA PUISSANCE THERMIQUE (FEUERUNGSWÄRMELEISTUNG) (SECTION 1. DE LA 4.BIMSCHV)

Dans cette section, il est question des installations de combustion dotées d'un moteur pour la production d'électricité, de chaleur, de vapeur, d'eau chaude qui utilisent des combustibles gazeux dont le biogaz. Lorsque la puissance thermique de l'installation est comprise entre 1 MW et 10 MW, une procédure d'autorisation simplifiée doit être engagée.

En Allemagne, les procédures d'autorisation ou d'approbation des installations ne sont engagées qu'à partir d'un seuil de puissance thermique de 1 MW. A partir de ce seuil, les exploitations doivent répondre aux exigences de la TA Luft. Lorsque la capacité thermique des installations est inférieure à ce seuil, elles répondent au texte réglementaire « 28.BimschV ».

6.3 TA LÜFT

Les instructions techniques proposées par la TA Luft ont pour objectif de protéger les populations et l'environnement contre les effets néfastes de la pollution atmosphérique. Ce document présente pour différentes installations des concentrations seuils qui ne doivent pas être dépassées. Ce document traite des installations utilisant un moteur à combustion interne, ce qui correspond aux unités de biogaz agricoles. Les seuils de contaminants à l'émission sont établis en fonction de la nature des moteurs et de l'amorce de leur combustion (moteur type « diesel » dont l'allumage est spontané du fait d'une forte compression ou moteur type « essence » qui nécessite un allumage). Les seuils de référence sont basés sur un contenu en oxygène de 5% au sein des effluents.

Tableau 7 : seuils de la TA Luft 2002 pour les émissions de moteurs à combustion interne

	Capacité thermique*	Motorisation	Seuils (mg/m ³)
Poussières totales	NP	NP	80
CO	$C_{th} \geq 3 \text{ MW}$	Essence	650
	$C_{th} < 3 \text{ MW}$	Essence	1000
CO	$C_{th} \geq 3 \text{ MW}$	Diesel	650
	$C_{th} < 3 \text{ MW}$	Diesel	2000
NOx	NP	Essence 4 temps	500
	NP	Essence 2 temps	800
NOx	$C_{th} \geq 3 \text{ MW}$	Diesel	500
	$C_{th} < 3 \text{ MW}$	Diesel	1000
	NP	Mélange pauvre	500
SOx	NP	NP	350
Formaldéhyde	NP	NP	60

NP : Non précisé.

* il s'agit de la puissance maximale, correspondant à l'énergie théoriquement fournie par le combustible, traduit en anglais par le « rated thermal input »

Ainsi, la TA Luft nous donne les seuils « limites » qui doivent être respectés par les installations de biogaz agricoles en Allemagne dès lors que leur puissance thermique dépasse 1 MW.

Les installations dont la capacité thermique est inférieure doivent se référer au texte de loi 28 .BimSchV dont les valeurs « limites » d'émission admises figurent dans l'annexe 1 de la directive 97/68/CE modifiée par la directive 2004/26/CE (CO, NOx, HAP, particules...) : voir le Tableau 8.

Tableau 8 : seuils de la directive 97/68/CE utilisés dans la réglementation allemande

Phase	Puissance nette (kWh)**	CO (g/kWh)	Hydrocarbures (g/kWh)	NOx (g/kWh)	Particules (g/kWh)
1	$130 \leq P \leq 560$	5	1,3	9,2	0,54
1	$75 \leq P < 130$	5	1,3	9,2	0,70
1	$37 \leq P < 75$	6,5	1,3	9,2	0,85
2	$130 \leq P \leq 560$	3,5	1	6	0,2
2	$75 \leq P < 130$	5	1	6	0,3
2	$37 \leq P < 75$	5	1,3	7	0,4
2	$18 \leq P < 37$	5,5	1,5	8	0,8

** puissance nette : il s'agit de l'énergie fournie par le moteur

7. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE DOCUMENTAIRE

Cette première partie documentaire montre que la situation des installations agricoles est très différente entre la France et l'Allemagne, tant du point de vue du nombre d'installations que de la réglementation en vigueur. Les installations sont diverses, par le type de procédé retenu, le type de matières ou déchets entrant dans le digesteur (l'utilisation de cultures énergétiques est prépondérante en Allemagne mais ne semble pas appelée à se développer autant en France), la quantité de matières traitées donc de biogaz produit, les voies de valorisation choisies.

Cependant, par rapport à des unités de production de biogaz à partir de déchets ménagers par exemple, en raison de débits généralement plus faibles et de matières entrantes de nature plus restreinte, la valorisation de biogaz agricole pose peu de problèmes en termes de pollution atmosphérique. A part l'hydrogène sulfuré, les autres composés indésirables sont généralement rencontrés en concentrations beaucoup plus faibles dans les biogaz agricoles que dans les biogaz produits par les installations de stockage de déchets non dangereux ou dans des méthaniseurs recevant la fraction organique des OMR.

Les exploitants d'installations de méthanisation agricole ne sont généralement pas des spécialistes du traitement du déchet ni de la gestion de gaz combustibles. Afin d'éviter les risques d'accidents et de pollutions, il convient de s'assurer que l'installation de valorisation soit correctement dimensionnée et bien conduite, et que la génération d'hydrogène sulfuré soit limitée. Différentes solutions techniques existent pour traiter ce point particulier et peuvent être mises en œuvre en fonction des quantités de biogaz produites. Par exemple, pour une petite installation, l'introduction d'un petit débit d'air dans le réacteur, suffisamment faible pour ne pas provoquer la formation d'une atmosphère explosive, est un moyen simple, peu coûteux et efficace d'abattre l'hydrogène sulfuré. Des moyens plus sophistiqués comme l'utilisation de composés ferriques ou le lavage à l'eau sous pression sont généralement mis en œuvre dans des installations plus importantes.

En ce qui concerne les entrants, compte-tenu du faible potentiel méthanogène des déjections animales, la génération de biogaz agricole est toujours réalisée en utilisant des co-substrats, généralement en faibles quantités, mais dont l'origine peut être diverse : les matières les plus intéressantes sont les graisses, végétales ou animales, certains sous-produits végétaux comme l'ensilage de maïs, des déchets des industries agro-alimentaires comme les résidus de pâtisserie. Si les sous-produits animaux peuvent poser des problèmes en termes sanitaires (ils doivent au minimum respecter les règlements sanitaires départementaux), en revanche ce n'est pas le cas des déchets végétaux de cuisine. Le décret du 29 octobre 2009, modifiant la nomenclature des installations classées, prend ce point en compte en autorisant l'introduction de résidus végétaux d'industries agro-alimentaires (donc les graisses végétales, très méthanogènes) dans les installations soumises à déclaration (quantité de matières traitées inférieures à 30 t/jour).

PARTIE B : ESSAIS SUR SITES (2008)

1. INTRODUCTION

Trois campagnes de mesurages ont été effectuées sur des sites alimentés avec différentes matières entrantes (lisiers, fumiers, déchets agricoles, déchets de l'industrie agroalimentaire notamment) et sur des unités de valorisation du biogaz de différentes puissances (30 à 311 kW électriques).

Chaque campagne de mesurages a porté sur la caractérisation du biogaz produit et des effluents issus de l'installation de valorisation (moteur).

Les composés suivants ont été recherchés :

- biogaz : teneurs en CH₄, CO₂, O₂, H₂S, H₂O, NH₃, métaux (16 éléments : Hg, Cd, Tl, As, Se, Te, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn), HCl, HF, composés organiques volatils (COV) spécifiques (principaux composés identifiés par spectrométrie de masse), HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ; l'ensemble de ces polluants a été recherché sous forme gazeuse uniquement,
- effluent issu des unités de valorisation : teneurs en CH₄, COV spécifiques, CO₂, O₂, CO, NO_x, SO₂, H₂S, NH₃, métaux (16 éléments : Hg, Cd, Tl, As, Se, Te, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn), HCl, HF, HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), dioxines et furanes. Le débit de fumées a été mesuré ou à défaut estimé afin de déterminer le flux de polluants émis.

2. DESCRIPTIONS DES INSTALLATIONS

2.1 DESCRIPTION DES INSTALLATIONS ÉTUDIÉES

Les principales caractéristiques des trois sites de méthanisation étudiés sont présentées dans le Tableau 9.

Le rendement des installations de valorisation associées, en général, est de l'ordre de 35% en production électrique et de 50% en production de chaleur.

Tableau 9 : principales caractéristiques des unités de méthanisation étudiées

Site	A	B	C
Production de biogaz (m³/h)	22	170	125
Composition des matières entrantes			
- lisier bovin	90%	oui	
- refus de céréales	9%		
- herbes	1%		
- déchets de l'industrie agroalimentaire		oui	
- lisier porcin			75%
- boues agroalimentaires			25%
Traitement du biogaz (H ₂ S)			
- injection d'air	oui	oui	oui
- introduction de Fe(OH) ₃	non	oui	non
Valorisation énergétique			
Puissance électrique (kW électrique)	30	311	250
Puissance thermique (kW thermique)	60	442	412

2.2 CONDITIONS DE MARCHE DES UNITÉS ÉTUDIÉES LORS DES ESSAIS

Les unités fonctionnent en régime stable. Les essais ont été réalisés à puissance nominale à l'exception de la campagne de mesurages sur le site C effectuée à 88% de la puissance nominale (220 kW électriques).

Les dates des prélèvements et mesures réalisés sur les trois sites ont été les suivantes :

- site A : du 25 au 28 février 2008,
- site B : du 10 au 12 juin 2008,
- site C : les 22 et 23 juillet 2008.

2.3 MÉTHODES DE MESURAGES

2.3.1 CARACTÉRISATION DU BIOGAZ

L'ensemble des composés a été recherché sous forme gazeuse uniquement. Ils ont été prélevés selon les méthodes décrites ci-après.

Tableau 10 : méthodes de prélèvement appliquées

Paramètre	Méthode de prélèvement
CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , CO, H ₂ S	Piégeage en sac Tedlar
COV spécifiques	Piégeage en sac Tedlar ou canister
SO ₂	Piégeage par barbotage dans une solution de H ₂ O ₂
NH ₃	Piégeage par barbotage dans une solution de H ₂ SO ₄
Métaux gazeux	Piégeage par barbotage dans une solution acide
HAP	Piégeage sur adsorbant solide
Humidité	Condensation et/ou absorption

2.3.2 MESURAGES DES REJETS MOTEUR

Les principes des mesurages appliqués et les normes de référence (lorsqu'elles existent), sont donnés dans le tableau n°3 ci-après.

Le tableau indique également les mesurages réalisés sous couvert de l'accréditation (colonne "Mesurage réalisé sous couvert de l'accréditation" : un "X" indique que l'essai est sous accréditation).

Tableau 11 : principes des mesurages appliqués et des normes de référence

Paramètre	Principe	Référence normative	Mesurage sous couvert de l'accréditation COFRAC
Mesurages en continu au moyen d'analyseurs automatiques			
O ₂	Paramagnétisme	X 20-377 + X 43-300	X
CO ₂	Infra-rouge non dispersif	NF X 20-380 + X 43-300	Hors accréditation
CO	Infra-rouge non dispersif	NF X 43-012 + X 43-300	X
NO _x (NO et NO ₂)	Chimiluminescence	NF X 43-018 + X 43-300	X
CH ₄	Méthode par ionisation de flamme	-	Hors accréditation
Mesurages par méthodes manuelles			
Poussières	Prélèvement isocinétique, piégeage sur filtre - méthode gravimétrique	NF X 44-052 + NF EN 13284-1	X
H ₂ S	Piégeage en sac Tedlar ou canister	-	Hors accréditation
SO ₂	Piégeage par barbotage dans une solution de H ₂ O ₂	ISO 11682	X
NH ₃	Piégeage par barbotage dans une solution de H ₂ SO ₄	NF X 43-303	Hors accréditation
Hg particulaire et gazeux	Prélèvement isocinétique et piégeage sur filtre et par barbotage dans une solution acide	NF EN 13211	X
Métaux particulaires et gazeux	Prélèvement isocinétique et piégeage sur filtre, et par barbotage dans une solution acide	XP X 43-051 + NF EN 14385	X
COV spécifiques	Piégeage en sac Tedlar ou canister	-	Hors accréditation
HAP	Prélèvement isocinétique et piégeage sur filtre et sur adsorbant solide	NF X 43-329	X
Dioxines et furanes	Prélèvement isocinétique et piégeage sur filtre et sur adsorbant solide	NF EN 1948-1	X
Humidité	Condensation et/ou absorption – méthode gravimétrique	-	Hors accréditation
Caractérisation des écoulements gazeux			
Température	Thermocouple de type K	-	Hors accréditation
Pression	Manomètre	-	Hors accréditation
Vitesse et débit	Tube de Pitot normalisé	ISO 10780	X

2.3.3 DÉROGATION AUX RÉFÉRENTIELS NORMATIFS (REJETS MOTEURS) ET PROBLÈMES RENCONTRÉS LORS DES ESSAIS

Site A : mesurages des rejets moteurs :

Écarts par rapport aux normes : ISO 10780, NF X 44-052, NF EN 13284-1, NF EN 13211, XP X 43-051, NF EN 14385, ISO 11682, NF X 43-329 et NF EN 1948-1.

En raison des très faibles vitesses d'éjection des fumées, les débits ont été estimés par calcul à partir du débit de biogaz consommé, selon la méthode décrite au paragraphe suivant, et les prélèvements de polluants particuliers ont été effectués à une vitesse d'extraction fixe. Les conditions d'isocinétisme n'ont donc pas été respectées.

Site B : mesurages des rejets moteurs :

En raison d'une extinction de flamme du détecteur de laboratoire lors de l'essai, l'analyse quantitative des COV spécifiques n'a pu être effectuée.

Site C : mesurages des rejets moteurs :

Écarts par rapport aux normes : ISO 10780, NF X 44-052, NF EN 13284-1, NF EN 13211, XP X 43-051, NF EN 14385, ISO 11682, NF X 43-329 et NF EN 1948-1.

Il n'a pas été possible de mesurer le débit des gaz au moyen d'un tube de Pitot, en raison de la configuration de la plate-forme d'essais (piquage de dimension insuffisante et absence de recul). Le débit a donc été estimé par calcul à partir du débit de biogaz consommé selon la méthode décrite au paragraphe suivant et les prélèvements de polluants particuliers ont été effectués à une vitesse d'extraction fixe. Les conditions d'isocinétisme n'ont donc pas été respectées.

3. RÉSULTATS

3.1 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les teneurs en composés présents dans les effluents gazeux sont exprimées en (milli, micro, nano ou pico)gramme(s) par mètre cube de gaz rapporté aux conditions normales de pression et de température (101,3 kPa et 273 K) sur gaz sec, et notées respectivement mg/m_0^3 , $\mu\text{g}/\text{m}_0^3$, ng/m_0^3 , pg/m_0^3 , à l'exception de l' H_2S exprimé en ppm (partie par million) sur gaz sec.

Les flux sont exprimés en unités massiques par heure (ex. g/h).

Lorsque la valeur de la concentration ou du flux est précédée du signe « < », cela signifie que le résultat analytique est inférieur à la limite de quantification (LQ) ou de détection (LD).

Dans l'interprétation des résultats, la notion de teneurs « faibles » sera avancée à dire d'expert, au regard des valeurs couramment rencontrées dans des installations comparables : installations de stockage de déchets non dangereux ou méthaniseurs recevant la fraction organique des OMR d'une part, et installations de combustion usuelles (fuel, charbon) de même puissance d'autre part.

3.2 DÉBIT DE FUMÉES DES UNITÉS DE VALORISATION

Comme indiqué au paragraphe 5.2.3., seul le débit de fumées de l'unité de valorisation du site B a pu être mesuré.

Tableau 12 : détermination des débits de fumées des unités de valorisation

Site	A	B	C
Production de biogaz (m_0^3/h)	19,8		112,6
Caractéristiques des fumées			
Teneur en CO_2 (%)	18,7	-	11,7
Teneur en O_2 (%)	0,5	-	7,2
Excès d'air (%)	2,4	-	50,2
Volume d'air théorique (V_a en $\text{m}_0^3/\text{m}_0^3$)	6,8	-	6,6
Volume de fumées sèches (V_{FS} en $\text{m}_0^3/\text{m}_0^3$)	6,3	-	6,1
Débit de fumées estimé ($\text{m}_0^3/\text{h sec}$)	128	-	1060
Humidité des fumées (% volume)	17,7	12,3	11,5
Température des fumées ($^\circ\text{C}$)	-	168	-
Vitesse d'éjection des fumées (m/s)	-	21,7	-
Débit de fumées mesuré ($\text{m}_0^3/\text{h sec}$)	-	1334	-

3.3 TENEURS EN POLLUANTS MESURÉS DANS LES BIOGAZ ET À L'ÉMISSION DES UNITÉS DE VALORISATION

Les tableaux n°7, 8 et 9 présentent l'ensemble des résultats obtenus pour les 3 sites étudiés.

D'un site à l'autre, la limite de quantification analytique de l'H₂S est susceptible d'évoluer significativement en fonction de la technique analytique employée (quelques ppmv pour le micro-chromatographe avec détection catharométrique, quelques ppbv pour le chromatographe en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme). L'emploi du chromatographe en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme a été privilégié. Toutefois en raison de son indisponibilité lors de certains essais et afin de minimiser le temps de conservation des échantillons avant analyse, le micro-chromatographe avec détection catharométrique a également été utilisé.

3.4 FLUX DE POLLUANTS À L'ÉMISSION DES UNITÉS DE VALORISATION

Le tableau n°10 présente les flux de polluants émis par les unités de valorisation des 3 sites étudiés.

Tableau 13 : teneurs des principaux polluants mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation

Site	A		B		C	
	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur
CH ₄ (%)	50,8	0,185	59,3	0,222	51,8 (49,2 à 54,0)	0,10
CO ₂ (%)	39,5	18,7	23,5 à 26	9,6	34,8	11,7
O ₂ (%)	0,3 à 0,6	0,5	1,1 à 2,4	8,6	1,7 à 2,3	7,2
H ₂ O (%)	nm	17,7	1,6	12,3	3,1	11,5
CO (mg/m ³)	4 à 7	1190	29 à 56	553	4 à 7	503
H ₂ S (ppm)	Voir tableau ci-dessous					
SO ₂ (mg/m ³)	0,16	2,0	3,1	2,9	10,4	84,5
NH ₃ (mg/m ³)	0,57	1,76	21,5	1,4	1,3	< 0,3
NO _x (mg éq. NO ₂ /m ³)	nm	2015	nm	175	nm	236
poussières (mg/m ³)	nm	8,4	nm	0,6	nm	0,3
Dioxines (pg I.TEQ/m ³)	nm	5,06	1,81	2,95	2,99	2,20
HAP (8 éléments - µg/m ³)	< 1,3	nm	< 1,1	< 0,64	< 2,0	0,85
HCl (mg/m ³)	0,05	0,05	0,02	0,07	0,06	0,05
HF (mg/m ³)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

nm : non mesuré

Tableau 14 : teneurs en H₂S mesurées sur les trois sites

H ₂ S, ppmv	Site A		Site B		Site C	
	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur
Mesure détecteur	0 ⁽¹⁾	-	5 – 7 ⁽²⁾	-	48 – 97 ⁽³⁾	-
Prélèv [†] sac + analyse labo.	< 15	< 0,005*	< 15	< 6	190	0,67

(1) 1 mesure toutes les 15 mn durant 5h

(2) 1 mesure toutes les 30 mn durant 3h

(3) 1 mesure toutes les 10 mn durant 1h

Tableau 15 : teneurs en mercure et métaux lourds mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation

Site	A		B		C	
Polluants (µg/m ₀ ³)	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur
Hg	< 0,6	< 0,7	< 1,5	< 1,6	< 3	< 9
As	< 0,4	3,6	19,2	0,7	< 0,6	< 1,8
Cd	< 0,4	2,0	< 0,7	< 1,6	< 0,8	< 1,8
Cr	12,9	15,1	3,0	5,3	13,9	13,8
Co	< 0,2	< 2,1	< 0,7	< 1,6	< 0,6	< 1,8
Cu	2,8	8,9	1,2	< 1,6	4,2	< 1,8
Mn	1,3	5,8	2,4	4,1	< 0,6	< 1,8
Ni	3,2	24,4	3,1	1,4	1,6	5,8
Pb	1,9	35,5	8,9	8,3	8,9	7,3
Sb	0,5	0,8	10,3	< 1,6	< 0,6	< 1,8
Tl	< 1,8	< 9,2	< 0,7	< 1,6	< 0,6	< 1,8
V	0,7	3,1	< 0,7	< 1,6	< 0,6	1,0
Se	< 0,4	< 1,4	< 0,7	< 1,6	< 0,6	< 1,8
Sn	< 0,4	< 5,1	< 0,7	< 1,6	< 0,6	< 1,8
Te	< 0,9	< 8,3	< 0,7	< 1,6	< 0,6	< 1,8
Zn	11,2	59,3	20,7	59,4	12,1	17,8
Somme des 16 éléments dosés	34,5	159	68,8	79,2	40,7	45,7

Du fait des faibles teneurs quantifiées, les teneurs des blancs de site ont été retranchées aux teneurs mesurées. Compte tenu des faibles teneurs mesurées, ce défalçage est sans impact sur l'interprétation qui suit.

Tableau 16 : teneurs en COV spécifiques mesurés dans les biogaz et à l'émission des unités de valorisation

Site	A		B		C	
	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur	Biogaz	Sortie moteur
COV spécifiques (µg/m ³)						
1-butène	3333				17	8,6
n-hexane			314	xx	38	< 1
méthyl cyclohexane			135			
benzène		286	49	xx	27	20
cyclohexane			147	x		
n-heptane		5,1	384	x	22	< 1
diméthylsulfure					5,4	< 1
toluène	431	56	450	xx	74	11
n-octane	107		308	x	462	3,4
2-octène			97		28	< 1
méthyléthylsulfure					3,9	< 1
éthylbenzène	17	11	41	x	22	1,7
m,p-xylènes	12	10	261	x	7,2	2,2
styrène		4,6			11	< 1
o-xylène	3,7	4,5	40	x	3,1	< 1
n-nonane	11		77	x	16	< 1
n-décane	83	5,0	638	xxx	139	16
dérivé benzénique			4651	xxx		
butyl cyclohexane			408	xx		
undécane		2,9	127	xx	9,1	7,7
α-pinène	144				< 1	< 1
dodécane		19			11	9,1
dibutylsulfure					62	< 1
C12H26	140				-	-
limonène	168				< 1	< 1
tridécane		41			8,2	8,5
C11	29				-	-
C12	45				-	-
C13	59				-	-
Somme des COV spécifiques	5357	1508	9618		1999	360

Sur la sortie moteur du site B : principaux composés mesurés, valeurs indicatives obtenues à partir de l'analyse qualitative : x : composés détectés, xx : composés présents à de faibles teneurs, xxx : composés majoritaires

La somme des COV est supérieure à la somme des concentrations reportées dans le tableau : les composés qui n'ont été détectés que sur un seul prélèvement, en faibles concentrations, n'ont pas été reportés.

Tableau 17 : flux de polluants émis par les unités de valorisation

Site	A	B	C
Polluants	Sortie moteur	Sortie moteur	Sortie moteur
CH ₄ (g/h)	169	2115	757
CO (g/h)	152	737	533
H ₂ S (g/h)	< 0,001	< 12,1	1,08
SO ₂ (g/h)	0,26	3,9	89,6
NH ₃ (mg/h)	225	1868	< 318
NO _x (g éq. NO ₂ /h)	258	233	250
Poussières (g/h)	1,08	0,80	0,32
Dioxines (ng I.TEQ/h)	0,65	3,9	2,3
HAP (8 éléments - mg/h)	nm	< 0,85	0,90
HCl (mg/h)	6,4	93	53
HF (mg/h)	< 25,6	< 267	< 212
Métaux (16 éléments - mg/h)	20,4	106	48,4
COV spécifiques (mg/h)	193	-	382

nm : non mesuré

4. COMMENTAIRES SUR LES RÉSULTATS DE MESURE

Les résultats obtenus appellent les commentaires suivants :

- la combustion dans le moteur du site A n'est pas optimale : la teneur en O₂ en sortie moteur est de seulement 0,5%. Elle correspond à un excès d'air de 2,4%, insuffisant pour brûler le biogaz dans de bonnes conditions. Cela se traduit par des teneurs en polluants plus élevés que sur les deux autres unités étudiées, notamment pour le CO, les NO_x et les poussières voire dans une moindre mesure pour les COV spécifiques et les dioxines et furanes,
- les teneurs en CO, NO_x et poussières sont similaires à l'émission des deux autres unités de valorisation (sites B et C). Ces installations ont des puissances de 250 et 311 kW électriques, très supérieures à celle du site A,
- les teneurs en H₂S dans le biogaz sont extrêmement faibles en regard des concentrations généralement rencontrées dans le biogaz, de l'ordre de la limite de quantification des techniques utilisées, à l'exception de celles mesurées dans le biogaz du site C produit à partir de lisier porcin. Dans ce dernier cas les teneurs en H₂S semblent variables dans le temps, et la teneur en SO₂ à l'émission de l'unité de valorisation est bien plus élevée que celles mesurées sur les sites A et B (oxydation de l'H₂S en SO₂),
- après injection d'air pour traiter l'H₂S du biogaz, les teneurs en oxygène du biogaz sont comprises entre 0,3 et 2,4 % v/v,
- le biogaz brut du site B présente une teneur en NH₃ un peu plus élevée que celles mesurées sur les biogaz des sites A et C,
- les teneurs en métaux dans les biogaz sont basses et du même ordre de grandeur sur les trois sites. Les principaux métaux présents sont le Zn, le Cr, le Pb et l'As (uniquement dans le biogaz du site B). Les teneurs en métaux sont globalement plus élevées en sortie moteur que dans le biogaz d'autant plus que la consommation en comburant du moteur aurait dû avoir pour effet d'abaisser les concentrations de ces polluants,
- les principaux COV présents dans le biogaz sont les alcanes, les alcènes et les mono-aromatiques. Quelques composés organiques soufrés sont également mis en évidence dans le biogaz du site C. Les teneurs à l'émission des unités de valorisation sont plus basses que celles contenues dans le biogaz. Les principaux composés émis sont des composés mono-aromatiques et des composés nitrés,
- les teneurs en HAP, dioxines et furanes, HCl et HF sont proches des blancs de site effectués et/ou des limites de quantification analytiques,
- enfin, en ce qui concerne les flux de polluants émis, la médiocre qualité de combustion du moteur du site A compense en totalité (poussières et NO_x) ou en partie (NH₃, dioxines, métaux, COV spécifiques) les débits de fumées plus élevés (puissances plus importantes) des installations B et C.

5. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS PAR RAPPORT À LA LITTÉRATURE ET AUX VALEURS LIMITES

5.1 TENEURS DU BIOGAZ EN SORTIE DE DIGESTEUR

Composés majeurs : méthane et gaz carbonique

Les concentrations en méthane citées par la littérature pour les biogaz agricoles vont de 50 à 75 % v/v, celles mesurées sur les 3 sites français et belge sont respectivement de 50,8 ; 59,3 ; et 51,8 % v/v, ce qui est dans la fourchette. Sur deux des trois sites, la concentration en méthane est plutôt une valeur basse, mais encore suffisante pour être valorisée en moteurs.

Les concentrations en gaz carboniques sont : dans la littérature, 25 à 45 % v/v, et sur les mesures pour les 3 sites, 39,5 ; 25 (moyenne) ; et 34,8 % v/v, ce qui est également dans la fourchette. Les deux valeurs les plus élevées correspondent, assez logiquement, aux valeurs les plus basses en méthane.

Composés mineurs et en traces

L'oxygène se trouve généralement en concentrations inférieures à 2 % v/v, d'après la littérature, et sur les sites il varie entre 0,3 et 2,4 % v/v ; il provient principalement de l'injection d'air qui est réalisée pour diminuer les teneurs en H₂S.

Toutes les concentrations en hydrogène sulfuré mesurées sur les trois sites sont inférieures à 200 ppmv. Sur les deux premiers sites (lisiers bovins) les teneurs sont inférieures aux limites de quantification (soit quelques ppmv) ; le troisième site (lisiers porcins) montre des teneurs non nulles, mais qui restent compatibles avec la valorisation en moteur, et qui permettent de limiter les émissions de SO₂ à l'échappement. Ces faibles concentrations sont toutes dues à l'utilisation de procédés de gestion de l'hydrogène sulfuré, par introduction d'air dans le réacteur notamment. Dans la littérature, même pour les sites ayant un procédé d'abattement de l'H₂S, les concentrations peuvent être plus élevées de façon temporaire, en cas de dysfonctionnement du système d'abattement et/ou d'introduction dans le digesteur, sur un laps de temps court, de produits fortement soufrés.

Le monoxyde de carbone est présent en faibles concentrations dans le biogaz sur deux des trois sites (4 à 7 mg/m³), et en teneurs un peu plus élevées sur le site n° 2 (29 à 56 mg/m³). La littérature ne reporte généralement pas les concentrations de ce composé, le procédé de méthanisation n'étant en principe pas générateur de ce polluant. Ces valeurs sont compatibles avec celles compilées par l'AFSSET (2008) : pour les biogaz issus de la méthanisation de différents déchets (déchets ménagers et boues de STEP inclus), les valeurs en CO sont généralement inférieures à 28 mg/m³.

Les composés organiques volatils sont présents en assez faibles concentrations dans le biogaz, puisque la somme des composés détectés représente au plus 10 mg/m³ : la somme des COV peut représenter jusqu'à plus

de 250 mg/m³ pour du biogaz issu de boues de STEP, d'après Rasi *et al* (2007) par exemple.

5.2 COMPOSITION DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT

Gaz carbonique : la combustion du biogaz produisant du gaz carbonique et de l'eau mais se faisant en excès d'air, les gaz d'échappement ont une teneur en CO₂ comprise entre 10 et 20 % v/v.

L'oxygène présente une concentration supérieure à 5 % v/v pour les sites 2 et 3, en revanche pour le site 1 elle est inférieure à 1 % v/v, ce qui dénote un fonctionnement sans excès d'air. Ce fonctionnement en conditions dégradées est source de davantage d'émissions de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote.

L'azote est certainement le composé majoritaire des gaz d'échappement puisque la combustion est réalisée en excès d'air, mais il n'a pas été recherché de façon spécifique. La somme des composés majoritaires des gaz d'échappement est inférieure à 40 % v/v.

Monoxyde de carbone : comme il est dit plus haut, sur le site n° 1, le fonctionnement sans excès d'air ne permet pas d'assurer de bonnes conditions de combustion, ce qui provoque une teneur en CO supérieure sur ce site (1190 mg/m³, pour 550 et 500 respectivement pour les sites n° 2 et 3). Il est à noter que les trois sites, possédant des moteurs pour lesquels il n'y a pas de VLE (puissance inférieure à 2 MWth), respectent néanmoins les valeurs limites d'émissions pour les moteurs de puissance comprise entre 2 et 20 MWth (1200 mg/m³).

Dioxyde de soufre : les concentrations en hydrogène sulfuré du biogaz étant très faibles, voire non quantifiables, sur les sites n° 1 et 2, les émissions en SO₂ sont également très faibles en sortie de moteurs : 2 et 2,9 mg/m³ respectivement. Il est à noter que la concentration en SO₂ sur le site n° 2 est quasiment équivalente dans le biogaz et dans les gaz d'échappement. Pour le site n° 3 (lisiers de porcins), les concentrations d'H₂S un peu plus élevées dans le biogaz correspondent à des émissions également plus fortes en SO₂ : 85 mg/m³, ce qui reste toutefois inférieur à toutes les valeurs limites qui s'appliquent aux procédés de valorisation voisins (300 mg/m³ sur les émissions des ICPE émettant plus de 25 kg/h de SO₂, 200 mg/m³ pour les moteurs valorisant de la biomasse etc.).

Oxydes d'azote : les valeurs limites fixées par les réglementations sont de 500 mg/m³ pour les ICPE émettant plus de 25 kg/h, et 525 mg/m³ pour les moteurs de plus de 2 MWth. Les teneurs mesurées sur les trois sites ne seraient conformes à ces valeurs que pour les sites n° 2 et 3 (175 et 236 mg/m³ respectivement), mais pas pour le site n° 1 (2015 mg/m³), qui fonctionne avec un débit d'air trop juste.

Les teneurs totales en COV, lorsqu'elles ont pu être mesurées en sortie de moteurs (sites n° 1 et 3), sont nettement réduites par rapport aux teneurs dans le biogaz, qui étaient déjà faibles. Ainsi, les teneurs totales des COV détectés représentent respectivement 1,5 et 0,4 mg/m³, ce qui est bien inférieur aux valeurs limites de 110 mg/m³ (ICPE) et 50 mg/m³ (moteurs de plus de 2 MWth).

5.3 AUTRES COMPOSÉS PRÉSENTS DANS LE BIOGAZ ET LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT

Les métaux sont présents en très faibles concentrations, à la fois dans le biogaz et dans les gaz d'échappement, ce qui est logique puisque la majeure partie des matières entrant dans les digesteurs est constituée de matières biologiques pures (déjections animales, végétaux, graisses...). Il est à noter que sur le site n° 1, les gaz d'échappement montrent des concentrations en métaux supérieures à ce qu'elles sont dans le biogaz. Ces valeurs sont probablement liées à l'installation (âge du moteur, maintenance...). Cependant, compte-tenu d'un débit de biogaz valorisé plus faible, les émissions de métaux à l'atmosphère sont plus faibles que pour les sites n° 2 et 3.

Il y a très peu de valeurs dans la littérature pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les dioxines, les acides (HCl, HF). Les analyses réalisées sur les trois sites montrent des concentrations pour ces composés extrêmement faibles (de l'ordre du blanc).

6. CONCLUSIONS SUR LES CAMPAGNES DE MESURE

Les sites de méthanisation agricole investigués lors de cette étude, bien qu'au nombre de trois, sont assez représentatifs des installations existantes ou en projet en France, tant au niveau de la composition des produits entrants qu'au niveau des capacités de traitement et des puissances de moteurs de valorisation.

Les niveaux de composés indésirables présents dans les biogaz étudiés sont faibles en regard des concentrations citées par la littérature, en particulier l' H_2S , grâce à l'utilisation systématique de dispositifs d'abattement. Ces installations ne devraient donc pas poser de problèmes en termes de risques sanitaires ou environnementaux.

L'hydrogène sulfuré, bien que pouvant être émis en fortes concentrations dans du biogaz issu de déjections animales, est facilement abattu, avec des dispositifs différents qu'il convient de choisir en fonction du débit de gaz produit. Cependant, les concentrations en H_2S sont susceptibles de varier rapidement et de manière importante, qu'il s'agisse de dysfonctionnements des systèmes d'abattement ou de l'alimentation discontinue et rapide du digesteur. Ces points sont à envisager lors de la mise en place d'une procédure de suivi de ce composé.

Il est à noter que l'installation de plus faible puissance, déjà un peu ancienne, est celle pour laquelle les concentrations des polluants en sortie de moteur sont les plus élevées, à cause d'une combustion non optimale, par manque d'air. Cependant, vu les faibles débits de gaz valorisé, les émissions globales de polluants atmosphériques restent très faibles. Les trois installations répondent, bien qu'elles n'y soient pas soumises, aux réglementations applicables aux ICPE de toute nature et aux installations de valorisation de biomasse ayant des moteurs de puissance supérieure à 2 MWth.

CONCLUSION GENERALE

Le Ministère du Développement Durable a engagé un processus de révision de la nomenclature des ICPE visant à encadrer les installations de méthanisation agricole et les installations associées de valorisation énergétique du biogaz. Pour préparer cette révision, il souhaitait connaître la nature et les flux des composés susceptibles d'être présents sur ces types d'installations, à la fois dans le biogaz et dans les gaz d'échappement des moteurs de valorisation.

En complément d'une étude des références issues de la littérature et des réglementations nationale et allemande, une campagne de mesures a été réalisée sur trois sites agricoles représentatifs des installations existantes ou en projet. Les campagnes ont montré que pour les installations existantes, équipées de moteurs de l'ordre de 300 kW_e (puissance nécessaire pour que l'installation soit rentable économiquement), à condition de gérer le risque présenté par l'H₂S en abattant celui-ci dès sa formation, les teneurs de composés en traces dans le biogaz et dans les émissions en sortie de moteur sont très faibles au regard des valeurs couramment rencontrées dans des installations comparables. En conséquence, les émissions à l'atmosphère sont compatibles avec des valeurs limites existant dans les réglementations qui s'appliquent normalement à des installations de combustion plus importantes. Les émissions des moteurs en terme de NO_x, CO et HC sont dépendantes des réglages réalisés sur le moteur : l'élaboration de préconisations en termes de valeurs limites d'émissions pourraient permettre d'orienter la conduite de l'exploitation des moteurs.

Le risque principal est celui d'explosion lié à la production et à l'utilisation de méthane. Les risques qui pourraient être liés à la présence d'H₂S (émissions importantes de SO₂ à l'atmosphère après combustion, ainsi que l'exposition à l'H₂S en cas de fuites dans des milieux confinés), sont facilement réduits par l'abattement de l'H₂S dès sa production, au sein du digesteur. Il convient cependant de vérifier régulièrement le bon fonctionnement du système d'abattement.

Les seuils concernant les impacts probables devront également tenir compte, en parallèle aux aspects de pollution atmosphérique, de l'utilisation du digestat : la valeur fertilisante des entrants est conservée lors de la méthanisation, mais aussi une grande partie des impacts potentiels sur la ressource en eau. La maturation est nécessaire, ainsi que le respect de la norme NF-U-44051 ou de la réglementation concernant la pratique de l'épandage.

En ce qui concerne les entrants, compte-tenu du faible potentiel méthanogène des déjections animales, la génération de biogaz est toujours réalisée en utilisant des co-substrats, généralement en faibles quantités, mais dont l'origine peut être variable : les matières les plus intéressantes sont les graisses, végétales ou animales, certains sous-produits végétaux, et certains déchets des industries agro-alimentaires. Si les sous-produits animaux peuvent poser des problèmes en termes sanitaires (ils doivent au minimum respecter les règlements sanitaires départementaux), en revanche ce n'est pas le cas des déchets végétaux de cuisine. Le décret du 29 octobre 2009, modifiant la nomenclature des installations classées, prend ce point en compte en autorisant l'introduction de résidus végétaux d'industries agro-alimentaires (donc les graisses végétales, très méthanogènes) dans les installations soumises à déclaration (quantité de matières traitées inférieures à 30 t/jour).

RÉFÉRENCES

ADEME (août 2006) : « La méthanisation à la ferme ». Fiche de synthèse, ADEME, AILE, TRAME, SOLAGRO, p.16, Téléchargeable sur le site de l'ADEME : <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=38550&p1=00&p2=01&ref=17597>

AFSSET (octobre 2008) : « Risques sanitaires du biogaz ». Rapport d'expertise collective, ISBN 978-2-11-097836-3 (174 p.) Disponible sur le site de l'AFSSET : www.afsset.fr

AGRI-FACTS (février 2008) : « Anaerobic digesters ». Fiche Agdex 768-1, <http://www1.agric.gov.ab.ca>

AMON T., AMON B et al(2007) : « Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield ». Agriculture, Ecosystems and Environment 118 (2007), pp. 173 – 182

BLU (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ) UND ATZ ENTWICKLUNGSZENTRUM (2004): Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas, p. 24.

BUJOCZEH G., OLESZKIEWICZ J., SPARLING R., CENKOWSKI S., (2000): High solid anaerobic digestion of chicken manure, Journ. Agric., Engng Res., (71), pp. 51-60.

CORREIA C., TORRES A., VAZ F.,(2007): “Case study: the characteristics of the biodegradable waste and operational parameters of the anaerobic thermophilic digestion plant of Lisbon area”, Sardinia 2007, 11 Inter. Waste Management and Landfill Symposium.

DÉCISION DE LA COMMISSION (2000/532/CE) du 3 mai 2000 : remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er, point a), de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil, établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1er, paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux. JOCE, L 226/3, 6/9/2000

DÉCRET n° 2009-1341 du 29 octobre 2009 modifiant la nomenclature des installations classées. Publié au Journal Officiel de la République Française, 31 octobre 2009.

DE GIOANNIS G., MASSI E., MORENO A., MUNTONI A., POLLETTINI A., POMI R. (2007): Hydrogen production through anaerobic digestion of different solid and liquid waste : Batch and semi-continuous tests, Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium.

DUPONT L. ET ACCORSI A. (2007) : Explosion characteristics of synthesised biogas at various temperature, Journal of Hazardous materials, pp. 520-525.

DUPONT L. ET PAILLART A. (2007) : Etudes des risques liés à l'exploitation des méthaniseurs agricoles (2007), rapport INERIS, p. 81.

EDEN (MARS 2007) : « Manuel de mise en place d'une installation agricole de méthanisation ». Téléchargeable sur le site de Bioprofarm : http://www.bioprofarm.eu/wp-content/uploads/2007/07/manuel_biogaz_edén_mars_2007.pdf

European Waste Catalogue and Hazardous Waste List : Valid from 1 January 2002, publié par l'Agence de l'Environnement d'Irlande : www.epa.ie

FAL (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft) (2005) : Ergebnisse des Biogas-Messprogramms, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, p. 164

FNR : FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE (2005) : « Données de base pour les méthaniseurs à la ferme en Allemagne ». Traduction du Club Biogaz, 2007

FERNANDEZ A., SANCHEZ A., FONT X., (2005): Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin, Biochemical engineering journal (26), pp. 22-28.

FIESCHER T., KRIEG A., (2007) : Agricultural biogas plants - worldwide p. 4.

FILIPY J., RUMBURG B., MOUNT G., WESTBERG H., LAMB B., (2006): Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy, Atmospheric environment (40), pp. 1480-1494.

GOURDON (2002) : Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables. Etude publiée par le réseau Record, 150 p.

GREGORY R.G., GILLET A.G., & BLOWES J.H. (2003) : « UK landfill gas generating set emissions », Sardinia 2003, 9th Inter. Waste Management and Landfill Symposium.

GREGORY R.G., ARNOLD S.A. & E. FUGGLES (2007) : « Variation in the NO_x composition ratio of emissions from landfill gas engine », Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium.

HANDREICHUNG BIOAGSGEWINNUNG UND NUTZUNG (2006): ISBN 3-00-014333-5.

HUBER S., MAIR K. (1998) : Energetische Nutzung von Bio-Gas aus der Landwirtschaft: Untersuchung der Biogaszusammensetzung bei Anlagen aus der Landwirtschaft, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), p. 10.

Bertrand de LA FARGE (1995) : Le biogaz, Procédés de fermentation méthanique (Masson Ed)

LEGGETT J., GRAVES R.E., LANYON N.E : Anaerobic digestion and odor reduction from manure, college of agricultural sciences p. 6.

MARTIN J.R. (2004): A comparison of dairy cattle manure management with and without anaerobic digestion and biogas utilisation, US EPA, p. 59

MURTO M., BJÖRNSSON L., MATTIASSON B. (2004): Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure, Journal of environmental management, Vol. 70, pp. 101-107.

OESCHNER H., WECKENMANN D., BUCHENAU C. (1999): Erhebung von Daten an landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Baden-Württemberg. Agrartechnische Berichte: Heft 28, Institut für Agrartechnik und Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen der Universität Hohenheim.

OTTO A., GÜSSBACHER D., CONRAD J. (2005), Möglichkeiten des Einsatzes von Eisen Hydroxid für die Bildung von Schwefelwasserstoff in Anaerob-Prozessen, p. 4. <http://www.deutsche-zeolith.de/images/Schwefelwasserstoff%20.pdf>

POULLEAU (2002) : Caractérisation des biogaz: Bibliographie, Mesures sur site (2002), rapport INERIS, 31 p.

RASI S., VEIJANEN A., RINTALA J., (2007) : Trace compounds of biogas from different biogas production plants, Energy (32), pp. 1375 – 1380.

RÈGLEMENT (CE) No 1774/2002 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL : du 3 octobre 2002 établissant des règles sanitaires applicables aux sous-produits animaux non destinés à la consommation humaine (JO L 273 du 10.10.2002, p. 1)

RODRIGUES A., ARROJA A., FLOR A., ROCHA C., CAPELA I. (2005): Impact of organic fraction of municipal solid waste on anaerobic co-digestion of biological sludge and cattle manure, Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium.

SAIKKONEN K.A. (2006): Technical and economic feasibility of upgrading dairy manure-derived biogas for natural gas pipeline, thèse de l'université de Cornell (USA), p.191.

SANTOS M.T., AMARAL L.M., PRATA J.V. (2007): Anaerobic digestion of fruits, vegetables and grass: A contribution to the study of the biodegradable fraction of municipal solid wastes, Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium.

SCHMERSAHL R., SCHOLTZ V., MUMME J. (2006): Farm-based biogas production, processing and use in pem fuel, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., (51), pp. 541 – 542.

SEGATTO M., BADE O., LEHMANN K., STEGMANN R., COSSU R. (2007): Anaerobic digestion of Chicken manure with high ammonia content, Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium.

SKLORZ M., SCHNELLE-KREIS J., GOTTLIEB A., KÜHNER N., SCHMID B. (2003): Schlussbericht : Unersuchungen zum Einsatz von oxidationskatalysatoren an landwirtschaft-lichen, Biogas-Verbrennungsmotoren, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), 83 p..

STEFFEN R., SZOLAR O., BRAUN R., (1998): Feedstocks of anaerobic digestion, university of agricultural sciences, Vienna, 29 p.

TCHOUATE HETEU P., MARTIN J.(2007): Compatibilité du biogaz avec les moteurs de cogénération, Unité de Thermodynamique, Turbomachines et Mécaniques des Fluides de l'Université Catholique de Louvain, p.10.

WEILAND P. (2007) : Quels substrats de fermentation pour quelle production de biogaz ?, Actes du colloque Biogaz, Amiens 2007, Ch. d'Agriculture de Picardie, 73 p.

ZELL B. (2002) : Gasmessungen an biogasanlagen / Neue Erkenntnisse, Biogas-Verbrennungsmotoren, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), p. 17

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Etude sur des installations avec ou sans co-substrats (Huber et Mair, 1997)	4
Annexe 2	Etude sur des installations avec co-substrats (Sklorz <i>et al.</i> , 2003)	7
Annexe 3	Etude sur la composition d'un biogaz agricole (Rasi <i>et al.</i> , 2007)	3
Annexe 4	Etude de biogaz issu d'un élevage porcin (Poulleau, 2002)	1
Annexe 5	Méthodes de mesurage sur les trois sites de méthanisation agricoles	9

ANNEXE 1

Etude sur des installations avec ou sans co-substrats (Huber et Mair, 1997)

Une étude de la LfU (Landesamt für Umweltschutz) portant sur 10 exploitations agricoles a porté sur les substrats utilisés et à la production de biogaz (Huber et Mair, 1998). Chaque installation était échantillonnée à deux reprises durant les mois de mars et d'avril 1997. Les installations ont été choisies de façon à respecter la proportion entre les installations faisant appel ou non à de la co-fermentation (70 % de co-fermentation contre 30% en fermentation « simple »). Les installations étaient de l'ordre de 60 à 110 UGB (Unité Gros Bétail) et leur rendement biogaz était compris entre 13 et 77 kW. Des informations sur les installations sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 1a : présentation des Installations étudiées (Huber et Mair, 1997)

	UGB	Temp. (°C)	Substrat m ³ /h	Co-substrat m ³ /h	Co-substrat / substrat (%)	Gaz / substrat (%)
A1	65	36	Lisier 3 m ³ /h	Effluents de matière grasse ou effluents gras, biodéchets 5 m ³ /h	63	150
A2	60	37	Lisier 3,5 m ³ /h	Effluents de matière grasse ou effluents gras 1,1 m ³ /h	24	57
A3	110	39	Lisier 7,5 m ³ /h	Effluents de matière grasse ou effluents gras, 1 m ³ /h	12	44
A4	85	30	Lisier, fumier 7 m ³ /h	Effluents de matière grasse ou effluents gras 0,35 m ³ /h	7	42
A5	110	36	Lisier 4,5 m ³ /h	Effluents de matière grasse ou effluents gras, 0,65 m ³ /h	8	39
A6	75	35	Lisier, fumier 4,5 m ³ /h	Pulpe de pomme de terre 0,3 m ³ /h	6	57
A7	70	26	Lisier, fumier 6 m ³ /h	Co-produits de légumes et de produits laitiers 0,1 m ³ /h	2	22
A8	90	38	Lisier 5 m ³ /h	-	0	30
A9	87	35	Lisier 6 m ³ /h	-	0	28
A10	60	36	Lisier, fumier 3,5 m ³ /h	-	0	31

Les teneurs des principaux composés du biogaz

La figure 1a donne un aperçu de la composition du biogaz et de ses composés principaux en fonction des exploitations et substrats utilisés. Ainsi, le biogaz issu de lisiers et co-substrats présente en moyenne une production de 60% de méthane alors que le lisier pur donne une moyenne de 50%. La co-digestion de substrat est avantageuse d'un point de vue du rendement en méthane et il semble que les co-substrats du type corps gras améliorent nettement la production de méthane. La présence de l'azote et de l'oxygène est considérée comme normale par l'auteur puisque N_2 est le principal constituant de l'air et que l' O_2 est utilisé au niveau du réacteur afin d'épurer le biogaz de ses composés soufrés.



Figure 1a : composition du biogaz en éléments principaux (Huber et Mair, 1997)

Les teneurs en ammoniac

Les teneurs en ammoniac sont représentées dans le graphique suivant en fonction du biogaz produit selon une échelle logarithmique. Seules deux exploitations montrent des teneurs nettement supérieures à $0,1 \text{ mg/m}^3$ avec une donnée maximum pour l'exploitation A1 qui utilise 63 % de co-substrat. Globalement, on constate que les installations de co-substrat (effluents gras) génèrent plus d'ammoniac que les autres installations, en particulier celles qui n'utilisent pas de co-substrats.

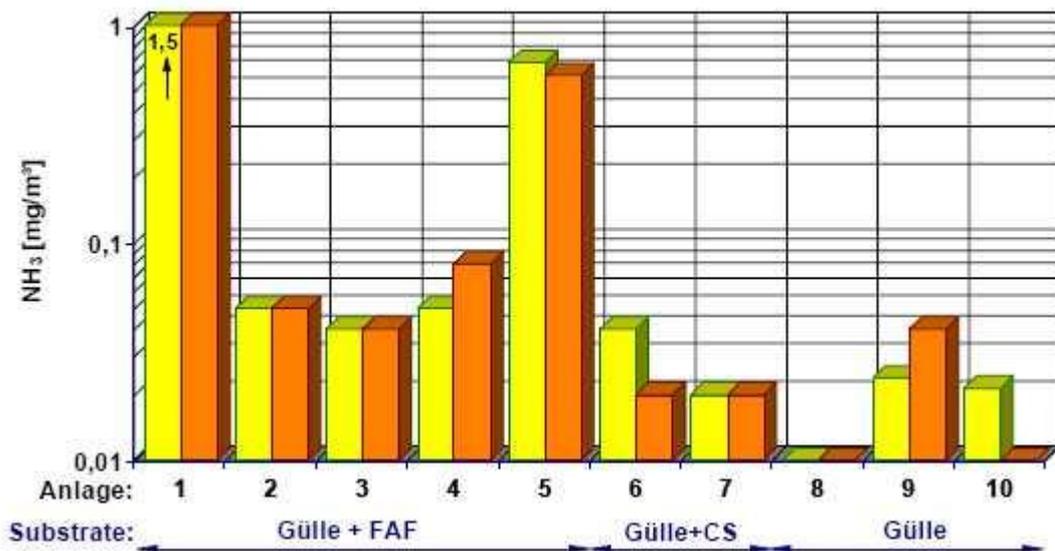


Figure 1b : concentration en NH₃ des différentes installations (Huber et Mair, 1997)

Les teneurs en hydrogène sulfuré

Toutes les installations, à l'exception de A3, étaient munies de système permettant de réduire les teneurs en H₂S. Huit des installations étaient équipées d'une petite pompe d'aquarium qui permettait une injection d'air dans le réacteur réduisant les concentrations en H₂S. L'exploitation A10 était équipée d'un système de condensation des gaz qui semble pouvoir réduire les concentrations en H₂S. Les teneurs en hydrogène sulfurés mesurées étaient inférieures à 70 mg/m³ pour les installations de co-digestion et donc inférieures aux installations utilisant du lisier pur (maximum : 310 mg/m³).

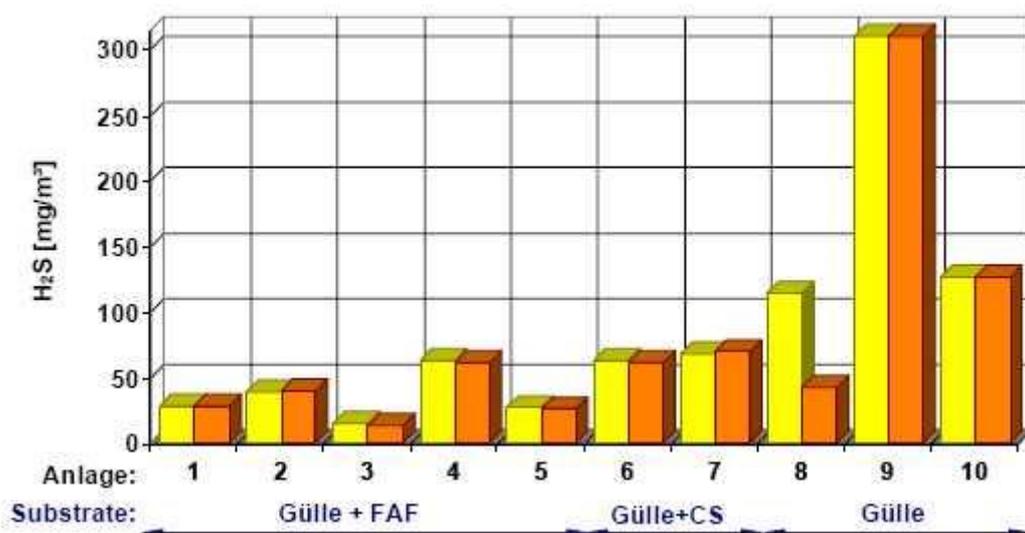


Figure 1c : concentration en H₂S dans les différentes installations (Huber et Mair, 1997)

Les éléments traces

Les éléments traces qui ont fait l'objet de mesures dans cette étude sont les BTEX, le cumène, les HAP, Cl⁻, F⁻ et les mercaptans. Les concentrations en BTEX et cumène étaient en général inférieures au seuil de 1 mg/m³ (LQ) à l'exception du toluène sur les installations A1 et A3 (4,9 mg/m³ et 1,9 mg/m³) et sur l'installation A6 (1,6 mg/m³).

Les concentrations de HAP étaient en général au seuil de 0,01 µg/m³ (LQ) à l'exception du naphthalène dont la concentration de 0,03 µg/m³ a été mesurée sur une installation avec co-substrat.

Les concentrations en Cl⁻, F⁻ et en mercaptans étaient également inférieures à la limite de 0,1 mg/m³ (LQ) à une exception près (Cl⁻ : 0,15 mg/m³). Il en est de même pour les mercaptans pour lesquels l'éthanthiol était toujours inférieur à la limite de (0,1 mg/m³). Seul le méthanthiol a présenté des valeurs de 30 à 32 mg/m³. Toutefois, les auteurs émettent des doutes au sujet de la forte concentration de cet élément, du fait de la faible concentration des autres éléments mesurés.

ANNEXE 2

Etude sur des installations avec co-substrats (Sklorz *et al.*, 2003)

Une autre étude allemande de la LfU, réalisée en collaboration avec l'institut national de technologies pour les pays en Weihenstephan, s'est intéressée à 10 installations de méthanisation en zone agricole. Ces installations ont été échantillonnées 3 fois lors de l'étude et une description des substrats, biogaz et gaz à l'émission a été réalisée. Les unités de production de biogaz ont été choisies afin d'être représentatives des autres unités de production de la région de la Bavière. La taille de ces unités de production était comprise entre 300 et 3000 m³ et leur rendement était compris entre 37 kW_{el} et 350 kW_{el}. Toutes ces installations fonctionnaient avec un mélangeur mécanique qui était opérationnel de façon permanente ou selon des fréquences et des durées différentes. L'ensemble des unités de productions utilisait des substrats issus d'exploitations agricoles ou issues d'industries agroalimentaires à l'exception de A1 (utilisation essentielle de déchets ménagers et sporadique pour les déchets agricoles). Globalement, toutes les unités de production étaient fournies en lisiers (volailles, porcs, vaches).

Tableau 2a : présentation des différentes installations (Sklorz et al., 2003)

Installation de biogaz	Puissance totale (k W _{el})	Volume du fermenteur (m ³)	Lisiers	Co-substrats
A1	160	800	Vaches dont eaux blanches	Déchets ménagers
A2	45	560	Porcs	Ensilage de maïs, maïs, herbe, levures de bière, effluents industriels laitiers, pâte, pommes de terre, pain
A3	300	1100	Vaches + volailles	Ensilage de maïs, fumier
A4	40	310	Vaches	Ensilage de maïs et d'herbe, matières grasses, fumier, colza, herbe
A5	40	600	Vaches + porcs	Herbe, ensilage de maïs, pommes de terre
A6	260	600	Vaches + porcs	Herbe, légumes, fumier, ensilage de maïs et d'herbe, déchets de malterie, laiterie, distillation
A7	37	200	Porcs	Déchets, nourriture pour cochon
A8	45	450	Vaches (fumier)	Ensilage d'herbe, matière grasse, farine d'os
A9	660	3000	Vaches	Ensilage de maïs, pâte, matière grasse, fumier, légumes, alcool
A10	48	300	Porcs	Déchets, herbe, pain, matière grasse issue de végétaux

Ces différentes unités ont fait l'objet d'une mesure directe et indirecte sur un prélèvement en amont de la production d'électricité noté « 1 » (au moteur, BHKW) et sur deux prélèvements aval (un en amont du catalyseur noté « 2 » et en aval du catalyseur, noté « 3 ») (Figure 2a).

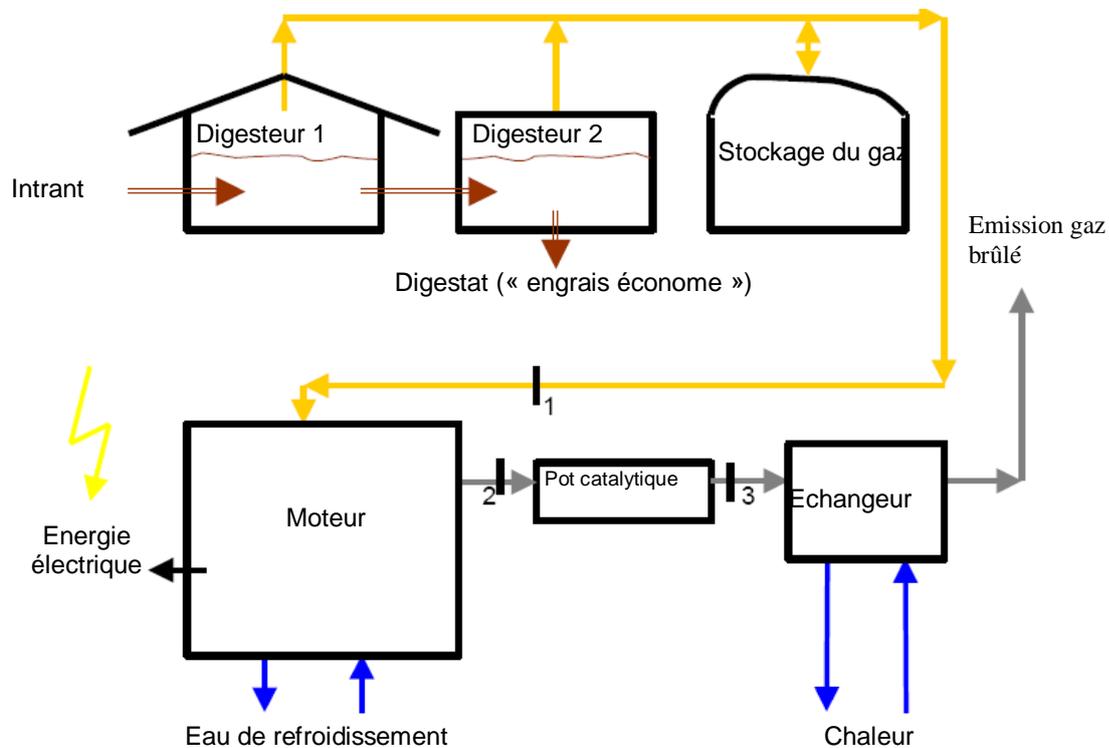


Figure 2a : installation et mesures réalisées durant la campagne (Sklorz et al., 2003)

Les teneurs en méthane

Les teneurs en méthane des différents biogaz des installations est en moyenne de 55 % avec une donnée maximum de 64 % ce qui est en adéquation avec les données de la littérature. Certaines mesures de méthane montrent des teneurs inférieures à 50 % ce qui semble être en corrélation avec des teneurs en oxygène plutôt forte au niveau du biogaz. Globalement, nous pouvons considérer les taux de biogaz produits comme similaires dans cette étude

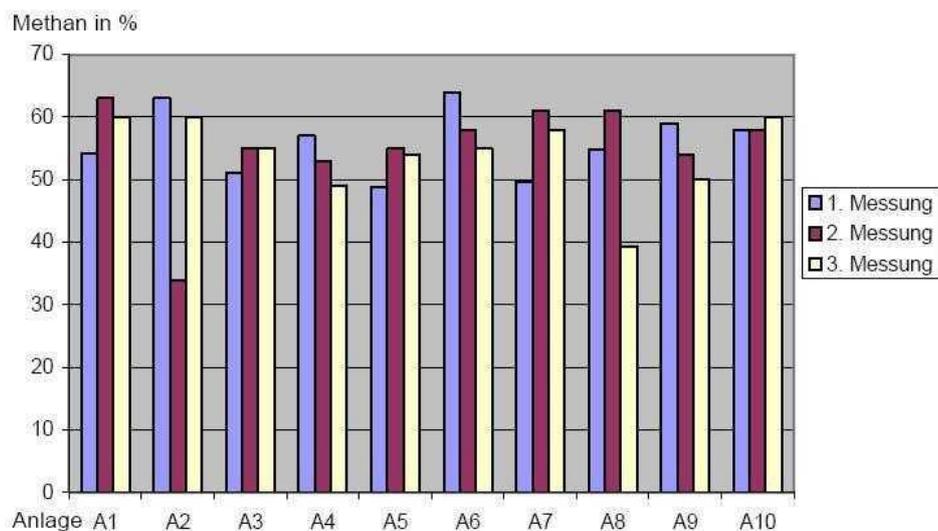


Figure 2b : rendement en méthane des différentes installations lors de trois campagnes de mesures (Sklorz et al., 2003)

Les teneurs en oxygène

Les teneurs en oxygène pour un fonctionnement optimal du digesteur sont comprises entre 0,3-1%. Les mesures montrent une certaine variabilité entre les installations et au sein de celles-ci avec des données minimum de 0% sur A1 et de plus de 6 % sur A8. 6 installations montrent des teneurs en O₂ qui peuvent être élevées par rapport à un fonctionnement optimum (A1, A2, A4, A5, A7, A8) ce qui montre que la qualité du biogaz est fortement liée au fonctionnement de l'installation (les mesures marquées d'un * précisent que ce sont les exploitants qui ont pris la mesure).

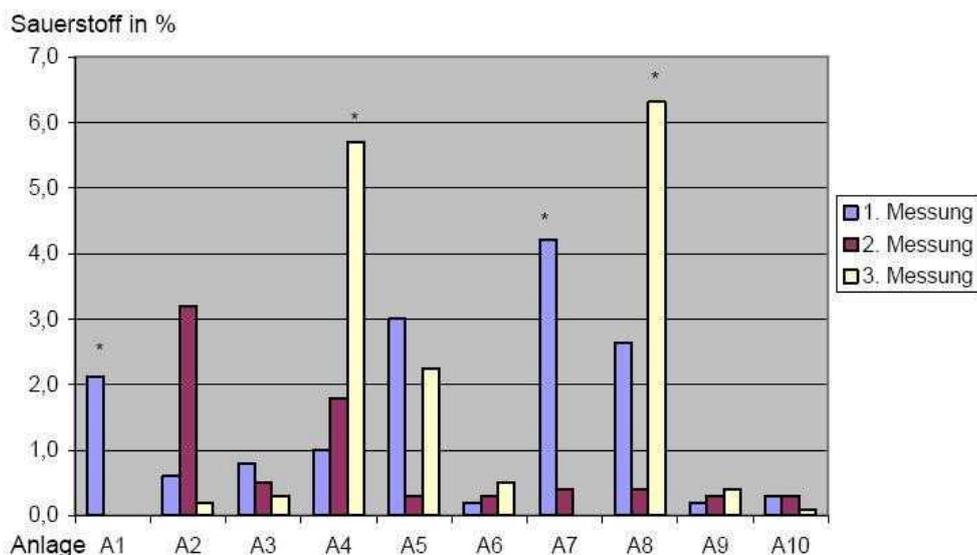


Figure 2c : quantification de l'oxygène des différentes installations lors de trois campagnes de mesure (Sklorz et al., 2003)

Les teneurs en hydrogène sulfuré

Les 3 mesures réalisées sur A1 et A3 montrent des teneurs qui sont de l'ordre de 150 ppmv (lisiers de vaches et lisiers de vaches + volailles). Les autres installations présentent au moins une mesure qui dépasse les 500 ppmv et une donnée extrême supérieure à 5000 ppmv peut être constatée sur A7 (lisier de porc). D'après l'auteur, ces concentrations élevées en H₂S peuvent être dues à un déséquilibre biochimique. Les exploitations qui montrent les teneurs les plus importantes sont A2, A6, A7, A8, A9, A10 et présentent toutes des lisiers de porcs à l'exception de A8, A9 (lisiers de vache), ou un couplage lisiers de vaches et de porcs (A6). Il est néanmoins difficile de comprendre le rôle du lisier de porc puisque les exploitations A8 et A9 présentent aussi des teneurs élevées en H₂S. Ainsi, nous pouvons constater une forte variabilité des teneurs en H₂S (figure 2d).

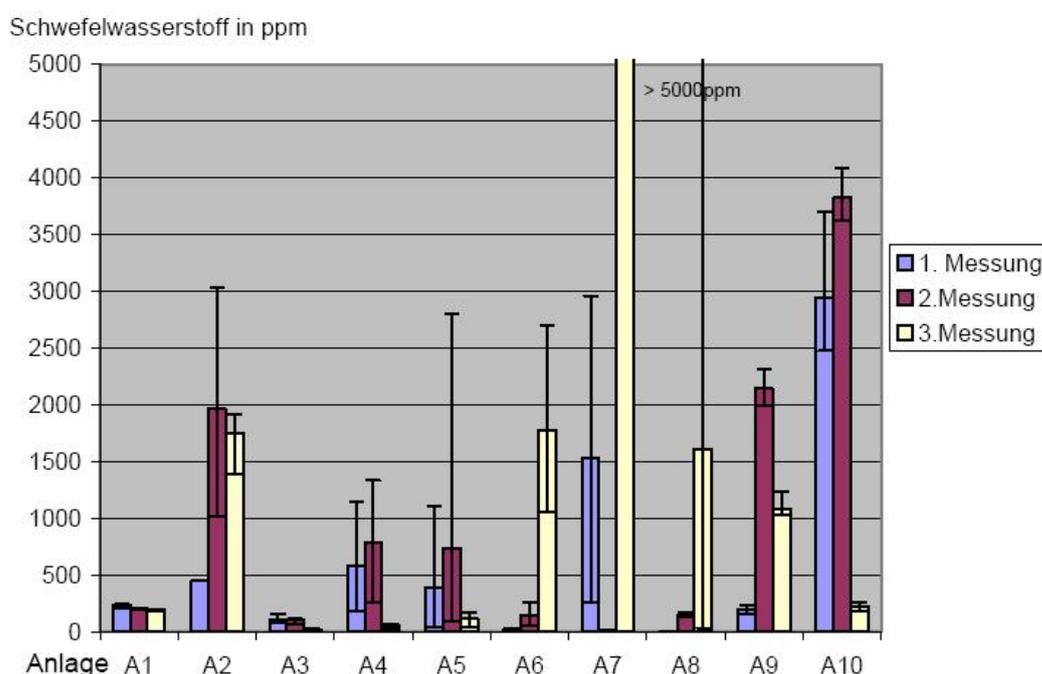


Figure 2d : concentrations en H₂S dans les différentes installations lors de trois campagnes de mesure (Sklorz et al., 2003)

Les teneurs en ammoniac

L'ammoniac a fait l'objet de mesures lors de la dernière campagne. Les teneurs mesurées sont globalement faibles à l'exception de l'exploitation A1 sur laquelle deux mesures espacées de 2 mois ont été réalisées (100 et 40 ppmv). Dans une moindre mesure les teneurs de A3, A5 et A4, A2 sont plus élevées que celles mesurées sur les autres installations. D'après l'auteur les paramètres de température et de pH expliquent peut être en partie la faible présence de NH₃ dans les gaz échantillonnés. Il est possible que les déchets ménagers présents en co-substrats aient favorisé la présence d'ammoniac.

Tableau 2b : teneurs en NH3 dans les différentes installations, (Sklorz et al., 2003)

Installation	Teneurs en ammoniac (ppmv)	Lisier, substrat et co-substrat
A1	40 - 100	Déchets ménagers
A2	4-5	Ensilage de maïs, maïs, herbe, levures de bière, effluents industriels laitiers, pâte, pommes de terre, pain
A3	26	Ensilage de maïs, fumier
A4	7	Ensilage de maïs et d'herbe, matières grasses, fumier, colza, herbe
A5	13	Herbe, ensilage de maïs, pommes de terre
A6	< 2	Herbe, légumes, fumier, ensilage de maïs et d'herbe, déchets de malterie, laiterie, distillation
A7	< 2	Déchets, nourriture pour cochon
A8	< 2	Ensilage d'herbe, matière grasse, farine d'os
A9	< 2	Ensilage de maïs, pâte, matière grasse, fumier, légumes, alcool
A10	< 2	Déchets, herbe, pain, matière grasse issue de végétaux

Les éléments traces

Des mesures ont aussi été réalisées sur des composés en traces suite à une thermodésorption et une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse. Le chromatogramme obtenu montre de nombreux pics du groupe chimique / fonctionnel thiol ou mercaptans (méthanethiol, éthanethiol, 1- et 2- propanethiol, butanethiolisomère, méthylthioether, thiophène, 1- et 2-méthylthiophène, éthylthiophène, propylthiophène). De façon assez nette, le chromatogramme montre que les terpènes et les mercaptans sont les principaux composés que l'on retrouve dans les biogaz des installations agricoles étudiées. Les composés aliphatiques : les alcanes / alcènes, les terpènes, les alcools et cétones sont les principaux représentants des éléments traces des biogaz « agricoles ». Ce sont des composés qui sont issus de la fermentation des substrats.

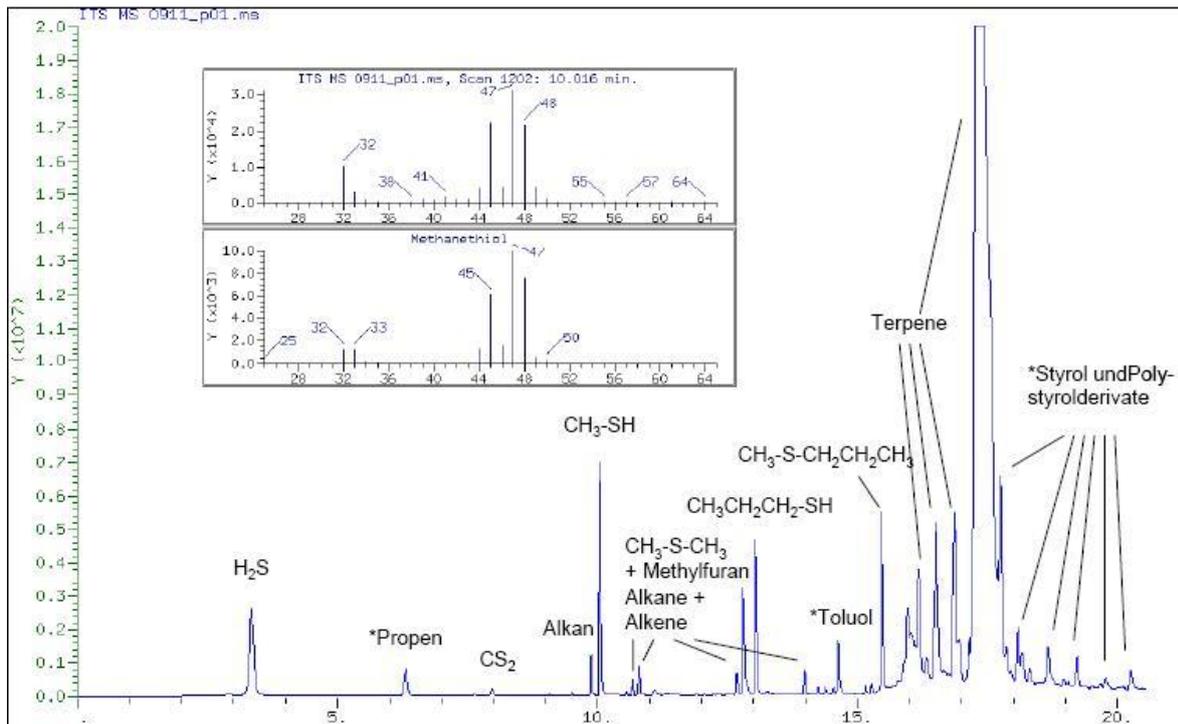


Figure 2e : chromatogramme d'un biogaz agricole, (Sklorz et al., 2003)

Comme le montre la figure 2e, les composés « les plus importants » issus du biogaz sont le méthane thiol, le propanethiol et le butanethiol. Ces éléments sont des dérivés sulfurés, et présentent des concentrations inférieures à l'hydrogène sulfuré selon un rapport de 100 à 1000. Globalement, d'après l'auteur, plus les teneurs en H₂S sont importantes et plus les teneurs en éléments traces sulfurés sont élevées (notamment le méthane thiol). D'après les données obtenues le méthane thiol est l'élément trace qui présente des teneurs les plus élevées le plus fréquemment (sur les différentes exploitations) toutefois, il reste secondaire par rapport aux teneurs en H₂S. Les concentrations mesurées dans ces installations de biogaz sont supérieures à celles reportées par Huber et Maier en 1997, (Sklorz et al., 2003).

Tableau 2c : concentrations en éléments trace des différentes installations pour les 3 campagnes de mesure (Sklorz et al., 2003)

Composés	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
H ₂ S	++	++	+	++	++	0	+++	0	++	+++
	++	+++	+	++	++	+	0	++	+++	+++
	++	+++	0	0	+	+++	+++	+++	+++	++
Methanethiol	0	-	0	0	-	-	-	-	+	
	0	+	-	+	+	-	-	0	++	+
	0	+	-	-	-	0	0	-	+	
Ethanethiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0	-	-	-	0
	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-
Propanethiol	0	0	-	-	-	-	-	-	0	0
	-	+	-	+	-	-	0	-	-	-
	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-
Butanethiol	0	0	-	-	-	-	-	-	-	0
	0	-	-	-	-	0	-	-	-	0
	0	-	-	-	+	-	0	-	-	-
Dimethyl sulfide (Methyl-Methyl- thioeteher)	0	-	0	0	-	-	-	-	0	-
	-	0	-	-	-	0	-	-	0	-
	-	-	-	-	-	-	0	-	0	-
Methyl-Ethyl- et Methyl-Propyl- thioether	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-
Thiophene (thiofurane)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0
	-	-	-	0	0	0	0	-	-	-
Methyl et Ethylthiophene (Methyl- et Ethyl-thiofurane)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0	0	-	0	-	-	0	-	0	-
	0	0	-	0	+	0	0	-	-	-

- : Concentration < 1 ppmv

0 : Concentration 1-10 ppmv

+: Concentration 10-100 ppmv

++ : Concentration 100-1000 ppmv

+++ : Concentration > 1000 ppmv

ANNEXE 3

Etude sur la composition d'un biogaz agricole (Rasi *et al.*, 2007)

Éléments principaux, composés organiques volatils

Une étude réalisée en Finlande, s'intéresse à la composition et à la production de biogaz issu de 3 installations utilisant des substrats différents (Rasi *et al.*, 2007). Les 3 installations concernées étaient représentées par une décharge municipale, un digesteur de boues (mésophile) et un digesteur agricole (mésophile). Les principaux composés mesurés étaient : CH₄ (48% - 65%), CO₂ (36% - 41%), N₂ (<1% - 17%), O₂ (< 1%), COVs moins présents dans le biogaz agricole par rapport aux autres biogaz (5-268 mg/m³) et les composés soufrés. Les auteurs signalent que la composition en éléments traces dans les biogaz peut être fortement variable et doit être prise en considération dans les études. Celle-ci peut d'ailleurs varier en fonction de la saison (Figure 3a).

Tableau 3a : composition de différents biogaz (Rasi *et al.*, 2007)

Biogaz	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S (ppmv)	Benzène (mg.m ⁻³)	Toluène (mg.m ⁻³)
Décharge	47-57	37-41	< 1	< 1-17	36-115	0.6 - 2.3	1.7 – 5.1
Digesteur de boue	61-65	36-38	< 1	< 2	< LD	0.1 - 0.3	2.8 – 11.8
Digesteur à la ferme	55-58	37-38	< 1	< 1- 2	32-169	0.7 - 1.3	0.2 – 0.7

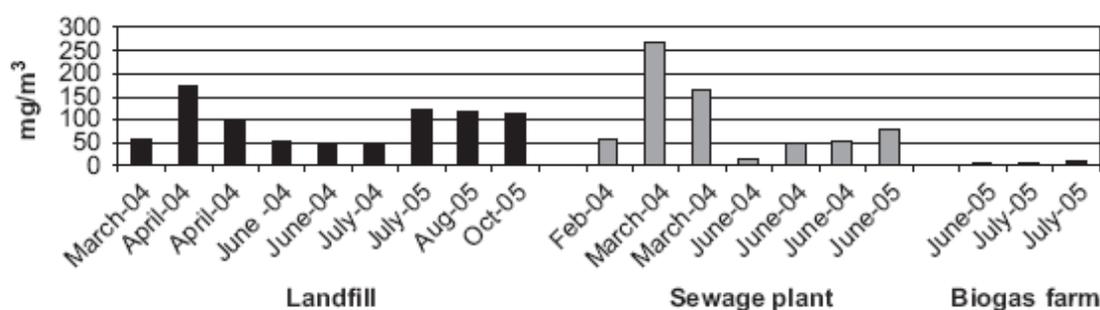


Figure 3a : concentration en composés organiques volatils totaux dans différents biogaz dont du biogaz agricole (Rasi *et al.*, 2007)

Les éléments traces mesurés durant l'étude

Les chromatogrammes des différents biogaz sont très différents. De nombreux composés sont présents : le nombre de composés détectés est nettement plus important dans le biogaz de décharge, et dans une moindre mesure dans le biogaz de boues, que dans le biogaz agricole (voir la figure 3b). En ce qui concerne le biogaz agricole, l'identification des composés est la suivante : composés aliphatiques soufrés, des siloxanes, des composés cycliques ... ces derniers peuvent être complexes et sont cités ci-dessous. Le numéro entre parenthèses renvoie au numéro du pic sur le chromatogramme :

- dichlorométhane (3),
- sulfure de carbone (4),
- composés Thiols (6 et 8),
- triméthylhydroxysilane (7),
- benzene (11),
- aliphatiques disulphides (C3 à C10) (17, 18, 19, 21, 22, 24, 27, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43),
- hexamethyldisiloxane (12),
- DMDS (33),
- toluène (13),
- methylthiophènes (30, 31),
- hexamethylcyclotrisiloxane (15),
- ethylthiophenes (34, 35),
- octamethylcyclotetrasiloxane (16),
- 2,4-bis(trimethylsiloxy) benzaldehyde (20),
- aliphatiques trisulphides (C6) (23, 25),
- decamethyltetrasiloxane (26).

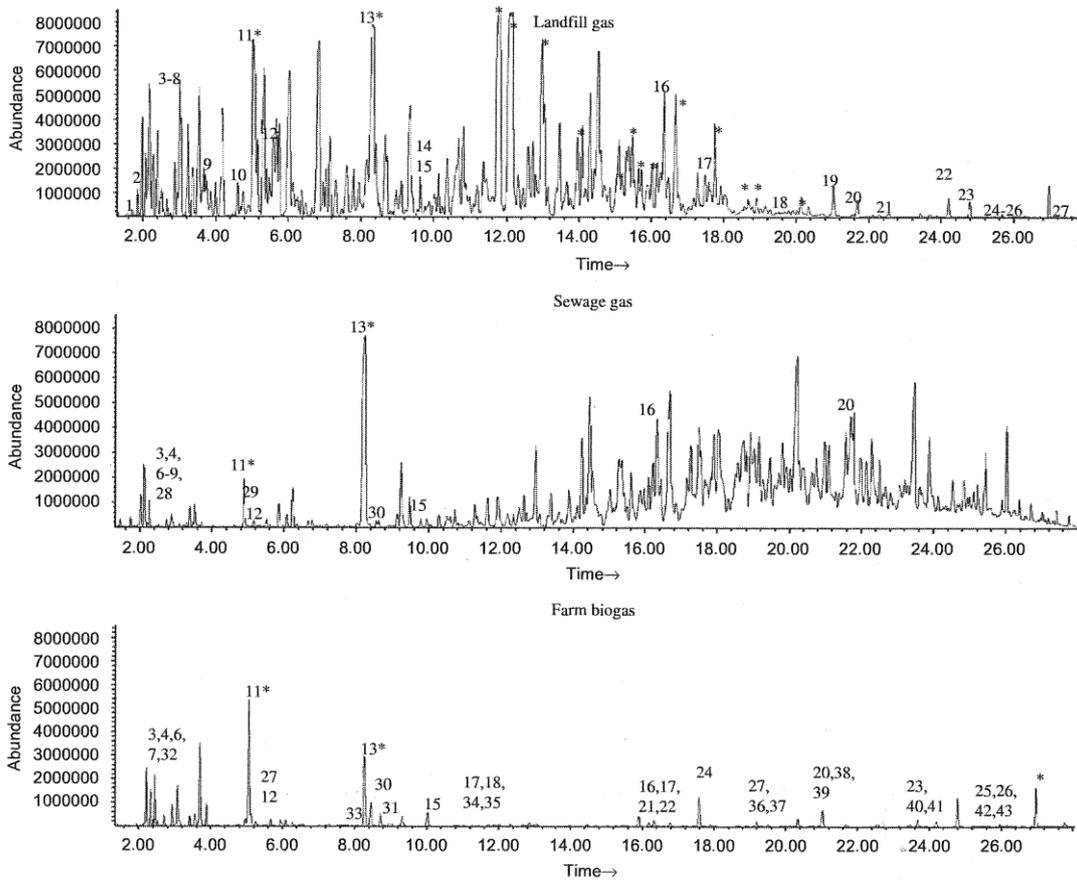


Figure 3b : chromatogrammes de 3 biogaz : de haut en bas, biogaz de décharges, biogaz de boues, biogaz agricole (Rasi et al., 2007)

ANNEXE 4

Etude de biogaz issu d'un élevage porcin (Poulleau, 2002)

Dans l'étude réalisée par l'INERIS (2002), les concentrations en éléments traces ont été mesurées. Ainsi, la présence de différents composés organiques tels que le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène, des fréons, Cl⁻, F⁻, le naphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le chrysène, a été mise en évidence (tableau 11). Le biogaz issu de l'élevage montrait aussi la présence de toluène, de paraffines (alcanes), d'oléfine (C₁₀H₁₆), de DOP (dioctylphthalates). Les BTEX n'ont pas été détectés dans cette étude (LD respectives 0,17 µg/m³, 0,21 µg/m³, 0,24 µg/m³, 0,23 µg/m³). La présence de métaux lourds tels que le Cu, le Cr, le Mn, le Ni et le Te a été noté. Globalement, l'ensemble de ces éléments présente des concentrations très faibles (Tableau 11).

Tableau 4a : concentration en éléments trace (INERIS, 2002)

PCE µg/m ³	TCE µg/m ³	Fréons µg/m ³	Cl ⁻ µg/m ³	F ⁻ µg/m ³	Naph µg/m ³	Acé µg/m ³	Fluo µg/m ³	Phéna µg/m ³	Anthra µg/m ³	Fluora µg/m ³	Chrys µg/m ³
35.2	14.8	9.8	25	22.5	1.22	1.118	0.0142	0.1520	0.142	0.0417	0.0341
Cu µg/m ³	Cr µg/m ³	Mn µg/m ³	Ni µg/m ³	Te µg/m ³							
1.3	8.1	2.2	1.7	0.4							

ANNEXE 5

METHODES DE MESURAGE SUR LES TROIS SITES DE METHANISATION AGRICOLES

1) Description de la méthode d'estimation du débit de fumées (rejets moteurs)

Le débit des fumées peut être estimé à partir du débit de biogaz consommé, du volume de fumées stœchiométriques sèches produites (V_{FS}), du volume d'air théorique de combustion à la stœchiométrie (V_a) et de l'excès d'air (E) du moteur, ce dernier étant calculé à partir des teneurs en CO_2 et O_2 mesurées sur chaque conduit :

$$\text{Débit (D)} = D_0 \times (V_{FS} + V_a \times \frac{E}{100})$$

Avec :

D : en m^3 normal/h

D_0 : débit de gaz naturel en m^3 normaux/h

V_{FS} : en m^3 normaux/ m^3 normal de biogaz

V_a : en m^3 normaux / m^3 normal de biogaz

et E (Excès d'air, en %) = $(79 \times C_{O_2}) / (0,21 \times (100 - C_{CO_2}) - C_{O_2})$

avec C_{O_2} : teneur en O_2 en % et C_{CO_2} : teneur en CO_2 en %

2) Description des méthodes de mesurages des composés présents dans le biogaz

a) Mesurages de CH_4 , CO_2 , CO , O_2 et H_2S

Un sac Tedlar est rempli de biogaz au moyen d'une pompe. L'échantillon est injecté directement sur un microchromatographe équipé d'une détection catharométrique.

Ces polluants ont également été mesurés sur site au moyen d'un détecteur de terrain.

b) Mesurages des autres composés présents dans le biogaz

Les autres composés ont été prélevés et analysés de la même manière que les polluants rejetés par l'unité de valorisation (cf. paragraphe suivant). Seule la fraction gazeuse de ces composés a été recherchée dans le biogaz.

3) Description des méthodes de mesurages des polluants présents dans les rejets de l'unité de valorisation (sortie moteur)

a) Méthodes de mesurages en continu au moyen d'analyseurs automatiques

i. Mesurages de CH_4 , CO_2 , CO , O_2 et NO_x

L'échantillon d'effluent gazeux a été prélevé au moyen d'une pompe étanche fonctionnant à un débit d'au moins 60 l/min.

Les gaz ont été filtrés à l'aide d'un filtre chauffé en céramique, la vapeur d'eau est condensée dans un système de refroidissement afin d'abaisser le point de rosée des gaz humides et éviter ainsi la condensation dans les analyseurs. Une partie aliquote du gaz (représentant environ 1/10 du débit total) passe dans la chaîne d'analyse.

Les concentrations en gaz sont donc exprimées sur gaz sec.

Le principe et la gamme de mesurage des analyseurs employés sont mentionnés dans le tableau ci-après.

Tableau 5a : principe et gamme de mesurage des analyseurs

Paramètres mesurés	Analyseurs utilisés Gamme	Etalon Concentration / Incertitude
O ₂	HORIBA PG 250 0 à 25%	9,99% ± 2%
CO / CO ₂	HORIBA PG 250 0 – 1000 ppm / 0 – 20%	CO : 951 ppm ± 2% CO ₂ : 10,01% ± 2%
NO / NO _x	HORIBA PG 250 0 – 1000 ou 2500 ppm	NO _x : 917 ppm ± 2%

Note : les dérives significatives (comprises entre 2 et 5%) du zéro et de la sensibilité constatées sur certains gaz mesurés en continu ont fait l'objet d'une correction linéaire dans le temps.

ii. Mesurage des hydrocarbures totaux

Les composés organiques volatils totaux ont été prélevés et analysés en continu. L'échantillon est prélevé au moyen d'une ligne chauffée maintenue à une température de 150°C. Un analyseur de marque COSMA Graphite 730 fonctionnant suivant le principe de l'ionisation de flamme a été utilisé. La gamme et l'étalon employés sont mentionnés dans le tableau n°5b ci-après.

Tableau 5b : principe et gamme de mesurage des analyseurs

Analyseurs et Gammes employés	Etalon Concentration / incertitude
Cosma Graphite 730 0-10000 ppm éq. CH ₄	901 ppm éq. CH ₄ ± 2%

Note : le gaz de zéro et le gaz étalon ont été injectés en tête de ligne au début et à la fin de la période de mesurage. Les dérives significatives (comprises entre 4 et 10%) du zéro ou de la sensibilité constatées au cours des essais ont fait l'objet d'une correction linéaire dans le temps.

b) Description des méthodes de mesurages manuelles

i. Mesurage de débit

Le mesurage du débit des fumées est réalisé au moyen d'un tube de Pitot associé à un capteur de pression, selon la méthode décrite dans la norme ISO 10780 en réalisant une cartographie des vitesses du gaz de la section de mesurage.

ii. Mesurage de température

La température des gaz dans le conduit est déterminée au moyen d'un thermocouple K.

iii. Mesurage d'humidité

L'humidité est mesurée par gravimétrie après barbotage et condensation de l'effluent gazeux.

iv. Mesurage de la teneur en H₂S

Après condensation, l'effluent gazeux est introduit dans un sac Tedlar au moyen d'une pompe. L'échantillon est injecté, dans les 72 heures, directement sur un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à photométrie de flamme (limite de quantification de quelques ppb⁴) ou un microchromatographe équipé d'une détection catharométrique (limite de quantification de quelques ppm).

v. Mesurage de la teneur en COV spécifiques

Après condensation, l'effluent gazeux est introduit dans un canister mis préalablement sous vide ou dans un sac Tedlar au moyen d'une pompe. L'échantillon est injecté, dans les 72 heures, dans une colonne chromatographique. Les analyses qualitatives et quantitatives sont effectuées par couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme.

c) Mesurage de la teneur en poussières totales (TSP)

Les protocoles de mesurage des normes françaises NF X 44 052 et NF EN 13284-1 ont été utilisés.

Les prélèvements de poussières, du dioxyde de soufre (SO₂), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF) ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre-plan en fibres de quartz positionné hors du conduit, maintenus à une température de 160°C,
- le volume de gaz échantillonné est déterminé au moyen d'un compteur à gaz sec,
- après étuvage (1h à 180°C avant prélèvement et 1h à 160°C après prélèvement) et passage au dessiccateur, les filtres sont pesés. L'augmentation de masse entre les pesées réalisées avant et après le prélèvement est déterminée,
- le produit de rinçage de la sonde de prélèvement est évaporé à sec dans un bêcher. L'extrait sec est déterminé par pesée après passage dans un dessiccateur. La masse ainsi obtenue est ajoutée à l'augmentation de masse du filtre afin de déterminer l'indice pondéral.

:

Tableau 5c : validation du prélèvement de poussières totales (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	< 0.8 mg/m ₀ ³	C _{blanc} < 10% de la VLE ⁵ pas de VLE pour ces unités	Non applicable

⁴ ppb : partie par billion, ppm : partie par million.

⁵ VLE : valeur limite d'émission.

d) Mesurage discontinu du dioxyde de soufre

Le protocole de mesurage de la norme NF ISO 11632 pour le dioxyde de soufre a été utilisé.

Les prélèvements de poussières, du dioxyde de soufre (SO₂), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF) ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz positionné hors du conduit, maintenus à une température de 160°C,
- une partie des gaz est aspirée à travers une ligne secondaire en verre comprenant un module de barbotage équipé de son compteur de volume à gaz sec,
- le module comprend deux barboteurs avec fritté, remplis d'une solution d'H₂O₂ à 3%,
- le module a été rincé avec la solution d'H₂O₂ à 3%. Les échantillons liquides sont dosés par chromatographie d'échanges d'ions.

Tableau 5d : validation des prélèvements de SO₂ (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	< 0,23 mg/m _o ³	C _{blanc} < 10% de la VLE pas de VLE pour ces unités	Non applicable
Rendement d'absorption	rdt > 99,9%	Rendement d'absorption >95% ⁶	oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

e) Mesurage discontinu de l'acide chlorhydrique

Le protocole de mesurage de la norme NF EN 13211 pour l'acide chlorhydrique a été utilisé.

Les prélèvements de poussières, du dioxyde de soufre (SO₂), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF) ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz positionné hors du conduit, maintenus à une température de 160°C,

⁶ Exigence de la norme : l'efficacité d'absorption du premier absorbeur doit être supérieure à 95%.

- une partie des gaz est aspirée à travers une ligne secondaire en verre comprenant un module de barbotage équipé de son compteur de volume à gaz sec,
- le module comprend deux barboteurs avec fritté, remplis d'une solution d'eau distillée,
- le module a été rincé avec la solution d'absorption. Les échantillons liquides sont dosés par chromatographie d'échanges d'ions.

Tableau 5^e : validation des prélèvements de HCl (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	< 0,02 mg/m _o ³	C/C _{blanc} > 5 si teneur > 2 mg/m _o ³	Non applicable
Rendement d'absorption	teneur < 1 mg/m ³	Rendement d'absorption >95% ou teneur < 1 mg/m ³	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

f) Mesurage discontinu de l'acide fluorhydrique

Le protocole de mesurage de la norme NF X 43-304 pour l'acide fluorhydrique a été utilisé.

Les prélèvements de poussières, du dioxyde de soufre (SO₂), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF) ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz positionné hors du conduit, maintenus à une température de 160°C,
- une partie des gaz est aspirée à travers une ligne secondaire en verre comprenant un module de barbotage équipé de son compteur de volume à gaz sec,
- le module comprend deux barboteurs avec fritté, remplis d'une solution de soude 0,1N,
- le module a été rincé avec la solution d'absorption. Les échantillons liquides sont dosés par chromatographie d'échanges d'ions.

Tableau 5f : validation des prélèvements de HF (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	< 0,05 mg/m _o ³	C/C _{blanc} > 10 si teneur < 5 mg/m _o ³	Oui
Rendement d'absorption	rdt > 99%	Rendement d'absorption >95%	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

g) Mesurage discontinu du mercure et des métaux lourds

Le protocole de mesurage des normes françaises NF EN 13211 pour le mercure et XP X 43-051 et NF EN 14385 pour les métaux lourds a été utilisé.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz positionné hors du conduit, maintenus à une température de 160°C,
- une partie des gaz est aspirée à travers deux lignes secondaires en verre comprenant chacune un module de barbotage équipé d'un compteur de volume à gaz sec,
- chaque module comprend trois barboteurs avec fritté placés en série, remplis d'une solution d'absorption H₂O₂/HNO₃ pour le prélèvement des métaux lourds, et d'une solution d'absorption K₂Cr₂O₇/HNO₃ pour le prélèvement du mercure,
- un rinçage à l'eau de la ligne principale a été effectué. L'échantillon, évaporé à sec, est repris avec une solution d'acide nitrique à 5%, minéralisé et analysé,
- le module a été rincé avec une solution d'acide nitrique à 5%, les échantillons liquides sont dosés directement par ICP-OES (Quantification par plasma à couplage inductif – spectromètre d'émission optique),
- les filtres sont minéralisés dans un matras selon la norme NF EN 14385 avant analyse par ICP-OES (Quantification par plasma à couplage inductif – spectromètre d'émission optique) selon la norme EN ISO 11885 pour les métaux.

Tableau 5g : validation des prélèvements de mercure (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	< 0,6 µg/m _o ³	pas de critère	Oui
Rendement d'absorption	Teneurs < LQ ⁷	Teneur 2 ^{ème} barboteur < 5% du total	

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

Tableau 5 h : validation des prélèvements de métaux (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	sites A et C : < 25 µg/m _o ³ Site B : 195 µg/m _o ³	C _{blanc} < 10% VLE pas de VLE pour ces unités	Non applicable
Rendement d'absorption	66 à 100%	Teneur 3 ^{ème} barboteur < 30% du total	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

⁷ LQ : limite de quantification.

h) Mesurage discontinu de l'ammoniac

Prélèvement isocinétique des gaz à l'aide d'une sonde en verre maintenue en température. Après filtration de l'effluent, l'échantillon gazeux est prélevé par barbotage dans une solution d'acide sulfurique 0,1N. Le dispositif de piégeage comprend deux barboteurs placés en série, le second servant à vérifier que le premier n'a pas été saturé. Le dosage des ions ammonium présents dans les solutions de barbotage est effectué par chromatographie d'échange d'ions selon la norme NF ISO 14911.

Tableau 5i : validation des prélèvements de NH₃ (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité	Conformité
Blanc de site	0,02 à 0,23 mg/m _o ³	C _{blanc} < 10% de la VLE pas de VLE pour ces unités	Non applicable
Rendement d'absorption	rdt > 99%	Rendement d'absorption >95% ⁸	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

i) Mesurage discontinu des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Le protocole de mesurage de la norme française NF X 43-329 a été utilisé. Cette norme prend en compte 8 composés, jugés représentatifs de la famille des HAP. Il s'agit de composés de poids moléculaires élevés reconnus comme étant pour la plupart cancérigènes.

Les prélèvements de HAP et de dioxines et furanes ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique, sans dérivation, grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz, hors du conduit, maintenus à une température de 125°C, un condenseur, un pot à condensats et une cartouche remplie de résine XAD-2 préalablement conditionnée.
- le volume de gaz échantillonné est déterminé au moyen d'un compteur à gaz sec,
- les différents composants du système de prélèvement : filtre, condensats, résine XAD-2 et solvants de rinçage de la sonde, du porte-filtre, du réfrigérant et du pot à condensats sont collectés et traités en laboratoire,
- les échantillons solides (filtre, résine) sont extraits au Soxhlet pendant 16 heures avec du dichlorométhane ; les échantillons aqueux sont traités par extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane. Les divers extraits sont rassemblés et concentrés sous flux d'azote. L'échantillon concentré est repris à l'acétonitrile,

⁸ Exigence de la norme : l'efficacité d'absorption du premier absorbeur doit être supérieure à 95%.

- l'analyse quantitative est effectuée au moyen d'un chromatographe en phase liquide haute performance (CLHP) équipé d'un détecteur fluorimétrique par étalonnage externe.

-

Tableau 5j : validation des prélèvements de HAP (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité ⁹	Conformité
Blanc de site	0,2 µg/m ³	<u>Cas 1</u> : si C < 100 µg/m ³ : C > 5 C _{blanc} <u>Cas 2</u> : Si C > 100 µg/m ³ : C > 10 C _{blanc} <u>Cas 3</u> : C _{blanc} < 0,5 µg/m ³	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés.

j) Mesurage discontinu des dioxines et furanes (PCDD/DF)

Le protocole de mesurage de la norme française NF EN 1948 a été utilisé. 17 congénères auxquels sont appliqués les facteurs équivalents toxiques (i.TEF) sont mesurés. Les teneurs sont exprimées en équivalent toxique dioxines et furanes (I.TEQ).

Les prélèvements de HAP et de dioxines et furanes ont été effectués simultanément conformément au guide d'application GA X 43 551.

La méthodologie mise en œuvre est la suivante :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique, sans dérivation, grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan en fibres de quartz, hors du conduit, maintenus à une température de 125°C, un condenseur, un pot à condensats et une cartouche remplie de résine XAD-2 préalablement conditionnée.
- le volume de gaz échantillonné est déterminé au moyen d'un compteur à gaz sec,
- les différents composants du système de prélèvement : filtre, condensats, résine XAD-2 et solvants de rinçage de la sonde, du porte-filtre, du réfrigérant et du pot à condensats sont collectés et traités en laboratoire,
- les échantillons solides (filtre, résine) sont extraits au Soxhlet pendant 16 heures avec du dichlorométhane ; les échantillons aqueux sont traités par extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane. Les divers extraits sont rassemblés et concentrés,
- l'analyse quantitative est effectuée au moyen d'un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse haute résolution.

⁹ Exigence de la norme XP X 43-329.

Tableau 5k : validation des prélèvements de dioxines et furanes (sortie moteur)

Paramètres	Valeur mesurée	Critère de conformité ¹⁰	Conformité
Blanc de site	1,5 pg I.TEQ/m _o ³	C _{blanc} < 10% de la VLE pas de VLE pour ces unités	Oui
Marqueur (avant purification)	66 à 88%	Taux de récupération compris entre 50 et 115%	Oui
Marqueur (avant extraction)	51 à 114%	Taux de récupération compris entre 50 et 115%	Oui

Les critères de validation de la norme ont été respectés. Du fait de la réalisation de prélèvements simultanés de HAP et de dioxines et furanes, aucun marqueur n'a été injecté avant prélèvement.

¹⁰ Exigence de la norme XP X 43-329.