

RAPPORT D'ÉTUDE
N° DRA-09-104105-13976A

18/01/2010

**Mise au point d'un réacteur pilote de
méthanisation de 5 litres**

**Programme DRA-DRC-93 « Risques liés aux
procédés de méthanisation de la biomasse et
des déchets », opération B**

INERIS

Mise au point d'un réacteur pilote de méthanisation de 5 litres

Paris (La Défense)

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

Liste des personnes ayant participé à l'étude : S. RENNELA, S. EVANNO,
A. PAILLART, I. ZDANEVITCH, G. GAY.

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.

	Rédaction		Vérification	Vérification	Approbation
NOM	I. ZDANEVITCH	S. EVANNO	L. DUPONT	M. A. KORDEK	M. DEMISSY
Qualité	Ingénieur de l'Unité Comportement des Contaminants dans les Sols et les Matériaux Direction des Risques Chroniques	Responsable Etude et Recherche Programme DRA DRC 93 Direction des Risques Accidentels	Responsable de l'Unité Procédés et Energies Propres et Sûrs Direction des Risques Accidentels	Délégué Appui Administration Direction des Risques Accidentels	Chef de Pôle Substances et Procédés Direction des Risques Accidentels
Visa					

DRA-09-104105-13976A

TABLE DES MATIÈRES

GLOSSAIRE	5
LISTE DES TABLEAUX, SCHEMAS, PHOTO ET GRAPHIQUES	6
RESUME	7
1. INTRODUCTION.....	8
2. LA METHANISATION (RAPPELS)	9
2.1 Principe	9
2.2 Facteurs contrôlant le processus de fermentation anaérobie	10
2.3 Produits de la méthanisation	11
3. RETOUR D'EXPERIENCE	13
3.1 Accidents liés au biogaz	13
3.2 Accidents liés à la présence d'hydrogène sulfure.....	13
4. PHENOMOLOGIE DES RISQUES ACCIDENTELS	15
4.1 Explosion.....	15
4.2 Dispersion toxique accidentelle	16
4.3 Incendie (feux torches)	17
4.4 Epanchage.....	17
4.5 Suppression physique	18
5. DESCRIPTION DU PILOTE DE METHANISATION ET CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT	19
5.1 Description du pilote de méthanisation.....	19
5.2 Adaptation du «Biostat A plus »à la méthanisation.....	20
5.3 Caractérisation des biogaz générés	21
5.4 Les différents types de fonctionnements	22
6. ESSAIS REALISES EN 2009	27
6.1 Description des produits	27
6.2 Biogaz issu de la dégradation du saccharose	28
6.3 biogaz issu de la dégradation du fumier équin	31
6.4 Discussion	31

7. ETUDE DES RISQUES.....	33
7.1 Tableau d'analyse des risques	33
7.2 Caractéristique de sécurité	36
8. AUTRES TRAVAUX REALISES	38
8.1 adaptation du laboratoire a l'activité de la biotechnologie	38
8.2 Réflexion sur l'élimination du sulfure d'hydrogène	39
9. BILAN SUR LE PILOTE ET SON OPTIMISATION	41
9.1 bilan sur le pilote.....	41
9.2 l'optimisation du procédé.....	41
10. CONCLUSION	42
11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	45
12. LISTE DES ANNEXES	46

GLOSSAIRE

- AFSSET : Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail,
- AGV : Acides Gras Volatils,
- Anaérobie : Qualifie un microorganisme qui ne peut vivre qu'en l'absence d'oxygène ou dont le développement est possible en l'absence d'oxygène,
- ATEX : Atmosphère Explosive,
- BARPI : Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (www.aria.ecologie.gouv.fr),
- Biogaz : Gaz combustible issu de la fermentation de déchets organiques d'origine animale ou végétale en absence d'oxygène, qui est principalement composé de méthane et de gaz carbonique,
- COV : Composés Organiques Volatils,
- CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse,
- CVA : Charge Volumique Appliquée : flux de matières a traitée ramené à l'unité de volume du réacteur,
- DCO : Demande chimique en oxygène,
- DRA : Direction des Risques Accidentels,
- DRC : Direction des Risques Chroniques,
- H₂S : Hydrogène sulfuré,
- INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques,
- LIE : Limite inférieure d'Explosivité en pourcentage volumique (%v/v),
- LSE : Limite Supérieure d'Explosivité en pourcentage volumique (%v/v),
- MEEDDM : Ministère de l'Ecologie, l'Energie, du Développement Durable et de la Mer,
- Méthanogène : Bactérie anaérobie stricte qui, pour obtenir de l'énergie, utilise l'hydrogène et le gaz carbonique contenus dans le méthanol, le formate et l'acétate et les transforme en méthane,
- MS : Matières Sèches,
- VLE : Valeur Limite d'Exposition (pour l'hygiène du travail : valeur limite sur 8 heures),
- Zone mésophile : Se dit d'un microorganisme qui peut vivre à des températures variant de 20 à 45 °C et dont le développement est optimal à 37 °C,
- Zone thermophile : Microorganisme qui peut vivre à des températures variant de 40 à 70 °C et dont le développement est optimal à 55 °C.

LISTE DES TABLEAUX, SCHEMAS, PHOTO ET GRAPHIQUES

- Tableau 1 : Teneur des principaux composants du biogaz avant épuration,
- Tableau 2 : Limites d'explosivité relatives à quatre compositions différentes de biogaz,
- Tableau 3 : Principales caractéristique de l'inoculum,
- Tableau 4 : Valeur de la DCO du fumier sur paille,
- Tableau 5 : Concentrations en gaz majeurs du biogaz issu du saccharose (+ inoculum),
- Tableau 6 : Composés en traces du biogaz issu du saccharose,
- Tableau 7 : Composés en gaz majeurs du biogaz issu du fumier équin,
- Tableau 8 : Tableau d'analyse des risques,
- Tableau 9 : Principaux dangers des composants du biogaz,
- Tableau 10 : Caractéristiques de sécurité des composants du biogaz,
- Tableau 11 : Synthèse des règles de sécurité,
- Tableau 12 : Composés et méthodes piégeant l'H₂S,
- Tableau 13 : Récapitulatif des contraintes rencontrées et des améliorations apportées,
- Tableau 14 : Liste des annexes.
- Schéma 1 : Chaîne trophique de la méthanogénèse et de ses différentes étapes
- Schéma 2 : Les différents critères et fonctions des dispositifs équipant le bioréacteur
- Photo 1 : Bioréacteur adapté à la méthanisation
- Graphique 1 : Exemple de courbe de suivi des paramètres (fonctionnement normal),
- Graphique 2 : Exemple de courbe de suivi des paramètres (fonctionnement dégradé),
- Graphique 3 : Consommation de la soude en fonction des substrats,
- Graphique 4 : Evolution de la composition du biogaz issu de la dégradation du saccharose.

RESUME

Afin de pouvoir approfondir ses connaissances des risques accidentels et sanitaires liés à l'exploitation des méthaniseurs lors des différentes phases d'exploitation, l'INERIS a prévu de mettre au point un pilote de méthanisation (bioréacteur de 5 litres).

Les buts recherchés ont été :

- l'identification et la quantification des différents gaz formés ainsi que leur cinétique de formation (quantité formée, risque de surpression lorsque le fumier est stocké en confiné...),
- l'analyse des risques sanitaires et de la nuisance olfactive.

Le pilote de méthanisation a été installé et mis en route dans le courant du mois d'avril 2009 pour étudier l'efficacité de la méthanisation sur deux types de substrats : du saccharose pour le premier essai, et du fumier équin [issu d'un centre équestre de Verneuil en Halatte (60)]. Les résultats présentés dans ce chapitre sont les premiers obtenus depuis le démarrage de ce dernier. En outre dans ce rapport, le pilote est décrit et les résultats d'analyse du biogaz sont interprétés.

Les premiers résultats d'analyse du biogaz sont satisfaisants et donnent une composition du biogaz issu du saccharose de 47,4 % de CH₄ et 3,6 % de CO₂.

En début de méthanisation du saccharose, la teneur en CO₂ était plus élevée que la teneur en CH₄. Ceci peut être expliqué par la prédominance de la transformation par la voie hétérofermentaire des produits de la phase d'acidogénèse. Durant cette phase, de l'hydrogène est produit et peut former une ATEX. Le manque de mesure sur la teneur en hydrogène n'a pas permis de savoir si cette formation a eu lieu.

Des atmosphères explosives peuvent également être formées au fur et à mesure que la concentration en CH₄ et CO₂ augmente au cours de la dégradation du saccharose et du fumier.

Le suivi de la méthanisation a été réalisé en grande partie par un analyse infrarouge « Ecoprobe » qui a permis de suivre les teneurs en méthane et dioxyde de carbone. Néanmoins des améliorations pourront être apportées au suivi de la méthanisation, tel que le suivi en continu de la production de biogaz avec un microchromatographe, la mesure du débit, la mise en place d'un indicateur de pression et la mesure d'oxygène, d'hydrogène et d'H₂S.

1. INTRODUCTION

En s'appuyant sur l'expertise transversale de la DRA et de la DRC, l'opération B du programme DRA – DRC 93 qui porte sur les risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets, a notamment pour objectif de pouvoir analyser et quantifier les principaux composés (majoritaires et traces) formés au cours des différentes phases de méthanisation en fonction des différents entrants susceptibles d'être mis en œuvre.

Pour cela, afin de pouvoir approfondir ses connaissances des risques accidentels et sanitaires liés à l'exploitation des méthaniseurs lors des différentes phases d'exploitation, l'INERIS a prévu de mettre au point un pilote de méthanisation (bioréacteur de 5 litres). A terme, ce bioréacteur nous permettra en fonction des entrants :

- d'étudier les risques sanitaires et les risques de nuisances olfactives prévisibles d'une unité de méthanisation, et à terme déterminera des indicateurs de ces émissions,
- d'identifier les risques de formation d'une ATEX au cours des différentes phases de méthanisation (liés à la formation d'hydrogène, à la présence d'air au début du processus...).

L'INERIS utilisera ce pilote de méthanisation afin de mesurer l'évolution des gaz formés (bioréacteur de 5 l, COV et produits soufrés) au cours du processus de fermentation à partir des mêmes substrats que ceux qui seront analysés pour le projet de la CUMA du Pays de l'Oise.

L'INERIS participe au projet EQUIVALOR cofinancé par le Ministère de l'agriculture (financement recherche CAS DAR) et par les 7 co-partenaires de ce projet (pilote par la CUMA du Pays Sud Oise) qui a démarré en octobre 2009. Les cent vingt responsables agricoles de structures équestres en activité, regroupés en CUMA du Pays Sud Oise, ont décidé de mettre en place une unité de méthanisation du fumier de cheval de course, sur paille de blé en mélange avec des déchets verts et agro-alimentaires comme co-substrats.

Les buts recherchés seront alors :

- l'identification et la quantification des différents gaz formés ainsi que leur cinétique de formation (quantité formée, risque de surpression lorsque le fumier est stocké en confiné...),
- l'analyse des risques sanitaires et de la nuisance olfactive.

Les différents essais de méthanisation qui seront réalisés dans des pilotes de méthanisation de volumes différents sur du fumier équin permettront également d'aborder la corrélation de la biodégradation menée par les pilotes de méthanisation de volume différent.

2. LA METHANISATION (RAPPELS)

2.1 PRINCIPE

La méthanisation est la transformation de la matière organique en un biogaz composé principalement de méthane et de gaz carbonique par un consortium microbien fonctionnant en anaérobiose. La réaction est industriellement efficace pour des températures comprises entre 37°C et 55°C [1], [2].

Le processus de fermentation anaérobie se compose de quatre phases successives impliquant trois groupes de bactéries (bactéries acidogènes, bactéries acétogènes, bactéries méthanogènes) selon le schéma 1 suivant :

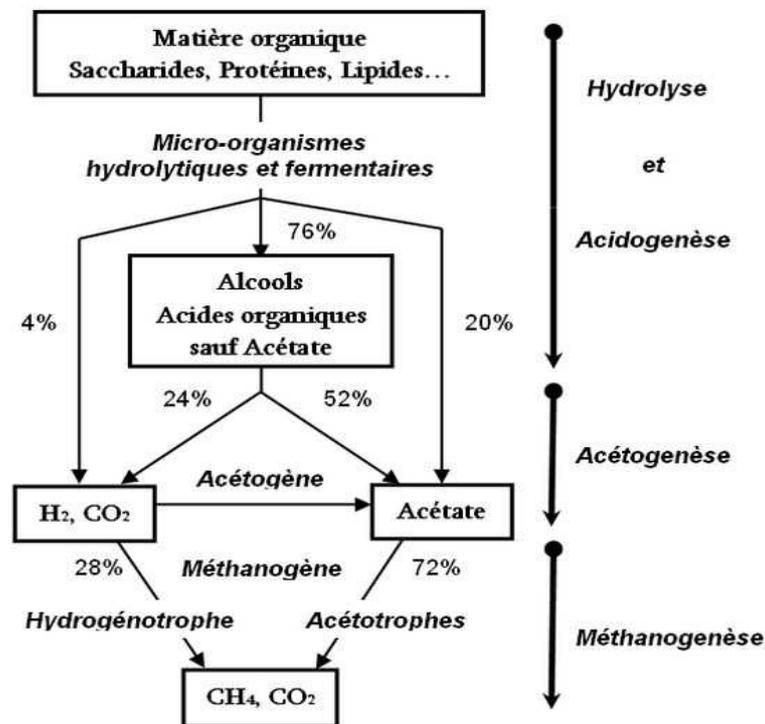


Schéma 1 : Chaîne trophique de la méthanogénèse et de ses différentes étapes

- Phase d'hydrolyse :

Au cours de cette étape, les molécules organiques de masses molaires élevées sont hydrolysées en monomères. Cette étape est généralement lente comparativement à l'acidogénèse.

- Phase d'acidogénèse :

Les monomères issus de l'étape d'hydrolyse sont transformés en acides gras volatils (AGV) et en alcools par des bactéries dites « acidogènes ».

- Phase l'acétogénèse :

L'étape de l'acétogénèse permet la transformation des différents composés issus des phases précédentes en précurseurs directs du méthane : l'acétate, l'hydrogène et le gaz carbonique. La transformation peut se faire selon deux voies : la voie hétérofermentaire qui conduit à la production d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'acides (pyruvate, butyrate et propionate) et la voie homoacétogène produisant exclusivement de l'acétate à partir de molécules organiques. Les bactéries responsables de cette transformation sont dites acétogènes.

- Phase de méthanogénèse :

La méthanogénèse est une minéralisation par des bactéries méthanogènes des produits de l'acétogénèse (acétate, formate, dioxyde de carbone et hydrogène) en méthane. Deux types de réactions peuvent être identifiés : la transformation du dioxyde de carbone et de l'hydrogène et celle de l'acétate et de l'hydrogène en méthane.

2.2 FACTEURS CONTROLANT LE PROCESSUS DE FERMENTATION ANAEROBIE

Pour un bon fonctionnement de la méthanisation, les principaux paramètres à suivre sont :

- La température :

Le phénomène de méthanisation est peu oxydatif donc peu exothermique. Pour favoriser l'activité microbienne, il est nécessaire de chauffer et de thermostatier les digesteurs, le plus souvent en industrie on utilise une partie du méthane produit (spécialement pour les méthaniseurs de tailles industrielles). La méthanisation peut être réalisée en zone mésophile (autour de 35°C) ou en zone thermophile (45-55°C).

- Le pH :

Les bactéries responsables de la dégradation de la matière organique se développent dans une zone optimale de pH proche de la neutralité. En deçà d'un pH égal à 6, les bactéries méthanogènes sont fortement inhibées. Une chute de pH est généralement signe d'un dysfonctionnement du système et nécessite une intervention immédiate. Le pH est donc le principal paramètre de contrôle du processus de fermentation.

- L'oxygène et la teneur en eau :

L'oxygène est une molécule inhibitrice pour les bactéries anaérobies strictes que sont les bactéries acétogènes et méthanogènes. Il faut donc éviter les entrées d'air en travaillant par exemple en conditions étanches dans un système noyé. Cependant certaines installations (agricoles notamment) possèdent une petite introduction d'air dans le réacteur (1 à 2 % v/v) de façon à éviter la formation de sulfure d'hydrogène. Il peut y avoir une injection volontaire d'air pour la transformation d'H₂S en soufre.

La teneur en eau optimale se situe entre 85 % (voie humide) et 70 % (voie sèche) ; la méthanisation est donc un procédé mieux adapté aux déchets humides.

Néanmoins, d'autres paramètres peuvent être suivis également pour des aspects de sécurité de procédé tels que la teneur en hydrogène sulfuré, l'agitation. Cependant, ces paramètres n'influent guère sur le processus de la méthanisation.

2.3 PRODUITS DE LA METHANISATION

Les produits de la méthanisation sont le biogaz, constitué majoritairement de méthane et dioxyde de carbone, et du digestat qui peut être utilisé comme amendement organique.

- Le biogaz

Le biogaz est composé essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone. Les proportions varient en fonction de la nature du substrat et des conditions opératoires [3], [4].

Le tableau 1 indique les teneurs des principaux composants du biogaz avant épuration.

Composants	Teneurs % (v/v)
CH ₄	50 à 75
CO ₂	25 à 45
H ₂ S	<1
N ₂	0 à 6
H ₂	<1
O ₂	<2
COV	dépend du type des entrants
H ₂ O	saturation : dépend de la température

Tableau 1 : Teneurs des principaux composants du biogaz avant épuration

D'autres substances sont formées dans le biogaz à l'état de traces :

- des acides gras volatils (AGV),
- d'autres composés organiques volatils (hydrocarbures aromatiques, alcanes, terpènes...).

Le traitement de la matière organique par la méthanisation est de nature à atténuer les nuisances olfactives. Cependant, de nombreux composés chimiques susceptibles d'être contenus dans le biogaz brut comportent en effet un caractère odorant marqué. Ces composés appartiennent à plusieurs familles chimiques : les dérivés soufrés tel que l'hydrogène sulfuré et les mercaptans, les terpènes, les amines, l'ammoniac, les aldéhydes et cétones. La nuisance olfactive constitue une gêne pour l'individu.

Le digestat est le produit résidu de la méthanisation, composé de matière organique non biodégradable (lignine), des matières minérales (azote, phosphore), des bactéries excédentaires. La composition du digestat varie en fonction des entrants mais aussi des conditions opératoires du méthaniseur.

Le digestat possède les propriétés suivantes lorsqu'il a subi l'étape de l'hygiénisation :

- odeur faible du fait de la digestion dans le méthaniseur des matières organiques responsables des nuisances olfactives,

- germes pathogènes réduits grâce à l'hygiénisation,
- valeur amendante conservée car la fraction ligneuse contribuant à la formation d'humus n'est pas attaquée,
- valeur fertilisante améliorée – l'azote se retrouve sous forme ammoniacale – plus facilement assimilable par les plantes. Cependant son état plus volatil, a des conséquences sur les modalités de stockage et d'épandage (enfouissement au printemps),
- aspect plus liquide que le lisier non traité, il pénètre plus rapidement dans le sol.

Le digestat peut subir un traitement de séparation de phase liquide/solide pour avoir, d'une part, une fraction solide riche en matière organique et en éléments phosphatés qui se gère comme un amendement, et d'autre part, une fraction liquide contenant de l'azote ammoniacal et peu de matières organiques, utilisable comme engrais liquide en remplacement des engrais minéraux azotés.

La présence de méthane et d'hydrogène sulfuré contenu dans le biogaz peut être à l'origine d'accidents : le chapitre suivant répertorie ceux mettant en cause le biogaz ou la méthanisation agricole.

3. RETOUR D'EXPERIENCE

Il n'existe à l'heure actuelle en France aucun retour d'expérience pour la méthanisation agricole (des accidents ont cependant été identifiés en Allemagne). De ce fait, le recensement est élargi à la filière biogaz. Les principaux accidents impliquant du biogaz sont généralement des explosions et des intoxications liées à l'H₂S contenu dans le gaz.

3.1 ACCIDENTS LIES AU BIOGAZ

Les principaux cas d'explosion de biogaz recensés dans la littérature proviennent de la migration (fuite) du biogaz, principalement dans des décharges d'ordures ménagères ou des déchets industriels.

Ils sont représentatifs des principaux risques d'explosion liés à la mise en œuvre du biogaz :

- une fuite et une accumulation de biogaz à l'intérieur d'un local confiné,
- une fuite due à une accumulation située à proximité d'un local confiné suivie de la migration et de l'accumulation de biogaz à l'intérieur de ce local.

On peut relever aussi les accidents suivants issus de la base de données Aria du Barpi :

- en 2008 à Valenton (94), une explosion se produit dans la salle des compresseurs d'une station d'épuration des eaux usées et provoque un feu torche.
- en 2006 à Clermont-Ferrand (63) une déflagration se produit dans le poste électrique de la centrale de valorisation du biogaz d'un centre d'enfouissement technique.
- en 2006 à Leves (28) une fuite de biogaz se produit sur un digesteur de boue fissuré à plusieurs endroits. Le méthane s'infiltré dans la double paroi et s'échappe légèrement vers l'extérieur.
- en 1999 à la Rochette (73), une explosion a détruit une boudruche tampon de 10 m³ en matériau souple dans une unité de recyclage de biogaz issu de la station d'épuration d'une papeterie.
- en 1997 en Italie, une explosion se produit au cours de travaux de réparation dans un silo de béton de fermentation et de production de biogaz dans une station d'épuration communale.

Ces accidents mettent en évidence que les principaux accidents engendrant des explosions de biogaz sont dus à des fuites.

3.2 ACCIDENTS LIES A LA PRESENCE D'HYDROGENE SULFURE

Dans la littérature, il existe de nombreux accidents impliquant de l'H₂S, provenant notamment de la dégradation de matières organiques. Ces accidents susceptibles de survenir dans tous types d'installations, industrielles ou agricoles ne proviennent pas cependant de la mise en œuvre de biogaz. Ces derniers sont en effet beaucoup plus rares.

On peut noter néanmoins un accident (base de données Aria du BARPI) survenu sur un site de production de biogaz par valorisation de déchets organiques où une émanation de sulfure d'hydrogène a tué 4 employés. Cet accident s'est produit lors d'un déversement de déchets dans un hall confiné. Une panne survenue à ce moment a empêché la fermeture de la fosse ouverte (dégagement brutal d'H₂S suite à une réaction acido-basique).

On recense également une intoxication liée au dégagement d'H₂S dans des algues vertes dans le département des Côtes d'Armor (22, Bretagne), en août 2009. L'INERIS a été missionné par le MEEDDM pour réaliser des mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la dégradation des algues vertes (ulves) [5].

Les accidents impliquant l'hydrogène sulfuré sont en général mortels et impliquent plusieurs victimes, les uns essayant de sauver les autres. La quantité de sulfure d'hydrogène [6] est suffisante pour avoir un effet sur l'opérateur et les personnes aux alentours. Le seuil d'effet létal et le seuil d'effet irréversible pour une durée d'exposition de 30 min sont respectivement de 472 ppm et 100 ppm. Les effets sur l'homme de l'H₂S sont présentés en annexe 1.

4. PHENOMOLOGIE DES RISQUES ACCIDENTELS

Ce présent chapitre décrit les phénomènes susceptibles d'avoir lieu lors d'accidents impliquant le biogaz. Le caractère inflammable, toxique et anoxie du biogaz est également traité dans ce chapitre.

4.1 EXPLOSION

Une explosion est une libération rapide d'un système, avec libération d'énergie et production d'effets mécaniques et éventuellement thermiques.

Les explosions peuvent être de plusieurs natures, notamment :

- d'origine physique (résultant de l'éclatement d'un récipient dont la pression intérieure est devenue trop importante),
- d'origine chimique (résultant d'une réaction chimique comme la combustion).

Il ne peut y avoir une explosion que sous certaines conditions, après formation d'une atmosphère explosible (ATEX), résultant d'un mélange avec l'air et de substance inflammable (air/biogaz ou air/H₂S) dans des proportions telles qu'une source d'inflammation d'énergie suffisante (étincelle mécanique ou électrique, décharges électrostatiques, flamme nues, arc, etc..) et une température suffisamment importante (surface chaude) produise son explosion. Pour être explosif, le mélange gazeux ne doit être ni trop pauvre, ni trop riche en substances inflammables. La proportion de gaz (biogaz, H₂S) inflammable doit être comprise entre la limite supérieure explosivité et la limite inférieure explosivité [7].

➤ Caractéristiques d'explosivité du biogaz

Le biogaz formé contient une forte proportion de gaz combustible, le méthane (CH₄), et d'un gaz inerte, le dioxyde de carbone (CO₂). Les autres composés formés sont suffisamment peu abondants pour n'avoir qu'une influence négligeable sur les caractéristiques d'explosivité ou de violence d'explosion du biogaz. Du point de vue explosivité du biogaz, on considère le biogaz comme un mélange de CO₂ et de CH₄.

Dans le cas du biogaz, les limites d'explosivité de quatre compositions différentes de biogaz (mélanges de méthane et dioxyde de carbone variant de 60% -40% à 50% - 50%) [8], [9] sont indiquées dans le tableau 2 suivant :

CH ₄ -CO ₂ (%v/v)	LIE (%v/v CH ₄)	LSE (%v/v CH ₄)
100-0	5	15
60-40	5,1	12,4
55-45	5,1	11,9
50-50	5,3	11,4

Tableau 2 : Limites d'explosivité relatives à quatre compositions différentes de biogaz

La présence du CO₂ tend donc à diminuer la réactivité du méthane. De plus, l'eau contenue dans l'atmosphère à l'intérieur du digesteur intervient comme un agent limitant la violence d'explosion du biogaz.

Outre le caractère inflammable du biogaz, il présente un caractère toxique et d'anoxie prédominant lors de la dispersion toxique.

4.2 DISPERSION TOXIQUE ACCIDENTELLE

Le risque toxique est lié à l'exposition de personnes à un nuage toxique généré après un re-largage accidentel de biogaz contenant de l'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère (fuite, ruine de réservoir etc.).

Il peut être caractérisé par :

- une exposition unique (exposition aiguë). Le seuil d'effet létal et le seuil d'effet irréversible pour une durée de 30 min sont respectivement de 472 ppm et 100 ppm. Les effets sur l'homme de l'H₂S sont décrits en annexe 1,
- une durée d'exposition : en général de 1 à 10 minutes à 8 heures,
- une voie principale d'exposition : généralement la voie respiratoire (salariés ou population générale) et l'exposition cutanée (plus rare),
- une concentration pouvant engendrer des effets létaux, irréversibles ou réversibles,
- des effets toxiques : atteintes locales et/ou systématiques.

Les caractéristiques toxique et anoxie du biogaz sont expliquées ci-dessous.

➤ **Caractéristiques de toxicité**

Dans ce paragraphe, seuls les gaz toxiques relevés dans la littérature sur la méthanisation et présents dans le biogaz sont traités.

a. Hydrogène sulfuré (H₂S) (INRS, 2009)

En termes de toxicité aiguë, l'H₂S compte parmi les gaz courants les plus toxiques et son inhalation accidentelle provoque fréquemment des intoxications graves pouvant avoir une issue fatale à des concentrations dans l'air de l'ordre de 500 ppm. L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore plus lourd que l'air (densité = 1,19) qui a tendance à s'accumuler dans les parties basses d'espaces non ventilés.

A température ambiante et pression atmosphérique, l'hydrogène sulfuré est un gaz à d'odeur fétide caractéristique (« œuf pourri »). La sensation olfactive, variable d'un individu à l'autre, n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air. L'odeur est décelable à très faible concentration (0,008 ppm), s'atténue ou disparaît à forte concentration. La teneur en hydrogène sulfuré varie fortement avec le type de déjections animales. Il faut noter que le biogaz provenant de déjections animales est particulièrement riche en H₂S, par rapport à des biogaz issus d'autres substrats.

b. Dioxyde de carbone (INRS, 2009)

A température ambiante, le CO₂ est un gaz inodore, plus lourd que l'air, inflammable et non conducteur d'électricité. A forte concentration, le dioxyde de carbone a une saveur légèrement piquante (par comparaison, la concentration du dioxyde de carbone dans l'air ambiant est d'environ 350 ppm).

➤ **Caractéristique d'anoxie**

L'air est composé principalement d'azote (78 %) et d'oxygène (21 %) dans des proportions très précises. La diminution du taux d'oxygène, due à une augmentation du taux d'un autre composé présent ou non dans la composition de base de l'air, entraîne le risque d'anoxie.

L'air doit contenir environ 19 à 23 % d'oxygène pour ne représenter aucun danger pour la santé. En deçà de 19 % d'oxygène des troubles sont décelables, et en deçà de 17 % d'oxygène des troubles graves apparaissent. Le dégagement en grande quantité de gaz inertes dans l'atmosphère, conduit à une dilution de l'air, donc à une diminution de la concentration en oxygène. Si cette diminution est importante, il existe alors un risque d'asphyxie.

Dans le cas du biogaz, les principaux gaz, en quantité suffisante, ayant un pouvoir asphyxiant sont :

- le méthane (CH_4) : à forte concentration, le méthane peut réduire la quantité d'oxygène nécessaire à la respiration et causer l'asphyxie,
- le dioxyde de carbone (CO_2) : gaz asphyxiant qui peut entraîner la mort. L'importance des effets observés dépend de la concentration dans l'atmosphère et de nombreux facteurs physiologiques ou climatiques,
- l'azote (N_2) : asphyxiant à forte concentration.

4.3 INCENDIE (FEUX TORCHES)

Un feu torche est provoqué par l'inflammation d'une fuite accidentelle de biogaz (par une surface chaude, une étincelle...). Après inflammation du jet, le feu torche s'établit et en résulte une flamme de diffusion dont l'apparence dépend de la nature du combustible mais aussi de la vitesse du jet de biogaz par rapport à l'air ambiant. Les feux torches sont alimentés tant que la fuite de biogaz perdure.

Les feux torches proviennent en général d'une fuite sur un raccord ou sur une vanne ou de la rupture de canalisation. Ces fuites produisent des dards enflammés pouvant occasionner des effets thermiques sur le reste de l'installation et donc conduire à une propagation de l'incendie ou provoquer de nouveaux accidents.

4.4 EPANDAGE

L'épandage accidentel [3] est le déversement de substrat ou de produit survenu lors d'explosion ou de fuite. Il a pour conséquence une pollution accidentelle à l'azote et microbienne pouvant générer des dégradations durables pour le milieu.

4.4.1 POLLUTION ACCIDENTELLE A L'AZOTE

L'azote est présent dans le milieu de culture sous forme ammoniacal. L'épandage maîtrisé est un sujet encadré par l'arrêté du 07 Février 2005 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les élevages de bovins, de volailles et/ou de gibiers à plumes et de porcs soumis à autorisation au titre du livre V du code de l'Environnement, où il est signalé notamment des distances limites d'épandage près des zones sensibles :

- des berges des cours d'eau,
- des lieux de baignade,
- des prélèvements d'eau potable, des sites aquacoles et conchylicoles.

4.4.2 POLLUTION ACCIDENTELLE MICROBIENNE

Plusieurs micro-organismes [3] sont excrétés dans le fumier/lisier des animaux dont certains d'entre eux peuvent être pathogènes pour les humains.

Les types de micro-organismes qui sont excrétés dans le fumier et dans le lisier des animaux et qui peuvent être pathogènes pour les humains incluent les micro-organismes suivants [10] : *Helicobacter pylori*, *campylobacter*, *salmonelle*, et *listéria*. D'autres organismes pathogènes qui ont été étudiés incluent les virus, protozoaires et helminthes (vers), approximativement 85 à 90% des virus et 45 à 50 % des bactéries sont détruites durant le processus d'entreposage.

Lorsque les micro-organismes sont introduits dans l'environnement soit par un déversement accidentel ou par épandage, leur potentiel de contamination des sources d'eau dépend de leur persistance et de leur transport. La disparition ou dégradation d'un pathogène est déterminé par le climat dans lequel il est introduit, le type de sol ou aquifère, les propriétés des pores pour les fluides et le type d'organisme.

4.5 SURPRESSION PHYSIQUE

Lors d'augmentation de pression dans une enceinte, les parois les plus fragiles se rompent lorsque la contrainte ultime est atteinte. La rupture du confinement permet la libération de la pression contenue qui se traduit par la propagation externe d'une onde de pression aérienne (déplacement d'une surpression dans l'air). L'amplitude de l'onde aérienne produite par un éclatement pneumatique doit être fonction de la distance, de la taille du réservoir et de la surpression interne maximale.

Les conséquences de l'éclatement d'un réservoir contenant du biogaz (CH_4/CO_2), moins violent que le méthane pur, peuvent être :

- l'émission d'une onde de pression,
- la projection de fragments,
- la libération de gaz toxiques à l'extérieur.

5. DESCRIPTION DU PILOTE DE METHANISATION ET CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

Le pilote de méthanisation a été installé et mis en route dans le courant du mois d'avril 2009. Les résultats présentés dans ce chapitre sont les premiers obtenus depuis le démarrage de ce dernier. En outre dans ce paragraphe, le pilote est décrit et les résultats d'analyse du biogaz sont interprétés.

5.1 DESCRIPTION DU PILOTE DE METHANISATION

Le pilote « BIOSTAT A plus » est conçu pour la culture des micro-organismes et de cellules pour un fonctionnement en discontinu ou continu.

Le pilote est équipé :

- d'un réacteur en verre à double enveloppe de 5 litres,
- d'une chemise externe chauffante,
- d'un couvercle en acier équipé de piquages pour tous les accessoires,
- de deux filtres à membrane stérile pour l'aération et l'évacuation,
- d'une tige de récolte réglable,
- d'un port avec septum,
- d'une sortie à quatre voies,
- d'un condenseur externe,
- d'électrodes et de capteurs : capteur de température Pt 100, électrode de pH, électrode d'oxygène dissous, sonde anti-mousse, sonde de niveau,
- de 3 flacons de réactifs : base, acide, agents d'anti-mousse,
- d'une canne d'aération qui permet l'introduction de gaz,
- d'un agitateur (arbre+moteur),
- d'un kit d'échantillonnage.

Le schéma 2 représente les différents critères et fonctions des dispositifs équipant le bioréacteur.

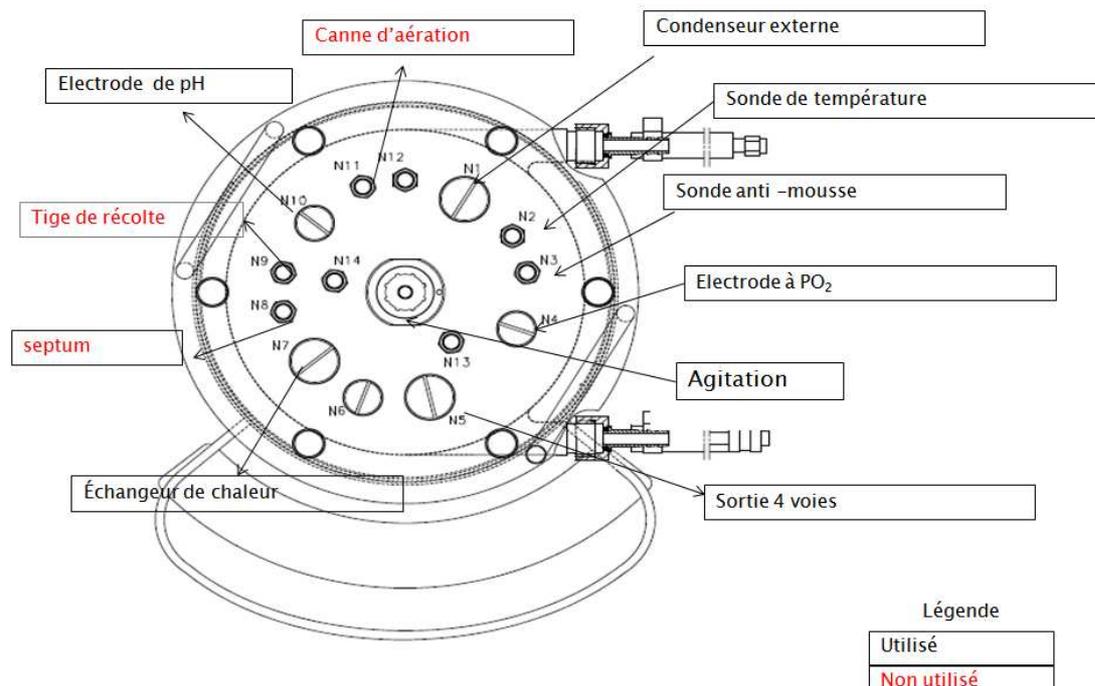


Schéma 2 : Les différents critères et fonctions des dispositifs équipant le bioréacteur

5.2 ADAPTATION DU « BIOSTAT A PLUS » A LA METHANISATION

Le « BIOSTAT A plus » est conçu, à la base, pour des fermentations aérobies. Afin d'établir des conditions anaérobies permettant de démarrer la méthanisation, les sorties non utilisées sont raccordées entre elles ou fermées par des pinces crocodiles pour éviter toute entrée d'air dans le réacteur.

Certains équipements du « BIOSTAT A plus » ont été enlevés ou ne sont pas utilisés pour la méthanisation comme :

- la canne d'aération,
- la tige de récolte,
- le kit d'échantillonnage,
- les bouteilles d'acide et d'anti-mousse.

Afin de réaliser l'analyse des gaz, des appareils et du matériel de prélèvement ont été mis en œuvre sur le pilote tels que :

- un analyseur infrarouge Ecoprobe 5 de RS Dynamics pour la caractérisation du biogaz au quotidien,
- des pompes Gillian et des tubes à 3 zones d'adsorbants pour les prélèvements de COV,
- un sac tedlar pour prélèvement du biogaz en vue de l'analyse de la teneur en CH₄, CO₂, O₂, N₂, H₂S et hydrocarbures.

Ces dispositifs sont décrits succinctement ci-après.

La difficulté de l'adaptation des appareils au pilote réside dans la particularité de chaque appareil, par exemple les gaz humides sont déconseillés pour l'analyseur infrarouge et les appareils fonctionnant par pompage du biogaz dans le ciel mettent le réacteur en dépression. De ce fait, l'analyseur de gaz et le matériel de prélèvement sont raccordés à la sortie du condenseur (car le gaz est moins humide) et le flux de gaz prélevé est retourné dans le ciel gazeux pour éviter toute dépression.

La photo 1 ci-dessous représente le couvercle en acier du bioréacteur adapté à la méthanisation. Les différents piquages pour les appareils de mesure et de prélèvements sont intégrés en annexe 2.



Photo 1: Bioréacteur adapté à la méthanisation

5.3 CARACTERISATION DES BIOGAZ GENERES

5.3.1 ÉVALUATION DE LA QUANTITE DE BIOGAZ GENERE

Le réacteur n'est pas muni d'un compteur volumétrique de gaz. Dans l'attente de cet équipement, un système simple a été mis en œuvre : il s'agit de laisser le gaz généré buller dans une burette retournée sur un volume d'eau. Le relevé périodique du volume d'eau déplacé donne directement accès au volume de gaz produit sur la période de temps considéré. La limite de ce dispositif est que le CO₂ est soluble dans l'eau : le volume de biogaz produit est donc sous-estimé par cette méthode. Il conviendrait d'utiliser un dispositif sec pour avoir une mesure absolue du volume produit. Néanmoins, cette mesure approximative permet de suivre la production de biogaz au jour le jour.

5.3.2 SUIVI DE LA CONCENTRATION EN METHANE ET GAZ CARBONIQUE

L'appareil utilisé, l'Ecoprobe 5 de RS Dynamics (Prague), sert habituellement à la caractérisation sur site de biogaz émis par des installations de stockage de déchets ou de gaz émis par des sols pollués. Il fonctionne en discontinu et permet de quantifier dans une gamme de concentrations de quelques centaines de ppmv à 100 % v/v, le méthane, les hydrocarbures totaux (incluant le méthane), et le CO₂.

Cet appareil a été mis en œuvre de façon périodique (une à deux fois par jour) pour mesurer en temps réel la teneur en méthane et gaz carbonique dans le ciel du réacteur. L'appareil possède également une cellule électrochimique qui permet de mesurer l'oxygène dans des teneurs allant théoriquement de 0 à 100 % v/v. Cette mesure, qui n'est accessible qu'après récupération des données enregistrées par l'appareil, n'a pas pu être utilisée au cours des essais réalisés en 2009, l'appareil étant tombé en panne au cours du deuxième essai (fumiers équins) : les données proviennent uniquement des relevés manuels. La fiche d'utilisation de l'analyseur infrarouge ECOPROBE est présentée en annexe 3.

5.3.3 ANALYSE DE LA COMPOSITION EN GAZ MAJEURS

En plus de la concentration en méthane et CO₂ données par l'Ecoprobe, et suite à la panne de l'analyseur, nous avons réalisé un certain nombre de prélèvements de biogaz en sac Tedlar de façon à réaliser l'analyse en laboratoire, par chromatographie avec détecteur catharométrique. Les composants normalement accessibles par cette méthode sont les suivants : CH₄, CO₂, CO, O₂, N₂, H₂, H₂S. Les résultats sont donnés dans le chapitre suivant.

5.3.4 ANALYSE DE LA COMPOSITION EN COV

En vue des évaluations des risques sanitaires et des problèmes d'odeurs susceptibles d'être créés par la méthanisation de déjections animales, des analyses de composés en traces sont nécessaires. Nous avons mis en œuvre sur le pilote des prélèvements de ces composés par adsorption sur des tubes à 3 adsorbants, suivis de la thermodésorption et l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Cette méthode est utilisée à la base pour la mesure de qualité de l'air, ce qui permet l'analyse de composés jusqu'à des niveaux de concentration très bas (de l'ordre de la ppbv, ou du microgramme/m³). Cette méthode, par l'utilisation de la spectrométrie de masse, permet également l'identification de nombreux composés autres que les classiques alcanes et aromatiques (benzène-toluène-xylènes), ce qui est particulièrement pertinent dans le cas de biogaz issu de la méthanisation de déchets agricoles.

Les résultats des prélèvements réalisés sur les biogaz issus du saccharose et du fumier équin sont présentés et commentés au chapitre suivant.

Le protocole de prélèvement des COV est présenté en annexe 4, les résultats des prélèvements des COV sont présentés en annexe 5.

5.4 LES DIFFERENTS TYPES DE FONCTIONNEMENTS

On distingue deux types de fonctionnement lors de l'exploitation du pilote, le fonctionnement normal et le fonctionnement dégradé.

Ces différents fonctionnements sont expliqués ci-dessous.

5.4.1 LE FONCTIONNEMENT EN MODE NORMAL

La méthanisation mésophile est la plus répandue parmi les procédés de méthanisation agricole. Les conditions opératoires pour mener la méthanisation dans ces conditions sont les suivantes :

- une température comprise entre 35 et 55 °C,
- un pH autour de la neutralité (entre 6 et 8),
- un milieu anoxique et agité.

Dans le cadre de l'étude, nous nous sommes approvisionnés en inoculum (matières organiques biodégradables et bactéries), pour le démarrage de la méthanisation sur le site de Ferti-nrj qui met en œuvre un centre de méthanisation situé à Noyon (60). Cet inoculum est constitué par des boues de station d'épuration d'industrie agro-alimentaire et de lisiers de bovins.

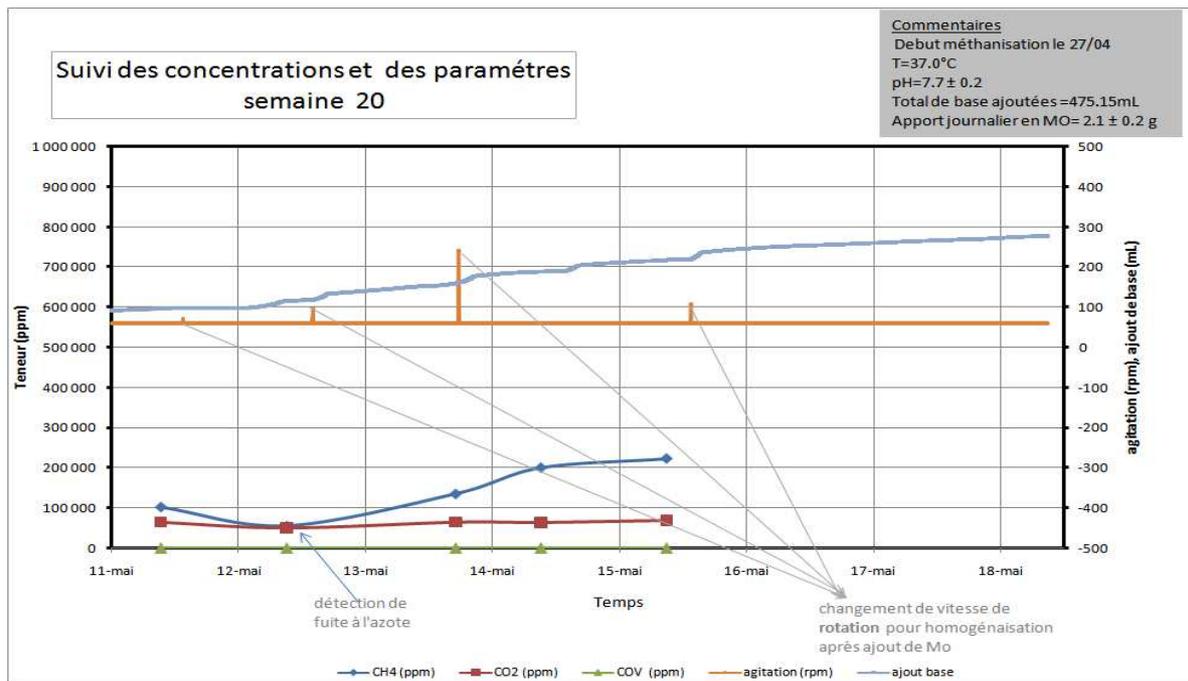
La matière organique, dans le centre de méthanisation à Noyon, est dégradée dans les conditions suivantes :

- pH=7,7,
- T=37°C,
- Charge volumique appliquée (CVA) =0.6 kg/j/m³,
- Teneur en oxygène dans le ciel gazeux inférieur à 4% (ce qui permet de rabattre l'H₂S),
- Agitation : suffisante pour brasser la totalité du réacteur.

Les mêmes conditions sont appliquées sur le pilote et en 2 semaines, on observe une production de biogaz significative puisque la concentration en méthane dans le ciel gazeux atteint quelques pourcents (on atteint une production de 20 % de méthane en 17 jours selon le graphique 1 ci-après).

Le procédé de méthanisation est dit en fonctionnement normal quand les conditions précédentes sont respectées.

Grâce au suivi des paramètres, on peut savoir si on est en fonctionnement normal ou en fonctionnement dégradé. Le graphique 1 présente un exemple de courbe de suivi des paramètres (fonctionnement normal).



Graphique 1 : Exemple de courbe de suivi des paramètres (fonctionnement normal)

Les courbes du graphique 1 représentent l'évolution des différents paramètres tels que le pH, la température, l'agitation. L'évolution de ces courbes indique l'état du système. Sur le graphique, les teneurs en méthane et en gaz carbonique sont croissantes au fil des jours. La vitesse de rotation de l'agitation est fixe sauf lors de l'homogénéisation du milieu après ajout de matières organiques. On peut remarquer que le système est en fonctionnement normal (stabilisé) car il n'y a pas de variations de paramètres non voulues.

5.4.2 FONCTIONNEMENT EN MODE DEGRADE

Le procédé de méthanisation peut se trouver en phase dégradée, c'est-à-dire qu'il ne suit pas son fonctionnement normal lors des opérations et cas suivants ou tout autre cas entraînant une dérive :

a) Phase de démarrage :

Cette phase correspond à l'introduction de bactéries et de substrat dans le fermenteur. Durant cette étape, la température et le pH ne sont pas dans le domaine d'exploitation car il y a présence d'oxygène, la température n'est pas stabilisée.

b) Phase de maintenance : changement de sonde/électrode, vidange du réacteur

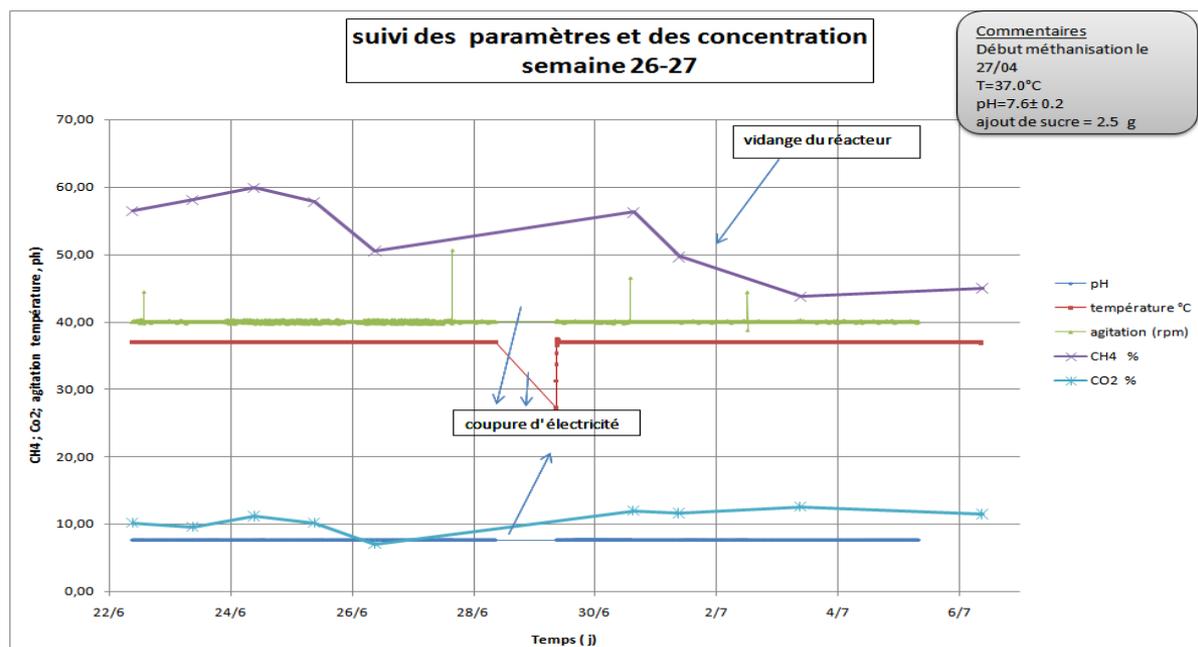
La phase de maintenance, tel que le changement de sonde/électrode, est susceptible d'introduire de l'air dans le milieu. La vidange du réacteur réalisée pour éviter un débordement, met le réacteur en dépression et introduit de l'air aussi.

c) Dérive accidentelle des paramètres

Il peut arriver que l'alimentation électrique soit interrompue, ce qui provoque l'arrêt du chauffage et l'agitation. L'arrêt de l'agitation entraîne une formation d'un film au-dessus du liquide qui peut créer une surpression si ce film n'est pas rompu.

L'arrêt du chauffage détériore les conditions de la digestion anaérobie : le biogaz produit dans ces phases présente des caractéristiques différentes (moins de méthane, plus de COV, comme il a été vu lors des premiers prélèvements au LBE de Narbonne sur leur pilote de 30 litres).

Le graphique 2 présente un exemple de courbe de suivi des paramètres en fonctionnement dégradé. Il représente l'évolution des courbes lors d'une coupure d'électricité et on peut observer sur les courbes de température, d'agitation, de pH, le manque de données durant cette période. Compte-tenu du faible nombre de mesures de la composition du biogaz, les variations de concentrations en méthane ne sont pas apparentes sur ce cas.



Graphique 2 : Exemple de courbe de suivi des paramètres (fonctionnement dégradé)

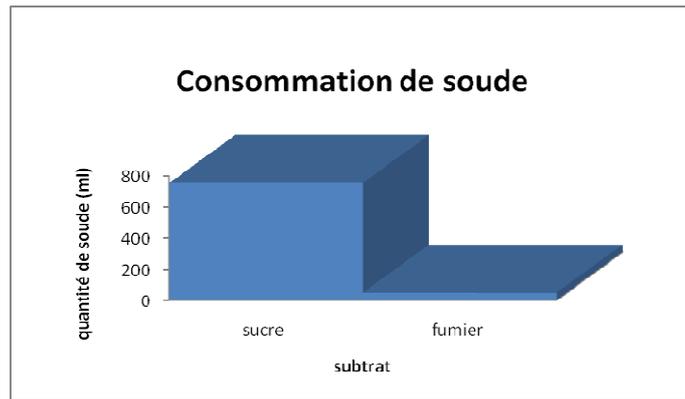
5.4.3 CONSOMMATION EN SOUDE

La soude sert à ajuster le pH pour éviter une chute de pH et l'inhibition de la méthanisation. La concentration de la soude introduite est de 2 mol/L.

La consommation de soude varie en fonction du type de substrat. La méthanisation du saccharose a demandé une plus grande quantité de solution de soude que la méthanisation du fumier pour un même temps de digestion.

Le graphique 3 présente la consommation de soude en fonction des substrats. La différence de consommation entre les deux substrats est très nette ; elle recouvre deux phénomènes :

- les conditions de régulation du pH ont été ajustées entre les deux essais (la gamme a été élargie, tout en gardant une valeur basse supérieure à 6,5 pour éviter des ajouts de soude trop fréquents),
- la méthanisation de fumiers équins semble produire moins d'acides (ou ils sont consommés plus rapidement) que la digestion du saccharose.



Graphique 3 : Consommation de la soude en fonction des substrats

Ce paramètre sera donc intéressant à examiner au cours des essais suivants.

6. ESSAIS REALISES EN 2009

6.1 DESCRIPTION DES PRODUITS

6.1.1 L'INOCULUM

L'inoculum, issu du centre de méthanisation de Noyon, est composé de matières organiques en cours de dégradation et de bactéries permettant cette dégradation.

Les principales caractéristiques de l'inoculum sont indiquées dans le tableau 3. Elles ont été déterminées respectivement d'après la norme NF-T90-101 (Février 2001)¹ sur la détermination de la demande chimique en oxygène et la norme NF- U44-171(Octobre 1982)² sur la détermination de la matière sèche. La détermination de la demande en oxygène permet d'estimer la quantité de matière organique. La quantité de matière sèche permet de distinguer s'il s'agit d'une méthanisation en voie humide ($MS \leq 15 \%$) ou en voie sèche ($15 \% < MS < 40 \%$). Dans notre cas, il s'agit d'une méthanisation en voie humide.

Analyse	Résultat	Méthode
DCO	610 g O ₂ /kg de MS	NFT 90.101
Matières sèches (MS)	4 %	NF U44 171

Tableau 3 : Principales caractéristiques de l'inoculum

6.1.2 LES SUBSTRATS

Les substrats sont des matières organiques introduites dans le fermenteur quotidiennement. Deux substrats ont été étudiés au cours de cette étude : du saccharose pour le premier essai, et du fumier équin [issu d'un centre équestre de Verneuil en Halatte (60)].

La charge volumique appliquée est de $0,6 \text{ kg.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ et correspond à la charge utilisée au centre de méthanisation d'où provient l'inoculum. Le saccharose introduit est pur et en poudre.

La valeur de la DCO du fumier sur paille est présentée dans le tableau 4.

Analyse	Résultat	Méthode	Composition
DCO	810 g O ₂ /kg de MS	NFT 90.101	Mélange de déjections de cheval et de pailles

Tableau 4 : Valeur de la DCO du fumier sur paille

¹ NF-T90-101 (Février 2001) : Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

² NF- U44-171(Octobre 1982) : Boues - Amendements organiques - Supports de culture - Détermination de la matière sèche.

Le fumier équin introduit a été préparé de la manière suivante :

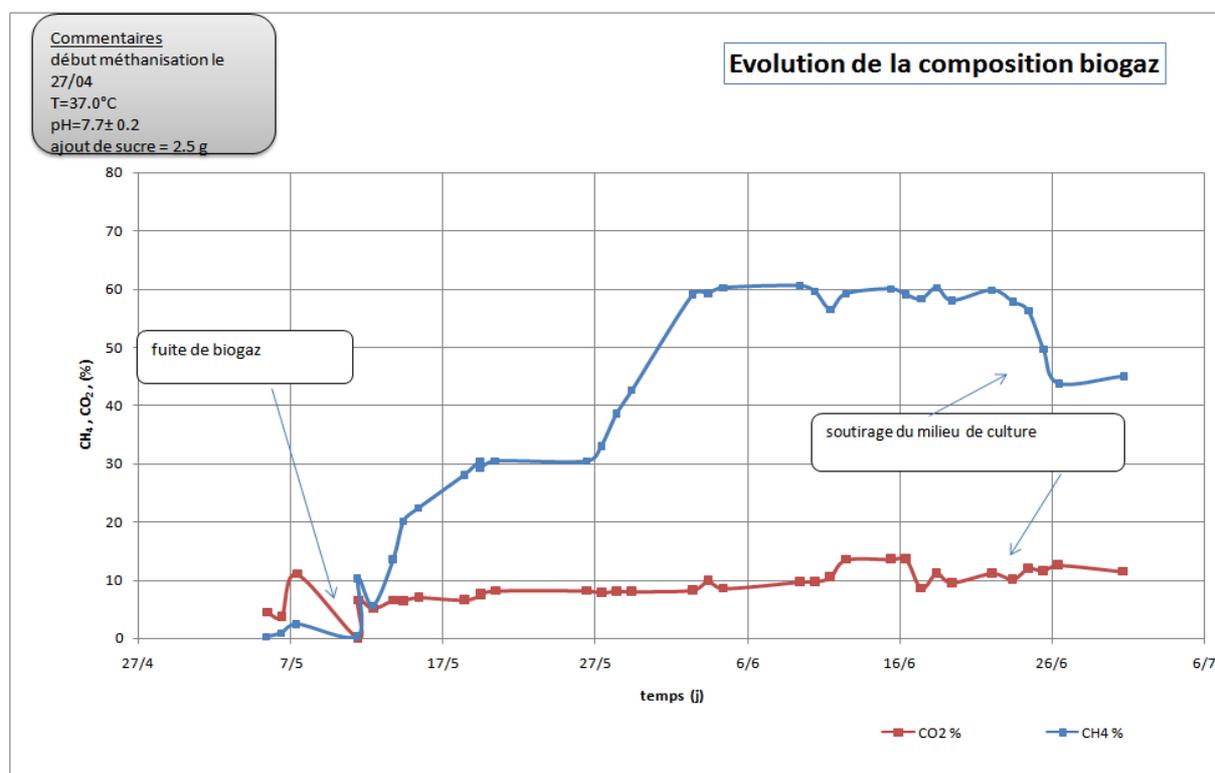
- les déjections de cheval et la paille ont été mixées jusqu'à obtenir une pâte,
- environ 2 litres d'eau ont été rajoutés au mélange pour obtenir une mixture liquide.

Au final, le substrat consistait en une pâte liquide d'aspect boueux, contenant de fins morceaux de pailles.

6.2 BIOGAZ ISSU DE LA DEGRADATION DU SACCHAROSE

Deux types de méthodes ont été mis en œuvre pour caractériser la composition en éléments majeurs du biogaz au fur et à mesure de sa génération :

- une analyse quotidienne avec l'analyseur Ecoprobe. Le graphique 4 illustre l'évolution du biogaz issu du saccharose,
- un prélèvement en sac Tedlar (sur 15 jours pour obtenir un volume suffisant) suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) / catharométrie.



Graphique 4 : Evolution de la composition du biogaz issu de la dégradation du saccharose

Les concentrations du biogaz en méthane et en gaz carbonique peuvent être interprétées de la façon suivante :

- Sur les premiers jours de la digestion, la concentration en CO₂ était supérieure à celle en méthane. Ce phénomène est lié aux deux causes suivantes :
 - d'une part, l'oxygène présent dans le ciel du réacteur au démarrage de l'essai est consommé pour former du gaz carbonique. La dégradation a donc initialement lieu en conditions aérobies,

- d'autre part, la plus grande concentration en CO₂ au début de la digestion recouvre une méthanisation par voie hydrogénotrophe (production de méthane à partir d'hydrogène et dioxyde de carbone). Durant cette phase, la présence d'hydrogène peut former une atmosphère explosive. Le manque de mesure de la teneur en hydrogène n'a pas permis de savoir s'il cette formation a eu lieu. Par la suite, la concentration en méthane a augmenté progressivement, jusqu'à atteindre une teneur de 60 % v/v.
- Durant la phase transitoire d'augmentation des concentrations du CH₄ et du CO₂ et de diminution de l'oxygène dans le biogaz, le mélange gazeux dans le ciel du réacteur a pu atteindre le domaine d'inflammabilité air/CH₄ et ainsi former une atmosphère explosive.

Cependant, l'évolution de la concentration en oxygène n'ayant pas pu être reconstituée bien que la mesure existait puisque l'analyseur Ecoprobe a eu un dysfonctionnement et le registre d'enregistrement des teneurs en O₂ n'a pas pu être prélevé, ce point associé à la formation probable d'une ATEX air/CH₄ ne peut être établi de façon définitive.

Le suivi des concentrations en méthane, CO₂ et oxygène fait partie des évolutions à réaliser sur le pilote.

Le tableau 5 reporte les concentrations en éléments majeurs du biogaz déterminées grâce à l'Ecoprobe 5 et à l'analyse par CPG.

Détermination	CH ₄ % v/v	CO ₂ % v/v	O ₂ % v/v	N ₂ % v/v	H ₂ S ppmv	Hydrocar- bures % v/v
Ecoprobe 5 (génération biogaz stabilisée)	60	10	donnée non relevée*	donnée non mesuré	donnée non mesuré	donnée non relevée
Ecoprobe 5 (moyenne)	45	1	donnée non relevée*	donnée non mesuré	donnée non mesuré	donnée non relevée
Prél. 15 jours, analyse CPG	47,4	3,6	10,3	37,2	34	1,5

* l'analyseur Ecoprobe a eu un dysfonctionnement et l'enregistrement des teneurs en O₂ n'a pas pu être relevé.

Tableau 5 : Concentrations en gaz majeurs du biogaz issus du saccharose (+ inoculum)

Les concentrations en méthane et CO₂ moyennes relevées sur l'Ecoprobe sont cohérentes avec les valeurs données par l'analyse. La forte proportion d'azote dans le mélange (correspondant à un relatif déficit en CO₂ par rapport à un biogaz de digesteur, normalement compris entre 20 et 40 % v/v) est due à l'introduction de gaz inerte (N₂) dans le réacteur pour déterminer les fuites. L'azote n'est pas consommé par la biodégradation, et l'atmosphère du réacteur n'a pas été renouvelée au cours de l'essai, la proportion d'azote reste donc importante sur toutes les déterminations.

Afin de connaître la composition en COV (composés mineurs) contenus dans le biogaz, des prélèvements ont été réalisés sur des tubes 3 zones de type « air toxics » d'après la procédure US EPA TO 17. Le biogaz a été prélevé durant 10 min avec un débit de 50 ml/min, ce qui représente un volume de gaz échantillonné de 0,5 litres. La sortie de la pompe de prélèvement était, comme pour l'analyseur Ecoprobe, reliée au ciel du réacteur de façon à ne pas mettre celui-ci en dépression.

Les prélèvements ont été réalisés à des moments différents. Les concentrations en composés volatils sont donc différentes. Les principaux composés détectés et leurs concentrations respectives sont reportés dans le tableau 6 suivant.

Concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Échantillon n°		
	1	2	3
Composé			
dioxyde de soufre	4000	4240	5340
acétone	194	70	70
2méthyl-1,3-butadiène	72	32	28
trans2-pentène	24	38	40
sulfure de carbone	900	350	374
triméthyl silanol	30	26	16
3-butène2-one	52	10	ND
n-hexane	ND	16	ND
2-methylfurane	22	14	14
3-methylfurane	32	16	20
terbutylether	40	16	22
benzène	190	98	154
cyclohexane	1120	1400	1220
toluène	98	52	56
3-methylthiophène	48	18	16
hexamethylcyclotrisiloxane	12	10	<LQ
m+p-xylène	26	14	14
1,2,4-trimethylbenzène	28	<LQ	<LQ
décamethylcyclopentasiloxane + nonanal	14	10	10

Tableau 6 : Composés en traces du biogaz issu du saccharose

Peu de composés sont détectés en concentrations supérieures aux limites de quantification (qui vont de 8 à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ selon les composés³). Les principaux composés mesurés sont des composés soufrés (dont le dioxyde de soufre, qui n'a jamais été cité sur une analyse de biogaz par CG/SM), et comme sur d'autres biogaz [11] des furanes, des éthers, des BTX, des alcanes, des aldéhydes et des siloxanes.

³ Ces limites, plus élevées que celles s'expliquent par le fait que le volume de prélèvement était limité à 0,5 litre pour ne pas saturer le système analytique en cas de fortes concentrations.

La présence de certains de ces composés est surprenante dans du biogaz issu de saccharose (qui ne contient pas de soufre) : ces composés proviennent donc probablement de l'inoculum.

La présence de siloxanes, habituelle dans les biogaz issus d'installations de stockage de déchets⁴, est également surprenante puisque l'inoculum est constitué de boues d'IAA et de lisiers de bovins.

Les principaux COV présents dans le biogaz sont les alcanes, les alcènes et les mono-aromatiques. Parmi les composés organiques volatils quantifiés, on retrouve de l'acétone, du benzène, du cyclohexane, du 3-butène-2-one et du toluène.

6.3 BIOGAZ ISSU DE LA DEGRADATION DU FUMIER EQUIN

L'analyseur Ecoprobe 5 est tombé en panne au début de l'essai de méthanisation de fumier équin. Le suivi journalier de l'évolution des concentrations en méthane et CO₂ n'a donc pas été possible. En conséquence, nous avons procédé à deux prélèvements en sac Tedlar de 3,8 litres, à quelques jours d'écart, pour analyse par CPG. Les résultats sont reportés dans le tableau 7 suivant.

Echantillon	CH ₄ , % v/v	CO ₂ , % v/v	H ₂ S, ppmv	H ₂ , ppm	N ₂ , % v/v
25/08/09	46,8	8,6	< 20	donnée non mesuré	donnée non mesuré
31/08/09	51	12,2	<20	< 50	41,3

Tableau 7 : Composition en gaz majeurs du biogaz issu du fumier équin

Le faible nombre de données obtenues sur cet essai ne permet pas de déterminer un comportement. Cependant, les teneurs en méthane et CO₂ mesurées à quelques jours d'intervalle sont cohérentes, et assez semblables à ce qui a pu être mesuré sur la digestion du saccharose. La proportion très élevée d'azote est également similaire à ce qui avait été mesuré lors du premier essai.

Cet essai demandera à être reconduit afin d'étudier la phase transitoire de montée en concentration pour le méthane et le gaz carbonique.

Comme pour la dégradation du saccharose, deux prélèvements de COV ont été réalisés. Les composés mesurés dans ce biogaz sont, contrairement aux résultats du premier essai, peu nombreux en concentrations très faibles, qui sont d'ailleurs différentes entre les deux prélèvements. On retrouve surtout des siloxanes mais en concentrations de 2 à 6 fois la limite de quantification, soit de 6 à 30 µg/m³ de biogaz.

6.4 DISCUSSION

Dans la littérature mentionnant des essais pilote de méthanisation sur du fumier équin [12], la composition du biogaz est comprise entre 50 et 75 % pour le méthane et de 25 à 45 % pour le dioxyde de carbone après une période de 46 jours de digestion.

⁴ Les siloxanes sont très employés dans les cosmétiques, les produits d'entretien et autres produits de consommation courante et sont donc très abondants dans les biogaz d'installations de stockage de déchets.

Les compositions des biogaz obtenus, qu'il s'agisse de la digestion du saccharose comme des fumiers équinés, sont assez proches des données de la littérature en ce qui concerne le méthane, mais pas pour le dioxyde de carbone. La faible quantité de dioxyde de carbone peut être expliquée par une dissolution du CO₂ dans l'eau contenue dans le réacteur, dans le système de mesure de la production de biogaz (éprouvette retournée sur un réservoir d'eau), et par des introductions dans le réacteur d'azote lors de certaines opérations (gaz neutre mais qui ne s'élimine pas).

Néanmoins les résultats d'analyses du biogaz issu de la dégradation du saccharose, obtenus par deux méthodes de mesure différentes, sont très proches et concordants.

La composition du biogaz issue de la dégradation du fumier, obtenue par chromatographie est également stable au cours du temps et semblable à la composition du biogaz de saccharose pour les éléments majeurs.

En début de méthanisation du saccharose, la teneur du CO₂ était plus élevée que la teneur en CH₄. Ceci peut être expliqué par la prédominance de la transformation par la voie hétérofermentaire des produits de la phase d'acidogénèse. Durant cette phase, de l'hydrogène est produit et peut former une ATEX. Le manque de mesure simultanée de la teneur en hydrogène n'a pas permis de savoir si une ATEX air/H² a eu lieu. La mesure simultanée de l'hydrogène dans le réacteur est un point d'amélioration pour l'exploitation de ce pilote de méthanisation.

Des atmosphères explosives peuvent également être formées au fur et à mesure que la concentration en CH₄ et CO₂ augmente au cours de la dégradation du saccharose et du fumier. La mesure simultanée de l'oxygène présent dans le réacteur devrait permettre d'éclaircir ce point.

Dans nos essais de méthanisation du saccharose et du fumier, une grande quantité d'azote était présente. Cette forte concentration était due entre autres, à l'introduction d'azote lors d'une détection de fuite. Il peut également y avoir eu formation d'azote par minéralisation des composés azotés émis au cours de la dégradation anaérobie de la matière organique.

Les résultats obtenus montrent que le pilote de méthanisation de 5 L, avec les conditions de régulation que nous avons appliquées, est adapté à la méthanisation car il y a production de biogaz en quantité significative dès les premiers jours de l'essai. Les quantités de matières mises en jeu sont suffisantes pour représenter le fonctionnement d'un digesteur de taille plus importante, et la production de biogaz est suffisante pour en permettre le suivi régulier.

7. ETUDE DES RISQUES

7.1 TABLEAU D'ANALYSE DES RISQUES

Afin d'identifier les principaux risques liés au pilote de méthanisation et les principales barrières (techniques et/ ou organisationnelles à mettre en place), une analyse des risques sur l'installation a été réalisée.

Elle est réalisée sur la base de constatations comme :

- l'introduction d'air dans le réacteur,
- l'obturation des canalisations,
- la surpression interne.

Celles-ci ont été observées lors de la mise en place du pilote et à partir des éléments recueillis dans le rapport sur l'étude des risques liés à l'exploitation des méthaniseurs agricoles [4].

L'étude des risques consiste à réaliser les étapes suivantes :

- Identifier de façon la plus exhaustive possible les phénomènes dangereux qualifiés d'accidents majeurs, en fonctionnement normal et dégradé.
- Répertorier les principales causes possibles de dégradation.
- Lister les barrières (techniques et/ou organisationnelles) de prévention et/ou de protection, mises en place ou à mettre en place, qui agissent sur le scénario d'accident identifié.

Le tableau de cette analyse des risques est présenté dans le tableau 8 ci après et reprend les principales causes d'accidents possibles.

Les phénomènes dangereux retenus dans le cadre de cette étude sont les suivants :

- Explosion,
- Dispersion toxique accidentelle,
- Incendie (feux torche),
- Epanchage,
- Surpression physique.

Ces phénomènes dangereux ont été décrits au chapitre 5.

Particularité de l'installation	Principales causes possibles	Evénement redouté central	Phénomènes dangereux	Barrières de sécurité	Remarques
	<p>Entrée d'air à l'intérieur de la cuve de 5 L :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Durant l'analyse du biogaz (introduction d'air lors de l'étalonnage de l'appareil après chaque points) -Lors de changement de sonde/ électrode et/ou tuyauteries -Entrée d'air lors du pompage du substrat (en cas obturation) -Opération de nettoyage (ouverture du réacteur) - Introduction d'inoculum et de substrat 	Formation Atex à l'intérieur du digesteur	<p>Explosion si présence d'une source d'inflammation (1)</p> <p>Dispersion H₂S Toxique (2)</p> <p>Rejet de milieu de culture à l'extérieur (3)</p> <p>Projection de morceaux de verres (4)</p>	<p>Faire l'étalonnage à l'azote</p> <p> limiter les changements de matériels</p> <p>Mesurer la teneur en oxygène dans le ciel gazeux</p> <p>Rabattre le sulfure d'hydrogène à l'aide d'oxyde de fer</p> <p>Chasser à l'azote avant le démarrage et l'arrêt de la méthanisation sous ventilation forcée.</p>	
	<p>Mise en suppression :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Obturation de la canalisation de sortie du biogaz -Arrêt de l'agitation (formation de la croûte à la surface surpression en dessous de la croûte) 	Surpression physique	<p>Rejet de biogaz vers les piquages entre sur le socle en acier (5)</p> <p>Feu de torche si présence d'un point d'inflammation (6)</p>	<p>Capteur de pression</p> <p>Prévoir une sortie supplémentaire pour le gaz retenu</p>	

Particularité de l'installation	Principales causes possibles	Evénement redouté central	Phénomènes dangereux	Barrières de sécurité	Remarques
	Obturation de la canalisation au point d'entrée du fermenteur		(3) Rejet de biogaz (7) Rejet de substrats (8)	Se munir d'un détecteur H ₂ S	
	Mise en dépression : -pompage du ciel pour remplir les sacs tedlar. -pompage du milieu de culture pour éviter le débordement du réacteur	Entrée d'air entraînant formation ATEX	(2) (3) (4) (1)		
	Sur remplissage du réacteur	Débordement du réacteur par les piquages sur le socle en acier	(2) (3)	Mesure du niveau	Pilote équipé d'une alarme de niveau
	Rupture de tuyauterie	Rejet de biogaz vers l'extérieur	(2) (4) (6)		
	Perte d'étanchéité entre le socle en acier et le la cuve de 5l	Rejet de biogaz vers l'extérieur	(2), (4), (6)	Maintenance préventive Vérification du joint	Un joint fait l'étanchéité entre le socle en acier et la cuve

Tableau 8 : Tableau d'analyse des risques

Il ressort de cette analyse des risques, la nécessité de mettre des dispositifs de mesure tels qu'un capteur de pression, un débitmètre, une mesure de niveau.

En plus de ces dispositifs, une information sur les risques sur l'exploitation du pilote est utile ainsi que les règles de sécurité à observer.

Quelques règles de sécurités sont préconisées au paragraphe 7.2.

7.2 CARACTERISTIQUE DE SECURITE

Le retour d'expérience, la phénoménologie des risques et l'étude des risques montrent que les produits utilisés et les composants du biogaz peuvent être à l'origine d'accidents Les tableaux 9 et 10 suivants indiquent la dangerosité des différents composants du biogaz et leurs caractéristiques de sécurité.

Produit	Inflam- mabilité	Instable	Explosif	Com- burant	Corrosif	Irritant	Eco- toxique	Odeur	Asphy- xiant
CO ₂									•
H ₂ S	•		•		•	•	•	•	
O ₂				•					
H ₂	•		•						
CH ₄	•		•						
N ₂									•
Soude					•				

Tableau 9 : Principaux dangers des composants du biogaz

Produits	Pression (kPa, bar)	LIE (% v/v)	LSE (% v/v)	Température Auto- inflammabilité (°C)
H ₂ S	1740 kPa à 20°C	4,3	45,5	270
H ₂	N/A	4	75	560
CH ₄	N/A	5	15	595
O ₂	N/A	Oxydant		N/A
CO ₂	57,3 bar			
N ₂				

N/A : non applicable

Tableau 10 : Caractéristiques de sécurité des composants du biogaz

Au vu des caractéristiques des produits utilisés ou présents dans le biogaz, de l'analyse des risques, quelques règles de sécurité sont données ci-dessous.

A partir de l'information tirée des différentes parties de cette étude (retour d'expérience, description des produits) et des constatations observées sur le pilote tel que :

- mise en dépression lors d'opération de soutirage de milieu,
- arrêt de l'agitation lors de coupure d'électricité entraînant la formation de croute emprisonnant le gaz en surpression en dessous,
- mise en surpression en cas d'oubli de l'ouverture de la vanne du biogaz.

Un certain nombre de mesures [13] à mettre en place pour l'exploitation du pilote de 5 litres sont résumées dans le tableau 11 ci-dessous :

Biogaz	Recommandation
Mesures générales de sécurité	<p><u>Fonctionnement normal :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Port du détecteur H₂S - Ventilation forcée dans le local - Formation du personnel sur les risques liés au biogaz <p><u>Maintenance (opération de soutirage ou changement de tuyauteries):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Port du détecteur H₂S - Ventilation forcée dans le local - Port de masque - Eviter les sources d'inflammation <p><u>Maintenance : ouverture du réacteur changement de sonde/électrode :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Port du masque - Port du détecteur H₂S - Ventilation forcée - Eviter les sources d'inflammation

Tableau 11 : Synthèse des règles de sécurité

8. AUTRES TRAVAUX REALISES

La mise en place de ce pilote a nécessité une recherche sur les règles de sécurité en laboratoire biotechnologique et une réflexion sur l'élimination de l'hydrogène sulfuré.

8.1 ADAPTATION DU LABORATOIRE A L'ACTIVITE DE LA BIOTECHNOLOGIE

Le pilote de méthanisation est placé dans un laboratoire de chimie destiné à l'analyse des gaz.

Afin de pouvoir utiliser le pilote dans de bonnes conditions, les règles de sécurité dans ce laboratoire ont été complétées par les règles de sécurité dans un laboratoire de biotechnologie.

8.1.1 REGLES DE SECURITE DANS UN LABORATOIRE CLASSIQUE DE CHIMIE

Ce sont des règles applicables en laboratoire de biotechnologie comme à l'ensemble des laboratoires [14], [15].

- Règles d'hygiène :

Ne pas introduire de nourriture au laboratoire.

Ne jamais boire, manger, fumer ou appliquer des produits cosmétiques.

Ne pas pipeter à la bouche.

- Organisation du travail et des procédures :

Les risques liés aux agents, produits, procédures et équipements mis en œuvre doivent impérativement être connus.

La conduite à tenir en cas d'accident doit être connue de tous.

Le plan de travail doit toujours être rangé.

Les déchets de laboratoire doivent être éliminés par des méthodes non dangereuses, conformément aux règles en usage.

- Vêtements de travail et équipement de protection individuelle :

Le port de la blouse est obligatoire pour tous les travaux en laboratoire.

Le port de lunettes à protection latérales est obligatoire pour toutes opérations comportant un risque de projection.

Le port des gants si nécessaire.

8.1.2 REGLE DE SECURITE DANS LES LABORATOIRES DE BIOTECHNOLOGIE

Ce sont des mesures complémentaires aux règles générales précédentes et applicables pour un niveau de sécurité 1. Les groupes de risques et les niveaux de sécurité sont présentés en annexe 6.

- Règles d'hygiène :

- Se laver les mains avant de quitter le laboratoire (ex : savon anti bactérien).

- Ne pas porter d'objets à la bouche.

- Ne pas porter les mains gantées au visage ou à la bouche.

- Organisation du travail et procédures :

Dans la mesure du possible, on évitera la création d'aérosols lors des différentes procédures de travail. La formation d'aérosols est le premier facteur de dissémination involontaire de matériels infectieux. De plus, on ne peut garantir que les agents biologiques entrant dans le méthaniseur soient non pathogènes. Cependant selon Moletta², il existe une flore bactérienne dans le biogaz (moins importante que la flore bactérienne du digesteur) qui dépendrait fortement de la flore bactérienne du digesteur et des déchets. Néanmoins l'AFSSET considère que l'injection dans le réseau de biogaz épuré issu de déchets organiques agricoles ne semble pas présenter de risque sanitaire.

Il n'existe pas de procédure particulière pour l'élimination des déchets issus des micro-organismes de classe et niveau de sécurité 1. A partir du niveau de sécurité 2, le matériel infectieux (déchets, biomasse, etc.) et tous les objets contaminés doivent être inactivés avant leur élimination définitive. Après l'inactivation, les matériels peuvent être éliminés selon les règles habituelles d'élimination des déchets ou réutilisés le cas échéant.

Le matériel après utilisation, s'il n'est pas à usage unique, doit être désinfecté et/ou stérilisé selon usage futur. La désinfection permet, par des procédés chimiques ou physiques, d'éliminer ou de tuer les agents biologiques. Néanmoins elle ne tue pas tous les microorganismes. La stérilisation est utilisée pour tuer ou éliminer tous les micro-organismes.

8.2 REFLEXION SUR L'ELIMINATION DU SULFURE D'HYDROGENE

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un composé toxique et malodorant présent lors de la dégradation de la matière organique lorsque les conditions sont réunies. La dangerosité du composé nécessite des mesures de prévention et/ou d'élimination. Une réflexion a été menée sur le choix du composé et de la méthode la plus adaptée au pilote pour éliminer le sulfure d'hydrogène. Le tableau 12 suivant compare ces différents composés et méthodes piégeant l'H₂S.

Composé	Efficacité	Commentaire
Charbon actif	Pas efficace	Capacité d'absorption faible ; doit être imprégné d'oxyde de fer ou de permanganate de potassium.
Oxygène	Efficace	Risque de formation Atex et inhibition de la méthanisation
Oxyde de fer	Efficace	$Fe_2O_3 + 3 H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$
Chlorure ferrique	Efficace ; inadaptée pour la méthanisation car solution trop acide	Formé à partir HCL et d'oxyde de fer (réaction exothermique) Soution de rouge brun qui réagit sur les sulfites ; pH 1.0 à 1.4 produit corrosif
Le procédé Nutriox est une méthode biologique préventive d'inhibition de la formation d'H ₂ S.	Efficace	Entraine motification de l'activité bactérienne. Utilisé pour les procédé aérobie

Tableau 12 : Composés et méthodes piégeant l'H₂S

L'oxyde de fer est le composé le plus approprié pour éliminer le sulfure d'hydrogène au sein du pilote car il est le seul composé qui n'influe pas sur la méthanisation et qui ne présente pas de risque d'explosion. L'oxygène est également efficace, c'est un moyen d'éliminer l' H_2S mais inapproprié dans le cas du pilote car il n'y a pas de sonde de mesure de l'oxygène gazeux. L'introduction d'oxygène non contrôlé peut conduire à la formation d'ATEX.

Cependant, l'évolution de la concentration en oxygène n'ayant pas pu être reconstituée bien que la mesure existait puisque l'analyseur Ecoprobe a eu un dysfonctionnement et le registre d'enregistrement des teneurs en O_2 n'a pas pu être prélevé.

En 2010, le programme d'appui technique du MEEDDM (DRA DRC 93 relatif aux risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets) comprendra une étude sur l'évaluation des matériels disponibles sur le marché pour la mesure en continu d' H_2S et une étude sur la constitution d'une base de données bibliographiques sur les conditions de formation d' H_2S lors de mélanges de co-substrats, éventuellement complétée par des expérimentations.

9. BILAN SUR LE PILOTE ET SON OPTIMISATION

9.1 BILAN SUR LE PILOTE

Le pilote de 5 L a été mis en route le 28 Avril 2009 et a fonctionné pendant 4 mois environ. Deux processus de méthanisation ont eu lieu dans ce pilote : la méthanisation du saccharose et la méthanisation du fumier équin. Il en ressort de ces 4 mois d'exploitation du pilote, une identification spécifique des paramètres optimums et le bilan des relevés et des analyses.

- Les paramètres optimums
 - pH= 7,6 pour une plage de mesure compris 0 et 14,
 - agitation = 40 rpm (rotation par minute),
 - température = 37°C pour une plage de mesure 15 à 80°C.
- le bilan des relevés et analyses

Les paramètres précédents étaient relevés toutes les minutes à l'aide d'un acquiiteur de données et permettait d'avoir le suivi 24h/24 des paramètres. Le suivi de l'évolution de la concentration du biogaz était réalisé quotidiennement à l'aide d'un analyseur infrarouge sauf pour la méthanisation du fumier équin pour lequel ce suivi a été réalisé par chromatographie en voie gazeuse (CPG). Deux prélèvements de COV sur des tubes 3 zones ont été réalisés. Un prélèvement en sac tedlar a été effectué pour la méthanisation du saccharose et deux prélèvements en sac tedlar pour la méthanisation du fumier en vue de l'analyse de la teneur en CH₄, CO₂, H₂S et hydrocarbures.

L'analyseur infrarouge est un matériel facile à manipuler. La seule contrainte d'utilisation de cet appareil était l'introduction d'oxygène dans le milieu (un blanc à l'air ambiant a été effectué après chaque analyse). Les appareils utilisés étaient toujours disponibles pour réaliser les manipulations.

9.2 L'OPTIMISATION DU PROCÉDE

Le pilote a été récemment installé. Afin de faciliter son utilisation, des modifications pourront être apportées sur le procédé lui-même et sur le suivi de la méthanisation.

La forte proportion d'azote dans le mélange (correspondant à un relatif déficit en CO₂ par rapport à un biogaz de digesteur, normalement compris entre 20 et 40 % v/v) est due à l'introduction de gaz inerte (N₂) dans le réacteur pour déterminer les fuites lors du prélèvement séquentiel du ciel gazeux du pilote.

L'appareil Ecoprobe possède également une cellule électrochimique qui permet de mesurer l'oxygène dans des teneurs allant théoriquement de 0 à 100 % v/v. Cette mesure, qui n'est accessible qu'après récupération des données enregistrées par l'appareil, n'a pas pu être utilisée au cours des essais réalisés en 2009, l'appareil étant tombé en panne au cours du deuxième essai (fumiers équins) : les données proviennent uniquement des relevés manuels.

La plus grande concentration en CO₂ au début de la digestion recouvre une méthanisation par voie hydrogénotrophe (production de méthane à partir d'hydrogène et dioxyde de carbone). Durant cette phase, la présence d'hydrogène peut former une atmosphère explosive. Le manque de mesure sur la teneur en hydrogène n'a pas permis de savoir si cette formation a eu lieu.

Le tableau 13 suivant présente un récapitulatif des contraintes rencontrées et des améliorations apportées.

Partie de l'installation concernée	Contraintes rencontrées	Améliorations proposées	Remarques
Analyseur infrarouge CH ₄ /CO ₂ . Analyseur H ₂ et H ₂ S	Manque de suivi de la composition du biogaz. Pas d'analyseur en continu	Mise en place d'une micro chromatographie ou s'équiper d'un matériel spécifique en continu de préférence. Prévoir analyse continue H ₂ et H ₂ S.	Analyseur infrarouge utilisé peut être mis en continu mais n'enregistre pas les données.
Dispositif de mesure du débit	Détermination du débit approximatif	S'équiper d'un analyseur automatique de débit	/
Mesure de l'oxygène	Pas de suivi de l'oxygène dans le ciel gazeux	Analyseur O ₂ pour produits sous atmosphère modifiée peut être couplé à la mesure de CH ₄ /CO ₂ .	Peut permettre de prévenir la formation Atex
Mesure de la pression du réacteur	Aucun indicateur de pression sur le réacteur	Manomètre numérique avec une pression relative de 0 à 6 bars (capteur de pression)	Le baromètre permettra de savoir s'il y a une suppression
Différentes sorties	Les tuyaux de canalisation sont en silicone	Faire des canalisations en téflon plus inerte chimiquement.	Fuites possibles sur les tuyaux siliconés et adsorption des COV sur la silicone.

Tableau 13 : Récapitulatif des contraintes identifiées et des améliorations apportées

10. CONCLUSION

Les principaux objectifs de cette étude étaient l'installation d'un pilote de 5 l, le suivi de la méthanisation et la réalisation d'une analyse des risques.

Le pilote a été installé à la mi-avril et a été mis en route fin avril 2009.

Les premiers résultats d'analyse du biogaz sont satisfaisants et donnent une composition du biogaz issu du saccharose de 47,4 % de CH₄ et 3,6 % de CO₂.

En début de méthanisation du saccharose, la teneur du CO₂ était plus élevée que la teneur en CH₄. Ceci peut être expliqué par la prédominance de la transformation par la voie hétérofermentaire des produits de la phase d'acidogénèse. Durant cette phase, de l'hydrogène est produit et peut former une ATEX. Le manque de mesure sur la teneur en hydrogène n'a pas permis de savoir si cette formation a eu lieu.

Des atmosphères explosives peuvent également être formées au fur et à mesure que la concentration en CH₄ et CO₂ augmente au cours de la dégradation du saccharose et du fumier.

Le suivi de la méthanisation a été réalisé en grande partie par une analyse infrarouge « Ecoprobe » qui a permis de suivre les teneurs en méthane et dioxyde de carbone. Néanmoins des améliorations pourront être apportées au suivi de la méthanisation, tel que le suivi en continu de la production de biogaz avec un microchromatographe, la mesure du débit, la mise en place d'un indicateur de pression et la mesure d'oxygène, d'hydrogène et d'H₂S.

L'étude de risque portait sur la méthanisation dans le pilote de 5 L et pour mener à bien cette étude, l'évaluation des risques s'est appuyée sur les informations recueillies au cours des étapes suivantes :

- Description du pilote de méthanisation,
- Retour d'expérience issu de la base Aria et de littérature,
- Phénoménologie des risques,
- Des résultats d'analyse du biogaz et la description des réactifs.

Il en ressort de cette étude d'abord les principales causes possibles d'accidents liés à l'exploitation de la méthanisation comme par exemple :

- l'entrée d'air pouvant provoquer des ATEX,
- la surpression pouvant provoquer le rejet du biogaz et/ou le feu de torche.

Les accidents liés à ces risques peuvent survenir lors du fonctionnement en mode dégradé du pilote c'est-à-dire lors des opérations de curage, de suppression.

Au vue de ces risques, quelques règles de sécurité sont apportées comme le port de détecteur ou la ventilation forcée des locaux.

Néanmoins des améliorations ont été proposées suite à l'analyse des risques. Elles sont adaptées pour l'extrapolation à l'échelle agricole ou industrielle.

Une meilleure relation entre les produits et les conditions d'entrée, ainsi que l'extrapolation à échelle agricole pourront être réalisées grâce à l'analyse en continu du biogaz et la mesure du débit.

D'autres analyses peuvent compléter les analyses existantes telles que la mesure de la concentration en hydrogène, la mesure de l'oxygène gazeux et de l'H₂S. Ces analyses aideront à la détermination d'ATEX dans le biogaz.

En 2010, le programme d'appui technique du MEEDDM (DRA DRC 93 relatif aux risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets) comprendra une étude sur l'évaluation des matériels disponibles sur le marché pour la mesure en continu d'H₂S et une étude sur la constitution d'une base de données bibliographiques sur les conditions de formation d'H₂S lors de mélanges de co-substrats, éventuellement complétée par des expérimentations.

Maintenant que le pilote a été mis en place, des études complémentaires peuvent être réalisées pour suivre l'évolution des concentrations à l'intérieur sans entrée d'air, et pour évaluer les risques de formation d'une ATEX lors des premières phases du processus de méthanisation.

11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **BAYARD, Rémy et GOURDON, Rémy (2007)** : Traitement biologique des déchets. *Techniques de l'ingénieur*. J3966 (8 pages).
2. **MOLETTA, René (2008)**. *La méthanisation* . Ouvrage collectif, Edition Tec Doc - Lavoisier. ISBN : 978-2-7430-1036-2.
3. **DUPONT, Laurent et PAILLART, Alexandra.(2008)** *Etude des risques liées à l'exploitation des méthaniseurs agricoles*. Rapport INERIS, référence DRA-07-88414-10586B (91 pages), Verneuil en Halatte.
4. **GÖRISH, UWE et HELM, MARKUS (2008)**. *La production de biogaz* : Ulmer, Ed.. ISBN : 9782841383177 (120 pages).
5. **ADAM, Karine (2009)**. *Résultat de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la dégradation des alques vertes (ulves)*. Rapport Ineris, référence DRC-09-108407-10226A (15 pages), Verneuil en Halatte.
6. **INRS. (2009)**. Fiche toxicologique (Sulfure d'hydrogène). Consulté sur Sécurité et santé au travail : [www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/7008E2AFB2FA8383C1256CE8005AE8BA/\\$FILE/ft32.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/7008E2AFB2FA8383C1256CE8005AE8BA/$FILE/ft32.pdf)
7. **PETIT, Jean-Michel et POYARD, Jean Louis (2004)**. Les mélanges explosifs. Gaz et vapeur.. : Brochure INRS (96pages). Vol. ED97.
8. **DUPONT, Laurent (2006)** : "Explosion Characteristics of synthesised biogas at various temperatures" Journal of Hazardous Materials, vol B136, p 520-525.
9. **VOLMAR schröder et Molnarne Maria** : « *Explosion protection for biogas plants* », *Federal Institute for Materials Resarch and Testing (BAM)*.
- 10 **Santé humaine** –Extrait de Chapter summaries from the environmental Issues Ressources Centre. http://www.prairieswine.com/porkinsight/environmental_issues/pdf/Health-Francais.pdf
11. **AFSSET (2009)** : « Risques sanitaires du biogaz. Évaluation des risques sanitaires liés à l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel ». Rapport d'expertise collective, 174 p. Téléchargeable sur le site de l'AFSSET : http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/058412092985118807049572120143/biogaz_oct08.pdf
12. **KUSCH S., OECHSNER H., JUNGBLUTH T. (2008)** : "*Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems*". *Biores. Tchnol.*, vol 99, pp 1280-1292
13. **INERIS**. Règles de sécurité des installations de méthanisation agricole. Recueil (23 pages).
14. **INRS (1996)**. Maîtrise du risque dans l'emploi des agents biologiques. Brochure 1 : méthodes, application, problème de sécurité. ISBN : 92-843-2098-4.
15. **INRS (2000)** : Maitrise du risque dans l'emploi des agents biologiques : Brochure 2 - Travail dans les Laboratoires. ISBN : 92-843-2138-7.

12. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation
1	Les effets sur l'homme de l'H ₂ S
2	Les différents piquages pour les appareils de mesures et de prélèvements
3	Fiche d'utilisation de l'analyseur infrarouge (Ecoprobe)
4	Protocole de prélèvement des COV
5	Les résultats de prélèvement des COV
6	Les groupes de risques et les niveaux de sécurité

ANNEXE 1

Les effets sur l'homme de l'H₂S

Tableau récapitulatif des effets de l'hydrogène sulfuré sur l'homme

Concentration (ppm)	Symptômes
0.008	Seuil de détection olfactive
10	Seuil de tolérance pour une exposition prolongée
70-150	Symptômes légers après plusieurs heures d'exposition
100	Seuil d'anesthésie olfactive
170-300	Concentration maximale pour une 1 heure d'exposition sans conséquences toxiques graves
400-700	Dangereux pour 30 à 60 minutes d'exposition
>700	Mortels en 30 minutes

ANNEXE 2

**Les différents piquages pour les appareils de
mesures et de prélèvements**

Analyseur de gaz

Analyseur de gaz (ecoprobe) → mesure de CH_4 , HCT, CO_2 , par infrarouge et O_2 par cellules électrochimique.

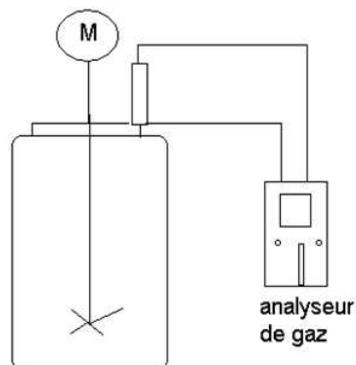
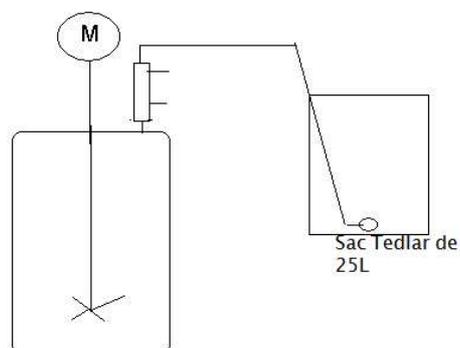


Schéma de l'analyseur

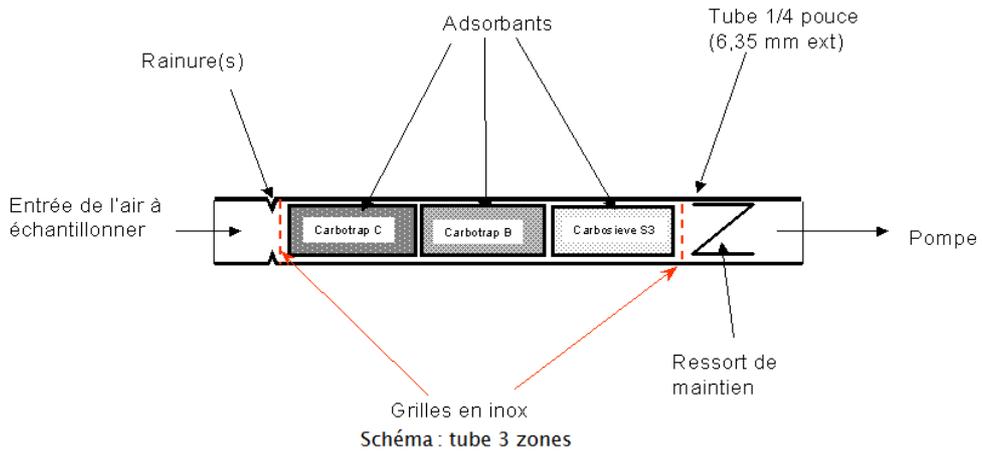
Sac prélèvement de Biogaz

Sac Tedlar → prélèvement de biogaz pour analyses

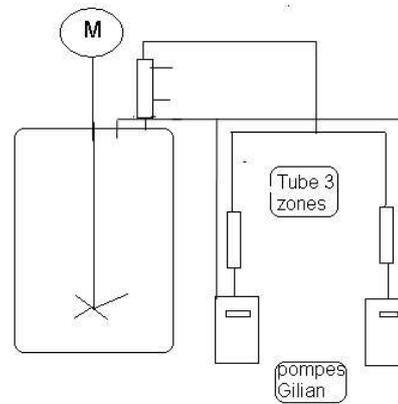


Tube de prélèvement

Tube 3 zones → prélèvement des COV pour analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG).
Limite de détection chromatographie : 5 nanogramme



Tube de prélèvement



Prélèvement avec des pompes

ANNEXE 3

Fiche d'utilisation de l'analyseur infrarouge (Ecoprobe)

1. OBJECTIF

Le présent mode opératoire a pour objectif de définir les différentes modalités du fonctionnement de l' Ecoprobe 5.

2. CHAMP D'APPLICATION

Mesures émissions de méthane, COV, HCT, CO₂, O₂, température, pression dans le sol - Possibilité de mesures surfaciques (chambre à flux).

3. DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

Notice d'utilisation de l'appareil.

4. PERSONNEL

Tout personnel habilité DESP/DRC.

5. MATERIELS

- Système ECOPROBE 5,
- Chargeur de batterie 220V,
- Câble de connexion PC,
- CD-ROM Logiciel Ecoprobe_View,
- Canne de prélèvement + embase caoutchouc,
- 2 clés outils plastiques ouverture chambre PID.

6. CONSOMMABLES

- Tube Tygon (réf R3603/Ø int.6.4mm-1/4, Ø ext.9.6mm-3/8)
- Filtres anti-poussière MANN Filter WK31/2.

UTILISATION DE L'ECOPROBE 5 ANALYSEUR IR/PID

7. RÉALISATION

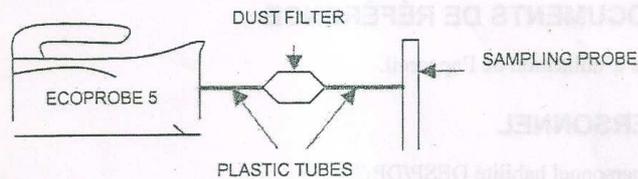
7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

Vérifier que l'étalonnage est eu lieu depuis moins de 6 mois et avant le départ, que l'appareil soit chargé car le temps de chargement est assez long.

7.2. SUR SITE

7.2.1. Montage

Montage et connexion des éléments constitutifs :



Connection of dust filter

7.2.2. Paramétrage

Rappel : PID → mesure des COV
IR → mesure du CH₄, CO₂ et HCT

Pour démarrer l'appareil, appuyer sur "ON". le niveau de la batterie s'affiche. Appuyer ensuite sur le curseur droit symbolisé par "▶", le menu principal apparaît :

Afin de paramétrer la zone sur laquelle on va réaliser la série de mesures, se placer sur "LOCALITY MANAGEMENT" avec le curseur analogique et valider en pressant "▶". Choisir open LOCALITY 1 et valider à nouveau. Si on veut travailler sur 2 zones en même temps, paramétrer Locality 1 et locality 2, l'accès sera pour effectuer les mesures sera plus rapide.

"CONTINUOUS MEASUREMENT" permet de réaliser des mesures sans enregistrer les données.



En ouvrant alpha.ix, on a d'abord une grille de localisation des points puis en cliquant sur OK, on a un écran avec 5 graphiques (PID, CH4, TP, CO2, vide). Pour avoir les données pour chaque point, cliquer droit sur le point désiré, puis gauche sur « current », on obtient une courbe. Appuyer alors sur « export », et enregistrer dans le dossier voulu. Les données ainsi obtenues seront sous forme **.txt** à reconvertir.

8. MAINTENANCE COURANTE

Voir manuel constructeur sur CD-ROM (changement des filtres de protection, piles, nettoyage de la tête de prélèvement, etc..).

9. CONTROLE METROLOGIQUE

Manuel d'utilisation de l'analyseur.

ANNEXE 4

Le protocole de prélèvement des COV

PROTOCOLE DE PRÉLÈVEMENT DE COV DANS L'AIR OU LES GAZ DU SOL PAR POMPAGE SUR TUBE D'ADSORBANT

Objectif : prélever les composés organiques volatils présents dans un milieu gazeux pour analyse par thermodésorption - chromatographie gazeuse – détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse.

Tube à simple lit d'adsorbant (C5 à C8 environ)

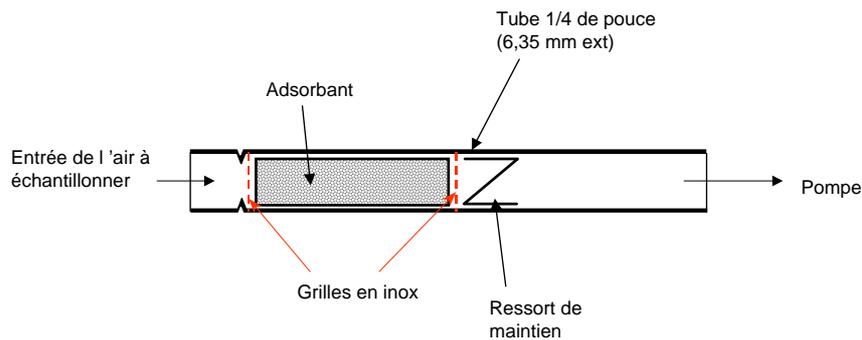


Figure 5 : tube à simple lit d'adsorbant

Tube 3 zones de type « Air Toxics » (procédure US EPA TO 17) : C3 – C 12

Attention au sens de prélèvement : la (les) rainure(s) côté air à échantillonner

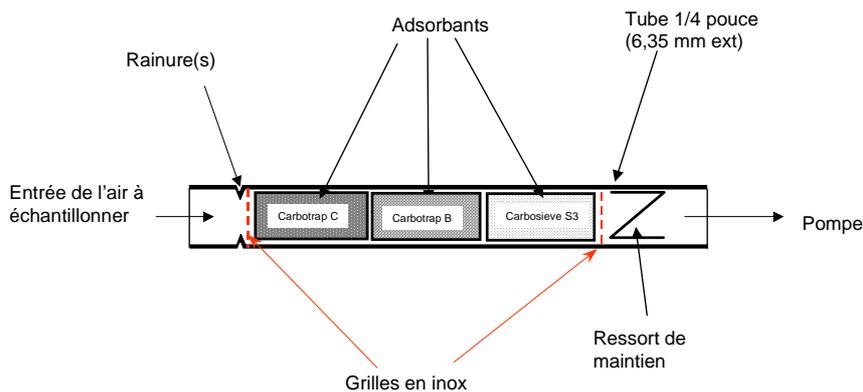


Figure 6 : tube de prélèvement de COV à 3 adsorbants

Préparation : les tubes doivent être fournis par le laboratoire d'analyse, propre et vérifiés selon leur procédure interne. Le niveau de blanc doit être compatible avec les concentrations attendues (dans l'air ambiant, le benzène et les autres COV toxiques peuvent se trouver à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Le débit des pompes de prélèvement aura préalablement été calibré à l'aide du dispositif adapté (par exemple un Gilibrator® pour les pompes Gilian) et d'un tube de prélèvement du même type que ceux utilisés.

Prélèvement : sur le terrain, les tubes sont débouchés (dévisser les bouchons swagelock, voir photos 2 et 3) ; raccorder l'entrée du tube de prélèvement à l'aide d'un raccord Swagelock à un tube en Teflon (matière qui n'adsorbe pas les COV) qui sera introduit dans la zone à échantillonner (sans raccord pour un prélèvement d'air ambiant). La sortie du tube sera raccordée directement au swagelock monté sur la pompe. Démarrer la pompe. Décompter le temps pour réaliser un prélèvement du volume souhaité (exemple 10 minutes à un débit de 100 ml/min pour un prélèvement de 1 litre, 20 minutes pour 2 litres etc.). Les débits de prélèvements adaptés aux tubes 3 zones vont de 20 à 200 ml/min (débits vérifiés par l'INERIS), les débits optimum étant compris entre 50 et 100 ml/min.

A la fin du prélèvement, arrêter la pompe, débrancher les deux extrémités du tube de prélèvement, replacer les bouchons Sawgelock, bien les refermer. Mettre les tubes dans une pochette qui portera les références du tube : code-barre, numéro du tube, date et heure du prélèvement, durée de pompage... (ne pas mettre d'étiquette directement sur le tube, celui-ci étant chauffé pour la désorption jusqu'à 350 °C). Reporter les informations (y compris le numéro de pompe) sur les feuilles de prélèvement.

Conservation – transport : idéalement, dès après le prélèvement, les tubes doivent être stockés, bien fermés, à froid ($T = 4\text{ °C}$) et pour l'analyse des composés les plus légers (éthane, éthylène, chlorure de vinyle) l'analyse doit être réalisée dans les 24 heures. En revanche les prélèvements de BTX et chlorés tels TCE et PCE sont stables à température ambiante pendant plusieurs semaines.



Photo 2 : ensemble du matériel (outils, tube Téflon, tube COV, pompe Gillian)



Photo 3 : positionnement de la paire d'outils pour ouvrir le tube

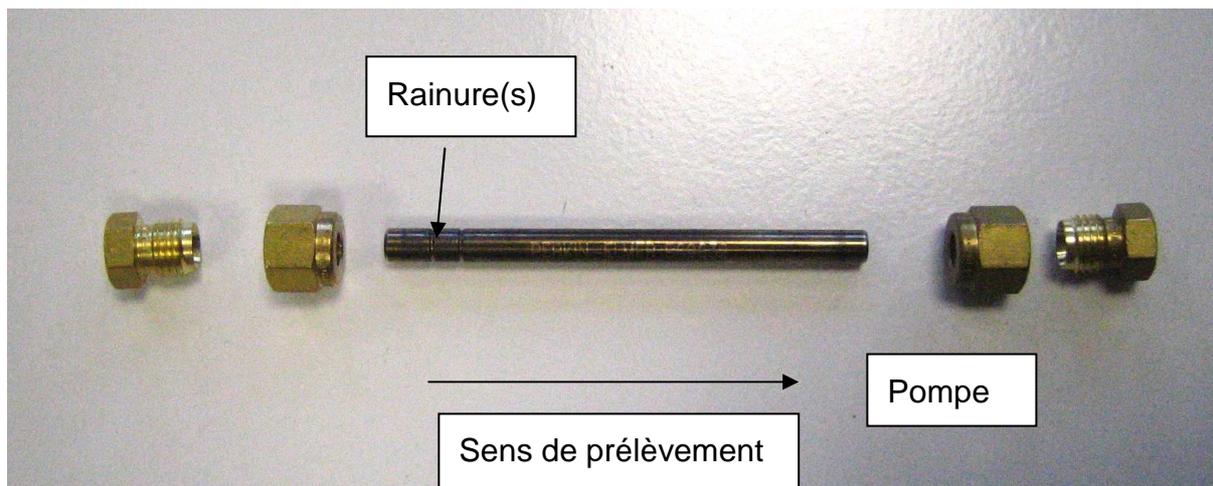


Photo 4 : tube, écrous et bouchons

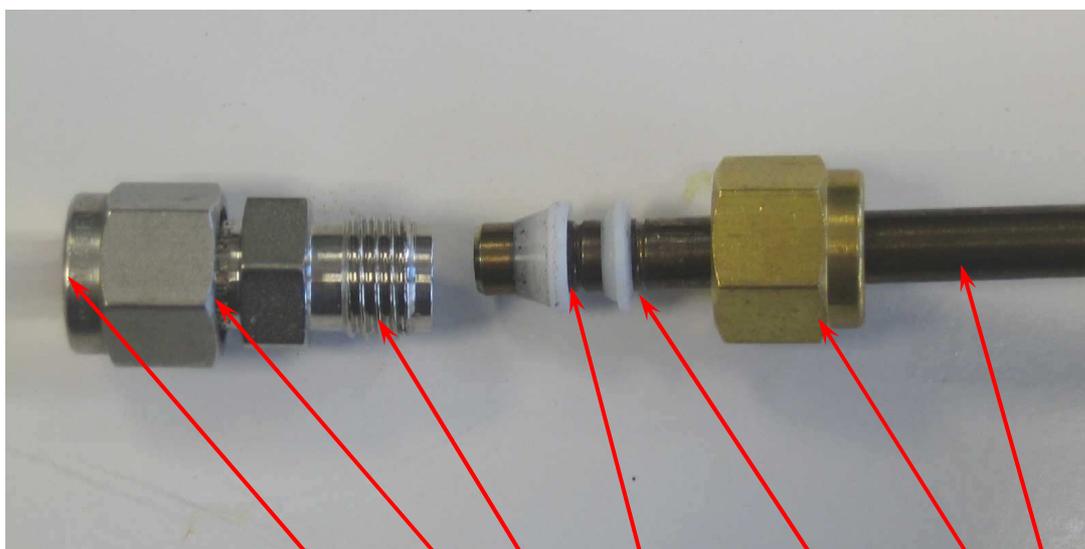


Photo 5 : connexion (tube Teflon, écrou, union, bague avant, bague arrière, écrou, tube COV)



Photo 6 : déclenchement de la pompe pour démarrer ou arrêter le prélèvement

ANNEXE 5

Le résultat de prélèvement de COV

Attention : au-delà du 09/8/2009, vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable d'affaire.

Nota : ce document a été émis et est géré par l'unité « Ressources Analytiques »

Original :	TRIBOUILLY Benoît	Copie (s) : 6 16/07 MWE	DH Dossier maître (U-BOITELOUP) FFV
Demandeur interne	TRIBOUILLY Benoît	Client externe :	
Contribution n° :	104114	PRESTATION N° :	104113
Commande / Bon N° :	17071	Demande du :	19/05/2009
Date de réception des objets soumis à essai :	19/07/2009		

Objets soumis à essais : Entièrement consommés
Retournés pour destruction après stockage

Retournés pour restitution au demandeur

Exposé de la demande :

Screening et semi quantification de COV sur 3 tubes CT300.

Description du mode opératoire :

Injection par thermodésorption des tubes sur système ATD400
Analyses par CG/SM

Prestation Cofrac : OUI NON

Dates de traitement (extraction, minéralisation...) et d'analyse :

Référence INERIS	Référence externe	N°tube	Date de traitement
09AN576	Tube n°1	G0106486	07/07/2009
09AN577	Tube n°2	G0112522	07/07/2009
09AN578	Tube n°3	G0105549	08/07/2009

Résultats des screening et de la semi-quantification en SM (ng sur le tube):

Screening :

- ANNEXE 1 : chromatogrammes des échantillons 09AN576, 09AN577, 09AN578, (vue large)
- ANNEXE 2 : détail du screening de l'échantillon 09AN576 de 3 à 20 minutes
- ANNEXE 3 : détail du screening de l'échantillon 09AN576 de 19.5 à 42.5 minutes
- ANNEXE 4 : détail du screening de l'échantillon 09AN577 de 3 à 20 minutes
- ANNEXE 5 : détail du screening de l'échantillon 09AN577 de 19.5 à 42.5 minutes
- ANNEXE 6 : détail du screening de l'échantillon 09AN578 de 3 à 20 minutes
- ANNEXE 7 : détail du screening de l'échantillon 09AN578 de 19.5 à 42.5 minutes

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

Résultats de la quantification :

Constituants	09AN576	09AN577	09AN578	LD	LQ
	Masse (ng)				
dioxyde de soufre	2 000.3	2 118.7	2 674.9	1.3	3.9
acétone	96.8	34.6	35.5	1.3	3.9
2-méthyl-1,3-butadiène	36.2	15.8	14.4	1.9	5.7
trans-2-pentène	12.2	19.2	20.2	2.2	6.6
sulfure de carbone	448.8	175.1	187.2	1.3	3.9
triméthyl silanol	15.3	12.6	8.2	1.3	3.9
3-butène-2-one	26.4	5.2	<LD	1.3	3.9
n-hexane	<LD	7.9	<LD	1.9	5.6
2-méthyl furane	10.6	7.1	6.7	1.3	3.9
3-méthyl furane	15.9	8.2	10.0	1.3	3.9
tertbutyléthyl éther	20.3	8.4	10.6	1.3	3.9
méthylcyclopentane + tétrahydrofurane	<LQ	<LQ	<LQ	1.5	4.5
benzene	95.2	48.8	76.7	1.5	4.6
cyclohexane	555.9	698.1	610.2	3.0	9.0
thiophène	6.1	<LQ	<LQ	1.3	3.9
2,3-dihydro-1,4-dioxine	13.6	<LD	<LD	1.3	3.9
cyclohexène	4.4	<LQ	<LQ	1.3	3.9
isooctane (2,2,4-triméthylpentane)	<LQ	<LQ	<LQ	1.1	3.3
Composé non identifié	9.9	13.2	<LD	1.3	3.9
1,4-dioxane	32.9	<LQ	<LD	1.3	3.9
toluène	49.2	25.9	27.5	1.3	3.9
2-méthylthiophène	<LQ	<LQ	<LD	1.3	3.9
3-méthylthiophène	24.4	8.6	7.5	1.3	3.9
n-octane	<LD	<LD	<LD	1.7	5.2
hexaméthylcyclotrisiloxane	5.7	4.5	<LQ	1.3	3.9
furaldéhyde	<LQ	<LD	<LD	1.3	3.9
méthyléthyl disulfide	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
propanolméthoxy-acétate	<LD	<LQ	<LQ	1.3	3.9
ethylbenzene	<LQ	<LQ	<LQ	1.7	5.0
m/p-xylene	12.8	6.7	6.6	1.8	5.3
phényléthyne	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
n-nonane	<LD	<LD	<LD	2.1	6.2
styrene	<LQ	<LQ	<LQ	2.6	7.7
o-xylene	6.3	<LQ	<LQ	2.0	5.9
5-méthyl-2,3-dihydrothiophène	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
cumene(méthylethylbenzene)	<LQ	<LQ	<LD	2.1	6.3
octaméthylcyclotétrasiloxane	<LQ	<LQ	<LQ	1.3	3.9
n-propylbenzène	<LD	<LD	<LD	2.6	7.7
1-ethyl,3-méthylbenzene	<LQ	<LQ	<LQ	3.0	8.9
1-ethyl,4-méthylbenzene + phénol	<LQ	<LQ	<LQ	2.7	8.1
benzaldéhyde + 1,3,5-triméthylbenzene	<LQ	<LQ	<LQ	3.3	10.0
6-méthyl,5-heptène-2-one	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

1-ethyl,2-methylbenzene	<LD	<LD	<LD	3.1	9.4
n-decane	<LD	<LD	<LD	3.1	9.4
octanal	<LQ	<LD	<LD	1.3	3.9
1,2,4-trimethylbenzene	13.6	<LQ	<LQ	4.2	12.5
thiophènegarboxaldéhyde	<LQ	<LQ	<LQ	1.3	3.9
hydroxybenzaldéhyde	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
acétophénone	<LQ	<LQ	<LQ	1.3	3.9
undécane	<LD	<LD	<LD	6.5	19.4
décaméthylcyclopentasiloxane + nonanal	6.7	4.8	5.1	1.3	3.9
1.2.3-trithiolane	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
dodécane	<LD	<LD	<LD	17.6	52.7
décanal	<LQ	<LQ	<LQ	1.3	3.9
naphtalène	<LQ	<LQ	<LD	1.3	3.9
dodécaméthylcyclohexasiloxane	<LQ	<LQ	<LD	1.3	3.9
tétradécaméthyl hexasiloxane	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9
acide phtalique	<LD	<LD	<LD	1.3	3.9

ND (non détectés) = inférieurs à la limite de détection, indiqués <LD
 Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

Les cellules grisées correspondent à des composés dont nous n'avons pas d'étalons correspondants. Ils ont donc été quantifiés par rapport au toluène.

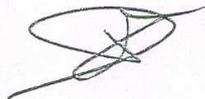
Les quantités de dioxyde de soufre sont données de façon très indicative puisqu'il est le composé qui sort au moment de l'allumage du filament, le pic apparaît donc déformé.

Assurance qualité :

	Résultat	Commentaires
Matériau de référence		
Etalon de contrôle de justesse de la gamme d'étalonnage		
Incertitudes		
Limites de détection (LD)	Voir tableau ci-dessus	
Limites de quantification (LQ)	Voir tableau ci-dessus	
Rendement d'extraction	Sans objet	

Date/Visa 15/09/09
 Responsable technique : D. GRANIER

Date/Visa 09 juillet 2009
 Technicienne : F. FUVEL




Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée

ANNEXE 6

Les différents niveaux de risques et de sécurités

Les groupes de risques et les niveaux de sécurité

Les micro-organismes sont classés en quatre groupes de risque selon leur potentiel de risque. Dans la directive 90/679/CEE, ce classement est fondé sur le risque infectieux pour l'homme¹.

Groupe 1 : un agent biologique du groupe 1 n'est pas susceptible de provoquer une maladie chez l'homme.

Groupe 2 : un agent biologique du groupe 2 peut provoquer une maladie chez l'homme et constituer un danger pour les travailleurs. Sa propagation dans la collectivité est improbable ; il existe généralement un traitement efficace ou prophylaxie¹.

Groupe 3 : un agent biologique du groupe 3 peut provoquer une maladie grave chez l'homme et constituer un danger sérieux pour les travailleurs ; il peut présenter un risque de propagation dans la collectivité, mais il existe généralement une prophylaxie ou un traitement efficace.

Groupe 4 : un agent du groupe 4 provoque des maladies graves chez l'homme et constitue un danger sérieux pour les travailleurs ; il peut présenter un risque élevé de propagation dans la collectivité, il n'existe généralement pas de prophylaxie ou de traitement efficace.

L'importance des mesures à prendre est fonction du potentiel de risque de l'agent biologique utilisé. De ce fait, la directive définit quatre niveaux de sécurité correspondant aux quatre groupes de risque.

Niveau de sécurité	Objectifs de prévention (d'après la directive 90/679/CEE)
1	Empêcher la dissémination de grandes quantités de produit en suspension avec les effluents gazeux
2	Minimiser la dissémination de produit, minimiser les aérosols
3	Empêcher la dissémination de produit, empêcher la dissémination d'aérosols