

RAPPORT D'ÉTUDE DRA-11-111873-05940A

20/06/2011

EAT DRA-DRC 93 - Risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets

Opération B : Evaluation des performances métrologiques d'appareils de mesure d'H₂S dans le biogaz



EAT DRA-DRC 93 - Risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets

Opération B : Evaluation des performances métrologiques

d'appareils de mesure d'H₂S dans le biogaz

<u>Liste des personnes ayant participé à l'étude</u> : Sébastien Evanno, Isabelle Zdanevitch, Sabine Kasprzycki, Nicolas Lépine, Jean-Charles Morin

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 équivalent 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	Relecture	Vérific	cation	Approbation
S. MAUGER	S. EVANNO	M. A. SOENEN	L. DUPONT	M. DEMISSY
Responsable d'unité Direction des Risques Accidentels	Responsable de programme Direction des Risques Accidentels	Délégué Appui Administration Direction des Risques Accidentels	Responsable d'unité Direction des Risques Accidentels	Responsable de pôle Direction des Risques Accidentels
weter	Cons.	HG-	TA	
	S. MAUGER Responsable d'unité Direction des Risques Accidentels	S. MAUGER Responsable d'unité Direction des Risques Accidentels S. EVANNO Responsable de programme Direction des Risques Accidentels	S. MAUGER S. EVANNO M. A. SOENEN Responsable de programme Direction des Risques Accidentels S. EVANNO M. A. SOENEN Délégué Appui Administration Direction des Risques Accidentels Accidentels	S. MAUGER S. EVANNO M. A. SOENEN L. DUPONT Responsable de programme Direction des Risques Accidentels S. EVANNO M. A. SOENEN L. DUPONT Responsable de programme Administration Direction des Risques Risques Accidentels Accidentels Accidentels

TABLE DES MATIÈRES

1. CONTEXTE ET OBJECTIF	5
2. ETAT DES LIEUX DU MARCHE DE L'ANALYSE « BIOGAZ »	7
3. APPAREILS RETENUS POUR L'EVALUATION	8
3.1 Analyseur en continu « laser IR » (fabricant 1)	8
3.2 Analyseurs portatifs (fabricants 2 & 3)	9
4. CAMPAGNE D'EVALUATION COMPARATIVE	10
4.1 Site d'accueil	10
4.2 Déroulement et résultats	11
4.2.1 Vérifications initiales en laboratoire	11
4.2.2 Mesures sur site	11
4.2.3 Vérifications finales en laboratoire	14
5. BILAN DE LA CAMPAGNE	15

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Vue d'ensemble du centre de traitement de déchets ménagers	. 10
Figure 2 : Relevés de mesure – 13/04/2011	. 12
Figure 3 : Relevés de mesure – 14/04/2011	. 13
Tableau 1 : Réponse des appareils au gaz de référence (12/04/2011)	. 11
Tableau 2 : Réponse des appareils au gaz de référence (15/04/2011)	. 14
Tableau 3 : Indication finale des appareils (15/04/2011)	. 14
Tableau 4 : Temps de réponse (15/04/2011)	. 14
Tableau 5 : Bilan post campagne	. 15

1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Cette évaluation s'inscrit dans le cadre du programme DRA-DRC93 2010 « Risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets » financé par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL).

L'opération B de ce programme vise à évaluer les performances métrologiques des appareils disponibles sur le marché pour la mesure d'Hydrogène Sulfuré (H₂S) dans le biogaz.

En avril 2008, l'Unité « Barrières Techniques et Systèmes de Sécurité » de la Direction des Risques Accidentels de l'INERIS a réalisé une expertise relative à une campagne d'évaluation de détecteurs fixes d'hydrogène sulfuré (H₂S) utilisés pour la sécurité et l'hygiène professionnelle des travailleurs¹. Les essais ont été effectués d'octobre 2007 à avril 2008 par l'INERIS selon le protocole établi et validé en septembre 2007 par la commission technique "A.I.D.S." de l'EXERA, en accord avec les constructeurs participants. Ce protocole s'est inspiré des essais déjà réalisés sur les détecteurs d'ammoniac² et les détecteurs de chlore³.

Il arrive que ces appareils soient aussi utilisés pour la mesure de l'H₂S dans le biogaz (mesure basée sur le même principe de la cellule électrochimique qui nécessite une atmosphère air), alors qu'ils ne sont a priori pas adaptés pour être utilisés dans une ambiance biogaz appauvrie en oxygène. Il existe par ailleurs des appareils à détection par adsorption sur oxyde métallique ou par détection optique.

Par rapport à la mesure d'H₂S pour l'hygiène professionnelle, la mesure dans le biogaz pose au moins deux points critiques :

- la mesure se fait non pas dans l'air mais dans un milieu contenant jusqu'à 60 % v/v de méthane, 40 % v/v de CO₂, peu ou pas d'air, et saturé en humidité. La réponse des cellules électrochimiques par rapport à une utilisation dans l'air ambiant peut donc être perturbée,
- les concentrations en H₂S peuvent être très élevées, jusqu'à plus de 2000 ppm selon l'origine du biogaz, alors que les alarmes des appareils pour l'hygiène professionnelle sont réglées entre 5 et 10 ppm, et que la gamme de mesure est généralement limitée à 100 ppm.

¹ S. Bouchet: Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz hydrogène sulfuré (H₂S). DCE-DRA73 : Évaluation des performances des barrières techniques de sécurité, avril 2008.

² A. Wattier, S. Bouchet, Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation des détecteurs de gaz ammoniac, DRA39 – Évaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d'accidents majeurs, août 2004

³ N. Lépine, A. Wattier, S. Bouchet, Synthèse des résultats de la campagne d'évaluation sur les détecteurs de gaz chlore fixes, DRA-61 – Évaluation semi-quantitative et tests des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d'accidents majeurs, octobre 2006

Les exploitants d'installations de traitement de déchets et de valorisation énergétique sont amenés à suivre la teneur en H_2S du biogaz produit dans un objectif de maîtrise des émissions soufrées à l'échappement des appareils de combustion. Afin de les aider dans le choix d'une solution de mesure adaptée, l'INERIS propose ici une évaluation comparative des performances métrologiques et des caractéristiques fonctionnelles d'appareils dédiés à la mesure d' H_2S dans le biogaz. Cette évaluation a été menée sur le site d'Urbasys (délégataire de service du Syndicat Intercommunal à vocations multiples - Vallée de l'Yerres et des Sénarts) implanté à Varennes-Jarcy (Essonne).

2. ETAT DES LIEUX DU MARCHE DE L'ANALYSE « BIOGAZ »

Différentes solutions technologiques existent sur le marché pour la mesure d'H₂S. Les appareils peuvent être prévus pour une utilisation en continu à poste fixe ou bien une utilisation manuelle (sondage). Les appareils réalisent généralement une analyse « multi-gaz ».

Pour ce qui relève du marché des analyseurs en continu, certains fournisseurs proposent des analyseurs de gaz « process » prévus pour la mesure de la teneur en différentes substances (dont l'hydrogène sulfuré) dans la perspective d'une meilleure protection des équipements et de la fourniture d'un gaz de bonne qualité.

Plusieurs des solutions disponibles reposent sur une technique d'analyse physicochimique par spectroscopie laser proposée comme une alternative intéressante aux techniques conventionnelles par chromatographie en phase gazeuse. Il existe également des techniques d'analyse photo-acoustique dont le principe est fondé sur l'émission acoustique d'un gaz après excitation par un rayonnement laser infrarouge (IR).

Enfin, un fournisseur français propose un analyseur de gaz de procédé utilisant une nouvelle technologie de spectroscopie laser IR par Amplification Résonante d'Absorbation (OF-CEAS). Cette technologie se veut être particulièrement adaptée pour la mesure des composés dans le biogaz mais n'est pas encore éprouvée.

Pour ce qui relève du marché des analyseurs portatifs, deux fournisseurs se distinguent : un fournisseur allemand et un fournisseur anglais. Tous deux proposent une solution portative spécialement développée pour la mesure des composés dans le biogaz. Les appareils sont équipés de cellules IR pour la mesure de CO₂ et de CH₄ et de cellules électrochimiques pour la mesure d'autres gaz dont l'H₂S. Autrement, les fournisseurs « leader » de la « détection gaz » ne proposent généralement pas de solutions spécifiques pour les applications « biogaz » car il s'agit d'un marché de niche dont le potentiel ne présente pas un intérêt d'investissement suffisant.

En tout état de cause, les détecteurs multi-gaz embarquant une cellule H₂S vendus pour la sécurité et l'hygiène professionnelle ne sont pas conçus pour réaliser des mesures dans une matrice « biogaz » et leur utilisation dans de telles conditions n'est clairement pas recommandée.

3. APPAREILS RETENUS POUR L'EVALUATION

Une quinzaine de fournisseurs potentiels ont été identifiés, contactés et sollicités le cas échéant pour participer. Les fournisseurs n'offrant que des détecteurs H_2S pour la sécurité et l'hygiène professionnelle n'ont pas été retenus. Les fournisseurs proposant des analyseurs fixes ou portatifs prévus spécifiquement pour la caractérisation du biogaz ont été ciblés. Après analyse du marché et échanges avec les fournisseurs, les appareils retenus sont de trois technologies différentes :

- Analyseur fixe à spectroscopie laser IR avec en ligne de mire la solution française récemment mise sur le marché pour des applications industrielles.
- Analyseurs portatifs développés spécifiquement pour la filière « biogaz »,
- Analyseur fixe photo-acoustique avec en ligne de mire la solution proposée par un fournisseur néerlandais.

Les fournisseurs (ou leurs représentants) ont tous été volontaires pour participer à l'évaluation lorsqu'ils ont été sollicités. Le fournisseur néerlandais s'est néanmoins rétracté en raison des contraintes de coût et de mise en œuvre de leur appareil. L'analyseur fixe photo-acoustique n'a donc pas pu être évalué.

3.1 ANALYSEUR EN CONTINU « LASER IR » (FABRICANT 1)

L'analyseur laser IR permet la mesure de plusieurs gaz simultanément. Il utilise la technologie brevetée OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy).

L'appareil dispose d'un système d'échantillonnage basse pression pour éviter les problèmes de condensation. La fréquence d'échantillonnage est de 10 Hz et le débit d'aspiration est de l'ordre de 3 l/h.

L'appareil pèse environ 20 Kg. Il est prévu pour être installé dans une baie 19".

L'analyseur présente des spécifications de sensibilité élevée (ppb) et de temps de réponse très courts (< 5 s).

L'appareil peut stocker jusqu'à un mois de données. Outre les sorties RJ45, VGA ou RS485, l'appareil est équipé d'une sortie USB en façade pour récupérer facilement les données de mesure.

Une version ATEX est en cours de développement : le coût de la version de base est de l'ordre de 20 000 euros.

3.2 ANALYSEURS PORTATIFS (FABRICANTS 2 & 3)

Les analyseurs portatifs retenus ont été spécialement mis au point pour la surveillance et l'analyse de la composition du biogaz. Ils comprennent des cellules IR pour la mesure du CH₄ et du CO₂ et des cellules électrochimiques pour la mesure des autres gaz dont l'hydrogène sulfuré. Différents accessoires peuvent également y être raccordés en option (sonde de température, anémomètre, filtres, etc.).

Les principales caractéristiques des deux appareils testés sont les suivantes :

- Débit d'échantillonnage : respectivement 300 ml/min (fabricant 2) et 550 ml/min (fabricant 3),
- Poids: respectivement 750 g (fabricant 2) et 2 kg (fabricant 3),
- Autonomie de la batterie : environ 10 heures à pleine charge,
- Plage de mesure : respectivement 0-2 000 ppm ou 0-5 000 ppm (fabricant 2) et 0-500 ppm (fabricant 3, version standard),
- Périodicité de calibrage recommandée : tous les 6 mois environ,
- Temps de réponse H₂S spécifiés : ≤ 60 s.

Les appareils peuvent enregistrer les données de mesure et les transférer. La communication est réalisée via un port USB en version standard.

Les appareils sont livrés en version ATEX : le coût d'une version de base est de l'ordre de 7 000 euros.

4. CAMPAGNE D'EVALUATION COMPARATIVE

4.1 SITE D'ACCUEIL

Le site d'Urbasys implanté à Varennes-Jarcy (91) s'est porté volontaire pour le déroulement des essais. Il s'agit d'un centre de traitement de déchets ménagers (déchets résiduels et biodéchets) composé de 5 unités.

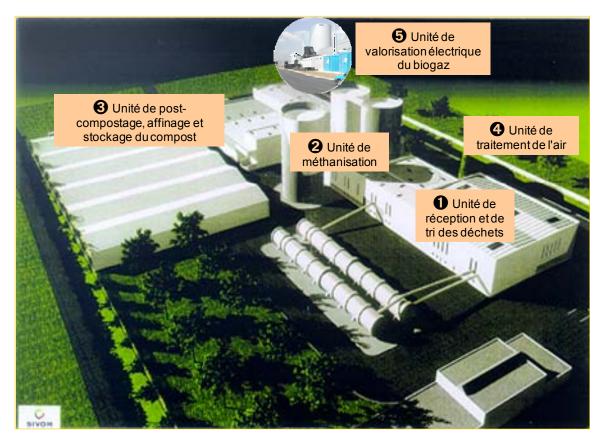


Figure 1 : Vue d'ensemble du centre de traitement de déchets ménagers

Les mesures ont été menées au sein de l'unité de méthanisation dans un local abritant les surpresseurs d'agitation (procédé Valorga). Le prélèvement s'est fait sur une canalisation en sortie d'un surpresseur.

Le biogaz est brut et présente la composition suivante :

- 55 % CH_{4.}
- 45 % CO₂
- H₂S autour de 200 et 300 ppm,
- Mercaptans.

La température est de l'ordre de 30 à 40°C. La pression au refoulement des surpresseurs est de l'ordre de 160 mbar.

Un analyseur IR surveille en continu la teneur en CH₄ du biogaz pour les besoins de l'unité de valorisation énergétique.

4.2 DEROULEMENT ET RESULTATS

4.2.1 VERIFICATIONS INITIALES EN LABORATOIRE

Des vérifications en laboratoire ont été réalisées le 12 avril 2011 avant les mesures sur site. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Gaz de référence H ₂ S	<u>Fabricant 1</u>	Fabricant 2	Fabricant 3
Gaz de reference n ₂ S	Analyseur fixe	Analyseur portatif	Analyseur portatif
100 ppm	113 ppm*	120 ppm	113 ppm
200 ppm	199 ppm*	Hors Gamme	188 ppm
250 ppm	223 ppm	Hors Gamme	249 ppm
500 ppm	477 ppm	Hors Gamme	446 ppm

Tableau 1 : Réponse des appareils au gaz de référence (12/04/2011)

Les concentrations mesurées sont parfois décalées par rapport aux valeurs de référence mais les appareils n'ont pas été calibrés au préalable. L'analyseur fixe (fabricant 1) a cependant été calibré à 500 ppm afin de disposer d'un appareil de référence.

Le temps de chauffe de l'analyseur fixe (fabricant n°1) est important. Plusieurs heures sont nécessaires avant d'atteindre un état de fonctionnement optimal. En revanche, son temps de réaction est sensiblement inférieur à celui des analyseurs portatifs. La prise en main de l'appareil est aisée. L'interface utilisateur est conviviale et intuitive. Le calibrage de l'appareil se fait sans difficulté particulière.

Les analyseurs portatifs sont assez simples de prise en main mais il n'est pas toujours évident de se retrouver dans les menus lorsque que l'on souhaite régler un paramètre utilisateur. Le fabricant 2 a involontairement fourni un appareil équipé d'une cellule 0-200 ppm, d'où l'indication « Hors gamme » reportée dans le tableau 1. A noter également que les appareils passent automatiquement en mode économie d'énergie lorsqu'ils sont utilisés sur batterie dans un délai compris entre 5 et 15 minutes.

4.2.2 MESURES SUR SITE

Les mesures sur le site d'Urbasys se sont déroulées les 13 et 14 avril 2011. Les appareils ont été mis à la disposition de l'INERIS moins d'une semaine avant.

Une ligne d'échantillonnage a été tirée depuis le point de piquage prévu sur la ligne de biogaz. L'extrémité de la ligne a été mise à l'air tandis que des dérivations ont permis le raccordement des appareils à tester (méthode T). Un flacon tampon a été placé sur la ligne d'échantillonnage afin de piéger les condensats. Les lignes d'aspiration de chaque appareil ont toutes été équipées du filtre fourni par le fabricant. Les échappements des appareils ont tous été canalisés en zone sûre.

Les trois appareils ont donc été évalués simultanément dans des conditions environnementales et opératoires identiques.

^{*}Valeur obtenue après calibrage à 500 ppm

Des essais préliminaires ont été réalisés le 13 avril au matin mais les résultats ne sont pas rapportés ici. Il a notamment été vérifié que le débit en bout de ligne d'échantillonnage était suffisant pour permettre le pompage simultané des trois appareils.

Le datalogger n'étant pas accessible sur tous les appareils, les mesures ont été relevées manuellement à des intervalles d'environ 5 minutes. Les données brutes ont été traitées sur place.

Le fabricant 2 a fourni un appareil portatif de remplacement équipé d'une cellule 0-2 000 ppm le 13 avril en début d'après-midi.

Une anomalie répétée de l'analyseur fixe a été constatée durant la campagne. Cette anomalie n'a néanmoins pas entravé le bon déroulement des mesures.

Les résultats obtenus pendant les 3 demi-journées de mesure sont rapportés dans les figures ci-après.

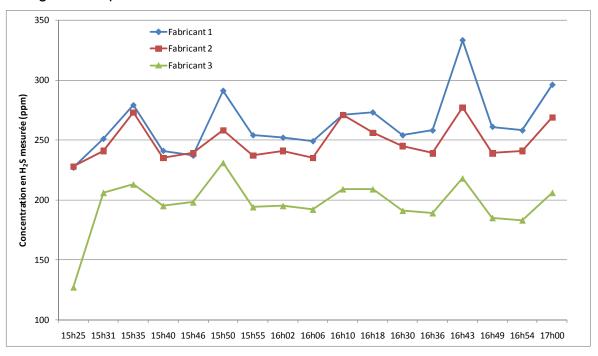


Figure 2 : Relevés de mesure - 13/04/2011

Les résultats enregistrés la première journée témoignent d'une réponse assez proche d'un appareil à un autre. L'appareil portatif du fabricant 3 sous-évalue quelque peu la concentration. A noter que le point à 15h25 a été relevé alors que la réponse de l'appareil du fabricant 3 n'était pas encore stabilisée (en cours de montée), d'où l'écart plus important constaté avec les 2 autres appareils.

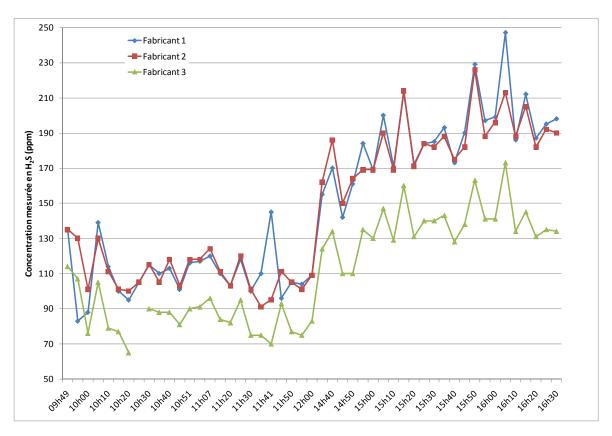


Figure 3 : Relevés de mesure – 14/04/2011

Les résultats enregistrés la journée suivante confirment le constat de mesure fait la veille.

La réponse de l'appareil du fabricant 3 à 10h25 n'a pas été relevée faute d'une mise en veille automatique non anticipée.

Certains écarts de réponse constatés peuvent s'expliquer par la différence de temps de réaction des appareils face à une variation significative et rapide de la teneur en H₂S du biogaz (ex : mesure relevée à 11h41).

L'augmentation de la teneur en H₂S constatée entre le matin et l'après-midi était attendue étant donné les conditions de procédé. La matière première est effectivement introduite le matin et la digestion s'opère pleinement dans l'après-midi.

4.2.3 VERIFICATIONS FINALES EN LABORATOIRE

Des vérifications en laboratoire ont été réalisées le 15 avril 2011 après les mesures sur site. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Gaz de référence H ₂ S	Fabricant 1	Fabricant 2	Fabricant 3
Gaz de reference n ₂ S	Analyseur fixe	Analyseur portatif	Analyseur portatif
200 ppm	196 ppm	188 ppm	164 ppm
250 ppm	242 ppm	228 ppm	201 ppm
500 ppm	495 ppm	459 ppm	393 ppm

Tableau 2 : Réponse des appareils au gaz de référence (15/04/2011)

Les appareils portatifs des fabricants 2 et 3 sous-évaluent significativement la concentration. L'appareil portatif du fabricant 2 ayant été remplacé sur site, la comparaison avant/après en laboratoire n'est pas possible. Les résultats se rapportant à l'appareil portatif du fabricant 3 montrent une dérive significative tandis que la réponse de l'appareil fixe du fabricant 1 n'a pas été décalée.

Les temps de réponse en laboratoire ont également été caractérisés en retour de campagne. Les résultats sont rapportés dans les tableaux ci-après.

Gaz de référence H₂S	<u>Fabricant 1</u>	<u>Fabricant 2</u>	Fabricant 3
Gaz de reference n ₂ S	Analyseur fixe	Analyseur portatif	Analyseur portatif
500 ppm	500 ppm	459 ppm	393 ppm

Tableau 3 : Indication finale des appareils (15/04/2011)

Tompo do ránonos	<u>Fabricant 1</u>	<u>Fabricant 2</u>	Fabricant 3
Temps de réponse	Analyseur fixe	Analyseur portatif	Analyseur portatif
t ₅₀ montant	9 s	24 s	19 s
t ₉₀ montant	11 s	63 s	28 s
t ₅₀ descendant	10 s	28 s	21 s
t ₉₀ descendant	13 s	80 s	35 s

Tableau 4 : Temps de réponse (15/04/2011)

5. BILAN DE LA CAMPAGNE

Les principales observations faites au cours de la campagne d'évaluation sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Fabricant	Observations
Fabricant 1	Absence de dérive après deux jours d'essai
Analyseur fixe à	Temps de réponse spécifié : 5 s
spectroscopie laser IR	Temps de réponse mesuré : 11 s
	Interface utilisateur conviviale et intuitive
	 Temps de chauffe de plusieurs heures nécessaire pour un fonctionnement optimal (appareil adapté à la mesure en continu)
	 Montage correct du filtre/buse sur la ligne d'échantillonnage indispensable au bon fonctionnement de l'appareil
	 Débridage requis avant utilisation (retrait des vis de fixation prévues pour le transport)
	 Coupures répétées de la mesure en cours d'essai (anomalie de fonctionnement)
	 Coût de la version de base : environ 20 000 euros
	Version ATEX en cours de développement
Fabricant 2 Analyseur portatif à	 Dérive constatée après deux jours d'essai : calibrage régulier nécessaire (à confier à un utilisateur averti et formé)
cellule électrochimique H ₂ S	Temps de réponse spécifié : 60 s
	 Temps de réponse mesuré : 63 s
	 Extinction automatique de l'appareil ne permettant pas une mesure en continu sur toute la durée d'autonomie de la batterie (extinction toutes les 10 à 15 minutes environ)
	 Appareil compact et léger (750 g)
	 Coût de la version de base : environ 7 000 euros
	Version ATEX disponible
Fabricant 3 Analyseur portatif à	 Dérive constatée après deux jours d'essai : calibrage régulier nécessaire (à confier à un utilisateur averti et formé)
cellule	Temps de réponse spécifié : 60 s
électrochimique H₂S	 Temps de réponse mesuré : 28 s
	 Extinction automatique de l'appareil ne permettant pas une mesure en continu sur toute la durée d'autonomie de la batterie (extinction toutes les 5 minutes environ)
	 Mode de calibrage difficile à prendre en main sans formation préalable
	 Coût de la version de base : environ 7 000 euros
	Version ATEX disponible

Tableau 5 : Bilan post campagne

Les trois analyseurs ont donné des réponses concordantes dans les mêmes conditions de mesure.

L'analyseur à spectroscopie laser IR (fabricant 1) a présenté une sensibilité et une réactivité élevée et semble adapté à la surveillance en continu d'H₂S dans le biogaz moyennant la résolution de l'anomalie détectée (coupure répétée de la mesure en cours d'essai) pendant le déroulement de la campagne.

Les appareils portatifs (fabricants 2 et 3) ont montré une tendance à la dérive sur une période d'observation de 2 jours. Une vérification à intervalles réguliers est donc nécessaire et, en tout état de cause, un calibrage semestriel proposé par le fournisseur n'est pas suffisant.





maîtriser le risque | pour un développement durable |

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél.: +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax: +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail: ineris@ineris.fr - **Internet**: http://www.ineris.fr