



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Caractérisation des BIOGAZ
Bibliographie
Mesures sur sites

Rapport final

J.POULLEAU

DRC/AIRE

Octobre 2002

Caractérisation des BIOGAZ

Bibliographie

Mesures sur sites

Rapport final

OCTOBRE 2002

JEAN POULLEAU

Ce document comporte 31 pages (hors couverture et annexes).

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| NOM | Jean POULLEAU | Marc DURIF | Rémi PERRET |
| Qualité | Ingénieur à l'unité AIRE | Ingénieur à l'unité AIRE | Responsable de l'unité AIRE |
| Visa | | | |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1. OBJECTIF DE L'ETUDE..... | 3 |
| 2. BIBLIOGRAPHIE SUR LA CARACTERISATION CHIMIQUE DES BIOGAZ..... | 3 |
| 2.1 Méthode de travail adoptée pour la bibliographie | 3 |
| 2.2 Généralités sur la génération de biogaz | 3 |
| 2.3 Caractérisation chimique des biogaz | 6 |
| 2.4 Analyses des données bibliographiques (Prévision des émissions des installations de valorisation de biogaz et comparaison avec valeurs limites réglementaires)..... | 9 |
| 3. MESURES SUR SITES (CARACTERISATION DE BIOGAZ) | 13 |
| 3.1 Objet des mesures | 13 |
| 3.2 Présentation des sites | 13 |
| 3.3 Méthodologie des prélèvements | 15 |
| 3.4 Résultats..... | 17 |
| 3.5 interprétation des résultats d'analyse..... | 19 |
| 4. MESURES SUR SITE (VALORISATION DU BIOGAZ)..... | 20 |
| 4.1 Objet des mesures | 20 |
| 4.2 Présentation de l'installation – Représentativité des mesures | 20 |
| 4.3 Méthodologie des prélèvements | 22 |
| 4.4 Résultats..... | 24 |
| 4.5 Comparatif entre résultats de mesure et la bibliographie et l'évaluation des rejets à partir de l'analyse des biogaz. Nécessité de préconiser un contrôle réglementaire | 29 |
| 5. CONCLUSIONS | 31 |
| 6. ANNEXES..... | 31 |

1. OBJECTIF DE L'ETUDE

L'objectif principal de cette étude est de connaître les émissions de divers polluants liées à la combustion de biogaz de diverses origines en moteurs, chaudières ou torchères.

Le projet comporte trois étapes :

- une étude bibliographique portant sur la caractérisation chimique des biogaz
- une première campagne de mesures sur sites de production de biogaz
- une seconde campagne de mesures sur un site de valorisation et destruction de biogaz

2. BIBLIOGRAPHIE SUR LA CARACTERISATION CHIMIQUE DES BIOGAZ

2.1 METHODE DE TRAVAIL ADOPTEE POUR LA BIBLIOGRAPHIE

Les recherches ont été principalement effectuées auprès de centres de documentation (INIST, INERIS), ainsi qu'auprès de professionnels et de spécialistes de la production de biogaz, regroupés notamment au sein du Club Biogaz de l'Association Technique Energie Environnement (ATEE). Quelques éléments trouvés sur le net ont pu compléter notre recherche.

Les éléments bibliographiques sont relativement rares en ce qui concerne certains sites de production (lisiers, papeterie, méthanisation d'ordures ménagères). Nous donnerons, dans ce rapport, les éléments de réponse par type de site de production, en précisant les sources bibliographiques ainsi que les conditions de validité des données.

Notons que de nombreuses sources bibliographiques donnent peu d'informations concernant l'origine et les modes de prélèvements et d'analyse du biogaz. L'interprétation des résultats de cette étude devra par conséquent rester prudente.

Les seules données concernant les caractéristiques des effluents de destruction du biogaz en torchères proviennent de l'étude menée en 1999 par l'Ineris.

La liste des références bibliographiques figure en annexe de ce rapport.

2.2 GENERALITES SUR LA GENERATION DE BIOGAZ

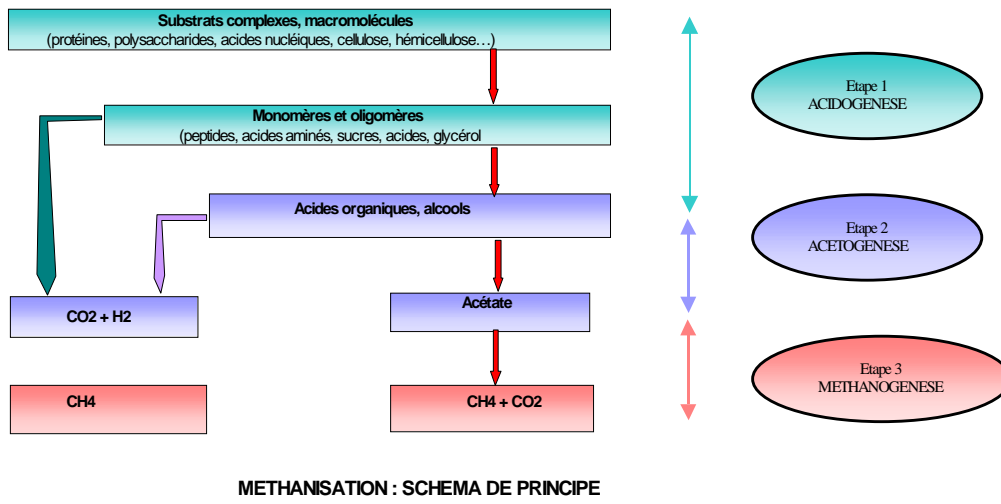
Le biogaz, mélange de méthane combustible et de gaz carbonique, est issu de la fermentation anaérobie de la matière organique contenue dans les déchets. Les proportions relatives de ces gaz dépendent de la nature du substrat fermenté et des conditions de la fermentation. Le biogaz peut être produit spontanément, dans des conditions naturelles (marais, décharges d'ordures ménagères...) ou bien dans des installations spécifiques appelées digesteurs. La digestion est une technique de dépollution et de conditionnement des déchets, qu'ils soient liquides ou solides.

- les déchets solides :
 - les déchets d'ordures ménagères : le biogaz est produit par méthanisation naturelle " passive " dans les décharges, ou par traitement dans un digesteur.
 - les déchets organiques non ménagers : industries agro-alimentaires, restauration collective...
 - les déjections animales
 - les boues de stations d'épuration, stabilisées puis conditionnées
- les déchets liquides : effluents domestiques et industriels
 - les effluents industriels traités par fermentation anaérobie : industries agro-alimentaires, papetières et certaines industries chimiques
 - les effluents d'élevage, digérés.

Processus de méthanisation

Ce processus est le résultat d'une activité microbienne complexe, le plus souvent réalisée dans des conditions anaérobies. Chaque étape du processus mène à la formation de composés intermédiaires, servant à leur tour de substrats lors de la phase suivante. On admet généralement que le schéma de fermentation comprend trois étapes successives, réalisées par des populations bactériennes bien spécifiques :

- ❑ 1^{ère} phase : acidogénèse : hydrolyse et acidification
- ❑ 2^{ème} phase : acétogénèse
- ❑ 3^{ème} phase : méthanogénèse



- ❑ 1^{ère} phase : acidogénèse

Cette première phase consiste à hydrolyser des matières organiques complexes telles que protéines, graisses ou cellulose et à former des molécules plus simples.

Les lipides sont ainsi transformés en acides gras, glycérol ou autres alcools, les glucides en monosaccharides, puis en acides, aldéhydes et alcools, les protéines donnant de leur côté des acides aminés.

Cette étape mène ainsi à des produits classiques de fermentation :

- éthanol
- acides gras volatils
- dioxyde de carbone et hydrogène

L'acidogénèse est réalisée par divers organismes, anaérobies stricts ou facultatifs. Ils ont un taux de croissance généralement élevé et s'adaptent rapidement à une augmentation brutale de la charge organique.

- ❑ 2^{ème} phase : acétogénèse

Le rôle des bactéries acétogènes est de transformer les divers composés de la phase précédente en précurseurs directs du méthane :

- l'acétate CH_3COO^-
- le dioxyde de carbone et l'hydrogène

Ces bactéries se développent dans les milieux riches en CO₂, ce qui est très souvent le cas dans les habitats anaérobies. Elles sont pour la plupart autotrophes et peuvent se développer sur le CO₂ et l'H₂.

L'acétate est le principal produit de la fermentation. Les formes 'homo acétogènes' ne produisent essentiellement que de l'acétate. Les 'hétéro acétogènes' forment du butyrate et d'autres composés en plus de l'acétate. Les acétogènes ne produisent pas de méthane ou n'en produisent que des quantités insignifiantes.

Ces bactéries sont rarement seules dans le milieu. Elles peuvent cohabiter avec d'autres espèces consommatrices ou productrices de CO₂ et d'H₂.

L'H₂, inévitablement produit par les bactéries acétogènes (appelées OHPA : Obligate Hydrogen Producing Acetogenic Bacteria), est systématiquement transféré vers des bactéries utilisatrices de H₂, ce processus de transfert évitant toute inhibition de l'acétogénèse par accumulation de H₂ dans le milieu. Ces associations obligatoires entre une bactérie acétogène et une bactérie méthanogène utilisatrice de H₂ sont appelées associations syntrophiques. Les OHPA ou bactéries syntrophes actuellement caractérisées sont relativement rares et à chaque espèce correspond une réaction bien particulière.

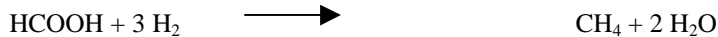
La plupart des acétogènes mettent en œuvre un même schéma réactionnel pour la synthèse de l'acétate : ce processus est appelé 'voie de WOOD'.

□ 3^{ème} phase : méthanogénèse

La méthanogénèse est mise en œuvre par des bactéries appelées Archaeobactéries.

Dans la communauté des bactéries méthanogènes, on peut distinguer :

- les hydrogénophiles, spécialisées dans la réduction du CO₂ par l'H₂, et productrices de méthane à partir d'acide formique :



- les acétoclastes, producteurs de méthane à partir d'acide acétique, de méthanol et de méthylamines :



Ces réactions sont lentes et peu exothermiques. Elles génèrent néanmoins 70 % du méthane produit.

Les méthanogènes sont des microorganismes anaérobies stricts, souvent extrêmement sensibles à l'action de l'oxygène et qui se développent dans des milieux réducteurs. Elles vivent en association avec d'autres bactéries anaérobies qui leur fournissent en continu les éléments H₂, CO₂ et acide acétique. Leurs taux de croissance, optimum pour un pH compris entre 7 et 7,6 restent relativement faibles.

La formation de méthane s'accompagne d'une consommation de H₂, ce qui permet d'éviter l'inhibition de la réaction d'acétogénèse par une concentration trop importante d'H₂.

La méthanisation complète donc les réactions précédentes et les favorise : les trois phases décrites sont donc indissociables, formant un tout dynamique appelé fermentation méthanique.

2.3 CARACTERISATION CHIMIQUE DES BIOGAZ

Nous nous intéressons aux **constituants principaux** des biogaz, à savoir : méthane, dioxyde de carbone, oxygène, azote, ainsi qu'aux **composés traces** tels que Composés Organiques Volatils, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), composés halogénés, soufrés et métaux lourds qui peuvent avoir des effets toxiques et corrosifs, notamment sur les installations d'extraction et de valorisation.

2.3.1 Biogaz issu de la méthanisation des ordures ménagères

2.3.1.1 Biogaz issu des installations de stockage de déchets ménagers et assimilés (décharges)

L'extraction du biogaz est généralement réalisée par le biais d'un réseau de canalisations horizontales raccordées à des drains (horizontaux ou verticaux suivant la configuration du site) acheminant le biogaz vers différents organes de valorisation ou de destruction (chaudières, groupes électrogènes, torchères). Des piquages dans les canalisations permettent de prélever le biogaz.

Suivant les techniques utilisées, 60 à 80 % du biogaz est récupéré. Sur les nouveaux centres de stockage, après couverture étanche des alvéoles, il est possible d'atteindre des taux de récupération supérieurs à 80%.

2.3.1.2 Biogaz issu de méthanisation contrôlée d'ordures ménagères (Le procédé Valorga)

Par opposition aux CET le procédé Valorga est un procédé de traitement par digestion anaérobie (méthanisation contrôlée en enceinte fermée étanche) de la fraction fermentescible des ordures ménagères triées (1) ou du contenu des "poubelles grises". Cette technique est ainsi adaptée aux déchets urbains organiques solides, aux déchets de restaurants et de cantines, à ceux des parcs et jardins, aux boues de station d'épuration.(2) Les principaux objectifs du procédé sont la valorisation maximale de la matière organique et la protection de l'environnement.

L'homogénéisation des matières en fermentation est réalisée par un système de type pneumatique adapté aux milieux concentrés : le biogaz produit est réinjecté à la base du réacteur, de façon périodique et automatique, ce qui évite l'utilisation d'un système mécanique, qui pourrait entraver la circulation des matières concentrées.

Les réacteurs comportent une paroi médiane sur environ 2/3 du diamètre. Les entrées et sorties de matières sont situées de part et d'autre de cette paroi, ce qui implique un cheminement circulaire des matières. Ce système, complété par l'agitation verticale, permet de garantir un temps de séjour minimum pour la totalité des matières.

Les produits fermentés sont alors extraits par simple gravité.

Nous n'avons trouvé qu'une source bibliographique donnant la composition chimique d'un biogaz issu d'une installation VALORGA (24). Nous nous renvoyons à la caractérisation chimique des biogaz de CET, détaillée dans le paragraphe suivant (références bibliographiques n°6 et 8).

2.3.1.3 Caractérisation chimique du biogaz

Principales sources bibliographiques :

- Eléments majoritaires (tableaux n°1 et 1 bis en annexe)

Nous constatons que la somme CH₄ + CO₂ représente de l'ordre de 95% du total, le troisième composé étant N₂, H₂O, CO et H₂ sont des composés minoritaires.

- Eléments traces (tableaux n°2 et 3 en annexe)

✓ *COV, HAP, composés halogénés, soufrés...*

Pour une même famille, les composés sont classés par ordre alphabétique. La colonne de gauche donne l'intervalle global résultant des indications de l'ensemble des publications. Nous constatons une grande variété de composés organiques volatils dont certains sont fluorés ou chlorés. Les composés soufrés en quantité peu importante sont souvent à l'origine du caractère nauséabond des biogaz (H₂S, mercaptans, thiols...)

- ✓ *Métaux lourds* (tableau n°4 en annexe)

Les métaux prépondérants sont Pb, Cr, Cd, Hg.

2.3.1.4 Influence de l'âge du CET (tableau n°5 en annexe)

Pour évaluer l'effet de l'âge du CET sur la nature du biogaz émis, des chercheurs ont réalisé une étude sur deux CETs d'ordures ménagères différents, les sites A et B.

Tous deux reçoivent des déchets ménagers de même nature. Le site A est recouvert depuis 2 ans, le site B depuis 5 ans.(14). Les résultats sont cependant partiels et ne permettent pas de tirer de conclusion précise.

2.3.1.5 Influence de la nature des déchets entreposés

Pour évaluer l'effet de la nature du substrat de méthanisation sur la composition du biogaz, nous pouvons nous référer à deux études :

1^{ère} étude (tableau n°5 en annexe)

(14) L'étude du site A décrit précédemment a été complétée par celle d'un site C, recevant des déchets industriels divers : produits de filtration, gypse, matériaux de construction, cendre, amiante... Les concentrations en BTEX sont très faibles pour le site C.

2^{ème} étude (tableau n°6 en annexe)

Trois sites, A, B et Z ont été comparés. Le site A accueille des déchets municipaux et quelques déchets industriels liquides, le site B accueille les mêmes choses mais avec davantage de déchets liquides et solides. Le site de référence Z accueille uniquement des déchets ménagers. Le tableau n°6 fait apparaître le ratio entre la concentration du site A ou du site B par rapport à la concentration trouvée pour le site Z.

Il apparaît assez clairement que le CET A composé en majorité de déchets municipaux émet des effluents plus concentrés en COV que les autres sites.

Enfin, l'étude bibliographique (24) menée par l'INSA donne (tableaux 7 et 8), les concentrations des Composés Organiques Volatils par famille et pour chacun des principaux composés.

2.3.2 Le biogaz issu de la méthanisation de boues de stations d'épuration (STEP)

Principales sources bibliographiques :

- Eléments principaux (tableau n°9 en annexe)

Les concentrations moyennes en CH₄ et CO₂ sont généralement supérieures à 60% et 30% respectivement.

- Eléments traces (tableau n°9 en annexe)

- ✓ *COV, HAP, composés soufrés...*

Les concentrations en H₂S est très variable mais généralement conséquentes.

- ✓ *Métaux lourds*

Les métaux lourds sont présents en faible quantité : As et Sb sont prépondérants.

2.3.3 L'industrie papetière

Voici la composition typique des rejets de l'industrie papetière (20, 21, 22) :

| constituants | % massique |
|---------------------------------|------------|
| Boues diverses | 29.3 |
| cendres | 29.8 |
| branchages | 40.9 |
| Déchets de broyage papier | |
| Refus de broyage | |
| Eaux de purge | |
| Fibres primaires et secondaires | |
| Papier non recyclé | |

- Eléments principaux (tableau n°10 en annexe)
La teneur en CH₄ est généralement supérieure à 70%.
- Eléments traces (tableau n°10 en annexe)
 - ✓ *COV, HAP, composés chlorés*
La littérature nous donne uniquement quelques indications sur la concentration de certains HAP présents dans les lixiviats de déchets papetiers.
 - ✓ *Métaux lourds*
Aucun élément de réponse n'a été trouvé.

2.3.4 Biogaz issu de la méthanisation de lisiers de porcs

- Eléments principaux (tableau n°11 en annexe)
Nous ne disposons que de deux publications : 66-69% de CH₄ et 30-34% CO₂. La teneur en produits soufrés est conséquente : H₂S > 0.5%.
- Eléments traces
 - ✓ *COV, HAP...*
Pas d'élément de réponse dans la littérature
 - ✓ *Métaux lourds*
Pas d'élément de réponse dans la littérature

2.3.5 Comparatif des biogaz selon le type d'activité

Compte-tenu des informations obtenues pour chacun des types de site nous pouvons tenter d'établir une comparaison dans la composition des différents biogaz. Celle-ci ne peut être réalisée que pour les espèces quantitativement les plus importantes pour lesquels nous avons davantage de données.

Nous obtenons le tableau des compositions suivantes :

| | % CO ₂ | % CH ₄ | % N ₂ | mg H ₂ S /m ³ |
|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|
| CET | 39-55 | 45-61 | 0-31 | 0-2600 |
| STEP | 25-49 | 50-74 | 0-2 | 0-7500 |
| Papeteries * | 14-22 | 69-83 | - | 0-1500 |
| Lisier de porc * | 30-34 | 65-69 | 0-1 | 0-9600 |

* fourchettes établies à partir d'un nombre restreint de données

2.4 ANALYSES DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES (PREVISION DES EMISSIONS DES INSTALLATIONS DE VALORISATION DE BIOGAZ ET COMPARAISON AVEC VALEURS LIMITES REGLEMENTAIRES)

Connaissant la composition élémentaire des biogaz, nous pouvons estimer l'importance des teneurs en polluants susceptibles d'être rejetés dans l'atmosphère lors de la valorisation du biogaz et destruction par combustion. Nous pouvons ensuite comparer ces dernières aux VLE (Valeurs Limites d'Emission) de :

- ❑ la nouvelle Directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000, relative à l'incinération des déchets Même si celle ci ne s'applique à ces installations, elle est une base intéressante de comparaison.
- ❑ La circulaire ministérielle du 06 décembre 2000 sur le classement des installations brûlant des biogaz. Les valeurs limites sont fonction de la puissance thermique des installations. Nous avons reporté les valeurs limites extrêmes. Elles sont issues des textes existants (moteurs, chaudières...).
- ❑ Le projet de texte de la commission européenne du 12 février 2001 sur le traitement biologique des déchets
- ❑ En Grande Bretagne, des études ont été lancées pour caractériser les émissions des moteurs et torchères brûlant du biogaz afin d'élaborer ensuite une réglementation sur leur contrôle (composés et valeur limites associées).
- ❑ Aux Pays-Bas il n'existe pas de législation vraiment spécifique sur les rejets des installations brûlant du biogaz. Une recommandation est en revanche faite dans les NER Nederlandse Emissie Richtlijn d'atteindre une température de flamme dans les torchères de 900°C et un temps de séjour de 0,3 secondes.
- ❑ En Italie, il n'existe pas encore de législation mais des propositions ministérielles pour la combustion du biogaz :
 - ❑ Pour les brûleurs conventionnels : NO_x (NO₂) :200 mg/m³ ; poussières 5mg/m³ ; CO : 100 mg/m³ à 3% d'O₂.
 - ❑ Pour les turbines : NO_x (NO₂) :150 mg/m³ ; CO : 100 mg/m³ à 15% d'O₂.
 - ❑ Pour les moteurs : NO_x (NO₂) :250 mg/m³ ; poussières 5mg/m³ ; CO : 300 mg/m³ à 5% d'O₂.
 - ❑ Pour les torchères : SO₂ : 1200 mg/m³ ; NO_x (NO₂) :350 mg/m³ ; CO : 100 mg/m³ ; COVT : 20 mg/m³ ; H₂S : 10 mg/m³ (la teneur en O₂ de référence n'est pas indiquée).
- ❑ En Allemagne un projet de texte devrait paraître le 01 octobre 2002 différenciant les installations de combustion de biogaz de moins de 50 MW et les torchères. Pour les premières installations les concentrations limites sont les suivantes (à 3% d'O₂) : 5 mg/m³ pour les poussières, 50 mg/m³ pour CO, 100 mg/m³ pour NO_x (NO₂) et 350 mg/m³ pour SO₂. Pour les torchères, la seule valeur limite de concentration est (à 3% d'O₂) : 20 mg/m³ pour CO.

- En Suisse, le gaz de CET est considéré comme un carburant gazeux si sa teneur en composés inorganiques et organiques chlorés et fluorés, exprimée en acide chlorhydrique ou fluorhydrique, ne dépasse pas au total 50 mg/m³. Dans ce cas, les valeurs limites de concentration des gaz à l'émission à 3% d'O₂ sont 100 mg/m³n pour CO, 80 mg /m³n pour NO_x (NO₂) et 30 mg/m³n de NH₃. Voir l'Ordonnance sur la protection de l'air (Opaair document bibliographique n°34). Dans le cas contraire il est réputé être un gaz de déchets et sa combustion doit respecter les valeurs limites d'émission à 3% d'O₂ suivantes (en italique est indiquée la valeur correspondante à 11% d'O₂):
 - Poussières : 10 mg/m³ (5,5 mg/m³)
 - Plomb et zinc ainsi que leurs composés exprimés en métaux, au total : 1 mg/m³ (0,55 mg/m³)
 - Mercure et cadmium, ainsi que leurs composés, exprimés en métaux, par substance : 0,1 mg/m³ (0,055 mg/m³)
 - Oxyde de soufre, exprimés en anhydride sulfureux : 50 mg/m³ (28 mg/m³)
 - Oxydes d'azote (monoxyde et dioxyde), exprimés en dioxyde d'azote, pour un débit massique égal ou supérieur à 2,5 kg/h : 80 mg/m³ (44 mg/m³)
 - Composés chlorés inorganiques sous forme gaz, exprimés en acide chlorhydrique : 20 mg/m³ (11 mg/m³)
 - Composés fluorés inorganiques sous forme de gaz, exprimées en acide fluorhydrique : 2 mg/m³ (1,1 mg/m³)
 - Ammoniac et composés de l'ammonium, exprimées en ammoniac : 5 mg/m³ (2,8 mg/m³)
 - Matières organiques sous forme de gaz, exprimées en carbone total : 20 mg/m³ (11 mg/m³)
 - Monoxyde de carbone : 50 mg/m³ (28 mg/m³)

L'ensemble des valeurs guides ou réglementaires sont rassemblées dans le tableau n°23 en annexe. Elles ont été toutes ramenées à 11% d'O₂ afin d'établir un comparatif plus aisé.

2.4.1 Estimation des émissions lors de la combustion de biogaz

Il s'agit maintenant d'obtenir, à partir des données bibliographiques concernant la composition des biogaz, des valeurs de concentrations en polluants qui pourraient être émis lors de la combustion de celui-ci et de les comparer aux valeurs réglementaires.

Pour calculer les teneurs en polluants attendues, nous avons supposé qu'en première approximation, tous les composés organiques volatils recensés dans cette étude bibliographique se décomposeraient en dioxyde de carbone et en eau, à l'exception des composés halogénés (chlorés, fluorés), soufrés et des métaux, qui se transformeraient intégralement en HCl, HF, SO₂, et en métaux lourds, respectivement.

Connaissant la composition élémentaire des biogaz, il est nécessaire de calculer le pouvoir fumigène lié à la combustion de 1m³ de biogaz, en supposant que la combustion est réalisée avec un excès d'air voisin de 80% (la teneur en O₂ mesurée sur site est en effet souvent voisine de 10 %, ce qui correspond à un excès d'air voisin de 80%) – voir abaque excès d'air = f(O₂) en annexe. Nous avons effectué ces calculs pour un maximum de sites. C'est la **moyenne** exprimée en m³ d'effluent généré par m³ de biogaz brûlé, que nous considérerons pour les calculs ultérieurs. Le détail des calculs est donné en annexe, tableau n°12.

A partir de la composition des biogaz, les concentrations en HCl, HF, SO₂, métaux susceptibles d'être générées dans la combustion de ces biogaz, ont été calculées pour chaque site (tableaux n°13 à 19). La colonne "concentrations avt" correspond à la transformation des composés chlorés, fluorés... en Cl, F... avant que le biogaz ne soit détruit par combustion. La colonne "concentrations apr" correspond à la transformation des composés chlorés, fluorés... en Cl, F... après que le biogaz a été valorisé par combustion. On passe de l'un à l'autre par le facteur multiplicatif v_h.

Les tableaux 20 et 21 récapitulent les teneurs totales calculées en chlore, fluor, brome, soufre et métaux, pour chaque site étudié.

Enfin, les tableaux 22 et 23 font apparaître un comparatif entre les concentrations attendues lors de la valorisation du biogaz par combustion et les Valeurs Limites à l'Emission de la réglementation des pays européens.

2.4.2 Interprétation des résultats estimés

Nous rappelons la formule de calcul permettant de passer d'une concentration ramenée à x % d'O₂ à une concentration ramenée à y % d'O₂.

$$C_y = C_x \cdot (21-y)/(21-x)$$

Rappelons que la Directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000, relative à l'incinération des déchets ne s'applique à ces installations mais constitue une base intéressante de comparaison avec les valeurs attendues.

HCl

La plupart des CET dépassent de façon importante la VLE fixée par la Directive sur l'incinération des déchets (CET 10 et CET 11) et le projet de directive européenne sur le traitement biologique.

Aucune précision n'est donnée quant à la composition des déchets entreposés dans le CET 10. Il est donc impossible d'établir un lien entre composition du CET et teneur en HCl. Compte tenu de l'imprécision de la source, on ne peut juger si cette forte teneur en HCl est exceptionnelle.

En ce qui concerne la valeur 11, nous pouvons également avancer qu'elle ne peut être représentative de la teneur en HCl d'un CET typique : la valeur donnée correspond en effet à la plus forte teneur décelée après analyse sur 46 biogaz de CET, dont la composition n'est d'ailleurs pas précisée. Il peut s'agir d'un CET servant à l'entreposage de déchets riches en élément chlore, ce qui n'est sûrement pas le cas du "CET moyen". Ceci est d'ailleurs vérifié par les valeurs des CET 9 et 16, de composition typique selon leurs sources bibliographiques.

Les mesures réalisées par l'INERIS en 1999 sur trois CET montraient respectivement des teneurs de 4 / 12 / 3 mg/m³ rapportés à 11% d'O₂, ce qui correspond, pour l'un des sites, à un dépassement de la valeur limite de la directive déchets (10 mg/m³ à 11% d'O₂). En revanche la VLE du projet de texte de la commission européenne n'est jamais atteinte (17,5 mg/m³ maxi à 5% d'O₂)

Pour la papeterie (19), la concentration attendue est 16 fois supérieure à la VLE de la directive incinération et 8 fois celle du projet de texte de la commission européenne.

Conclusion : la concentration en HCl est une grandeur qu'il convient donc de mesurer. Les mesures réalisées sur les installations de valorisation confirmeront le bien fondé de cette assertion.

HF

Les mesures réalisées par l'INERIS en 1999 sur trois CET montraient respectivement des teneurs de 0,9 / 2,3 / 1,2 mg/m³n rapportés à 11% d'O₂, soit le dépassement de la valeur limite de la directive de 1 mg/m³n sur deux des sites. La valeur limite du projet de texte de la commission européenne n'est en revanche jamais atteinte.

La seule valeur dont nous disposons ici est 10 fois supérieure à la VLE de la Directive et 3 fois supérieure à la VLE du projet de texte de la commission européenne.

Conclusion : Il est bien sûr délicat de conclure à partir d'une seule source mais il semble indispensable de mesurer l'émission de HF des CET. Les mesures réalisées sur les installations de valorisation confirmeront le bien fondé de cette assertion.

SO₂

Les teneurs en SO₂ décelées dans le CET 9, de composition typique, ainsi que dans la STEP 8 sont largement en deçà de la VLE.

Les mesures réalisées par l'INERIS en 1999 sur trois CET montraient une teneur à 39 mg/m³ rapportés à 11% d'O₂ et deux concentrations inférieures à la limite de détection, concentrations par conséquent inférieures à 50 mg/m³n à 11% d'O₂ mais du même ordre de grandeur que la VLE de la circulaire du 06 décembre 2000 et de la réglementation suisse (voir tableau n°23 de l'annexe).

Conclusion : Il semble qu'il n'y ait pas utilité sauf quelques cas particuliers de requérir le contrôle de la teneur en SO₂. Les prévisions de teneurs rejetées à partir de la composition de 6 biogaz ainsi que les mesures réalisées sur des installations de valorisation montreront cependant la nécessité d'un contrôle.

Métaux

Les teneurs en métaux attendues sont très inférieures aux VLE fixées par la directive.

Conclusion : Il semble qu'il n'y ait pas utilité de requérir le contrôle de la teneur en métaux lourds. Cela sera confirmé par les essais en CET.

3. MESURES SUR SITES (CARACTERISATION DE BIOGAZ)

3.1 OBJET DES MESURES

Avec l'aide du Club Biogaz et en accord avec les représentants du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, nous avons réalisé une campagne de caractérisation de différents biogaz. Six installations types ont été retenues :

- deux centres d'enfouissement technique,
- une station d'épuration,
- une papeterie,
- un élevage porcin,
- un centre de compostage mettant en œuvre un procédé de fermentation méthanique VALORGA.

Nous donnerons dans le chapitre qui suit une description générale de ces installations, puis nous présenterons les particularités des sites visités lors de notre campagne de prélèvement réalisée entre le 9 et le 19 juillet 2001.

| Site n° 1 | Site n° 2 | Site n° 3 | Site n° 4 | Site n° 5 | Site n° 6 |
|---------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|----------------|-----------|
| 9/07/01 | 10/07/01 | 12/07/01 | 17/07/01 | 18/07/01 | 19/07/01 |
| Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage VALORGA | Elevage porcin | STEP |

Les mesures suivantes ont été effectuées :

- détermination de la teneur en Arsenic, Antimoine, Nickel, Plomb, Cobalt, Cadmium, Thallium, Sélénium, Cuivre, Chrome, Etain, Manganèse, Vanadium, Zinc, Tellure et Mercure,
- détermination de la teneur en HAP,
- détermination des composés de C1 à C5,
- détermination des principaux COV (BTEX, dichlorobenzène, trichloroéthylène, dichlorométhane, dichloroéthylène, tétrachloroéthylène, naphthalène)
- détermination des chlore, fluor, soufre totaux
- mesure de H₂O, H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂.

3.2 PRESENTATION DES SITES

3.2.1 Site n° 1

Pour des raisons de confidentialité, aucune information ne peut être donnée sur le site papetier choisi pour cette campagne de prélèvements. Le biogaz est issu des résidus de fabrication de la pâte à papier blanchie au chlore. Aucun recyclage de papier n'est réalisé sur l'installation.

3.2.2 Site n° 2

L'installation est un Centre d'Enfouissement Technique de déchets ménagers de classe II. Il comporte une centrale qui produit de l'électricité à partir du biogaz issu de la fermentation des déchets enfouis. L'usine livre sur le réseau EDF 85 millions de kWh par an, ce qui correspond aux besoins en électricité de plus de 30 000 personnes pour une année. Des innovations technologiques ont été mises au point : brûleurs et chaudières à vapeur spécialement conçus pour le projet ainsi qu'un système de régulation et de contrôle du biogaz intégré allant de la gestion des vannes sur le réseau de biogaz jusqu'au contrôle de la qualité de l'électricité livrée sur le réseau EDF.

3.2.3 Site n°3

La station d'épuration construite et mise en service en 1940 est exploitée depuis 1970. L'usine s'étend sur une superficie de 800 hectares et reçoit 2 080 000 m³/jour d'eau usée.

400 tonnes de boues sont quotidiennement traitées à la station. Après épaissement, les boues subissent une digestion de la matière organique par fermentation anaérobie dans de grandes cuves closes appelées digesteurs. Il y en a cinq :

- 4 digesteurs primaires récupèrent les boues fraîches des décanteurs. Le temps de séjour est de 12 jours environ.
- 1 digesteur secondaire qui traite les boues issues des digesteurs primaires. Le temps de séjour est de 3 / 4 jours.

Chaque digesteur a une capacité de 8100 m³ et est maintenu à 37°C.

Les 150 000 m³ de biogaz à 65 % de méthane quotidiennement produits représentent près de 210 millions de kWh. Ils sont acheminés dans un gazomètre, pressurisés et stockés sous 3 bars dans une sphère.

Les valorisations sont multiples. La station comporte sept moteurs diesel de 1200 kW, dont quatre sont reliés à une turbine à air qui assure l'oxygénation de certains bassins d'aération. Les trois autres produisent de l'électricité et cette production est renforcée par une turbine à gaz de 4 MW, alimentée elle aussi au biogaz. L'électricité fournie est consommée sur le site pour l'entraînement des machines tournantes et des équipements. Les gaz d'échappement de la turbine sont récupérés pour maintenir les digesteurs à bonne température. Trois chaudières au biogaz sont prévues en secours pour cette même fonction. Enfin, quatre chaudières à biogaz, consommant 4000 m³/h, alimentent en chaleur le poste où les résidus de boues méthanisées sont déshydratés. 10 % du biogaz produit est brûlé en torchère.

Globalement, le biogaz assure 60 % des besoins énergétiques de la station.

3.2.4 Site n°4

Le site produit plus de 10 000 tonnes par an de compost à partir de déchets ménagers triés à la source.

L'installation comporte deux modes de production du compost :

- Le premier consiste à broyer un mélange de " blanc " (branchages), de déchets verts et organiques auxquels sont ajoutés le digestat du procédé Valorga. L'ensemble est stocké dans une fosse à compost. La dégradation se poursuit dans la fosse. Le compost débarrassé de toute trace de plastique, est commercialisable après un temps de séjour d'environ 50 jours. Ce mode de production de compost fournit à lui seul 13 000 tonnes.
- Le deuxième mode d'alimentation de la fosse provient du procédé VALORGA qui produit du biogaz valorisé sur site. Il est utilisé pour alimenter deux moteurs. Une chaudière fioul/biogaz peut également être alimentée par le gaz produit. Le procédé VALORGA, est encore au stade expérimental et ne produit que 3000 tonnes de compost.

3.2.5 Site n°5

La fromagerie est associée à un élevage de 4000 porcs pour la production d'un biogaz dont la valorisation sert à réchauffer les installations de l'usine de fabrication de fromages (deux chaudières peuvent être alternativement utilisées à cet effet) et à maintenir le digesteur en température.

L'installation de méthanisation comporte un digesteur de capacité 550 m³ qui produit quotidiennement une centaine de m³ de gaz.

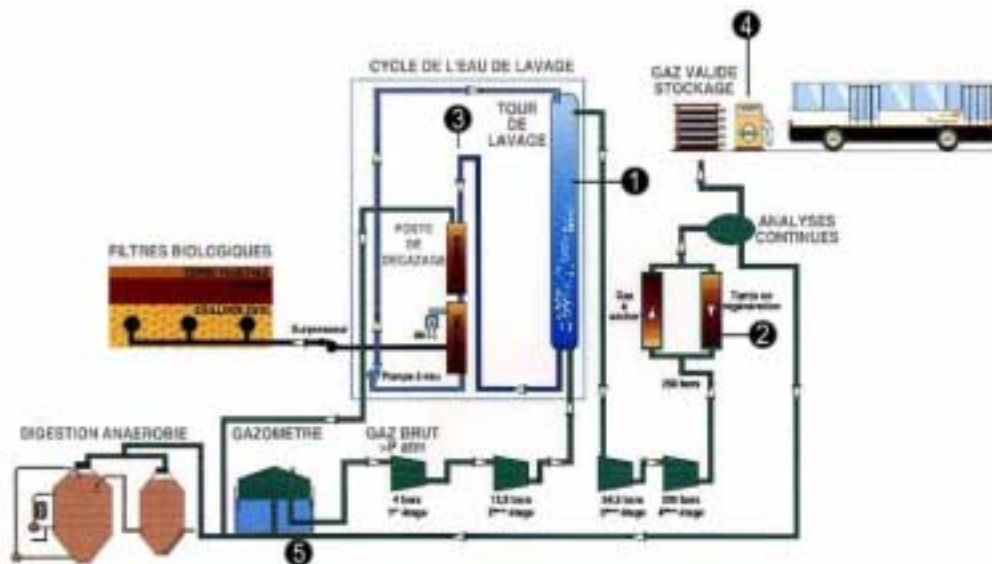
3.2.6 Site n°6

A la station d'épuration, le biogaz est produit par fermentation anaérobie des boues d'épuration.

Le biogaz est produit dans quatre digesteurs, reliés à un gazomètre.

Le biogaz est utilisé pour alimenter :

- des chaudières à gaz : production de chaleur pour le chauffage des digesteurs et des locaux,
- un groupe chaleur-force : production combinée d'électricité et de chaleur,
- une unité de production de méthane carburant, fonctionnant de la manière suivante :
 1. le gaz est comprimé sous 13,5 bars, puis passé dans une tour de lavage sous pression dans laquelle l'eau solubilise le CO₂ et l'H₂S du biogaz.
 2. Le gaz est ensuite séché alternativement sur deux tamis moléculaires sous 250 bars.
 3. L'eau de lavage est recyclée par dégazage en 2 étapes. Dans la première, le gaz récupéré, riche en CO₂, H₂S et CH₄ est renvoyé dans le gazomètre. Les gaz relargués dans la deuxième tour de dégazage sont envoyés au filtre biologique dans lesquels des bactéries consomment l'H₂S.
 4. Le gaz épuré et séché est stocké à 250 bars dans des bouteilles en acier qui alimentent la station de remplissage des bus.
 5. Le gaz non validé par les analyseurs en continu est renvoyé en tête de station, dans le gazomètre.



3.3 METHODOLOGIE DES PRELEVEMENTS

Les méthodes de prélèvement sont dérivées des méthodes à l'émission. Les biogaz étant exempts de poussières, les prélèvements ont été effectués sans filtration préalable, en aspirant un échantillon sur la canalisation sortant de l'installation de collecte ou de production du biogaz.

3.3.1 Prélèvements et analyses des polluants

3.3.1.1 Prélèvements

3.3.1.1.1 Prélèvements pour la mesure de la teneur en métaux lourds et mercure

Deux prélèvements isocinétiques sont effectués simultanément à l'aide de dispositifs d'aspiration. Pour chaque montage, le gaz est aspiré à travers un circuit en verre comprenant un module de barbotage équipé de son compteur de volume, pour la mesure des métaux conformément à la norme NF X 43-051, et pour le mercure conformément à la norme NF EN-13211.

La solution d'absorption des métaux et de leurs composés est : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

La solution d'absorption du mercure est : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3$.

L'analyse des métaux lourds s'effectue ensuite par ICP Optique ou ICP Masse et l'analyse du mercure par absorption Atomique Vapeurs Froides.

3.3.1.1.2 Prélèvements pour la mesure de la teneur en HAP

Les prélèvements ont été réalisés selon la norme XP X 43-329.

Les HAP ont été piégés sur résine XAD-2. Le dichlorométhane a été utilisé comme solvant lors des prélèvements et des analyses.

L'analyse des HAP est effectuée par fluorimétrie ou spectrométrie UV.

3.3.1.1.3 Prélèvements pour la mesure de la teneur en BTEX et autres COV

Les échantillons de biogaz ont été prélevés dans des sacs Tedlar de 10 litres et dans des ampoules. Les informations sur la technique analytique employée sont données avec les résultats de mesure.

3.3.1.1.4 Prélèvements pour la mesure des teneurs en CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , CO , H_2O , composés C2 à C5, S, Cl, F

Les prélèvements ont été réalisés dans des sacs en Tedlar et des ampoules en verre.

Pour S, Cl et F a été réalisée une combustion à 1200 °C sous oxygène ; absorption des gaz en solution d'eau oxygénée puis dosage par chromatographie d'échange d'ions de sulfates, chlorures et fluorures formés.

H_2 et N_2 ont été analysés en chromatographie sur tamis moléculaire avec un détecteur à conductibilité thermique.

CH_4 et CO_2 ont été analysés en chromatographie sur polymère poreux avec un détecteur à conductibilité thermique (TCD).

Les composés C2 à C5 ont été analysés en chromatographie sur polymère poreux avec un détecteur à ionisation de flamme (FID).

CO a été analysé par la technique Infra-Rouge non dispersive.

H_2O a été dosé par la technique Karl-Fisher à partir d'un volume connu de gaz.

3.3.2 Conditions de réalisation

| | Site n°1 | Site n°2 | Site n°3 | Site n°4 | Site n°5 | Site n°6 |
|-------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Lieu de prélèvement (piquage) | Canalisation située au-dessus du méthaniseur | Canalisation située en amont des torchères | Canalisation du récupérateur commun de deux digesteurs | Canalisation située en amont des moteurs | Canalisation située en amont des chaudières | Canalisation en amont de la torchère |
| Pression dans le conduit | -Suffisante pour les prélèvements en sacs et ampoules -Suffisante pour la réalisation des deux autres types de prélèvements | -Suffisante pour sacs et ampoules -Utilisation d'une pompe pour les autres montages | Utilisation d'une pompe pour tous les prélèvements | -Suffisante pour sacs et ampoules -Utilisation d'une pompe pour les autres montages | -Suffisante pour sacs et ampoules -Utilisation d'une pompe pour les autres montages | -Suffisante pour sacs et ampoules -Utilisation d'une pompe pour les autres montages |

3.4 RESULTATS

3.4.1 Mesure de H₂O, H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂

Les résultats sont regroupés dans le tableau n°25 ci après :

| | site 1 | site 2 | site 3 * | site 4 | site 5 | site 6 |
|-------------------------------|---------------------|--------|----------|-----------------------------|----------------|--------|
| | Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage | Elevage porcin | STEP |
| H ₂ O % | 13.9 | 15.2 | 13.3 | 14.4 | 13.7 | 16.4 |
| H ₂ % | <0.002 | <0.002 | <0.002 | 0.050 | <0.002 | <0.002 |
| CO ₂ % | 14.8 | 41.6 | 30.9 | 48.9 | 24.7 | 27.6 |
| CH ₄ % | 79.0 | 50.2 | 67.6 | 48.7 | 64.6 | 61.6 |
| CO ppm | 12 | 5 | 22 | 10 | 28 | 29 |
| N ₂ % | 3.08 | 1.12 | 0.50 | 0.41 | 5.63 | 3.21 |
| S équivt H ₂ S ppm | 720 | 160 | 18 | 280 | 1510 | 3150 |

Tableau n°25 : constituants majeurs des biogaz

*le laboratoire du site a réalisé ses propres analyses le jour de notre intervention : CH₄ = 67.9% ; CO₂ = 31.6% ; N₂ = 0.5% ; H₂S = 2mg/m³

Les concentrations en CH₃SH, ethylmercaptan, dimethylsulfure, CS₂, thiophène et diméthyldisulfure sont inférieures à 1 ppb.

Pour le CET, les concentrations en CH₄ et CO₂ sont plus fortes que celles trouvées dans la bibliographie, ce qui s'explique par une teneur en H₂ très faible par rapport à la concentration moyenne trouvée dans la bibliographie (1,1% au lieu de 20% -voir tableau n°1). La teneur en H₂S est proche de la moyenne des CET.

Pour les STEP, les concentrations mesurées des composés principaux (CO₂, CH₄) correspondent tout à fait aux valeurs de la bibliographie (voir tableau n°9). Comme on le voit la teneur en produit soufré est extrêmement variable d'un site à l'autre comme l'annonçait la bibliographie.

Les teneurs en CH₄, CO₂ et H₂S du biogaz de papeterie sont conformes aux prévisions (tableau n°10) et les autres données permettent de compléter les caractéristiques données par la bibliographie.

Pour l'élevage porcin nous obtenons une teneur en CH₄ légèrement plus faible que celle attendue (64,6% pour 66-69%) ainsi que pour CO₂ (24,7% pour 30-34%). La raison en est la teneur en H₂ assez forte : 5,6%.

3.4.2 Mesure des composés C2 à C5 et autres constituants

Les analyses en chromatographie FID montrent que nous n'avons pas de composés C2 à C5. En revanche, l'analyse semi-quantitative faite en couplage CG/SM fait apparaître la présence des composés suivants :

Site n°1 (papeterie) : Butane, toluène, méthane, diméthylsulfure, C₁₀H₁₆

Site n°2 (CET): fréon21, fréon 11, dichlorométhane, di et tri perchloroéthylène, chlorobutane, chloro et dichlorobenzène, éthanol, propanol, méthyl propanol, butanol, diméthylsulfure, propanethiol, butanethiol, triméthylsilanol, méthyl éthyl cétone, méthyl pentanone, acétate d'éthyle, propanoate d'éthyle, acétate de propyle, butanoate de méthyle, butanoate d'éthyle, propanoate de propyle, acétate de butyle, butanoate de butyle, paraffines, oléfines, BTEX, alkyls benzène, décaline, THF, diméthyl furane, C₁₀H₁₆

Site n°3 (STEP): BTEX, dichloroéthylène, cyclohexane, trichloroéthène, paraffines, oléfines, C₁₀H₁₆

Site n°4 (tri et compostage): toluène, benzène, paraffines, méthane, diméthylsulfure, diméthyltrisulfure, methylbutane, dichlorométhane, propanéthiol, méthyl thiopropène, méthyl thiopropane, butanéthiol, ethanol, butanol, méthyl butanol, méthyl éthyl cétone, méthyl butanone, pentanone, méthyl pentanone, heptanone, méthyl furane, acétate d'éthyle, méthylbutanoate d'éthyle, trichloroéthane, terpènes : C₁₀H₁₆, C₁₀H₁₈, C₁₀H₁₈₀, C₁₀H₁₆₀

Site n°5 (élevage porcin): toluène, paraffinique, paraffine, oléfine C₁₀H₁₆, DOP

Site n°6 (STEP): toluène, paraffinique, paraffine, méthane, methylbutane, dichlorométhane, propanéthiol, dichloroéthène, C₄H₈S, chlorobenzène, éthylbenzène, xylènes, C₁₀H₁₆, DEP, phtalate DBP ou DiBP, DOP

Ces listes sont concordantes avec les tableaux 3, 6, 7, 13 à 16 pour les CET, 9 pour les STEP, 10 et 19 pour l'industrie papetière et 11 pour les installations traitant le lisier de porc.

3.4.3 Mesure des BTEX, dichlorobenzène, trichloroéthylène, Dichlorométhane dichloroéthylène, tetrachloroéthylène, fréons, naphtalène, chlore, fluor, soufre

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° 26 ci-dessous

| méthode analyse | | site 1 | site 2 | site 3 | site 4 | site 5 | site 6 |
|---------------------|------------------------|---------------------|--------|--------|-----------------------------|----------------|--------|
| | | Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage | Elevage porcin | STEP |
| Benzène | CG/FID col apolaire | <0.17 | 3.5 | <0.17 | <0.17 | <0.17 | <0.17 |
| Toluène | CG/FID col apolaire | 8.2 | 12.3 | 0.8 | 41.1 | <0.21 | <0.21 |
| Ethylbenzene | CG/FID col apolaire | 9.5 | 5.7 | <0.24 | <0.24 | <0.24 | <0.24 |
| Xylenes | CG/FID col apolaire | <0.23 | 4.7 | <0.23 | <0.23 | <0.23 | <0.23 |
| dichlorobenzène | CG/FID col apolaire | <0.33 | 6.6 | <0.33 | <0.33 | <0.33 | <0.33 |
| dichlorométhane | CG/ECD col apolaire | <0.08 | 0.2 | <0.08 | <0.08 | <0.08 | <0.08 |
| dichloroéthylène | CG/ECD col apolaire | | 0.025 | <0.006 | <0.006 | <0.006 | 0.062 |
| trichloroéthylène | CG/ECD col apolaire | 35.2 | 15.3 | 117.4 | 52.8 | 35.2 | 88.1 |
| tétrachloroéthylène | CG/ECD col apolaire | 14.8 | 20.8 | 51.9 | 7.4 | 14.8 | 74.1 |
| fréons | CG/ECD col apolaire | 24.6 | 21.5 | 1.8 | 12.3 | 9.8 | 7.4 |
| Cl- | combustion four et CEI | 25.0 | 45.0 | <10 | 40.0 | 25.0 | 80.0 |
| F- | combustion four et CEI | 22.5 | 20.0 | <20 | <20 | 22.5 | 30.0 |
| S | combustion four et CEI | 975 | 200 | 25 | 370 | 2000 | 3750 |

Tableau n°26 : teneurs en COV, halogénés et soufrés des biogaz en mg/m³

Remarque : sur le site 3, la floculation par utilisation de chlorure ferrique a pour effet de piéger le soufre

Les résultats du CET s'inscrivent dans la fourchette très large donnée par les résultats de la bibliographie au tableau n°2. Les intervalles de confiance associés aux résultats de mesure sont de 20 à 30%.

Les BTX et COV chlorés sont en quantité très faible pour les STEP. Les concentrations en Cl, F et S peuvent être importantes.

3.4.4 Mesures des HAP

| blanc site | site 1 | site 2 | site 3 | site 4 | site 5 | site 6 | |
|---------------------------|---------------------|---------|---------|-----------------------------|----------------|---------|---------|
| | Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage | Elevage porcin | STEP | |
| Naphtalène | 0.0346 | 0.562 | 67.480 | 32.505 | 10.202 | 1.220 | 0.457 |
| Acénaphtylène | 0.059 | 1.497 | 21.731 | 4.632 | 3.331 | 1.118 | <0.012 |
| Acénaphène | <0.0234 | <0.0234 | 0.2326 | 0.3284 | 0.1012 | <0.0254 | <0.0246 |
| Fluorène | <0.0117 | <0.0117 | 0.7892 | 0.0379 | 0.0169 | 0.0142 | 0.0236 |
| Phénanthrène | 0.029 | 0.248 | 0.2173 | 0.2737 | 0.2361 | 0.1520 | 0.0378 |
| Anthracène | 0.050 | 0.1451 | 0.2631 | 0.5642 | <0.0422 | 0.142 | 0.0639 |
| Fluoranthène | 0.051 | 0.0749 | 0.0255 | 0.0547 | 0.0885 | 0.0417 | <0.0246 |
| Pyrène | <0.0585 | <0.0585 | <0.0477 | <0.0526 | <0.0527 | <0.0635 | <0.0614 |
| Benzo-a-Anthracène | <0.007 | <0.007 | <0.0057 | <0.0063 | 0.0093 | <0.0076 | <0.0074 |
| Chrysène | <0.0047 | 0.0314 | 0.0111 | 0.0261 | 0.0059 | 0.0341 | 0.0079 |
| Benzo-b-Fluoranthène | <0.012 | <0.0117 | <0.0095 | <0.0105 | <0.0105 | <0.0127 | <0.0123 |
| Benzo-k-Fluoranthène | <0.0005 | <0.0005 | 0.0006 | <0.0004 | <0.0004 | <0.0005 | <0.0005 |
| Benzo-a-Pyrène | <0.0047 | <0.0047 | <0.0038 | <0.0042 | <0.0042 | <0.0051 | <0.0049 |
| Dibenzo-a,h-Anthracène | <0.007 | <0.007 | <0.0057 | <0.0063 | <0.0063 | <0.0076 | <0.0074 |
| Benzo-g,h,i,Perylène | <0.014 | <0.014 | <0.0114 | <0.0126 | <0.0126 | <0.0153 | <0.0147 |
| Indéno-1,2,3,c,d-Perylène | <0.0468 | <0.0468 | <0.0381 | <0.0421 | <0.00422 | <0.0508 | <0.0491 |

Tableau n°27 : teneur en HAP des biogaz en µg/m³

Les résultats de mesure sont extrêmement faibles. Les concentrations en composés les plus lourds, classés comme cancérogènes par l'OMS, sont inférieures aux limites de détection.

Il n'est pas possible d'établir un comparatif avec les données de la bibliographie, les données de celles-ci étant pauvres.

3.4.5 Mesures des métaux lourds et mercure

| | blanc site | site 1 | site 2 | site 3 | site 4 | site 5 | site 6 |
|-----------|------------|---------------------|--------|--------|-----------------------------|-----------------|--------|
| | | Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage | Eleavage porcin | STEP |
| Cd | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.8 | <0.4 | <0.3 | <0.5 |
| Tl | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.6 | <0.4 | <0.3 | <0.4 |
| As | <2.2 | <2.2 | 16,2 | <7 | 33,8 | <2.8 | <4 |
| Se | <2.2 | <2.2 | <3.1 | <6.1 | <3.6 | <2.8 | <4 |
| Sb | <2.2 | <2.2 | 30,5 | 60,4 | 4,8 | <2.6 | <4.3 |
| Cu | 0,7 | 1,8 | 1,9 | 4,5 | 1,4 | 1,3 | 3,2 |
| Co | <0.2 | <0.2 | <0.4 | <0.6 | <0.4 | <0.3 | 0,6 |
| Cr | <3.4 | <3.4 | 41,3 | 115,5 | 25,1 | 8,1 | 37,4 |
| Sn | <0.2 | <0.2 | <0.6 | <1 | <0.4 | <0.3 | <0.4 |
| Mn | 0,9 | 1,3 | 1,7 | 4,1 | 2,7 | 2,2 | 6,2 |
| Ni | 1,2 | 1,8 | 2,9 | 6,5 | 2,9 | 1,7 | 4,0 |
| Pb | 4,2 | 2,6 | 4,4 | 7,8 | <3.4 | <2 | <4.3 |
| V | <0.4 | <0.4 | <0.6 | <1.2 | <0.7 | <0.6 | <0.8 |
| Te | <0.2 | 0,2 | 0,6 | 0,7 | 1,2 | 0,4 | 3,0 |
| Hg | 3 | 4,9 | <1.6 | 4,4 | <3.1 | <2.7 | <5.6 |

Tableau n°28 : Teneur en métaux et mercure des biogaz en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Les concentrations en métaux sont très faibles à l'exception de As, Sb et Cr pour certains sites, ce qui est assez concordant avec ce que donnent les tableaux 4 et 17 pour les CET et 9 et 18 pour les STEP en annexe. Les résultats de mesure sur le zinc n'ont pas été validés, une pollution importante des solutions d'analyse ayant été détectée, provenant des capsules des bouchons des flacons de stockage de la solution d'absorption. Les teneurs en mercure sont faibles et peu significatives.

3.5 INTERPRETATION DES RESULTATS D'ANALYSE

Le tableau 24 figurant en annexe, établit une comparaison entre les concentrations attendues lors de la combustion du biogaz analysé sur les six sites et les VLE indiquées dans la réglementation. On se reportera également au tableau n°23 qui donne les valeurs limites réglementaires ou valeurs recommandées dans l'espace européen.

HCL

Les biogaz analysés génèreraient des teneurs plus faibles que les limites du projet de texte de la commission européenne du 12 février 2001 sur le traitement biologique des déchets et de celles de la directive sur l'incinération, ce qu'il reste à montrer sur le terrain, la bibliographie ayant indiqué que pour certaines installations, les valeurs limites pouvaient être dépassées.

HF

Toutes les teneurs attendues sont 2 à 3 fois supérieures à la valeur limite suisse et légèrement inférieures à celles du projet européen sur le traitement biologique des déchets.

Nous confortons les conclusions de la bibliographie concluant à la nécessité de contrôler la teneur en HF.

SO₂

Les VLE de la circulaire du 06 décembre 2000, de la réglementation suisse, sont dépassées systématiquement sauf pour le site 3 (STEP). La valeur de la TA Luft qui est beaucoup plus forte est cependant dépassée pour 2 installations sur 6 (site 5 sur traitement du lisier de porc et site 6 STEP).

Ce résultat est très différent de celui obtenu par le biais de la bibliographie. Les résultats obtenus incitent à contrôler les teneurs en produits soufrés, notamment SO₂ puisqu'on peut estimer que le H₂S présent dans le biogaz se sera presque totalement transformé en SO₂.

Métaux

Les limites fixées par la directive sont très supérieures aux valeurs attendues. Nous effectuerons cependant des mesures sur deux des trois installations de valorisation pour confirmer ce résultat.

4. MESURES SUR SITE (VALORISATION DU BIOGAZ)

4.1 OBJET DES MESURES

Il s'agissait de caractériser les effluents gazeux émis par des installations de valorisation ou de destruction thermique de biogaz. Nous avons fait le choix d'un seul site mais disposant des trois types d'installation suivants :

- ❑ Moteur
Poussières, CO, CO₂, O₂, COVT, NO_x, SO₂, HCl, HF, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), dioxines (PCDD/PCDF) et métaux lourds
- ❑ Chaudière
Poussières, CO, CO₂, O₂, COVT, NO_x, SO₂, HCl, HF, HAP et métaux lourds
- ❑ Torchère
CO, CO₂, O₂, COVT, NO_x, SO₂, HCl, HF, HAP, dioxines (PCDD/PCDF)

Compte-tenu des données expérimentales déjà à notre disposition (rejets en PCDD/PCDF sur 3 torchères inférieurs à 20 I-TEQ pg/m³n à 11% d'O₂ – voir bibliographie document 23), il n'a pas été jugé utile de déterminer sur les trois types d'installation, les concentrations en métaux et en PCDD/PCDF pour lesquelles de faibles teneurs étaient attendues.

4.2 PRESENTATION DE L'INSTALLATION – REPRESENTATIVITE DES MESURES

Pour des raisons de confidentialité nous ne sommes en mesure de fournir qu'un minimum d'informations sur le site :

- Groupe électrogène : mise en service en 1989, puissance 650 kW : représentatif d'une bonne partie du parc équipant les CET.
- Chaudière de chauffage central : mise en service en 1984 , puissance : 50 kW : sa taille est très faible et sa conception est ancienne – peu représentatif du parc existant
- Torchère : mise en service en 1984 sa puissance est de 7500 kW, sa température de consigne de 900°C. De type combustion avec chambre ouverte (flamme se développant en partie en dehors de la chambre), ce type de torchère représentatif d'une bonne partie du parc équipant les sites détruisant le biogaz est aujourd'hui remplacée sur les nouveaux sites par des torchères de type fermé ayant un temps de séjour plus élevé et une température de flamme supérieure à 900°C.

Les mesures ont été réalisées à la puissance nominale des installations et en sortie du conduit de fumées comme le montrent les photographies prises sur le site. Etant donné le type de torchère, la combustion en sortie du foyer n'est pas achevée.

Le fait d'avoir réalisé des essais sur des matériels d'ancienne génération, laisse présager des combustions peu optimisées. Les mesures sur la chaudière ont été réalisées en intégrant des arrêts thermostatiques, ce qui n'est pas non plus favorable pour les émissions de CO et COVT.

Du fait des caractéristiques variées des installations (notamment leur puissance) il n'est pas apparu pertinent de comparer les flux de polluants émis par ces installations, mais plutôt les concentrations de polluants ramenées à une même teneur en O₂ de référence.

4.3 METHODOLOGIE DES PRELEVEMENTS

4.3.1 Mesures physiques sur les effluents gazeux

Les mesures sont réalisées en continu par thermocouple K

Les mesures d'humidité sont réalisées par volumétrie après condensation des gaz

Les mesures de débit sont effectuées par tube de Pitot selon la norme NF EN 13284-1.

4.3.2 Prélèvements et analyses des polluants

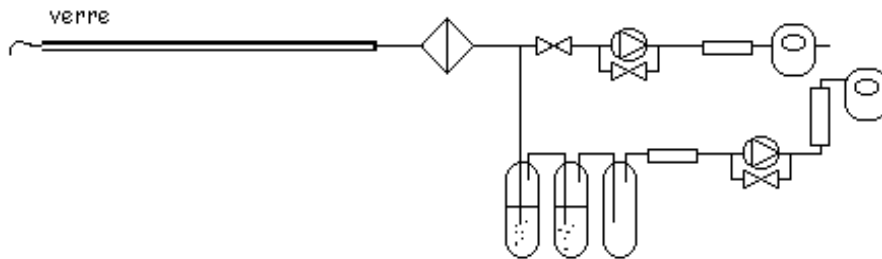
4.3.2.1 Indice pondéral et mesures des métaux lourds

Un prélèvement isocinétique est effectué selon la norme NF EN 13284-1. Pour l'analyse des métaux lourds, le dispositif est associé à une sonde et un séparateur en verre. Après collection des particules sur un filtre plan, une partie des gaz est aspirée à travers un circuit secondaire en verre comprenant un module de barbotage équipé de son compteur de volume, conformément au protocole normalisé NF X 43-051 et NF EN 13211 pour Hg.

La solution d'absorption des métaux et de leurs composés est : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour Hg.

Les filtres sont minéralisés avant analyse.

L'analyse des métaux lourds s'effectue ensuite par ICP Optique ou spectrométrie d'absorption atomique/four graphite (GFAAS) pour As et spectrométrie d'absorption atomique en vapeur froide pour Hg.



4.3.2.2 Mesure de HCl, HF et SO₂

Les protocoles de mesure des normes NF EN 1911-1(HCl), NFX 43-304 (HF) et NF ISO 11632 (SO₂) ont été utilisés :

- prélèvement isocinétique des gaz à l'aide d'une sonde en verre maintenue en température,
- captation des particules sur un filtre en fibres de quartz, maintenu en température,
- absorption de HCl dans deux flacons laveurs placés en série et remplis chacun de 50 ml d'eau déminéralisée, le second flacon servant à vérifier que plus de 95% de HCl a bien été absorbé dans le premier,
- absorption de SO₂ dans deux flacons laveurs placés en série et remplis chacun de 50 ml d'eau déminéralisée, le second flacon servant à vérifier que plus de 95% de SO₂ a bien été absorbé dans le premier,
- absorption de l'HF sur filtre et dans deux flacons laveurs placés en série et remplis chacun de 50ml de soude 0,1N, le deuxième flacon laveur servant à vérifier que plus de 90% de l'HF a bien été absorbé dans le premier,
- comptage des gaz prélevés à l'aide d'un compteur volumétrique placé en aval d'un dessiccateur et de la pompe d'aspiration,
- analyse des ions chlorure et sulfates par chromatographie d'échange d'ions ; analyse du fluor sur filtre, après extraction basique, et dans les solutions d'absorption par électrode spécifique et ajouts dosés.

4.3.2.3 Prélèvement et analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Le protocole de mesure normalisé NFX 43-329 est utilisé :

- l'échantillon est prélevé de manière isocinétique sans division de débit grâce à un ensemble complet de prélèvement en verre comprenant une sonde et un filtre plan maintenus à une température de 125°C, un condenseur, un pot à condensats et une cartouche remplie de résine XAD-2 préalablement conditionnée,

- les différents composants du système de prélèvement : filtre, condensats, résine XAD-2 et solvants de rinçage de la sonde, du porte-filtre, du réfrigérant et du pot à condensats sont collectés et traités en laboratoire,

- les échantillons solides (filtre, résine) sont extraits à l'ASE avec du dichlorométhane, les échantillons aqueux sont traités par extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane. Les divers extraits sont rassemblés et concentrés sur keeper. L'échantillon concentré est repris à l'acétonitrile,

- l'analyse qualitative des 8 composés de la norme NFX 43-329 est effectuée au moyen d'un chromatographe en phase liquide haute performance (CLHP), équipé d'un détecteur fluorimétrique.

4.3.2.4 Mesures des dioxines et furanes

L'ensemble des opérations de prélèvements et d'analyses est effectué conformément à la norme NF EN 1948, parties 1-2-3 .

4.3.2.4.1 Dispositif de prélèvement

Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un dispositif constitué d'une sonde en verre dont la température ne doit pas dépasser 125 °C, d'un porte-filtre, d'un réfrigérant, d'une cartouche à résine, d'un ballon à condensats. Toutes les pièces sont réalisées en verre. Les principales caractéristiques des prélèvements réalisés sont les suivantes :

- prélèvement isocinétique selon la norme française X 44-052,
- débit : de l'ordre de 0,6-0,7 m³/h pendant un minimum de 4 heures,
- filtres en fibres de quartz,
- adsorbant : résine XAD-2 préalablement nettoyée.

4.3.2.4.2 Opération pré et post-prélèvement

Les opérations suivantes sont mises en œuvre avant et après chaque prélèvement :

- nettoyage de la verrerie, de la sonde, des matériaux de piégeage : filtre et résine,
- contrôle du matériel et des réactifs servant aux prélèvements (blancs),
- récupération des échantillons après prélèvement.

Les PCDD/DF sont constitués d'une phase particulaire et d'une phase gazeuse. La phase particulaire est piégée sur le filtre et la phase gazeuse sur la résine et, éventuellement dans les condensats.

Les différents composants du système de prélèvement, filtres, résine XAD-2, solvants de rinçage de la sonde et du porte-filtre, solvants de rinçage du réfrigérant et du pot à condensats, solvant du blanc de contrôle, sont collectés et traités en laboratoire.

Les résines ont été dopées avant le prélèvement par 1 ng de 37Cl-2,3,7,8-TCDD.

4.3.2.4.3 Extraction

Les échantillons aqueux sont traités par extraction liquide-liquide dans un mélange dichlorométhane-hexane. Les solvants organiques de rinçage sont concentrés et repris à l'hexane.

Les solvants à base de dichlorométhane et d'hexane sont réunis, concentrés puis ajoutés au filtre et à la résine XAD-2 qui sont alors placés dans le corps d'un Soxhlet. On adjoint à l'ensemble, une solution de 13 congénères étalons marqués au carbone-13 de concentrations connues. L'ensemble est extrait par un solvant organique pendant un minimum de 24 heures.

4.3.2.4.4 Purification de l'extrait

Cette étape importante de l'analyse a pour but de séparer les PCDD et PCDF des autres familles de contaminants (PCB, PCT, pesticides chlorés...) qui interféreraient lors de la mesure. La purification de l'extrait est obtenue par passage sur plusieurs supports de colonnes chromatographiques (silice, silice modifiée acide et basique, alumine et éventuellement charbon).

Avant de procéder à la mesure des PCDD et PCDF, on ajoute à l'extrait réduit à quelques dizaines de microlitres, une solution de deux congénères étalons internes marqués au carbone-13 qui permettront de calculer les taux de récupération des étalons marqués au carbone-13 introduits avant l'étape d'extraction.

L'analyse quantitative de l'extrait ainsi obtenu est effectuée par couplage chromatographie gazeuse capillaire-spectrométrie de masse haute résolution.

Plus particulièrement, les 17 congénères dont les atomes de chlore occupent les positions 2,3,7 et 8 et qui, seuls, sont pris en compte pour le calcul de la toxicité équivalente exprimée en 2,3,7,8-TCDD, sont mesurés et quantifiés par rapport à leurs homologues marqués au carbone-13. L'identification des 17 congénères toxiques repose sur leur temps de rétention chromatographique repéré par rapport aux homologues marqués au carbone-13.

4.3.2.4.5 Contrôle qualité - Assurance qualité

Les principaux critères de qualité retenus sont les suivants :

- rapport isotopique $\pm 10\%$ du rapport théorique,
- temps de rétention chromatographique : l'écart minimum toléré, par rapport à l'homologue marqué, est de ± 2 s,
- résolution chromatographique contrôlée sur une solution contenant l'isomère 2,3,7,8-TCDD et les isomères élués les plus proches,
- taux de récupération des marqueurs avant prélèvements,
- taux de récupération des composés marqués au carbone-13 ajoutés avant l'extraction, calculés par rapport aux deux étalons internes marqués, ^{13}C -1,2,3,4-TCDD et ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD, ajoutés à l'extrait purifié avant l'analyse GC-MS. Les taux de récupération doivent être compris entre 50 et 130 %,
- analyse des profils des ionogrammes de masse et comparaison à des profils types,
- calcul d'une limite de détection réelle par mesure.

4.3.2.5 Mesures en continu des gaz

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

Les poussières sont filtrées à l'aide d'une bourre de laine de quartz ; le gaz est introduit dans un système de refroidissement composé d'un condenseur et d'un ballon en verre, dans lequel sont recueillis les condensats. Une partie aliquote du gaz (représentant environ 1/10 du débit total) passe dans la chaîne d'analyse.

Les gaz analysés sont pratiquement secs (teneurs en eau négligeable par rapport à celle de l'effluent gazeux).

Les principes et gammes de mesure des analyseurs employés ainsi que les gaz pour étalonnage utilisés sont mentionnés dans le tableau ci-après:

| Paramètres mesurés | Normes Principes de mesure analyseurs et gammes utilisés | Gaz Etalon concentration incertitude relative |
|----------------------------|--|--|
| O₂ | Fd X 20 377 Paramagnétisme Amont et aval : Servomex 1440C 0-25% | 10.05% \pm 2% |
| CO / CO₂ | CO : XP X 43 300 et NF X 43 012 Siemens Ultramat 22 P 0-1000 ppm / 0-20% | CO : 908 ppm \pm 2% CO ₂ : 10.04% \pm 2% |
| COVT | NFX 43-301 Cosma Graphite 0-100 ppm | Propane : 30 ppm \pm 2% |
| NO-NO_x | XP X 43 300 et NF X 43 018 Chimiluminescence Cosma Topaze 2020 0-1000 ppm | 975-912 ppm : \pm 2% |

4.4 RESULTATS

Les mesures des HAP et de l'indice pondéral n'ont pu être réalisées sur la torchère, un défaut électrique étant intervenu sur cette dernière, entraînant une immobilisation de longue durée de l'installation.

4.4.1 Mesures de l'humidité et de l'indice pondéral

Les mesures ont été réalisées à la sortie du conduit de rejet de chacune des unités de valorisation ou de destruction par combustion comme le montrent les photos de la page 20.

Le tableau n°29 ci-dessous, présente les principales caractéristiques :

| POINT DE MESURE | Chaudière | Groupe électrogène | Torchère |
|---|-------------------|--------------------|-------------|
| Date | 16 et 17/01/02 | 15 et 16/01/02 | 03/04/02 |
| Caractéristiques physiques de l'effluent gazeux | | | |
| Température des gaz en °C | 167-192 | 493-505 | 332 |
| Humidité des gaz en % volume | 11,3 | 10,6 | 6,6 |
| Teneur en poussières de l'effluent gazeux | | | |
| Concentration en mg/m ³ n sec | 1,0 – 3,0 | 0,6 – 1,9 | nr * |
| Concentration en mg/m ³ n sec à 11% d'O ₂ | 0,5 – 1,5 | 0,4 – 1,3 | nr |
| Concentration en O ₂ sur sec | 1,5 | 6,5 | 12,8 |

Tableau n°29 : Caractéristiques physiques des effluents gazeux des unités de valorisation du biogaz

* nr : non réalisé

Nous remarquons que la chaudière et le groupe électrogène ont des indices pondéraux sensiblement inférieurs à la valeur limite réglementaire suisse (5,5 mg/m³ n à 11% d'O₂).

4.4.2 Mesures en continu de O₂, CO₂, NO_x et COVT

Le tableau n°30 ci-dessous, présente les principales caractéristiques des effluents gazeux. L'enregistrement détaillé des concentrations se trouve en annexe dans les graphiques n°1 à 22.

| POINT DE MESURE | Chaudière * | Groupe électrogène | Torchère |
|------------------------------|-------------------|--------------------|----------|
| Date | 16 et 17/01/02 | 15 et 16/01/02 | 03/04/02 |
| Gaz mesurés | | | |
| O ₂ en % | 1,1 | 6,2 | 12,8 |
| CO ₂ en % | 15,6 | 13,5 | 6,0 |
| CO en ppm | >1050 | 340 | >1050 |
| CO en mg/m ³ | >1310 | 425 | >1310 |
| NO en ppm | 1,6 | 265/157 | 3,7 |
| NO en mg/m ³ | 2,1 | 355/210 | 4,9 |
| NOx en ppm | 3,0 | 284/227 | 9,9 |
| NOx en mg/m ³ | 4,0 | 380/304 | 13,3 |
| COVT en mgC/m ³ | 7000/16000 | 160/210 | 5060 |
| à 11% d'O₂ | | | |
| CO en mg/m ³ | > 658 | 230 | > 1280 |
| NO en mg/m ³ | 1 | 240/142 | 6 |
| NOx en mg/m ³ | 2 | 257/205 | 16,2 |
| COVT en mg/m ³ | 3500/8000 | 110/140 | 6170 |

Tableau n°30 : Mesures en continu de O₂, CO₂ et NO_x

* la chaudière fonctionnant par intermittence en raison des arrêts thermostatiques, les concentrations indiquées dans le tableau correspondent aux périodes de fonctionnement stabilisé.

Pour le groupe électrogène, les effluents générés sont très variables. Les concentrations en NO_x correspondent aux valeurs moyennes mesurées lors des deux journées d'essais.

Remarquons que les concentrations en CO₂ sont importantes en raison de la présence de CO₂ dans le biogaz. Les concentrations en CO sont également très fortes et bien supérieures à la pleine échelle de notre analyseur. Cela tient sans doute à la vétusté de la chaudière et du type de torchère. Rappelons que la limite réglementaire en suisse est de 55 mg/m³. La mauvaise combustion est confirmée par le résultat de l'analyse des COVT. Toutes les installations du site rejettent des niveaux très supérieurs aux valeurs limites réglementaires ou recommandées de COVT figurant au tableau n°23.

Remarquons que les rejets en NOx du groupe électrogène sont conséquents en regard de la réglementation et en comparaison aux deux autres installations.

4.4.3 Mesure de HCl, HF, SO₂, Hg et métaux

Les résultats sont regroupés dans les tableaux n°31 à 33 ci-après. La totalité des mesures n'a pu être réalisée sur la torchère, un défaut électrique étant intervenu sur cette dernière entraînant une immobilisation de l'installation.

| POINT DE MESURE | | Chaudière | | | |
|-----------------|---|----------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Date | | 16/01/02 de 08 h 30 à 10 h 30 | | | |
| | | Phase particulaire | à 11% O ₂ | Phase gazeuse | à 11% O ₂ |
| Cd | en µg/m ³ n | < 0,11 | < 0,07 | 0,84 | 0,66 |
| Cr | en µg/m ³ n | 1,2 | 0,8 | 11 | 8,7 |
| Cu | en µg/m ³ n | 1,7 | 1,2 | 11,5 | 9 |
| Mn | en µg/m ³ n | 0,5 | 0,3 | 5,3 | 4,2 |
| Ni | en µg/m ³ n | 1,1 | 0,7 | 4,2 | 3,3 |
| Pb | en µg/m ³ n | <1,1 | <0,7 | 15,4 | 12,1 |
| Sb | en µg/m ³ n | <1,1 | <0,7 | <0,6 | <0,5 |
| Se | en µg/m ³ n | <1,1 | <0,7 | <2,5 | <2 |
| Sn | en µg/m ³ n | <4,5 | <3,1 | <1,5 | <1,2 |
| Te | en µg/m ³ n | <1,1 | <0,7 | <3 | <2,4 |
| V | en µg/m ³ n | <0,1 | <0,07 | <0,03 | <0,02 |
| total | en µg/m ³ n | 3< c <9 | | 38< c <44 | |
| O ₂ | en % pendant le prélèvement métaux | 6,3 | | | |
| O ₂ | en % pendant le prélèvement HCl-HF-SO ₂ | 8,3 | | | |
| SO ₂ | en mg/m ³ n en | - | - | 139,4 | 110 |
| Hg | en µg/m ³ n | < 0,02 | <0,01 | < 1 | < 0,7 |
| HCl | en mg/m ³ n | - | - | 14,7 | 11,6 |
| HF | en mg/m ³ n | 0,45 | 0,35 | 16,2 | 12,8 |

Tableau n°31 : Concentrations au rejet des effluents de la chaudière

Pour HCl, la teneur atteint la valeur limite réglementaire suisse mais est deux fois inférieure à la valeur limite du projet de directive sur le traitement biologique des déchets.

Pour HF, la teneur est très élevée puisque environ 12 fois plus élevée que la valeur limite suisse et 4 fois plus élevée que la valeur du projet de directive sur le traitement biologique des déchets.

Pour SO₂, comme nous nous y attendions à la vue de l'analyse du biogaz et contrairement à ce que la bibliographie annonçait, le niveau de rejets est conséquent, supérieur aux valeurs limites de la circulaire de 2000 et de la réglementation suisse. La valeur limite de la TA Luft n'est en revanche pas atteinte.

La concentration Hg+Cd est très inférieure à celle de la réglementation suisse.

La concentration totale en métaux lourds se situe entre 41 et 53 µg/m³n. Elle est inférieure d'un facteur 10 à la valeur limite pour l'incinération. Il n'existe pas de valeur limite pour la réglementation européenne hormis la suisse.

| POINT DE MESURE | | Groupe électrogène | | | |
|-----------------|---|----------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Date | | 16/01/02 de 08 h 30 à 10 h 30 | | | |
| | | Phase particulaire | à 11% O ₂ | Phase gazeuse | à 11% O ₂ |
| Cd | en µg/m ³ n | <0,06 | <0,04 | 1,9 | 1,3 |
| Cr | en µg/m ³ n | 1,5 | 1,0 | 1,6 | 1,1 |
| Cu | en µg/m ³ n | 1,1 | 0,8 | 3,9 | 2,7 |
| Mn | en µg/m ³ n | 0,3 | 0,2 | 2,1 | 1,4 |
| Ni | en µg/m ³ n | 1,3 | 0,9 | <1,5 | <1 |
| Pb | en µg/m ³ n | <0,6 | <0,4 | 163 | 112 |
| Sb | en µg/m ³ n | 2,9 | 2 | <1,8 | <1,2 |
| Se | en µg/m ³ n | <0,3 | <0,2 | <1,5 | <1 |
| Sn | en µg/m ³ n | 1,6 | 1,1 | <0,9 | <0,6 |
| Te | en µg/m ³ n | <0,3 | <0,2 | <1,8 | <1,2 |
| V | en µg/m ³ n | <0,03 | <0,02 | <0,15 | <0,1 |
| Total | en µg/m ³ n | 6< c <6,9 | | 118< c <122 | |
| O ₂ | en % pendant le prélèvement métaux | 6,5 | | | |
| O ₂ | en % pendant le prélèvement HCl-HF-SO ₂ | 6,4 | | | |
| SO ₂ | en mg/m ³ n | - | - | 63,8 | 43,7 |
| Hg | en µg/m ³ n | <0,01 | <0,01 | 2,4 | 1,6 |
| HCl | en mg/m ³ n | - | - | 9,1 | 6,2 |
| HF | en mg/m ³ n | 0,11 | 0,08 | 1,5 | 1,0 |

Tableau n°32 : Concentrations au rejet des effluents du groupe électrogène

Pour HCl, la teneur n'atteint pas la valeur limite réglementaire suisse et est trois fois inférieure à la valeur limite du projet de directive sur le traitement biologique des déchets. La teneur est environ deux fois plus faible que pour la chaudière.

Pour HF, la teneur est de l'ordre de grandeur de la valeur limite suisse et 3 fois moins élevée que la valeur du projet de directive sur le traitement biologique des déchets. La teneur est environ douze fois plus faible que pour la chaudière.

Pour SO₂, comme nous nous y attendions à la vue de l'analyse du biogaz et contrairement à ce que la bibliographie annonçait, le niveau de rejets est conséquent, du même ordre de grandeur que la valeur limite de la circulaire de 2000 et près de deux fois supérieure à celle de la réglementation suisse. La valeur limite de la TA Luft n'est en revanche pas atteinte. La concentration en SO₂ est environ deux fois plus faible que pour la chaudière.

La concentration Hg+Cd est très inférieure à celle de la réglementation suisse.

La concentration totale en métaux lourds se situe entre 124 et 129 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$. Elle est inférieure d'un facteur 4 à la valeur limite pour l'incinération. Il n'existe pas de valeur limite pour la réglementation européenne.

| POINT DE MESURE | Torchère | | | |
|--|----------------------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Date | 03/04/02 de 15 h 21 à 16 h 51 | | | |
| | Phase particulaire | à 11% O ₂ | Phase gazeuse | à 11% O ₂ |
| O ₂ en % pendant le prélèvement HCl-HF-SO ₂ | 12,8 | | | |
| SO ₂ en $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ | - | - | 38,7 | 47,1 |
| HCl en $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ | - | - | 2,2 | 2,7 |
| HF en $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |

Tableau n°33 : Concentrations au rejet des effluents de la torchère

Pour HCl, la teneur 2,7 mg/m^3 est assez éloignée de la valeur limite réglementaire suisse et est huit fois inférieure à la valeur limite du projet de directive sur le traitement biologique des déchets. La teneur est environ deux fois plus faible que pour le groupe électrogène et quatre fois plus faible que pour la chaudière.

Pour HF, la teneur de 0,4 mg/m^3 est de l'ordre du tiers de la valeur limite suisse et 8 fois moins élevée que la valeur du projet de directive sur le traitement biologique des déchets. La teneur est 2.5 fois plus faible que pour le groupe électrogène et douze fois plus faible que pour la chaudière.

Pour SO₂, comme nous nous y attendions à la vue de l'analyse du biogaz et contrairement à ce que la bibliographie annonçait, le niveau de rejets est conséquent, du même ordre de grandeur que la valeur limite de la circulaire de 2000 et près de deux fois supérieure à celle de la réglementation suisse. La valeur limite de la TA Luft n'est en revanche pas atteinte. La concentration en SO₂ est environ deux fois plus faible que pour la chaudière et du même ordre de grandeur que pour le groupe électrogène.

Critères d'assurance qualité :

- Rendement d'absorption des barboteurs HF : la teneur correspondant au second barboteur est inférieure à la limite de détection
- Rendement d'absorption des barboteurs HCl : 97,2, 98,9 et 99,2 %
- Rendement d'absorption des barboteurs SO₂ : 97,4 et 99,8 %
- Rendement d'absorption des barboteurs Hg : la quantité dosée dans le second barboteur correspond à une concentration <1 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- La valeur du blanc de site de HF correspond à une concentration inférieure à la limite de détection
- La valeur du blanc de site de HCl correspond à une concentration inférieure à la limite de détection (<0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$)
- La valeur du blanc de site de SO₂ correspond à une concentration inférieure à 0,1 $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$.
- La valeur du blanc de site de Hg correspond à une concentration inférieure à la limite de détection (0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$ pour le filtre et 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$ pour les barboteurs)
- La quantité de métaux absorbée dans le 3^{ème} barboteur est faible sauf pour Mn, Cu, Cr.
- Blanc de site : sur filtre <0,1 μg de Cd, 0,9 μg de Cr, 1,6 μg de Cu, 0,3 μg de Mn, 0,7 μg de Ni, <1 μg de Pb et Sb, <0,5 μg de Se et Te, <2 μg de Sn et <0,05 μg de V
dans barboteurs <1 μg de Cd, 5 μg de Cr, <1 μg de Cu, 2 μg de Mn, <5 μg de Ni, et Se <15 μg de Pb <6 μg de Sb et Te, <3 μg de Sn et <0,5 μg de V

4.5 COMPARATIF ENTRE RESULTATS DE MESURE ET LA BIBLIOGRAPHIE ET L'EVALUATION DES REJETS A PARTIR DE L'ANALYSE DES BIOGAZ. NECESSITE DE PRECONISER UN CONTROLE REGLEMENTAIRE

HCl

Les concentrations en HCl mesurées (11,6 / 6,2 et 2,7 mg/m³n à 11% d'O₂) sont du même ordre de grandeur que celles trouvées sur 3 CET en 1999 (1,8 et 11,7 mg/m³) lors de notre précédente étude (voir bibliographie document n°23). Ces concentrations sont plus faibles que les valeurs moyennes indiquées dans la bibliographie (voir tableau n°22 en annexe) mais en revanche tout à fait cohérentes avec celles attendues par calcul à partir de l'analyse des biogaz (voir tableau n°24 en annexe).

Les résultats de mesure pouvant atteindre en haut de fourchette la valeur limite réglementaire suisse et 50% de la valeur limite du projet de directive sur le traitement biologique des déchets, confirment la nécessité de contrôler les émissions de HCl.

HF

Les concentrations en HF mesurées (12,8 / 1,0 / 0,4 mg/m³n à 11% d'O₂) sont assez différentes d'une installation à l'autre. Pour mémoire les concentrations mesurées sur trois torchères de CET en 1999 (voir bibliographie document n°23) se situaient entre 0,2 et 2,3 mg/m³. Ces concentrations sont généralement plus faibles que les valeurs moyennes indiquées dans la bibliographie (voir tableau n°22 en annexe) et cohérentes avec celles attendues par calcul à partir de l'analyse des biogaz (voir tableau n°24 en annexe).

La valeur limite suisse de 1,1 mg/m³n est assez souvent dépassée ainsi que celle du projet de la commission européenne. Ces résultats confirment donc la nécessité de contrôler les émissions de HF.

SO₂

Les concentrations en SO₂ mesurées (110 / 44 / 47 mg/m³n à 11% d'O₂) sont légèrement plus fortes que celles mesurées sur trois torchères de CET en 1999 (voir bibliographie document n°23) où on se situait entre quelques mg/m³ et 39 mg/m³. Les niveaux de rejets sont sensiblement plus forts que ce qu'annonçait la bibliographie (voir tableau n°22 en annexe) et du même ordre de grandeur que les valeurs attendues calculées à partir de la composition du biogaz (voir tableau n°24 en annexe).

Les valeurs limites réglementaires ou recommandées sont assez disparates. Cependant celles-ci sont assez souvent atteintes et dépassées. Il est donc bien nécessaire de contrôler les concentrations en SO₂.

Hg

Les concentrations en mercure sont respectivement <0,7 et 1,6 µg/m³n à 11% d'O₂ ce qui est très faible et conformes aux prévisions de calcul (voir tableau n°24 en annexe). La valeur limite réglementaire suisse est nettement supérieure aux valeurs mesurées. Les contrôles pourront être demandées sur quelques installations spécifiques mais non de façon unilatérale.

Métaux

Les concentrations en métaux pour le groupe électrogène sont comprises entre 6 et 6,9 µg/m³n à 11% d'O₂ pour la fraction particulaire et entre 118 et 122 µg/m³n à 11% d'O₂ pour la fraction gazeuse. Pour la chaudière, nous avons une concentration comprise entre 3 et 9 µg/m³n à 11% d'O₂ pour la fraction particulaire et entre 38 et 44 µg/m³n à 11% d'O₂ pour la fraction gazeuse. Le niveau d'incertitude sur la mesure à ce niveau de concentration est conséquent d'après la norme CEN correspondante. Cependant nous nous situons assez loin des valeurs limites suisse ou indicative de la réglementation incinérateur et la contribution majeure provient du plomb. La plupart des composés sont en quantités inférieures aux limites de quantification. Certains composés tels que Cr, Cu et Mn. sont présents mais à des niveaux assez proches des niveaux des blancs de site.

4.5.1 Mesures de HAP

| POINT DE MESURE | Chaudière | Groupe électrogène |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| Date | 16 et 17/01/02 | 15 et 16/01/02 |
| O₂ en % | 3,6 | 6,2 |
| Naphtalène | 139122 | 8277 |
| 2-méthylnaphtalène | 3617 | 3010 |
| Acénaphène | 2286 | <9 |
| Fluorène | 602 | 103 |
| Phénanthrène | 4156 | 744 |
| Anthracène | 183 | 20 |
| Fluoranthène | 1366 | 141 |
| Pyrène | 2356 | 89 |
| 2-méthylfluoranthène | 8,6 | <9 |
| Benzo(a)Anthracène | 12 | 23 |
| Chrysène | 45 | 92 |
| Benzo(b)fluoranthène | 29 | 50 |
| Benzo(k)fluoranthène | 9 | 9 |
| Benzo(a)Pyrène | <9 | <9 |
| Dibenzo(a,h)anthracène | <9 | <9 |
| Benzo(g,h,i)pérylène | 31 | <9 |
| Indéno(1,2,3-cd)pyrène | 15 | <9 |

Tableau n°34 : Mesures de concentrations en ng/m³n de HAP

Les concentrations dans les effluents de la chaudière sont légèrement plus élevées que celles du groupe électrogène, ce qui s'explique par la mauvaise combustion constatée sur cette installation ; mais en valeur absolue les concentrations en HAP lourds (composés en gras dans le tableau et correspondant à la liste de la norme X PX 43-329) sont très faibles. Le BaP considéré comme un traceur de ces éléments est à une concentration inférieure à la limite de détection pour les deux installations.

Considérant que les concentrations en HAP sont très faibles même lorsque la combustion est médiocre, on peut considérer qu'il n'est pas utile de mesurer ce paramètre.

4.5.2 Mesure de PCDD/PCDF

Une détermination de la teneur en PCDD/PCDF a été réalisée sur le groupe électrogène et sur la torchère.

Groupe électrogène :

Nous obtenons une concentration de 0,05 ng/m³n en I-TEQ. La teneur en O₂ pendant les essais étant 5,8%, la concentration en PCDD/PCDF ramenée à 11% est donc de 0,03 ng/m³n en I-TEQ.

Torchère :

Nous obtenons une concentration de 0,071 ng/m³n en I-TEQ pour un blanc de site de 0,022 ng/m³n en I-TEQ. La teneur en O₂ pendant les essais étant 12,1%, la concentration en PCDD/PCDF ramenée à 11% est donc de 0,08 ng/m³n en I-TEQ.

Conclusion : les teneurs en PCDD/PCDF obtenues, légèrement plus élevées que celles obtenues lors de l'étude INERIS de 1999 (<0,02 ng/m³n en I-TEQ), confirment que le suivi des rejets en PCDD/PCDF des installations de valorisation ou destruction en torchères des biogaz s'avère non nécessaire.

5. CONCLUSIONS

Les données issues de la bibliographie sont assez fournies pour les biogaz de CET et dans une plus faible mesure pour les STEP. Les données relatives aux autres types de biogaz (papeteries, lisier animal) sont quasi inexistantes. Outre les composés majeurs constituant le biogaz (CH₄, CO₂, H₂O, N₂), de nombreux COV spécifiques sont présents. La liste de ceux-ci est variable ainsi que leur concentration. Les sites CET semblent présenter la liste la plus longue et surtout les concentrations les plus fortes en BTEX. On notera la présence de COV chlorés tels que tri et tetra-chloroéthylène ainsi que des fréons dans l'ensemble des biogaz, quelque soit leur provenance. Des mesures de ces composés dans l'air ambiant sont donc nécessaires pour connaître les niveaux et leur impact sur la santé.

La caractérisation de 6 biogaz par des mesures sur sites, plus encore que la bibliographie, laissent prévoir des teneurs non négligeables en HCl, HF et SO₂ dans les effluents issus de la valorisation des biogaz par combustion, ce que confirment les résultats de mesure. Les valeurs de concentrations en HCl, HF, SO₂ attendues calculées à partir de la composition de 6 biogaz s'avèrent remarquablement en concordance avec les mesures réalisées sur les rejets d'une chaudière, d'un moteur et d'une torchère brûlant le même biogaz d'un Centre d'Enfouissement Technique. Une mesure systématique de ces types de composés se justifie pleinement sur les sites valorisant le biogaz par combustion ou en torchère. Il conviendra également de mesurer les teneurs en CO et éventuellement en COVT pour s'assurer de la combustion satisfaisante du biogaz.

En revanche, les concentrations en poussières, HAP et PCDD/PCDF restent très faibles et leur mesure ne s'impose pas. Pour ce qui est des métaux lourds et du mercure, les concentrations mesurées sont faibles à l'exception du plomb et bien en deçà des valeurs recommandées. Il n'est donc pas nécessaire de prévoir des mesures sur l'ensemble des installations.

Il est difficile de conclure de façon définitive sur le comparatif des rejets respectifs d'une chaudière, d'un moteur et d'une torchère brûlant le même biogaz, ces installations étant de taille différente et de conception relativement ancienne (la combustion sur la chaudière et la torchère testées pourrait être notablement améliorée avec des installations plus récentes où le temps de séjour des gaz à haute température est plus élevée). Cependant il apparaît que les rejets en NO_x pour les moteurs sont considérablement plus élevés que sur les deux autres installations qui rejettent des niveaux conséquents en COVT. Nous avons constaté que la chaudière générait les plus fortes concentrations en HCl, HF et SO₂, ce qui résulte sans doute davantage d'une variation de composition du biogaz que d'un effet du type d'installation.

6. ANNEXE

| Repère | Désignation précise | Nb pages |
|--------|---|----------|
| 1 | Liste des références bibliographiques | 2 |
| 2 | Caractérisation chimique des biogaz d'après les sources bibliographiques – tableaux n°1 à 11 | 14 |
| 3 | Abaque : excès d'air de combustion | 1 |
| 4 | Analyses des données bibliographiques – tableaux n°12 à 22 | 9 |
| 5 | Comparaison des valeurs limites réglementaires – tableau n°23 | 1 |
| 6 | Comparaison entre concentrations attendues lors de la combustion du biogaz et les valeurs limites réglementaires – tableau n°24 | 1 |
| 7 | Résultats d'analyse des effluents de la chaudière – graphiques 1 à 8 | 8 |
| 8 | Résultats d'analyse des effluents du groupe électrogène – graphiques 9 à 16 | 8 |
| 9 | Résultats d'analyse des effluents de la torchère – graphiques 17 à 22 | 6 |

ANNEXE 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. *Le biogaz Procédés de fermentation méthanique*, Bertran de La Farge, Masson
2. *Biogaz : la méthanisation des déchets revient dans l'air du temps*, Pascal Mays, Environnement et Technique, Octobre 2000, N°200
3. *Note rapide sur l'environnement*, IAURIF, Novembre 2000
4. *Biogaz from waste and waste water treatment version 2*, Proh E-J Nyons, Ir. Sylviane Thomas, Lior CD-ROM collection -renewable energies series.
5. *Tableau de données sans références*
6. *Landfill gas from environment to energy*, Commission of the european Communities, EUR 14017 EN. Chap 2
7. *La valorisation énergétique du biogaz dans les transports urbains*, Energie-Cités/ADEME
8. *OCCURRENCE OF VOLATILE METAL AND METALOID SPECIES IN LANDFILL AND SEWAGE GASES*, J. Feldmann, A.V. Hirner, Institute of environmental Analytical chemistry, University of Essen, Germany
9. *Analyses du biogaz du CET de MONTECH-janvier 1997*, EUROPOLL, C171/A C.O.V. Biogaz
10. *Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas*, Studdart, Zhu, Staines, Rothery, Lewicki, Proceeding Sardinia 99, Seventh International Waste Managment and landfill Symposium.
11. *Composés organiques volatils contenus dans les biogaz, 46 sites de prélèvements*, EPA 1991
12. *Determination of siloxanes & VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling & GC-MS/AES analysis*, M. Schweig Kofler, R. Niessner, Institute of Hydrochemistry, Technical University of Munich
13. *Toxic and non toxic components in MSW landfill gases*, R.E. Zimmerman, Ph.D., R. Isaacson, Ph.D., Energy from biomass and wastes, 12 th, 1998
14. *Programmed temperature vaporization injection (PTV) in the analysis by Gas Chromatography -Mass spectrometry (CG-MS) of the constituents of landfill gas*, Junyapoon, Bartle, Ross, Cooke, Smethurst, final form 13 May 2000.
15. *Distribution & attenuation of hazardous substances in uncontrolled solid waste landfills*, T. Assmuth, 3rd International Landfill Symposium, Cagliari, Sardinia, Italy, Octobre 1991
16. *Trace Constituents in landfill Gas, Trace Report on Corrosion Potential*, B. Chakravarti, *Final Report May 1984-June 1985*,
17. *Metals emissions from Landfill Gas Combustion*, J.E.Carpenter, L.A. Gammie, Air & Waste Management Association's 90th, Annual Meeting & Exhibition, June 8-13, 1997, Toronto, Ontario, Canada
18. *Campagne de mesures sur des chaudières utilisant le biogaz comme combustible, Annexe n°1 au rapport d'activité de la convention AFME/CETIAT 1984*, R. Hoffelinck, D. Jouve, Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie.
19. *Analyse du biogaz produit à l'anaérobiose ligne 1*, Etude 4080, Industrie papetière société CORBEHEM
20. *Evaluation of the US EPA recommended approach to predicting air emissions from pulp and paper industry landfills*, H. Melcer, R. Lang, S. Vigil, 1998 International Environmental Conference & Exhibit
21. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI). 1989. Un published File Information- 1989 Solid Waste Survey. Research Triangle Park, N.C. : National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc
22. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI). 1995. Un published File Information- 1995 Solid Waste Survey. Research Triangle Park, N.C. : National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc
23. *Analyses des rejets atmosphériques de torchères de biogaz*, Jean Poulleau, INERIS-DRC/MAPA/JPo 21761 n°99/16, Juin 1999
24. *Etude bibliographique des rejets des différentes techniques de traitement des résidus urbains*, Pascal Brula, Pascale Naquin, Yves Perrodin, INSA division Polden, Août 1995
25. *Valorisation du biogaz au CET de Borde Matin à Roche la Molière-* Dominique Di Benedetto, Myriam Pélissier, Carole Giancesini – Déc 2000 – Ecole des Mines de St Etienne
26. *Anaerobic digestion processes* – John T.Pfeffer – First International Symposium on Aerobic Digestion – University College Cardiff Wales – Sept 1979
27. *La fermentation méthanique* – Etienne Odier – INA-PG

28. Microbiology of Municipal Solid Waste Composting – Melvin S.Finstein, Merry L.Morris – Paper of the Journal Series, New Jersey Agricultural Experiment Station
29. Multiple Staged Methane Recovery from solid Wastes- John D.Keenan – J.ENVIRON.SCI. HEALTH, All (8&9), 525-548 (1976)
30. Energy balance for anaerobic digestion – Steven I.Ojjaivo, John D.Keenan – J.ENVIRONMENTAL SYSTEMS, Vol 6(3), 1976-77
31. Factors affecting net energy production from mesophilic anaerobic digestion – D.L.Hawkes – Polytechnic of Wales, Pontypridd, Mid-Glamorgan, South Wales
32. Review paper The thermophilic anaerobic digestion process – H.O. Buhr , J.F. Andrews – Water research Vol 11 pp 129 à143 Pergamon press 1977
33. Optimisation de la fermentation méthanique à partir de divers substrats – R.Braun – Trib.Cebedeau , N°469, 35 pp473-482 Cebedoc Editeur 1982 Liège Belgique
34. Ordonnance sur la Protection de l'air (Opair) du 16 décembre 1985. Document émis par le Conseil fédéral suisse 814.318.142.1.

ANNEXE 2

CARACTERISATION CHIMIQUE DES BIOGAZ D'APRES LES SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

Principales sources bibliographiques pour les CET

Nota : sont indiquées en marge gauche le numéro de la référence bibliographique

- Eléments majoritaires (tableaux n°1 et 1 bis)
 - 5 composition **typique** du biogaz émis par un **lieu d'enfouissement sanitaire**
 - 6 concentrations **maximales en éléments majoritaires** des biogaz **des CET**
 - 7 biogaz produit dans une **décharge de Rome**, avec un débit de **1000 m³n/h**
 - 8 biogaz issu d'une **décharge d'ordures ménagères**, en **Allemagne** centrale. Le biogaz analysé est un mélange des gaz prélevés à divers endroits du réseau de canalisations de la décharge.
 - 24 étude bibliographique sur biogaz de CET – caractéristiques moyennes

- Eléments traces (tableaux n°2 et 3)
 - ✓ *COV, HAP, composés halogénés, soufrés...*

Pour une même famille, les composés sont classés par ordre alphabétique. La colonne de gauche donne l'intervalle global résultant des indications de l'ensemble des publications.
 - 6 **intervalles de concentrations** des constituants des biogaz produits par **des CET**
 - 9 biogaz d'un **centre d'enfouissement technique**, à **Montech**
 - 10 biogaz de **CET**
 - 11 **valeurs maximales** des concentrations trouvées suite à l'analyse du biogaz de **46 centres d'enfouissements**

On remarquera que ces valeurs dites maximales sont quelquefois inférieures aux concentrations indiquées pour d'autres publications.
 - 12 **intervalles de concentrations** obtenus après analyse du biogaz de **deux décharges** allemandes **Augsburg & Munich**
 - 13 **concentrations maximales** obtenues après analyses d'une **sélection de CET américains**
 - 14 biogaz d'une décharge contrôlée d'**ordures ménagères**, recevant **quelques déchets chimiques**. ...La décharge comporte un **revêtement souterrain** et était **recouverte depuis deux ans** quand l'analyse fut effectuée.
 - 15 **Concentrations maximales** après analyse du biogaz de **43 CET finlandais**
 - 16 **Composition typique** d'un gaz de **CET**
 - 24 étude bibliographique sur biogaz de CET – caractéristiques moyennes

Métaux lourds (tableau n°4)

- 8 biogaz issu d'une **décharge d'ordures ménagères**, en **Allemagne** centrale. Les valeurs correspondent aux concentrations trouvées en différents points du réseau de canalisation.
- 17 CET d'ordures ménagères de 280 000 m², situé dans le Connecticut, exploité depuis 50 ans. Il accepte depuis 1980 des déchets volumineux, des cendres et des résidus industriels issus de décharges municipales.

✓ *Influence de l'âge du CET (tableau n°5)*

- 14 Pour évaluer l'effet de l'âge du CET sur la nature du biogaz émis, des chercheurs ont réalisé une étude sur deux CETs d'ordures ménagères différents, les sites A et B.

Tous deux reçoivent des déchets ménagers de même nature. Le site A est recouvert depuis 2 ans, le site B depuis 5 ans.

Influence de la nature des déchets entreposés (tableaux n°1bis, 5 et 6)

- 24 L'étude bibliographique donne les concentrations en composés principaux en fonction des matériaux approvisionnant le CET. Nous constatons que le procédé de méthanisation contrôlé en milieu fermé (Valorga) génère un biogaz où l'air est quasi inexistant (teneurs en CH₄ et CO₂ maximales).

Pour évaluer l'effet de la nature du substrat de méthanisation sur la composition du biogaz, nous pouvons aussi nous référer à deux études :

1^{ère} étude (tableau n°5)

- 14 L'étude du site A décrit précédemment a été complétée par celle d'un site C, recevant des déchets industriels divers : produits de filtration, gypse, matériaux de construction, cendre, amiante...

2^{ème} étude (tableau n°6)

- 13 Young et Heasman (1985) ont comparé la concentration des composés détectés sur trois sites de CETs différents. Les trois sites, A, B et C ont, au moment de l'étude, le même temps de fonctionnement.

Le site A comporte en majorité des déchets municipaux mais peut recevoir des déchets industriels.

Le site B est à peu près similaire mais peut recevoir plus de rejets industriels (liquides, solides, boues)

Le site Z reçoit exclusivement des " déchets ménagers bruts ".

Le tableau n°6 est obtenu en attribuant la valeur 1 aux données relatives au site Z. Des ratios basés sur les valeurs du site Z indiquent les compositions relatives des deux autres sites par rapport à ce dernier.

✓ *Composés organiques volatils en traces (tableaux 7 et 8)*

- 24 étude bibliographique sur biogaz de CET –
composition par famille à partir de 3 CET anglais (tableau 7) et ensemble des composés (tableau 8)

CET

Éléments majoritaires contenus dans le biogaz de CET

références : 5 / 6 / 7 / 8 / 24 / 25

| TABLEAU n° 1 | intervalle de concentration en % vol. | | | | | | | |
|--------------|--|---------|-------|------|-----------|----------|----------|----------|
| | 5 | 6 (max) | 7 | 8 | 25 | 24 (min) | 24 (moy) | 24 (max) |
| O2 | 0,8 | 31 | | 0,5 | | 3 | 5 | 7 |
| N2 | 3,7 | 82,5 | | | 0-30 | 12 | 20 | 28 |
| CH4 | 47,4 | 85 | 50-58 | 45,3 | 40-60 | 35 | 40 | 45 |
| CO2 | 47 | 88 | 35-45 | | 25-40 | 30 | 35 | 40 |
| CO | 0,1 | 3 | | | | | | |
| H2 | 0,1 | 3,6 | | | | | | |
| H2S | | | | | 0-2600ppm | 50 ppm | 200 ppm | 1000 ppm |
| mercaptan | | | | | | | 100 ppm | |

Éléments majoritaires contenus dans le biogaz de CET

référence : 24

| TABLEAU n° 1bis | intervalle de concentration en % vol. | | | | |
|-----------------|--|------|-------|-------|------------|
| | OM | OM | OM+DI | OM+DI | OM Valorga |
| O2 | | 3 | 0,6 | 5 | |
| N2 | | 23 | 1,4 | 31 | |
| CH4 | 61 | 43,1 | 55 | 36 | 45-61 |
| CO2 | 39 | 30,9 | 43 | 28 | 39,55 |
| H2S mg/m3 | 30 | 10 | 140 | 900 | 700-2000 |
| FCIHC | 50 | 180 | 800 | 60 | 100 |

Éléments traces contenus dans le biogaz de CET

références : 6 / 9 / 10 / 11 / 12 / 13 / 14 / 15 / 16 / 24

| TABLEAU n° 2 | intervalles de conc. en mg/m ³ | | | | | | | | | | |
|----------------------|--|----------|---------|----|------|-----|----|--------|----|-------|------|
| | fourchette globale | 6 | 12 | 16 | 11 | 10 | 13 | 9 | 14 | 24 | 15 |
| acétone | 22-32 | | | | 32 | | | 22,908 | | | |
| Benzène | 0.03-114 | 0.03-114 | 1.9-2.9 | 23 | 52,2 | | 23 | 7,5 | 15 | | 11 |
| bromure d'éthylène | 0.1-2 | 0.1-2 | | | | | | | | | |
| 2-Butanone | 18-57.5 | | | | 57,5 | | | 18,919 | | | |
| camphène | 1.5-5.4 | | 1.5-5.4 | | | | | | | | |
| Chlorobenzène | 0.1-11 | 0.1-2.1 | | 11 | 10 | 2 | 11 | 0,806 | | | 0,33 |
| chloroéthane | 0.1-46 | 0.1-46 | | | 9,2 | | | | | | |
| Chloroforme | 0.1-2 | 0.1-2 | | | 1,56 | | | | | | |
| chlorométhane | 0.1-396 | 0.1-1 | | | | 396 | | | | | |
| chloropropane | 0.1-2 | 0.1-2 | | | | | | | | | |
| décane | 3.8-335 | 3.8-335 | 18-27.9 | | | | | 11,144 | | | |
| dibromure d'éthylène | 0-0.9 | | | | <0.9 | | | | | | |
| dichlorobenzène | 0.518-16 | 2--16 | | | | | | 0,518 | | 0,519 | 0,13 |

TABLEAU n°2 suite

| | intervalles de conc. en mg/m ³ | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|----------|-----------|-----|------|-----|-----|--------|-----|---------|-----|
| | fourchette globale | 6 | 12 | 16 | 11 | 10 | 13 | 9 | 14 | 24 | 15 |
| 1,1-dichloroéthane | 0.1-130 | 0.1-130 | | 7,5 | 19,5 | 22 | 7,5 | 0,864 | | | |
| 1,2-dichloroéthane | 0.1-30.1 | 0.1-8 | | | 30,1 | 2 | | 6,979 | | 0,488 | 1,6 |
| 1,2-dichloroéthylène | 0.1-302 | 0.1-302 | | 3,6 | 3,1 | 127 | 3,6 | 0,23 | | | 37 |
| dichlorométhane | 0.1-190 | 0.1-190 | | 12 | | | 12 | | | 112,907 | 42 |
| dodécane | 0.087-6.4 | 0.5-6.4 | 0.6-1.8 | | | | | 0,087 | | | |
| Ethylbenzène | 0.5-428 | 0.5-330 | 21.6-25.5 | 91 | 428 | | 54 | 8,13 | | | 98 |
| hexadécane | 0-0.1 | | <0.1 | | | | | | | | |
| 2-hexanone | 2-592 | | | | | | | 2,592 | | | |
| isopropylbenzène | 26-292 | 36-292 | | 26 | | | 28 | | | | |
| isopropyltoluène | 48.7-73.6 | | 48.8-73.6 | | | | | | | | |
| limonène | 2.1-269 | 2.1-269 | 7.5-52.9 | | | | | | | | |
| 2-Méthyl-4-pentanone | 0-89 | | | | 89 | | | | | | |
| nonane | 0.1-270 | 10.2-270 | 14.9-18.3 | 0,1 | | | 12 | 15,336 | | | |
| octane | 1.774-675 | 5.7-675 | 3.5-6 | | | | 4,1 | 1,774 | | | |
| 3-pentanone | 0-2.944 | | | | | | | 2,944 | | | |
| alpha- pinène | 4.4-37 | | 4.4-37 | | | | | | | | |
| Terpinène | 3.4-10.7 | | 3.4-10.7 | | | | | | | | |
| 1,1,2,2-Tétrachloroéthane | 0.5-2.35 | | | | 2,35 | | | | | | 0,5 |
| Méthyl Ethyl cétone | | | | | | | | | | | |
| Tétrachloroéthylène | 8.253-233 | | | 35 | 77 | 233 | 35 | 8,253 | 40 | 4,594 | 62 |
| Tétrachlorure de carbone | 42-68.3 | | | | 68,3 | | | | | | 42 |
| Toluène | 0.2-758 | 0.2-460 | 6.9-37.2 | 210 | 758 | | 210 | 39,474 | 250 | | 143 |
| trichlorobenzène | 0-0.389 | | | | | | | 0,389 | | 0,018 | |
| Trichloroéthane | 0.1-177 | 0.1-177 | | 0,1 | 9,1 | 11 | 0,1 | | | 0,5 | 15 |
| Trichloroéthylène | 0.1-182 | 0.1-182 | | 8,1 | 34 | 73 | 8,1 | 3,664 | 20 | 76,857 | 4,6 |
| Trichlorométhane | 0-70 | | | | | | | | | | 70 |
| triméthylbenzène | 1.05-78 | | 25-78 | | | | | 1,05 | | | |
| triméthylsilanol | 2.41-7.43 | | 2.41-7.43 | | | | | | | | |
| undécane | 0.596-164 | 2.0-164 | 8.5-16.2 | | | | | 0,596 | | | |
| vinyl chloride | 0.1-264 | 0.1-264 | | | 48,1 | 56 | | | | | |
| Xylène | 0-470 | 0-470 | 40.3-74.1 | 25 | 70,9 | | 91 | 16,476 | | | 220 |

Métaux contenus dans le biogaz de CET

références : 8 / 17

TABLEAU n°4

| | 8 intervalles de conc. en µg/m ³ | | 17 conc. en µg/m ³ |
|----|--|-------|----------------------------------|
| | min | max | max |
| Ge | - | nd | |
| Ar | | | 2,98 |
| As | 16,2 | 48,5 | |
| Ba | | | 1,118 |
| Se | 0,003 | 0,004 | |
| Cr | | | 91 |
| Cd | - | nd | 29,5 |
| Sn | 8,62 | 35 | |
| Sb | 23,9 | 71,6 | |
| Te | 0,048 | 0,075 | |
| Hg | 0,049 | 0,13 | 28 |
| Pb | 0,013 | 0,033 | 72 |
| Bi | 0,312 | 0,892 | |

TABLEAU n°5
Etude 1 référence 14

| | concentration en mg/m ³ | | |
|----------------------|------------------------------------|--------|--------|
| | site A | site B | site C |
| Benzène | 15 | a | <1 |
| Diméthyl disulfide | ND | 20 | <1 |
| Diméthyl sulfide | a | a | a |
| Ethyl méthyl sulfide | ND | ND | <1 |
| Nonane | 60 | 140 | <1 |
| Tétrachloroéthylène | 40 | ND | <1 |
| Toluène | 250 | 140 | 10 |
| Trichloroéthylène | 20 | ND | <1 |

Tableau 7 : groupes de composés organiques (3 CET anglais)

Référence 24

| Groupe chimique | Concentrations en mg/m ³ |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Alcanes | 0.3 - 1738 |
| Alcènes | 0.1 - 305 |
| Cycloalcanes | 0.4 - 56 |
| Cycloalcènes | 0.3 - 303 |
| Hydrocarbures aromatiques | 0.6 - 528 |
| Composés halogénés | 0.2 - 1342 |
| Alcools | 0.2 - 5053 |
| Esters | 0.03 - 320 |
| Ethers | 0.02 - 166 |
| Composés organo-sulfurés | 0.2 - 519 |
| Autres composés oxygénés | 0.18 - 171 |
| Acides carboxyliques | 0.19 - 7.2 |

TABLEAU n°6
Etude 2 Référence 13

| constituant par ordre d'abondance | RATIO site A | constituant par ordre d'abondance | RATIO site B |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| Ethanol | 20 | Ethanol | 5,7 |
| Ethyl Butanoate | 22 | Toluène | 1,5 |
| Tétrachloroéthylène | 6 | Propan-1-ol | 0,83 |
| Limonène | 11 | Propan-2-ol | 2,7 |
| Propyl propanoate | 12 | Ethyl Benzène | 1,8 |
| Terpenes | 1,1 | Xylenes | 0,57 |
| Nonanes | 0,98 | Octanes | 1,3 |
| Dichloromethane | 0,39 | Trichloroethylene | 0,8 |
| Decanes | 0,64 | Heptanes | 1,2 |
| 1,1-Dichloroethane | 5,7 | Dichlorodifluoromethane | 0,66 |
| Propan-1-ol | 0,65 | Butanes | 0,2 |
| Butan-2-ol | 1,3 | Decanes | 0,19 |
| Pentanes | 0,46 | Butan-2-ol | 0,36 |
| Propyl Butanoate | 5 | Nonanes | 0,2 |
| Hexanes | 1,3 | Limonène | 1,3 |
| Heptanes | 3,1 | Benzènes | 0,32 |
| Decenes | 1 | Octenes | 3,6 |
| Dichlorodifluoromethane | <0.55 | Butan-1-ol | 0,36 |
| 1,2-Dichloroéthylènes | 2,4 | Terpenes | 0,13 |
| Methanethiol | >100 | Hexanes | 0,22 |
| Ethyl Ethanoate | 4,3 | Cyclohexane | 0,52 |
| Buthyl Ethanoate | 3,2 | Undecanes | 6,5 |
| Diméthyl sulfide | 2,5 | Methyl Butanoate | 0,93 |
| Ethyl Propanoate | 3,8 | Ethyl Propanoate | 1 |
| Propyl Ethanoate | 5,6 | Methyl Cyclohexane | 1,1 |
| Butan-2-one | 2,1 | Decenes | 0,18 |
| Benzènes | 0,52 | Pentanes | 0,053 |
| Xylenes | 0,24 | Ethyl Ethanoate | 0,79 |
| Cyclohexane | 1,1 | Hexenes | 0,24 |
| 1,1,1- Trichloroethane | 13 | Ethyl Butanoate | 0,62 |

Tableau 8 : Composés organiques en traces typiques du biogaz de CET

Référence 24

| Composés | Concentrations en ppmv | Composés | Concentrations en ppmv |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Chlorodifluorométhane | 5 | Propènes | 2 |
| Dichlorodifluorométhane | 20 | Heptanes | 5 |
| Dichlorofluorométhane | 2 | Nonenes | 5 |
| 1,1,2-trichloro-2,2,1-trifluoroéthane | 0,2 | Methylbutene | 1 |
| Trichlorofluorométhane | 7 | Benzene | 20 |
| Chlorofluorométhane | 4 | Toluene | 200 |
| Chlorotetrafluoroéthane | 0,2 | Ethylbenzene | 40 |
| Dichlorotetrafluoroéthane | 10 | Xylenes | 120 |
| Dichlorotetrafluorométhane | 2 | Propylbenzenes | 30 |
| Chlorométhane | 0,2 | Naphtalene | 0,1 |
| Chloroéthane | 0,5 | Isopropylbenzene | 10 |
| Dichloroéthane | 15 | Trimethylbenzene | 2 |
| Dichlorométhane | 6 | Ethylmethylbenzene | 6 |
| Carbon tetrachlorure | 0,1 | N,I-Propyl Alcool | 8 |
| Dichloropropane | 0,5 | Butanol | 7 |
| Trichlorométhane | 6 | Methylhexanol | 7 |
| Tetrachloroethane | 0,1 | Ethanol | 7 |
| Chlorobenzène | 11 | Acetone | 17 |
| Chlorure de vinyl | 50 | MethylEthylCetone | 12 |
| Chloroethyl vinyl Ether | 1 | Methylisobutyl Cetone | 20 |
| Chloroforme | 0,5 | 2-Hexanone | 3 |
| Chlorure de méthylène | 15 | Dimethylcyclohexanone | 6 |
| Trichloroéthylène | 10 | Tetrahydrofuran | 2 |
| Dichloroéthylène | 8 | α-Pinene | 80 |
| Tetrachloroéthylène | 35 | methyl Butanate | 7 |
| Chloroéthylène | 6 | Octahydroindene | 2 |
| Chlorotoluène | 2 | 3-Carene | 30 |
| Propane | 30 | 6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo(3.1. | 10 |
| N,I-Butane | 24 | heptane | |
| N,I-Pentanes | 7 | EthylAcetate | 10 |
| C-Pentane | 1 | Ethyl Butanoate | 2 |
| N,I-Hexanes | 25 | terpene | 10 |
| C-Hexane | 20 | Limonene | 20 |
| N,I-Heptanes | 20 | Methylacetate | 0,5 |
| C-Heptanes | 40 | EthylPropanoate | 3 |
| N,I-Octanes | 30 | PropylButanate | 20 |
| C-Octanes | 8 | Ethylbutanate | 16 |
| N,I-Nonanes | 15 | Dimethylsulfure | 2 |
| C-Nonanes | 25 | H2S | 100 |
| N,I-décane | 2 | Acrolein | 1 |
| C-décane | 15 | Acrylonitrile | 0,5 |
| | | Bromomethane | 0,1 |
| | | Bromoform | 0,1 |
| | | Methylcahydropentalene | 1 |

Principales sources bibliographiques pour les STEP

Nota : sont indiquées en marge gauche le numéro de la référence bibliographique

• Eléments principaux (tableau n°9)

- 18 biogaz de la STEP de Bourg en Bresse. A l'époque de l'analyse, cette station traitait eaux de 67000 équivalent habitants, produisant ainsi 150 m³/jour de boues traitées
- 19 dans deux digesteurs de 1000 m³. Le gaz était ensuite stocké dans un gazomètre de capacité 300 m³.
L'intervalle de concentrations donné regroupe les résultats de trois analyses (janvier, juin et décembre 84)
- 8 STEP allemande traitant les eaux usées de 850 000 équivalent habitants. Les boues sont traitées à deux températures successives : 56°C puis 35°C. Les gaz issus de ces deux digestions ont été analysés (7 prélèvements sur chacun des deux sites) et donnent les mêmes taux de CH₄, CO₂ et O₂.
- 24 étude bibliographique sur biogaz – caractéristiques moyennes
- 7 Intervalle de concentrations en % volumiques correspondant aux analyses de différents biogaz :

| STEP | Débit biogaz Nm ³ /h | CH ₄ | CO ₂ | O ₂ | N ₂ | CO |
|--------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----|
| Chambéry | 27 | 50 | 49 | | | |
| Trollhättan | 89 | 70 | 30 | | | |
| Eslöv | 205 | 65 | 35 | | | |
| Linköping | 333 | 65 | 35 | | | |
| Stockholm | 400 | 65.5 | 33.7 | <0.2 | 0.4 | |
| Christchurch | 479 | 64 | 34 | | | |
| Lille | 625 | 55-65 | 35-45 | <0.7 | 0.5-2 | <1 |

• Eléments traces (tableau n°9)

✓ COV, HAP, composés soufrés...

- 12 intervalles de concentration après analyse de deux stations d'épuration de Munich
- 18 biogaz de la STEP de Bourg en Bresse. A l'époque de l'analyse, cette station traitait eaux de 67 000 équivalent habitants, produisant ainsi 150 m³/jour de boues traitées dans deux digesteurs de 1000 m³. Le gaz était ensuite stocké dans un gazomètre de capacité 300m³.
L'intervalle de concentrations donné regroupe les résultats de trois analyses (janvier, juin et décembre 84)

7 Pourcentages volumiques correspondant aux analyses de trois différents biogaz

| STEP | Débit biogaz Nm³ /h | Intervalle de concentrations |
|--------------|---|---|
| Stockholm | 400 | <0.5 ppm |
| Christchurch | 479 | 0.05 % |
| Lille | 625 | 0.3-0.5% |

✓ *Métaux lourds*

- 8 STEP allemande traitant les eaux usées de 850 000 équivalent habitants. Les boues sont traitées à deux températures successives : 56°C puis 35°C. Les gaz issus de ces deux digestions ont été analysés (7 prélèvements sur chacun des deux sites). Les résultats sont donnés en intervalles de concentration.

STEP

TABLEAU n °9

Éléments traces contenus dans le biogaz de STEP

références : 12

| | intervalles de conc. en mg/m ³ |
|------------------|--|
| Benzène | 0,1 |
| camphène | 1.7 - 4.3 |
| décane | 3.3 - 5.4 |
| dodécane | 0.4 - 3.7 |
| Ethylbenzène | 0.2 - 6.3 |
| hexadécane | 1 - 11.4 |
| isopropyltoluène | 0.9 - 18.4 |
| limonène | 10 - 13.8 |
| nonane | 0.8 - 1.3 |
| octane | 1 - 1.4 |
| alpha- pinène | 2.5 - 4.4 |
| Terpinène | 0.6 - 1.5 |
| Toluène | 1.9 - 2.6 |
| triméthylsilanol | 0.06 - 0.15 |
| triméthylbenzène | 0.7 - 0.9 |
| undécane | 1.1 - 5.7 |
| Xylène | 0.4 - 0.8 |

Métaux contenus dans le biogaz de STEP

références : 8

| | intervalles de conc. en µg/m ³ | |
|----|--|-------|
| | min | max |
| Ge | - | n.d |
| As | 16,1 | 30,4 |
| Se | - | n.d |
| Cd | 0,004 | 0,007 |
| Sn | 0,007 | 0,017 |
| Sb | 0,618 | 14,72 |
| Te | <0.001 | 0,887 |
| Hg | 0,012 | 0,026 |
| Pb | 0,023 | 0,055 |
| Bi | 0,016 | 1,056 |

Éléments majoritaires contenus dans le biogaz de STEP

références : 18 / 7 / 8 / 24

| | intervalle de concentration en % vol.ou ppm | | | |
|-----|--|-----------|-----------|--------|
| | 18 | 7 | 24 | 8 |
| air | | | | |
| O2 | | < 0.7 % | 0,3 | < 1 % |
| N2 | | 0.4 - 2 % | 1 | |
| CH4 | 65 - 67 % | 50 - 70 % | 59.5-73.8 | 61% |
| CO2 | 32 - 35 % | 30 - 49 % | 25.9-39.5 | 35,20% |
| CO | | < 1 % | | |

composé soufré dans le biogaz de STEP

références : 18 / 7

| | intervalle de concentration | | |
|-----|--------------------------------|----------|------------|
| | 18(ppm) | 24 | 7(%) |
| H2S | < 50 | 0.05-0.3 | 0.05 - 0.5 |

Principales sources bibliographiques pour les papeteries

Nota : sont indiquées en marge gauche le numéro de la référence bibliographique

- Eléments principaux (tableau n°10)
 - 19 résultats en %, sous forme d'intervalles englobant des résultats d'analyses ponctuelles échelonnées sur une année (juillet 00 à juillet 01). Procédé de méthanisation de type lit de boues- ANAPULSE..

- Eléments traces (tableau n°10)
 - ✓ *COV, HAP, composés chlorés*

NB : la littérature nous donnent quelques indications sur la concentration de certains HAP présents dans les lixiviats de déchets papetiers.

D'après la loi de Henry (20), les faibles valeurs trouvées pour les HAP contenus dans les lixiviats correspondent à de faibles valeurs en phase vapeurs. En se basant sur cette remarque, on peut avancer que la probabilité de présence des HAP dans le biogaz de papeterie est très faible. La bibliographie obtenue jusqu'à présent ne nous permet pas d'être plus précis.
 - 20 concentrations 'typiques' en HAP dans les lixiviats d'industrie papetière. Pour chaque composés analysés, plusieurs prélèvements ont été effectués. Seules les concentrations maximales rencontrées figurent dans le tableau.

- ✓ *Métaux lourds*

Aucun élément de réponse n'a été trouvé.

INDUSTRIE PAPETIERE

TABLEAU n°10

Éléments majoritaires contenus dans le biogaz produit par l'industrie papetière

références : 19

| | intervalle de concentration en % vol. |
|-----|---------------------------------------|
| air | 0.70 - 16.3 |
| O2 | |
| N2 | |
| CH4 | 69.15 - 83.4 |
| CO2 | 14.55 - 21.9 |
| H2S | 0 - 0.1 |

Éléments traces contenus dans les lixiviats d'industrie papetière

références : 20

| | concentrations max observées en µg/l |
|------------------------|--------------------------------------|
| Benzène | 1,6 |
| Chlorobenzène | 5,4 |
| Chloroforme | 24 |
| 1,1-dichloroéthane | 9,2 |
| 1,2-dichloroéthane | 5,9 |
| t-1,2-dichloroéthylène | 19 |
| Ethylbenzène | 2,1 |
| Méthyl Ethyl cétone | 2917 |
| Tétrachloroéthylène | 3,4 |
| Toluène | 820 |
| Trichloroéthylène | 2600 |
| Trichlorofluorométhane | 6,6 |
| Xylène | 23 |

Principales sources bibliographiques pour les lisiers de porcs

Nota : sont indiquées en marge gauche le numéro de la référence bibliographique

- Eléments principaux (tableau n°11)

18 L'installation de production de biogaz se compose :

- d'un digesteur cylindrique de 60 m³ en béton, enterré, isolé par du polystyrène.
- d'un stockage rigide comprenant 10 cuves de 2,2 m³ sous 4 bars.

La mise en route de la station a été effectuée en avril 83 et l'analyse réalisée en juillet 84, en utilisant comme substrat du lisier de porcs.

24 étude bibliographique sur biogaz – caractéristiques moyennes

- Eléments traces

✓ *COV, HAP, composés soufrés...*

Pas d'élément de réponse dans la littérature

✓ *Métaux lourds*

Pas d'élément de réponse dans la littérature

LISIER DE PORCS

TABLEAU n°11

Éléments majoritaires contenus dans le biogaz

références : 8 / 24

| | concentrations en % vol. | |
|------------|-----------------------------|------|
| | 8 | 24 |
| N2 | | 1 |
| CH4 | 69 | 65 |
| CO2 | 30 | 34 |
| H2S | 0,5 | 0,65 |

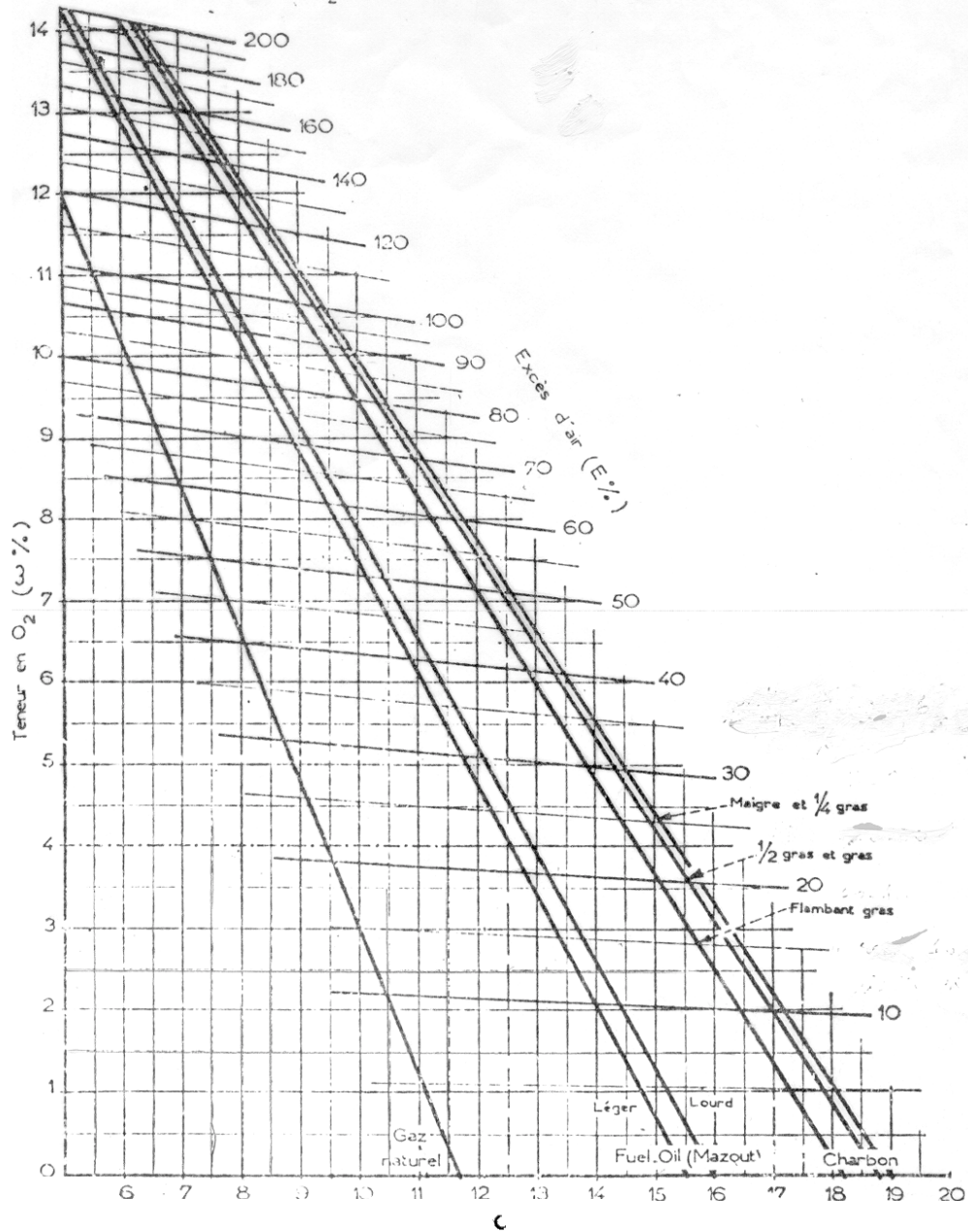
ANNEXE 3 ABAQUE DE L'AIR

- EXCES D'AIR DE COMBUSTION

$$E \% = \frac{79 \omega}{0,21 (100 - \alpha) - \omega}$$

Teneur des fumées en O_2 = ω %

Teneur des fumées en CO_2 = α %



Détail des calculs et Vh moyens

$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \gg \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

VCO₂ : volume de CO₂ produit par la combustion complète du biogaz

VH₂O : volume de vapeur d'eau dégagé par la combustion complète du biogaz

VO₂ : volume d'oxygène libre ou combiné contenu dans le biogaz considéré

VN₂ : volume d'azote libre ou combiné contenu dans le biogaz

V_a : volume d'air stoechiométrique

$V_a = 1/0,21 \cdot (V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}/2 - V_{\text{O}_2})$

V_a' : volume d'air utilisé compte-tenu d'un excès d'air de 80%

et prenant en compte un excès d'air de 80 % = $V_a \cdot 1,8$

V_o : volume des fumées neutres sèches, produit de la combustion complète du biogaz

$V_o = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} + 0,79 \cdot V_a'$

V_h : volume humide des fumées de combustion = $V_o + V_{\text{H}_2\text{O}}$

Tableau n°12

| | biogaz CET 5 | biogaz CET 8 | biogaz STEP 18 | biogaz STEP 18' | STEP 7 Chambéry | STEP 7 Christchurch | STEP 7 Trollhättan |
|-------------------------|--------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| CH ₄ | 0,474 | 0,453 | 0,67 | 0,65 | 0,5 | 0,64 | 0,7 |
| O ₂ | | 0,005 | | | | | |
| N ₂ | 0,037 | | | | | | |
| CO ₂ | 0,47 | | 0,33 | 0,35 | 0,49 | 0,34 | 0,3 |
| CO ₂ formé | 0,944 | 0,453 | 1 | 1 | 0,99 | 0,98 | 1 |
| H ₂ O formée | 0,948 | 0,906 | 1,34 | 1,3 | 1 | 1,28 | 1,4 |
| V _a | 6,752 | 4,290 | 7,952 | 7,857 | 7,095 | 7,714 | 8,095 |
| V _a ' | 12,154 | 7,723 | 14,314 | 14,143 | 12,771 | 13,886 | 14,571 |
| V _o | 10,583 | 6,554 | 12,308 | 12,173 | 11,079 | 11,950 | 12,511 |
| V _h | 11,531 | 7,460 | 13,648 | 13,473 | 12,079 | 13,230 | 13,911 |
| moyenne | 9,5 | | 13,3 | | | | |

| | biogaz pap 19 | biogaz papeterie 19' | biogaz lisier |
|-------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| CH ₄ | 0,834 | 0,6915 | 0,69 |
| O ₂ | 0,0029 | | |
| N ₂ | | 0,1304 | |
| CO ₂ | 0,145 | 0,1455 | 0,3 |
| CO ₂ formé | 0,9845 | 0,837 | 0,99 |
| H ₂ O formée | 1,6 | 1,383 | 1,38 |
| V _a | 8,484 | 7,123 | 6,571 |
| V _a ' | 15,271 | 12,822 | 11,829 |
| V _o | 13,060 | 11,097 | 10,335 |
| V _h | 14,660 | 12,480 | 11,715 |
| moyenne | 13,6 | | 11,7 |

Tableau n°13:détail des concentrations en composés halogénés CET 9 e

| | | biogaz CET 9 (typique) | | | | |
|--------------------------|---------------|------------------------|----------|--------------|---------------|---------------|
| Chlorés | formule brute | masse molaire | conc tot | conc.mol tot | conc halo avt | conc halo apr |
| chlorobenzène | C6H5Cl | 112,5 | 0,806 | 0,007164444 | 0,254337778 | 0,03229481 |
| chloroéthane | C2H5Cl | 64,5 | | | | |
| chloroforme | CHCl3 | 119,5 | | | | |
| chlorométhane | CH3Cl | 50,5 | | | | |
| chloropropane | C3H7Cl | 78,5 | | | | |
| dichlorobenzène | C6H4Cl2 | 147 | 0,518 | 0,00352381 | 0,250190476 | 0,031768202 |
| dichloroéthane | C2H4Cl2 | 99 | 7,843 | 0,079222222 | 5,624777778 | 0,714212149 |
| dichloroéthylène | C2H2Cl2 | 97 | 0,23 | 0,002371134 | 0,168350515 | 0,021376486 |
| dichlorométhane | CH2Cl2 | 85 | | | | |
| tétrachloroéthane | C2H2Cl4 | 168 | | | | |
| tétrachloroéthylène | C2Cl4 | 166 | 8,253 | 0,049716867 | 7,059795181 | 0,896425012 |
| tétrachlorure de carbone | CCl4 | 154 | | | | |
| trichlorobenzène | C6H3Cl3 | 181,5 | 0,389 | 0,002143251 | 0,228256198 | 0,028983074 |
| trichloroéthane | C2H3Cl3 | 133,5 | | 0 | 0 | 0 |
| trichloroéthylène | C2HCl3 | 131,5 | 3,664 | 0,027863118 | 2,967422053 | 0,376791576 |
| trichlorométhane | CHCl3 | 119,5 | | | | |
| chlorure de vinyl | C2H3Cl | 62,5 | | | | |
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| chlorodifluorométhane | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

| Fluorés | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------|--|--|--|--|
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| Fluor total | | | | | | |

| Bromés | | | | | | |
|----------------------|---------|-----|--|--|--|--|
| bromure d'éthylène | C2H3Br | 107 | | | | |
| dibromure d'éthylène | C2H2Br2 | 186 | | | | |

| Soufrés | | | | | | |
|---------------------------|---------|--------|-------|-------------|-------------|-------------|
| benzothiazole | C7H5NS | 135,19 | 1,165 | 0,008617501 | 0,275760041 | 0,035014925 |
| benzothiophène diméthyl | | | 0,477 | | | |
| benzothiophène 2 méthyl | | | 0,588 | | | |
| butanthiol | C4H9SH | 90 | | | | |
| carbonyl sulfide | COS | 60,07 | | | | |
| disulfure de carbone | CS2 | 76 | 1,057 | 0,013907895 | 0,890105263 | 0,113022064 |
| disulfide diéthyl | C4H10S2 | 122,26 | | | | |
| disulfide diméthyl | C2H6S2 | 94,2 | 0,662 | 0,007027601 | 0,449766454 | 0,057109575 |
| méthanethiol | CH3SH | 48 | | | | |
| méthanethiobis (dimethyl) | C2H6S2 | 94 | 6,035 | 0,064202128 | 4,10893617 | 0,521736546 |
| pentanthiol | C5H11SH | 104 | | | | |
| sulfure de dihydrogène H2 | H2S | 34 | 0,992 | 0,029176471 | 0,933647059 | 0,11855083 |
| thiophène | C4H4S | 84,14 | 0,579 | 0,006881388 | 0,220204421 | 0,027960691 |
| trisulfide dipropyl | | | 0,571 | | | |
| thiophène 2 méthyl | C5H6S | 98,17 | 0,671 | 0,006835082 | 0,218722624 | 0,027772538 |

Tableau n°14 : détail des concentrations en composés halogénés **CET 10** en mg/m³

| biogaz CET 10 (typique) | | | | | | |
|--------------------------|---------------|---------------|----------|--------------|---------------|---------------|
| Chlorés | formule brute | masse molaire | conc tot | conc.mol tot | conc halo avt | conc halo apr |
| chlorobenzène | C6H5Cl | 112,5 | 2 | 0,017777778 | 0,631111111 | 0,080136005 |
| chloroéthane | C2H5Cl | 64,5 | | | | |
| chloroforme | CHCl3 | 119,5 | | | | |
| chlorométhane | CH3Cl | 50,5 | 396 | 7,841584158 | 278,3762376 | 35,34711925 |
| chloropropane | C3H7Cl | 78,5 | | | | |
| dichlorobenzène | C6H4Cl2 | 147 | | | | |
| dichloroéthane | C2H4Cl2 | 99 | 24 | 0,242424242 | 17,21212121 | 2,185527422 |
| dichloroéthylène | C2H2Cl2 | 97 | 127 | 1,309278351 | 92,95876289 | 11,80353792 |
| dichlorométhane | CH2Cl2 | 85 | | | | |
| tétrachloroéthane | C2H2Cl4 | 168 | | | | |
| tétrachloroéthylène | C2Cl4 | 166 | 233 | 1,403614458 | 199,313253 | 25,30801257 |
| tétrachlorure de carbone | CCl4 | 154 | | | | |
| trichlorobenzène | C6H3Cl3 | 181,5 | | | | |
| trichloroéthane | C2H3Cl3 | 133,5 | 11 | 0,082397004 | 8,775280899 | 1,114250638 |
| trichloroéthylène | C2HCl3 | 131,5 | 73 | 0,55513308 | 59,121673 | 7,507037395 |
| trichlorométhane | CHCl3 | 119,5 | | | | |
| chlorure de vinyl | C2H3Cl | 62,5 | 56 | 0,896 | 31,808 | 4,038854676 |
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| chlorodifluorométhane | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

Fluorés

| | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------|----|--|----|-------------|
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| Fluor total | | | 82 | | 82 | 10,41203733 |

Bromés

| | | | | | | |
|----------------------|---------|-----|--|---|--|--|
| bromure d'éthylène | C2H3Br | 107 | | 0 | | |
| dibromure d'éthylène | C2H2Br2 | 186 | | 0 | | |

Soufrés

| | | | | | | |
|-------------------------|---------|--------|--|--|--|--|
| benzothiazole | C7H5NS | 135,19 | | | | |
| benzothiophène diméthyl | | | | | | |
| benzothiophène 2 méthyl | | | | | | |
| butanthiol | C4H9SH | 90 | | | | |
| carbonyl sulfide | COS | 60,07 | | | | |
| disulfure de carbone | CS2 | 76 | | | | |
| disulfide diéthyl | C4H10S2 | 122,26 | | | | |
| disulfide diméthyl | C2H6S2 | 94,2 | | | | |
| méthanethiol | CH3SH | 48 | | | | |
| méthanethiobis (dimets) | C2H6S2 | 94 | | | | |
| pentanthiol | C5H11SH | 104 | | | | |
| sulfure de dihydrogène | H2S | 34 | | | | |
| thiophène | C4H4S | 84,14 | | | | |
| trisulfide dipropyl | | | | | | |
| thiophène 2 méthyl | C5H6S | 98,17 | | | | |

Tableau n°15 : détail des concentrations en composés halogénés **CET 11 en mg/m³**

| Chlorés | formule brute | masse molaire | biogaz CET 11 (valeurs max peu représentatives) | | | |
|--------------------------|---------------|---------------|--|--------------|---------------|---------------|
| | | | conc tot | conc.mol tot | conc halo avt | conc halo apr |
| chlorobenzène | C6H5Cl | 112,5 | 10 | 0,088888889 | 3,155555556 | 0,400680027 |
| chloroéthane | C2H5Cl | 64,5 | 9,2 | 0,142635659 | 5,063565891 | 0,642951672 |
| chloroforme | CHCl3 | 119,5 | 1,56 | 0,013054393 | 1,390292887 | 0,17653392 |
| chlorométhane | CH3Cl | 50,5 | | 0 | 0 | 0 |
| chloropropane | C3H7Cl | 78,5 | | 0 | 0 | 0 |
| dichlorobenzène | C6H4Cl2 | 147 | | 0 | 0 | 0 |
| dichloroéthane | C2H4Cl2 | 99 | 49,6 | 0,501010101 | 35,57171717 | 4,516756672 |
| dichloroéthylène | C2H2Cl2 | 97 | 3,1 | 0,031958763 | 2,269072165 | 0,288117855 |
| dichlorométhane | CH2Cl2 | 85 | | 0 | 0 | 0 |
| tétrachloroéthane | C2H2Cl4 | 168 | 2,35 | 0,013988095 | 1,986309524 | 0,252213767 |
| tétrachloroéthylène | C2Cl4 | 166 | 77 | 0,463855422 | 65,86746988 | 8,363592138 |
| tétrachlorure de carbone | CCl4 | 154 | 68,3 | 0,443506494 | 62,97792208 | 7,996688728 |
| trichlorobenzène | C6H3Cl3 | 181,5 | | 0 | 0 | 0 |
| trichloroéthane | C2H3Cl3 | 133,5 | 9,1 | 0,068164794 | 7,259550562 | 0,921789164 |
| trichloroéthylène | C2HCl3 | 131,5 | 34 | 0,258555133 | 27,53612167 | 3,496428376 |
| trichlorométhane | CHCl3 | 119,5 | | 0 | 0 | 0 |
| chlorure de vinyl | C2H3Cl | 62,5 | 48,1 | 0,7696 | 27,3208 | 3,469087677 |
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| chlorodifluorométhane | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

Fluorés

| | | | | | | |
|--------------------------|----------|-------|--|--|--|--|
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | | | | |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| Fluor total | | | | | | |

Bromés

| | | | | | | |
|----------------------|---------|-----|-----|------------|-------------|------------|
| bromure d'éthylène | C2H3Br | 107 | | | | |
| dibromure d'éthylène | C2H2Br2 | 186 | 0,9 | 0,00483871 | 0,774193548 | 0,09830405 |

Soufrés

| | | | | | | |
|-------------------------|---------|--------|------|-------------|-------------|-------------|
| benzothiazole | C7H5NS | 135,19 | | | | |
| benzothiophène diméthyl | | | | | | |
| benzothiophène 2 méthyl | | | | | | |
| butanthiol | C4H9SH | 90 | | | | |
| carbonyl sulfide | COS | 60,07 | | | | |
| disulfure de carbone | CS2 | 76 | | | | |
| disulfide diéthyl | C4H10S2 | 122,26 | | | | |
| disulfide diméthyl | C2H6S2 | 94,2 | 0,55 | 0,005838641 | 0,373673036 | 0,047447532 |
| méthanethiol | CH3SH | 48 | 3,3 | 0,06875 | 2,2 | 0,279347343 |
| méthanethiobis (dimets) | C2H6S2 | 94 | | | | |
| pentanthiol | C5H11SH | 104 | | | | |
| sulfure de dihydrogène | H2S | 34 | | | | |
| thiophène | C4H4S | 84,14 | | | | |
| trisulfide dipropyl | | | | | | |
| thiophène 2 méthyl | C5H6S | 98,17 | | | | |

Tableau n°16 : détail des concentrations en composés halogénés **CET 16 en mg/m³**

| | | biogaz CET 16 (typique) | | | |
|---------------|---------------|-------------------------|--------------|---------------|--------------------|
| formule brute | masse molaire | conc tot | conc.mol tot | conc halo avt | conc halo apr |
| C6H5Cl | 112,5 | 11 | 0,097777778 | 3,471111111 | 0,44074803 |
| C2H5Cl | 64,5 | | | | |
| CHCl3 | 119,5 | | | | |
| CH3Cl | 50,5 | | | | |
| C3H7Cl | 78,5 | | | | |
| C6H4Cl2 | 147 | | | | |
| C2H4Cl2 | 99 | 7,5 | 0,075757576 | 5,378787879 | 0,682977319 |
| C2H2Cl2 | 97 | 3,6 | 0,037113402 | 1,317525773 | 0,167294238 |
| CH2Cl2 | 85 | 12 | 0,141176471 | 10,02352941 | 1,272748322 |
| C2H2Cl4 | 168 | | | | |
| C2Cl4 | 166 | 35 | 0,210843373 | 29,93975904 | 3,80163279 |
| CCl4 | 154 | | | | |
| C6H3Cl3 | 181,5 | | | | |
| C2H3Cl3 | 133,5 | 0,1 | 0,000749064 | 0,079775281 | 0,010129551 |
| C2HCl3 | 131,5 | 8,1 | 0,061596958 | 6,560076046 | 0,832972642 |
| CHCl3 | 119,5 | | | | |
| C2H3Cl | 62,5 | | | | |
| C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| CCl3F | 137,5 | | | | |
| CCl2F2 | 121 | | | | |
| CHCl2F | | | | | |
| CHClF2 | 86,5 | | | | |
| C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| CHClF2 | 86,5 | | | | |
| C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

| | | | | | |
|----------|-------|--|--|--|--|
| C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| CCl3F | 137,5 | | | | |
| CCl2F2 | 121 | | | | |
| CHCl2F | | | | | |
| CHClF2 | 86,5 | | | | |
| C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| CHClF2 | 86,5 | | | | |
| C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

| | | | | | |
|---------|-----|--|--|--|--|
| C2H3Br | 107 | | | | |
| C2H2Br2 | 186 | | | | |

| | | | | | |
|---------|--------|--|--|--|--|
| C7H5NS | 135,19 | | | | |
| yl | | | | | |
| yl | | | | | |
| C4H9SH | 90 | | | | |
| COS | 60,07 | | | | |
| CS2 | 76 | | | | |
| C4H10S2 | 122,26 | | | | |
| C2H6S2 | 94,2 | | | | |
| CH3SH | 48 | | | | |
| C2H6S2 | 94 | | | | |
| C5H11SH | 104 | | | | |
| H2S | 34 | | | | |
| C4H4S | 84,14 | | | | |
| | | | | | |
| C5H6S | 98,17 | | | | |

Tableau n° 17 : teneurs en métaux (μm^3) des biogaz de CET

| Métaux | masse molaire | CET 8 val max | | CET 17 (conc.max) | |
|--------|---------------|---------------|-------------|-------------------|-------------|
| | | conc avt | conc ap | conc avt | conc ap |
| Ge | 72,6 | | | | |
| Ar | 39,95 | | | 2,98 | 0,378388674 |
| As | 74,92 | 48,5 | 6,158339153 | | |
| Ba | 137,33 | | | 1,118 | 0,141959241 |
| Se | 78,96 | 0,004 | 0,000507904 | | |
| Cr | 52 | | | 91 | 11,55482192 |
| Cd | 112,41 | | | 29,5 | 3,745793918 |
| Sn | 118,69 | 35 | 4,444162275 | | |
| Sb | 121,75 | 71,6 | 9,091486255 | | |
| Te | 127,6 | 0,075 | 0,009523205 | | |
| Hg | 200,59 | 0,13 | 0,016506888 | 28 | 3,55532982 |
| Pb | 207,2 | 0,033 | 0,00419021 | 72 | 9,142276681 |
| Bi | 208,98 | 0,892 | 0,11326265 | | |

Tableau n°18 : teneur en soufre et métaux ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des biogaz de STEP (8)

| Métaux (μm^3) | masse molaire | conc avt | conc ap |
|----------------------------|---------------|----------|-------------|
| Ge | 72,6 | | |
| Ar | 39,95 | | |
| As | 74,92 | 30,4 | 2,810391051 |
| Ba | 137,33 | | |
| Se | 78,96 | | |
| Chrome | 52 | | |
| Cd | 112,41 | 0,007 | 0,00064713 |
| Sn | 118,69 | 0,017 | 0,0015716 |
| Sb | 121,75 | 14,72 | 1,36082093 |
| Te | 127,6 | 0,887 | 0,082000555 |
| Hg | 200,59 | 0,026 | 0,002403624 |
| Pb | 207,2 | 0,055 | 0,005084589 |
| Bi | 208,98 | 1,056 | 0,09762411 |

| | masse molaire | concentration | conc S avt | conc S apr |
|----------|---------------|------------------------|------------|------------|
| H2S (18) | 34 | 0.05 mg/m ³ | 0,04706 | 0,00435 |

Tableau n°19 : détail des concentrations (microg/L) en composés halogénés **PAPETERIE**

| Chlorés | formule brute | masse molaire | conc tot | conc.mol tot | conc halo avt | conc halo apr |
|--------------------------|---------------|---------------|----------|--------------|---------------|---------------|
| chlorobenzène | C6H5Cl | 112,5 | 5,4 | 0,048 | 1,704 | 0,125572038 |
| chloroéthane | C2H5Cl | 64,5 | | | | |
| chloroforme | CHCl3 | 119,5 | 24 | 0,20083682 | 21,38912134 | 1,576218052 |
| chlorométhane | CH3Cl | 50,5 | | | | |
| chloropropane | C3H7Cl | 78,5 | | | | |
| dichlorobenzène | C6H4Cl2 | 147 | | | | |
| dichloroéthane | C2H4Cl2 | 99 | 15,1 | 0,152525253 | 10,82929293 | 0,798037784 |
| dichloroéthylène | C2H2Cl2 | 97 | 19 | 0,195876289 | 13,90721649 | 1,024857699 |
| dichlorométhane | CH2Cl2 | 85 | | | | |
| tétrachloroéthane | C2H2Cl4 | 168 | | | | |
| tétrachloroéthylène | C2Cl4 | 166 | 3,4 | 0,020481928 | 2,908433735 | 0,214329784 |
| tétrachlorure de carbon | CCl4 | 154 | | | | |
| trichlorobenzène | C6H3Cl3 | 181,5 | | | | |
| trichloroéthane | C2H3Cl3 | 133,5 | | | | |
| trichloroéthylène | C2HCl3 | 131,5 | 2600 | 19,77186312 | 2105,703422 | 155,1745718 |
| trichlorométhane | CHCl3 | 119,5 | | | | |
| chlorure de vinyl | C2H3Cl | 62,5 | | | | |
| fréon 113 | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | 6,6 | 0,048 | 5,112 | 0,376716114 |
| fréon 12 | CCl2F2 | 121 | | | | |
| fréon 21 | CHCl2F | | | | | |
| fréon 22 | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| fréon 114 | C2Cl2F2 | 133 | | | | |
| chlorodifluorométhane | CHClF2 | 86,5 | | | | |
| chlorodifluoro-éthane | C2H3ClF | 81,5 | | | | |
| dichlorotrifluoroéthane | C2HCl2F3 | 153 | | | | |
| trichlorotrifluoroéthane | C2Cl3F3 | 187,5 | | | | |

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|-----|-------|-------|------------|
| fréon 11 | CCl3F | 137,5 | 6,6 | 0,048 | 0,912 | 0,06720757 |
|----------|-------|-------|-----|-------|-------|------------|

Tableaux n° 20 : Récapitulatif des teneurs en Cl, F, Br, S (mg/m³)

| | CET 9 | CET 10 | CET 11 | CET 16 | STEP | papeterie |
|-----------------|---------------|----------|----------|---------|--------|-----------|
| conc mol Cl avt | 16,5531 | 688,1964 | 240,3984 | 56,7706 | | 2161,5535 |
| conc mol Cl ap | 2,1019 | 87,3845 | 30,5248 | 7,2085 | | 159,2903 |
| conc mol Br av | | | | | | |
| conc mol Br ap | | | | | | |
| conc mol S av | 7,0971 | | | | 0,0500 | |
| conc mol S ap | 0,9012 | | | | 0,0046 | |
| conc mol F av | | 82,0000 | | | | 0,9120 |
| conc mol F ap | | 10,4100 | | | | 0,0672 |

Tableaux n° 21 : Récapitulatif des teneurs en métaux (µg/m³)

| Métaux | CET 8 | CET 17 | STEP |
|--------|----------|-----------|----------|
| Ar | | 0,378389 | |
| As | 6,158339 | | 2,810391 |
| Ba | | 0,141959 | |
| Se | 0,000508 | | |
| Chrome | | 11,554822 | |
| Cd | | 3,745794 | 0,000647 |
| Sn | 4,444162 | | 0,001572 |
| Sb | 9,091486 | | 1,360821 |
| Te | 0,009523 | | 0,082001 |
| Hg | 0,016507 | 3,555330 | 0,002404 |
| Pb | 0,004190 | 9,142277 | 0,005085 |
| Bi | 0,113263 | | 0,097624 |

Tableaux n° 22 et 22bis : Comparaisons entre concentrations attendues lors de la combustion du biogaz dont les caractéristiques sont issues des données biblio et les VLE de la directive 2000/76/CE

Tableau n° 22

| en mg/m ³ | | | | | | Réglementation | | |
|----------------------|-------------|----------|-------------|-----------|-------|----------------|---------------------|-------------------|
| | CET mini | CET maxi | moyenne CET | papeterie | STEP | 2000/76/CE | circulaire 06/12/00 | DG ENV 12/02/2001 |
| HCl | 2,16 | 89,85 | 32,7 | 163,8 | | 10 | | 30 |
| HF | | | 10,958 | | | 1 | | 5 |
| SO2 | | | 1,802 | | 0,009 | 50 | 10-35 | 500 |
| | à 10 % d'O2 | | | | | à 11% d'O2 | à 15%d'O2 | à 5%d'O2 |

Tableau n°22 bis

| en µg/m ³ | | | | | | VLE 2000/76/CE |
|----------------------|-----------|-----------|------------------|---------------------------------|-----------|---|
| Métaux | CET 8 | CET 17 | Moyenne CET | Somme CET | STEP | |
| Ar | | 0,0003784 | 0,0003784 | | | |
| Ba | | 0,0001420 | 0,0001420 | | | |
| Bi | 0,0001133 | | 0,0001133 | 0,0197082 | 0,0000976 | |
| Cd | | 0,0037458 | 0,0037458 | 0,0206971 | 0,0000006 | |
| Se | 0,0000005 | | 0,0000005 | | | VLE somme métaux surlignés plus : Co, Cu, Mn, Ni, V 500 µg/m³ |
| Cr | | 0,0115548 | 0,0115548 | CET 8 : 0.020 CET 17 : 0.020 | | |
| As | 0,0061583 | | 0,0061583 | | 0,0028104 | |
| Sn | 0,0044442 | | 0,0044442 | | 0,0000016 | |
| Sb | 0,0090915 | | 0,0090915 | | 0,0013608 | |
| Te | 0,0000095 | | 0,0000095 | | 0,0000820 | |
| Pb | 0,0000042 | 0,0091423 | 0,0045732 | | 0,0000051 | |
| Hg | 0,0000165 | 0,0035553 | 0,0017859 | | 0,0000024 | |

Tableau n°23: valeurs limites réglementaires comparées ramenées à 11% d'O₂ pour installations de valorisation de biogaz et torchères

| | | 2000/76/CE * | Circulaire 06/12/00 | DG ENV 12/02/2001 | OP air (suisse) si > 50 | OP air (suisse) si <50 | GB |
|---------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------|---|
| HCl | mg/m ³ n | 10 | | 20,6 | 11 | | études en cours pour élaborer une réglementation |
| HF | mg/m ³ n | 1 | | 3,4 | 1,1 | | |
| SO ₂ | mg/m ³ n | 50 | 18-64 | 344 | 28 | | |
| NOx | mg/m ³ n NO ₂ | | | | 44 | 25 | |
| NH ₃ | mg/m ³ n | | | | 2,8 | 17 | |
| CO | mg/m ³ n | | | | 28 | 55 | |
| 12 métaux lourds | µg/m ³ n | 500 | | | | | |
| Zn | µg/m ³ n | 4500 | | | 550 (Pb+Zn) | | |
| Hg | µg/m ³ n | 50 | | | 55 (Hg+Cd) | | |
| poussières | mg/m ³ n | | | | 5,5 | | |
| matières organiques | mgC/m ³ n | | | | 11 | | |

* réglementation
incinérateur

| | | TA Luft oct 2002 combustion < 50 MW | TA Luft oct 2002 torchères | Italie proposition ministère | | | |
|---------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|---------|---------|----------------------------|
| | | | | chaudières | turbine | moteurs | torchères |
| HCl | mg/m ³ n | | | | | | |
| HF | mg/m ³ n | | | | | | |
| SO ₂ | mg/m ³ n | 194 | | | | | 1200 (10 H ₂ S) |
| NOx | mg/m ³ n NO ₂ | 56 | | 111 | 250 | 156 | 350 |
| NH ₃ | mg/m ³ n | | | | | | |
| CO | mg/m ³ n | 28 | 11 | 55 | 166 | 187 | 100 |
| 12 métaux lourds | µg/m ³ n | | | | | | |
| Zn | µg/m ³ n | | | | | | |
| Hg | µg/m ³ n | | | | | | |
| poussières | mg/m ³ n | 2,8 | | 2,8 | | 3,1 | |
| matières organiques | mgC/m ³ n | | | | | | 20 |

Tableau n°24 : Comparaison entre concentrations attendues lors de la combustion du biogaz et les VLE de la réglementation

| | | site 1 papeterie | site 2 CET | site 3 STEP | site 4 Valorga | site 5 lisier | site 6 STEP | Réglementation | | |
|-----|---------------------|------------------|------------|-------------|----------------|---------------|-------------|----------------|---------------------|------------------|
| | | | | | | | | 2000/76/CE ** | circulaire 06/12/00 | DG ENV12/02/2001 |
| HCl | mg/m ³ n | 1,9 | 5,9 | 1,0 | 5,2 | 2,2 | 7,6 | 10 | | 30 |
| HF | mg/m ³ n | 1,7 | 2,7 | 1,9 | 2,7 | 2,0 | 2,9 | 1 | | 5 |
| SO2 | mg/m ³ n | 143,7 | 50,8 | 4,6 | 94,0 | 341,4 | 693,3 | 50 | 10-35 | 500 |
| | | | | | | | | à 11% d'O2 | à 15% d'O2 | à 5% d'O2 |

Métaux

| | | | | | | | | |
|----|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|--|
| As | µg/m ³ n | <0.162 | 2,057 | <1.128 | 4,292 | <0.239 | <0.370 | somme = 500 site 1 = 1.36 site 2 = 13.23 site 3 = 20.39 site 4 = 10.21 site 5 = 2.14 site 6 = 6.67 |
| Se | µg/m ³ n | <0.162 | <0.394 | <0.564 | <0.457 | <0.239 | <0.398 | |
| Sb | µg/m ³ n | <0.162 | 3,873 | 5,584 | 0,609 | <0.222 | <0.370 | |
| Cu | µg/m ³ n | 0,133 | 0,241 | 0,416 | 0,178 | 0,111 | 0,296 | |
| Co | µg/m ³ n | <0.015 | <0.051 | <0.055 | <0.051 | <0.026 | 0,055 | |
| Cr | µg/m ³ n | <0.251 | 5,244 | 10,678 | 3,187 | 0,691 | 3,457 | |
| Sn | µg/m ³ n | <0.015 | <0.076 | <0.092 | <0.051 | <0.026 | <0.037 | |
| Mn | µg/m ³ n | 0,096 | 0,216 | 0,379 | 0,343 | 0,188 | 0,573 | |
| Ni | µg/m ³ n | 0,133 | 0,368 | 0,601 | 0,368 | 0,145 | 0,370 | |
| Pb | µg/m ³ n | 0,192 | 0,559 | 0,721 | <0.432 | <0.171 | <0.398 | |
| V | µg/m ³ n | <0.029 | <0.076 | <0.111 | <0.089 | <0.051 | <0.074 | |
| Te | µg/m ³ n | <0.015 | <0.076 | <0.065 | 0,152 | <0.034 | <0.277 | |
| Cd | µg/m ³ n | <0.015 | <0.038 | <0.074 | <0.051 | <0.026 | <0.046 | |
| Tl | µg/m ³ n | <0.015 | <0.038 | <0.055 | <0.051 | <0.026 | <0.037 | |
| Zn | µg/m ³ n | 19.9 * | 30.8 * | 64.9 * | 60.4 * | 28.2 * | 138.4 * | 4500 |
| Hg | µg/m ³ n | 0,361 | 0,203 | 0,407 | 0,394 | 0,230 | 0,518 | 50 |

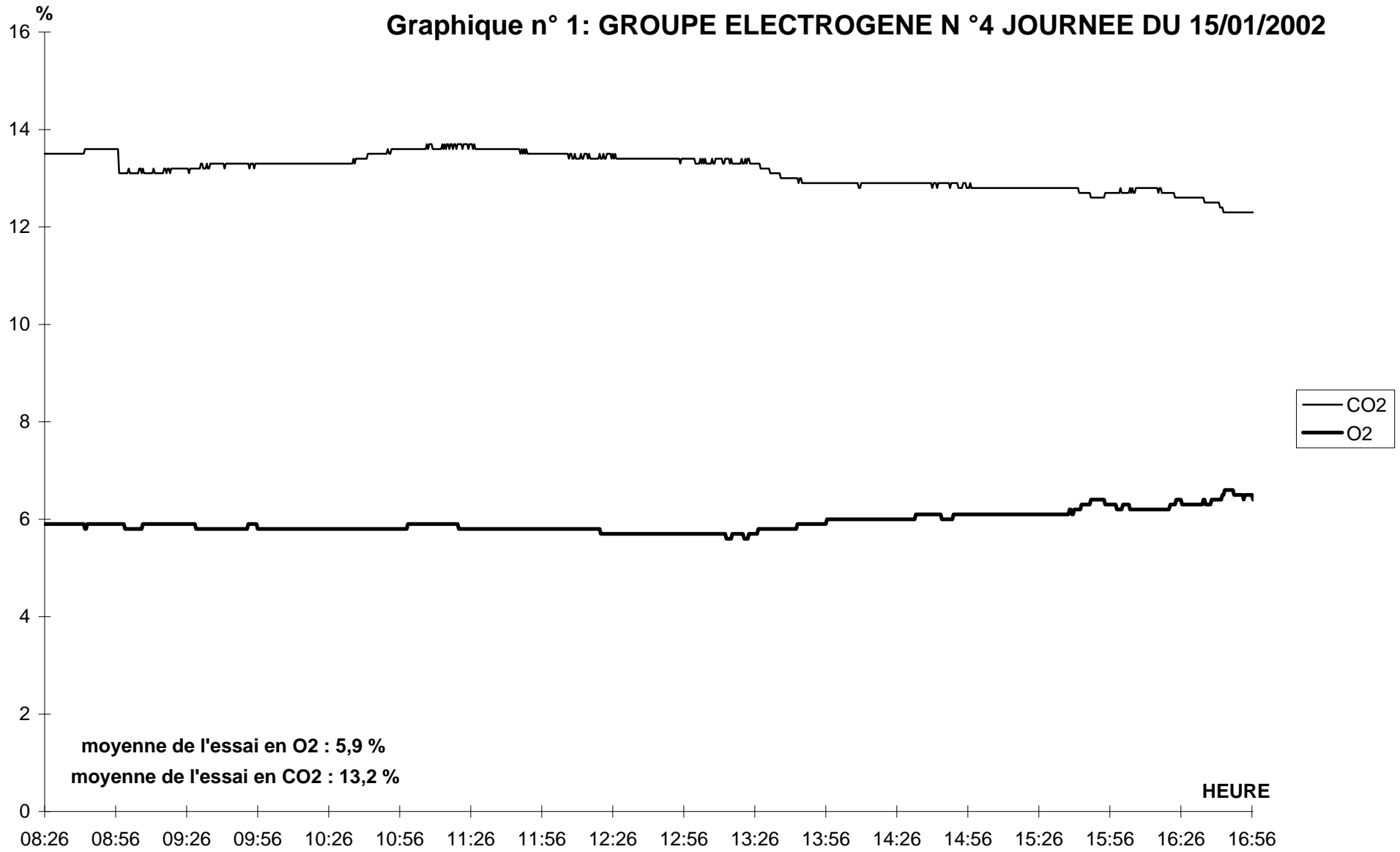
Remarque : le Vh pris en compte dans le cas de l'installation de méthanisation VALORGA est celui calculé pour les CET

On considère en effet que le substrat à l'origine des deux types de biogaz est identique.

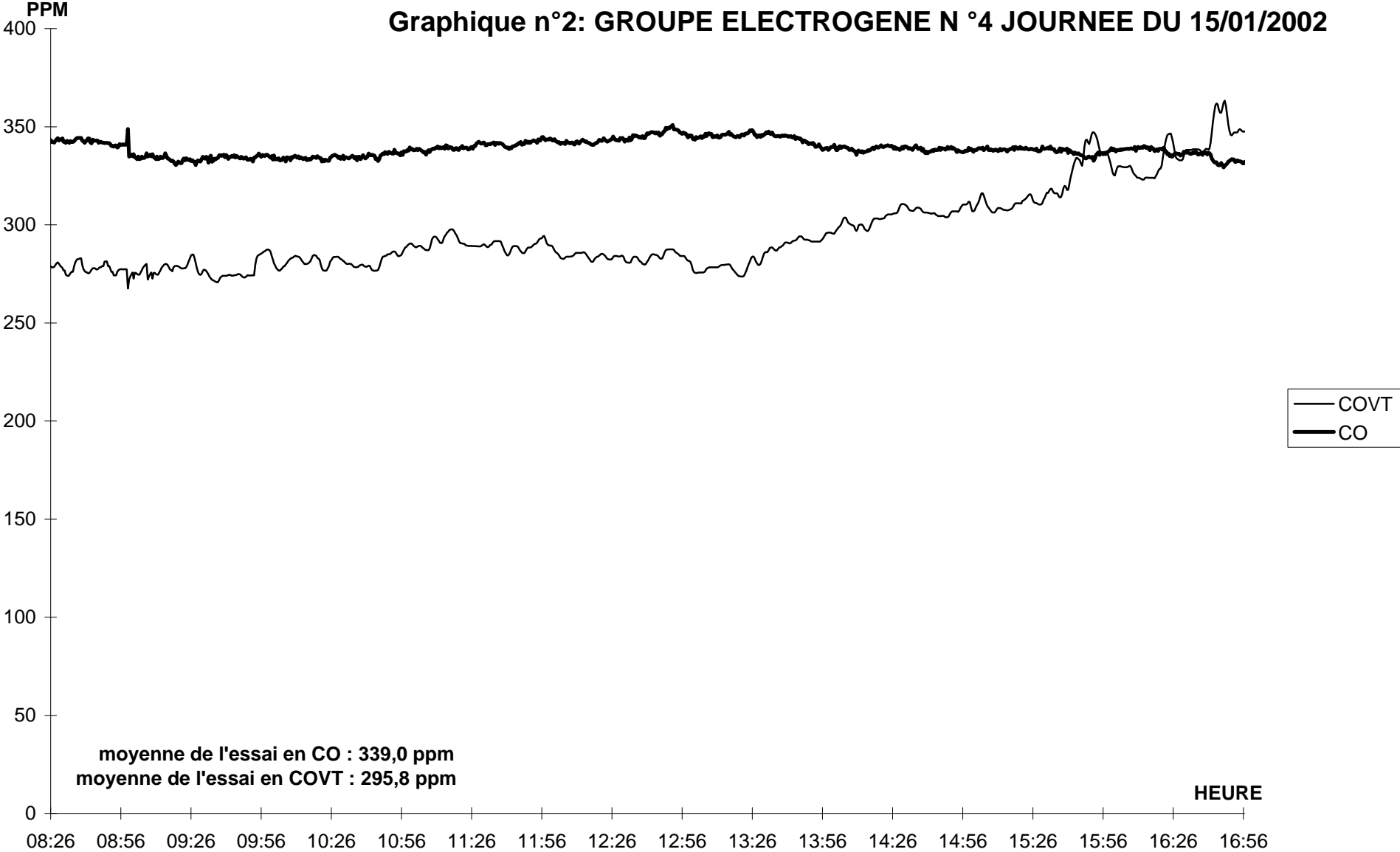
*: une contamination des échantillons par les capsules des bouchons du flacon de stockage des échantillons a entraîné une forte surestimation des concentrations réelles

** : directive incinération ne s'appliquant pas au domaine étudié mais prise comme valeur de comparaison

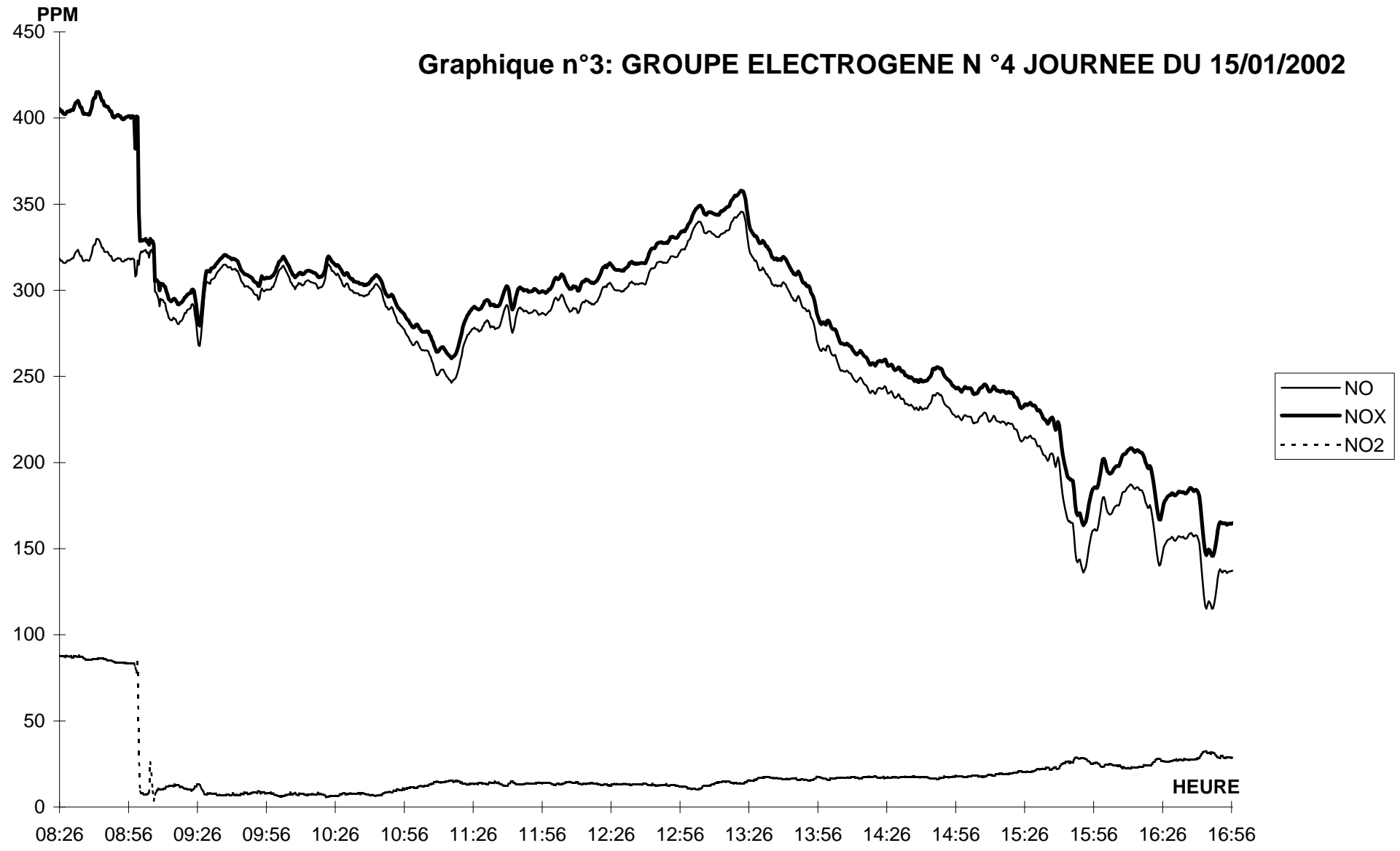
Graphique n° 1: GROUPE ELECTROGENE N °4 JOURNEE DU 15/01/2002



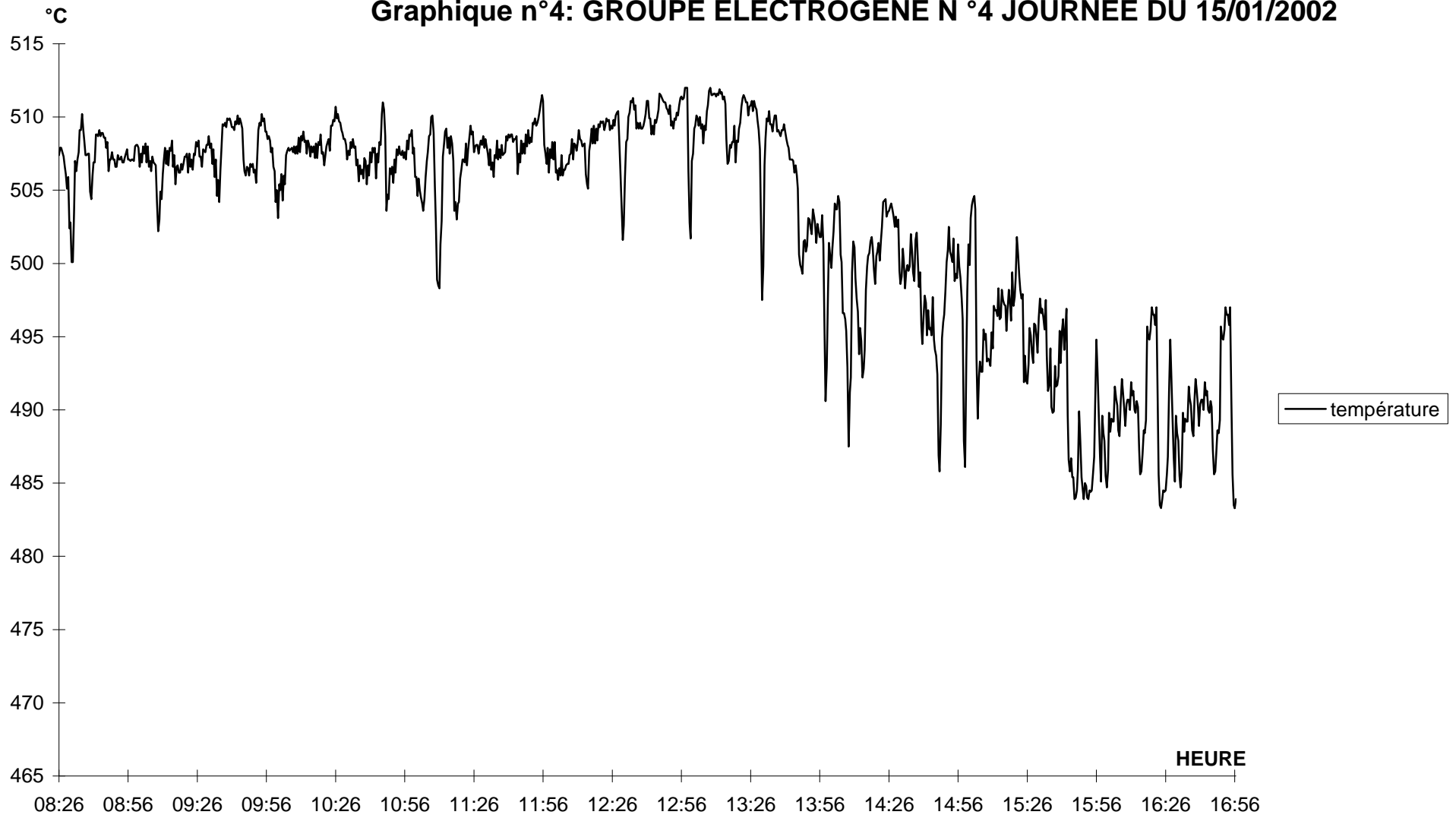
Graphique n°2: GROUPE ELECTROGENE N °4 JOURNEE DU 15/01/2002



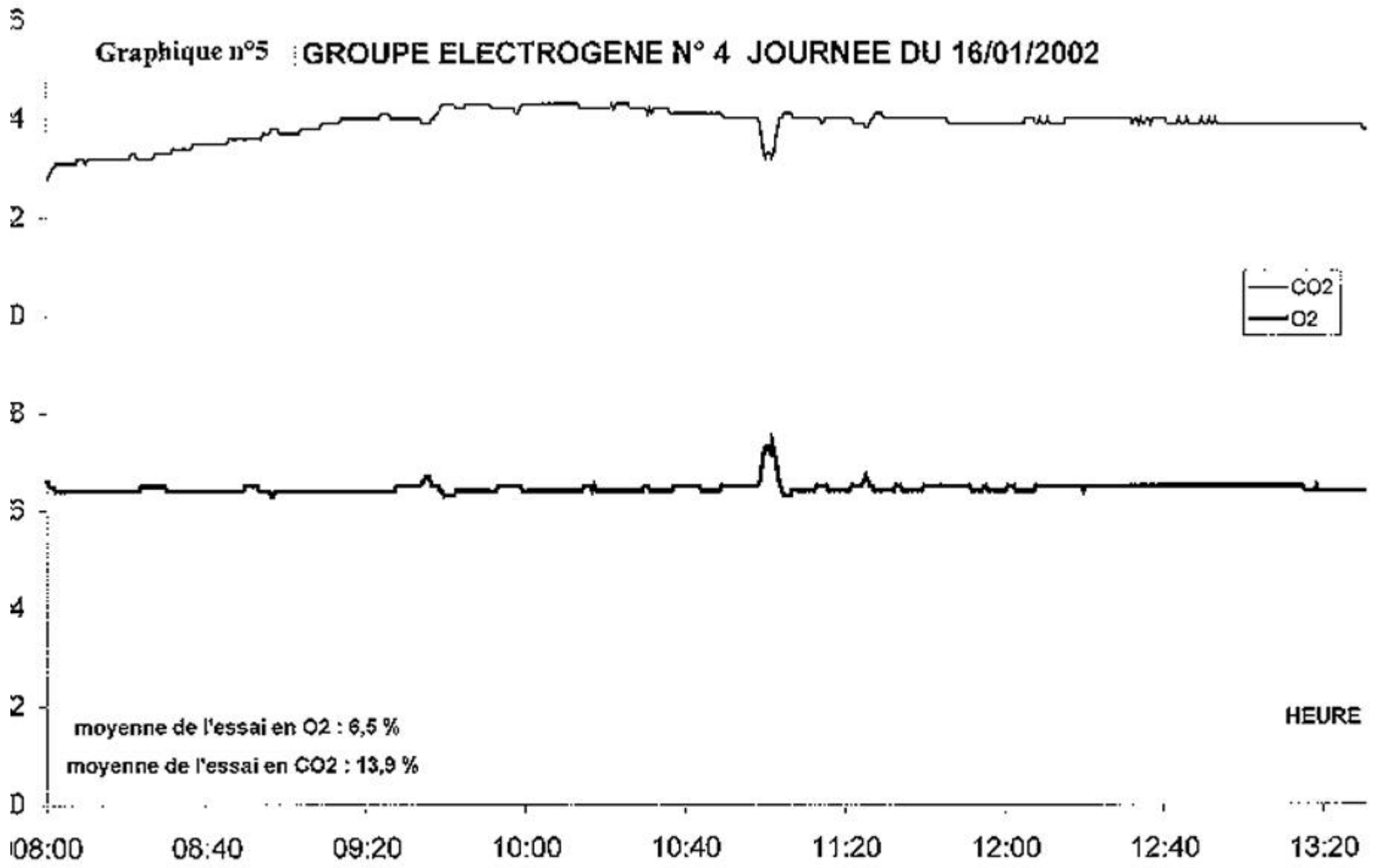
Graphique n°3: GROUPE ELECTROGENE N °4 JOURNEE DU 15/01/2002



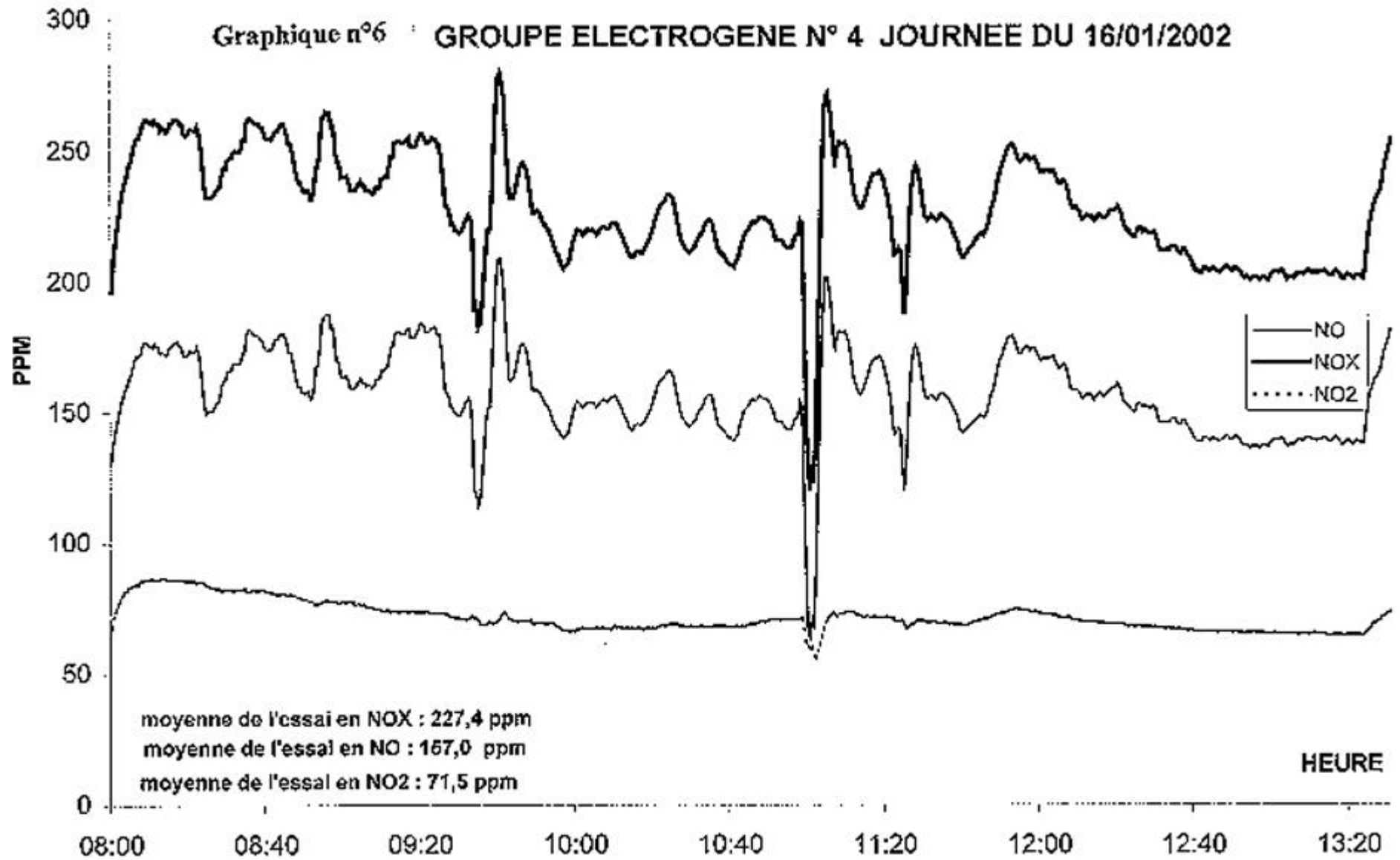
Graphique n°4: GROUPE ELECTROGENE N °4 JOURNEE DU 15/01/2002



Graphique n°5 : GROUPE ELECTROGENE N° 4 JOURNEE DU 16/01/2002

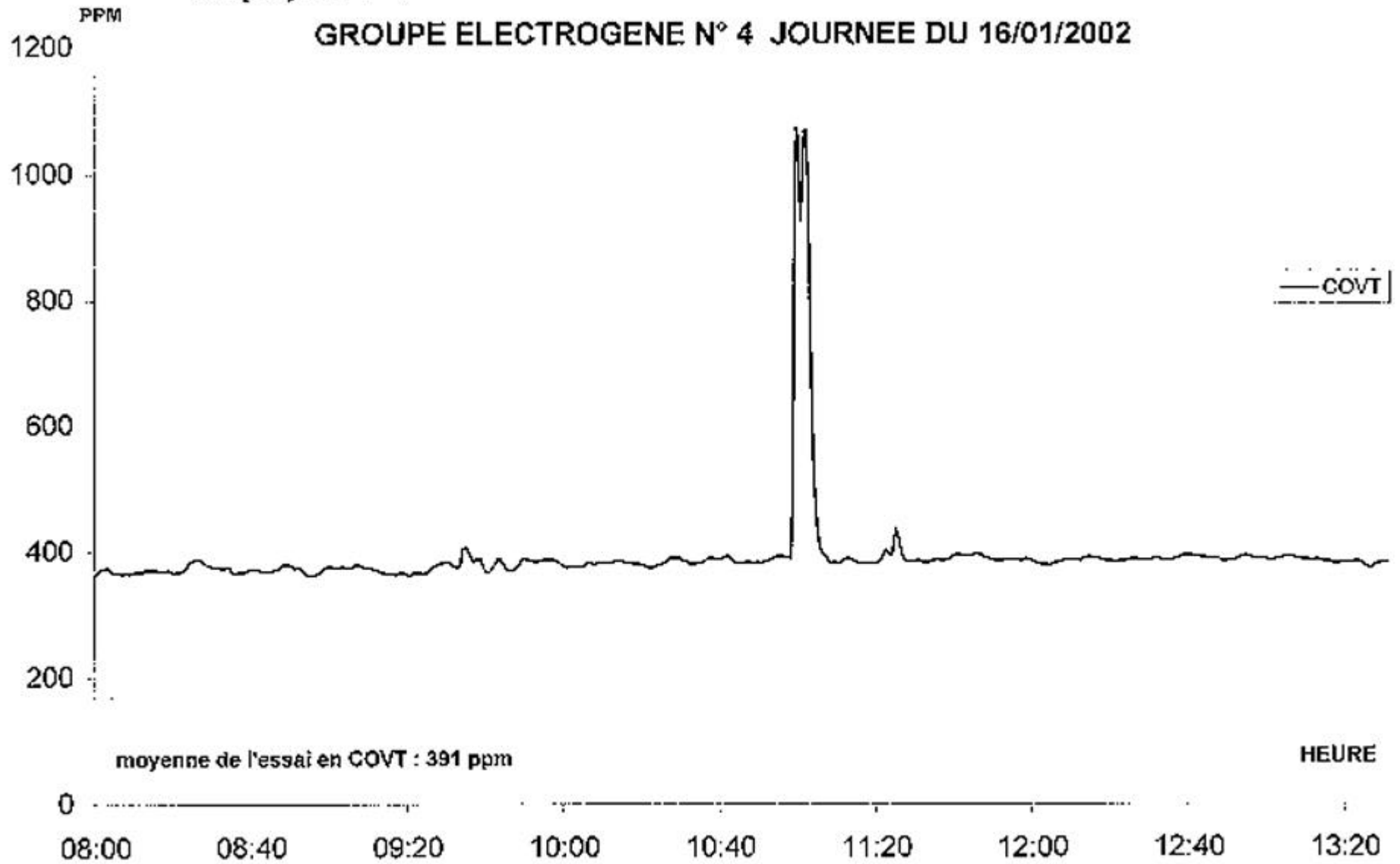


Graphique n°6 : GROUPE ELECTROGENE N° 4 JOURNEE DU 16/01/2002



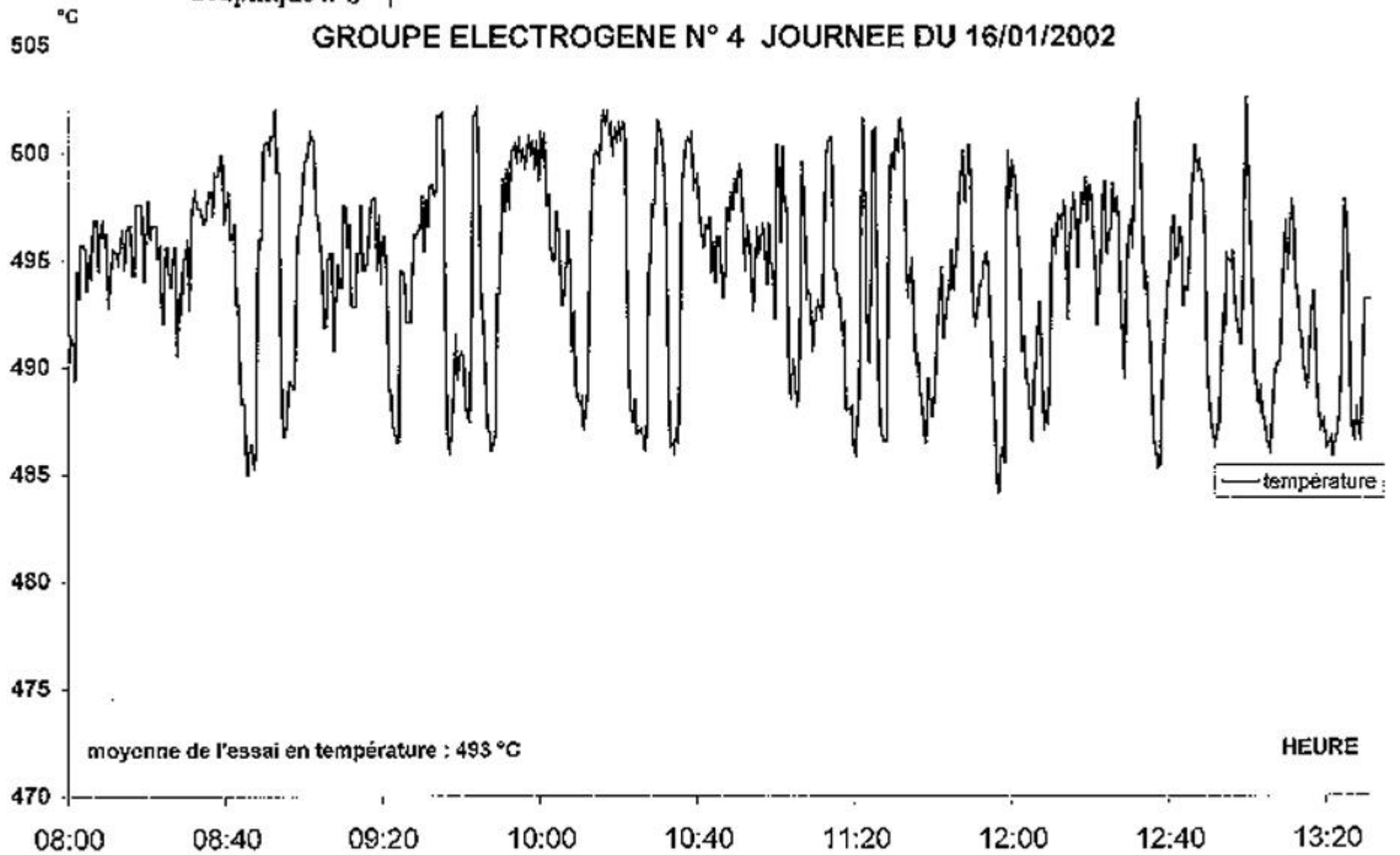
Graphique n°7

GRUPE ELECTROGENE N° 4 JOURNEE DU 16/01/2002

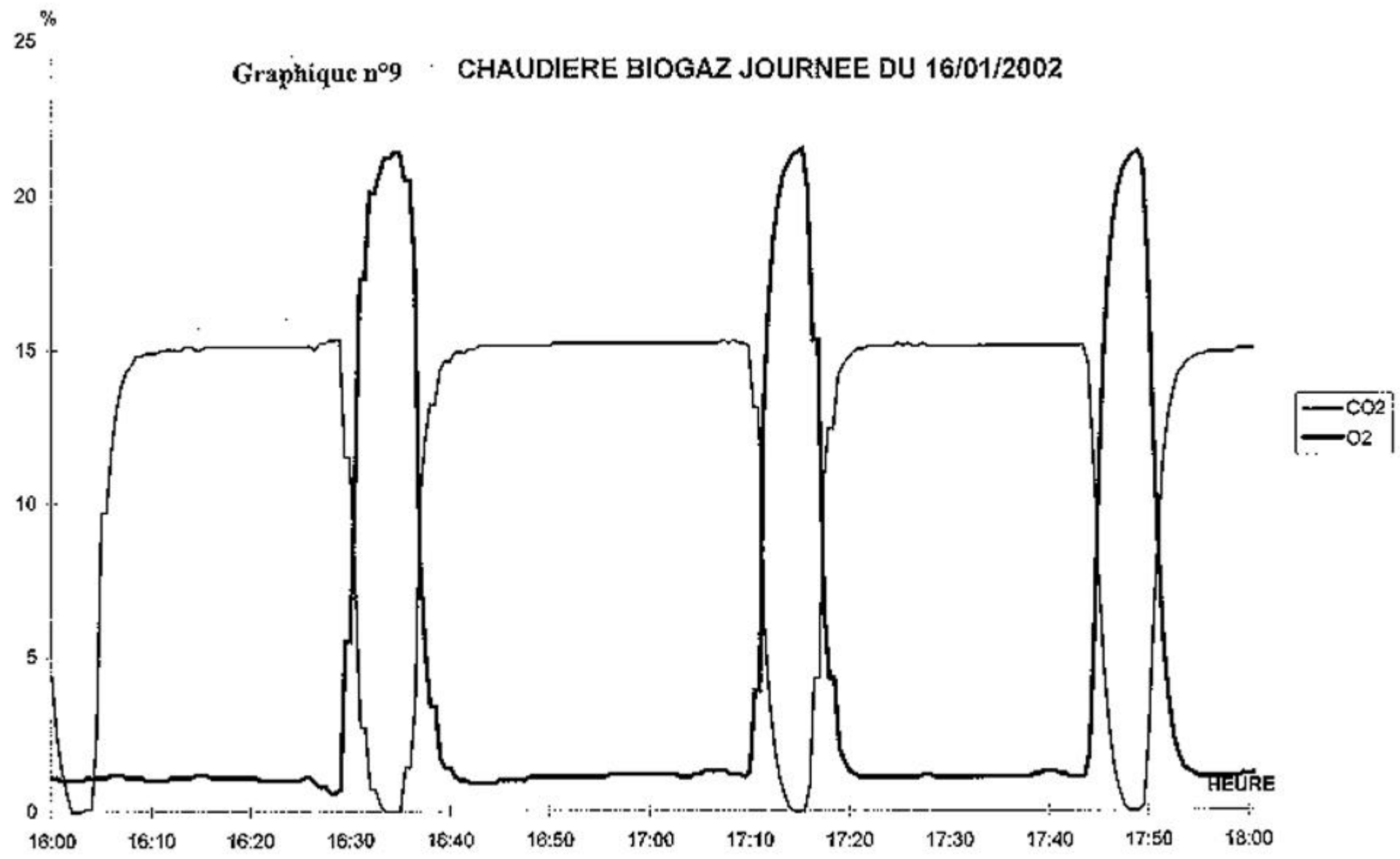


Graphique n°8 |

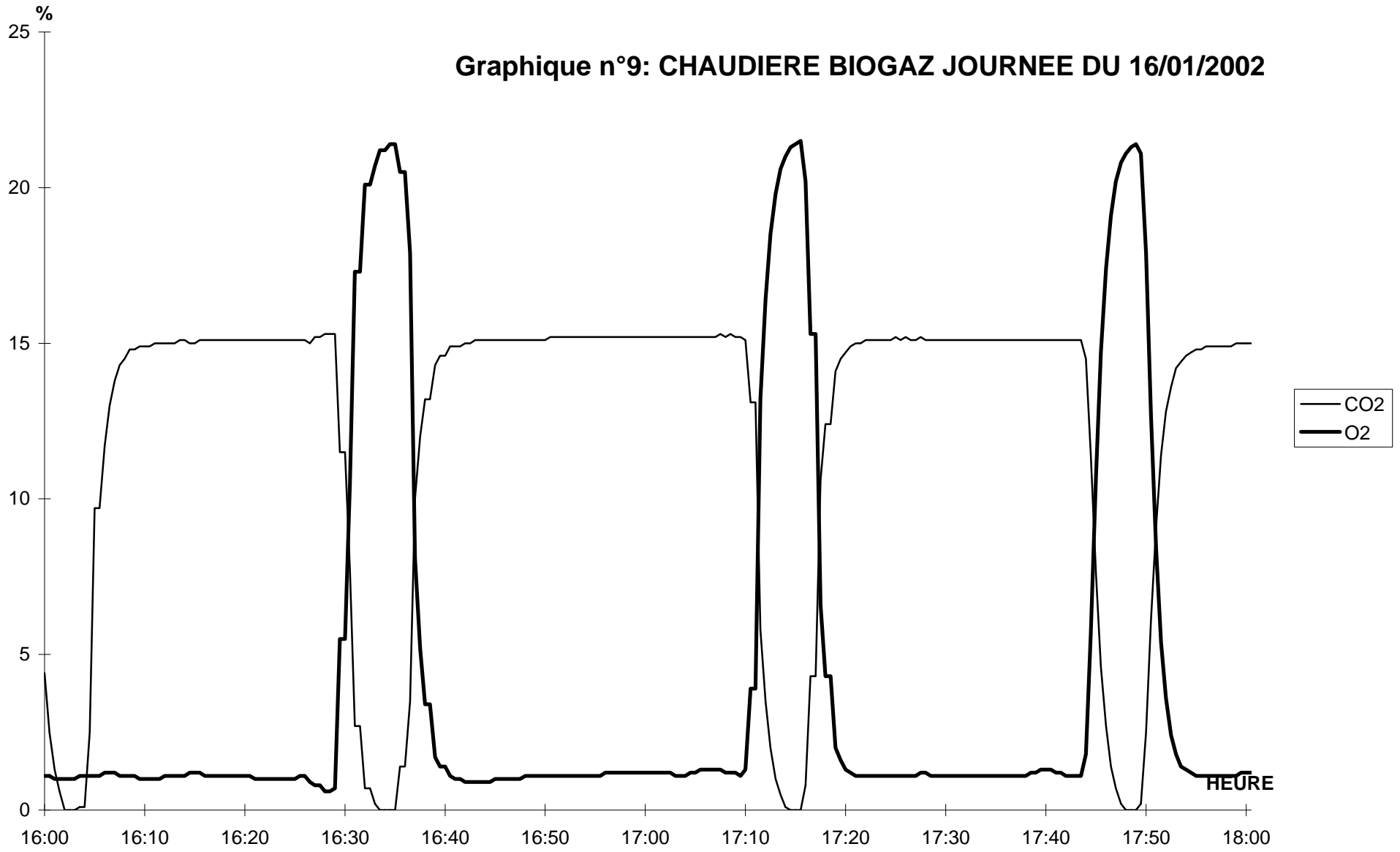
GRUPE ELECTROGENE N° 4 JOURNEE DU 16/01/2002



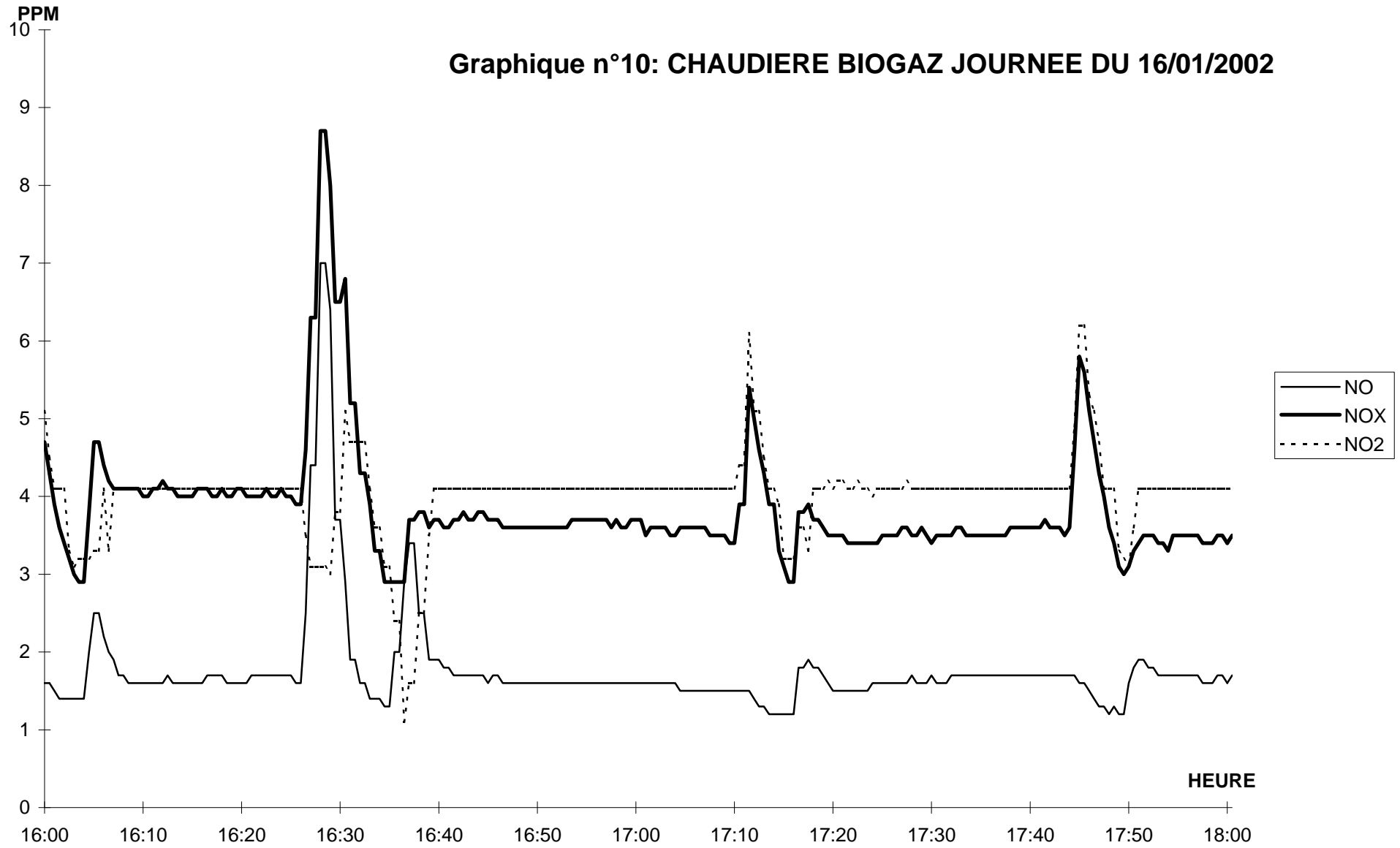
Graphique n°9 CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 16/01/2002



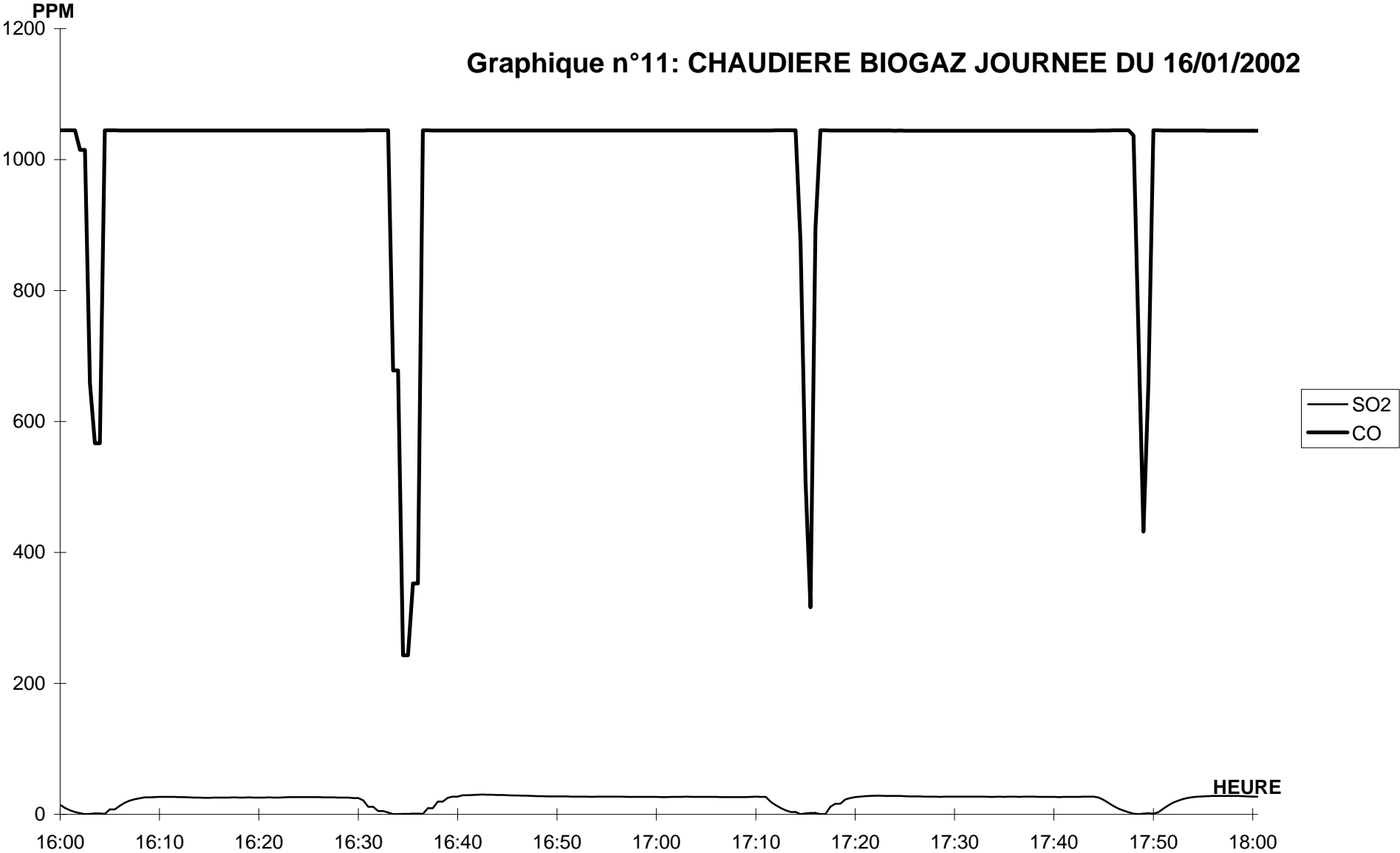
Graphique n°9: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 16/01/2002



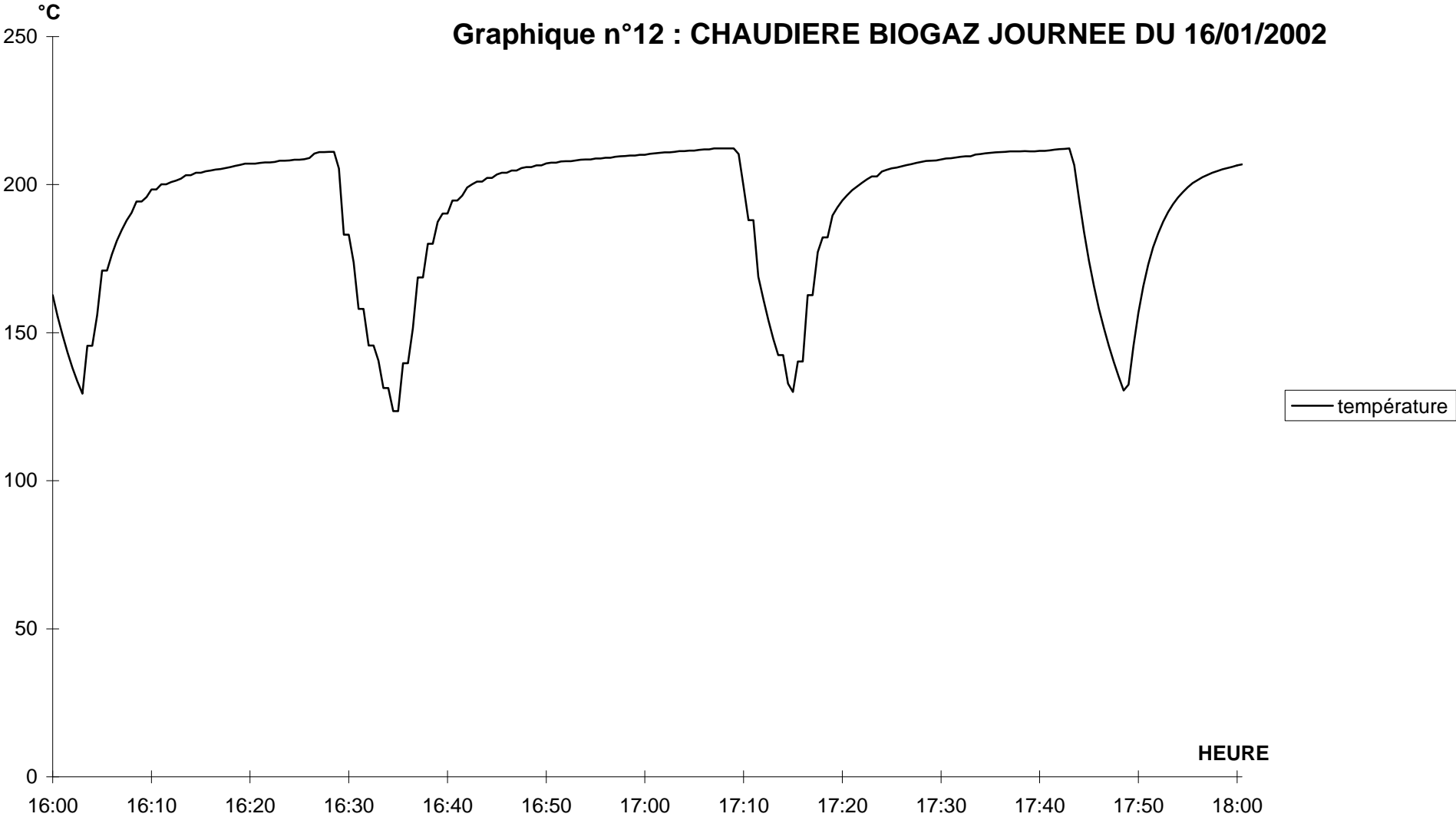
Graphique n°10: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 16/01/2002



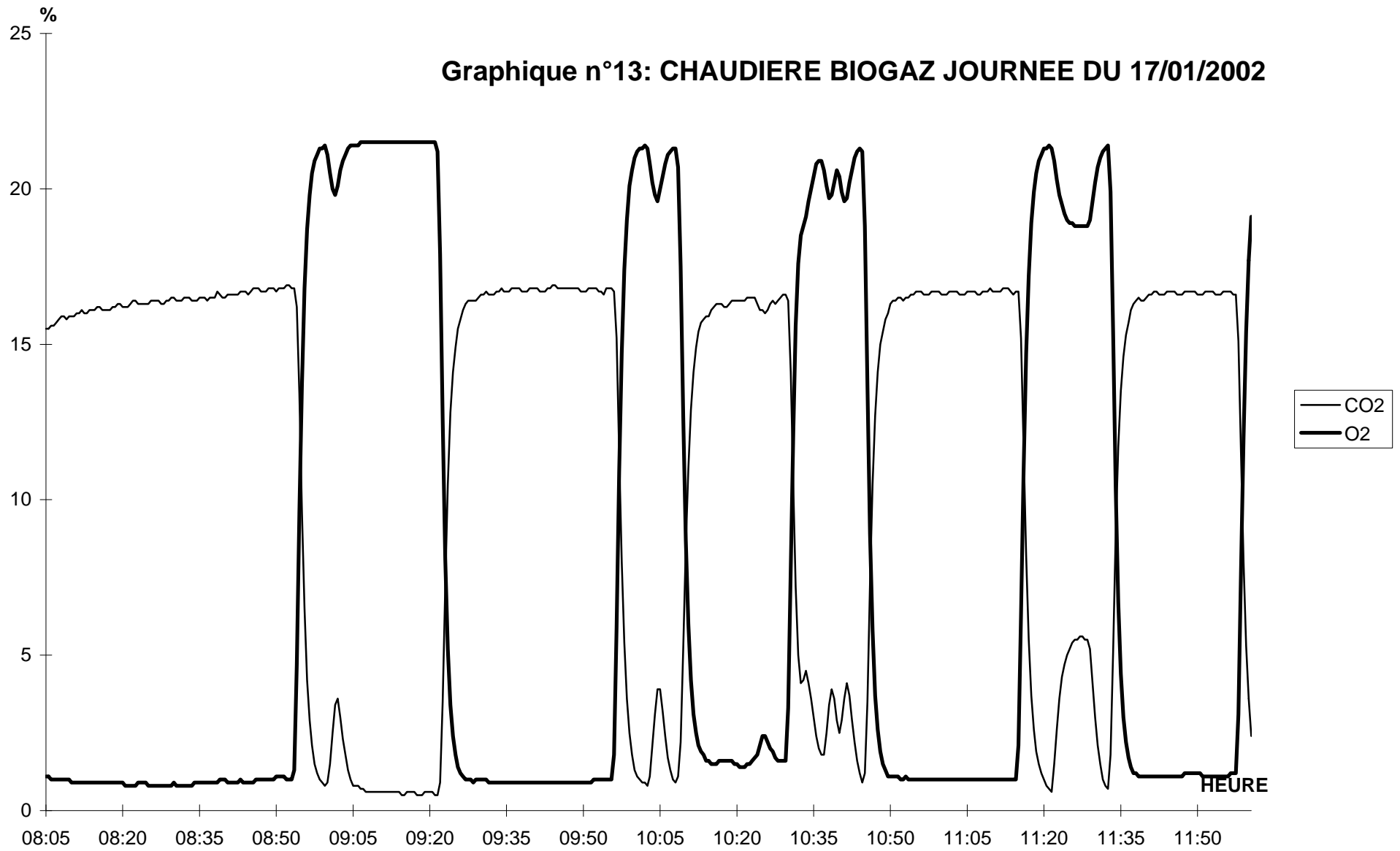
Graphique n°11: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 16/01/2002



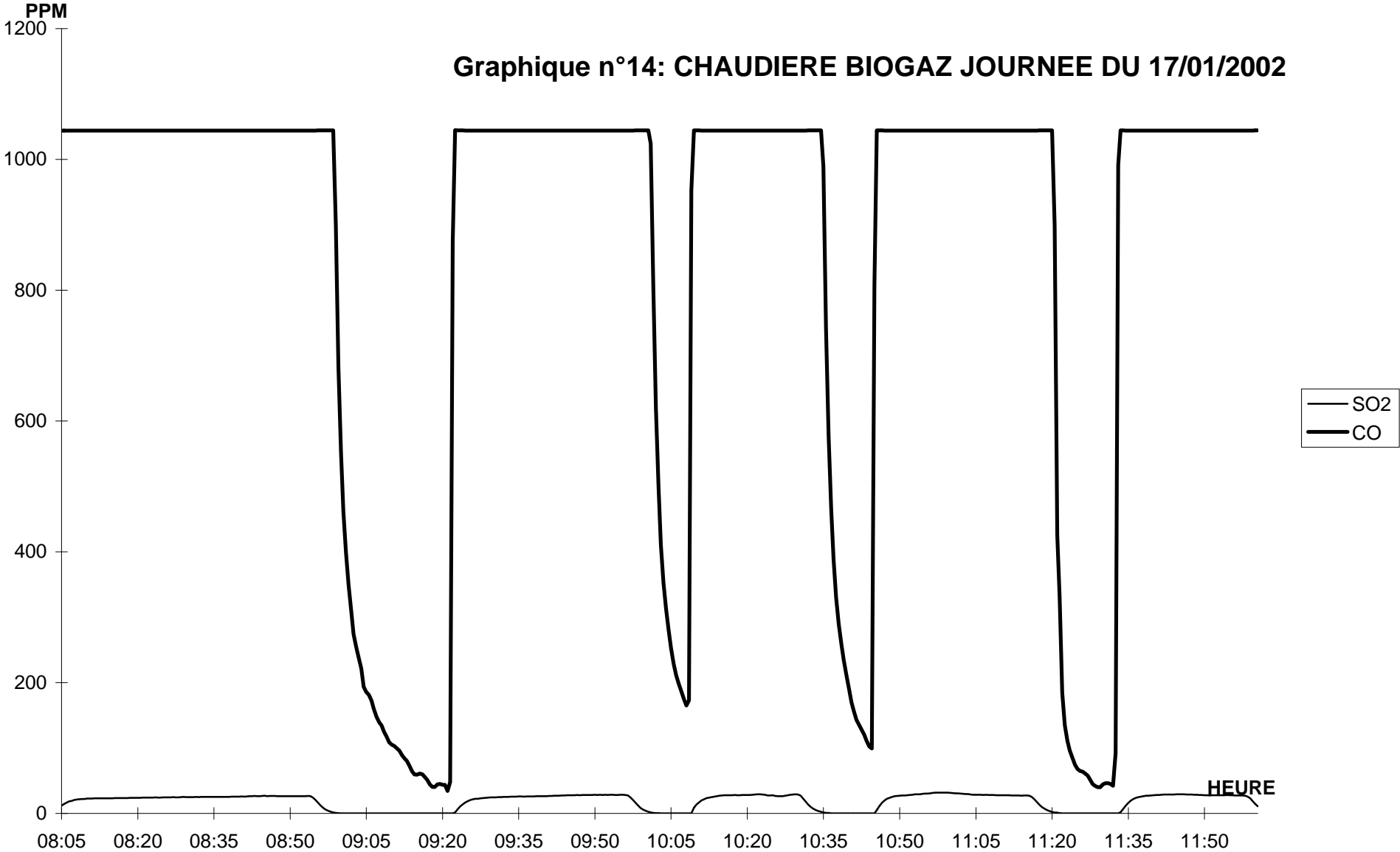
Graphique n°12 : CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 16/01/2002



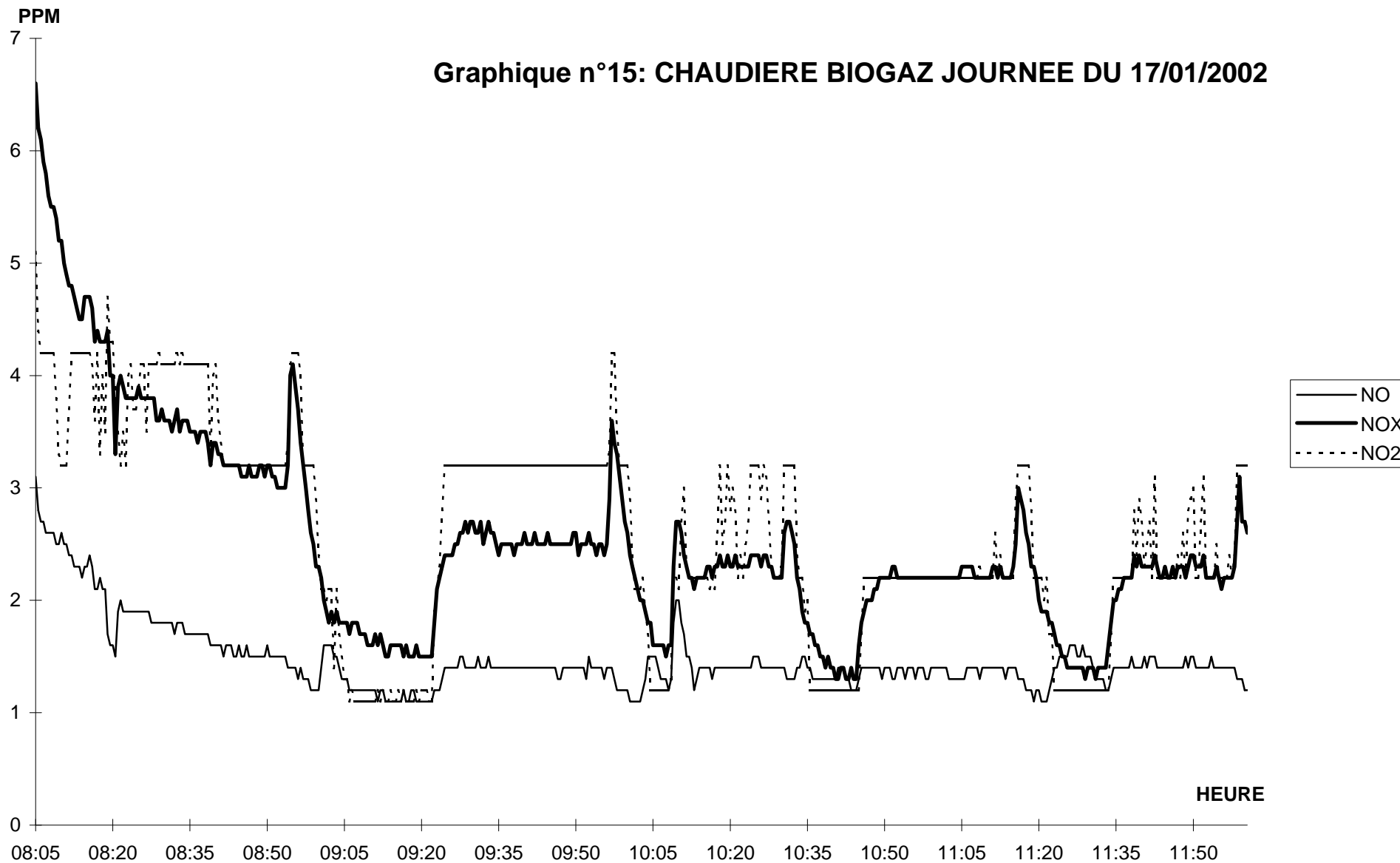
Graphique n°13: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 17/01/2002



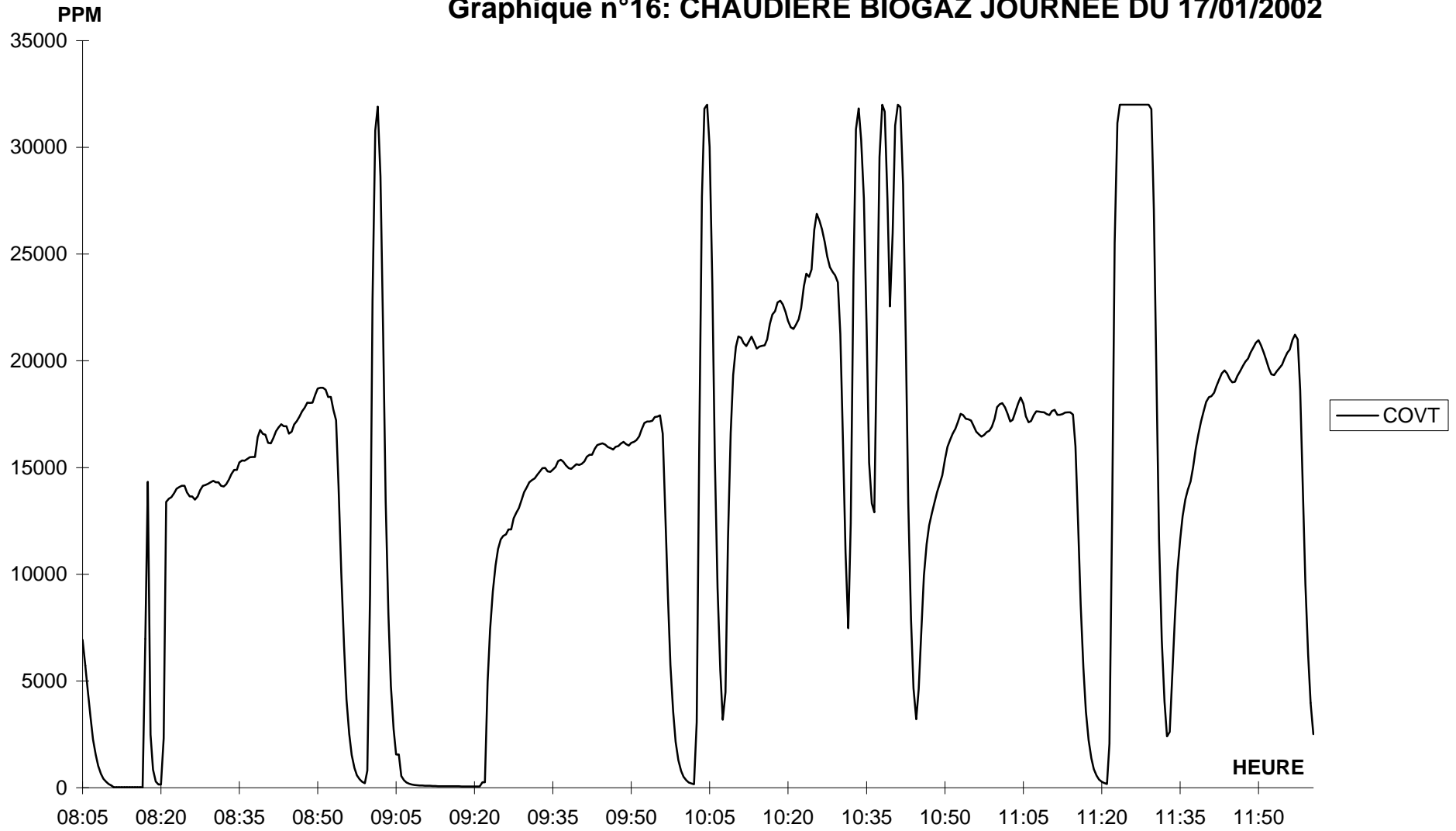
Graphique n°14: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 17/01/2002



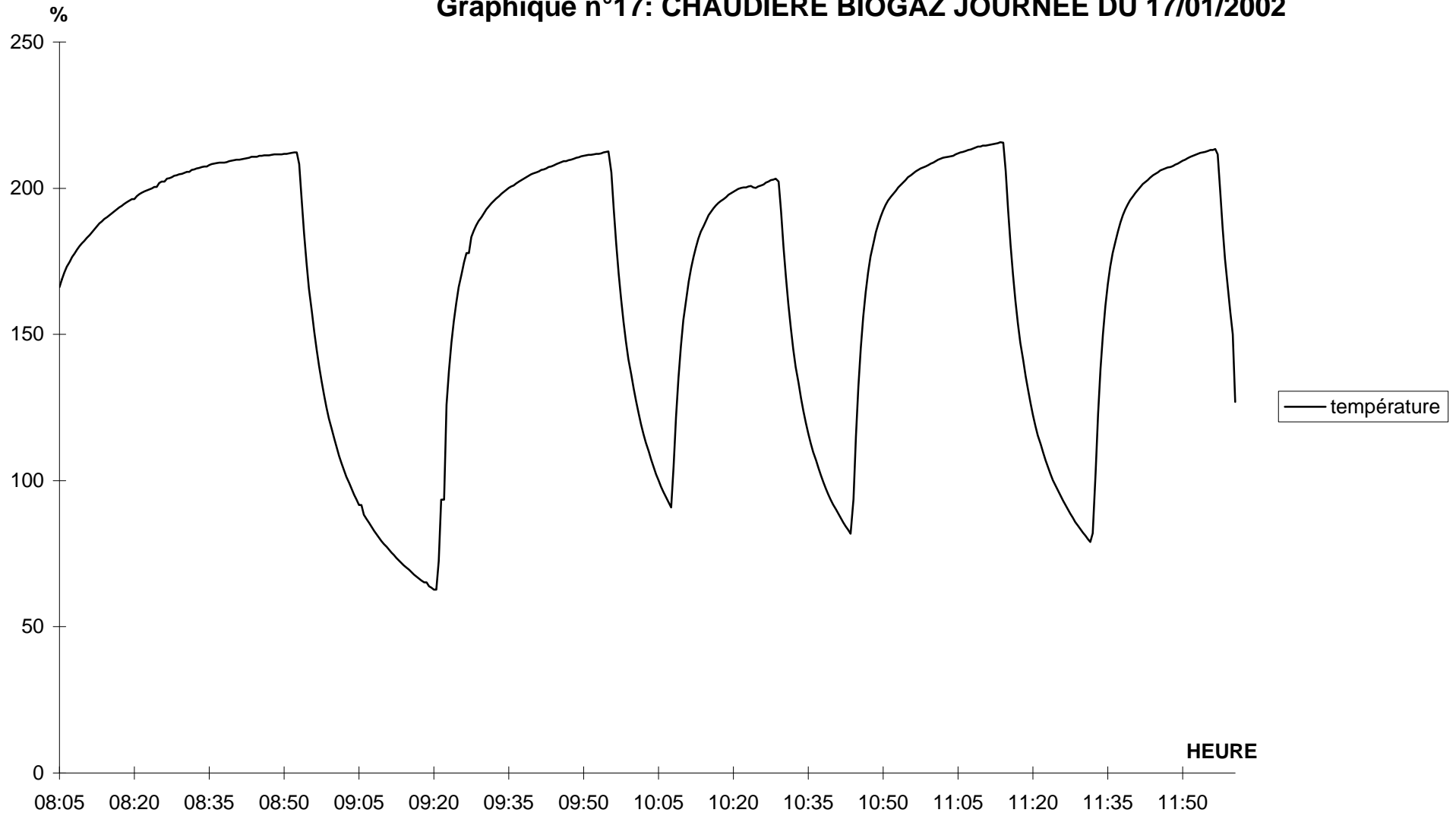
Graphique n°15: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 17/01/2002



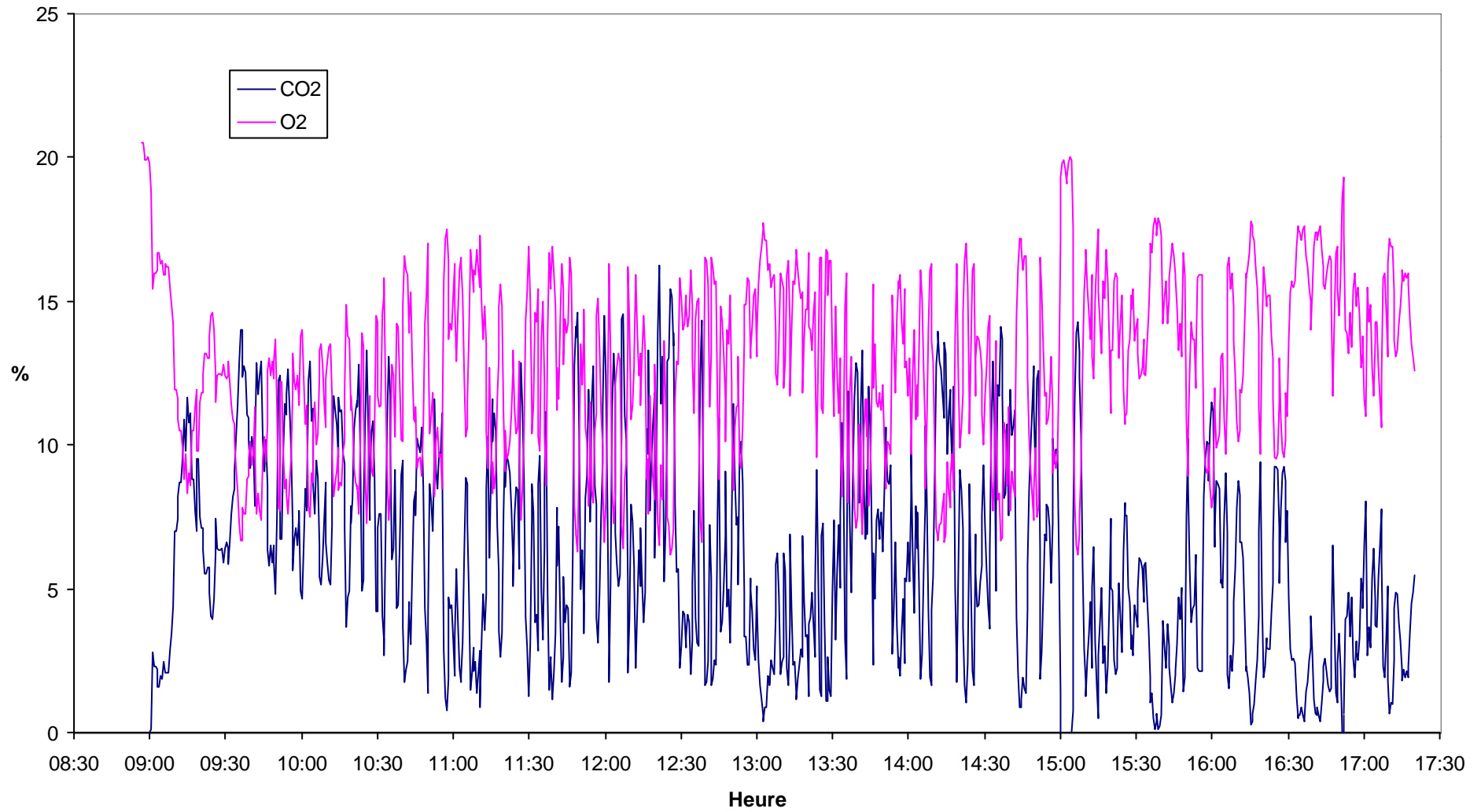
Graphique n°16: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 17/01/2002



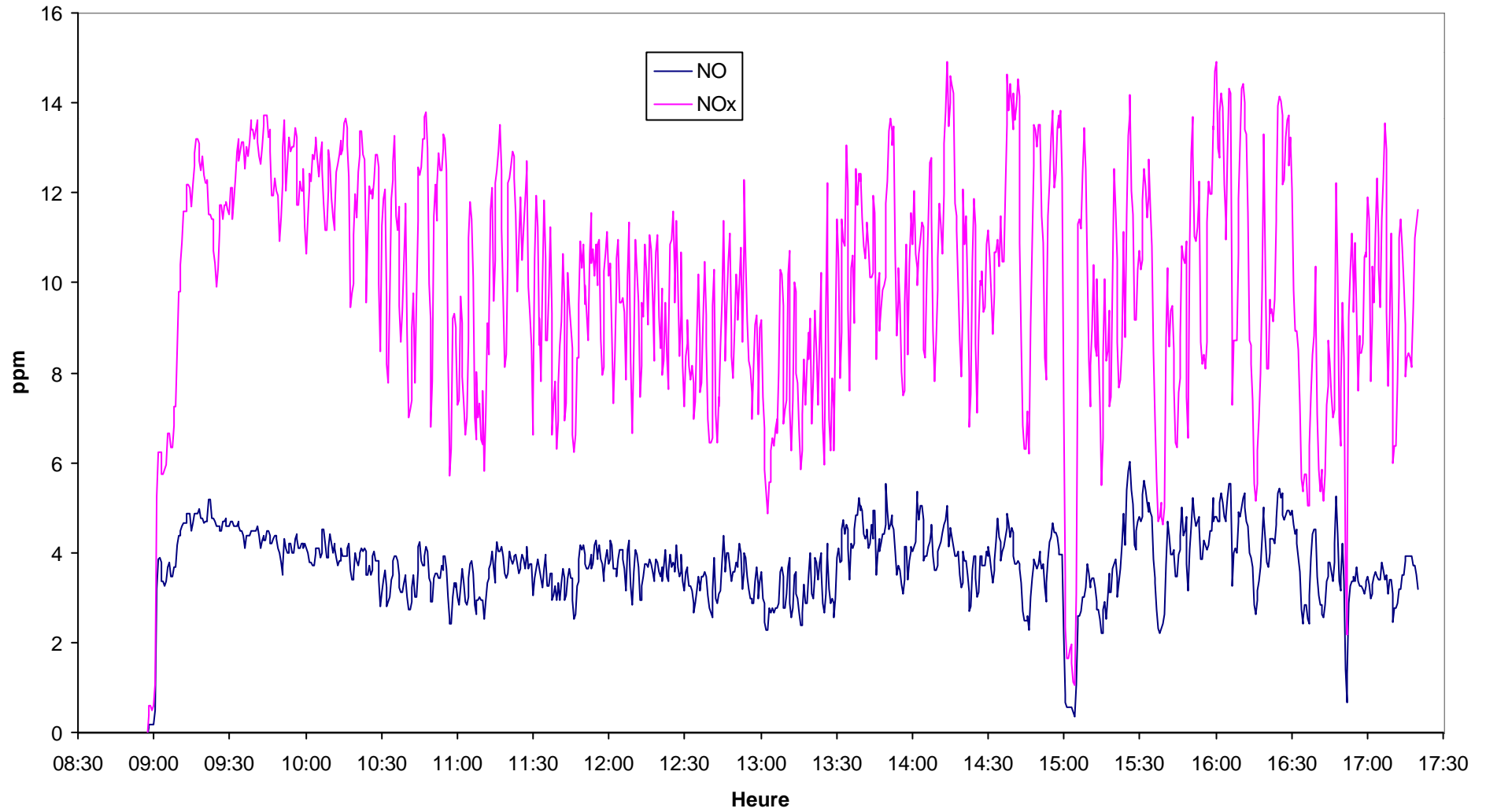
Graphique n°17: CHAUDIERE BIOGAZ JOURNEE DU 17/01/2002



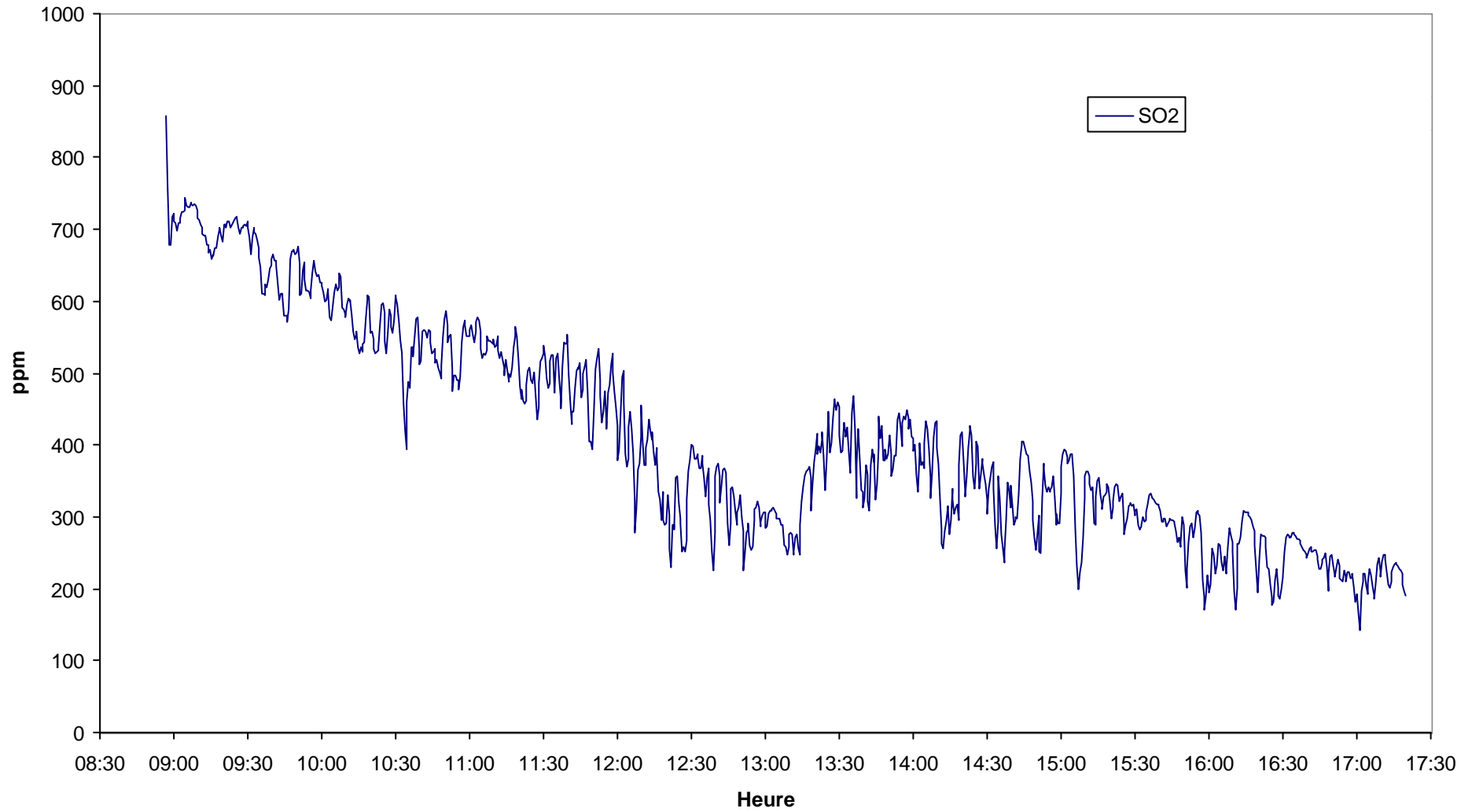
Graphique n°18: Emission de la torchère au 3-04-02



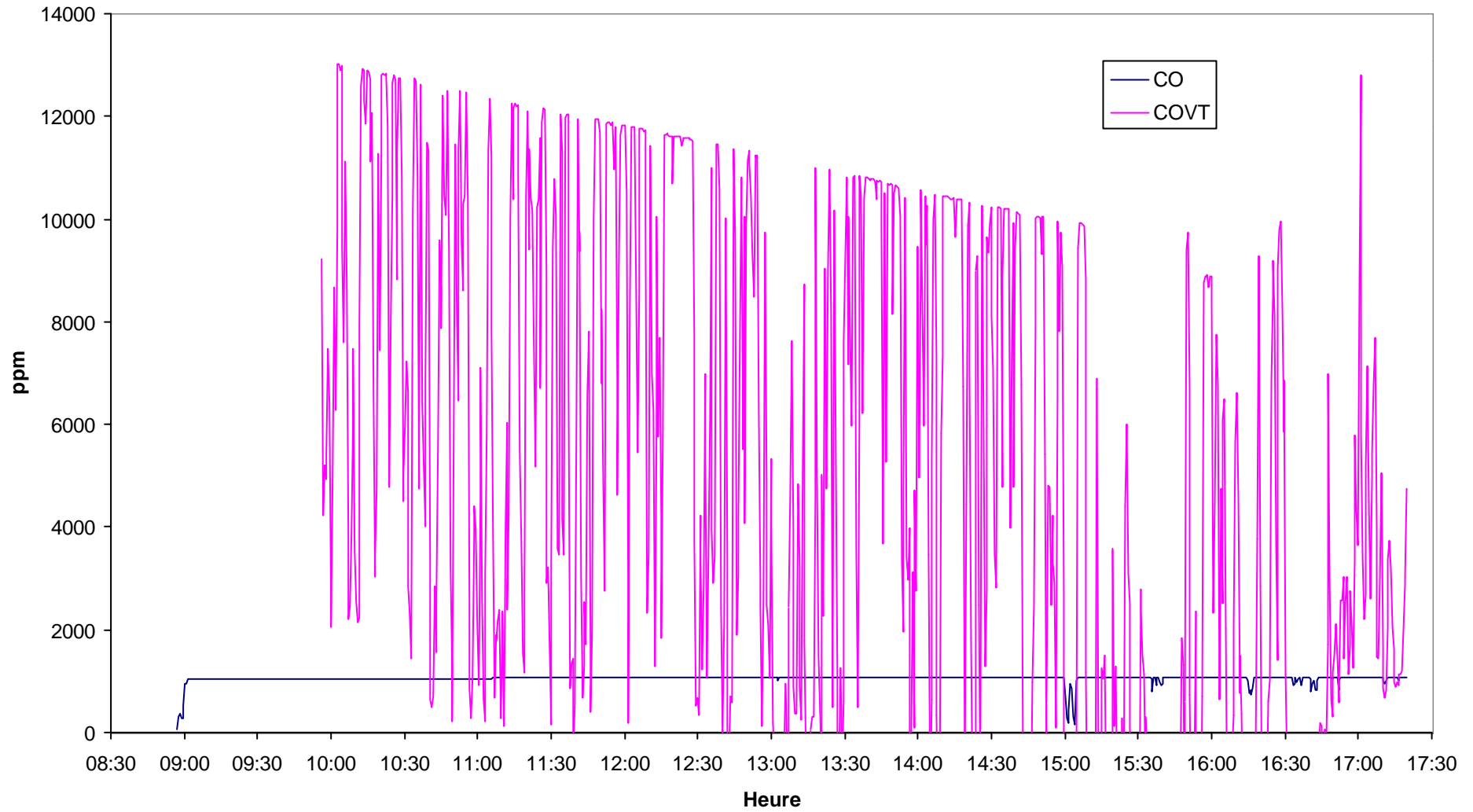
Graphique n°19: Emission de la torchère au 3-04-02



Graphique n°20: Emission de la torchère au 3-04-02



Graphique n°21: Emission de la torchère au 3-04-02



Graphique n°22: Température des effluents de la torchère au 3-04-02

