

# Comparatif expérimental des méthodes de détermination du Silicium total dans un biogaz et un biométhane

Hélène METIVIER, Marta GALERA-MARTINEZ,  
Rémy BAYARD, Vincent CHATAIN

# Contexte et problématique

Consommation  
**SILICONES**  
1 kg/an/habitant



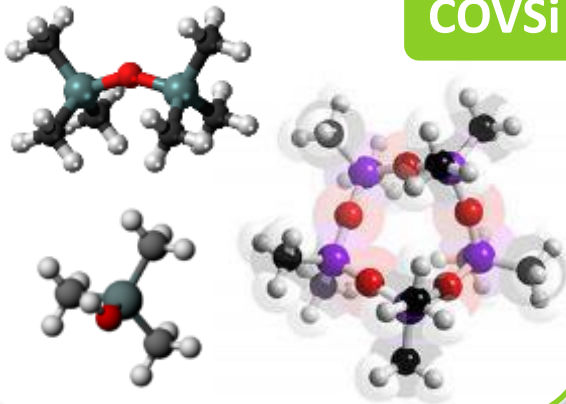
BIOGAZ/BIOMÉTHANE

VALORISATION



**COVSi**

Formation dépôts abrasifs



➔ Problèmes mécaniques  
Coûts, maintenance, arrêts...

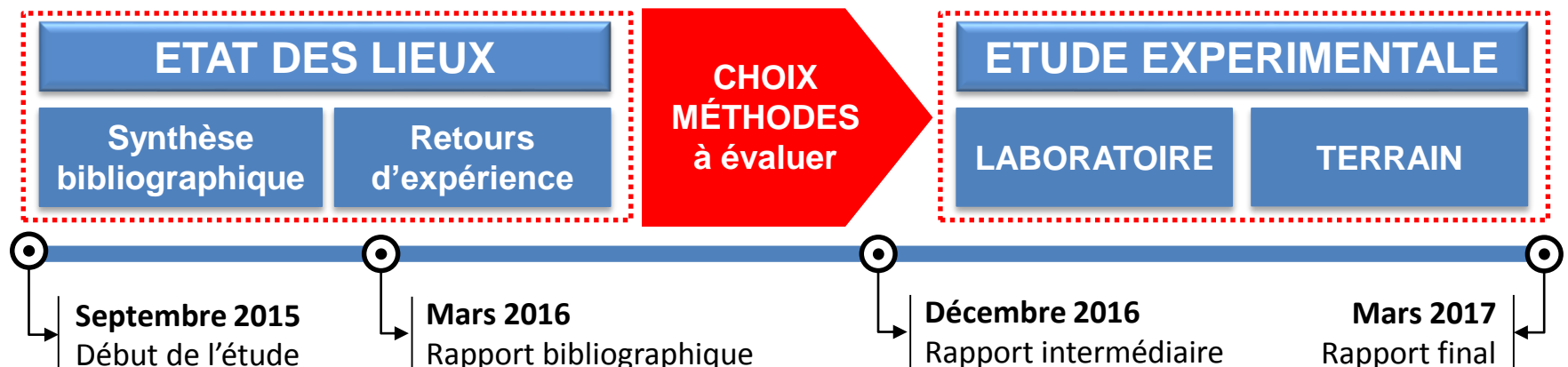
➔ Norme pour la qualité biométhane et bioGNV

# Objectifs et déroulement de l'étude RECORD

## OBJECTIFS

- Consolider et étoffer les connaissances scientifiques et techniques liées à la problématique « Silicium »
- Comparer différents appareils et méthodes de quantification des COVSi dans le biogaz et évaluer leur applicabilité au biométhane
- Regard critique sur la fiabilité des mesures par rapport aux valeurs seuils

## DEROULEMENT DE L'ETUDE



# Méthodes analytiques

- **Méthodes de référence**
  - GC-FID (laboratoire)
  - GC-MS (terrain)
  
- **Méthodes discontinues (terrain)**
  - Sac tedlar + GC-MS
  - Tube adsorbant + TD-GC-MS
  - Barbotages + ICP-OES
  
- **Méthodes continues**
  - Technologie FTIR (2 appareils)
  - Technologie GC-IMS



# Conditions expérimentales

## En laboratoire : gaz synthétiques

- **Bouteilles-étalons** : fortes et faibles concentrations, plusieurs COVSi en mélanges
- **Mélangeur-diluteur** : à partir de D4 liquide ou d'une bouteille-étalon, gaz de dilution = N<sub>2</sub>
  - ➡ Seul moyen possible d'évaluer la justesse d'une mesure, **MAIS** matrice simplifiée
  - ➡ Incertitudes liées à la préparation des gaz

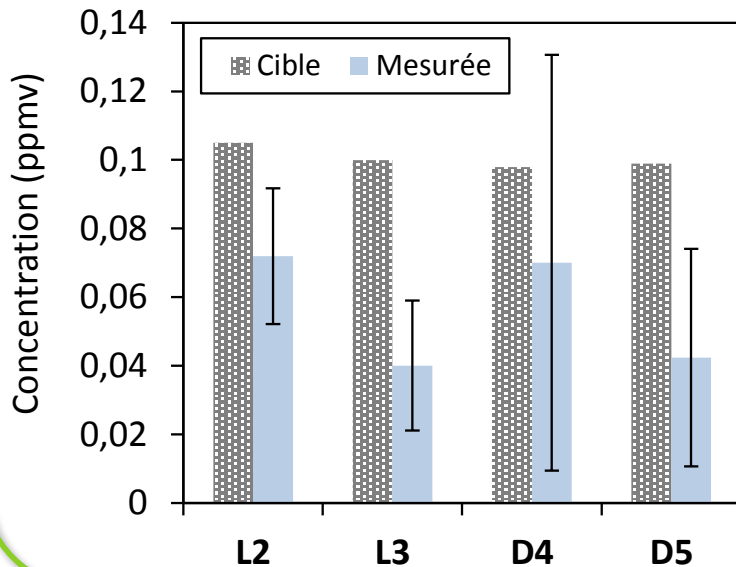
## Sur site : gaz réel

- **Biométhane, site STEP** : poste d'injection + amont/aval charbon actif
- **Biogaz, site ISDND** : biogaz brut
  - ➡ Matrice réelle, complexe : réalité du terrain
  - ➡ Incertitudes liées au prélèvement et à la conservation des échantillons

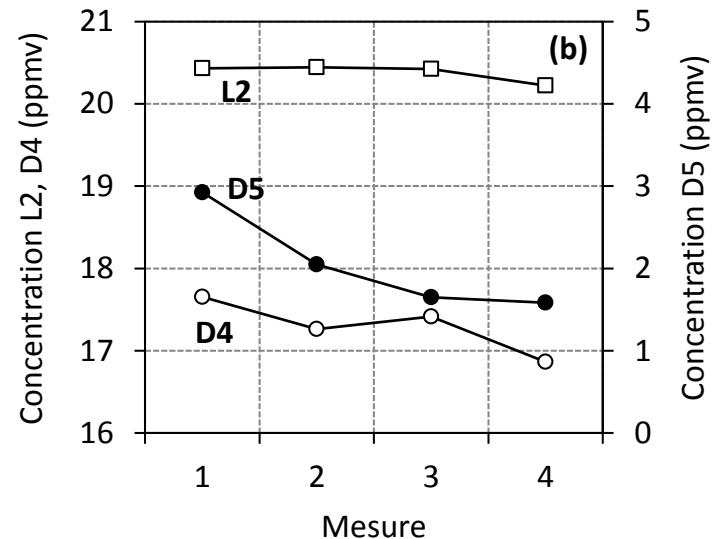
# Essais en laboratoire

- **Prélèvements en sac Tedlar : à l'origine de biais importants** → **A éviter**

Remplissages sacs Tedlar à partir d'une bouteille étalon / mesure par GC-IMS



Plusieurs analyses du même prélèvement / mesure par GC-FID

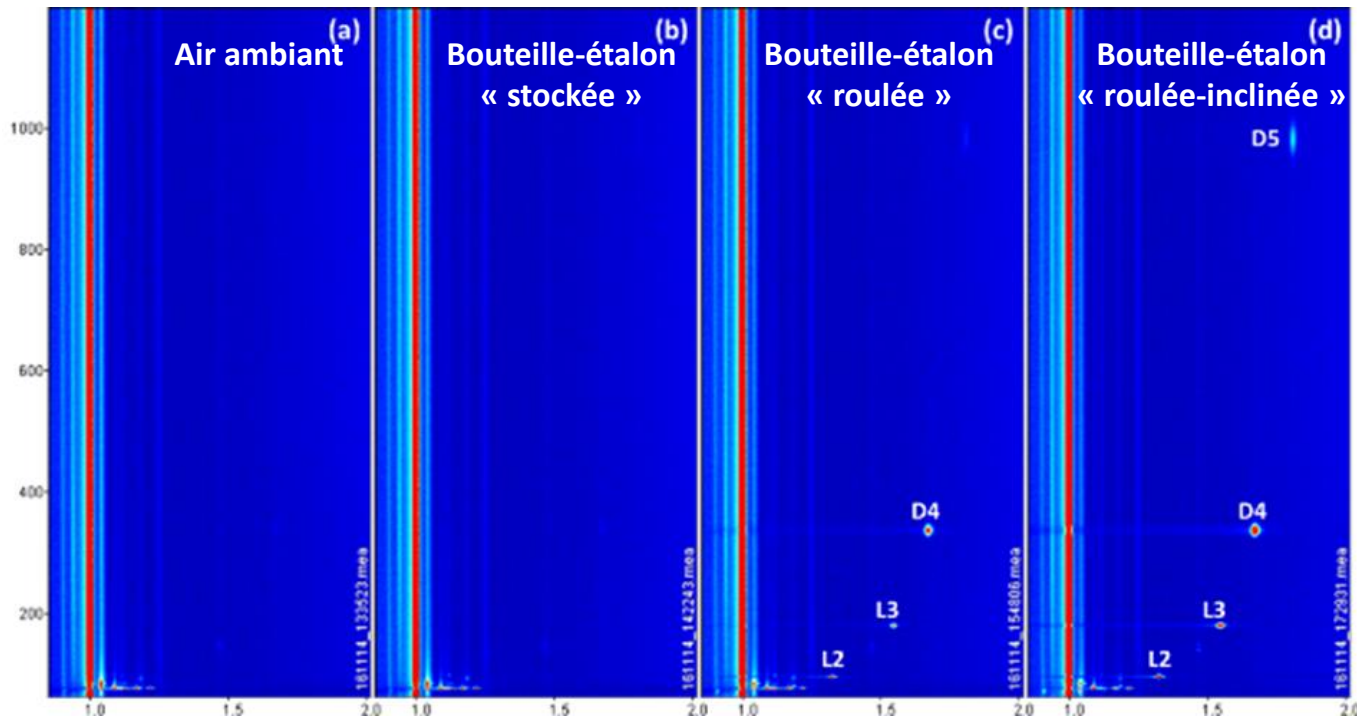


∇ technique analytique, **prélèvement primordial**

# Essais en laboratoire

- **Prélèvements en sac Tedlar** : à l'origine de biais importants → **A éviter**
- **Bouteilles-étalons** : utilisation délicate
  - Points sensibles : ✓ Homogénéité du gaz
  - ✓ Influence de la température

## Résultats GC-IMS





# Essais en laboratoire

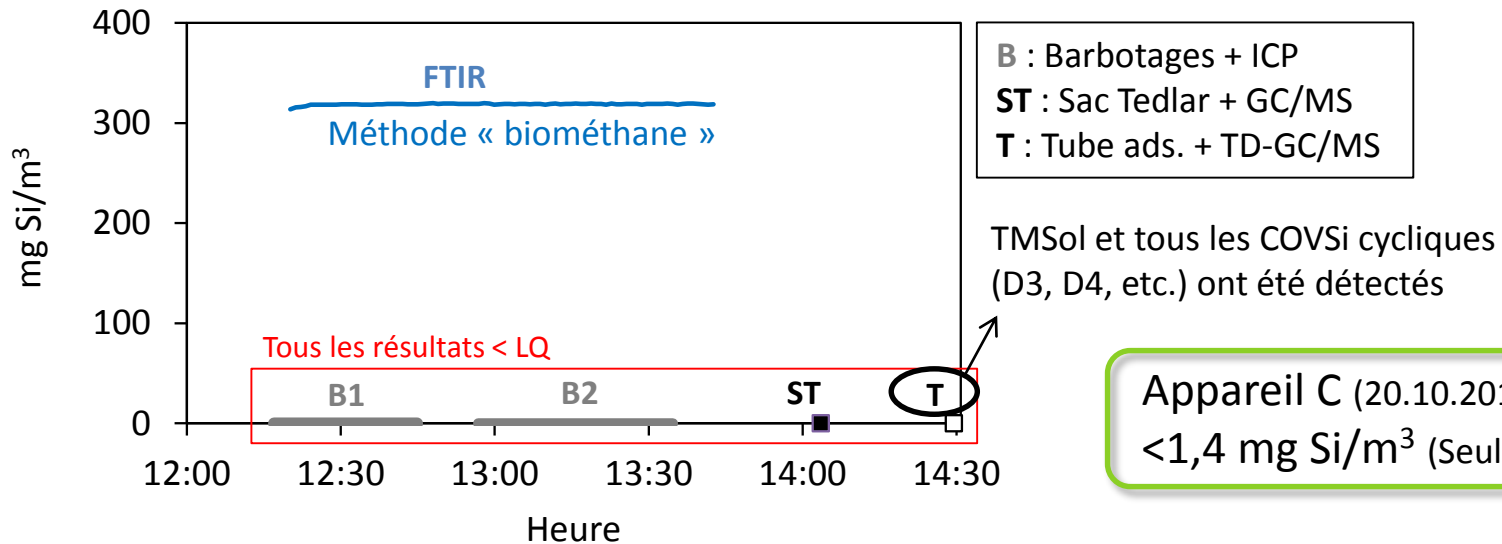
- **Prélèvements en sac Tedlar** : à l'origine de biais importants → **A éviter**
- **Bouteilles-étalons** : utilisation délicate
- **Mélangeur-diluteur** : perte de fiabilité pour les facteurs de dilution élevés
  - Origine des biais : analyseur ou préparation du gaz ?
- **Analyseurs FTIR**
  - Bonne linéarité, bonne reproductibilité, stabilisation rapide de la mesure (< 3 min)
  - Justesse ?
    - Analyseur A : 2 méthodes d'exploitation des spectres → ≠ Résultats
- **Analyseur GC-IMS**
  - Adapté pour les faibles concentrations
  - TMSol toujours surestimé, justesse et incertitude satisfaisantes pour les autres COVSi



# Essais sur sites – Biométhane/STEP

➡ Mesures : poste d'injection / avant odorisation

## Comparaison des résultats exprimés en Si total



Appareil C (20.10.2016) :  
<1,4 mg Si/m<sup>3</sup> (Seul D4 détecté)

## Résultats FTIR / Analyseur A

➡ Résultats donnés par COVSi = cohérents  
Résultats donnés en Si total = incohérents

➡ Problème méthode de traitement des données

# Essais sur sites – Biométhane/STEP

➡ Mesures : amont/aval silos CA

## Comparaison des résultats exprimés en Si total

Prélèvement et analyse	Biogaz brut : amont silos CA		Aval silos CA = amont membranes	
	Heure	mg/m <sup>3</sup>	Heure	mg/m <sup>3</sup>
Appareil C (GC-IMS)	13h22	< 4,7 <sup>(1)</sup>	11h53	< 1,8
Barbotage et ICP-OES	15h07	3,2	11h07	0,7
Sac Tedlar et GC/MS	15h15	6,2 <sup>(2)</sup>	15h15	0,3 <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> D4, D5 et D3 (et TMSol) quantifiés

<sup>(3)</sup> L5, D3, D4, D5 et D6 quantifiés

<sup>(2)</sup> TMSol, L3, L4, L5, D3, D4, D5 et D6 quantifiés

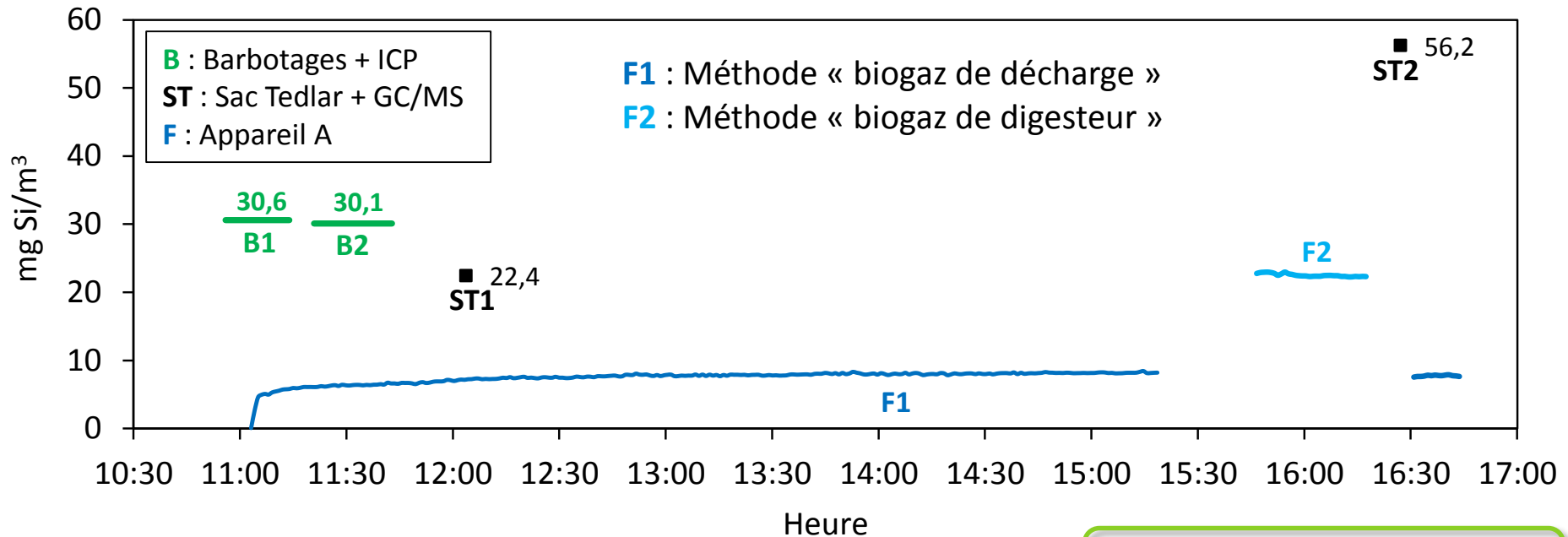
➡ Résultats ≠ selon techniques

➡ Difficile de conclure

# Essais sur sites – Biogaz/ISDND

➡ Mesures sur biogaz brut séché

## Comparaison des résultats exprimés en Si total



➡ Résultats très variables selon techniques

➡ Analyseur FTIR A : problème méthode ➡ **Influence prise en compte matrice**

# Conclusions – Analyseurs COVSi en ligne

## Analyseurs FTIR

- **Points forts :** ✓ Rapidité d'analyse  
✓ Mesure également CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>
- **Points faibles :** ✓ Traitement des spectres ➡ utilisateur dépendant du spécialiste  
✓ Appareil A : nécessité d'adapter la méthode selon les matrices

➡ **Utilisation pour qualité biométhane = non validée actuellement**

## Analyseur GC-IMS

- **Points forts :** ✓ Limites de détection et de quantification basses, grande sensibilité  
✓ Visualisation des résultats sous forme d' « empreinte »
- **Points faibles :** ✓ Consommation N<sub>2</sub> en continu  
✓ Uniquement pour faibles concentrations (∃ limite haute de quanti)  
✓ Problème de quantification du TMSol

➡ **Utilisation pour qualité biométhane = non validée actuellement, prometteuse**

# Conclusions – quanti $\text{Si}_{\text{tot}}$ /norme

**RAPPEL :** pour les techniques chromatographiques et FTIR, la détermination du Si total repose sur la détection et la quantification des différents COVSi

- **Teneur Si total :**

Difficile de mesurer avec précision dans des conditions réelles → **Résultats très variables n'indiquant que des ordres de grandeur**

- **Effet matrice :**

Une technique étalonnée de manière satisfaisante en laboratoire peut ne pas donner de résultats fiables sur le terrain

**Les techniques actuellement disponibles pour la quantification du Si total ne permettent pas de certifier le respect de teneurs seuils comprises entre 0,1-1 mg Si/m<sup>3</sup>**

- **Application d'une norme :**

Manque de protocoles standards : étalonnage, prélèvement, mesure