

5eme Journées de la Méthanisation : Applications Agricoles et Industrielles

Protocole de vérification de la conformité du biométhane pour injection

Retour d'expérience sur une installation pilote en injection sur réseau porteur

J. Sapède, S. Fiévet, R. T'Jampens, Laboratoires WESSLING
M. De Renty, F. Bayle, GRTgaz

CONSULTANCY

ANALYSIS

PLANNING

SINCE 1983



Un groupe Européen, totalement indépendant

Fondé en 1983, par le Dr. Erwin WESSLING, le groupe possède une dimension internationale tout en conservant sa totale indépendance, et un actionnariat familial :

- 32 implantations dans le monde
- 18 laboratoires analytiques spécialisés
- 1 centre de recherche universitaire
- 1100 salariés
- 70 M€ de CA
- 3 implantations en France



Un métier historique : l'analyse

- Sites et sols pollués
- Eaux
- Déchets / méthanisation / CSR / biocombustibles
- Gaz / biogaz / air ambiant / expo pro
- Qualité des produits / émissions COV / Bâtiments HQE
- Microbiologie alimentaire / Contact alimentaire
- Cosmétique / pharmacopée
- nanotechnologies



- **Assurer le suivi de la qualité du biométhane**

- Paramètres suivis en continu sur le poste d'injection
- Quantification de contaminants traces

Spécification	Type de contrôle	Spécification technique
PCS à 0°C et 1,01325 bar	continu	Gaz H : 10,70 à 12,80 kWh/Nm ³ Gaz B : 9,50 à 10,50 kWh/Nm ³
Indice de Wobbe à 0°C et 1,01325 bar		Gaz H : 13,64 à 15,70 kWh/Nm ³ Gaz B : 12,01 à 13,06 kWh/Nm ³
Densité		0,555 à 0,700
Point de rosée eau		≤ -5°C à la PMS
Teneur en oxygène		≤ 0,7 %mol
Teneur en soufre H ₂ S		≤ 5 mgS/Nm ³
Teneur en CO ₂		≤ 2,5 %mol
Teneur en THT		15 à 40 mg/Nm ³
Teneur en soufre total	périodique	≤ 30 mgS/Nm ³
Teneur en soufre mercatique		≤ 6 mgS/Nm ³
Point de rosée hydrocarbures		≤ -2°C de 1 à 70 bar a
Hg		≤ 1 µg/Nm ³
Cl		≤ 1 mg/Nm ³
F		≤ 10 mg/Nm ³
H ₂		≤ 6 %mol
CO		≤ 2 %mol
NH ₃		≤ 3 mg/Nm ³

- **Mettre au point un protocole opérable par les équipes de terrain de GRT gaz :**

- Échantillonnage sur canalisation en pression (70 bars)
- Respect des consignes de sécurité
- Limitation du temps passé en opération
- Possibilité de contre-analyse
- Limites de détection inférieures aux spécifications techniques

- **Techniques analytiques et supports :**

- Des méthodes normées

Paramètre	méthode analytique	Norme
Chlore / Soufre / Fluor total	IC Combustion	ISO 6326-5
Mercaptans	GC-FPD	NIOSH 2543
Point de rosée hydrocarbures	GC-MS/FID	ISO 23874
Mercure	AAS / ICP-MS	BIA 8530 / NIOSH 6009 / Metropol M-114 / ISO 17294-2
Ammoniac	Spectrophotométrie	NIOSH 6015 / MSZ 21862-6
Monoxyde de carbone	Spectrométrie infrarouge	VDI 3860-2
Hydrogène	GC-FID	VDI 3860-2

- Supports adsorbants, stables, supportant le transport + pas de manipulation de produits



- **Système d'échantillonnage mobile compatible haute pression (70 bars) :**

- multivoies pour limiter le temps d'opération + prise d'essai pour contre-analyse
- Contrôle précis des débits pour l'échantillonnage sur supports adsorbants
- Couplage avec des moyens analytiques lourds en laboratoire

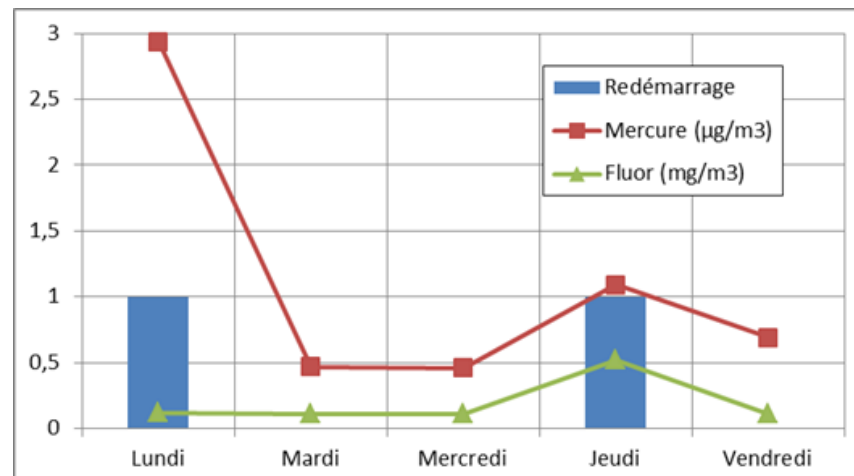


- Campagne de mesure au démarrage (Site de Chagny)**

- Le mercure hors spécifications à plusieurs reprises lors de la campagne
- Tous les autres paramètres sont largement inférieurs aux spécifications

Bilan mesures chagny au démarrage						
Date	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Conformité
Teneur en O2 (%vol.)	0,8	0,3	0,2	0,1	0,1	contrôle
Teneur en CO (ppmv)	9	5	4	4	4	<2 %vol
Concentration NH3 (mg/m3)	<0,61	<0,92	<0,95	<0,94	<0,89	<3 mg/m3
Concentration Hg (µg/m3)	2,94	<0,47	<0,46	1,09	0,69	<1 µg/m3
Concentration Chlore (mg/m3)	<0,223	<0,246	<0,207	<0,246	<0,235	<1 mg/m3
Teneur en H2 (%vol.)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		<6 %vol
Concentration Soufre (mg/m3)	<3,74	<3,69	<3,78	<4,13	<3,83	<30 mg/m3
Concentration Fluor (mg/m3)	<0,12	<0,11	<0,11	0,52	0,11	<10 mg/m3
PDR en C5-C12 (mg/m3)	<1	<1	<1	<1	<1	<2°C
Mercaptans (mg/m3)	<0,19	<0,19	<0,18	<0,18	<0,19	<6 mg/m3 eq. S

- Les dérives sur le mercure (et Fluor) semblent concomitantes aux redémarrages de l'installation -> accumulation et relargage du mercure au redémarrage de l'injection



- **Vérifier l'hypothèse sur les dépassements de seuil sur le mercure**
 - Campagne complémentaire avec redémarrage de la station le matin de l'opération
 - Protocole de vérification :
 - 1 prélèvement continu, sur 4 heures
 - 2 prélèvements ponctuels, sur 2 heures (matin et après-midi suivant le redémarrage)
 - 2 techniques analytiques différentes :
 - Solution de barbotage KMnO_4 + ASS (EN 13211 / VDI 3868-2 / eq. ISO 6978)
 - Tube adsorbant hopcalite + ICP-MS (NIOSH 6009 / ISO 17294-2)
 - Débits et volumes de prélèvement adaptés à chaque technique

Comparatif					
Mise en œuvre	Mesure ($\mu\text{g}/\text{abs}$)	Durée de prélèvement (min)	Débit (l/min)	Concentration	Conformité
Matin (EN 13211)	0,0123	120	0,1	1,03	NON
Après midi (EN 13211)	0,011	120	0,1	0,92	OUI
journée	0,2	240	1	0,83	OUI

- **Résultats**
 - La technique analytique a peu d'importance sur le résultat
 - Immédiatement après le redémarrage de la station : Mercure hors spécifications
 - ½ journée après redémarrage : Mercure OK
 - Prélèvement long sur la journée : Mercure OK
 - Le régime de démarrage génère le relargage de mercure par « bouffées » -> nécessité d'anticiper le redémarrage si contrôle prévu + allonger les temps de prélèvement pour lisser les pics
 - Problématique similaire mais de moindre ampleur sur le Fluor -> éviter les prélèvements ponctuels après redémarrage

- **Contrôles de conformité**

- Le système échantillonneur mobile + labo est opérationnel et déployé sur le terrain par les équipes de GRT
- La plupart des paramètres contrôlés sont largement inférieurs aux spécifications du réseau
- Le régime de fonctionnement de l'installation est critique pour la réalisation des contrôles de conformité :
 - Nécessité d'organiser le planning et d'être réactif en cas de problème sur l'injection
 - L'utilisation de supports adsorbants avec des temps de prélèvement assez important permet de lisser les phénomènes de relargage

- **Le mercure : Un paramètre critique pour les contrôles de conformité :**

- Accumulation puis relargage lors du redémarrage de l'installation (confirmé sur d'autres sites d'injection) -> organisation rigoureuse de la campagne + prélèvements longs pour lisser les pics
- Spécifications très basse -> moyens analytiques adéquats
- Prélèvements longs + échantillon de contrôle -> prélèvement multivoies pour limiter le temps sur site