

# Mise en danger des installations énergétiques des biogaz par les siloxanes : la méthanisation agricole est-elle concernée ?

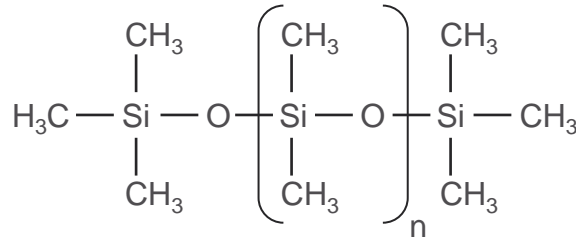


**5<sup>èmes</sup> journées de la méthanisation**  
*Chambéry (6-8 /12/2016)*

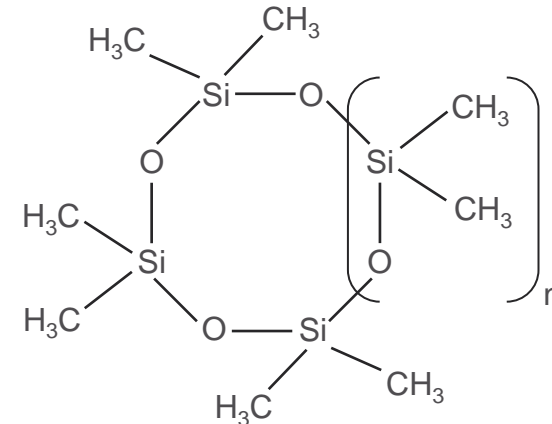
# Les siloxanes ?

- Ce sont des silicones d'un point de vue chimique : courtes chaînes (Si-O)<sub>n</sub>
- Ce sont des Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi)
- Ce sont des molécules de synthèse, elles n'existent pas dans la nature

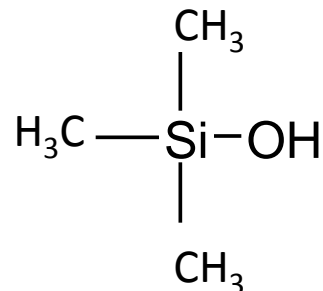
## Linéaires : L2, L3, L4



## Cycliques : D3, D4, D5, D6



## Triméthylsilanol (Tmsol)



# Objectifs

**Les biogaz issus de la méthanisation  
« agricole » peuvent-ils être concernés  
par la présence de siloxanes ?**

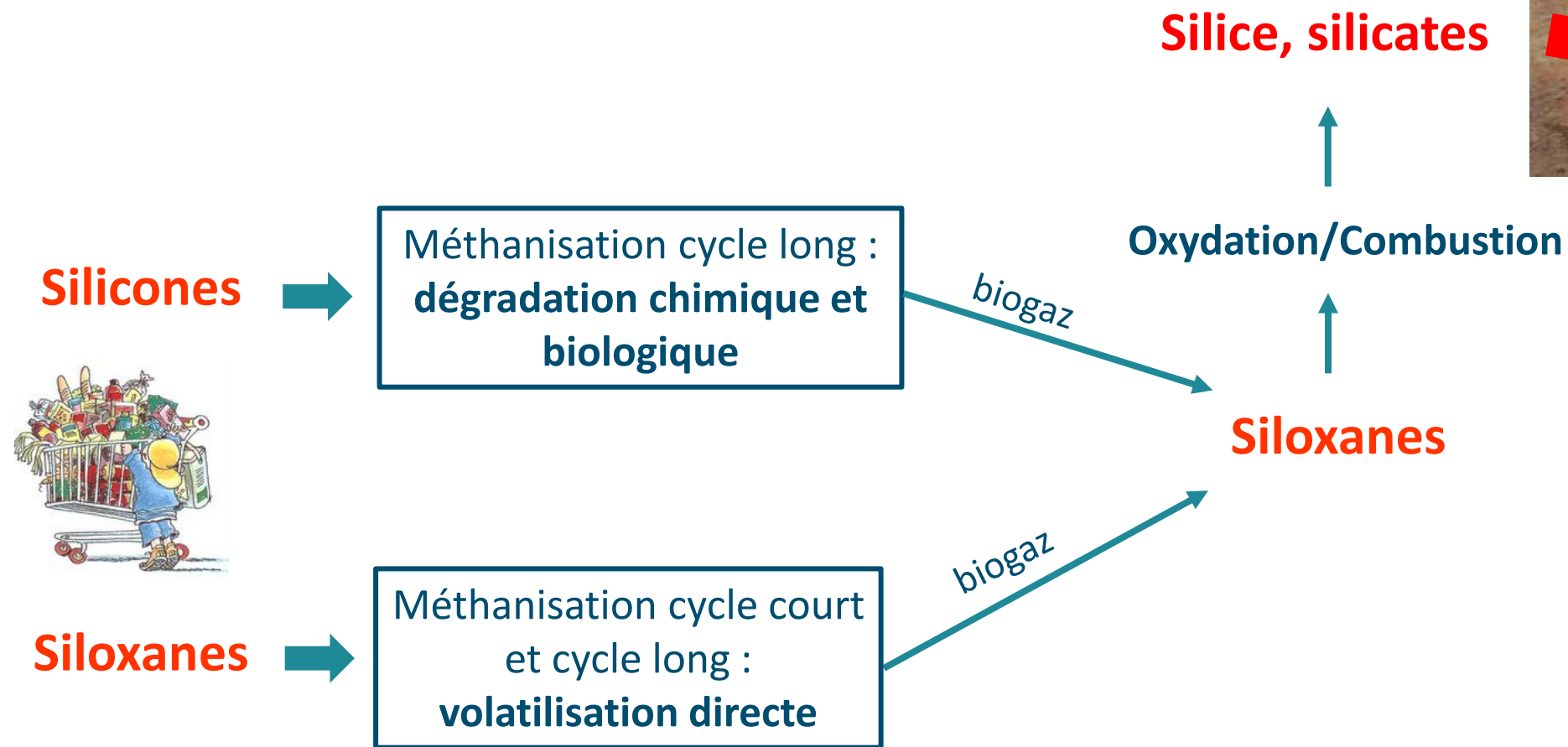
Rappel de la  
problématique

Retours d'expérience

Réponse à  
la  
question...

**Et enseignements !**

# Modes d'entrée des siloxanes dans les biogaz



## Concrètement : exemple de calcul

1 mgSi/Nm<sup>3</sup>

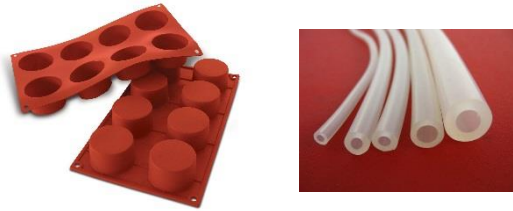
50 m<sup>3</sup> biogaz/h

1 kg Silice/an

moteur de 100 kW

Soit l'équivalent d'1 kg de sable.....

# Spécificités et connaissances selon la filière



ISDND



20 à 50 mgSi/Nm<sup>3</sup>



STEP



1 à 10 mgSi/Nm<sup>3</sup>

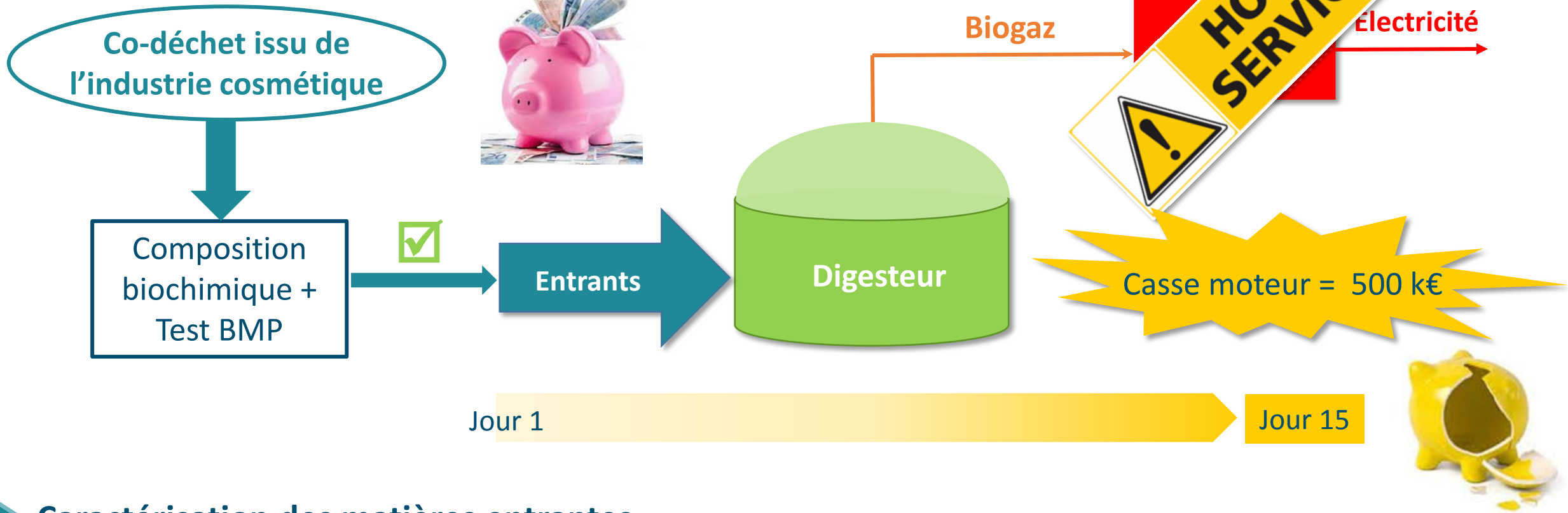


Métha agri



? mgSi/Nm<sup>3</sup>

# Présence de siloxanes dans un biogaz agricole : Teaser



## ► Caractérisation des matières entrantes

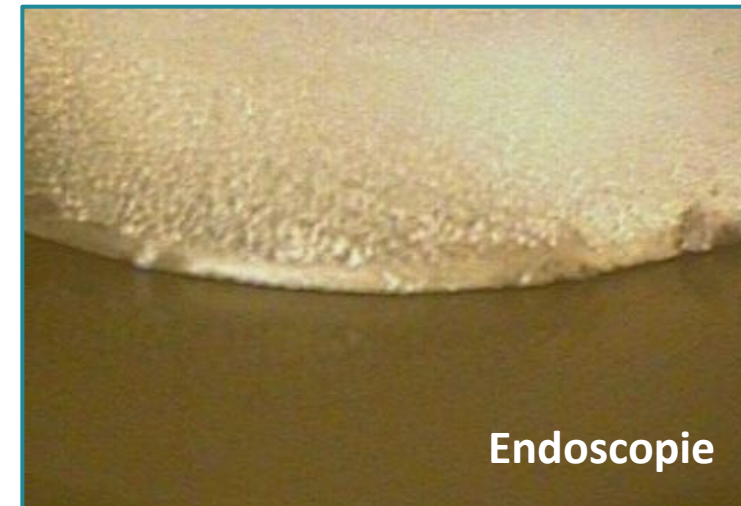
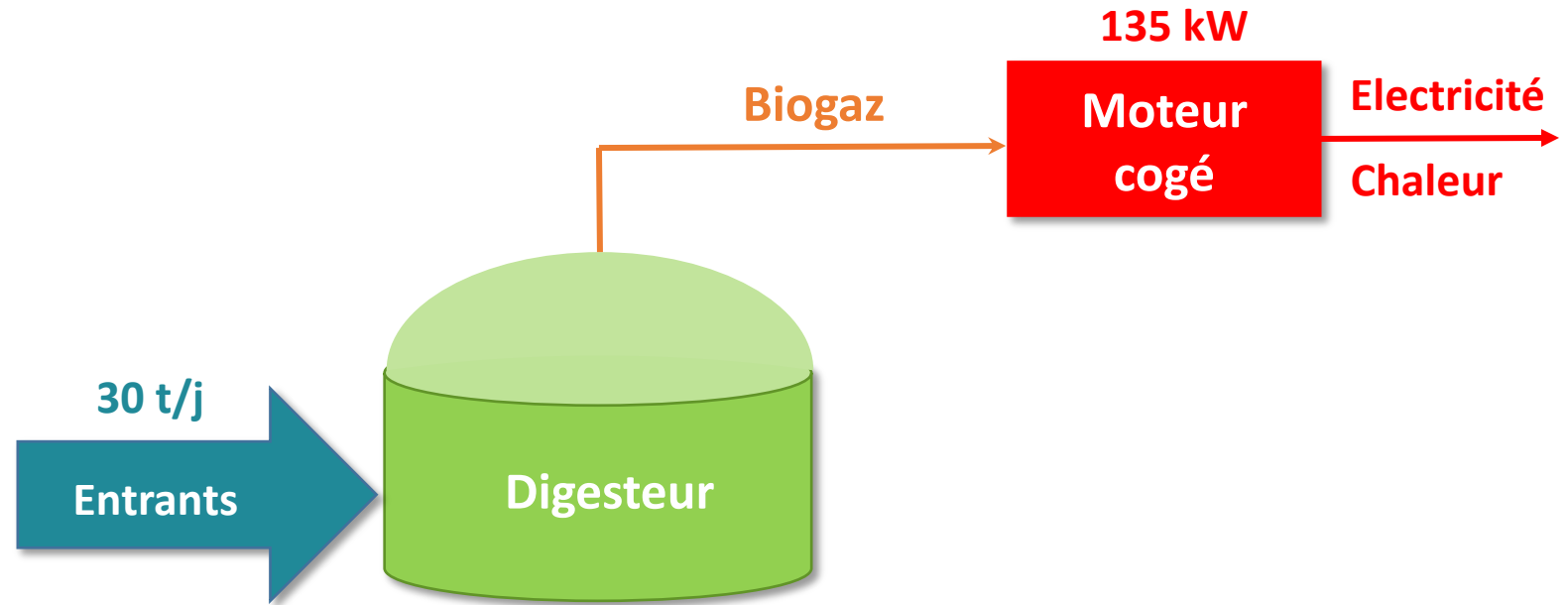
Composition biochimique + test BMP

➡ Intérêt de l'entrant / biologie du digesteur = **production de biogaz**

➡ Pas d'information sur les **composés nuisibles** lors de la **valorisation du biogaz**

# Méthanisation agricole et problématique siloxanes

- Effluent élevage
- Ensilage
- Graisses abattoir
- Tourteau de citrus
- « Glycérine »





# Méthanisation agricole et problématique siloxanes

## ► Prestataire analyse

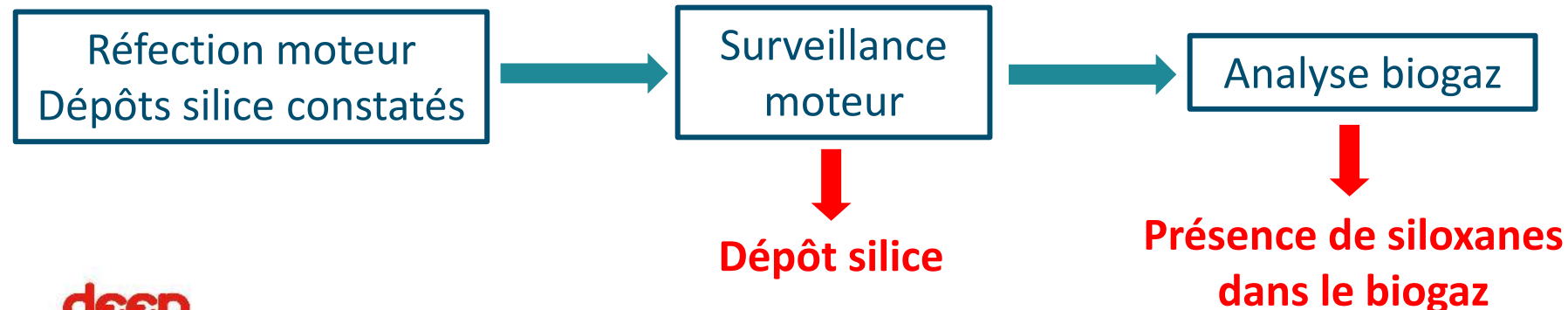
Prélèvement : sac Tedlar + tube adsorbant

Analyse en laboratoire : thermodésorption / GC/MS

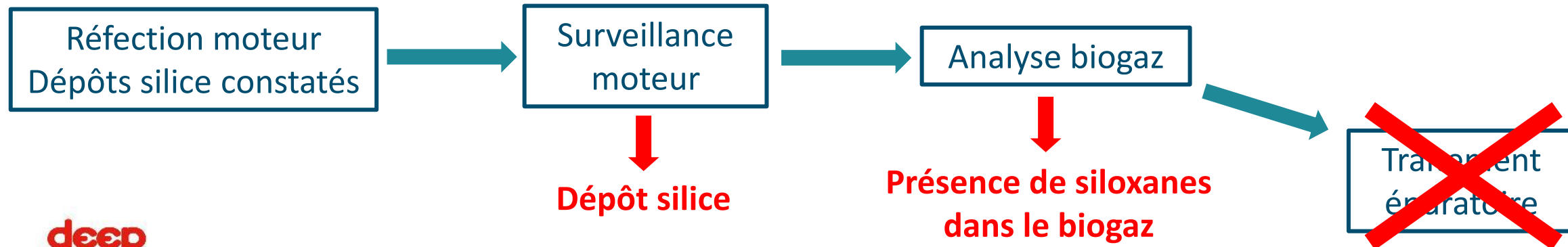
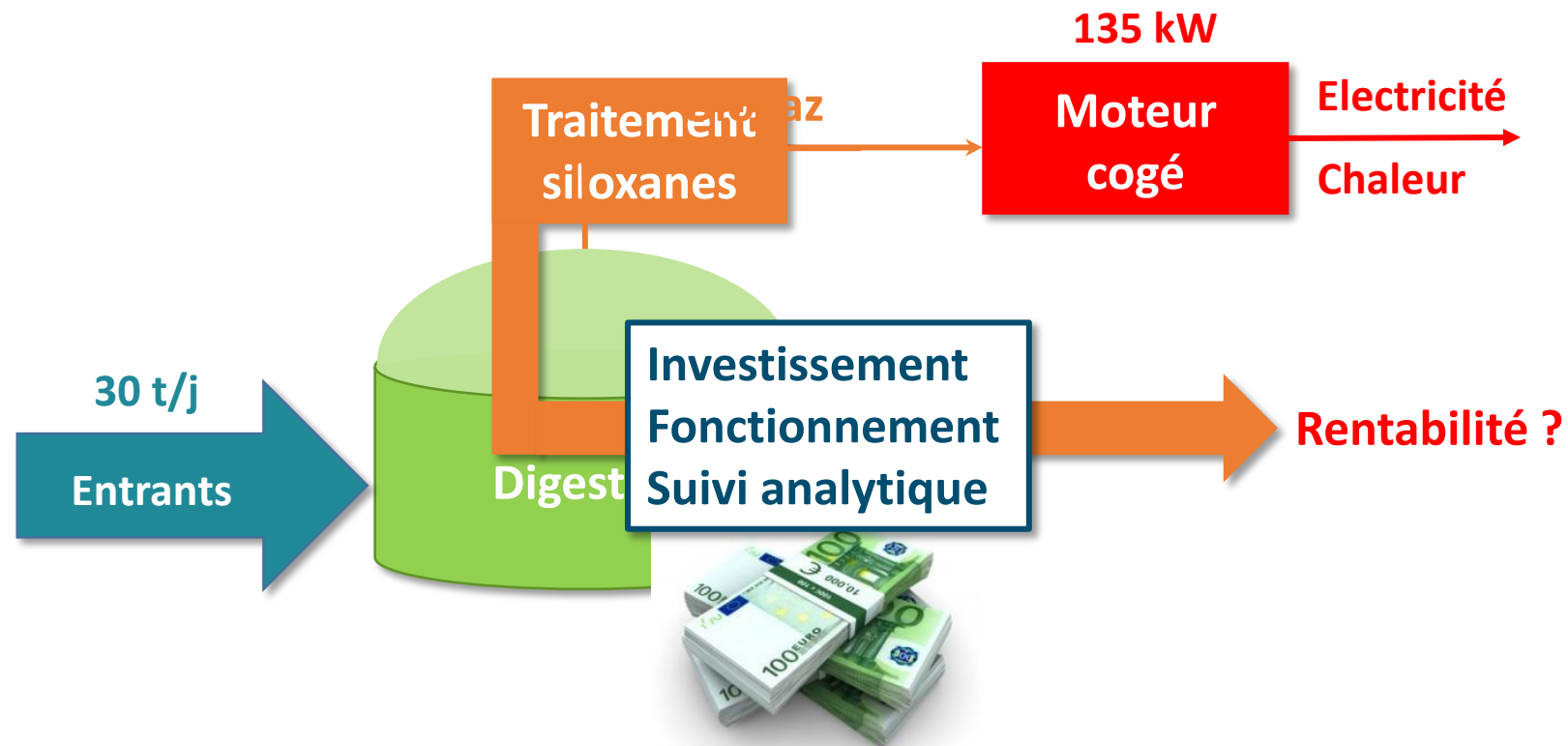
➔ **Total siloxanes : 12,9 mg/m<sup>3</sup>**  
**Soit 4,86 mgSi/m<sup>3</sup>**

➔ **10,4 mg SiO<sub>2</sub> / m<sup>3</sup> brûlé**

Siloxanes	µg/m <sup>3</sup>
TMSol	199
L2	<10
D3	24
L3	24
D4	42
L4	134
D5	11964
L5	345
D6	72



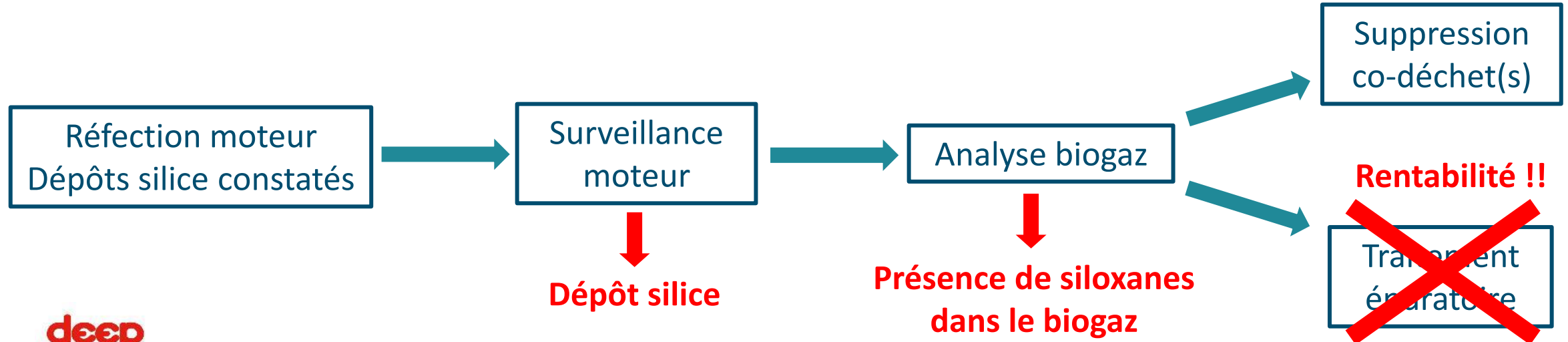
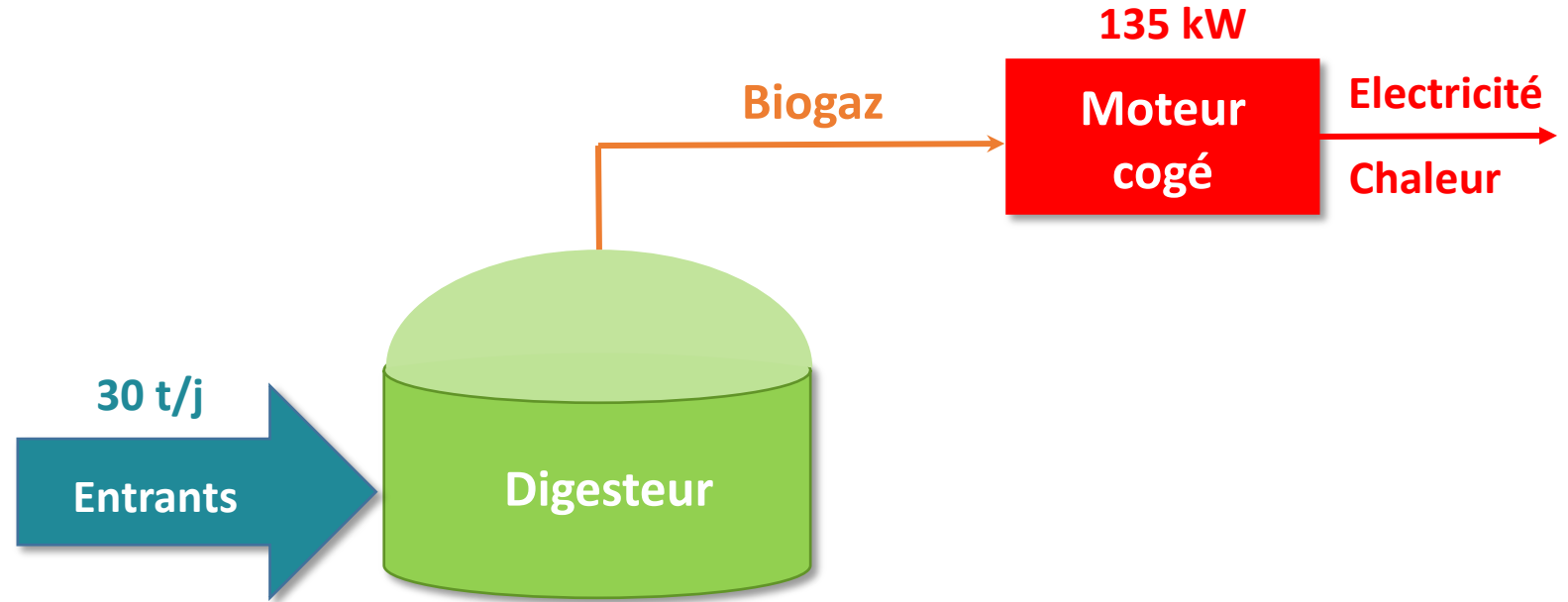
# Méthanisation agricole et problématique siloxanes



# Méthanisation agricole et problématique siloxanes



- Effluent élevage
- Ensilage
- Graisses abattoir
- Tourteau de citrus
- « Glycérine »



# Méthanisation agricole et problématique siloxanes



- Effluent élevage

- Ensilage

- Graisses abattoir

- Tourteau de citrus **1 g SiO<sub>2</sub> / kg MS** → **SiO<sub>2</sub> minérale : reste dans le digestat**

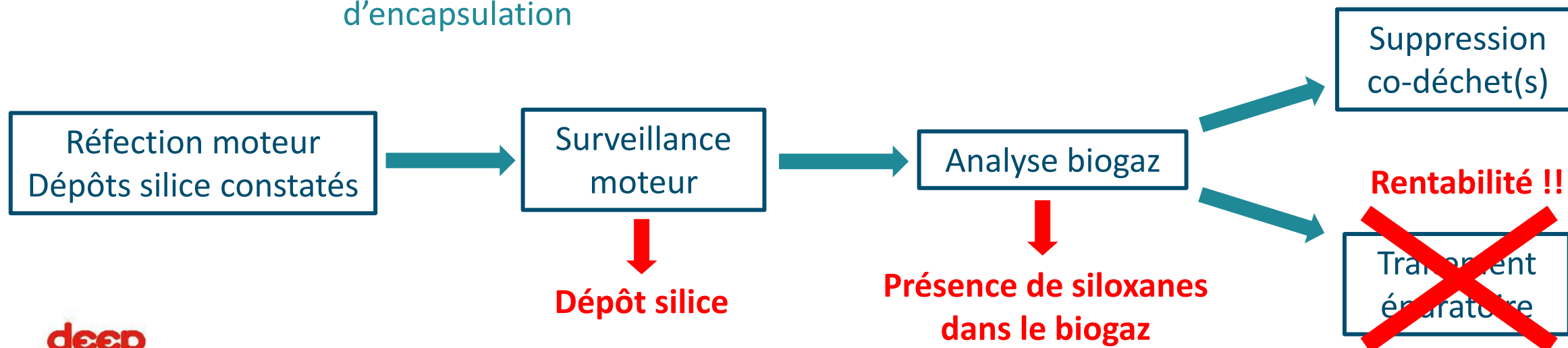
- « Glycérine » **SiO<sub>2</sub> < LQ** → **Pas de SiO<sub>2</sub> minérale, mais siloxanes ?**

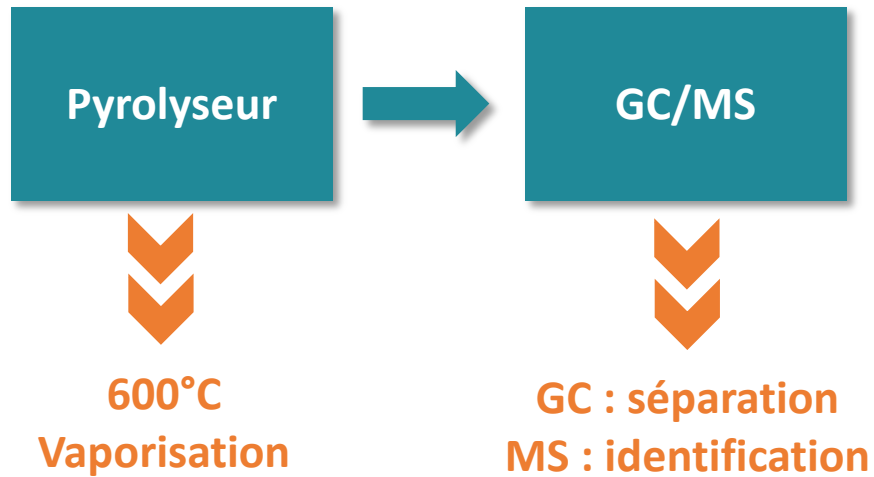
↳ Industrie pharmaceutique : 20 % glycérine  
déchet issu d'un procédé 50 % gélatine  
d'encapsulation

## ▶ Quelle analyse des matières entrantes ?

- Siloxanes ! → **Recherche prestataire = échec !**

- Silice ? → **Inadapté**





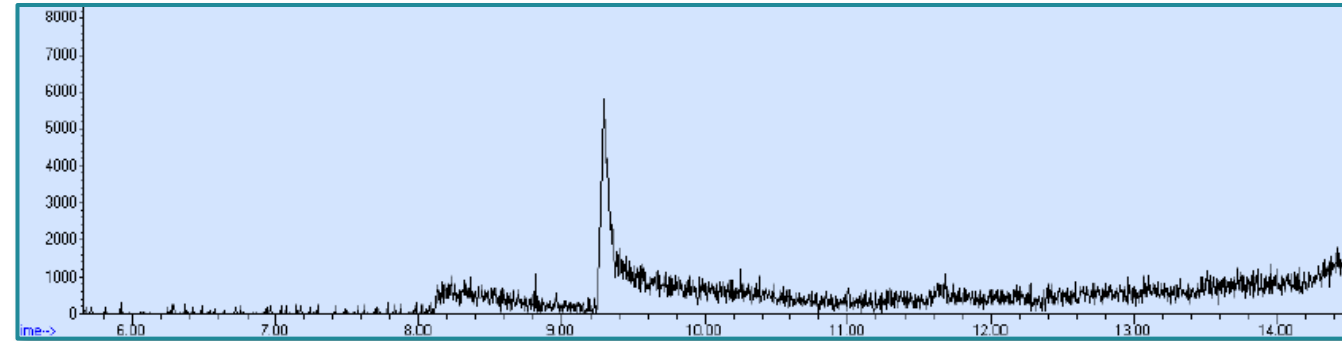
## ► Points forts de la technique

- Analyse d'échantillons solides et/ou liquides
- Pas de préparation de l'échantillon
- Durée analyse : 20-30 min

## ► Détection siloxanes

- Essai « Glycérine » : solide + liquide

➡ Recherche spécifique ions issus siloxanes



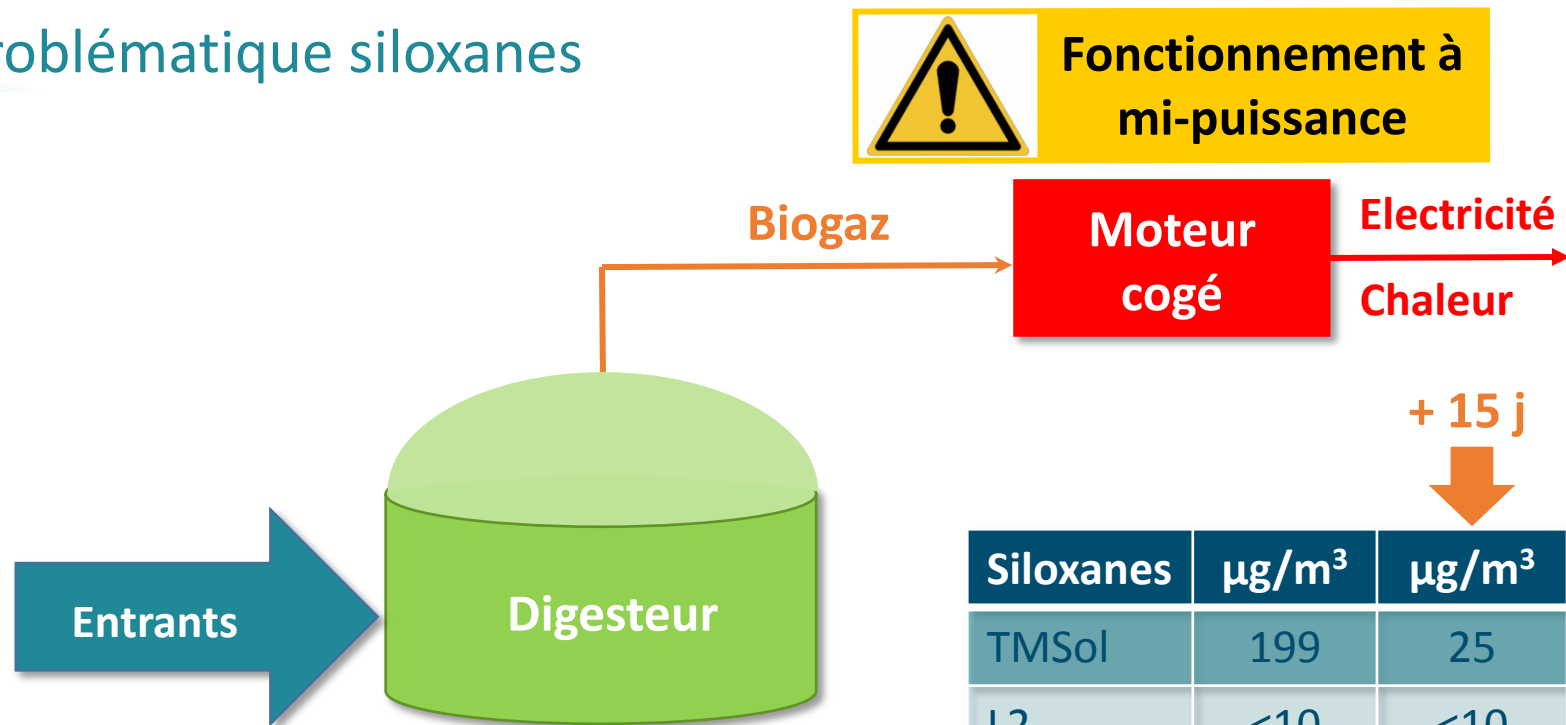
➡ Détection : D3, D4, D5 et D6  
L2, L3, L4 : non détectés  
TMSol : non détecté, masqué ?

➡ Nécessité d'optimiser les conditions d'analyse

➡ Technique prometteuse

# Méthanisation agricole et problématique siloxanes

- Effluent élevage
- Ensilage
- Graisses abattoir
- Tourteau de citrus
- ~~« Glucosé »~~  
25€ / t



Siloxanes	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
TMSol	199	25
L2	<10	<10
D3	24	<10
L3	24	<10
D4	42	<10
L4	134	20
D5	11964	329
L5	345	10
D6	72	<10

## ► Actions et bilan

➡ Attendre 1 à 3 temps de séjour pour retour qualité biogaz

➡ Dilution 1/3 digesteur (lisiers)

➡ De mars à septembre :

- Pertes d'exploitation : 600 € / j
- Réparation moteur août : 12600 €

# Conclusion

## ► Origine des co-déchets

**Co-déchets d'origine industrielle** ➡ **peuvent contenir des siloxanes**

➡ **À proscrire**

- Boues de STEP
- Industrie silicones



➡ **Vigilance**

- Industrie cosmétique, pharmaceutique
- Anti-émulsifiant, encapsulation



➡ **Analyses siloxanes**

## ► Risques

Pas de traitement du biogaz + Pas de suivi analytique ➡ **Détection siloxanes par casse moteur !!!**

## ► Analyse matières entrantes

- Classiquement : composition biochimique + test BMP ➡ **Siloxanes ???**
- Actuellement : pas d'analyse de routine des siloxanes ➡ **Pyrolyse/ GC/MS semble prometteuse**

## ► 2 choix possibles

- Refus du co-déchet
- Mise en place traitement biogaz + suivi analytique ➡ **Coûteux**

