



RAPPORT DE GROUPE DE TRAVAIL  
26/05/2012

**« Substances Annexes au CO<sub>2</sub> pour un  
Stockage Souterrain » (SACSS)  
Rapport du Groupe de Travail du Club CO<sub>2</sub>**

**Substances Annexes au CO2 pour  
un Stockage Souterrain (SACSS)**

**Rapport du Groupe de Travail du Club CO2 :**

## PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies aux membres du groupe de travail, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

Le groupe de travail et le Club CO2 dégagent toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de l'objectif fixé initialement par le Club CO2.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOMS	Régis FARRET (INERIS) Laurent ANDRE (BRGM) Etienne BROSSE (IFPEN) Paul BROUTIN (IFPEN) Fabrice CHOPIN (EDF) Philippe GOMBERT (INERIS) Simon JALLAIS (Air Liquide) Samuel SAYSSET (GdF-Suez)	François KALAYDJIAN (IFPEN)  P.Toulhoat (INERIS)	Daniel Clément (Ademe)  ou  P.Toulhoat (INERIS)
Visas			Décision du Club CO2 du 29 juin 2012
	<b>Le groupe remercie les personnes suivantes qui ont été associées à la réflexion et ont apporté leur soutien durant les travaux :</b>		
NOMS	Corinne HULOT (INERIS) Natalia QUISEL (Veolia) Stéphanie ARNOUX (Ademe) Denis BLANCHET (IFPEN)	Mohamed AZAROUAL (BRGM) Christian OESER (DGEC) Thierry POURCHOT (Alstom) François MILLET (GE)	

En bibliographie, ce rapport pourra être mentionné de la façon suivante :

Farret R, André L., Brosse E., Broutin P., Chopin F., Gombert P., Jallais S., Saysset S. (2012) Substances Annexes au CO2 pour un Stockage Souterrain (SACSS) - Rapport du Groupe de Travail du Club CO2, réf. INERIS-DRS-12-127545-07346A



## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. OBJECTIF ET RECUEIL DES DONNEES</b> .....	<b>6</b>
1.1 Pourquoi étudier les substances annexes ? .....	6
1.2 Quelles substances ? .....	7
1.3 Modalités et objectifs du groupe : .....	8
1.4 Données recueillies .....	10
<b>2. LES IMPURETES DU CO2 : DONNEES QUANTITATIVES POUR LES DIFFERENTES CATEGORIES DE SUBSTANCES</b> .....	<b>11</b>
2.1 Origine des données .....	11
2.2 Typologie des gaz annexes par famille de procédé.....	12
2.3 Eléments trace métalliques.....	14
2.4 Eléments trace organiques .....	16
2.5 Synthèse.....	17
<b>3. LE MILIEU SOUTERRAIN : IMPACT DES GAZ ANNEXES, MOBILISATION D'ELEMENTS TRACE ET DONNEES QUANTITATIVES</b> .....	<b>21</b>
3.1 Divers mécanismes en jeu et moyens de les estimer.....	21
3.1.1 Introduction aux principaux effets des gaz annexes .....	21
3.1.2 Le devenir des substances et la quantification des mécanismes.....	22
3.2 Présentation des différents compartiments et des travaux disponibles .....	22
3.3 Les impacts des gaz annexes .....	24
3.3.1 Les impacts sur les capacités de stockage du réservoir .....	24
3.3.2 Les impacts géochimiques au sein du réservoir .....	25
3.3.3 Les impacts sur la roche couverture .....	26
3.3.4 Les impacts sur les ciments des puits.....	26
3.3.5 Les impacts sur les aciers des tubages .....	27
3.4 La mobilisation des Eléments Trace Métalliques.....	27
3.4.1 Au sein du réservoir .....	27
3.4.2 Dans un aquifère de surface .....	29
3.4.3 Synthèse pour les éléments métalliques.....	31
3.5 La mobilisation des composés organiques.....	33
3.6 Synthèse.....	34
<b>4. BILAN, LIMITES ET RECOMMANDATIONS</b> .....	<b>35</b>
4.1 Limites de l'exercice .....	35
4.2 Pistes d'amélioration .....	36
4.3 Teneurs Limites .....	37
4.4 Conclusions et recommandations.....	38
<b>5. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>41</b>
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>47</b>

# **1. OBJECTIF ET RECUEIL DES DONNEES**

## **1.1 POURQUOI ÉTUDIER LES SUBSTANCES ANNEXES ?**

Le Club CO<sub>2</sub> a formé un groupe de travail spécifique pour étudier les substances dites « annexes », susceptibles d'être présentes d'une part au sein du CO<sub>2</sub> lors de son transport et de son injection, et d'autre part dans les fluides impactés par le CO<sub>2</sub> en milieu souterrain. En effet, les impacts possibles sont les suivants :

- Au niveau des canalisations de transport, ou plus généralement des installations de surface, les substances annexes peuvent avoir des effets sur la dégradation ou la corrosion des matériaux (notamment si le CO<sub>2</sub> n'est pas transporté sous forme anhydre) ;
- Certaines substances annexes co-injectées avec le CO<sub>2</sub> sont susceptibles d'avoir un impact environnemental, voire sanitaire, en cas de fuite hors du réservoir : c'est ce qu'a montré par exemple l'étude Eureka (Gombert et al., 2010) présentée au Club CO<sub>2</sub> en septembre 2010 ; l'étude IEA-GHG (2011) confirme que ce point est à étudier ;
- L'impact sur la santé humaine est également possible, en cas de fuite sur une canalisation ou éventuellement en cas d'émission à la surface en provenance du réservoir souterrain.

Ce sujet est très peu traité à l'heure actuelle, mais pourrait devenir important dans une logique d'acceptabilité de la filière - ainsi que le soulignent le document-guide CCS n°2 récemment approuvé de la Commission Européenne et un rapport récemment présenté au Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF). Le groupe a donc été constitué en tenant compte des éléments suivants :

- Certains membres du Club, industriels et EPIC notamment, ont des informations à apporter, à la fois sur les teneurs en substances annexes et sur les moyens de les limiter dans des conditions économiquement et énergétiquement acceptables ;
- La réglementation pourrait imposer des valeurs maximales pour la teneur en impuretés, au travers de décrets qui déclineront les textes actuels, même si la preuve de l'innocuité des substances annexes sera à apporter par une étude d'impact au cas par cas ; il est donc utile d'être force de proposition sur ce point et ce, le plus en amont possible.

Ce travail a donc objectif d'étayer une réflexion collégiale et d'aboutir à des recommandations approuvées par le Club CO<sub>2</sub>. Elles pourront le cas échéant éclairer les démarches réglementaires en cours ou appuyer la définition de projets de recherche : en France (ANR, Ademe) en Europe ou au niveau d'organismes internationaux tels que l'IEA ou le CSLF. On peut également imaginer que le Club CO<sub>2</sub> français soit en quelque sorte force de proposition au niveau européen ou international, tant en ce qui concerne le recueil de données que les propositions et recommandations. Dans cette optique, on pourra considérer la possibilité que le présent document soit ultérieurement traduit en langue anglaise.

Bien entendu, l'intérêt de ce sujet est de s'insérer dans une logique de maîtrise des impacts potentiels de ces substances, mais a priori il n'est pas l'ambition de ce GT de mener des études de risque ni des études sur les procédés, qui sont ou seront par ailleurs l'objet d'autres projets industriels ou partenariaux (ex: projets démonstrateurs, projets de recherche financés par l'Ademe ou l'ANR, groupes de l'IEA-GHG, etc.)

## 1.2 QUELLES SUBSTANCES ?

Il s'agit en premier lieu des substances et impuretés, co-injectées avec le CO<sub>2</sub> et que l'on pourrait qualifier de « primaires » :

- Les « **gaz annexes** » sont les principales impuretés. Certains ont des concentrations dépassant souvent 0,5%, et peuvent même atteindre quelques % en sortie immédiate du procédé, avant lavage, purification et compression : il s'agit de Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, que l'on peut qualifier de « **majeurs** » (IEA-GHG, 2011). D'autres, dits « **mineurs** » sont en concentration moindre : les NOx et SOx, éventuellement le H<sub>2</sub>S et le CO.
- D'autres substances, ou « **micro-impuretés** » (IEA-GHG, 2011), peuvent être présentes en teneurs beaucoup plus faibles<sup>1</sup>, mais peuvent s'avérer plus toxiques : il s'agit principalement **d'éléments trace** métalliques (ETM) ou organiques (ETO), provenant essentiellement du combustible utilisé ;
- Enfin, dans le cas d'un procédé de post-combustion, les **solvants** (souvent de type amines) utilisés lors du procédé sont généralement présents dans le CO<sub>2</sub> capté, ainsi que leurs produits de dégradation, selon la technologie employée.  
***Dans le présent travail nous n'avons pas traité ces substances : elles pourront faire l'objet d'un autre travail spécifique, qui devra alors traiter également la possibilité d'émission à l'atmosphère.***

Ces substances seront étudiées au chapitre 2 ci-après, qui précisera notamment leur concentration au sein du CO<sub>2</sub>.

---

<sup>1</sup> On parle parfois de substances « à l'état de trace », lorsque leur teneur est jugée négligeable au regard de la problématique étudiée, ou lorsque leur concentration est trop faible pour être mesurée analytiquement. Dans certains contextes on parle « d'élément trace » pour évoquer des substances dont la concentration dans le milieu étudié (gaz, eau, roche...) est inférieure au ppm.

En second lieu, au sein du chapitre 3, nous considérerons la possible présence de substances qualifiées ici de « secondaires » : elles sont mobilisées **(i)** au sein du complexe de stockage suite à la perturbation géochimique (acidification, complexation et modification des équilibres rédox) qui suit l'injection de CO<sub>2</sub> ou **(ii)** par d'éventuelles migrations d'eau en lien avec le stockage ou encore **(iii)** en fonctionnement anormal, par des fuites de CO<sub>2</sub> hors du complexe. Ces substances sont principalement des éléments trace métalliques (ETM), mais quelques éléments trace organiques (ETO) ont parfois été mis en évidence, par exemple la famille des BTEX (benzène, toluène, ethyl-benzène, xylène). L'étude des conditions de leur production et/ou de leur transfert nécessite a priori des études spécifiques en laboratoire ou de modélisation : cependant le travail réalisé ici peut aider à préciser les enjeux en termes de sécurité à long terme, ou émettre des recommandations pour l'acquisition de connaissances ou le retour d'expérience dans ce domaine.

### 1.3 MODALITÉS ET OBJECTIFS DU GROUPE :

Le sujet de préoccupation du groupe de travail est l'impact potentiel pour l'environnement ou la santé, avec deux types d'effets prioritaires :

- l'impact sur les eaux souterraines (ou le milieu souterrain en général), en termes de qualité intrinsèque ou d'usage potentiel ;<sup>2</sup>
- en surface, l'impact en cas de fuite à l'atmosphère, ainsi que l'impact au niveau des équipements et canalisations (risques en termes de sécurité).

Précisons à toutes fins utiles que la qualité du CO<sub>2</sub> aura également un impact économique au niveau des canalisations (par exemple en influant sur le coût de maintenance et sur le rythme de remplacement de certaines pièces). De plus, pour un opérateur de transport ou de stockage, il sera utile de surveiller la qualité du CO<sub>2</sub> fourni par un industriel, pour des raisons contractuelles, et pour éviter toute possibilité de contamination, volontaire ou non, par des substances indésirables.

Une étude bibliographique a permis de collecter, dès lors qu'elles étaient disponibles et pertinentes, des données relatives aux substances annexes dans le CO<sub>2</sub> produit par les différentes filières de captage. Le groupe a également recueilli des données relatives au gaz rejetés ou aux effluents (ex : partition air/eau/incondensables) ainsi que des informations sur la dispersion atmosphérique ou sur l'impact sur les écosystèmes de surface (essentiellement pour les amines) mais c'est la présence de substances au sein du CO<sub>2</sub> lui-même qui a été traitée dans le travail présenté ici. .

L'objectif de ce document est de partager les connaissances disponibles et de produire des documents de synthèse au niveau du Club CO<sub>2</sub>. La réunion de lancement du groupe a permis d'amender le programme de travail et de déterminer les experts qui contribueront au travail du groupe.

---

<sup>2</sup> Précisions de plus qu'il est utile de



Chacun des membres du groupe de travail a été appelé à compléter une base de données et à préciser les enseignements à tirer des éléments rendus disponibles. A cette fin, le groupe a utilisé le site du Club CO<sub>2</sub> (plateforme collaborative Ademe) pour échanger les informations et faire avancer les produits (base de données, tableaux de synthèse, rapport). Trois réunions d'échange ont eu lieu, ainsi que plusieurs réunions téléphoniques, suivies de rendez-vous spécifiques pour finaliser la rédaction du rapport.

Les huit personnes du groupe qui ont fourni des informations techniques et qui ont participé à la rédaction du présent rapport figurent parmi les auteurs. Toutefois, huit autres experts ont été associés et ont contribué ponctuellement aux travaux ou relu ce document : le groupe tient ici à les remercier. Les noms des experts concernés sont repris en page 2 du présent document.

## 1.4 DONNÉES RECUEILLIES

Le travail collaboratif du groupe a permis d'identifier 65 publications pertinentes : il s'agit pour l'essentiel de publications scientifiques ou de rapports à usage public, impliquant donc un exercice collectif et/ou une relecture contrôle qualité. On peut signaler que pour une publication nous n'avons pas eu accès aux résultats, étant donné qu'ils appartiennent à un consortium.

Parmi ces publications, 25 se rapportent aux impuretés au niveau de l'émission. Elles ont permis d'entrer dans un document de travail commun (tableur) un total de 138 données quantifiées, toutes substances confondues, et réparties comme suit :

Type de substance	Nombre de valeurs pour les fumées avant captage	Nombre de valeurs pour le CO <sub>2</sub> capté
Gaz annexes	20	66
Métaux et métalloïdes	13	10 (+ 10 provenant de Apps 2006, mais avec des hypothèses de calcul simplificatrices)
Éléments organiques	10	(9 provenant de Apps 2006, mais avec des hypothèses de calcul simplificatrices)

Par ailleurs, 33 publications se rapportent au milieu souterrain. Il s'agit soit de travaux de modélisation (18 publications), soit d'expérimentations en laboratoire ou *in situ*. Elles permettent de recueillir 28 données quantifiées sur les modifications géochimiques (pH, concentration en substances), qui ont été mises en commun, ainsi que d'autres données concernant les modifications sur le plan physique (ex : modification de porosité).

## **2. LES IMPURETES DU CO<sub>2</sub> : DONNEES QUANTITATIVES POUR LES DIFFERENTES CATEGORIES DE SUBSTANCES**

### **2.1 ORIGINE DES DONNÉES**

En premier lieu, il convient de préciser que nous avons deux sources principales de données :

- a) D'une part des données concernant les fumées ou gaz de combustion (« flue gas »), avant captage éventuel ;
- b) D'autre part des données concernant le CO<sub>2</sub> après captage.

Certains auteurs (Apps 2006, Farret et al. 2010 par exemple) ont extrapolé les données de type (a) pour recalculer ou estimer les teneurs dans le CO<sub>2</sub>, en tenant compte du fait qu'avec un procédé de combustion classique, le CO<sub>2</sub> représente 15% environ des fumées. Cette méthode est extrêmement simplificatrice (car ne prenant pas en compte les spécificités des procédés de capture) mais constitue souvent la seule donnée accessible.

Les données sur les fumées (a) sont issues de mesures sur des sites industriels<sup>3</sup>. Le groupe a privilégié la synthèse réalisée par Lecomte et al. (présentée en annexe), ainsi que les données en provenance de sites industriels spécifiques, disponibles via le registre des émissions polluantes (iREP).

Pour les données dans le CO<sub>2</sub> capté (b), les seules mesurées en Europe proviennent du site pilote de Vattenfall à Schwartze Pumpe, publiées par Linde : il s'agit de mesures réalisées sur un CO<sub>2</sub> après compression et séchage, sur un procédé d'oxycombustion du charbon.<sup>4</sup> Pour le cas de l'ICGG (compatible avec une filière de précombustion), c'est notamment des Etats-Unis que proviennent les données publiées.

*Nous suggérons au lecteur de se reporter à l'annexe I pour une présentation des trois grandes filières de captage (oxycombustion, postcombustion, précombustion) et un schéma générique des procédés de captage du CO<sub>2</sub>.*

---

<sup>3</sup> Rappelons qu'en France des inventaires nationaux réalisés annuellement par le CITEPA donnent des valeurs par type de secteur industriel et par type de combustible : centrale thermique à charbon, au fioul lourd, au gaz naturel, au biogaz ; secteur de l'acier, verrerie, etc. Cependant ces données sont basées sur des facteurs d'émission forfaitaires pour l'ensemble d'un secteur : c'est pourquoi le groupe a préféré considérer d'autres sources d'information, tels des rapports de synthèse plus techniques, tandis que l'INERIS a analysé les données disponibles sur le registre des émissions polluantes (iREP).

<sup>4</sup> En France, il existe le pilote de captage de Lacq (également oxycombustion) mais aucune donnée sur la composition des gaz n'a été publiée à ce jour. Hors de l'Europe, deux autres opérations intégrées (i.e. captage + transport + stockage) sont réalisées aux Etats-Unis avec des procédés de captage en post-combustion par absorption chimique : procédé Alstom chez American Electric Power et procédé MHI chez Southern Company.

La majorité des pilotes industriels n'incluent pas la phase de séchage-compression : les analyses n'ont été réalisées que sur le CO<sub>2</sub> produit à pression du procédé. Après l'étape de compression du CO<sub>2</sub>, beaucoup d'impuretés se solubilisent dans l'eau condensée à chaque inter-étape de compression, et donc disparaissent du CO<sub>2</sub> injecté. Ce constat est vérifié pour les gaz annexes mais reste à confirmer par des mesures pour les impuretés de type ETM..

Plusieurs industriels, bailleurs de licence ou bureaux d'étude sont capables d'estimer des teneurs relativement précises en impuretés, à l'aide de modèles plus complets : ces derniers incluent une modélisation thermodynamique des fluides et le comportement physique des substances en présence, et sont calés par des expériences de thermodynamique et de cinétique dédiés au CO<sub>2</sub>. C'est notamment le cas pour les gaz annexes. Une approche de ce type a probablement été utilisée par Anheden (2004) et par Kather (2009) - projet COORAL<sup>5</sup>- dont les compositions du flux de CO<sub>2</sub> sont reprises dans la mise à jour de l'IEA (IEAGHG-11). En ce qui concerne les éléments trace, seules deux sources sont à citer : le cas de Vattenfall rapporté par Air Liquide, où la concentration en Hg est estimée « inférieure à la limite de détection », et le guide européen établi par ICL qui donne des valeurs concentrations estimées pour Hg et Se.

Des informations ont été fournies par plusieurs industriels participant au groupe de travail, pour des procédés d'oxy-combustion et de post-combustion. Une grande majorité des travaux portent sur des centrales thermiques, pour la plupart alimentées au charbon.

## 2.2 TYPOLOGIE DES GAZ ANNEXES PAR FAMILLE DE PROCÉDÉ

Du fait du procédé de captage et des différents chemins réactionnels, une cohorte de gaz annexes est émise avec les fumées (avant captage) et potentiellement en sortie du procédé de captage. Leur concentration varie dans des proportions importantes d'un procédé à l'autre.

L'état de l'art permet d'établir, en fonction du procédé de captage, une typologie des gaz annexes émis mais ce n'est pas le cas pour d'autres impuretés. Citons deux études de synthèse sur ce sujet, qui fournissent des informations pour les gaz annexes (voir annexe 3) :

- a) un article d'Anheden et al. (2004)<sup>6</sup> qui présente un résumé des substances émises par type de procédé (comme précédemment, les concentrations données correspondent à l'étape de compression du CO<sub>2</sub>, avant tout processus de condensation ou purification) ;

---

<sup>5</sup> CO<sub>2</sub> Reinheit für Abtrennung und Lagerung – CO<sub>2</sub> purity capture and storage)

<sup>6</sup> Anheden et al (2004), repris par Jacquemet et al. (2009), présentent une revue bibliographique pour la post-combustion et l'oxy-combustion, à partir de centrales thermiques brûlant soit du lignite allemand, soit du charbon bitumineux sud-africain, en filière air- ou oxy-combustion, ou en filière IGCC.

- b) le rapport de synthèse de l'IEA-GHG (2004), qui a été repris par différentes présentations réalisées lors d'un séminaire IEA-GHG.
- c) la présentation orale de Kather réalisée en 2009, dont les compositions actualisées de flux de CO<sub>2</sub> sont reprises dans IEA-GHG (2011)

D'autres publications ont également le mérite de montrer des tableaux de synthèse en distinguant également les procédés : cependant elles sont en fait une reprise des éléments cités en (a) et en (b). Il s'agit notamment de la présentation de Oosterkamp (2008), de l'article de Jacquemet et al. (2009) et enfin de celui de l'IFP (2007)<sup>7</sup>.

Par ailleurs, deux rapports de 2011 proposent des tableaux de valeurs pour les impuretés, mais sans citer de manière très précise l'origine des données – il s'agit de compositions types établie dans un contexte donné, et non d'une synthèse : le document-guide établi par la Commission Européenne expose des valeurs estimées par le bureau d'étude ICL pour plusieurs filières (voir annexe) ; le nouveau rapport IEA-GHG (2011) relatif aux effets des impuretés sur le stockage considère des teneurs en impuretés données par une étude allemande pré-existante.<sup>8</sup>

Tous ces éléments sont repris dans notre compilation sous forme de base de données, puis dans notre tableau de synthèse présenté en section 2.5, regroupés par substance. Les données pour les principaux gaz annexes (notamment SO<sub>2</sub> : 14 données, NO<sub>2</sub> : 11 données, H<sub>2</sub>S : 9 données) sont relativement faciles à trouver dans la littérature, cependant la plupart ne sont pas très récentes et des publications différentes peuvent en fait faire référence à une source commune.

La composition du gaz capté, et donc la concentration en impuretés, varie d'une filière à l'autre : en oxycombustion, on trouve l'argon et l'oxygène, ainsi que les formes oxydées du soufre et de l'azote (NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>) ; en précombustion, des éléments sous forme réduite tels H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S sont présents.

La variabilité est également forte pour les valeurs au sein d'une même filière (deux voire trois ordres de grandeur), ce qu'illustrent les graphiques ci-après pour NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S : dans les deux cas, certaines publications font état de valeurs estimées « nulles » ou « inférieures à la limite de détection », tandis que les valeurs maximales atteignent 3000 voire 30000 ppm. Pour H<sub>2</sub>S, cela s'explique vraisemblablement par la présence ou non d'un équipement de désulfuration, comme le précise par exemple le document-guide UE. En Europe on peut supposer que ces équipements seront obligatoires, avec comme conséquence des teneurs inférieures à 100 ppm – d'autant plus qu'à notre connaissance il n'existe pas en Europe de projet envisageant la co-injection de gaz acides avec le CO<sub>2</sub>. On rappelle que les compositions présentées ne considèrent pas la phase de compression, séchage et éventuelle purification pour faire du CO<sub>2</sub> « pur » à 120 bar (pression habituelle d'entrée dans un réseau de transport - sauf cas particulier de transport à l'état gazeux, comme aux Pays-Bas par exemple).

---

<sup>7</sup> Ces éléments ont été fournis par l'IPF en 2007 dans le cadre d'une réflexion spécifique sur le CCS animée par le Ministère de l'Ecologie.

<sup>8</sup> Trois cas sont identifiés : CO<sub>2</sub> pur, CO<sub>2</sub> moyennement pur, CO<sub>2</sub> moins pur ; en pratique, la différence porte surtout sur les teneurs en gaz annexes « majeurs » (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar). Nous avons retenu ici le scénario médian (CO<sub>2</sub> moyennement pur).

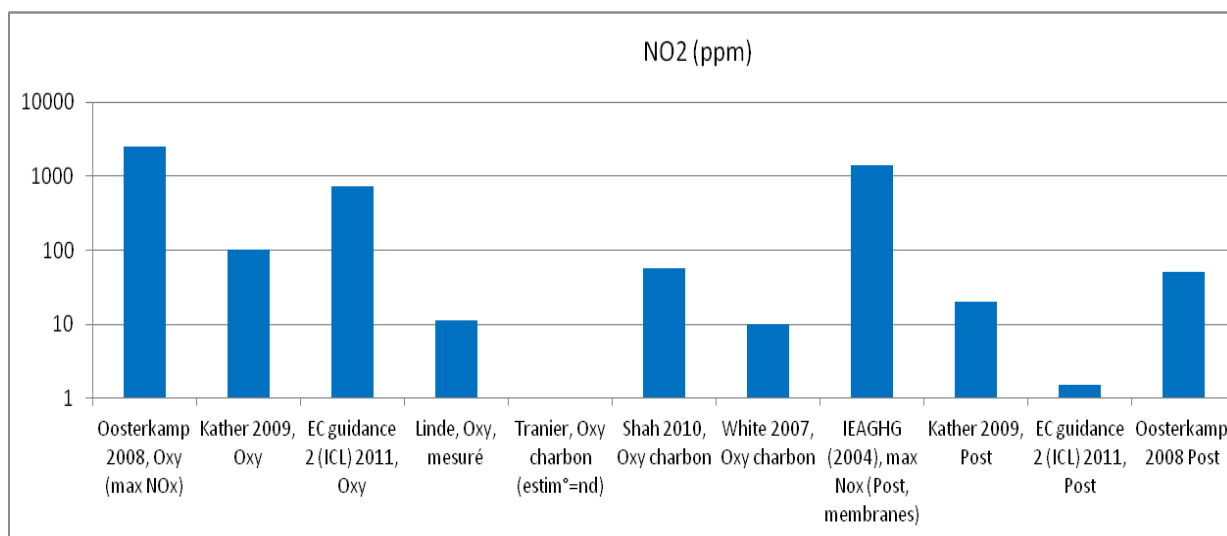


Figure 1 : Données individuelles de concentration en NO<sub>2</sub> dans le CO<sub>2</sub> capté (en ppm).

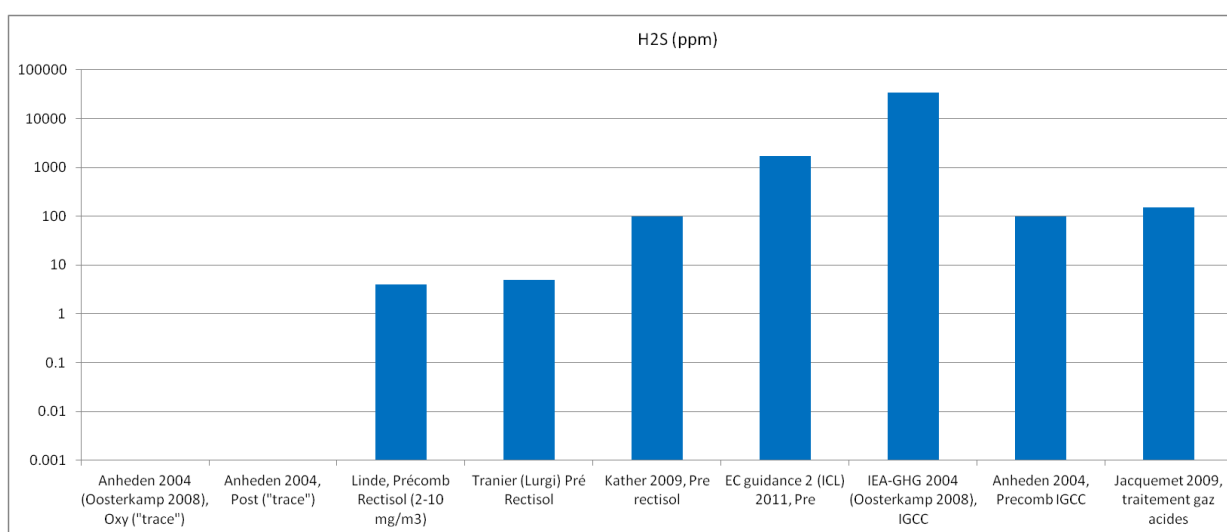


Figure 2 : Données individuelles de concentration en H<sub>2</sub>S dans le CO<sub>2</sub> capté (en ppm).

### 2.3 ELÉMENTS TRACE MÉTALLIQUES

Nous nous focalisons dans ce qui suit sur les éléments trace métalliques (ETM), c'est-à-dire ceux rencontrés généralement à l'état naturel en concentration inférieure à 10<sup>-6</sup> g/l en phase aqueuse, ainsi qu'à certains métaux dits « mineurs », habituellement en concentrations supérieures (Fe et Mn).

D'une manière générale, très peu de données sont publiées sur les ETM – et il faut noter que la plupart de celles qui sont publiées ne sont que des estimations (à partir de concentrations dans les fumées avant captage, voire à partir des impuretés présentes dans le combustible) et non des mesures réelles sur des sites de captage.

Il est *a priori* probable que les ETM ne se maintiennent que très partiellement dans le gaz injecté, à cause des opérations de traitement et de séparation (Apps, 2006 ; IEA-GHG, 2004, Lecomte et al. ; 2010). Globalement, on s'attend à rencontrer des teneurs faibles à très faibles dans le gaz injecté. L'enjeu ultérieur sera de déterminer si ces teneurs sont effectivement « négligeables », en termes d'impacts potentiels, par exemple en cas de fuite de CO<sub>2</sub> vers un aquifère.

Le groupe a retenu les valeurs quantifiées pour six métaux qui sont considérés de manière relativement classique lorsque l'on étudie les impacts sanitaires et environnementaux : As, Hg, Mn, Ni, Pb, Se. Il s'agit uniquement de valeurs estimées dont la moitié provient de Apps (2006) : dans cette publication, toutes les données sont extrapolées à partir de mesures sur les charbons ou sur les fumées en sortie de centrale, ce qui rend ces valeurs critiquables.<sup>9</sup>

Le mercure pouvant être présent à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire (adsorbé sur des aérosols solides ou liquides) et à différents degrés de complexation, de fortes incertitudes subsistent sur le potentiel abatement lors des étapes de compression/séchage.<sup>10</sup>

Apps (2006) précise quelle part peut être attendue sous forme particulaire ou gazeuse pour les principales substances (seuls Hg, Se et B sont attendus en concentration importante en phase gazeuse). Le rapport IEA-GHG (2011) précise que l'on peut s'attendre à trouver le mercure à l'état de trace dans les filières de pré- et post-combustion.

C'est pour le mercure qu'il y a le plus de données (toutes illustrées sur la figure ci-après), soit 8 en tout, dont 2 de IEA-GHG, (2004), 2 du guide EC et 2 de Apps (2006) : ces dernières sont parmi les plus élevées, mais d'autres valeurs sont extrêmement faibles (IEA-GHG (2004) pour l'oxy-combustion), une étant estimée « non détectable » (Tranier, représentée comme nulle sur le graphique). Une grande variabilité des résultats est observée, y compris lorsque ces résultats concernent la même filière de captage. On rappelle qu'il s'agit de valeurs estimées, soit par simulation de procédés, soit par extrapolation de mesures sur les centrales ne possédant pas de procédé de captage.

---

<sup>9</sup> Sur cette publication, de Apps (2006) seules les données annoncées pour du « CO<sub>2</sub> capté et comprimé » ont été retenues). On notera que pour de nombreux métaux (Mn, Ni, Pb, etc.) ces données sont les seules disponibles.

<sup>10</sup> Plusieurs experts du groupe de travail arguent que le mercure, élément volatil, est appelé à être séparé rapidement du CO<sub>2</sub> dès la sortie du procédé de captage, lors des étapes de compression, où il y aura création d'une phase liquide (ou supercritique). Toutefois ce point demeure à confirmer, très peu de données mesurées existent, et le mercure peut également être adsorbé sur des particules fines.

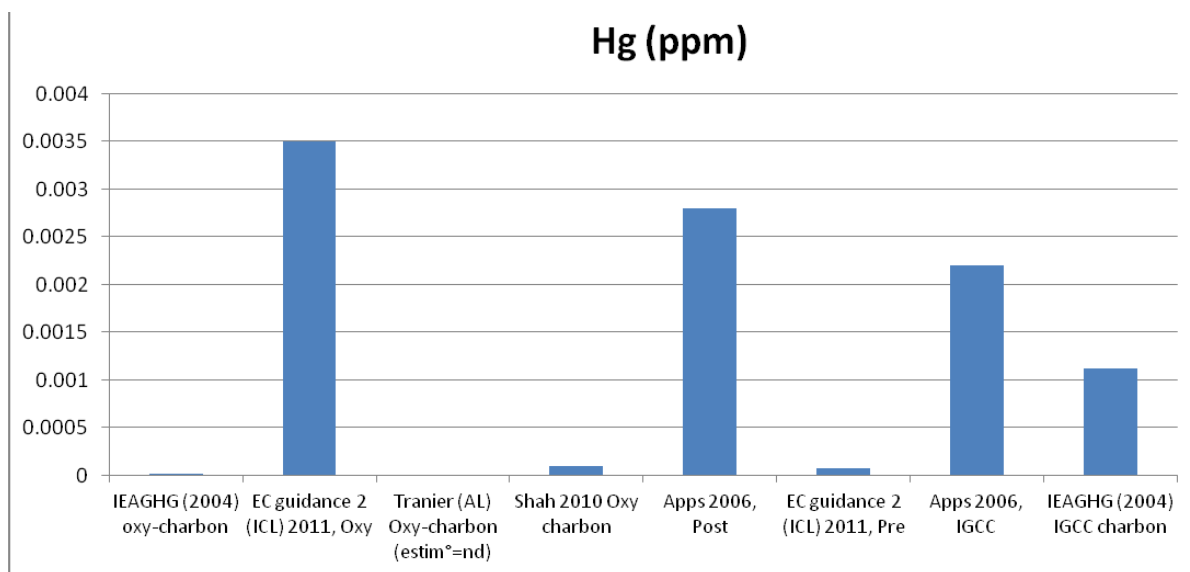


Figure 3 : Données de concentration en mercure dans le CO<sub>2</sub> capté (en ppm).

Pour les autres métaux, il y a au plus une valeur par filière de captage, à l'exception du sélénium, pour lequel nous disposons de 5 données. Il est possible que des industriels possèdent des informations plus précises, mesurées ou estimées à partir de données sur des pilotes, sans qu'ils puissent les communiquer.

## 2.4 ELÉMENTS TRACE ORGANIQUES

Si on la compare au cas des ETM, l'étude des émissions d'éléments trace organiques (ETO) soulève deux difficultés spécifiques :

- D'une part les données publiées sont encore plus rares que pour les ETM. En pratique, les deux seules publications exploitables à ce jour sont Apps 2006 et les inventaires du Citepa ; Cependant, aucune de ces deux publications, ne comprend de données mesurées sur du CO<sub>2</sub> prêt à injecter, mais seulement des extrapolations à partir de compositions de fumées émises à l'air.
- D'autre part, il n'y a pas comme pour les ETM, une relation directe entre la teneur dans le combustible et la concentration dans les fumées ou dans le CO<sub>2</sub>. Tout comme les gaz annexes, la présence et la concentration des éléments organiques dépend très fortement des conditions réactionnelles (gaz en présence, température, pression, temps de séjour).

Les données recueillies sont présentées dans le tableau de synthèse à la section suivante.



## 2.5 SYNTHÈSE

Tableau 1. Synthèse des données recueillies pour 18 impuretés (valeurs en ppm)

Concentration en Substance		Fumées avant captage (centrales au charbon) (ppm)	Post-combustion (ppm)	Oxy-combustion		Précombustion (ex: IGCC)	
				Toutes données (ppm)	Mesures & estimations > 2007 (ppm)	Toutes données (ppm)	Mesures & estimations > 2007 (ppm)
Ar	<b>Moy</b>	<b>6305</b>	<b>210</b>	<b>20633.3</b>	<b>5950</b>	<b>1000.0</b>	<b>1500</b>
	Max	20000	210	50000.0		1500	
	<i>Nb valeurs</i>	4	1	3	2	2	1
CO	<b>Moy</b>	<b>284</b>	<b>10</b>	<b>24.3</b>		<b>1666.7</b>	
	Max	284	10	71.0		2000	
	<i>Nb valeurs</i>	1	1	3		3	
H2	<b>Moy</b>		<b>0</b>			<b>24000</b>	
	Max		0			30000	
	<i>Nb valeurs</i>		1			2	
H2O	<b>Moy</b>	<b>90500</b>		<b>50.1</b>		<b>5.07</b>	
	Max	111000		100.0		10	
	<i>Nb valeurs</i>	2		2		2	
H2S	<b>Moy</b>		<b>0</b>	<b>0</b>		<b>5968.2</b>	<b>452.7</b>
	Max		0	0		34000	
	<i>Nb valeurs</i>		1	1		6	4
N2	<b>Moy</b>			<b>24000.0</b>	<b>24000.0</b>	<b>195</b>	<b>195</b>
	Max			28000.0		195	
	<i>Nb valeurs</i>			2	2	1	1
NO2	<b>Moy</b>	<b>167</b>	<b>23.8</b>	<b>485.6</b>	<b>35.6</b>		
	Max	391	50	2500			
	<i>Nb valeurs</i>	6	3	7	5		
NO	<b>Moy</b>	<b>400</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>400</b>	
	Max	400	15	10		400	
	<i>Nb valeurs</i>	1	1	1	1	1	
O2	<b>Moy</b>		<b>100</b>	<b>20500</b>	<b>11000</b>		
	Max		100	30000			
	<i>Nb valeurs</i>		1	2	1		
SO2	<b>Moy</b>	<b>1408</b> (200 selon Lecomte et al)	<b>67.71</b>	<b>5360.4</b>	<b>24.6</b>	<b>25.00</b>	
	Max	4000	250	29000		50	
	<i>Nb valeurs</i>	6	4	8	5	2	

Concentration en Substance		Fumées avant captage (centrales au charbon) (ppm)	Post-combustion (ppm)	Oxy-combustion		Précombustion (ex: IGCC)	
				Toutes données	Mesures & estimations > 2007	Toutes données	Mesures & estimations > 2007
<b>Métaux et métalloïdes</b>			<i>Les cases grisées sont celles pour lesquelles seules les valeurs de Apps, 2006 sont disponibles</i>				
<b>As</b>	<b>Moy</b>	<b>0.004</b>	<b>0.0022</b>	<b>2.6E-07</b>		<b>0.0097</b>	
	Max	0.008	0.0022	2.6E-07		0.0097	
	<i>Nb valeurs</i>	2	1	1		1	
<b>Hg</b>	<b>Moy</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.0028</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.00007</b>
	Max	0.0010	0.0028	0.0035		0.0022	
	<i>Nb valeurs</i>	3	1	4	1	3	1
<b>Mn</b>	<b>Moy</b>	<b>0.02</b>	<b>0.0309</b>				
	Max	0.02	0.0309				
	<i>Nb valeurs</i>	1	1				
<b>Ni</b>	<b>Moy</b>	<b>0.009</b>	<b>0.002</b>			<b>0.009</b>	
	Max	0.017	0.002			0.009	
	<i>Nb valeurs</i>	2	1			1	
<b>Pb</b>	<b>Moy</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0011</b>			<b>0.0045</b>	
	Max	0.0053	0.0011			0.0045	
	<i>Nb valeurs</i>	2	1			1	
<b>Se</b>	<b>Moy</b>	<b>0.00027</b>	<b>0.0122</b>	<b>3.7E-03</b>	<b>7.4E-03</b>	<b>0.0172</b>	<b>0.01</b>
	Max	0.00047	0.017	7.4E-03		0.0244	
	<i>Nb valeurs</i>	2	2	2	1	2	1
<b>Eléments organiques</b>			<i>Les cases grisées sont celles pour lesquelles seules les valeurs de Apps, 2006 sont disponibles</i>				
<b>benzene</b>	<b>Moy</b>	<b>0.02</b>	<b>0.019</b>			<b>0.014</b>	
	Max	0.035	0.019			0.014	
	<i>Nb valeurs</i>	3	1			1	
<b>naphtalène</b>	<b>Moy</b>	<b>0.0107</b>	<b>0.0012</b>			<b>0.0008</b>	
	Max	0.0107	0.0012			0.0008	
	<i>Nb valeurs</i>	1	1			1	

Les données recueillies permettent donc de faire un premier bilan pour 10 gaz annexes, 6 métaux et métalloïdes et 2 composés organiques : seuls figurent dans ce bilan les éléments métalliques et organiques pour lesquels nous disposions à la fois de données sur les fumées avant captage et sur le CO<sub>2</sub> capté.

Le faible nombre de données recueillies et leur variabilité rend difficile des calculs statistiques tels qu'un écart-type ou un percentile. La moyenne et le maximum sont présentés, en distinguant pour chaque substance la filière de captage (oxycombustion, postcombustion, précombustion).

En premier lieu, ce tableau confirme la disparité selon la filière de captage (se reporter à l'annexe 1 pour plus de détails sur les principes de fonctionnement de ces filières).

La variabilité réelle n'est pas nécessairement bien reflétée par notre tableau synthétique, où elle est lissée par les calculs de valeurs moyennes (le rapport entre la valeur moyenne et la valeur maximale apparaît inférieure à 5 pour tous les gaz annexes). De plus, certaines publications parmi les plus importantes (IEA-GHG, 2004 et Anheden et al., 2004) citent des valeurs extrêmes sans préciser toutes les valeurs initialement considérées. Comme nous verrons plus loin, il peut être utile de considérer à part les valeurs les plus récentes.

Le tableau permet de comparer la concentration d'une substance annexe présente dans les fumées avec sa concentration dans le CO<sub>2</sub> capté par postcombustion. Cette dernière peut également être comparée avec sa concentration résultant de la mise en œuvre d'autres filières de captage. On constate que les gaz annexes « majeurs » (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O) sont bien présents dans le cas de la filière d'oxycombustion, mais leur présence est fortement diminuée dans le cas des deux autres filières ; H<sub>2</sub>S et NO sont en quantité bien moindre après une filière de postcombustion ou d'oxycombustion ; comme on pouvait s'y attendre, la concentration en NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> est potentiellement plus élevée avec la filière d'oxycombustion, et moindre en précombustion.<sup>11</sup>

Il est important de distinguer les valeurs les plus récentes des publications plus anciennes. La majorité des données disponibles sont peu récentes : d'une part, nombre d'études citées ont plus de 5 ans, alors que l'évolution sur les procédés a été relativement importante dans le même laps de temps ; d'autre part, d'après les éléments dont le groupe de travail a connaissance, en Europe il n'est plus envisagé de co-injecter CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S à échelle industrielle. Nous avons identifié dans le tableau qui précède les valeurs postérieures à 2007, qu'elles soient mesurées ou estimées.<sup>12</sup>, en ciblant les filières d'oxycombustion et de précombustion. Il s'agit de données publiées par des industriels (Air Liquide, Linde, Praxair et Air Products), des valeurs de Kather (2009) reprises par IEA-GHG (2011) et du document-guide européen préparé par ICL (2011).

Pour les gaz annexes, cela représente par exemple 4 données sur 8 pour H<sub>2</sub>S, 5 sur 10 pour NO<sub>2</sub>, 1 sur 4 pour NO et 6 sur 14 pour SO<sub>2</sub>. Si les valeurs plus récentes sont dans la même gamme de concentration que les plus anciennes pour des gaz tels O<sub>2</sub> et NO, en revanche elles donnent :

- pour l'oxycombustion, des valeurs en moyenne 12 fois plus faibles pour NO<sub>2</sub> et 20 fois plus faibles pour SO<sub>2</sub>,
- pour la précombustion, une moyenne 13 fois plus faible pour H<sub>2</sub>S.

---

<sup>11</sup> Dans certains cas, pour les données les plus anciennes, la concentration en NO<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub> au sein du CO<sub>2</sub> capté est estimée supérieure à la concentration dans les fumées avant captage : cependant il n'est pas toujours légitime de comparer les filières sans captage et avec captage, car le procédé de combustion (ou de gazéification) peut être sensiblement différent.

<sup>12</sup> Comme déjà indiqué, seule la donnée de Linde est une donnée mesurée (site de Schwartze Pumpe en Allemagne). Cependant, au vu des publications concernées, les modèles utilisés pour réaliser des estimations se basent tout de même sur des mesures réalisées, soit sur un point spécifique du procédé de captage, soit en laboratoire dans des conditions thermodynamiques maîtrisées

- pour l'argon, une valeur plus faible en oxycombustion mais plus élevée en précombustion.

Pour les éléments trace, de telles valeurs récentes ne sont disponibles que pour le mercure (3 valeurs – nous avons vu ci-avant que la variabilité reste grande même pour les valeurs récentes) et le sélénium (une valeur du document-guide EC 2011 - dans ce dernier cas, l'ordre de grandeur est similaire aux publications plus anciennes).

Pour 4 des 6 métaux et pour les 2 éléments organiques, seules sont disponibles une valeur pour la précombustion et une pour la postcombustion. Nous savons de plus qu'il s'agit d'une extrapolation (ou une modélisation) à partir de composition du charbon ou des fumées : dans le tableau ci-dessus, les cas où les données disponibles proviennent de la seule publication (Apps, 2006) sont les cases grisées ; il faut noter que dans ce cas les hypothèses de calcul apparaissent imprécises.<sup>13</sup>

Pour ces éléments trace, l'étape de captage diminue généralement les teneurs, cependant pour certaines substances et certaines filières, la concentration dans le CO<sub>2</sub> capté est du même ordre de grandeur que la concentration dans les fumées, et parfois supérieure, comme on peut le constater pour As, Pb, Se, benzène (le cas du mercure a déjà été discuté plus haut). Il faut cependant relativiser ce constat, à cause du très faible nombre de données, et du fait qu'il ne s'agit pas de mesures mais d'estimations, réalisées avec des hypothèses de calcul simplificatrices.

En conclusion, les données recueillies permettent d'établir des ordres de grandeur, notamment pour les gaz annexes, en distinguant les différentes filières, cependant elles demeurent insuffisantes pour que le bilan présenté ici puisse être considéré comme définitif et exempt d'incertitude. De nouvelles données seraient nécessaires, notamment des mesures effectuées en conditions réelles sur des sites ou pilotes industriels. L'objectif serait de confirmer la représentativité des données synthétisées ici, ainsi que la variabilité de ces résultats, par exemple en fonction de la filière de captage mais aussi d'autres critères tels le lieu exact de la mesure par rapport au déroulement du procédé, les étapes de finition, la date de mise en service, etc.

---

<sup>13</sup> Cette publication propose également des données pour d'autres éléments métalliques (Cd, Zn, Co...) et 8 éléments organiques (benzène, toluène, plusieurs HAP), qui ne sont pas reprises ici.

### **3. LE MILIEU SOUTERRAIN : IMPACT DES GAZ ANNEXES, MOBILISATION D'ÉLÉMENTS TRACE ET DONNÉES QUANTITATIVES**

Nous nous intéressons dans le présent chapitre au milieu souterrain et à ses différents compartiments. Nous présentons tout d'abord les effets des substances « primaires », ou impuretés co-injectées avec le CO<sub>2</sub>, puis les substances « secondaires », initialement présentes dans le sous-sol et qui peuvent être mobilisées (ou remobilisées) du fait des conditions de stockage (section 3.4).

#### **3.1 DIVERS MÉCANISMES EN JEU ET MOYENS DE LES ESTIMER**

##### **3.1.1 INTRODUCTION AUX PRINCIPAUX EFFETS DES GAZ ANNEXES**

L'impact des gaz annexes sur la réactivité chimique d'un milieu géologique a été étudié dans le contexte particulier du stockage de gaz acides (provenant du gaz naturel) en réservoirs profonds. Azaroual et al. (2005) ont notamment analysé l'impact de l'injection d'un mélange de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> (50%-50%) dans un réservoir carbonaté. Cette proportion volontairement exagérée de H<sub>2</sub>S a permis de mettre en évidence les réactions chimiques majeures susceptibles d'influer sur les propriétés du réservoir et son intégrité, notamment l'importance de la phase solide S<sup>0</sup> dans ce milieu réduit. Gunter et al. (2000 et 2004) ont également étudié par modélisation, puis en laboratoire, la réactivité de mélanges CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, avec un intérêt directement focalisé sur la ré-injection de gaz acides au Canada.

Dans le cadre du CCS, bien que l'impact des gaz annexes ait été négligé dans un premier temps, il est désormais traité au travers de travaux récents, regroupant des expériences en laboratoire et des tentatives de modélisation. Dans les prochains paragraphes de ce rapport, nous identifions et estimons les processus physiques et géochimiques qui sont en jeu. Il faut préciser que la proportion de gaz (ex : SO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S) est bien moindre que dans le cas du stockage de gaz acides, cité ci-dessus.

En ce qui concerne les effets biologiques, il est fort probable que les impuretés injectées (gaz annexes notamment) jouent un rôle sur le comportement de la microfaune présente dans le milieu souterrain profond : cependant à notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou numériques sur ce point<sup>14</sup>. En revanche, comme nous verrons plus loin, la microbiologie joue un rôle non négligeable sur la mise en solution voire la transformation de certaines substances métalliques ou organiques par le biais de réactions biogéochimiques.

---

<sup>14</sup> Le projet ANR « GéoCarbone-Carbonatation » (2005-2009) a mis en évidence l'existence d'une biosphère profonde, active et variée d'un point de vue métabolique. Cette étude s'est focalisée sur le rôle joué par les micro-organismes sur le devenir du CO<sub>2</sub> injecté pur, sans aucune substance annexe (Dupraz et al., 2008, 2009a et b).

### 3.1.2 LE DEVENIR DES SUBSTANCES ET LA QUANTIFICATION DES MÉCANISMES

À l'inverse de la situation des installations de surface, où en théorie la composition du gaz injecté peut être mesurée en tout point jusqu'à la tête de puits, avant injection, le stockage géologique conduit à une diversité de situations selon le compartiment du sous-sol auquel on s'intéresse et que nous présenterons ci-après dans la section 3.2.

À cette diversité il convient d'ajouter d'autres facteurs de complexité qui vont influencer sur le transfert et rendre délicat l'estimation du devenir de ces substances :

- Au sein du complexe de stockage, les substances peuvent être entraînées par le flux de CO<sub>2</sub> lui-même ou par des déplacements de saumure occasionnés par les variations de pression lors de l'injection, ou encore par des écoulements régionaux au sein du réservoir de stockage ;
- Le stockage peut être en évolution normale (conforme aux prédictions) ou au contraire en évolution altérée, c'est-à-dire que son évolution est alors rendue différente des prévisions, à cause d'une défaillance du complexe de stockage, d'un événement imprévu, ou d'une prévision erronée. ;
- La teneur atteinte d'une substance, à un endroit donné du sous-sol, ne pourra être connue qu'à partir d'une interpolation des résultats du *monitoring*, parcellaires, et/ou de la modélisation.

Les mouvements de fluides induits par la dynamique d'injection, les phénomènes de mélange, de transport d'espèces dissoutes et de réaction géochimique, ont pour conséquence de créer des fronts et des hétérogénéités de composition au sein des fluides, dont la position évolue dans le temps et dans l'espace. Certains processus ont une cinétique lente, et leurs effets ne se déploieront dans toute leur ampleur qu'à des échelles de temps qui dépassent largement la durée d'injection. C'est pourquoi la modélisation numérique est à ce jour le seul outil qui permette une approche quantitative de ces phénomènes. Les modèles devront évidemment rendre compte des mesures disponibles. Mieux ils rendront compte, plus grande sera la confiance accordée :

- aux distributions de concentrations qu'ils prédisent sur la longue durée (centaines à milliers d'années) ;
- aux singularités qu'ils permettent de révéler, attirant l'attention de l'opérateur sur un point névralgique du stockage (où, par exemple, un mouvement de fluide ou une réaction géochimique risquent d'être entretenus et de conduire à une dégradation de la roche).

### 3.2 PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS ET DES TRAVAUX DISPONIBLES

Le site de stockage, au sens commun, n'est pas un objet homogène. Il est formé de multiples composants ou « compartiments » (Oldenburg *et al.*, 2009) :

- Des entités géologiques : en premier lieu le **réservoir hôte** du stockage et la **couverture** principale du stockage ; en second lieu un **recouvrement** sédimentaire où se succèdent des formations imperméables et des aquifères (avec parmi ces derniers des cas particuliers : l'**aquifère de contrôle** du stockage, des **aquifères exploitables pour l'eau...**) ; enfin, des **failles** et des

discordances sont susceptibles de rompre la continuité géologique des couches ;

- Des **puits** : certains attachés au stockage (puits d'injection, puits de surveillance...), d'autres non (ancien puits obturé, puits en service pour une autre ressource...) ; et dans chaque puits, des zones distinctes : entre paroi rocheuse et ciment, entre ciment et tubage, à travers le ciment...

On peut préciser que le « complexe de stockage », au sens réglementaire, inclut le réservoir hôte, la couverture, éventuellement un aquifère de contrôle, les puits connectés au réservoir et les installations de surface qui y sont connexes.

La littérature sur l'impact des impuretés reflète ce découpage en compartiments, même s'ils sont traités de manière inégale. La section 3.3 suivante, qui traite des gaz annexes, suivra également ce découpage. La plupart des travaux s'intéresse au réservoir (voir section 3.3.1). Très peu d'études ont été publiées concernant l'impact des impuretés dans la couverture, qui est ici abordé en 3.3.3 avec un travail de modélisation de Xu et al. (2005)<sup>15</sup>. Quelques-études se focalisent sur les matériaux utilisés dans les puits (sections 3.3.4 et 3.3.5), d'autres sur un aquifère superficiel où ferait irruption une fuite de CO<sub>2</sub> : dans le cas de l'aquifère de surface, seuls les éléments trace métalliques sont traités dans le présent document, au sein de la section 3.4, qui est consacrée aux éléments trace, mobilisés en tant que substances « secondaires ».

Par ailleurs, les approches publiées sont de trois types :

1. études de terrain, pilotes ;
2. études de laboratoire ;
3. simulations numériques.

Dans chaque cas, les mesures ou les résultats présentés font référence à un compartiment particulier du site de stockage. Le tableau ci-après explicite les articles collectés pour la présente étude, par type et par compartiment.

---

<sup>15</sup> Ce sujet important fait à présent l'objet de travaux en cours à l'Ecole des Mines de Paris, au BRGM et à l'INERIS par exemple

Tableau 2. Les références pertinentes pour le milieu souterrain : description du type d'étude et de l'entité géologique concernée

	Terrain, pilote	Laboratoire	Modélisation numérique	Réservoir	Couverture	Matériaux des puits	Aquifère ressource en eau	Aquifère de surface
Apps et al. (2009)	ZERT							X
Azaroual et al. (2008)			X	X				
Bachu & Bennion (2009)		X		X				
Bachu et al. (2009)			X	X				
CIPRES (projet ANR 2011)							X	
CO2FieldLab (projet norvégien)	X							X
Crandell et al. (2010)		(X)	X	X				
Ellis et al. (2010)			X	X				
Erzinger et al. (2010)		X		X				
Jacquemet et al. (2011)			X				X	
Kharaka et al. (2006, 2007, 2009a)	Frio			X				
Kharaka et al. (2009b, 2010)	ZERT							X
Kummerow & Spangenberg (2011)		X		X				
Lécolier (2010)		X				X		
Little & Jackson (2010)		X		X				X
Renard (2010)		X		X				
Renard et al. (2011)		X		X				
Veith et al. (2009)	Ketzin			X				
Vong et al. (2011)			X				X	
Wang & Jaffé (2004)			X					X
Xu et al. (2005)			X	X	X			
Zheng et al. (2009)			X					X

Les différents résultats disponibles pour les compartiments énumérés ci-dessus sont présentés dans les sections suivantes.

### 3.3 LES IMPACTS DES GAZ ANNEXES

#### 3.3.1 LES IMPACTS SUR LES CAPACITES DE STOCKAGE DU RÉSERVOIR

Des études récentes s'attachent à estimer qualitativement ou quantitativement les processus engendrés par la présence de substances annexes dans le CO<sub>2</sub> injecté.

Ainsi, le dernier rapport de l'IEAGHG (2011) souligne notamment que les gaz annexes vont impacter le stockage du CO<sub>2</sub> selon différents modes :

- La capacité de stockage peut être réduite de 20 à 60%, selon le taux d'impureté et la profondeur du stockage, à cause de la place prise par les gaz annexes mais aussi de leur compressibilité moindre (l'effet inverse étant cependant observé pour SO<sub>2</sub>).
- La solubilité du CO<sub>2</sub> dans la saumure, principalement liée au pH de cette dernière, est modifiée par présence de substances acides telles que les oxydes azotés ou soufrés (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) ; pour d'autres raisons, la présence de gaz inertes modifie elle-aussi la solubilité du CO<sub>2</sub> ; cependant la solubilité du CO<sub>2</sub> est *a priori* bien plus sensible à la salinité de la saumure initialement en place qu'à ces impuretés.



- En présence de H<sub>2</sub> ou de CH<sub>4</sub>, la tension de surface augmente ainsi que la pression capillaire<sup>16</sup>.

### 3.3.2 LES IMPACTS GEOCHIMIQUES AU SEIN DU RÉSERVOIR

Parmi les études expérimentales, on peut citer notamment les travaux réalisés dans le cadre du projet ANR « Gaz Annexes » (2006-2010) dans lequel s'insère la thèse de Stéphane Renard qui a étudié l'impact de la présence de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans le CO<sub>2</sub> sur des roches carbonatées (Renard, 2010, Renard et al., 2011). Le gaz étudié présentait la composition suivante : 82% CO<sub>2</sub>, 4% SO<sub>2</sub>, 4% O<sub>2</sub>, 4% N<sub>2</sub> et 6% Ar. Cette composition est représentative d'un mélange de gaz issu d'un procédé d'oxycombustion avant tout processus de purification. Des expériences au laboratoire ont montré l'augmentation de la réactivité chimique du système lorsque le gaz contient SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (par rapport à du CO<sub>2</sub> pur). Ainsi, Renard et al. (2011) ont démontré que, dans le cas de CO<sub>2</sub> pur, les minéraux sont peu affectés par le gaz alors que des dissolutions massives de pyrite et de calcite sont observées dans le cas de l'injection de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Outre les processus de dissolution, des précipitations d'anhydrite et d'hématite sont aussi observées dans ces expériences.

De la même manière, en milieu gréseux, Kummerow et Spangenberg (2011) ont étudié en laboratoire l'impact de l'injection de CO<sub>2</sub> pur et d'un mélange CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> (99 - 1 vol%) sur des échantillons de roche provenant du réservoir gréseux de Ketzin. Ces auteurs ont observé qu'avec du CO<sub>2</sub> pur, les propriétés de la roche sont très peu altérées et aucune réaction chimique n'a pu être identifiée. En revanche, avec une injection de CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> supercritique, les propriétés de la roche sont totalement modifiées, notamment en raison de la dissolution des cimentations entre grains. La baisse observée de la perméabilité de l'échantillon n'est pas due à la reprécipitation de minéraux (d'après les analyses DRX) mais elle semble imputable à la mobilisation et à la réorganisation des particules fines dans l'échantillon. Erzinger et al. (2010) ont également observé une augmentation de la réactivité lorsqu'un mélange CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> supercritique (99.5 – 0.5 vol %) interagit avec différents minéraux (calcite, sidérite, hématite, muscovite, biotite), avec en particulier une augmentation importante des concentrations en sulfates et en cations (Fe, Si et Al) dans la solution. Les auteurs ne donnent cependant aucune valeur chiffrée de ces augmentations.

Comme déjà indiqué plus haut, la modélisation numérique est d'une grande utilité pour prédire l'évolution à plus long terme et pour mener des estimations quantitatives. Le comportement attendu sera différent selon la nature géologique du réservoir (carbonaté ou gréseux) et selon les conditions de pression et température.

En milieu carbonaté, Azaroual et al. (2008) ont étudié, à partir de la modélisation numérique, l'impact de l'injection de CO<sub>2</sub>, contenant différentes proportions de SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, dans un réservoir argilo-gréseux. Ils ont notamment mis en évidence des dissolutions massives de calcite et des précipitations d'anhydrite. Une estimation de

---

<sup>16</sup> En milieu diphasique, la pression capillaire est la différence entre la pression de la phase gazeuse et la pression de la phase aqueuse.

l'impact sur la porosité du milieu a également été calculée. Compte tenu des volumes molaires respectifs de ces minéraux (calcite/anhydrite), il en résulte une augmentation assez forte de la porosité du milieu qui passe de 15 à 19%, lorsque le taux de SO<sub>2</sub> dans le gaz injecté est faible (SO<sub>2</sub> 0.08%, O<sub>2</sub> 1.6 vol%, CO<sub>2</sub> 91.61%).

De même, IEAGHG (2011) estime par modélisation qu'en présence de 1,5% de SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> la dissolution de la calcite augmente de 50%. Ces phénomènes de dissolution peuvent induire une perte de résistance mécanique de la roche. Cependant, dans le même temps, des phénomènes de colmatage et donc de perte d'injectivité peuvent se produire. IEAGHG (2011) rapporte des variations de porosité allant de 0,44% (pour la calcite) à 5,6% (pour l'alunite) avec un mélange contenant 2,9% de SO<sub>2</sub>. La précipitation des sulfates peut jouer mais est moins importante que le rôle de l'élément S<sup>0</sup>.

Les phénomènes de dissolution/précipitation sont supposés avoir lieu principalement au niveau du front de CO<sub>2</sub>, en présence d'eau, et à l'inverse seront négligeables au voisinage immédiat du puits (zone sèche). On note que la présence de H<sub>2</sub>S seul a peu d'effet sur le colmatage, au contraire de la présence simultanée de H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>.

A partir de données thermodynamiques relatives à la solubilité de SO<sub>2</sub> dans les saumures, Crandell *et al.* (2010) ont élaboré une approche de modélisation pour calculer la distribution spatiale de ce constituant, en fonction des conditions thermodynamiques de stockage (T, P, salinité...). Reprenant la même approche, Ellis *et al.* (2010) examinent les conséquences pour la composition de l'eau, et particulièrement son pH –sans toutefois intégrer les réactions minérales (qui devraient avoir un effet « tampon » ou modérateur). Une diminution du pH est attendue et deux types de réaction chimique sont envisagés pour la spéciation du SO<sub>2</sub> dissous (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S), le second jouant un rôle plus important dans cette baisse de pH.

### **3.3.3 LES IMPACTS SUR LA ROCHE COUVERTURE**

Xu *et al.* (2005) ont comparé, par modélisation réaction-transport, l'impact d'un flux de CO<sub>2</sub> seul et d'un flux de CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>. Compte tenu du niveau admis de SO<sub>2</sub> dans le mélange, 1 %, l'effet sur le pH et donc sur les réactions (réservoir de type Frio, Texas) est drastique. L'impact géochimique du SO<sub>2</sub> est élevé à cette teneur de 1 % (jugée ici comme irréaliste car trop élevée), mais reste potentiellement limité sur la couverture (*shale*).

### **3.3.4 LES IMPACTS SUR LES CIMENTS DES PUIITS**

Les ciments de puits, qui entourent le forage, sont susceptibles d'être altérés par les gaz co-injectés avec le CO<sub>2</sub>. Le projet ANR « Puits CO<sub>2</sub> » (2006-2010) s'est attaché à étudier l'impact de gaz acides sur les ciments (Lécolier, 2010). Plusieurs expériences ont été réalisées sur des pâtes de ciment afin d'analyser leurs propriétés de vieillissement sous différentes contraintes. La cinétique de dégradation est fortement dépendante du milieu: elle est estimée à 6 mm/6 mois pour un mélange réducteur (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 97%-3%) alors qu'elle est de 6 mm/7 semaines pour un mélange oxydant (CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 92.1%-0.9%-5%-2%). Ces conclusions semblent très différentes de

celles obtenues pour le CO<sub>2</sub> pur et mettent donc clairement en évidence l'effet amplificateur de certains phénomènes physico-chimiques induits par les gaz acides (Lécolier, 2010).

### **3.3.5 LES IMPACTS SUR LES ACIERS DES TUBAGES**

Les aciers des tubages sont également susceptibles d'être altérés par les gaz injectés. Le même projet ANR « Puits CO<sub>2</sub> » (2006-2010) a analysé l'impact de gaz acides (co-injectés avec le CO<sub>2</sub>) sur des aciers Carbone et Inox (Lécolier, 2010). Plusieurs expériences ont été réalisées sur ces aciers afin d'analyser leur corrosion respective sous différentes contraintes. La cinétique de corrosion est fortement dépendante des conditions physico-chimiques du milieu. Pour l'acier au carbone, cette vitesse est estimée à 0,015 mm/an dans le CO<sub>2</sub> pur supercritique alors qu'elle est de 0,327 mm/an dans un mélange supercritique CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (97%-3%), soit 20 fois plus rapide. Pour l'inox 13Cr, la vitesse de corrosion est du même ordre de grandeur pour le CO<sub>2</sub> supercritique et pour un mélange supercritique CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (97%-3%) (de 0,006 à 0,007 mm/an) mais 100 fois plus rapide (0,591 mm/an) dans un mélange supercritique CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (92.1%-0.9%-5%-2%).

Dans le cas de saumures acidifiées par les gaz (au lieu de gaz seuls comme précédemment), les vitesses de corrosion de l'inox 13Cr augmentent encore : 0,056 mm/an dans la saumure+CO<sub>2</sub>, 0,119 mm/an dans la saumure+CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (97%-3%) et 1,622 mm/an dans la saumure+CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (92.1%-0.9%-5%-2%).

## **3.4 LA MOBILISATION DES ÉLÉMENTS TRACE MÉTALLIQUES**

### **3.4.1 AU SEIN DU RÉSERVOIR**

Nous nous intéressons ici aux substances qui pourraient être qualifiées de « secondaires », mobilisés suite aux processus hydrogéochemiques, notamment au sein du réservoir de stockage de CO<sub>2</sub>. Ces processus ont été encore peu étudiés à ce jour (Gombert, 2010 ; Zuddas, 2009), toutefois, le potentiel de (re-)mobilisation d'éléments, initialement fixés sous forme insoluble, et notamment de métaux lourds, a été démontré dans une série d'articles (Kharaka et al. 2007, 2009) concernant le site de FRIIO au Texas. D'autres expérimentations ont été réalisées sur le même site mais, d'après Zuddas (2009), la publication complète des résultats et de leur interprétation n'a pas encore fait l'objet de travaux édités dans des revues internationales à comité de lecture.

La limite évidente de ces expériences est qu'elles ne détectent que les réactions à court terme, de la même manière que les expérimentations en laboratoire (par exemple les expériences de lixiviation de Vieth, 2009 ou de Little, 2010).

De ce fait, la modélisation géochimique présente un intérêt indiscutable car elle permet s'estimer des impacts à plus long terme. Cependant, à ce jour les incertitudes demeurent grandes et les résultats d'un modèle à l'autre peuvent être variés. Dans le présent rapport, nous donnons la priorité aux données expérimentales, qu'elles proviennent d'études in situ ou de travaux en laboratoire.

Le site de FRIO se trouve dans un champ de pétrole à South Liberty au Texas, et a été réaménagé pour servir de laboratoire naturel d'injection de CO<sub>2</sub> en aquifère, avec un puits à la profondeur de 1541-1546 m. En 2004, 1600 t de CO<sub>2</sub> ont été injectées en 10 jours au niveau dit « FRIO C ». Environ 100 échantillons d'eau et de gaz ont été prélevés à FRIO C jusqu'à 15 mois après l'injection. Le pH a diminué de 6,5 à 5,7 et l'alcalinité a augmenté de 1,5 à 50 mmol/kg. La concentration en fer a été multipliée par 40, celle de manganèse par 6.

Ces résultats s'accompagnent toutefois d'incertitudes, tant sur les valeurs elles-mêmes (variabilité des résultats) que sur les mécanismes en jeu (ainsi, l'analyse isotopique  $\delta^{56}\text{Fe}$  et l'analyse du rapport Fe/Mn pourraient indiquer une certaine contribution des aciers du tubage du puits). Par ailleurs, une augmentation de la teneur en matière organique a été observée, sans que l'on sache à ce stade quels composés exacts sont en cause. Cette étude expérimentale est encore en cours d'exploitation par les auteurs.

En ce qui concerne les expériences en laboratoire, Little et Jackson (2010) ont réalisé des expériences de lixiviation sur des échantillons de roches provenant d'aquifères qu'ils ont volontairement choisis comme ayant des concentrations en ETM supérieures à la moyenne. L'expérience de lixiviation a duré 340 jours en conditions ambiantes. Outre une baisse de pH de 1 à 2 unités, la lixiviation par une eau saturée en CO<sub>2</sub> a montré, par rapport à celle avec une eau sans CO<sub>2</sub> (échantillons témoins) :

- une augmentation des concentrations de plus de 30% en métaux majeurs (Ca et Mg) ainsi qu'en certains métaux mineurs alcalins et alcalino-terreux (Li, Rb, Sr) ;
- des augmentations significatives en métaux mineurs (Fe, Co, Ni, Ba et Zn) allant d'un facteur 2 à 50 selon les échantillons ;
- une augmentation importante de l'uranium, pouvant aller jusqu'à 20 fois la concentration initiale ;
- pas d'augmentation pour d'autres ETM, comme le molybdène ou l'arsenic<sup>17</sup>.

Ces résultats montrent la pertinence des mécanismes géochimiques susceptibles de mener à la mobilisation des éléments métalliques. Il faut cependant garder à l'esprit que les valeurs quantifiées qui sont présentées peuvent apparaître comme des cas extrêmes, et que la tendance sur le long terme n'est pas confirmée. A titre d'illustration, les résultats de Little et Jackson (2010) ont été critiqués par Gilfillan<sup>18</sup> parce que les débits de lixiviation sont très importants (525 fois plus de CO<sub>2</sub> que d'échantillon, en masse) et que dans la nature les équilibres chimiques résultent de plusieurs centaines de milliers d'années d'interaction entre la roche et l'eau de la formation.

Les ETM tirent probablement leur origine d'un relargage par les oxydes de fer : ce phénomène, appelé « scavenging », semble impliqué dans les réactions de dissolution

---

<sup>17</sup> Leurs concentrations restent constantes ou même diminuent pendant la durée de l'expérience ; ce phénomène pourrait s'expliquer par la re-précipitation de ces ETM dans des phases néoformées (argiles secondaires).

<sup>18</sup> Environmental Science and Technology, 3011, 45, rubrique « Correspondence / Rebuttal ».

d'ETM à long terme, ainsi que l'ont écrit d'autres auteurs (Wang et Jaffe, 2005 ; Farret et al., 2010). L'aluminium, le manganèse et surtout le fer peuvent précipiter facilement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes et « capturer » certains éléments trace, tels que le plomb, l'arsenic ou l'uranium, par adsorption ou par précipitation dans la phase solide néoformée. Ainsi, les interactions géochimiques qui concernent les éléments métalliques dits « mineurs » peuvent avoir de fortes répercussions sur les ETM qui sont en concentration nettement moindre. Un déséquilibre initial par acidification suite à l'injection de CO<sub>2</sub> peut ainsi avoir des conséquences à long terme sur la présence en solution d'éléments métalliques, gouvernée par les équilibres rédox.

La microbiologie joue un rôle non négligeable sur la spéciation, la mise en solution voire la transformation de certaines substances métalliques ou organiques. Ces aspects ont été abordés de manière détaillée au travers de nombreuses études, notamment sur l'arsenic et des effets semblables sont possibles pour le mercure (Burnol, 2010). D'une manière générale, il y a une forte interaction entre mécanismes chimiques et mécanismes biologiques, ces derniers étant susceptibles de jouer un rôle de catalyse. Cependant, le plus souvent, les études portent sur des systèmes placés dans des conditions de température et de pression proches de celles de la surface. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude spécifique sur les processus biogéochimiques impliqués dans le transfert des éléments trace métalliques du réservoir solide (minéraux) vers les eaux dans des réservoirs profonds.

### 3.4.2 DANS UN AQUIFÈRE DE SURFACE

Wang & Jaffé (2004) ont appliqué un modèle de transport réactif (2-D) à un aquifère de surface (profondeur 60 m) impacté par une fuite de CO<sub>2</sub>. Ils ont examiné le cas particulier du plomb, qui doit répondre à des normes US-EPA pour la potabilité de l'eau. L'acidification et la réactivité de la galène (PbS) sont mises en jeu. La modélisation montre :

- l'impact contrasté entre un aquifère doté d'un bon pouvoir tampon du pH (galène + calcite, en plus du quartz), et un aquifère où ce n'est pas le cas (galène seule) ;
- l'influence élevée de la vitesse de dissolution de la galène sur le niveau maximum de Pb atteint dans l'aquifère.

Dans le cas de l'aquifère doté d'un pouvoir minéralogique tampon (calcite), le seuil redouté de Pb n'est pas atteint contrairement au cas de l'aquifère non tamponné.

Un exercice du même style est proposé par Zheng *et al.* (2009) qui examinent aussi l'arsenic –autre élément sensible des normes de potabilité. Le travail est beaucoup plus détaillé et réaliste que celui de Wang & Jaffé (2004) dans la prise en compte des compositions d'aquifères naturels (phases minérales porteuses du Pb et de l'As). Il repose sur une revue de très nombreux cas aux États-Unis (références citées : Apps *et al.*, 2008, 2009 ; Birkholzer *et al.*, 2008) dans le cadre d'un contrat pour l'EPA. Il s'agit là d'une revue majeure pour l'évaluation du comportement des aquifères superficiels avec une modélisation chimie-transport effectuée avec une version de TOUGHREACT (logiciel de modélisation géochimique) adaptée à la prise en compte

l'adsorption par complexation de surface, et bien sûr reposant sur la base de données thermodynamiques mise au point pour tenir compte des minéraux pertinents (vis-à-vis de Pb et As). La modélisation comprend une assez large variété de simulations pour une intrusion de CO<sub>2</sub> se prolongeant pendant 100 ans. Parmi les résultats de cette étude, on retiendra :

- que le seuil critique (US-EPA)<sup>19</sup> n'est jamais atteint pour Pb, et l'est rarement pour As ;
- que, dans ce contexte, les phénomènes de sorption ont un caractère prépondérant ;
- que le taux de fuite est important puisqu'il détermine la baisse du pH, cause de la déstabilisation minérale.

Jacquemet et al. (2011) ont étudié, au moyen de la modélisation numérique, l'impact d'une fuite de CO<sub>2</sub>, contenant des gaz annexes (SO<sub>2</sub> 1.5 vol%, O<sub>2</sub> 1.6 vol% et N<sub>2</sub> 0,6 vol%)<sup>20</sup>, dans un aquifère utilisé pour l'alimentation en eau potable (différent de l'aquifère de stockage). Ils ont pris en compte des scénarios de fuite de gaz au toit et au mur du réservoir. Ils ont focalisé leurs simulations numériques sur l'étude du relargage de fer et de manganèse lié à la dissolution de minéraux primaires, initialement présents dans le réservoir. Quel que soit le scénario étudié, les concentrations en Fe et Mn augmentent de manière importante, au droit du point de fuite (x30 pour Fe et x60 pour Mn) mais aussi dans son environnement proche (à quelques centaines de mètres autour du point de fuite : x15 pour Fe et x30 pour Mn, en moyenne). Les simulations montrent aussi que le pH des eaux baisse de manière significative (environ 5.5 à 6 contre 7,4 initialement), soit jusqu'à des valeurs inférieures aux normes de potabilité (6.5<pH<8.5).

Vong et al. (2011) ont étudié le comportement d'une fuite de CO<sub>2</sub> pur dans un aquifère (différent de l'aquifère de stockage) possédant des propriétés minéralogiques et des compositions chimiques d'eau proches de celles de l'Albien du Bassin parisien. Ils ont notamment analysé l'impact de l'injection du CO<sub>2</sub> sur des minéraux tels que la sphalérite ou blende (ZnS), la galène (PbS), la greenockite (CdS) et la chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). Plusieurs scénarii de fuites ont été étudiés, notamment au toit et au mur du réservoir. Des relargages de cadmium, zinc, cuivre et plomb apparaissent, ces derniers étant les plus importants en lien avec la dissolution de la galène. Les concentrations en plomb (proches de 0 initialement) atteignent environ 2000 µg/L près du point de fuite (après une simulation de 10 ans de fuite), valeur qui dépasse de 2 ordres de grandeur la norme de potabilité fixée à 10 µg/L. Les auteurs soulignent toutefois qu'ils n'ont pas pris en compte, dans ces simulations, les processus d'absorption de ces composés, notamment sur certaines phases argileuses et

---

<sup>19</sup> MCL (*maximum contaminant level*) : liste disponible sur <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List> Pour le plomb le seuil (« action level ») est de 15µg/l, pour l'arsenic il est de 10 µg/l, et pour le cuivre 1300. En France, si l'on considère également les seuils de gestion relatifs à l'usage l'eau potable, ces seuils sont respectivement 10, 10 et 2000 µg/l, donc très comparables. (Si l'on considère de façon plus générale le suivi de la qualité des eaux souterraines, les mêmes valeurs seuils peuvent être retenues pour plomb et arsenic)).

<sup>20</sup> La composition du gaz injecté (supposé issu d'un procédé d'oxycombustion) est reprise de Anheden et al. (2004)

hydroxydes présentes dans le réservoir, et qui pourraient limiter le relargage massif de ces ions en solution.

Quittant la modélisation pour des mesures de terrain, les études de Apps *et al.* (2009), et Kharaka *et al.* (2009 b, 2010) montrent, dans le cadre du projet ZERT mené en 2008-2009 sur le campus de l'Université du Montana, l'impact d'une fuite de CO<sub>2</sub> sur un aquifère superficiel. Le suivi détaillé de la composition de l'eau montre une évolution de l'alcalinité et de la concentration en Ca et Mg, en Fe et Mn, en métaux à l'état de trace, ainsi qu'en certains BTEX co-injectés avec le CO<sub>2</sub>. Les normes de potabilité ne sont cependant pas dépassées. Une interprétation détaillée montre, ici aussi, l'importance des phénomènes de sorption et d'échange ionique.

Dans le cadre d'une thèse financée par l'INERIS (Rillard, 2011), un forage a été réalisé en juillet 2011 dans des terrains aquifères situés à proximité de l'ancienne mine AREVA de Lodève, Hérault. Une eau saturée en CO<sub>2</sub> y a été injectée à 56 m de profondeur, puis re-pompée après 3,5 jours de contact avec la roche encaissante. Les premiers résultats montrent que le pH est passé de 7,30 à 5,90, la concentration en fer a été multipliée par un facteur 10 environ, tandis que l'alcalinité a doublé. Les résultats sont encore en cours d'exploitation pour ce qui concerne les ETM.

A noter que, dans le cadre du projet CO<sub>2</sub>FieldLab (piloté par la fondation norvégienne SINTEF), une première injection de CO<sub>2</sub> a été réalisée en septembre 2011 : environ une tonne de CO<sub>2</sub> a été injectée à 20 m de profondeur et l'étude de la migration du panache est aujourd'hui toujours en cours. Des puits d'observation, situés à proximité de la zone d'injection, devraient fournir des données sur l'évolution géochimique des eaux autour du puits injecteur (notamment en termes d'évolution des concentrations en métaux).

### **3.4.3 SYNTHÈSE POUR LES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES**

Le tableau 3 résume l'essentiel des résultats précédemment décrits.

Tableau 3. Evolution dans le milieu géologique après injection de CO<sub>2</sub> : synthèse des résultats quantifiés

Substances annexes en milieu souterrain		Référence	Lieu	Etat initial (Saumure) en µg/l sauf mention contraire			Mobilisation après injection de CO <sub>2</sub> en µg/l sauf mention contraire		Facteur d'amplif° (ss unité)
				Min	Max	Moy	Min	Max	
<b>Paramètres globaux</b>	pH	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			7	6		-1 upH
	pH	Jacquemet et al (2011)	aquifère supérieur			7.4	4.5	5.5	-2 à -3 u.pH
	pH	Kharaka	réservoir			6.5		5.7	-0.8 u.pH
	Alcalinité	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			4,0E+05 (eq HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		1,3E+06 (eq HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	3
	Alcalinité	Kharaka	réservoir			1,5 mmol/l		50 mmol/l	30
<b>Eléments "majeurs"</b>	Ca	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			8.00E+04		2.40E+05	3
	Mg	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			2.50E+04		7.00E+04	3
<b>Eléments "mineurs"</b>	Fe	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			5		1200	
	Fe	Kharaka	réservoir			2.5 E+04		1 E+06	40
	Fe	Jacquemet et al (2011)	réservoir			780		25000	30
	Mn	Kharaka	réservoir			2.50E+03		1.80E+04	8
	Mn	Jacquemet et al (2011)	aquifère supérieur			1650		110000	60
	Mn	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			5		1400	300
<b>Eléments trace métalliques en milieu géologique</b>	Al	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			2		10	
	As	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			1		1.6	
	As	Little 2010	réservoir	0,04 ppb	19 ppb		0,04 ppb	5,4 ppb	0,05 à 4,2
	Cd	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			0.09		0.61	
	Cu	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			1.5		2.8	
	Li	Little 2010	réservoir	0,12 ppb	73 ppb		2.5	250	1,2 à 20
	Pb	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			< 0,02		0.1	
	Pb	Vong et al. (2011)	réservoir			1.00E-15		2000	(+++)
	Se	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			< 2		7	
	U	Little 2010	réservoir	0,1 ppb	33 ppb		0.13	102	0,6 à 18
	Zn	Apps et al. (2009)	aquifère supérieur			4		De 4 à 9	1 à 2



### 3.5 LA MOBILISATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Dans l'expérience de FRIO (Kharaka et al., 2009), les valeurs de carbone organique dissous dans les eaux de la formation augmentent 20 jours après l'injection de CO<sub>2</sub> de plus de 2 ordres de grandeurs. Les concentrations en anions organiques et en BTEX<sup>21</sup> des eaux demeurent inférieures à 1 mg/l, néanmoins les auteurs concluent que l'augmentation de la matière organique (composés volatils et semi-volatils) résulte bien de l'injection de CO<sub>2</sub> (Zuddas, 2009).

Sur le site expérimental de Ketzin en Allemagne, la concentration en acétate est passée de 10 µg/l avant l'injection à 190 µg/l après 1 mois d'injection (Vieth et al, 2009). Par ailleurs, on montre par des expériences de lixiviation en laboratoire que la mobilisation des matières organiques (incluant les BTEX) et d'autres espèces, par le CO<sub>2</sub> supercritique, est possible non seulement dans les réservoirs d'huile mais également dans les aquifères ne contenant pas d'huile.<sup>22</sup>

Note importante : le groupe de travail n'est pas en position d'émettre un avis sur la représentativité de ces résultats par rapport aux futurs sites de stockage potentiels.

---

<sup>21</sup> Les BTEX – benzène, toluène, éthyl-benzène et xylènes sont des composés organiques mono-aromatiques volatils qui ont des propriétés toxiques.

<sup>22</sup> En effet les propriétés de solubilisation de composés organiques par le CO<sub>2</sub> supercritique sont bien connues ; elles sont utilisées par exemple en chimie des procédés, et on envisage actuellement de les utiliser pour la dépollution de sols pollués par des composés organiques (HAP).

### 3.6 SYNTHÈSE

Les différents travaux présentés font apparaître clairement l'importance de considérer les substances annexes dans l'analyse globale de l'évolution à long terme des stockages de CO<sub>2</sub>, compte tenu de leur potentielle influence sur l'intégrité et la sécurité de ces stockages. Les travaux expérimentaux et les modélisations numériques apportent des résultats convergents : ceux-ci permettent de préciser quelles modifications minéralogiques et chimiques sont susceptibles de se produire dans le réservoir, mais aussi sur les ciments et aciers des puits.

Le groupe de travail souligne toutefois que, dans les études citées, la composition chimique des gaz ou fluides injectés ne correspond vraisemblablement pas à ceux qui seront réellement injectés dans le cadre du CCS. En effet, le plus souvent, ces fluides contiennent de très fortes proportions en H<sub>2</sub>S et en SO<sub>2</sub>, correspondant soit à des gammes de concentrations de plusieurs % telles qu'elles étaient envisagées il y a 5 ou 10 ans, soit à des concentrations en substances annexes définies avant traitement final (filtration, condensation, purification, déshydratation...). De plus, savoir identifier les phénomènes en jeu ne signifie pas qu'il est encore aisé d'en prédire les impacts de manière quantifiée, par exemple en termes de dissolution/précipitation, variation de porosité ou altération des propriétés mécaniques des roches.

La possibilité de mobilisation des éléments métalliques au sein du réservoir est démontrée, du fait des processus géochimiques, mais il faut encore la quantifier d'une part et, d'autre part, la comparer aux concentrations en métaux potentiellement co-injectés avec le CO<sub>2</sub>. Il reste également à mieux estimer la mobilité de ces éléments métalliques, et les mécanismes en jeu au toit du réservoir et avec la roche-couverture.

La remobilisation de composés organiques semble elle aussi probable mais il n'y a pas suffisamment d'éléments pour conclure de manière générale sur ce processus. Par ailleurs, les processus microbiologiques sont susceptibles d'interagir avec les processus chimiques mais de nombreux points restent à étudier, tant pour le rôle des gaz annexes sur la biosphère profonde, que pour l'influence de la microbiologie souterraine sur l'évolution de la composition de la saumure.

Il demeure donc que, pour les gaz annexes comme pour les éléments à l'état de trace, il faut encore améliorer d'une part notre compréhension des mécanismes en jeu, et d'autre part nos capacités de prédiction, incluant les aspects quantitatifs et pouvant aller jusqu'à essayer de fixer des seuils « tolérables ». Nous citerons comme exemples les travaux du projet ANR CIPRES financé par l'ANR sur les impacts sur les eaux souterraines, la thèse de Carole Langlais sur l'étude des impacts géochimiques et minéralogiques (chaire industrielle CTSC du Havre). Des études sur l'impact des gaz annexes sur la réactivité chimique sont aussi menées en Allemagne au travers du projet COORAL (Heeschen et al., 2011).

## **4. BILAN, LIMITES ET RECOMMANDATIONS**

### **4.1 LIMITES DE L'EXERCICE**

La première limite à signaler est tout simplement la rareté des données :

- Inexistence à ce jour de sites de captage sur lesquels on peut analyser le CO<sub>2</sub> « prêt à injecter », c'est-à-dire après une unité complète de traitement et de compression du gaz.<sup>23</sup>
- Faible nombre de publications pour les substances autres que les gaz annexes – avec une conséquence particulière : si deux valeurs se contredisent, il est difficile de savoir laquelle sera la plus représentative car on ne peut se référer à un corpus d'autres publications.
- Faible nombre de mesures réelles sur les gaz ou le CO<sub>2</sub> : parmi les données publiées, beaucoup sont des données estimées (ou issues de modélisations) ; ce constat est valable à la fois pour certaines valeurs en sortie de procédé de captage, et pour les valeurs en milieu souterrain (roche-réservoir, aquifère sus-jacent, dégradation des puits).
- Existence de données non publiables, qu'il s'agisse de propriété d'un industriel ou d'un consortium.

A cet égard, le travail du groupe de travail a permis d'élargir l'assiette de la réflexion et d'identifier un nombre important de données publiées, parfois difficilement accessibles, notamment issues de la « littérature grise » (rapports ou comptes-rendus internes à une administration ou à un consortium, actes de colloques, etc.). Cela montre l'intérêt de l'exercice d'expertise collective. Cependant cet exercice s'est, par nature, limité à des données qui ont été rendues publiques.

Le second type de limite est lié à la variabilité des résultats, et donc à leur incertitude, dont quelques principales sources peuvent être citées :

- Type de procédé et lieu exact considéré sur le procédé (lieu de prélèvement dans le cas d'une mesure, type ),
- Type de traitement final (condensation, filtration, purification...), à l'aval d'un procédé donné,
- Type de combustible et présence d'impuretés dans ce combustible,

Par ailleurs, chaque valeur quantitative est nécessairement entachée d'incertitudes, qui sont liées :

- dans le cas d'une estimation, au modèle utilisé et aux hypothèses ou données d'entrée ;

---

<sup>23</sup> Les expérimentations en laboratoire ou en milieu souterrain se font parfois avec du CO<sub>2</sub> commercial

- dans le cas d'une mesure, à la température et la pression du fluide considéré, à la méthode de prélèvement et de conditionnement des échantillons, à la technique analytique utilisée (ou au degré de technicité du laboratoire effectuant l'analyse), au nombre de mesures effectuées (la valeur donnée dans une publication reflète-t-elle un point de mesure ou la moyenne de plusieurs points ?)

A titre d'illustration, en ce qui concerne la teneur en impuretés dans le CO<sub>2</sub>, Apps (2006) indique que l'incertitude sur les résultats fournis est presque certainement d'un ordre de grandeur en plus ou en moins.

En ce qui concerne les impuretés au niveau du procédé de captage sur des centrales thermiques, on peut noter que les données disponibles concernent aujourd'hui des centrales relativement anciennes. Un enjeu spécifique sera de savoir si les procédés de captage seront majoritairement installés sur de telles centrales, ou sur des nouvelles centrales, de conception plus moderne. Mais dans tous les cas, pour augmenter notre niveau de connaissance il est utile d'effectuer davantage de mesures, dès le stade des pilotes et démonstrateurs.

En revanche, en milieu souterrain plusieurs difficultés intrinsèques se font jour : d'une part les processus en jeu sont complexes, et d'autre part la présence d'une substance donnée à un endroit donné du sous-sol ne peut généralement pas être connue, seuls sont disponibles des résultats de *monitoring*, nécessairement très parcellaires. Ceci fait de la modélisation un outil indispensable pour comprendre et prédire, tout en n'oubliant pas que les modélisations à long terme sont nécessairement entachées d'incertitudes.

## 4.2 PISTES D'AMÉLIORATION

Il est possible qu'un partenaire ou un industriel possède des données mais ne souhaite pas les diffuser, ou n'en ait pas le droit (par exemple si elles sont la propriété d'un consortium). On peut envisager qu'il puisse malgré tout fournir des informations au groupe ou au Club CO<sub>2</sub> :

- Soit en ayant l'assurance que sa donnée soit rendue anonyme et utilisée au sein d'un ensemble indissociable de 3 à 5 données pour la même substance : cela peut permettre d'alimenter un calcul statistique (ex : moyenne) sans divulguer la donnée.
- Soit en comparant la donnée avec les résultats obtenus par ailleurs : la valeur que je connais est-elle en dehors de l'intervalle minimum-maximum que suggère à ce jour le travail du groupe ? Le rapport pourrait alors mentionner le nombre de valeurs dont l'existence est signalée à l'intérieur, ou à l'extérieur, de cet intervalle ; ceci reviendrait à assortir le résultat d'un certain degré d'incertitude, toujours sans divulguer la donnée.

### 4.3 TENEURS LIMITES

Il sera utile de tenir compte de ces impuretés et de leurs impacts potentiels lorsqu'on cherchera à estimer les voies de migration possibles du CO<sub>2</sub> ou des autres fluides en jeu (saumure). A terme, il sera utile de comparer les concentrations induites dans l'environnement (air, eau ou sous-sol) avec des limites tolérables en termes d'impact environnemental ou de risque. Cela nécessite un travail spécifique sur les scénarios de risque et sur la modélisation des transferts, avec notamment pour le milieu souterrain des difficultés qui ont été citées au chapitre 3.

Il a été initialement envisagé de démarrer une telle tâche dans le cadre de ce groupe de travail du Club CO<sub>2</sub>, cependant il apparaît d'une part que le recueil de données sera là encore délicat, et d'autre part que cela demandera un travail d'étude spécifique, allant au-delà de la seule mise en commun des savoir-faire des membres du groupe : sans effectuer par lui-même le travail, le groupe de travail pourrait en revanche piloter cette étude.

Même en négligeant les aspects environnementaux, et en considérant seulement, pour les gaz annexes, les limites découlant des exigences du procédé ou des installations de compression/transport, il semble qu'il n'y ait pas à ce jour un état de l'art partagé : les seuils dépendront donc des choix de conception réalisés par chaque industriel. Nous pouvons toutefois signaler les « recommandations » établies par un rapport du projet DYNAMIS (voir annexe 4) pour les gaz annexes, sur la base de différentes contraintes, principalement économiques (compression et injection) et liées à la sécurité (HSE) sur les installations de surface (pour mémoire, précisons que les éventuels effets à long terme ne sont pas pris en compte, et concernant le milieu souterrain un manque de connaissance des effets possibles est mentionné).

En annexe 4 figure également un tableau issu du document-guide européen de 2011, récapitulant quelques spécifications attendues en termes de qualité pour le CO<sub>2</sub> aux USA pour son transport par canalisation. Mais le document précise bien que les exigences seront différentes selon la conception de la canalisation et que l'usage final envisagé pour le CO<sub>2</sub> pourra être plus contraignant en termes de spécifications (récupération assistée de pétrole, utilisation industrielle, stockage souterrain).

Au regard de la corrosion des canalisations, la contrainte majeure est la teneur en eau. On peut signaler également la formation de complexes aqueux sulfurés, susceptibles de mobiliser certains éléments trace (As, Hg...) est un point sensible, qui reste à étudier.

Par ailleurs, certains membres du Club CO<sub>2</sub> ont la capacité de compiler les teneurs critiques, ou valeurs de gestion, qui sont a priori à considérer pour les différentes impuretés dans une logique de risque sanitaire ou environnemental, sans toutefois que cela soit spécifique à la filière CCS. Un récapitulatif des concentrations critiques pertinentes à ce jour, établie par l'INERIS pour les éléments trace, figure ainsi en annexe 4.

## 4.4 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le travail du groupe a permis de recueillir 65 publications pertinentes et 138 données quantifiées, à la fois pour les impuretés à l'émission et pour le milieu souterrain. En ce qui concerne les impuretés à l'émission, une base de données a été construite, puis un tableau synthétique propose des ordres de grandeur de concentrations (moyennes et maximales) pour 18 impuretés – 10 gaz annexes, 6 éléments trace métalliques et 2 organiques.

Les données recueillies distinguent les différentes filières, cependant elles renferment une forte part d'incertitude, dont témoigne la variabilité qui est constatée pour toutes les substances : outre la filière de captage, cette variabilité est due notamment au procédé de combustion et au combustible utilisé, à l'ancienneté de l'installation, aux hypothèses de modélisation lorsqu'il s'agit d'une estimation – ou aux méthodes de prélèvement et d'analyse lorsqu'il s'agit d'une mesure.

Même récentes, les valeurs recueillies sont pour une grande part basées sur des estimations à l'aide de modèles thermodynamiques et non sur des mesures réelles. Seule une mesure a été effectuée sur du CO<sub>2</sub> capté, d'autres existent vraisemblablement mais ne sont pas disponibles. Une publication reprend parfois des valeurs publiées anciennement par d'autres auteurs. Par ailleurs, pour certaines substances présentes à l'état de trace il existe très peu de données. Par exemple, pour les composés organiques et pour la moitié des métaux que nous avons retenus, une seule valeur par filière est disponible : nous savons de plus qu'il s'agit d'une extrapolation (ou une modélisation) à partir de mesures sur le charbon ou sur les fumées. Pour les gaz annexes, leur formation au sein des procédés de captage est à présent mieux maîtrisée et les estimations récentes montrent que leurs concentrations sont bien plus faibles que cela a pu être craint il y a quelques années. Leur concentration dépend fortement de la filière de captage.

Disposer d'informations supplémentaires issues de mesures récentes sur des installations industrielles est important à plus d'un titre. En premier lieu, pour juger de la performance des systèmes de purification installés et, le cas échéant, pour recommander les meilleures technologies disponibles pour fournir un CO<sub>2</sub> de qualité appropriée au transport et au stockage géologique. En second lieu, afin de constituer des données d'entrée plus précises lorsque l'on étudie les impacts éventuels au sein du complexe de stockage, voire à l'extérieur en cas de scénario d'évolution altérée, ainsi que l'exige la Directive européenne 2009/31/EC et le Code de l'Environnement français.

En milieu souterrain, le présent rapport expose tout d'abord les impacts possibles des gaz annexes au sein du réservoir ou sur les éléments constitutifs des puits, en termes physiques (moindre capacité de stockage, augmentation de la pression capillaire) ou géochimiques (phénomènes de dissolution-précipitation, augmentation de porosité ou altération des propriétés mécaniques des roches, etc.) En second lieu, il se confirme que le CO<sub>2</sub> injecté entraîne une mobilisation d'éléments trace (métalliques ou organiques), par modification des processus hydrogéochimiques : les substances ainsi mises en solution pourraient être qualifiées de « secondaires », par opposition aux

substances co-injectées avec le CO<sub>2</sub>. Ce sujet, encore méconnu, doit devenir une préoccupation si l'on s'intéresse à la sécurité à long terme.

Au vu de ces éléments, il semble donc important à ce jour de recommander deux types d'actions :

### 1°) Mettre en place et financer des projets de recherche

Au niveau du captage, les objectifs prioritaires seront les suivants :

- Mieux comprendre la genèse des impuretés (gaz annexes d'une part, éléments organiques d'autre part) au niveau du procédé de captage, et confirmer la maîtrise de leur concentration avec les techniques de captage récemment développées ; pour cela, considérer le rôle de chacune des différentes étapes d'un procédé de captage et de finition ;
- Estimer et hiérarchiser les moyens de limiter ces concentrations, une pénalité énergétique et un coût économique acceptables.

Au niveau du stockage, les objectifs poursuivis seront les suivants :

- Comparer l'importance relative des impuretés co-injectées et des éléments trace mobilisés dans le milieu souterrain, en premier lieu les métaux :
  - o Les enjeux à court terme (lorsque le CO<sub>2</sub> est principalement supercritique) et à long terme (lorsque CO<sub>2</sub> et substances annexes sont dissous dans la saumure) pourront être distingués ;
  - o Il pourra également être utile de comparer les concentrations en impuretés ou en substances annexes aux valeurs habituellement rencontrées dans le bruit de fond géochimique, ainsi qu'aux valeurs relatives à d'autres domaines liés à l'utilisation du sol et du sous-sol (stockage de gaz, EOR, éventuellement stockage de déchets).
- Etudier l'impact géochimique des gaz annexes co-injectés (substance annexe « primaire ») sur la mobilisation d'éléments trace en milieu souterrain (substances annexes « secondaires »), et plus généralement sur l'équilibre réactionnel du milieu ;
- Mieux comprendre et être capable d'estimer la genèse et le devenir des substances organiques au sein du réservoir ;
- Mieux comprendre et être capable d'estimer l'impact des substances annexes « primaires » sur une roche argileuse (telle la roche couverture au toit du réservoir), à court comme à long terme ;
- Mieux estimer le devenir des impuretés dans l'environnement :
  - o en considérant des scénarios d'évolution altérée, induits par une fuite hors du complexe de stockage ou une altération géochimique supérieure aux prévisions
  - o en estimant l'éventuelle contamination d'un aquifère superficiel, et les effets sanitaires et environnementaux liés aux substances annexes.

Pour l'ensemble de ces thématiques de recherche, il pourra être pertinent de coupler une démarche de modélisation avec une démarche expérimentale, de préférence *in situ* sur un site pilote (voire sur un site opérationnel) ou sur une plateforme adaptée. Dans la mesure du possible, il conviendra de privilégier

l'étude du moyen-long terme, de plusieurs années à plusieurs dizaines voire centaines d'années.

### 2°) Mesurer en conditions réelles :

L'enjeu est double : d'une part montrer notre capacité à maîtriser des substances relativement bien connues aujourd'hui, comme les gaz annexes ou les métaux ; d'autre part acquérir des données sur des polluants moins bien connus tels les composés organiques et les solvants utilisés sur les procédés de postcombustion<sup>24</sup>. A ce titre, il est légitime d'encourager deux types de mesures :

- Les mesures réelles sur tous les sites de captage, qu'il s'agisse de sites opérationnels ou de sites démonstrateurs, ou encore de sites expérimentaux (pilotes, essais en laboratoire) ;
- Les mesures au site d'injection et dans leur environnement immédiat.

En premier lieu, les industriels pourront effectuer de telles mesures et les communiquer, mais il pourra également être judicieux que les pouvoirs publics français puissent recueillir des données auprès d'autorités d'autres pays européens. On pourra enfin recommander que des projets financés sur fonds publics, dès le stade du pilote ou du démonstrateur, transmettent régulièrement aux autorités les données relatives à la mesure de la qualité du CO<sub>2</sub>, de même que les résultats de surveillance du site de stockage : cela pourrait être envisagé pour les projets démonstrateurs au niveau français ou européen.

A terme, la mesure et la surveillance des impuretés sera nécessaire au niveau des entrées sur les réseaux de collecte, puis à l'injection, afin d'éviter le stockage de substances indésirables en milieu souterrain, surtout si des flux de CO<sub>2</sub> d'origine diverses sont appelés à être regroupés. Parallèlement, les substances annexes devront être intégrées à la stratégie de surveillance autour du stockage.

Le Club CO<sub>2</sub> pourra valoriser le présent rapport auprès des autorités françaises et européennes, voire auprès d'organismes et de réseaux internationaux. Il pourra également envisager de le communiquer à des organismes qui financent des projets de recherche-développement et l'utiliser lors des futurs travaux préparatoires à des réglementations ou des normalisations. Le groupe de travail contribuera à ces efforts et pourra, le cas échéant, compléter le présent rapport de deux manières :

- en recherchant des données complémentaires auprès des réseaux internationaux ou dans la « littérature grise » (rapports internes à des agences ou instituts, données montrées dans des colloques spécialisés mais non publiées, etc.)
- en recueillant et proposant les valeurs seuils de gestion existantes et pertinentes, d'une part pour différents systèmes industriels (canalisations par exemple), et d'autre part pour les compartiments de l'environnement : air, eau de surface, eau souterraine, etc.

---

<sup>24</sup> Rappelons que le présent rapport n'a pas traité ces solvants -tels les amines- ni leurs produits de dégradation.



## 5. BIBLIOGRAPHIE

Aarrestad, P. A. and Gjershaug, J. O. (2008) Effects on terrestrial vegetation, soil and fauna of amines and possible degradation products relevant for CO<sub>2</sub> capture. Trondheim/Kjeller (NILU OR 03/2009).

Cinq autres rapports norvégiens du projet "Investigate The Consequences of Amine Emissions From CO<sub>2</sub> Capture Technology on Environment and Health" sont disponibles sur <http://co2.nilu.no/ProjectReports/tabid/2549/language/en-US/Default.aspx>

Anheden M., Andersson A., Bernstone C., Eriksson S., Yan J., Liljemark S., Wall C. (2004) CO<sub>2</sub> quality requirement for a system with CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. The 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT7), Vancouver, Canada.

Apps J., Zheng L., Zhang Y., Xu T., Birkholzer J. T. (2010). [Evaluation of Potential Changes in Groundwater Quality in Response to CO<sub>2</sub> Leakage from Deep Geologic Storage](#). *Transport in Porous Media*, 82(1), 215-246

Apps J.A. (2006) A Review of Hazardous Chemical Species Associated with CO<sub>2</sub> Capture from Coal-Fired Power Plants and their Potential Fate during CO<sub>2</sub> Geologic Storage. Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory Report, 59 p.

Apps J.A., Birkholzer, J.T., Spycher, N., Zheng, L., Ambats, G., Herkelrath, W.N., Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Beers, S.R., Gullickson, K.S., Spangler, L.H. (2009) Groundwater Chemistry Changes as a Result of CO<sub>2</sub> Injection at the ZERT Field Site in Bozeman, Montana. Project report, 88 p.

Azaroual M., Lacharpagne J.-C., Caroli E., Czernichowski-Lauriol I. (2005) Thermo-kinetic modelling of mass-exchange mechanisms between water-rock-gas induced by acid gas injection in carbonate reservoirs. 2005 AAPG Annual Convention – June 19-22, 2005, Calgary, Canada.

Azaroual M., André L., Jacquemet N., Bernstone C., von Dalwigk I. (2008) Results on modelling related to the fate of impurities in the geological storage. CO<sub>2</sub> Quality Workshop, Stockholm, October 22<sup>nd</sup>, 2008

Bachu S., Bennion D.B. (2009) Chromatographic partitioning of impurities contained in a CO<sub>2</sub> stream injected into a deep saline aquifer : Part 1. Effects of gas composition and in situ conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 458-467

Bachu S., Pooladi-Darvish, M., Hong, H. (2009) Chromatographic partitioning of impurities (H<sub>2</sub>S) contained in a CO<sub>2</sub> stream injected into a deep saline aquifer : Part 2. Effects of flow conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 468-473.

Birkholzer, J., Apps, J., Zheng, L., Zhang, Y., Xu, T., Tsang, C.-F. (2008) Water quality effects caused by CO<sub>2</sub> intrusion into shallow groundwater. Lawrence Berkeley National Laboratory report, 472 p.

Brooks, S., and Wright, R. (2008) The toxicity of selected primary amines and secondary products to aquatic organisms: A review. Oslo (NIVA Report 5698-2008).

Broutin, P. (2004) Qualité du CO<sub>2</sub> issu des fumées de cimenterie. Exposé IFP.

Burnol A. (2010). Influence des transformations minéralogiques sur la mobilité de l'arsenic dans les milieux anoxiques. Application au cas des eaux souterraines du delta du Bengale. Thèse de doctorat : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement. Université Joseph Fourier – Grenoble I

Chapoy, Burgass Tohidi, Hydrafact/Heriot-Watt University, Austell and Eickhoff, "Progressive Energy Effect of Common Impurities on the Phase Behaviour of Carbon Dioxide Rich Systems: Minimizing the Risk of Hydrate Formation and Two-Phase Flow", , presented at the Oil and Gas Conference and Exhibition, Aberdeen, 8-11th September 2009.

CITEPA (2009). Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France (OMINEA). Rapport d'inventaire national 6ième édition, Février 2009.

Crandell, L.E., Ellis, B.R., Peters, C.A. (2010) Dissolution potential of SO<sub>2</sub> co-injected with CO<sub>2</sub> in geologic sequestration. Environ. Sci. Technol. 44, 349-355.

Dupraz S. (2008) Thèse Implication des microorganismes dans les processus de stockage géologique du CO<sub>2</sub>

Dupraz S., Parmentier M., Ménez B., Guyot F. (2009a) Experimental and numerical modeling of bacterially induced pH increase and calcite precipitation in saline aquifers. Chemical Geology Special Issue on CO<sub>2</sub> geological sequestration, 265(1–2), 44–53.

Dupraz S., Ménez B., Gouze P., Leprovost R., Bénézech P., Pokrovsky O., Guyot F. (2009b) Experimental approach of CO<sub>2</sub> biomineralization in deep saline aquifers. Chemical Geology Special Issue on CO<sub>2</sub> geological sequestration, 265(1–2), 54–62.

DYNAMIS , E. de Visser & C. Hendriks (SINTEF), 2007, "Towards Hydrogen and Electricity Production with Carbon Capture and Storage- DYNAMIS Quality Recommendation", Project No.: 019672

European Commission, 2011, Guidance document n°2 for the Implementation of Directive 2009/31/EC, ICL report.

Ellis, B.R., Crandell, L.E., Peters, C.A. (2010) Limitations for brine acidification due to SO<sub>2</sub> co-injection in geologic carbon sequestration. International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 575-582. Erzinger J., Wilke F., Wiersberg T., Vasquez Parra M. (2010). Experimental studies on the interaction of scCO<sub>2</sub> and scCO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> with rock forming minerals at conditions of geologic carbon storages—First results, Abstract GC31B-0874 presented at 2010 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 13–17 Dec.

Farret R., Bour O., Hulot C., Gombert P. (2010) : Etat de l'art et analyse des risques pour un stockage de CO<sub>2</sub> en aquifère salin, Rapport INERIS-DRS-10-100887-12619A, programme 190 Evariste

Gaus I. (2010) Role and impact of CO<sub>2</sub>-rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks. Int. J. Greenhouse Gas Control 4, 73-89.

Gilfillan S.M.V. and Haszeldine R.S. (2011) Comment on "Little and Jackson 2010" results. Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 3171–3174

Gombert et al, (2010), EUREKA : Evaluation des impacts sanitaires et environnementaux du stockage de CO<sub>2</sub>, rapport ADEME-INERIS, Convention Ademe n° 0874C012, Réf. INERIS-DRS-10-100825-02286A.

Gullickson, K.S. (2010) Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO<sub>2</sub> at the ZERT Field Site, Bozeman, Montana. *Environ Earth Sci* 60, 273-284

Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hutcheon, I. (2000) Aquifer disposal of acid gases : modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.* 15, 1085-1095.

Gunter, W.D., Pratt, A., Buschkuehle, B.E., Perkins, E.H. (2004) Acid gas injection in the brazeau nisku q carbonate reservoir: geochemical reactions as a result of the injection of an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> waste stream. GHGT

Heeschen K., Riße A., Ostertag-Henning C., Stadler S. (2011): Importance of co-captured gases in the underground storage of CO<sub>2</sub>: Quantification of mineral alterations in chemical experiments. *Energy Procedia* 2011 (4): 4480-4486.

IEAGHG (2004) Impact of impurities on CO<sub>2</sub> capture, transport and storage. IEA-GHG R&D programme. Report N. PH4/32, August 2004.

IEA-GHG, (2010), Environmental Impacts of Amine Emissions during Post-Combustion Capture (Workshop February 2010)

IEAGHG (2011) Effects of impurities on geological storage of CO<sub>2</sub>, Report 2011/04, June 2011.

IFP (2007). Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables. Réunion technique sur le CSC, DGEMP, Ministère en charge de l'industrie.

IPCC (2005) Special Report on carbon dioxide capture and storage.

Jacquemet N., Picot-Colbeaux G., Quang Vong C., Lions J., Bouc B. and Jérémy R. (2011) Intrusion of CO<sub>2</sub> and impurities in a freshwater aquifer — Impact evaluation by reactive transport modelling. *Energy Procedia* 4 (2011) 3202–3209 [GHGT-10]

Jacquemet, N., Le Gallo, Y., Estublier, A., Lachet, V., von Dalwigk, I., Yan, J., Azaroual, M., Audigane, P. (2009) CO<sub>2</sub> streams containing associated components - a review of the thermodynamic and geochemical properties and assessment of some reactive transport codes. GHGT-9, *Energy Procedia* 1, 3739-3746.

Jarrell P.M., C.E. Fox, M.H. Stein, S.L. Webb, 2002: CO<sub>2</sub> flood environmental, health and safety planning, chapter 9 of Practical Aspects of CO<sub>2</sub> flooding. Monograph 22. Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, USA.

Kather (2009), Presentation at 2nd workshop on CO<sub>2</sub> quality and other relevant issues, Cottbus, Germany. Repris dans IEA-GHG (2011)

Keating E.H., Hakala J.A., Viswanathan H., Capo R., (...) Fessenden J., (2010). The challenge of predicting groundwater quality impacts in a CO<sub>2</sub> leakage scenario: Results from field, laboratory, and modeling studies at a natural analog site in New Mexico, U.S.A. *Energy Procedia*, 4, 3239-3245, [GHGT10]

Kharaka Y.K. and Hanor J.S. (2007): " Deep fluids in the continents: I. sedimentary basins", in Drever J.I. (Ed.) surface and groundwater, weathering and soils. In Holland, Turekian K.K. (Exec. Eds.). *Treatise on Geochemistry*, vol. 5. Elsevier, 1-48

Kharaka Y. K., Thordsen J.J., Hovorka S.D., Nance H.S., Cole D., R., Phelps T.J., Knauss K.G. (2009a). Potential environmental issues of CO<sub>2</sub>-storage in deep saline

aquifers : geochemical results from the Frio-I brine pilot test, Texas, USA. *App. Geochemistry* 24 (6), 1106-1112

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W.N., Beers, S.R., Birkholzer, J.T., Apps J.A., Spycher, N.F., Zheng, L., Trautz, R.C., Rauch, H.W., Gullickson, K.S. (2009 b) Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO<sub>2</sub> at the ZERT Field Site, Bozeman, Montana. 23 p.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W.N., Beers, S.R., Birkholzer, J.T., Apps J.A., Spycher, N.F., Zheng, L., Trautz, R.C., Rauch, H.W., Gullickson, K.S. (2010) Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO<sub>2</sub> at the ZERT Field Site, Bozeman, Montana. *Environ Earth Sci* 60, 273-284

Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I. (2005) Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub>, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chem. Geol.* 217, 339-350.

Knudsen S., Karl M., Randall S. (2009) Amine Emissions to Air During Carbon Capture. Phase I: CO<sub>2</sub> and Amines Screening Study for Effects to the Environment. Summary Report. Oslo/Kjeller (NILU OR 08/2009).

Kummerow J., Spangenberg E. (2011) Experimental evaluation of the impact of the interactions of CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>, brine, and reservoir rock on petrophysical properties: A case study from the Ketzin test site, Germany. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(5) Q05010.

Låg, M., Andreassen, Å, Instanes, C. and Lindemann, B. (2008) Health effects of different amines relevant for CO<sub>2</sub> capture. Oslo/Kjeller (NILU OR 05/2009).

Lécolier E. (2010) Technologie et matériaux pour les puits. Présentation Séminaire ANR – Captage et Stockage du CO<sub>2</sub>. Pau, 24 Novembre 2010.

Lecomte F., Broutin P., Lebas E., 2010. CO<sub>2</sub> capture. IFP publications.

Linde : First Experience in the commissioning of CO<sub>2</sub> plant Schwarze Pumpe Hooling, First Oxyfuel Conf, Oct.2009

Little, M.G., Jackson, R.B. (2010) Potential impacts of leakage from deep CO<sub>2</sub> geosequestration on overlying freshwater aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9225-9232.

Little, M.G., Jackson, R.B. (2011) Response to Comment on “Potential impacts of leakage from deep CO<sub>2</sub> geosequestration on overlying freshwater aquifers”. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 3175–3176.

Mohitpour M., H.Golshan, and A.Murray, “Pipeline Design and Construction: A Practical Approach”, ASME Press, New York (2007)

Moser, Schmidt, Stahl, Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEA-based post-combustion capture process Results from the test programme at the Niederaussem pilot plant, GHGT10 (Energy Procedia 4)

Najera, G. (1986). "Maintenance Techniques Proven on CO<sub>2</sub> Line", *Oil and Gas Journal* Vol. 84(46), p55.

Oldenburg C.M., Bryant S.L., Nicot J.-P. (2009) Certification framework based on effective trapping for geologic carbon sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 444-457.

Oosterkamp A., (2008). CO<sub>2</sub> with impurities-a state of the art review, R&D Foundation Polytec, Haugesund, Norway, :Dept. of Marine Science and Technology, Newcastle University, UK Downie

Polytec Report No POL-O-2007-138-A, "State-of-the-Art Overview of CO<sub>2</sub> pipeline Transport with relevance to Offshore Pipelines", Jan. 8, 2008

Proceedings of IPC2008 7th International Pipeline Conference September 29-October 3, 2008, Calgary, Alberta, Canada IPC2008-64063 Transporting the Next Generation of CO<sub>2</sub> for Carbon, Capture and Storage: The Impact of Impurities on Supercritical CO<sub>2</sub> Pipelines, Patricia N. Seevam, Julia M. Race, Martin J. Downie School of Marine Science & Tech., Newcastle Phil Hopkins Penspen Ltd

Renard S. (2010) Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés. Thèse de doctorat. Université de Nancy, France

Renard S., Sterpenich J., Pironon J., Chiquet P., Lescanne M., Randi A. (2011) Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO<sub>2</sub> : implications of co-injected gases. *Energy Procedia*, 4, 5364-5369 [GHGT-10]

Rillard J, Zuddas P, 2011. Role of reactive mineral surface area on the CO<sub>2</sub> mineralisation under natural condition. AGU Fall Meeting 2011; San Francisco (USA); 5-9 December 2011.

Seevam, P.N., Race, J.M. and Downie, M.J. (2009) "Transient flows of CO<sub>2</sub> streams in pipelines".

Seevam, P.N., Race, J.M., and Downie, M.J., "Carbon dioxide pipelines for sequestration in the UK: an engineering gap analysis," *Journal of Pipeline Engineering*, Vol. 6, No. 3, pp. 140-141, September 2007.

Seiersten, M. & Kongshaug K.O. (2005) "Materials Selection for Capture, Compression, Transport and Injection of CO<sub>2</sub>", *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. D. C. Thomas and S. M. Benson, Elsevier Ltd., Vol. 2, pp 937-953.

Shah M., Near Zero Emissions Oxy-combustion Flue Gas Purification, 2010 NETL CO<sub>2</sub>Capture Technology Meeting, Pittsburgh, PA, September 13 –17, 2010

Tranier, Dubettier, Court, Perrin (AL): Air Separation Unit and CO<sub>2</sub> Purification Unit for Oxy-Coal Combustion Systems, The Clearwater Clean Coal Conference, 7 juin 2010

Viith A., Scherf A.-K., Mangelsdorf K., Horsfield B., Morozova D., Würdemann H. (2009) : "Insights into the Deep Biosphere and its related changes with CO<sub>2</sub> injection". CO<sub>2</sub>NET Annual Seminar, 18-19 June 2009, Trondheim, Norway, 26 p.

Vong Q. C., Jacquemet N., Picot-Colbeaux G., Lions J., Rohmer J., Bouc O. (2011) Reactive transport modelling for impact assessment of a CO<sub>2</sub> intrusion on trace elements mobility within fresh groundwater and its natural attenuation for potential remediation. *Energy Procedia*, 4, 3171–3178 [GHGT-10]

Wang, S., Jaffe, P.R. (2004) Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO<sub>2</sub> releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. *Energy Conv. & Managt* 45, 2833-2848.

White V. (Air Products), Purification of Oxyfuel Derived CO<sub>2</sub> for sequestration or EOR, Oxyfuel Conference, Windsor, USA, janvier 2007

Wilkin R. T. & Digiulio D. C. (2010) Geochemical Impacts to Groundwater... *Environ. Sci. Technol.* Vol. 44

Xu T., Apps J.A., Pruess K., Yamamoto, H. (2005) Injection of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> and subsequent mineral trapping in sandstone-shale formation. Lawrence Berkeley National Laboratory Report n°57426, 70 p.

Xu T., Apps J.A., Pruess K., Yamamoto, H. (2007) Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in a sandstone formation. *Chem. Geol.* 242, 319-346.

Zheng, L., Apps, J.A., Zhang, Y., Xu, T., Birkholzer, J.T. (2009) On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO<sub>2</sub> leakage from deep geological storage. Rapport LBNL, 67 p.

Zuddas P. (2009). Evaluation des conséquences pour l'environnement du stockage géologique du CO<sub>2</sub>: état de l'art. Rapport UCBL, septembre 2009, 25 p.

## 6. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
1	Les procédés de captage et les impuretés potentielles	
2	Base de données réalisée par le groupe de travail A- substances annexes à l'émission B- substances annexes après captage	
3	Tableaux de synthèse dans la littérature concernant les substances annexes (à l'émission et après captage)	
4	Premiers pas vers des teneurs limites : l'exemple du projet DYNAMIS, les spécifications pour les canalisations, les concentrations critiques dans l'eau	

## ANNEXE 1 : les procédés de captage et les impuretés potentielles

Les trois principales techniques de captage sont la postcombustion, l'oxycombustion et la précombustion (Figure 4).

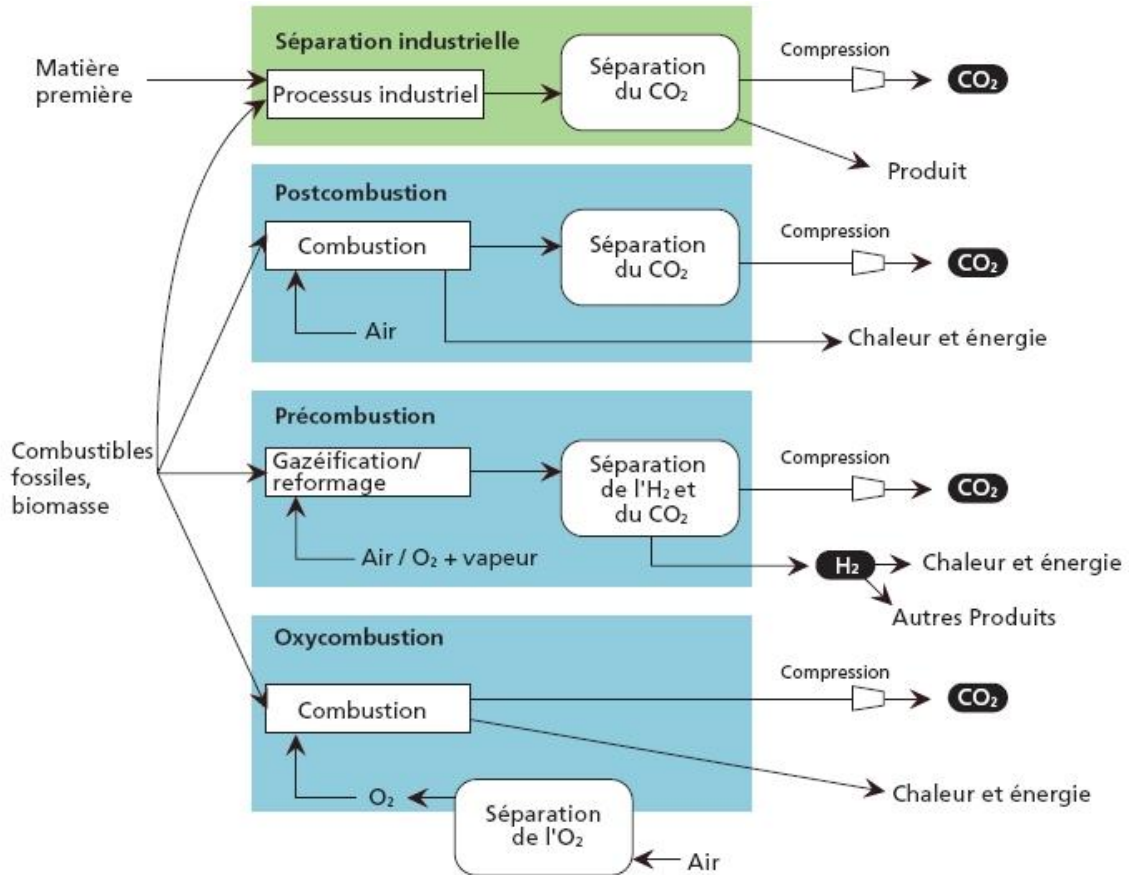


Figure 4 : Principaux procédés et systèmes de captage de CO<sub>2</sub> (GIEC, 2005)

**La filière de captage par postcombustion** consiste à séparer le CO<sub>2</sub> du reste des gaz de combustion (surtout du N<sub>2</sub>) par des moyens chimiques : le procédé le plus courant est basé sur l'absorption chimique du CO<sub>2</sub> par un solvant liquide, par exemple la monoéthanolamine (MEA), de formule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OHNH<sub>2</sub>. Après absorption dans une première colonne, le solvant est circulé dans une colonne de régénération où la modification des conditions P, T (chauffage) permet de désorber le CO<sub>2</sub> et de « régénérer » le solvant. Ce réchauffement est généralement assuré par de la vapeur d'eau prélevée sur le cycle vapeur de la centrale de puissance et constitue l'étape la plus coûteuse en énergie.



Sur ce procédé, on peut préciser qu'il y a une contrainte qui impose de limiter la teneur en NOx et SOx avant captage : en effet ces gaz sont plus acides que le CO<sub>2</sub> sont absorbés préférentiellement, et sont de plus à l'origine de la formation de sels thermiquement stables (Heat Stable Salts - HSS) qui mobilisant une partie de l'amine, diminuant *de facto* l'efficacité du procédé. De ce fait, les spécifications en entrée du procédé de captage sont inférieures à 10 - 20 ppm, ce qui est atteint soit par une DeNOx et DeSOx poussée, soit dans une étape dite de "polishing" en entrée du procédé de captage.

En postcombustion, la pureté du CO<sub>2</sub> produit est traditionnellement très élevée (d'où certaines applications alimentaires pour ce type de procédé).

D'autres procédés existent pour capter le CO<sub>2</sub> après l'étape de combustion, sans pour autant que l'on puisse les qualifier de procédés de « postcombustion » : il s'agit par exemple de la fracturation cryogénique, de procédés basés sur l'adsorption ou sur des tamis moléculaires, ou encore des procédés 'Carbonate Looping'. Ils sont en cours de développement, l'enjeu étant de diminuer la pénalité énergétique introduite par l'ajout d'un procédé de captage sur la centrale de puissance.

**La filière d'oxycombustion** consiste à brûler le combustible avec de l'oxygène pur ou de l'air enrichi en oxygène : de ce fait, le gaz de combustion renfermera principalement du CO<sub>2</sub> et de l'eau. Les procédés envisagés impliquent la recirculation des fumées de combustion et leur mélange en amont du foyer avec l'oxygène pour contrôler et limiter la température de combustion. L'étape la plus coûteuse sur le plan énergétique est la production d'oxygène en amont. Différents niveaux de pureté de l'oxygène fourni par l'unité de séparation d'air peuvent être atteints. De même, l'unité de purification du CO<sub>2</sub>, en aval du traitement des fumées peut fournir des niveaux de pureté différents. Ainsi, les teneurs en certains gaz annexes peuvent être variées (le rapport IEAGHG, 2011, évoque des concentrations pouvant aller jusqu'à 5% pour chacun des gaz O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, mais ces teneurs peuvent être réduites à 0,01% lors du passage dans la Compression Processing Unit (CPU) finale. Les formes oxydées du soufre et de l'azote (NOx et SOx) sont également générées en chaudière et traitées dans l'unité de purification du CO<sub>2</sub>.

Il existe des procédés alternatifs, tels la « combustion en boucle chimique » (chemical looping combustion), pour lesquels l'oxygène n'est pas fourni directement mais par voie chimique, par exemple par réaction avec un oxyde métallique.

En oxycombustion, il n'est pas inhabituel de distinguer 3 niveaux de pureté du CO<sub>2</sub> (ces 3 niveaux correspondent respectivement à des concentrations en gaz annexes (i) de quelques % chacun, ou (ii) inférieures au % chacun ou, (iii) encore inférieures d'un ordre de grandeur, voir plus) en fonctions des niveaux de pureté des équipements de production d'O<sub>2</sub> et de purification du CO<sub>2</sub>.

**La filière de précombustion** est liée à la technologie nommée IGCC (Cycle Combiné à Gazéification Intégrée) : il s'agit de gazéifier (brûler partiellement) le combustible solide dans un premier temps pour le convertir en un gaz de synthèse, ou syngaz, destiné à produire de l'énergie, puis à utiliser dans un deuxième temps l'énergie calorifique des gaz brûlés (d'où le nom de « cycle combiné »).<sup>25</sup> Le syngaz est composé majoritairement d'hydrogène et de CO, ainsi que de CO<sub>2</sub> et d'eau : dans le cas du captage de CO<sub>2</sub>, le syngaz est traité pour enlever le soufre, par exemple par l'hydrolyse de COS en H<sub>2</sub>S, puis de la vapeur d'eau est introduite pour convertir le flux H<sub>2</sub> + CO en H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (étape dite « réaction du gaz à l'eau »), et enfin H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont séparés. Le CO<sub>2</sub> peut être capté en utilisant une absorption chimique (type amine) ou physique dans un solvant tel le méthanol ou le DMEPG (DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol). L'hydrogène peut alors être acheminé dans une turbine à gaz pour produire de l'électricité d'une part, et d'autre part de la vapeur dont on pourra récupérer la chaleur ou qui produira aussi de l'électricité par un second cycle thermodynamique. Par cette filière de précombustion, des éléments sous forme réduite tels H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S sont attendus au sein du CO<sub>2</sub> capté, ainsi que des formes réduites de l'azote (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, HCN), mais pas ou peu de NOx et SOx (beaucoup moins que par les filières de post-combustion et d'oxycombustion).

Dans certains cas (North Dakota Gasification alimentant Weyburn par exemple), il y a un « shift » ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) pour produire plus d'hydrogène ; le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S sont alors éliminés du flux par un lavage physique au méthanol nommé Rectisol. La composition de ce flux n'est toutefois pas représentative de la filière précombustion pour laquelle H<sub>2</sub>S sera séparé du CO<sub>2</sub> par lavage avant compression et séchage.

On peut noter par ailleurs que le CO<sub>2</sub> peut provenir d'autres procédés, au premier rang desquels le **traitement du gaz naturel** (comme par exemple à In Salah en Algérie ou à Sleipner en Norvège). Dans ce cas il comporte des impuretés spécifiques, et notamment du H<sub>2</sub>S.

---

<sup>25</sup> Le combustible est généralement du charbon, mais on peut également signaler la possibilité d'utiliser le coke de pétrole comme combustible, ainsi que la filière de reformage du gaz naturel.

**Annexe 2 – Base de données réalisée par le groupe :  
A- substances annexes dans les fumées à l'émission**

Substance	masse mol.	Reference	Min	Max	Moy/Mode	Unité		mg/m3	mg/m3	mg/m3	ppmv
						ppmv	mg/m3	Max	Moy	confondus	confondu
Gaz annexes "majors"	Ar 40	White 2007, oxy		6000	6000	x	x	10690.42316	10690.42316	10690.423	6000
	Ar 40	White 2007, fumées		23000	23000	x		40979.95546	40979.95546	40979.955	23000
	Ar 46	Broutin, fumées charbon			9.00E-01	x			1.844097996	1.844098	0.9
	Ar 46	IFP, 2007			9.00E-01	x			1.844097996	1.844098	0.9
	CO 28	Shah 2010, Fumées			284	x			354.2093541	354.20935	284
	H2O 18	Broutin, fumées centrale gaz nat			70000	x			56124.7216	56124.722	70000
	H2O 18	Broutin, fumées centrale charbon			111000	x			88997.77283	88997.773	1E+05
	NO2 46	Broutin, fumées charbon		200			x	200		200	97.61
	NO2 46	Broutin, fumées gaz naturel		50			x	50		50	24.4
	NO2 46	Shah 2010, Oxy charbon			5.70E+01	x			116.7928731	116.79287	57
	NO2 46	Shah 2010 (White 2007), fumée centrale charbon			3.91E+02	x			801.1581292	801.15813	391
	NO2 46	iREP, fumées centrales charbon			6.500E+02		x		650	650	317.2
	NO2 46	iREP, fumées centrale gaz			2.300E+02		x		230	230	112.3
	NO 30	White 2007, fumées		400		x		534.5211581		534.52116	400
	SO2 64	iREP, fumées centrales charbon			1.200E+03		x		1200	1200	420.9
	SO2 64	iREP, fumées centrale gaz			1.800E+02		x		180	180	63.14
	SO2 46	Broutin, fumées charbon		200			x	200		200	97.61
	SO2 46	Broutin, fumées gaz naturel		35			x	35		35	17.08
	SO2 64	White 2007 Fumées charbon			4.00E+03	x			11403.11804	11403.118	4000
	SO2 64	Shah 2010, fumée centrale charbon			3.88E+03	x			11072.42762	11072.428	3884
Substances organiques	As 75	iREP (fumées, charbon)			2.60E-02		x		0.026	0.026	0.008
	As 75	iREP (fumées, gaz)			3.10E-03		x		0.0031	0.0031	9E-04
	Hg 201	iREP (fumées, charbon)			4.70E-03		x		0.0047	0.0047	5E-04
	Hg 201	iREP (fumées, gaz)			4.30E-03		x		0.0043	0.0043	5E-04
	Hg 201	Shah 2010 (fumées)			0.001	x			0.008953229	0.0089532	0.001
	Mn 55	iREP, fumées centrale gaz			2.00E-02	x			0.048997773	0.0489978	0.02
	Ni 59	iREP (fumées, charbon)			4.50E-02		x		0.045	0.045	0.017
	Ni 59	iREP (fumées, gaz)			2.60E-03		x		0.0026	0.0026	1E-03
	Pb 207	iREP (fumées, charbon)			4.90E-02		x		0.049	0.049	0.005
	Pb 207	iREP (fumées, gaz)			2.30E-02		x		0.023	0.023	0.002
	Se 79	Citepa (fumée, fioul lourd)			1.67E-03		x		0.001666667	0.0016667	5E-04
	Se 79	Citepa (fumée, charbon)			0.0002		x		0.0002	0.0002	6E-05
Substances organiques	benzene 78	iREP (fumées, charbon)			8.60E-02		x		0.086	0.086	0.025
	benzene 78	Apps 2006, fumée, post			0.01		x		0.01	0.01	0.003
	benzene 78	Apps 2006, fumée, IGCC			0.12		x		0.12	0.12	0.035
	benzo(a)252	Citepa, fumées			7E-12 g/g				0.00001372	1.372E-05	1E-06
	benzo(a)252	Citepa, fumées			1,8 E-10 g/g				0.0003528	0.0003528	3E-05
	benzo(a)252	Citepa, fumées			0.012		x		0.012	0.012	0.001
	COV	Shah			1.2	x			0	0	#DIV/0!
	dioxines	IEAGHG, 2004 (non détectées)			0	x			0	0	#DIV/0!
	fluorant 202	Citepa, fumées			78		x		78	78	8.669
	fluorant 202	Citepa, fumées			0.009		x		0.009	0.009	0.001
	HAP	Ind 2007			0.002		x		0.0019	0.0019	#DIV/0!
	naphtalène 128	Citepa (biogaz)			0.061		x		0.061	0.061	0.011

**Annexe 2 – Base de données réalisée par le groupe :  
B- substances annexes après captage – Gaz annexes**

C- Substance	masse mol.	Reference	Min	Max	Moy/Mode	Unité		mg/m3	mg/m3	mg/m3	ppmv	Type de procédé	
						ppmv	mg/m3	Max	Moy	confondus	confondus		
Gaz annexes "majc	Ar	40	White 2007, oxy		6000	6000	x	x	10690.42316	10690.42316	10690.423	6000	Oxy
	Ar	40	Kather 2009, Oxy		5900		x		10512.24944		10512.249	5900	Oxy
	Ar	40	Anheden 2004, Oxy		50000		x		89086.85969		89086.86	50000	Oxy
	Ar	40	Anheden 2004, Post		210		x		374.1648107		374.16481	210	Post
	Ar	40	Kather 2009, Pre		1500		x		2672.605791		2672.6058	1500	Pre
	Ar	40	Anheden 2004, IGCC		500		x		890.8685969		890.8686	500	Pre
CH4	16	IEAGHG (2004), IGCC ("traces")		0					0		0	0	Pre
CO	28	Shah 2010, Oxy			71		x		88.55233853		88.552339	71	Oxy
CO	28	Linde, Oxy, mesuré			2		x		2.494432071		2.4944321	2	Oxy
CO	28	Anheden 2004, Oxy ("trace")		0			x		0		0	0	Oxy
CO	28	Anheden 2004, Post		10			x		12.47216036		12.47216	10	Post
CO	28	EC guidance 2 (ICL) 2011, Pre			1.30E+03		x		1621.380846		1621.3808	1300	Pre
CO	28	Anheden 2004, IGCC précombust		1700			x		2120.267261		2120.2673	1700	Pre
CO	28	IEAGHG (2004), IGCC précomb		2000			x		2494.432071		2494.4321	2000	Pre
H2	2	Anheden 2004 ("trace"), postcom		0.00E+00			x		0		0	0	Post
H2	2	IEAGHG (2004), IGCC		1.80E+04			x		1603.563474		1603.5635	18000	Pre
H2	2	IEA-GHG 2004, précombustion		3.00E+04			x		2672.605791		2672.6058	30000	Pre
H2O	18	Kather 2009, Oxy			100		x		80.17817372		80.178174	100	Oxy
H2O	18	Anheden 2004, Oxy			0.14		x		0.112249443		0.1122494	0.14	Oxy
H2O	18	Kather 2009, Pre			10		x		8.017817372		8.0178174	10	Pre
H2O	18	Anheden 2004, Pre			0.14		x		0.112249443		0.1122494	0.14	Pre
H2S	34	Anheden 2004 (Oosterkamp 2008		0			x		0		0	0	Oxy
H2S	34	Anheden 2004, Post ("trace")		0			x		0		0	0	Post
H2S	34	Linde, Précomb Rectisol (2-10 mg		6				x	6		6	3.96176	Pre
H2S	34	Tranier (Lurgi) Pré Rectisol		5			x		7.572383073		7.5723831	5	Pre
H2S	34	Kather 2009, Pre rectisol		100			x		151.4476615		151.44766	100	Pre
H2S	34	EC guidance 2 (ICL) 2011, Pre			1.70E+03		x		2574.610245		2574.6102	1700	Pre
H2S	34	IEA-GHG 2004 (Oosterkamp 2008)		34000			x		51492.2049		51492.205	34000	Pre
H2S	34	Anheden 2004, Precomb IGCC		100			x		151.4476615		151.44766	100	Pre
H2S	34	Jacquemet 2009, traitement gaz a		1.50E+02			x		227.1714922		227.17149	150	Ttt gaz
N2	28	IEAGHG (2004)		4.76E+05			x		593674.833		593674.83	476000	Membr
N2	28	EC guidance 2 (ICL) 2011, Oxy			2.80E+04		x		34922.049		34922.049	28000	Oxy
N2	28	White 2007			2.00E+04		x		24944.32071		24944.321	20000	Oxy
N2	28	EC guidance 2 (ICL) 2011, Pre			1.95E+02		x		243.2071269		243.20713	195	Pre
NO2	46	Oosterkamp 2008, Oxy (max NOx		2500			x		5122.494432		5122.4944	2500	Oxy
NO2	46	Kather 2009, Oxy			1.00E+02		x		204.8997773		204.89978	100	Oxy
NO2	46	EC guidance 2 (ICL) 2011, Oxy			7.21E+02		x		1477.327394		1477.3274	721	Oxy
NO2	46	Linde, Oxy, mesuré			1.11E+01		x		22.74387528		22.743875	11.1	Oxy
NO2	46	Tranier, Oxy charbon (estim°=nd)		0.00E+00					0		0	0	Oxy
NO2	46	Shah 2010, Oxy charbon			5.70E+01		x		116.7928731		116.79287	57	Oxy
NO2	46	White 2007, Oxy charbon		1.00E+01			x		20.48997773		20.489978	10	Oxy
NO2	46	IEAGHG (2004), max NOx (Post, membranes)			1400		x		2868.596882		2868.5969	1400	Membr
NO2	46	Kather 2009, Post			2.00E+01		x		40.97995546		40.979955	20	Post
NO2	46	EC guidance 2 (ICL) 2011, Post			1.50E+00		x		3.073496659		3.0734967	1.5	Post
NO2	46	Oosterkamp 2008 Post			5.00E+01		x		102.4498886		102.44989	50	Post
NO	30	White 2007, Oxy		10			x		13.36302895		13.363029	10	Oxy
NO	30	Apps (2006), Post		15			x		20.04454343		20.044543	15	Post
NO	30	Apps (2006), IGCC			400		x		534.5211581		534.52116	400	Pre
O2	32	Oosterkamp 2008, Oxy (max NOx		30000			x		42761.69265		42761.693	30000	Oxy
O2	32	White 2007, Oxy charbon			1.10E+04		x		15679.28731		15679.287	11000	Oxy
O2	32	IEAGHG (2004), Post			1.90E+04		x		27082.40535		27082.405	19000	Membr
O2	32	Oosterkamp 2008 Post		100			x		142.5389755		142.53898	100	Post
SO2	64	IEAGHG (2004) IGCC (Oosterkamp		2.90E+04			x		82672.60579		82672.606	29000	Oxy
SO2	64	EC guidance 2 (ICL) 2011, Oxy			1.30E+04		x		37060.13363		37060.134	13000	Oxy
SO2	64	Kather 2009, Oxy			5.00E+01		x		142.5389755		142.53898	50	Oxy
SO2	64	Anheden 2004, Oxy		760			x		2166.592428		2166.5924	760	Oxy

## C- substances annexes après captage – Eléments métalliques et organiques

Substance	masse mol.	Reference	Min	Max	Moy/Mode	Unité		mg/m3	mg/m3	mg/m3	ppmv	Type de procédé
						ppmv	mg/m3	Max	Moy	confondus	confondus	
Eléments trace métalliques géol.	As 75	IEAGHG (2004), Oxy		8.60E-07			x	0.00000086		8.6E-07	2.6E-07	Oxy
	As 75	Apps 2006, Post		0.224	0.0022	x		0.748329621	0.007349666	0.0073497	0.0022	Post
	As 75	Apps 2006, Précomb°		0.224	0.0097	x		0.748329621	0.032405345	0.0324053	0.0097	Pre
	Cd 112	Apps 2006, IGCC			0.0085	x			0.042405345	0.0424053	0.0085	Pre
	Cd 112	Apps 2006, Post			0.0002	x			0.000997773	0.0009978	0.0002	Post
	Cr 52	Apps 2006, IGCC			0.0171	x			0.039608018	0.039608	0.0171	Pre
	Cr 52	Apps 2006, Post			0.0016	x			0.003706013	0.003706	0.0016	Post
	Cu 64	Apps 2006, IGCC			0.0743	x			0.211812918	0.2118129	0.0743	Pre
	Hg 201	IEAGHG (2004) oxy-charbon		5.60E-08			x	0.000000056		5.6E-08	6.3E-09	Oxy
	Hg 201	EC guidance 2 (ICL) 2011, Oxy			3.50E-03	x			0.031336303	0.0313363	0.0035	Oxy
	Hg 201	Tranier (AL) Oxy-charbon (estim°=nd)			0				0	0	0	Oxy
	Hg 201	Shah 2010 Oxy charbon			0.0001	x			0.000895323	0.0008953	0.0001	Oxy
	Hg 201	Apps 2006, Post			0.0028	x			0.025069042	0.025069	0.0028	Post
	Hg 201	EC guidance 2 (ICL) 2011, Pre			6.80E-05	x			0.00060882	0.0006088	6.8E-05	Pre
	Hg 201	Apps 2006, IGCC			0.0022	x			0.019697105	0.0196971	0.0022	Pre
	Hg 201	IEAGHG (2004) IGCC charbon		1.00E-02			x	0.01		0.01	0.00112	Pre
	Mn 55	Apps 2006, IGCC			0.0309	x			0.075701559	0.0757016	0.0309	Post
	Ni 59	Apps 2006, IGCC			0.0229				0.0229	0.0229	0.00871	Pre
	Ni 59	Apps 2006, Post			0.0047				0.0047	0.0047	0.00179	Post
	Pb 207	Apps 2006 (IGCC)			0.0045	x			0.041492205	0.0414922	0.0045	Pre
Pb 207	Apps 2006 (Post-C)			0.0011	x			0.010142539	0.0101425	0.0011	Post	
Se 79	EC guidance 2 (ICL) 2011, Oxy			0.026		x		0.026	0.026	0.00739	Oxy	
Se 79	IEAGHG (2004) Oxy, charbon		3.20E-07			x	0.00000032		3.2E-07	9.1E-08	Oxy	
Se 79	EC guidance 2 (ICL) 2011, Pre			0.01	x			0.03518931	0.0351893	0.01	Pre	
Se 79	Apps 2006 (IGCC)			0.0244	x			0.085861915	0.0858619	0.0244	Pre	
Se 79	EC guidance 2 (ICL) 2011, Post			0.017	x			0.059821826	0.0598218	0.017	Post	
Se 79	Apps 2006 (Post-C)			0.0074	x			0.026040089	0.0260401	0.0074	Post	
Substances organiques	benzene 78	Apps 2006, post			34 ppbw			0.06664	0.06664	0.01918	Post	
	benzene 78	Apps 2006, IGCC			25 ppbw			0.049	0.049	0.0141	Pre	
	benzo(a)228	Apps 2006, post			0,02 ppbw			0.0000392	0.0000392	3.9E-06	Post	
	benzo(a)228	Apps 2006, IGCC			0.01			0.01	0.01	0.00098	Pre	
	COV	Shah		0.1		x		0	0	#DIV/0!	Oxy	
	HAP	Tranier (AL) (nd)			0.000			0	0	#DIV/0!	Oxy	
	naphtalène 128	Apps 2006 (post comb)			3,4 ppbw			0.00664	0.00664	0.00117	Post	
	naphtalène 128	Apps 2006 (IGCC)			2,34 ppbw			0.0045864	0.0045864	0.0008	Pre	
	toluene 92	Apps 2006, post			24 ppbw			0.04704	0.04704	0.01148	Post	
	toluene 92	Apps 2006, IGCC			0,11 ppbw			0.0002156	0.0002156	5.3E-05	Pre	

## Annexe 3 – Tableaux de synthèse dans la littérature existante

Extrait du livre de Lecomte, Broutin et Lebas, 2010 (valeurs à l'émission):

Table 3.1 Typical properties of industrial flue gases.

	Thermal power plant		Cement plant	Iron and steel
	Natural gas	Coal Supercritical boiler (pulverised coal <sup>a</sup> / circulating fluidised bed <sup>b</sup> )		
Capacity	600 MWe	600 MWe		
Flue gas flow rate	3 300 000 Nm <sup>3</sup> /h	1 700 000/1 750 000	2 300 t/d of clinker	9 700 t/d of hot cast iron
Density	1.3 kg/Nm <sup>3</sup>	1.3	250 000	600 000/520 000
Temperature	95-105 °C	85/120	110	1.3
Pressure	1 bar	1	1	55
Composition:				
CO <sub>2</sub>	3.5 % vol.	13.5	15	20/30
H <sub>2</sub> O	7 % vol.	11/7	6-11	15
N <sub>2</sub>	75-80 % vol.	70/75	65-70	40/8
O <sub>2</sub>	13.5 % vol.	4	8-10	–
H <sub>2</sub>	– % vol.	–	–	4/7
CO	– % vol.	10/25	<0.1	20/40
Ar	0.02 % vol.	0.9	0.3	0.5/0.1
CH <sub>4</sub>	– % vol.	–	–	0.01
Hydrocarbons (C2 to C7)	– % vol.	–	–	<0.05
NO <sub>x</sub>	25-50 mg/Nm <sup>3</sup>	200	800	27
SO <sub>x</sub>	0-35 mg/Nm <sup>3</sup>	150/200	100	3
H <sub>2</sub> S	ppm	–	–	3
COS	ppm	–	–	8
HCl	ppm	4	–	<1
Cl <sub>2</sub>	ppm	–	–	<1
NH <sub>3</sub>	ppm	<1	–	1
HCN	ppm	–	–	38
Dust	<5 mg/Nm <sup>3</sup>	30	50	<10
Heavy metals (As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V)	– µg/Nm <sup>3</sup>	<5 for each	–	–

<sup>a</sup> Gas obtained from the following treatments: filtration, desulphurisation (FGD), SCR for NO<sub>x</sub> (Selective Catalytic Reduction).

<sup>b</sup> Gas obtained from the following treatments: filtration, desulphurisation is carried out in the reactor by adding lime.

Extrait de Anheden et al, 2004. :

*Tableau 4. Concentrations des composés présents dans le CO<sub>2</sub> selon différents processus de captage. Les concentrations sont estimées au stade la compression du CO<sub>2</sub>, avant tout processus de liquéfaction, retrait des composés non-condensables et déshydratation (Anheden et al., 2004)*

Composant	Unité	Procédé de Capture				
		Oxyfuel		Post-Combustion	IGCC	
		CO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	MEA Absorption	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S
		Concentration				
H <sub>2</sub> O	vol%	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
CO <sub>2</sub>	vol%	91	90	99.8	97.8	95.6
SO <sub>2</sub>	vol%	0.076	1.5	0.001	-	-
NO	vol%	0.25	0.24	0.002	unknown	unknown
H <sub>2</sub> S	vol%	-	-	-	0.01	2.3
HCl	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
HF	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
CO	ppmv	unknown	unknown	10	1700	1700
Ar	vol%	5.7	5.6	0.021	0.050	0.049
O <sub>2</sub>	vol%	1.6	1.6	0.003	unknown	unknown
N <sub>2</sub>	vol%	0.61	0.60	0.021	0.030	0.030
H <sub>2</sub>	vol%	-	-	-	1.7	1.7
CH <sub>4</sub>	ppmv	-	-	-	350	350
Hydrocarbons	ppmv	-	-	30	unknown	unknown
HCN	ppmv	Trace	Trace	-	< 5	< 5
COS	ppmv	-	-	-	< 5	< 5
Mercaptanes	ppmv	-	-	-	220	220
NH <sub>3</sub>	ppmv	Trace	Trace	unknown	30	30
Hg	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Metals	ppm	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Particulates	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MEA	ppm	-	-	unknown	-	-
Selexol	ppm	-	-	-	unknown	unknown

Extrait du Document-guide UE (2011) : composition du flux de CO<sub>2</sub> après captage

Table 3, Illustrative Calculated Examples of Composition of CO<sub>2</sub> Streams  
(Source: ICF International)

Species	Post-Combustion Capture at Subcritical Pulverized Coal Plant	Pre-Combustion Capture at Coal IGCC Plant	Oxy-fuel Combustion at Supercritical Pulverized Coal Plant	Cement Plant	Refinery Stack
CO <sub>2</sub> source	MEA	Selexol	Stack gas	MEA	MEA
Argon, Ar	22 ppmv	178 ppmv	3.7%	11 ppmv	38 ppmv
Arsenic, As	0.0055 ppmv	0.0033 ppmv	0.0085 ppmv	0.0029 ppmv	
Ash	11.5 ppm	1.2 ppm	75 ppm	5.7 ppm	
Methane, CH <sub>4</sub>		112 ppmv		0.026 ppmv	
Chlorine, Cl	0.85 ppmv	17.5 ppmv	0.14%	0.41 ppmv	0.4 ppmv
Carbon monoxide, CO		0.13%		1.2 ppmv	
Carbon dioxide, CO <sub>2</sub>	99.7%	98.1%	88.4%	99.8%	99.6%
Carbonyl sulphide, COS		1.7 ppmv			
Hydrogen, H <sub>2</sub>		1.5%			
Water, H <sub>2</sub> O	640 ppmv	376 ppmv	640 ppmv	640 ppmv	640 ppmv
Hydrogen sulphide, H <sub>2</sub> S		0.17%			7.9 ppmv
Mercury, Hg	0.00069 ppmv	0.000068 ppmv	0.0035 ppmv	0.00073 ppmv	
Nitrogen, as N <sub>2</sub>	0.18%	195 ppmv	2.8%	893 ppmv	0.29%
Ammonia, NH <sub>3</sub>		38 ppmv			
Nitric oxides,	1.5 ppmv	11 ppmv	721 ppmv	0.86 ppmv	2.5 ppmv
Oxygen, O <sub>2</sub>	61 ppmv		3.6%	35 ppmv	121 ppmv
Selenium, Se	0.017 ppmv	0.01 ppmv	0.026 ppmv	0.0088 ppmv	
Sulphur oxides, as SO <sub>2</sub>	0.84 ppmv		1.3%	0.097 ppmv	1.3 ppmv



Extrait du rapport IEA-GHG (2011), : composition du flux de CO2 après captage

Données empruntées à Kather (2009).

Précisons que trois flux types de CO2 ont été proposés (Comp.1 à Comp.3) : low purity option, medium purity option, high purity option.

Table 1 : composition of CO2 streams,

Component	Pre-combustion		Post-combustion			Oxyfuel		
	Selexol	Rectisol	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.1	Comp.2	Comp.3
CO <sub>2</sub> (vol %)	97.95	99.7	99.93	99.92	99.81	85.0	98.0	99.94
O <sub>2</sub> (vol %)	-	-	0.015	0.015	0.03	4.70	0.67	0.01
N <sub>2</sub> (vol %)	0.9	0.21	0.045*	0.045*	0.09*	5.80	0.71	0.01
Ar (vol %)	0.03	0.15				4.47	0.59	0.01
H <sub>2</sub> O (ppm)	600	10	100	100	600	100	100	100
NO <sub>x</sub> (ppm)	-	-	20	20	20	100	100	100
SO <sub>2</sub> (ppm)	-	-	10 <sup>†</sup>	10 <sup>†</sup>	20 <sup>†</sup>	50	50	50
SO <sub>3</sub> (ppm)	-	-				20	20	20
CO (ppm)	400	400	10	10	20	50	50	50
H <sub>2</sub> S+COS (ppm)	100	100	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	1 vol%	20 ppm	-	-	-	-	-	-
CH <sub>4</sub> (ppm)	100	100	-	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub> (ppm)	-	-	-	50	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> OH (ppm)	-	200	-	-	-	-	-	-

\*Total concentration of N<sub>2</sub> + Ar

†Total concentration of SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>

## Annexe 4 – Premiers pas vers des teneurs limites :

### A. L'exemple du projet DYNAMIS

Des "CO2 composition limits" ont été proposés au début de l'étude FEED (Front End Engineering Design) du projet Longannet (Scottish Power), qui était début 2011 l'un des plus aboutis en Europe, avant d'être abandonné.

Substance	Maximum
Carbon Dioxide - CO2	100%
Nitrogen – N2	1%
Oxygen – O2	1 ppmv
Hydrogen – H2	0%
Argon – Ar	1%
Water – H2O	50 ppm-wt
Mercury	< 1 ppb
Particulates – maximum particle size	< 7 Microns
<b>Allowable Mixtures:</b>	
Gaseous CO2:	
N2 + O2 + H2 + CH4 + Ar	9%
Dense Phase CO2:	
N2 + O2 + H2 + CH4 + Ar	4%

Les spécifications finale pour l'exploitation font seulement référence à la teneur en eau, en oxygène et en mercure, ainsi qu'une contrainte sur la teneur en incondensables. Il n'est pas fait mention des éléments trace. De nombreux composés sont identifiés mais la teneur limite reste à définir. Il n'est pas non plus précisé les composés à suivre dans le cadre du monitoring qui devait être mis en place, ni quelle limite de détection devait être mise en oeuvre.

*F.Chopin faisait également allusion à l'étude FEED de Kingsnorth (E.On), avec <<une composition attendue du flux de CO2, sachant que : "The maximum content of trace components is Held" (autres que ceux qui sont indiqués à zéro dans le tableau, ie., par exemple des traces d'amines).>> mais je ne trouve pas ces informations dans le fichier transmis*

Par ailleurs, l'étude DYNAMIS (reprise dans IEAGHG 2011) identifie des limites (tableau XX) , en provenance de différentes contraintes, principalement économiques (compression et injection) et liées à la sécurité en cas de fuite sur les installations de surface ; les effets à long terme ne sont pas pris en compte, et concernant le milieu souterrain seul un manque de connaissance des effets possibles est mentionné.

Table 1.2. DYNAMIS recommendation for CO<sub>2</sub> quality (de Visser *et al.* 2009)

Component	Concentration	Limitation
H <sub>2</sub> O	500 ppm	Technical: below solubility limit of H <sub>2</sub> O in CO <sub>2</sub> . No significant cross effect of H <sub>2</sub> O and H <sub>2</sub> S. Cross effect of H <sub>2</sub> O and CH <sub>4</sub> is significant but within limits for water solubility.
H <sub>2</sub> S	200 ppm	Health & safety considerations
CO	2000 ppm	Health & safety considerations
O <sub>2</sub> *	Aquifer < 4 vol%, EOR 100 – 1000 ppm	Technical: range for EOR, because of lack of practical experiments on effects of O <sub>2</sub> underground.
CH <sub>4</sub> *	Aquifer < 4 vol%, EOR < 2 vol %	Energy consumption for compression and miscibility pressure for EOR
N <sub>2</sub> *	< 4 vol % (all non-condensable gases)	Energy consumption for compression
Ar*	< 4 vol % (all non-condensable gases)	Energy consumption for compression
H <sub>2</sub> *	< 4 vol % (all non-condensable gases)	Further reduction of H <sub>2</sub> is recommended because of its energy content
SO <sub>x</sub>	100 ppm	Health & safety considerations
NO <sub>x</sub>	100 ppm	Health & safety considerations
CO <sub>2</sub>	>95.5%	Balanced with other compounds in CO <sub>2</sub>

\* The concentration limit of all non-condensable gases taken together, including O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, Ar and H<sub>2</sub>, should not exceed 4 vol %.

**B. Exigences pour les canalisations :** extrait du document-guide européen (2011) édité pour la mise en œuvre de la Directive 2009/31/EC

Table 6: US CO<sub>2</sub> Pipeline Quality Specifications (source: INGAA Foundation, 2008)

Stream Component	Limit	Value	Reason
CO <sub>2</sub>	Minimum	95%	Minimum miscible pressure for EOR
Nitrogen	Maximum	4%	Minimum miscible pressure for EOR
Hydrocarbons	Maximum	5%	Minimum miscible pressure for EOR
Water	Maximum	0.064% (640ppmv or 30 lbs/MMscf)	Corrosion
Oxygen	Maximum	0.001% (10ppm)	Corrosion
H <sub>2</sub> S	Maximum	0.001-0.02% (10-200ppm)	Safety
Glycol	Maximum	0.0017% (17 ppm, 40 L/million Nm <sup>3</sup> , 0.3 gal/MMscf)	Operations
Temperature	Maximum	49°C (120 °F)	Materials

C. Concentrations critiques en éléments trace dans l'eau pour l'homme et l'écosystème

<b>Substance</b>	Conformité de l'eau destinée à la consommation humaine (code de la santé publique) (µg/l) :	Qualité des eaux souterraines (arrêté du 17 décembre 2008) (µg/l)	Norme de qualité environnementale pour les eaux de surface (application de la Directive 2008/105/CE) (µg/l)
As	10	10	
Cd	5	5	0,2 (valeur pouvant varier selon la dureté de l'eau)
Cr	50		
Cu	2000		
Hg	1	1	0,05
Ni	20		20
Pb	10	10	7,2
Se	10		
benzene	1		10
benzo(a)pyrène	0,01		0,05