

Rita TOZY

Couplage de l'électrodialyse et de la digestion
anaérobie pour le traitement des vinasses de
distillerie de betteraves

Contexte de l'étude / Partenaires du projet

Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux
Chaire de Biotechnologie de CentraleSupélec



CentraleSupélec

Cristal Union / Etablissement d' Arcis-sur-Aube



Agro-Industrie Recherches et Développement



Thèse de doctorat 2013-2016

Valorisation des coproduits de l'industrie sucrière par méthanisation

Etude de faisabilité du procédé de méthanisation des pulpes de betteraves et
vinasses de distillerie

Objectif de l'étude

Etude de l'effet de la concentration ionique d'un effluent de distillerie sur la stabilité et les performances de réacteurs de méthanisation

Couplage de l'électrodialyse et de la digestion anaérobie

Qu'est-ce que la vinasse? D'où provient-elle?

- Coproduit liquide de la distillation d'éthanol
- Liquide brun à pH acide, contenant des sucres non fermentés, acides organiques, métabolites levuriens, protéines, et minéraux

Valorisation actuelle

- En campagne sucrière: Recyclage des vinasses en sucrerie (eau de diffusion)
 - En intercampagne (245 jours): Concentration jusqu' à 60% MS (6% K₂O) puis épandage
- Gisement: 1271 tonnes/jour c' est-à-dire 311 500 tonnes par intercampagne

Objectif: valorisation par digestion anaérobie en intercampagne



Analyse du substrat et hypothèses

Effet inhibiteur sur la méthanisation ?

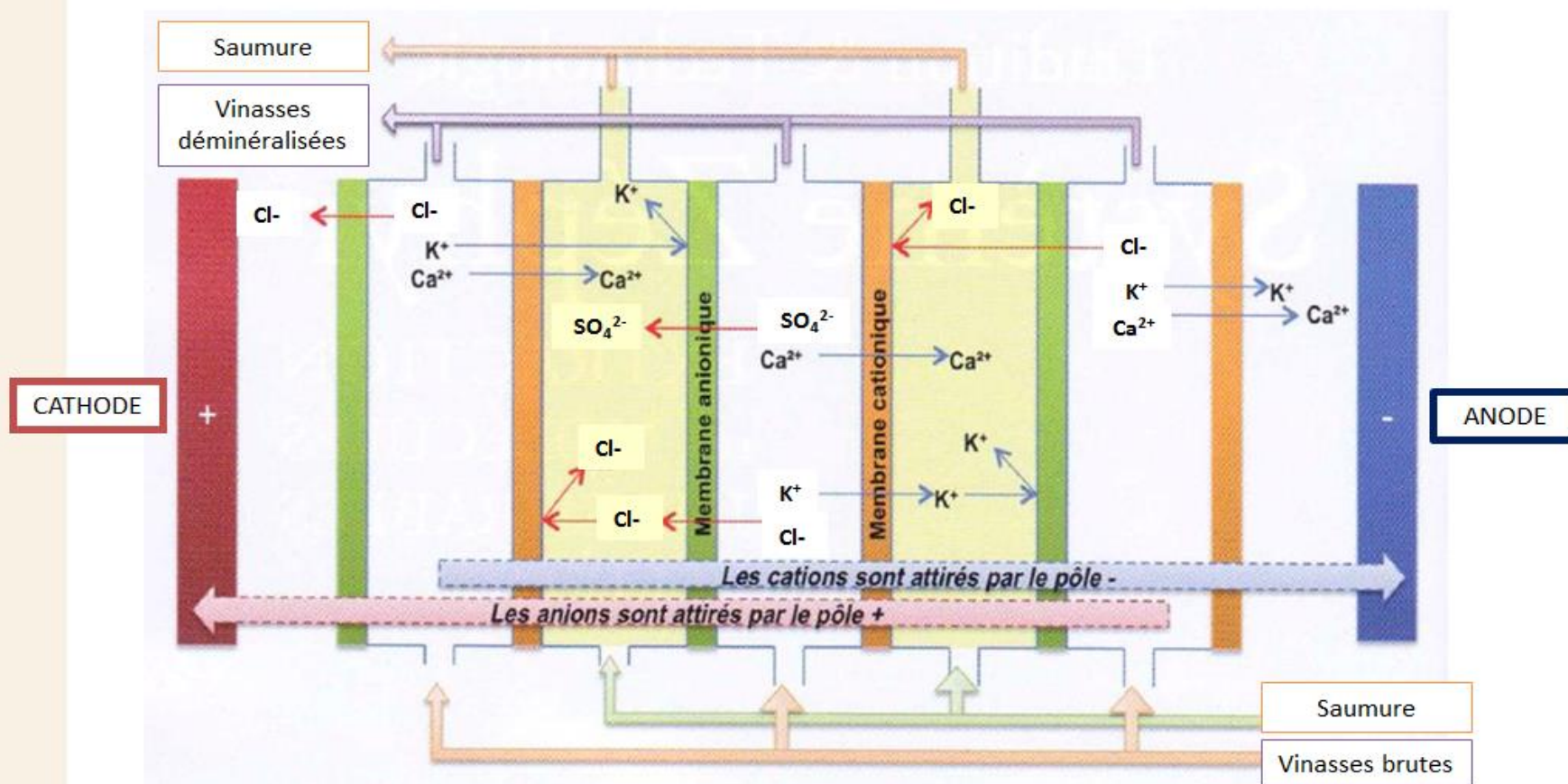
Objectif de l'étude

Comparer les performances et la stabilité de réacteurs alimentés en continu en vinasses plus ou moins déminéralisées

Vinasses distillerie d'Arcis-sur-Aube	
pH	4,5
MS	12 %
MO	9,1 %
MES	1,2 %
MVS	1,05 %
DCO	100-140 g/L
Azote NTK	3,5 - 5 g/L
Conductivité	29 - 34 mS/cm
Potassium	12 - 15 g/kg
Sodium	3 - 4 g/kg
Sulfates	2,5 - 3,5 g/kg
Chlorures	3,5 - 4,5 g/kg

Principe de l'électrodialyse

Extraction sélective de tout ou partie des ions d'une solution en imposant leur passage au travers de membranes échangeuses d'ions sous l'effet d'un champ électrique



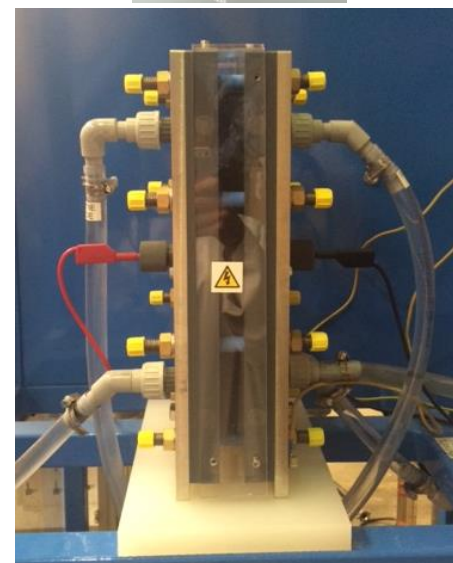
Essai de déminéralisation des vinasses sur pilote d'électrodialyse

Démarche adoptée

- Décantation simple des vinasses
 - Filtration sous-vide sur entonnoir Büchner 8 micromètres
 - Electrodialyse sur pilote Eurodia Industrie SA (V= 2L)
- 10 cellules actives: Alternance de membranes anioniques et membranes cationiques
+ 2 membranes cationiques externes inactives (22 membranes au total)
- Essai réalisé à tension fixée et intensité variable

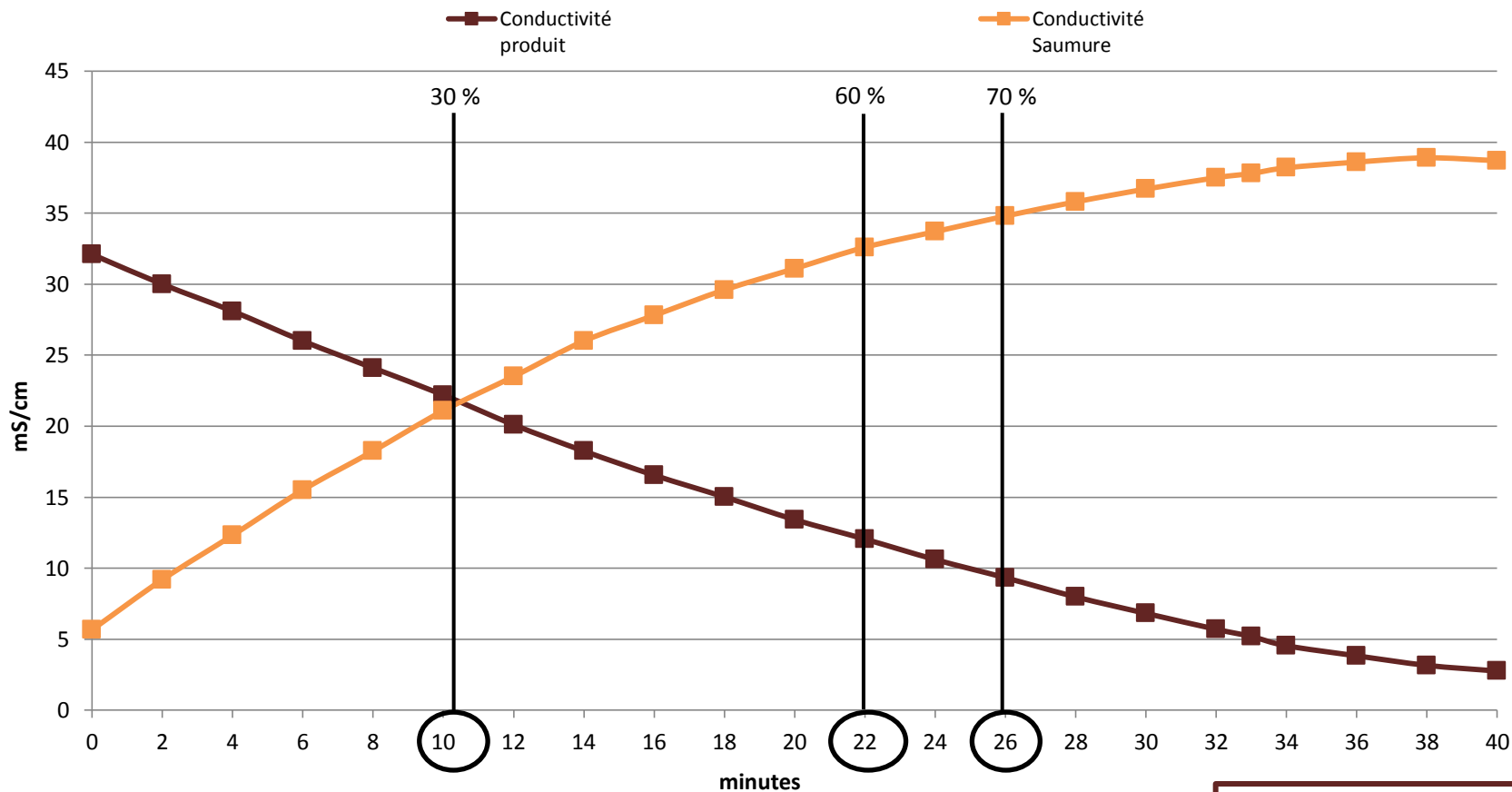


Caractéristiques des essais d' électrodialyse	
Surface totale de membranes	0,2 m ²
Saumure	NaCl à 5 g/L
Electrolyte	Na ₂ SO ₄ à 20 mS/cm
U	14 V



Essai de déminéralisation des vinasses sur pilote d'électrodialyse

Evolution de l'intensité lors de l'essai d'électrodialyse des vinasses



ED0

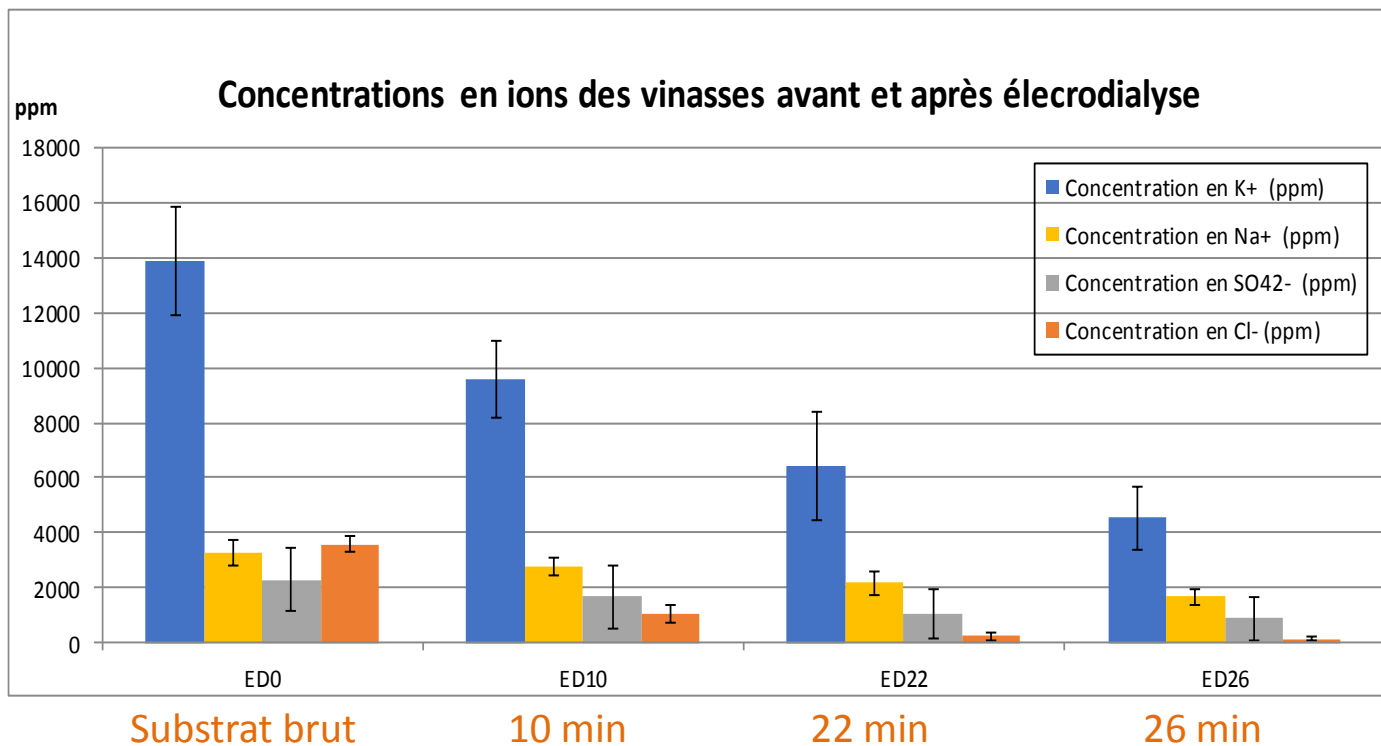
ED10

ED22

ED26

Substrats de
méthanisation

Essai de déminéralisation de vinasses sur pilote d'électrodialyse



- Principal élément responsable de la conductivité des vinasses: K^+
- Variation de la composition du substrat dans le temps : conséquences sur les différentes vinasses ED
- Pour chaque essai pris de manière indépendante: différences significatives entre ED0, ED10, ED22
- Compositions comparables pour ED22 et ED26: l'extraction d'ions est de + en + difficile

Remarque: Effet de l'électrodialyse sur la matière organique des vinasses: entre 5 et 15% de \searrow DCO

Dispositif expérimental – Réacteurs de méthanisation

- Inoculum: digestats de méthanisation de vinasses de Cognac (Revico)



- Configuration de l'essai

Quatre vinasses testées en triplicat: 12 réacteurs de V.u. 1,5 L

Dispositif AMPTS II de Bioprocess Control®

Chauffage en bain-marie à 35° C

Alimentation vinasses avant ou après électrodialyse 1x/jour , 7j/7

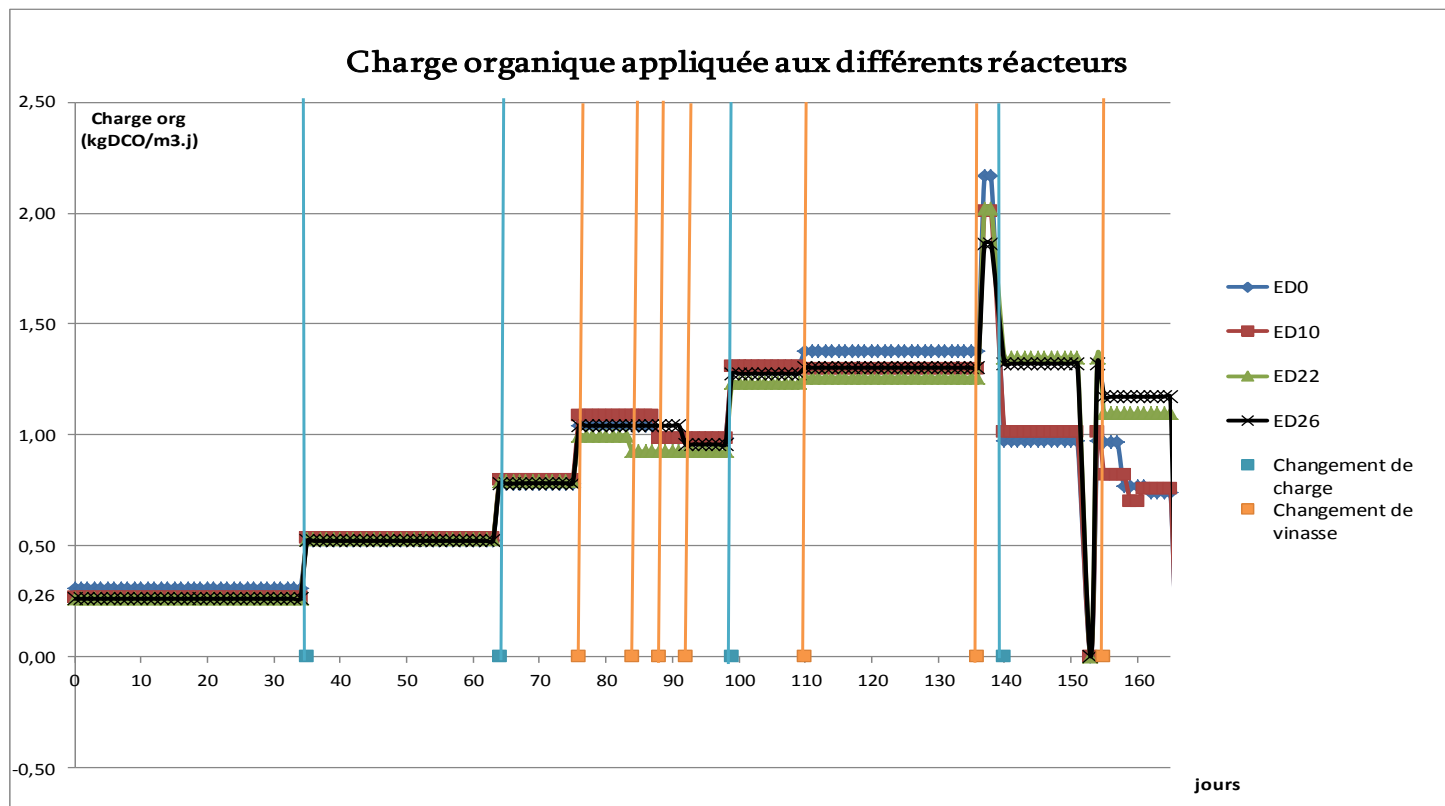
- Lancement de l'essai 30/04/2015, 165 jours d'essai

Augmentation de la charge organique de 0,26 à 1,38 kg DCO/m³.j

Dispositif expérimental – Réacteurs de méthanisation



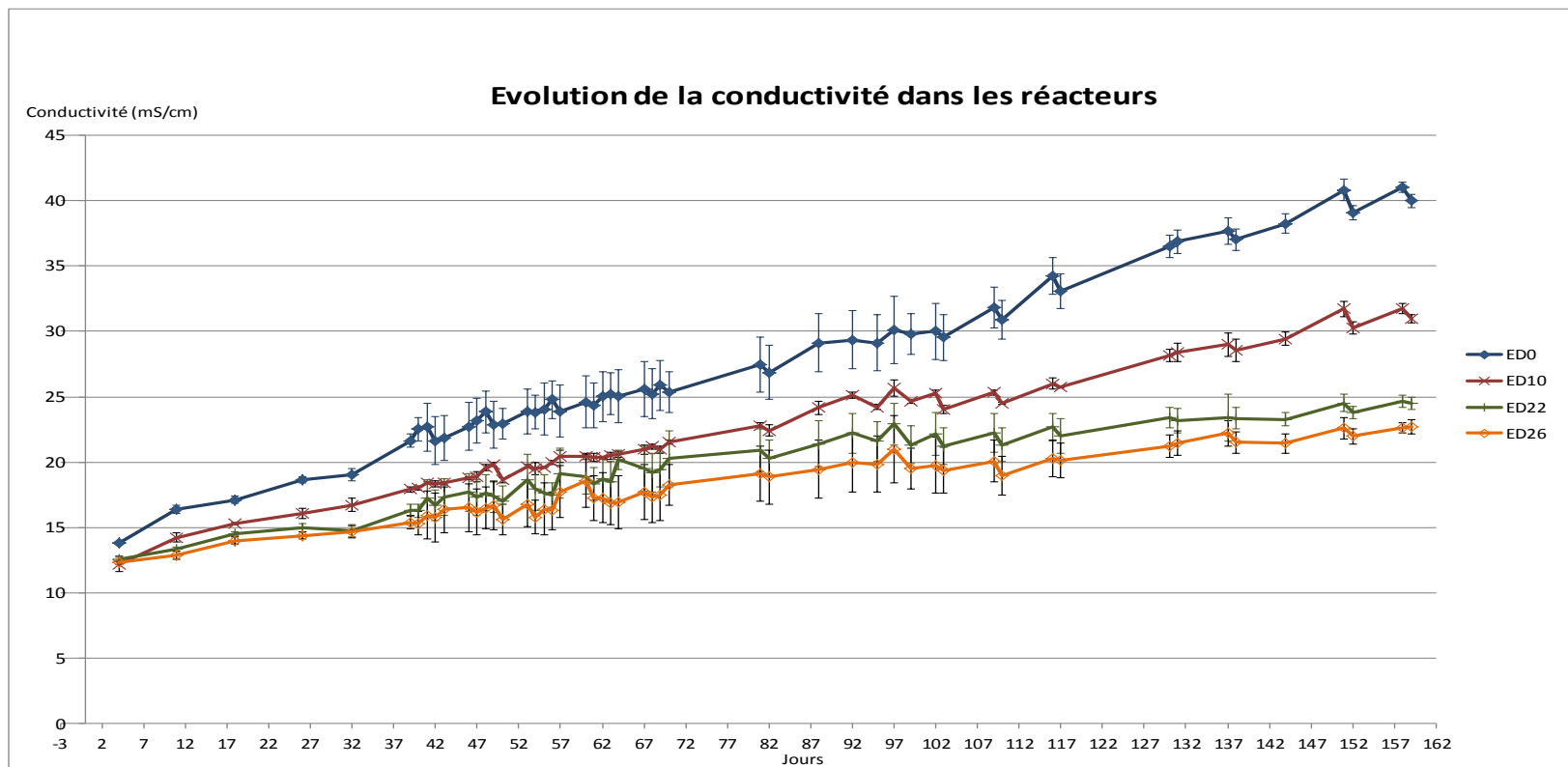
Evolution de la charge organique appliquée



- Augmentation de la charge organique dans l'ensemble des réacteurs: jours 0 à 140
- Renouvellement complet du volume des réacteurs: jour 124
- Après jour 140, charges organiques différentes en raison de comportements différents (instabilité)

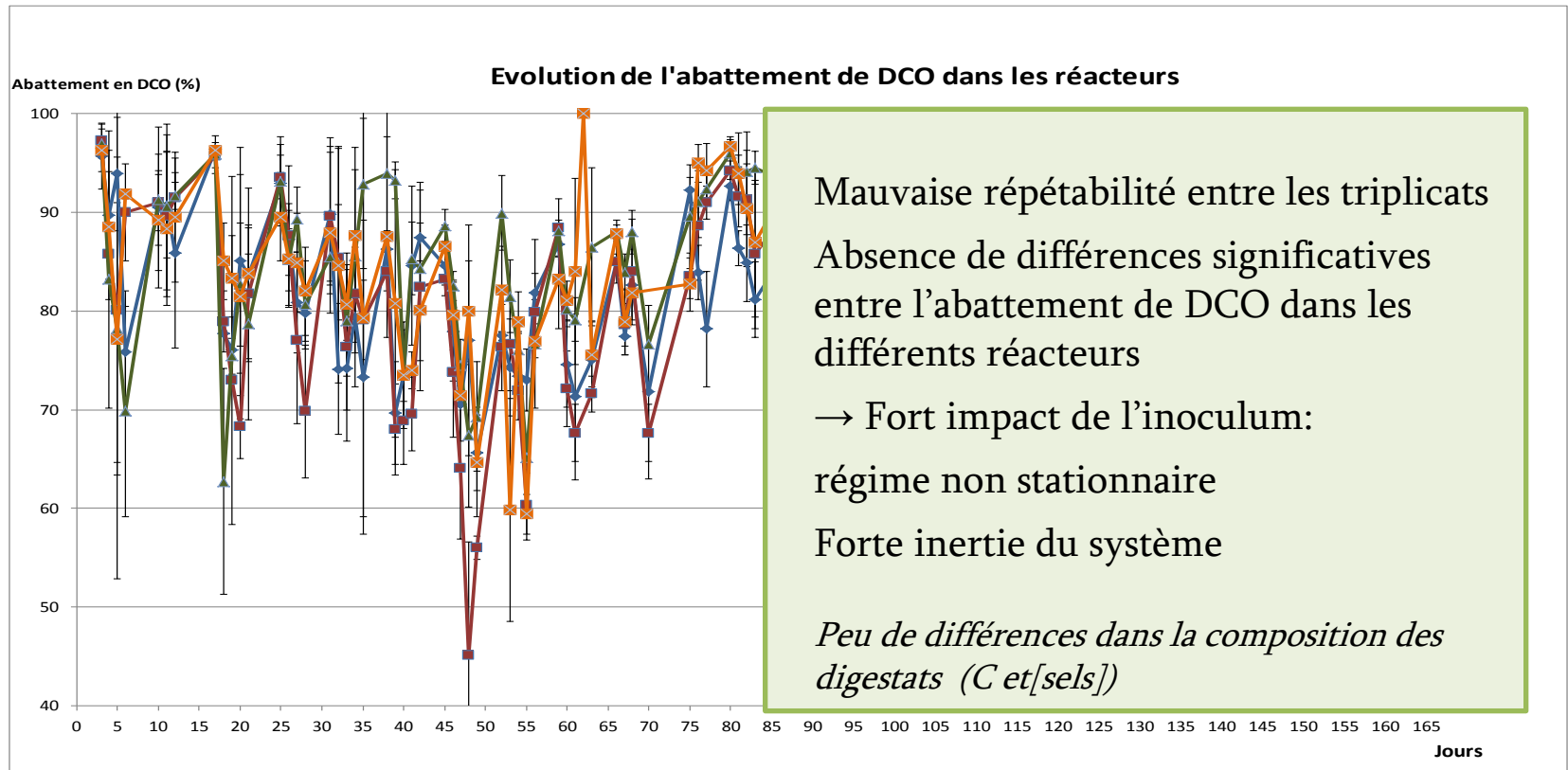
Remarque: Deux incidents d'alimentation: jours 137 et 153

Résultats des essais de méthanisation



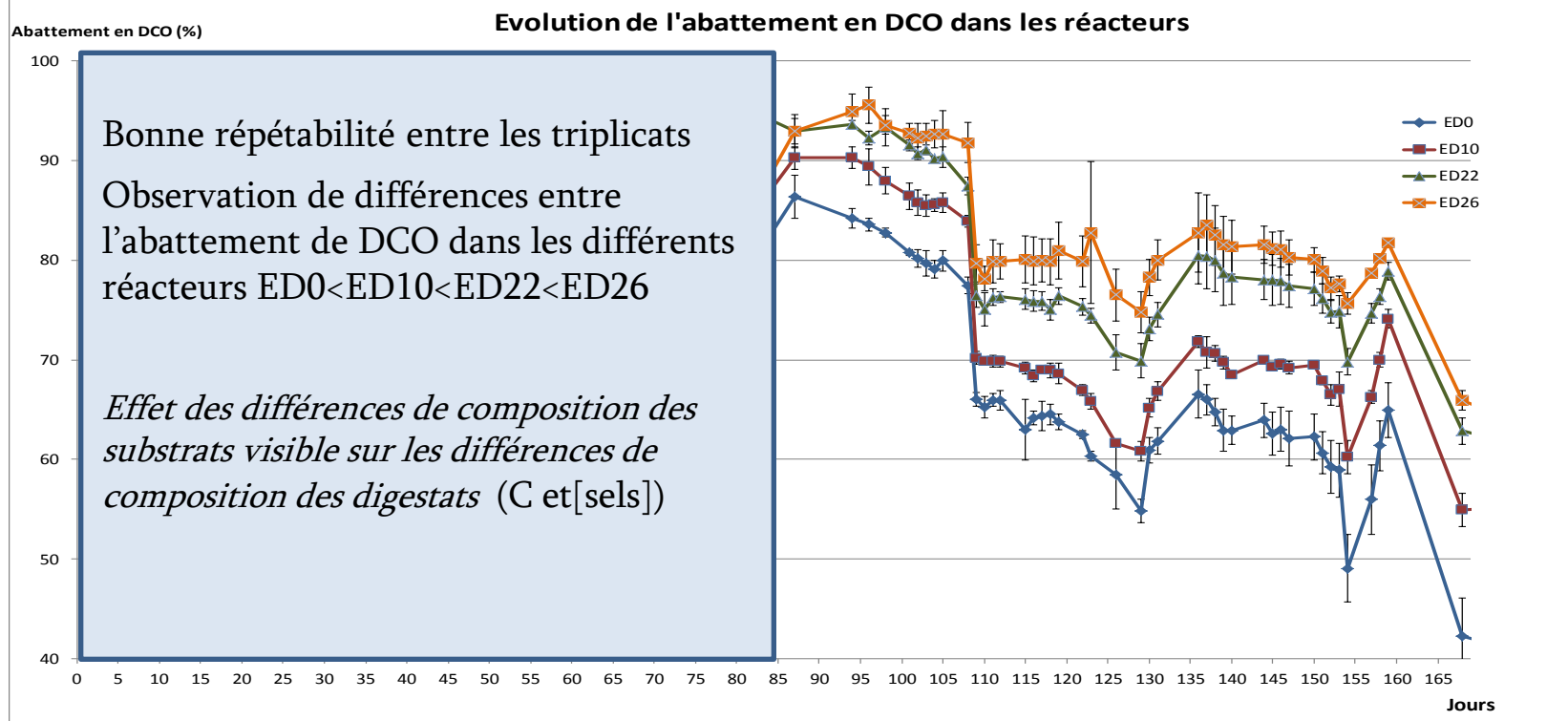
La conductivité atteint 40 mS/cm dans les réacteur ED0 alors qu'elle est inférieure à 25mS/cm pour ED22 et ED26

Résultats des essais de méthanisation



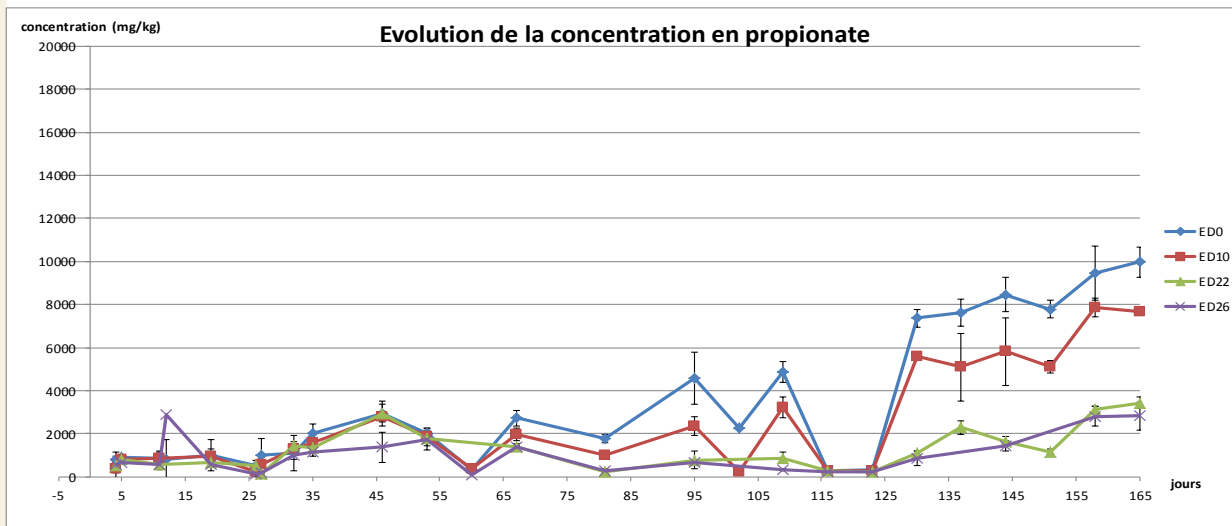
Réacteurs stables: - pH \approx 7,5 dans tous les réacteurs
- Absence d'accumulation d'acides gras volatils

Résultats des essais de méthanisation



- L'augmentation de charge organique jusqu'à 1,38 kg DCO/m³.j (jour 100) a généré une instabilité: \searrow abattement DCO et \nearrow concentration d'acétate et de propionate
- Jour 140: Diminution de charge pour ED0 et ED10 de 1,38 à 1,0 kg DCO/m³.j
Malgré cela, la situation ne se rétablit pas (\searrow abattement DCO et \nearrow [AGV]).

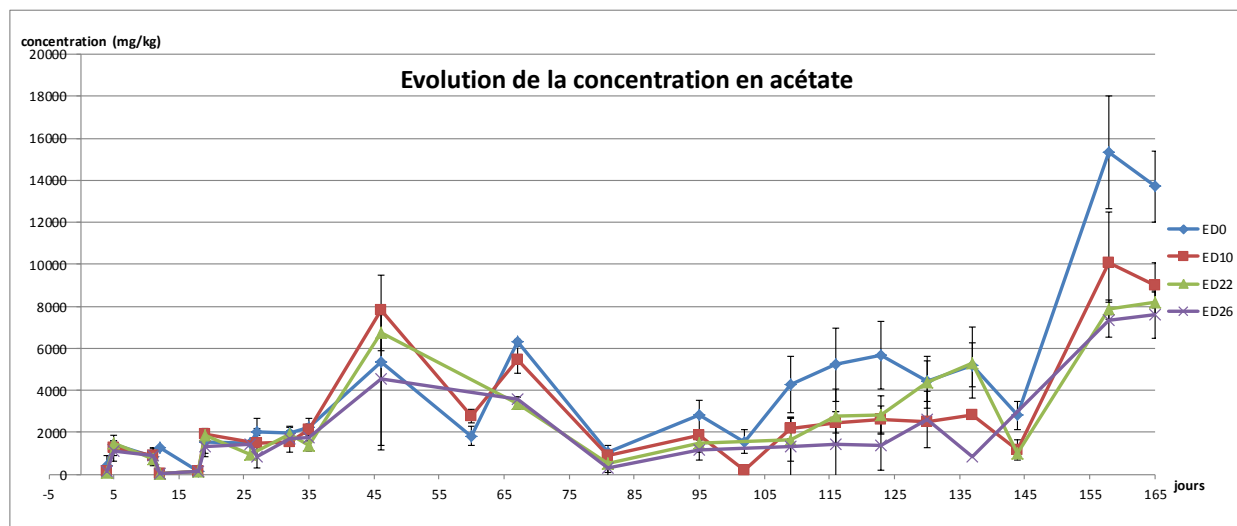
Résultats des essais de méthanisation



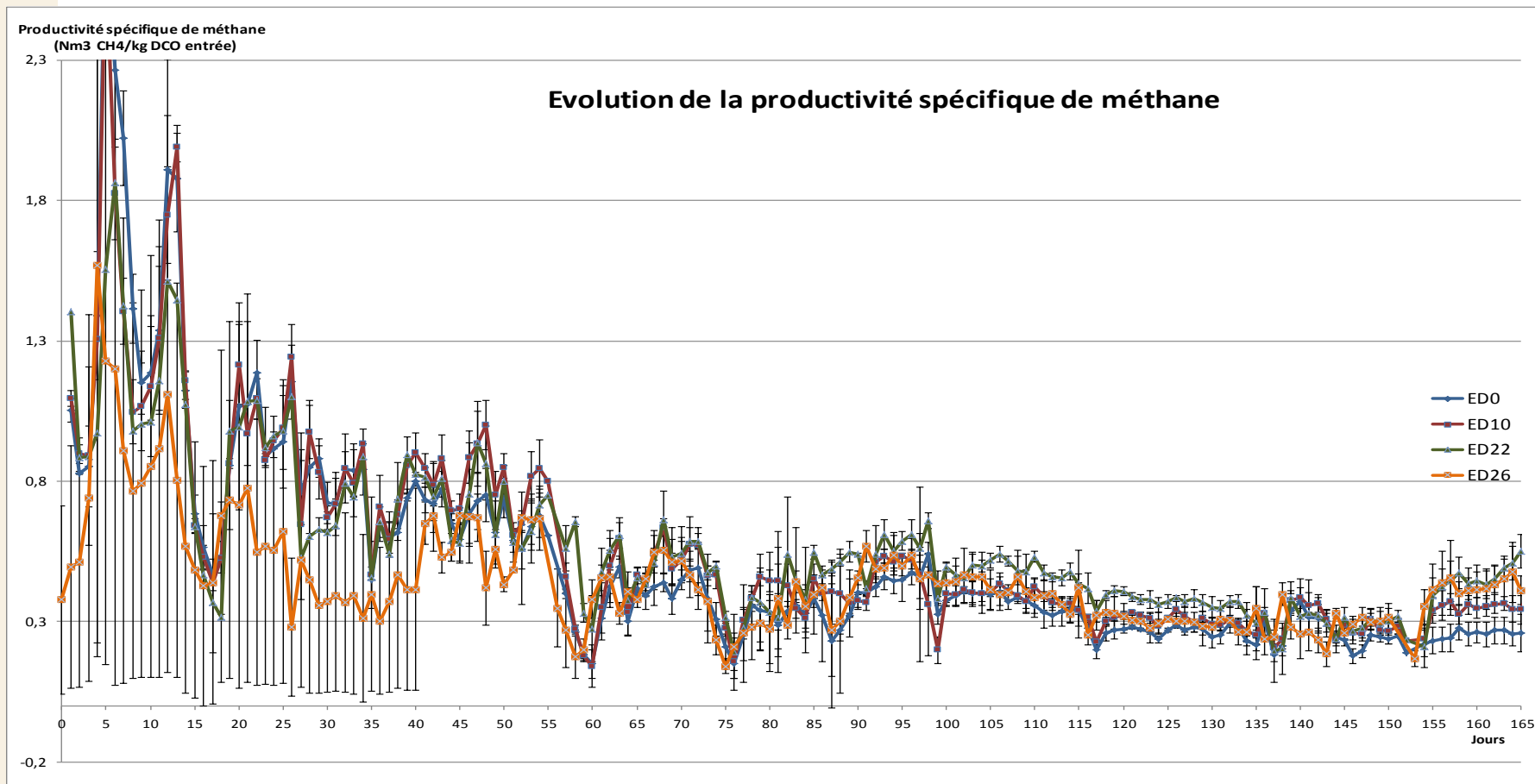
L'accumulation d'acides gras volatils a généré une acidification dans ED0

Au jour 165:

↳ pH de 7,5 à 6,86 dans ED0
pH ≈ 7,3 dans les autres ED



Résultats des essais de méthanisation



Après renouvellement du volume des réacteurs, productivité spécifique de méthane autour de **0,3 Nm³ CH₄/kg DCO entrée**

A charge faible, comportement comparable des réacteurs. Ensuite, différences de productivités spécifiques entre les réacteurs **ED0 < ED10 < ED26=ED22**

Conclusions de l'étude

Prétraitement du substrat par électrodialyse: Diminution de la charge minérale des vinasses sans dilution tout en maintenant la DCO et donc le potentiel méthane

Globalement, toutes les vinasses causent une déstabilisation de la méthanisation et engendrent une accumulation d'AGV malgré l'application d'une charge organique relativement faible (max: 1,38 kg DCO/m³.j)

Déstabilisation plus importante des réacteurs ED0 et ED10 (vinasses de 22 à 32 mS/cm)
Accumulation d'acétate et propionate malgré la diminution de la charge organique

La diminution de la concentration en sels des vinasses a un effet positif sur la stabilité des réacteurs et les performances de méthanisation:

- Réacteurs moins sujets à l'acidification
- Charge organique applicable plus élevée
- Abattement DCO plus élevé

Pour poursuivre la réflexion...

Laboratory of Microbial Ecology and Technology (LabMET), Université de Ghent:

- Desloover, J., A. Abate Woldeyohannis, W. Verstraete, N. Boon, and K. Rabaey. 2012. Electrochemical Resource Recovery from Digestate to Prevent Ammonia Toxicity during Anaerobic Digestion. *Environmental Science & Technology* 46:12209-12216.
- Desloover, J., De Vrieze, J., Van de Vijver, M., Mortelmans, J., Rozendal, R.A. and Rabaey, K. 2015 Electrochemical Nutrient Recovery Enables Ammonia Toxicity Control and Biogas Desulfurization in Anaerobic Digestion. *Environmental Science & Technology*. Available online, DOI: 10.1021/es504811a
- Anon, Kinetic Model of Biogas Yield Production from Vinasse at Various Initial pH: Comparison between Modified Gompertz Model and First Order Kinetic Model. Available at: <http://maxwellsci.com/print/rjaset/v7-2798-2805.pdf>
- Baez-Smith, C., 2006. Anaerobic Digestion of Vinasse for Production of Methane in the Sugar Cane Distillery.
- Belhadj, S. et al., 2013. 'The biogas production from mesophilic anaerobic digestion of vinasse. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT)* e-ISSN, p.2319–2402.
- Caqueret, V. et al., Valorisation des vinasses de distillerie-séparation de la bétaine par échange d'ions. Available at: <http://liris.cnrs.fr/cnriut08/actes/articles/160.pdf>
- Moraes, B.S. et al., 2015. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Bioresource Technology*, 190, p.227-234.
- Tejada, M. et al., 2006. Organic Amendment Based on Fresh and Composted Beet Vinasse. *Soil Science Society of America Journal*, 70(3), p.900.
- Vlyssides, A.G. et al., 1997. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water science and technology*, 36(2), p.271–278.
- Wandzel, Anaerobic treatment of distillery wastewater. Available at: <http://www2.lwr.kth.se/forskningsprojekt/Polishproject/rep17/Wandzel.pdf>
- Wang, K. et al., 2014. Reusing a mixture of anaerobic digestion effluent and thin stillage for cassava ethanol production. *Journal of Cleaner Production*, 75, p.57-63.
- Wilkie, 2000. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*.



Je vous remercie de votre attention

Contact

Rita Tozy

rtozy@cristal-union.fr

rita.tozy@centralesupélec.fr

06 20 18 45 24

