



biogaz méthanisation

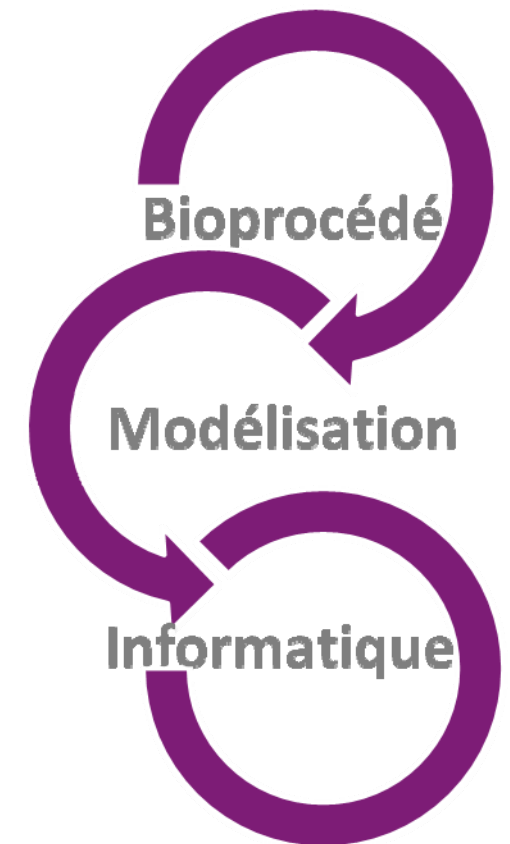
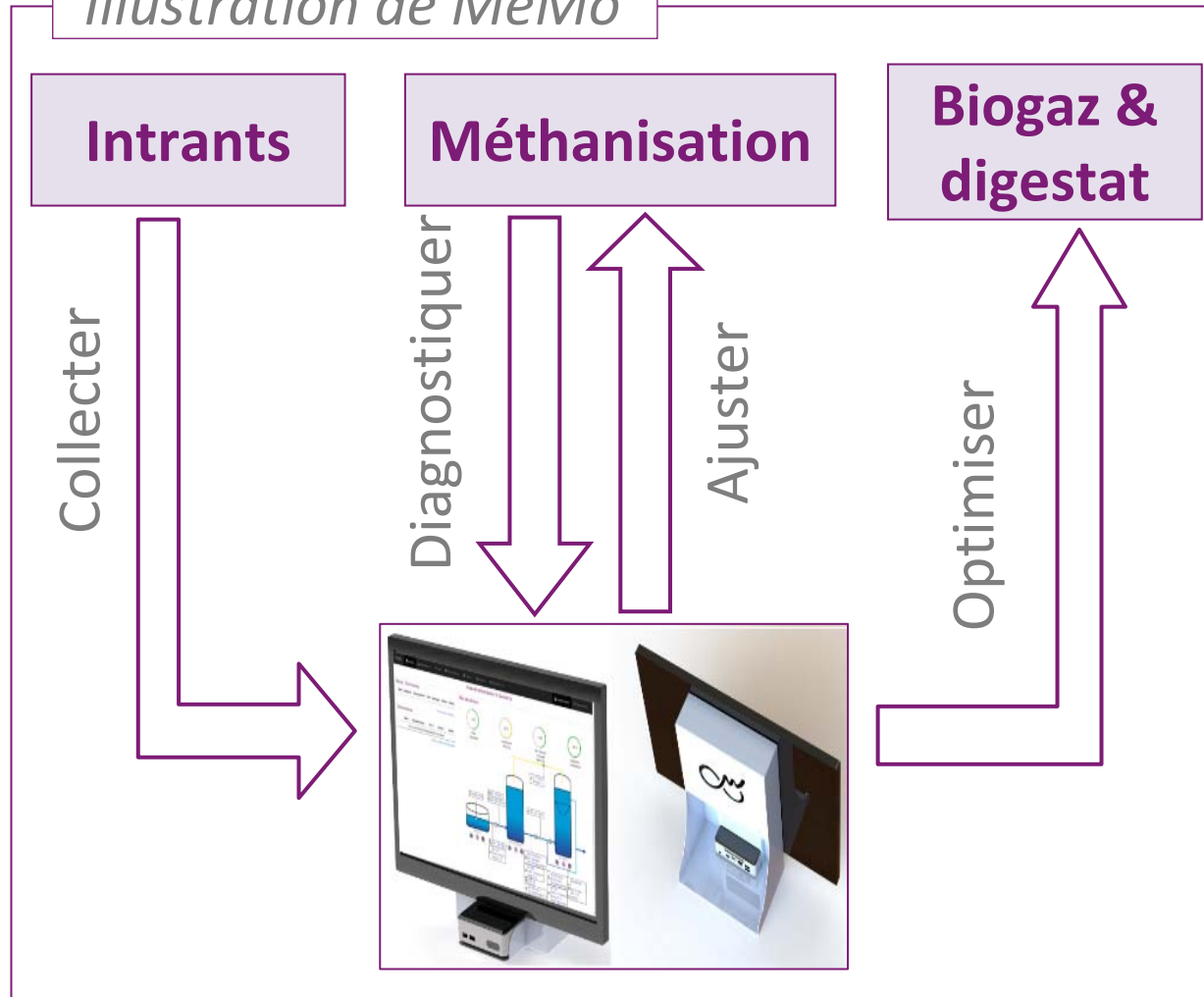


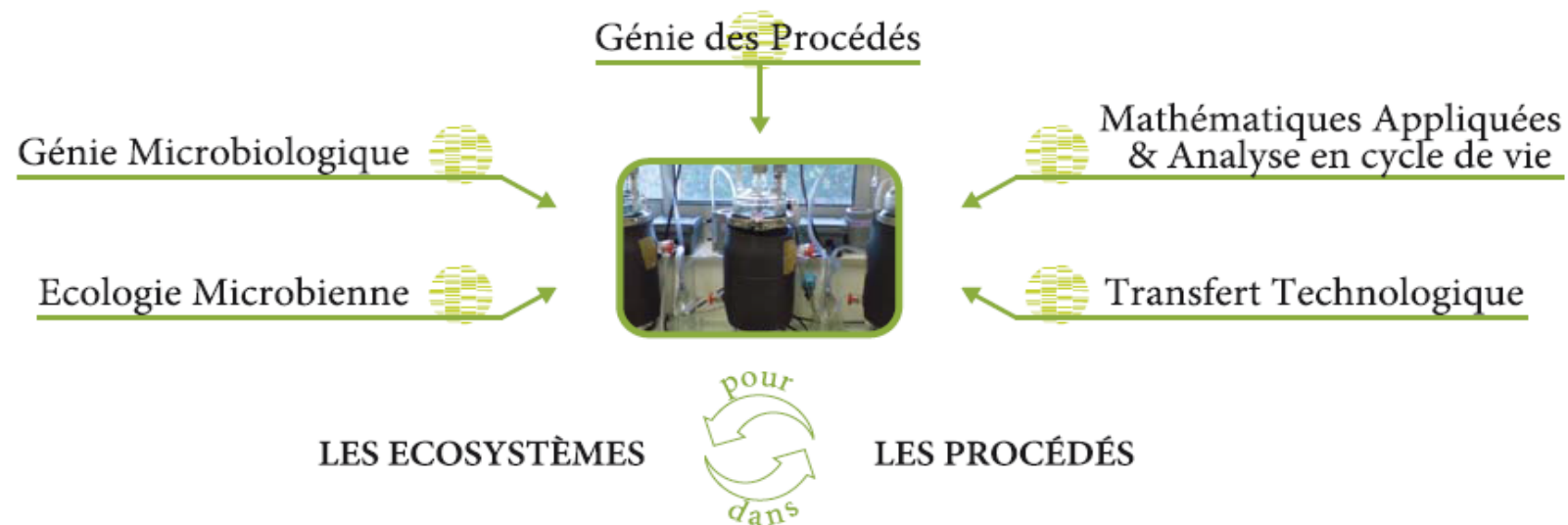
SNAC: Système de titration pour l'ammoNiac, les Acides gras volatils et le Carbone inorganique

C.Charnier, BioEnTech/INRA, E.Latrille, INRA,
J.Miroux, BioEnTech, JP.Steyer, INRA.

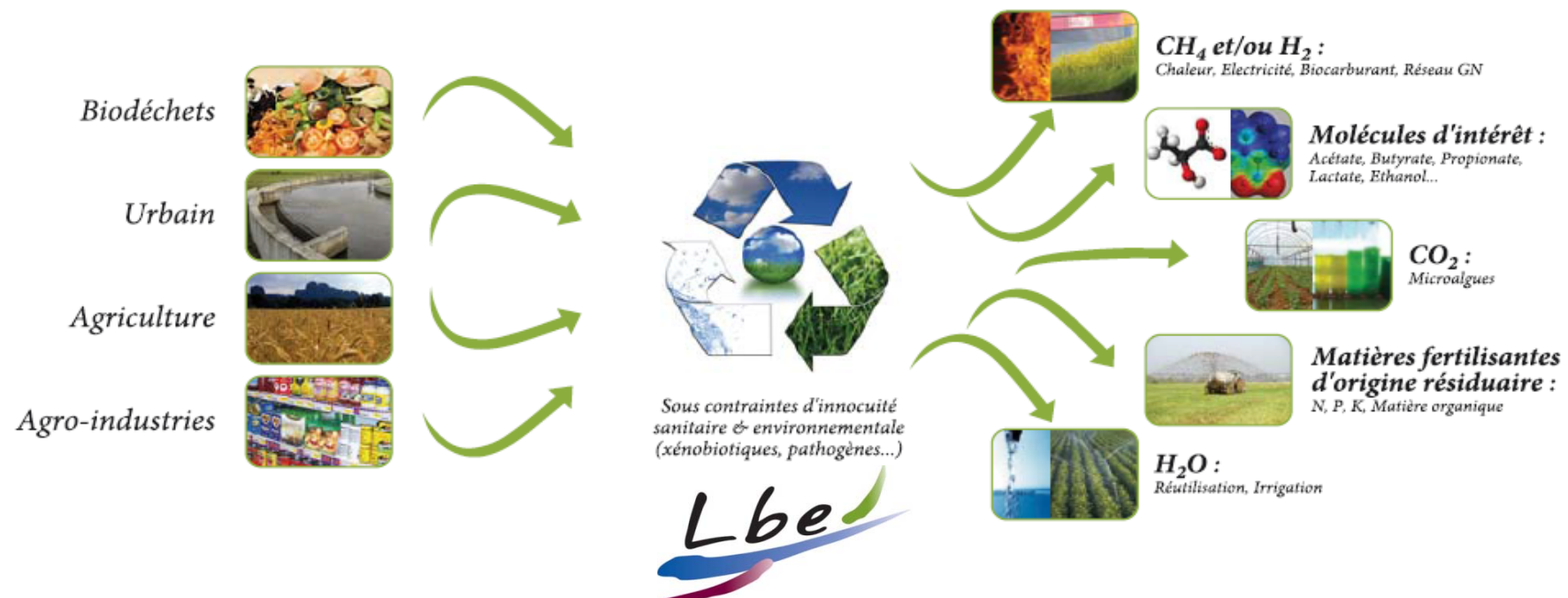
BioEnTech développe et met en œuvre des solutions innovantes dédiées aux unités de méthanisation

Illustration de MeMo





UN PROJET D'UNITÉ CENTRÉ SUR LE CONCEPT DE BIORAFFINERIE ENVIRONNEMENTALE



Superviser un digesteur

Maintenir le point de fonctionnement optimal



Définition d'une méthode de suivi adaptée:

- I- Prendre le pouls du procédé ?
- II- Equilibrer et optimiser le procédé ?
- III- Anticiper le comportement des substrats ?

I- Prendre le pouls du procédé:

ADEME

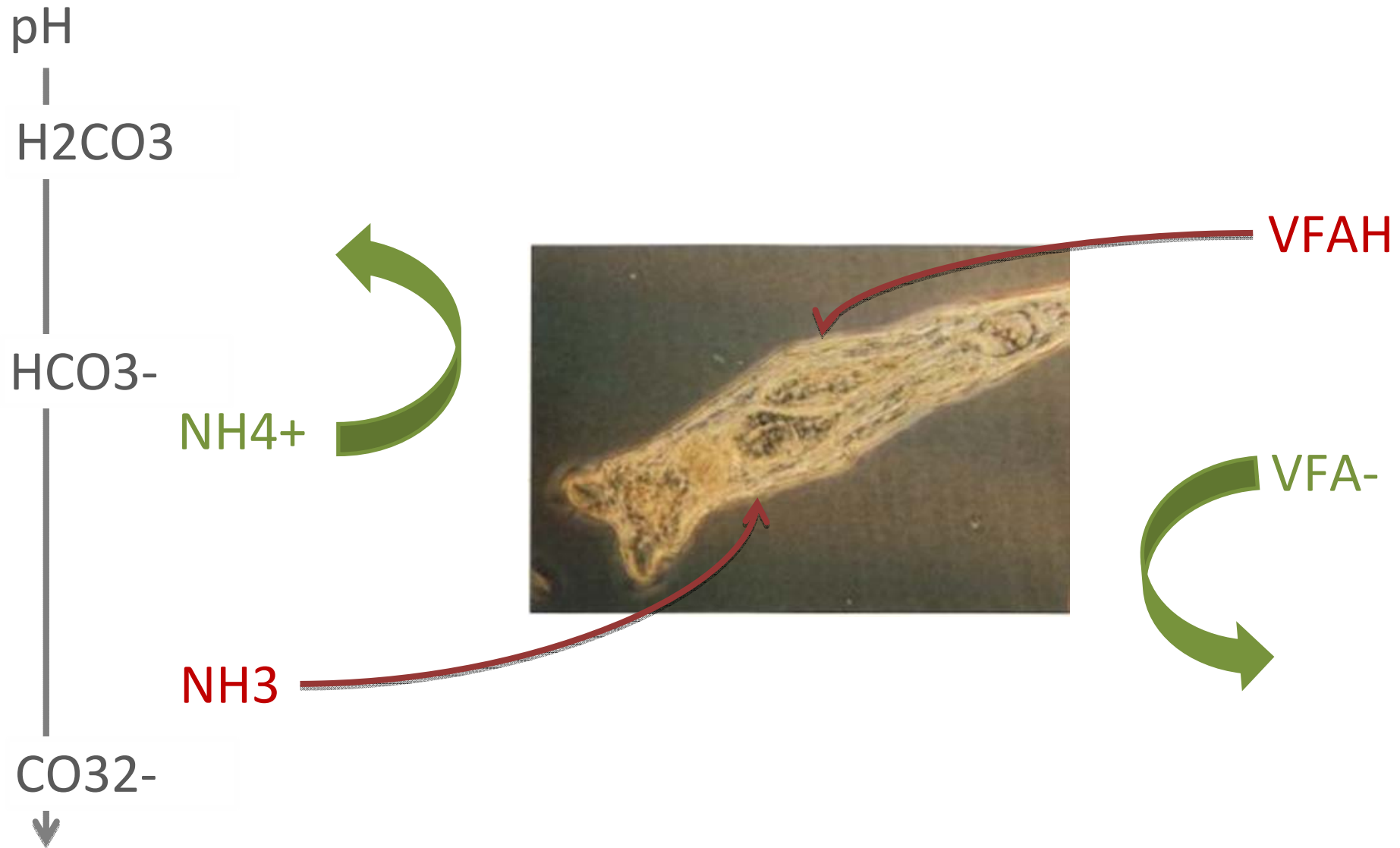


Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Energie

- ☐ Température
- ☐ pH
- ☐ Matière sèche
- ☐ Acide gras volatils (AGV)
- ☐ Alcalinité
- ☐ Carbone inorganique
- ☐ Ammoniac

Prendre le pouls du procédé

Les inhibiteurs principaux



I.

Etat de l'art

- ❖ Nordmann (1977)
- ❖ Ripley et al (1986)
- ❖ Purser et al (2014)
- ❖ Bouvier et al (2002)
- ❖ Vooren (2000)/ Zaher (2005)

1. Nordmann (1977)/Ripley et al (1986)

Formule



- **Nordmann (1977) => FOS/TAC**

$$\text{Carbone inorganique} = \frac{[HCl] * V_{HCl-pH5}}{V_s}$$

$$\text{Acides gras volatils} = \frac{10}{3} * \frac{[HCl] * V_{HCl-pH5-4.4}}{V_s}$$

- **Ripley et al (1986) => Alcalinité partielle et totale**

$$\text{Carbone inorganique} = \frac{10}{8} * \frac{[HCl] * V_{HCl-pH5.75}}{V_s}$$

$$\text{Acides gras volatils} = \frac{10}{6.5} * \frac{[HCl] * V_{HCl-pH5.75-4.3}}{V_s}$$

2. Capacité tampon

Vooren (2000)-Zaher (2005)



Titration suivie par pHmétrie. Analyse de la capacité tampon sur l'ensemble de la courbe de titration acide :

$$\beta = \frac{dC_t}{dpH}$$

(Ct la concentration d'espèces titrantes ajoutée à la solution, β la capacité tampon de la solution)

Expérience



Modèle [x1;y1]



Modèle [x2;y2]

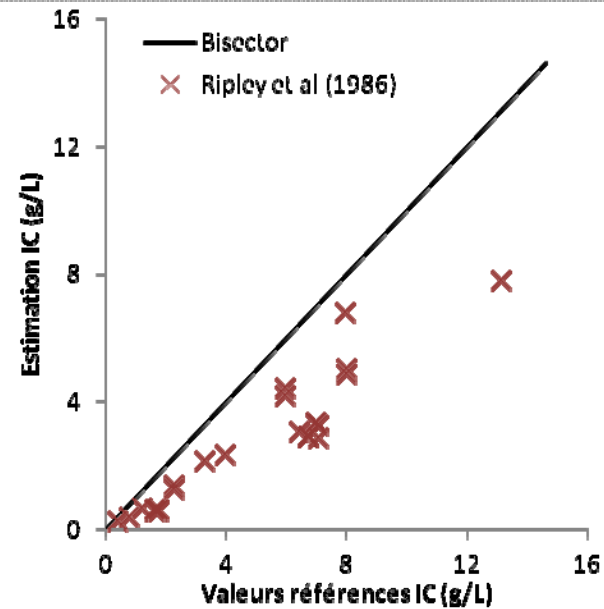
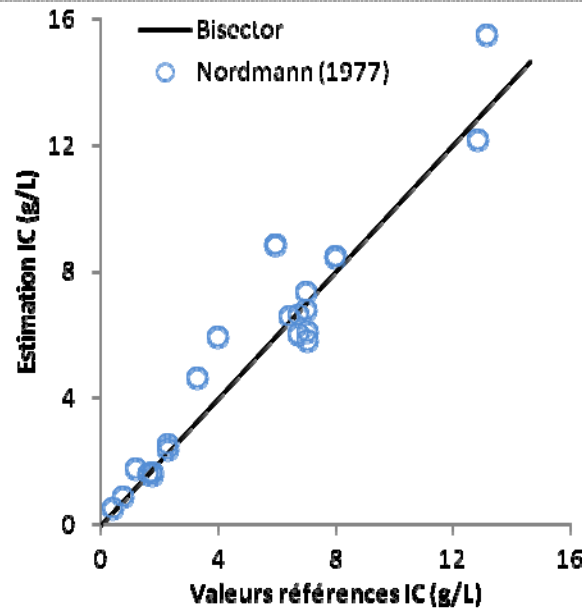


Concentration
=
[x2;y2]

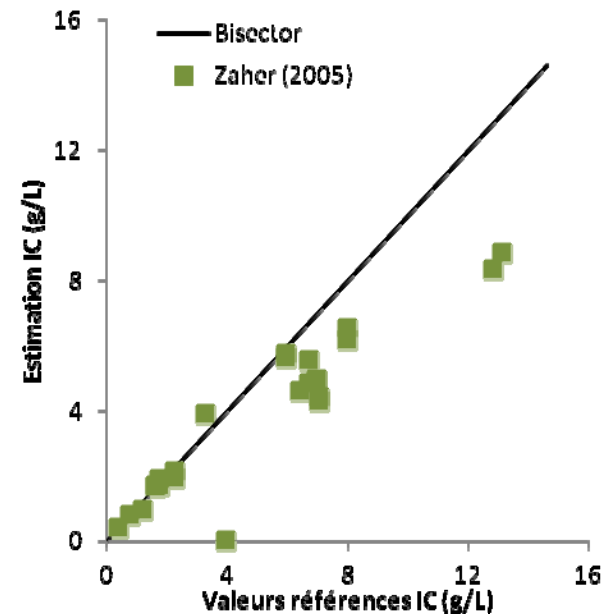
3.

Estimation du carbone inorganique

Méthodes existantes



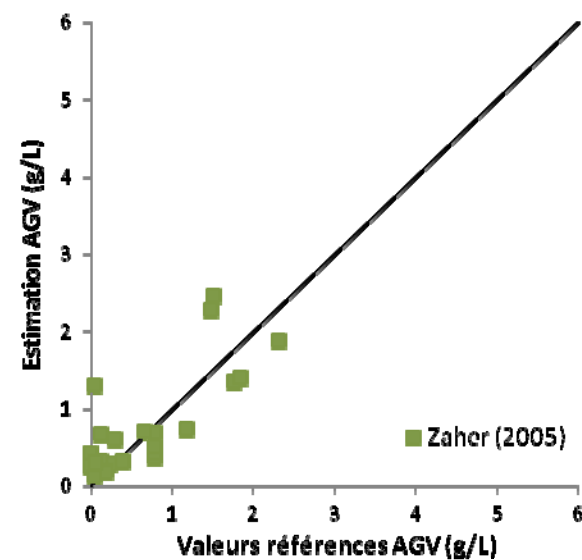
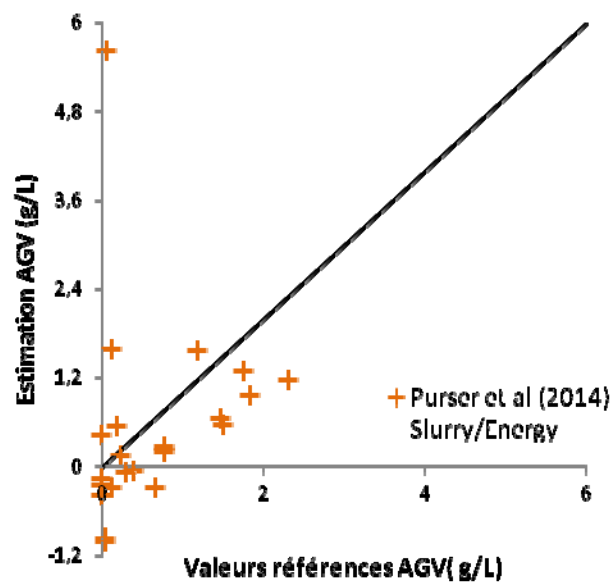
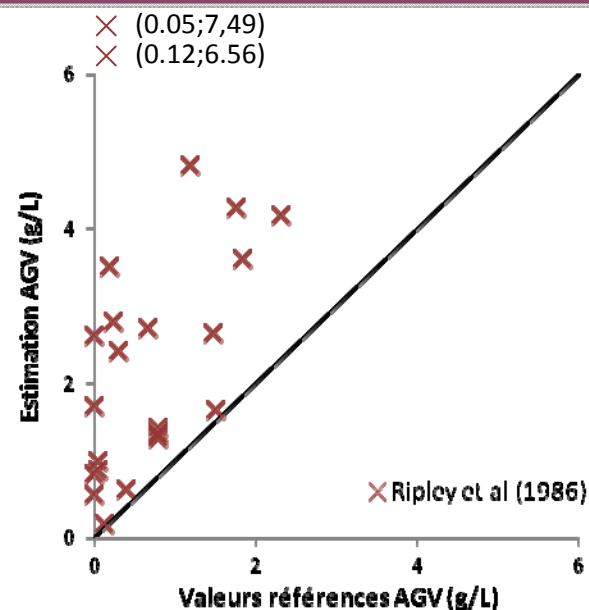
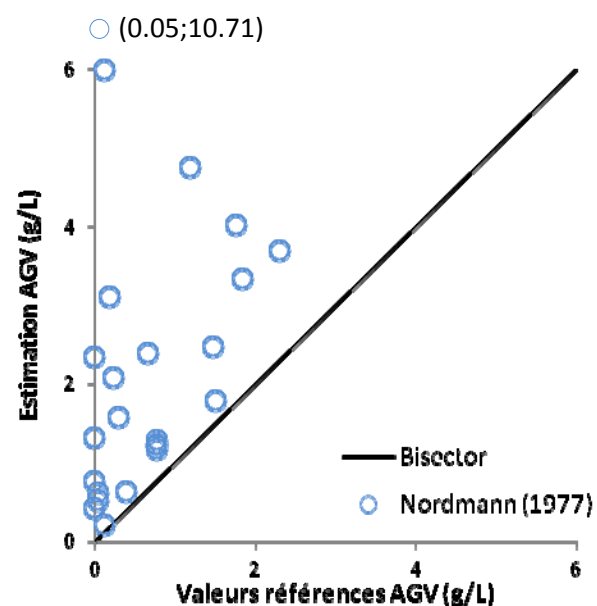
Purser et al (2014)
Similaire à
Nordmann (1977)



4.

Estimation des acides gras volatils

Méthodes existantes

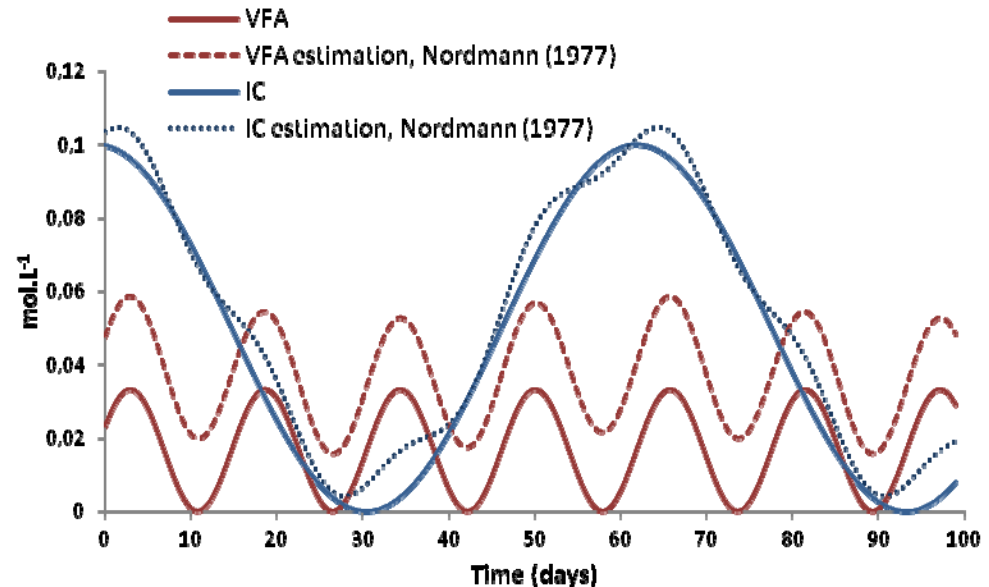
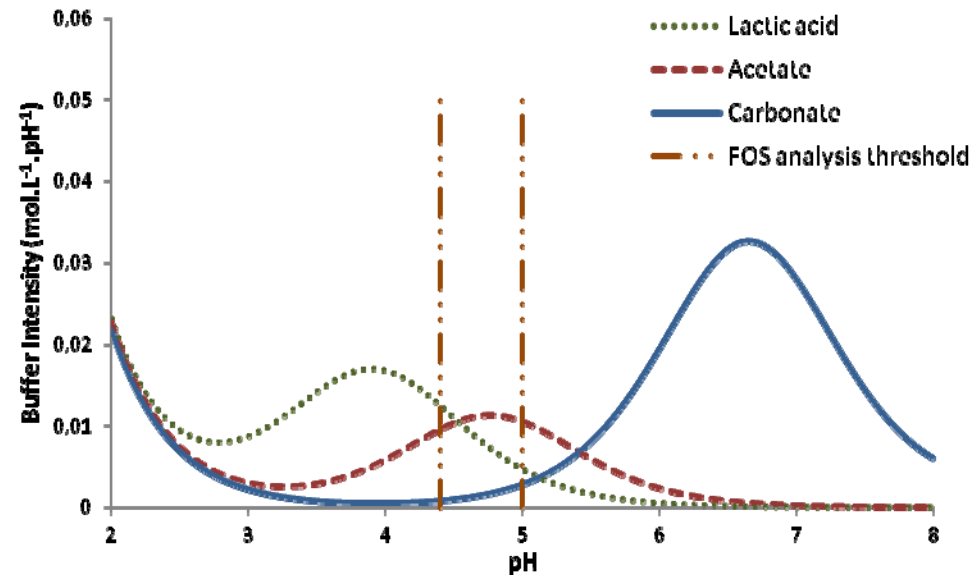


5. Résultat des méthodes existantes

Conclusion sur les analyses en point clés



- Bonne estimation de la concentration en IC
- Erreurs sur l'estimation de la concentration en AGV
- Recalibration pour le suivi dynamique



II.

SNAC: nouveau capteur

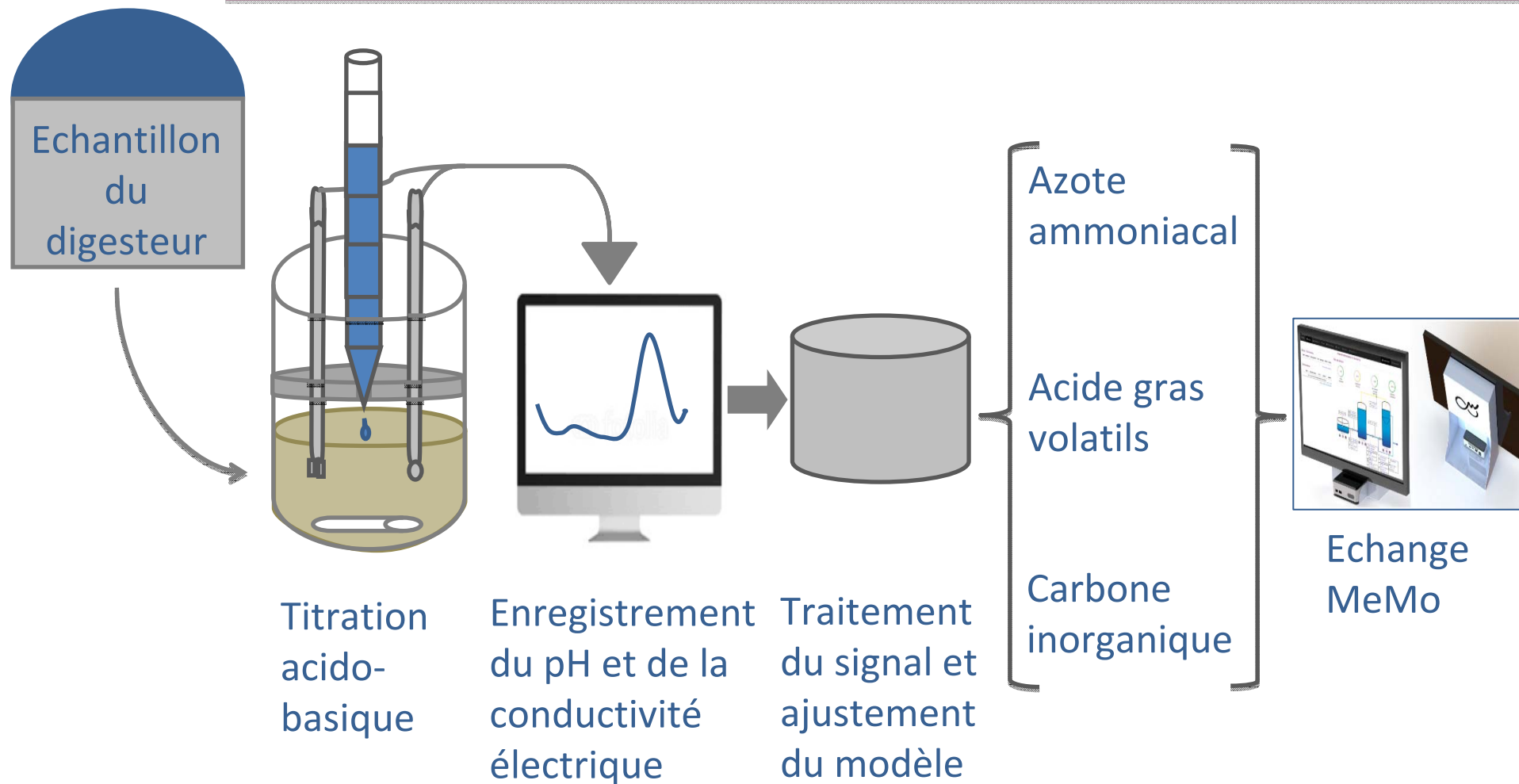
- ❖ Concept

- ❖ Implémentation de la conductivité

- ❖ Performances du capteur

1. SNAC: concept

Système de titration pour l'azote ammoniacal, les Acides gras volatils et le Carbone inorganique



2. Concept protocole

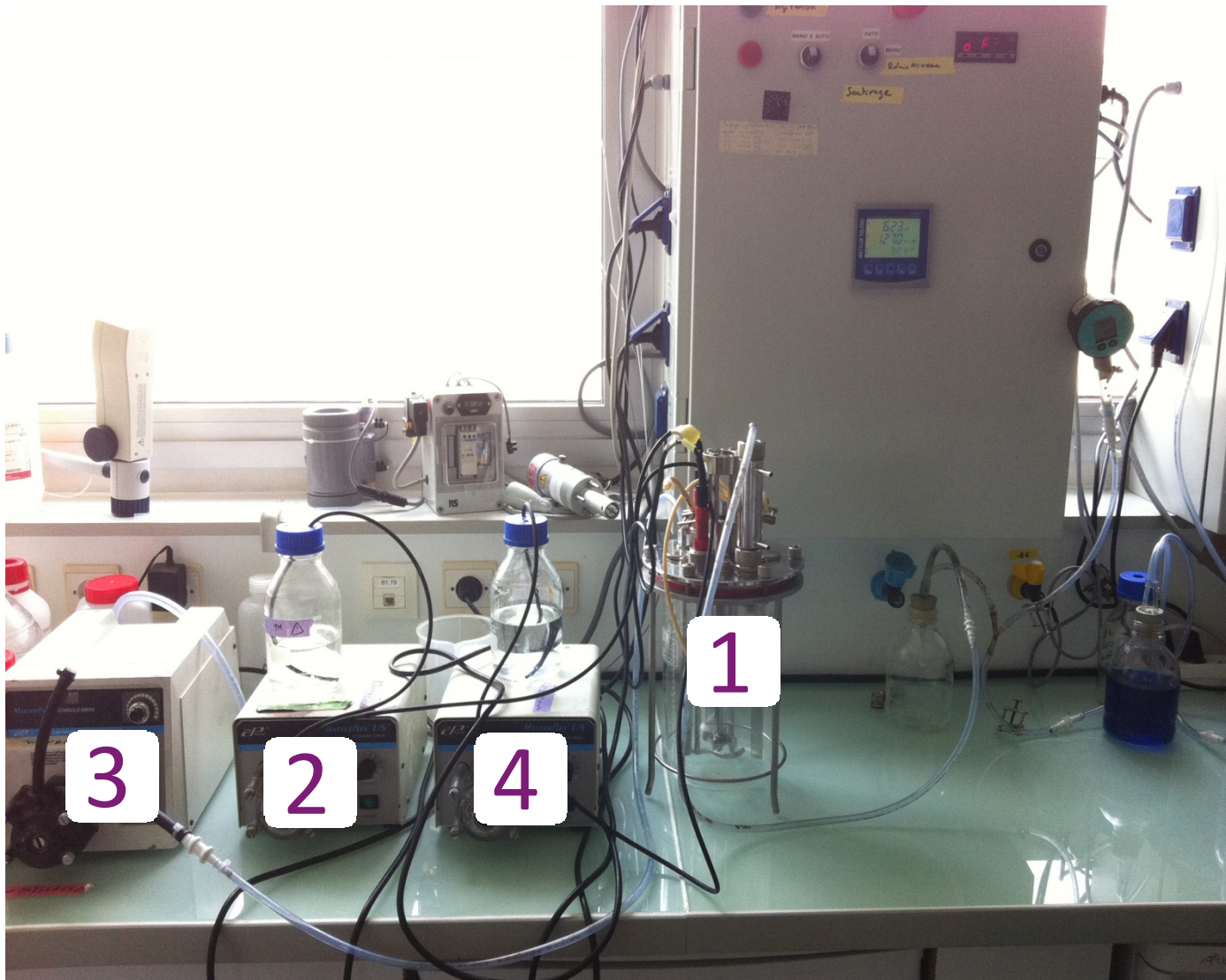


1. Mise à l'équilibre

2. Titration acide

3. Dégazage du CO_2

4. Titration basique



3. Implémentation de conductivité

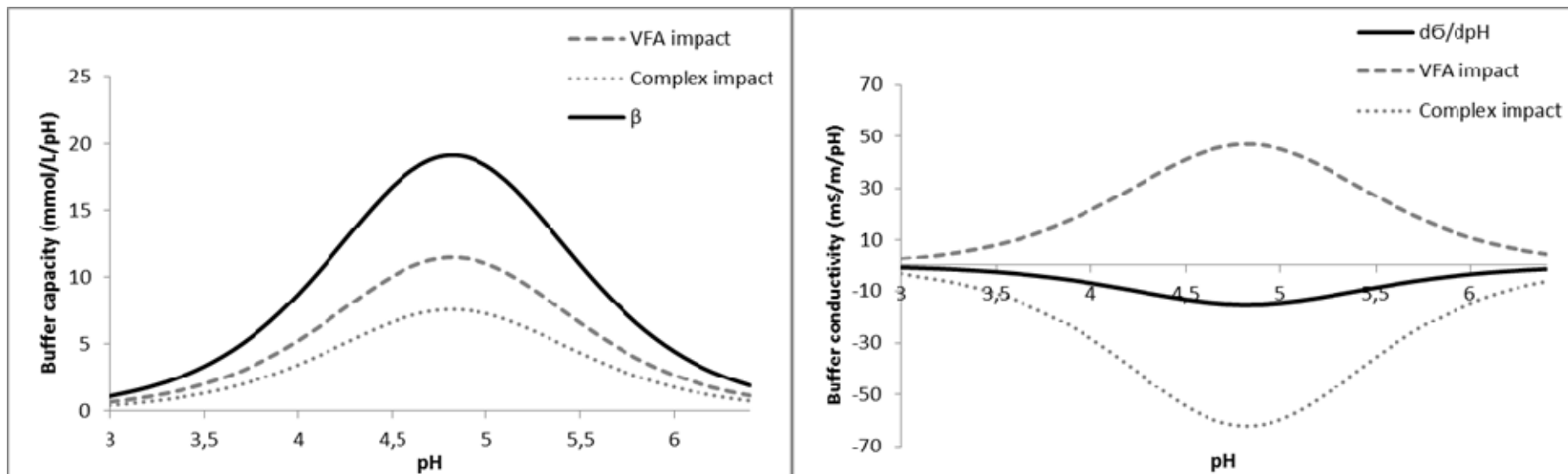
Modélisation



- Formule

$$\frac{d\sigma}{dpH} = \frac{d \sum_i^n \lambda_i * [ion]_i}{dpH}$$

- Complémentarité avec la capacité tampon et signature



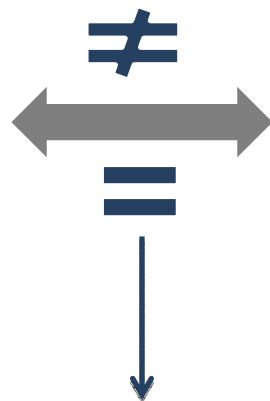
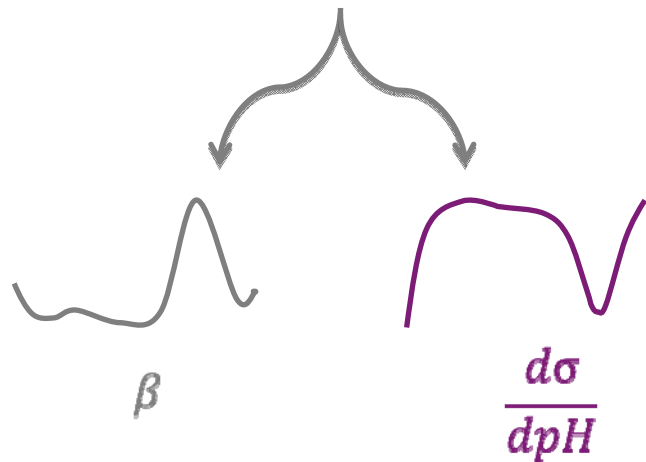
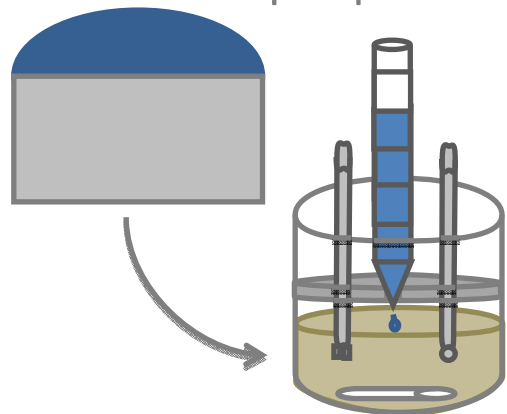
Effets de la titration d'un acide et d'un complexe sur la capacité tampon et la conductivité

4. Implémentation de conductivité

Estimation des concentrations



Titration suivi par pH et conductivité

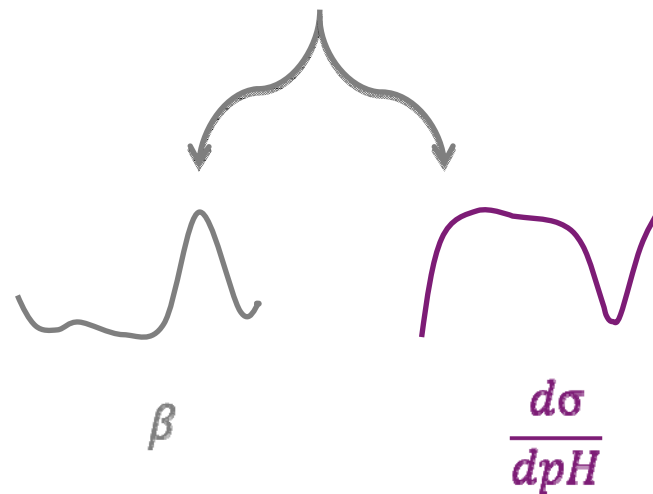


[IC] [AGV] [TAN] expérimentale = [IC] [AGV] [TAN] modèle

[IC] [AGV] [TAN]

$$\beta = \frac{dCt}{dpH}$$

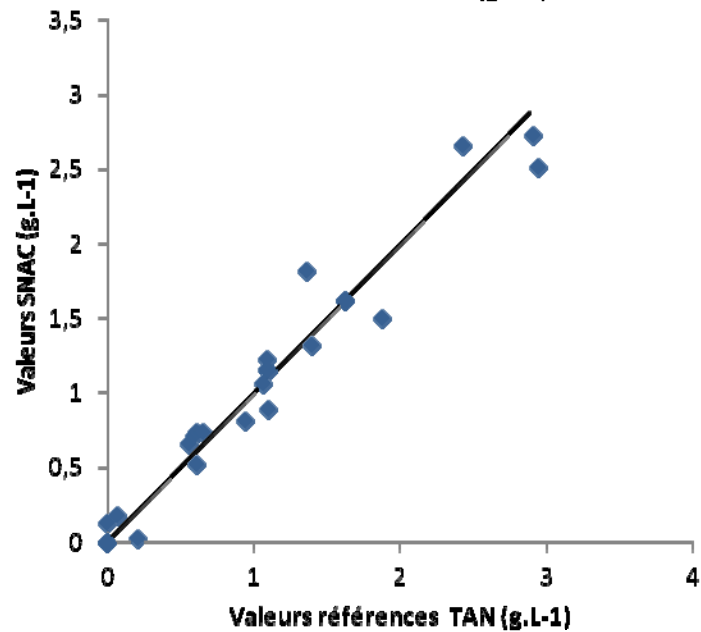
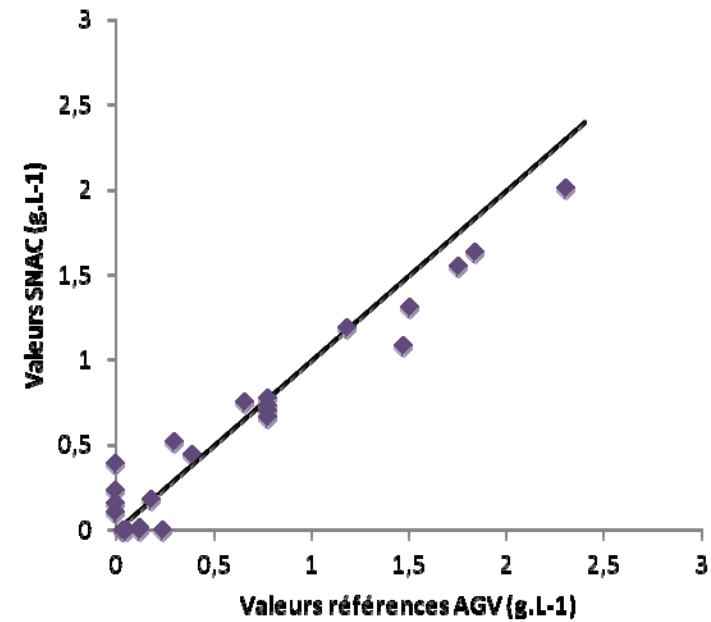
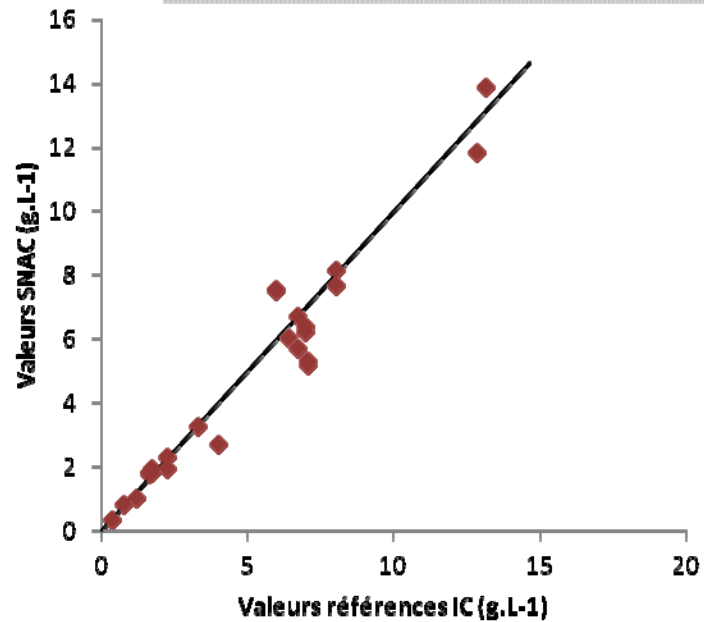
$$\frac{d\sigma}{dpH} = \frac{d \sum_i^n \lambda_i * [ion]_i}{dpH}$$



5.

SNAC: performances

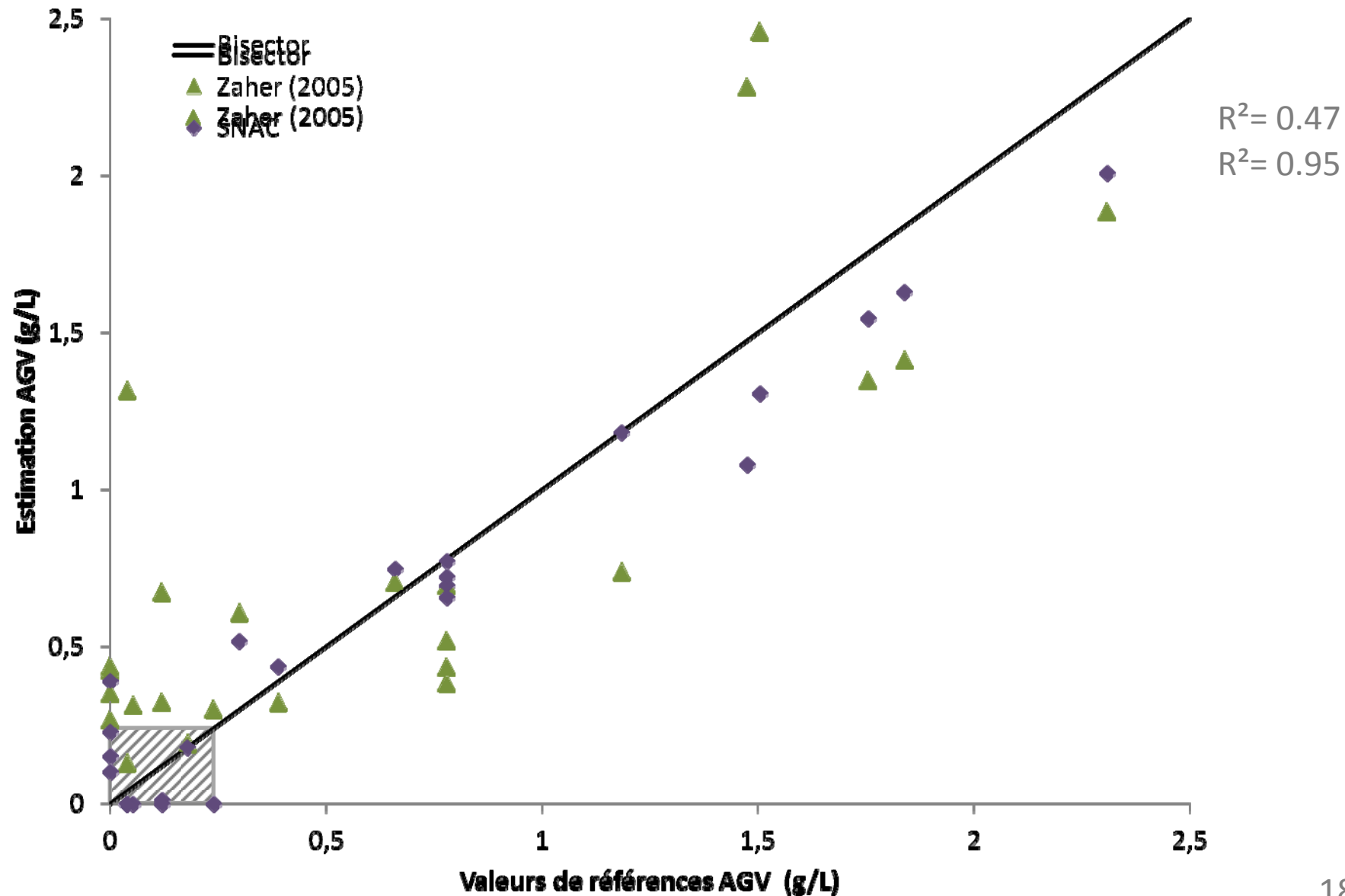
NH₃/NH₄⁺, AGV, IC



	Erreur type (g/L)	R2
TAN	0,18	0,95
AGV	0,14	0,95
IC	0,79	0,94

6. Comparaison acides gras volatils

Zaher (2005) ou le capteur SNAC

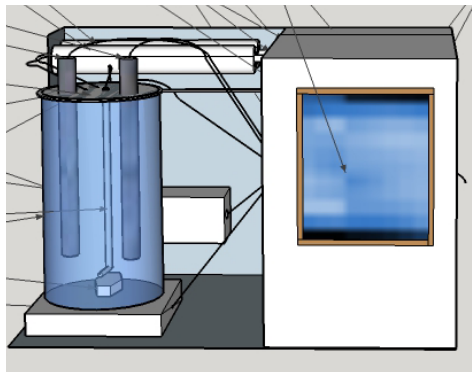


7. Diagnostique du procédé

• Simplicité, précision et robustesse



- Suivi du digesteur en temps réel (AGV/TAN/IC/pH/Température/Alcalinité)
- Optimisation des performances
- Précision d'une analyse laboratoire
- Simple d'utilisation, automatisé.
- Valeurs obtenues sur site



Prototypage



Prochainement en test sur la ferme expérimentale de la Bouzule (Nancy)

Merci pour votre attention

Pour toutes demandes d'information, contactez:

Jérémie Miroux,
CEO of BioEnTech

✉ jeremie.miroux@bioentech.eu

📞 +33 (0)6 84 23 04 13

Cyrille Charnier
PhD student LBE

Engineer BioEnTech  BioEnTech
✉ cyrille.charnier@bioentech.eu

📞 +33 (0)6 84 23 04 17



Eric Latrille,
Ingénieur de recherche

✉ eric.latrille@supagro.inra.fr

📞 +33 (0)4 68 42 51 63



Jean-Philippe Steyer,
Directeur de recherche

✉ jean-philippe.steyer@supagro.inra.fr

📞 +33 (0)4 68 42 51 78



A1.

Comparaison

Méthodes de titration et précision



	Nordman (1977)	Ripley et al (1986)	Purser et al (2014) slurry energy	Zaher (2005)	SNAC
VFA					
R ²	0.02	0.05	0.03	0.59	0.95
Maximal error (mol.L ⁻¹)	0.177	0.124	0.092	0.021	0.007
mean relative error	0.039	0.031	0.021	0.007	0.002
IC					
R ²	0.91	0.87	ND	0.87	0.94
Maximal error (mol.L ⁻¹)	0.048	0.088	ND	0.074	0.030
mean relative error	0.018	0.012	ND	0.015	0.013
TAN					
R ²	ND	ND	ND	0.82	0.95
Maximal error (mol.L ⁻¹)	ND	ND	ND	0.067	0.026
mean relative error	ND	ND	ND	0.013	0.010