

Le Projet Ecobiogaz

Implications de l'équipe SAM (Sensing of Atmospheres and Monitoring) –
Retour d'expérience d'une équipe spécialisée dans les atmosphères polluées
dans un projet de méthanisation agricole

Noémie MOLITOR
Gilles ADAM

Midi Scientifique
Arlon Campus Environnement – 08/10/2014

Grandes lignes de la présentation

- **Le projet ECOBIOGAZ**
- **Suivi du procédé de digestion anaérobie à la ferme**
 - méthodes actuelles
 - Suivi par nez électronique
- **Impact olfactif et émissions d'ammoniac des digestats et lisiers**

Grandes lignes de la présentation

- **Le projet ECOBIOGAZ**
- Suivi du procédé de digestion anaérobie à la ferme
 - méthodes actuelles
 - Suivi par nez électronique
- Impact olfactif et émissions d'ammoniac des digestats et lisiers

Ecobiogaz – un projet INTERREG IVa Grande Région

La biométhanisation, passage obligé vers la réduction des émissions des gaz à effet de serre et l'indépendance énergétique de l'agriculture : est-elle une alternative économiquement rentable ?

**Budget : 2.197.542,98 Euros
2012-2015**

10 partenaires de la Grande Région:

5 stations de méthanisation agricole

Coordinateur:



**Biogas
Rohlingerhof**




5 unités de recherche




4 axes majeurs de recherche (i)

Action 1: Gestion économique et innovante

- Étude historique et administrative des installations
- Étude d'une installation type de +/- 75 Kwe adaptée sur chaque versants de la GR
- Étude économique de la valorisation du biogaz
- **Suivi du nez électronique et formation** 
- Organisation d'études de faisabilité de la valorisation de la chaleur ou autres sous produits



Action 2 : Nouvelles recherches en aval

- Analyses de la couverture des sols par les plantes intercalaires
- Recherche sur le digestat : effet de la minéralisation et la fertilisation azotée
- Recherche sur la valorisation de la chaleur; du CO₂ et récupération de l'azote
- Valorisation de cendres de bois en forêt et prairie combiné avec le digestat
- **Essai de techniques d'épandage avec mesure des pertes ammoniacales** 



4 axes majeurs de recherche (ii)

Action 3 : Promotion des sous-produits

- **Digestat valorisé sous forme d'engrais pour le maraîchage et jardin**
- **Promotion du digestat séché en GR**
- **Promotion du séchage du foin sur base de l'étude économique**
- **Analyse des différentes certifications sur les engrais en GR**

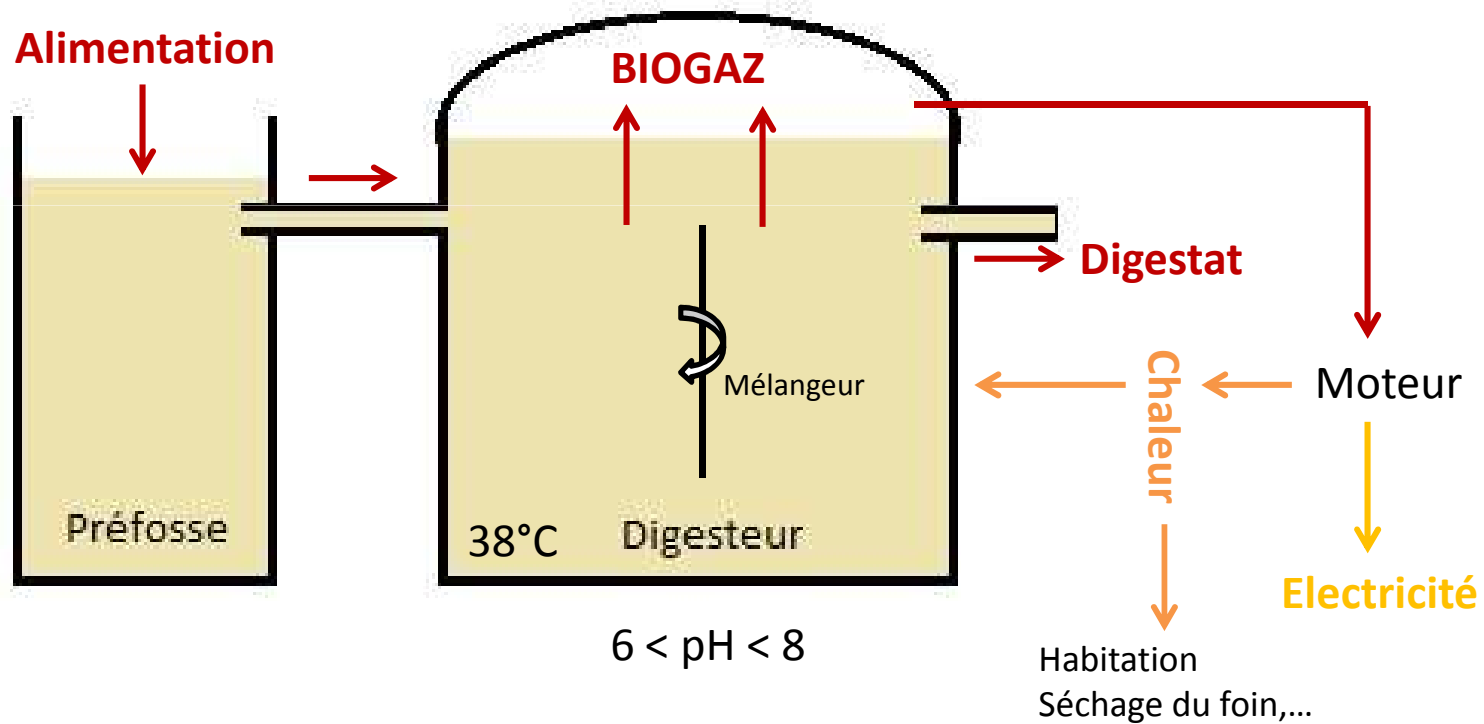
Action 4: Diffusion et formation

- **Création d'un site internet bilingue**
- **Création d'un module d'enseignement universitaire**
- **Plaquettes adaptées pour l'enseignement agricole moyen**
- **Étude de faisabilité d'un organisme conseil**
- **Visite des installations en GR; presse; tv et radio; Intégration des installations dans un circuit de tourisme**

Grandes lignes de la présentation

- Le projet ECOBIOGAZ
- **Suivi du procédé de digestion anaérobie à la ferme**
 - méthodes actuelles
 - Suivi par nez électronique
- Impact olfactif et émissions d'ammoniac des digestats et lisiers

Principe de la biométhanisation

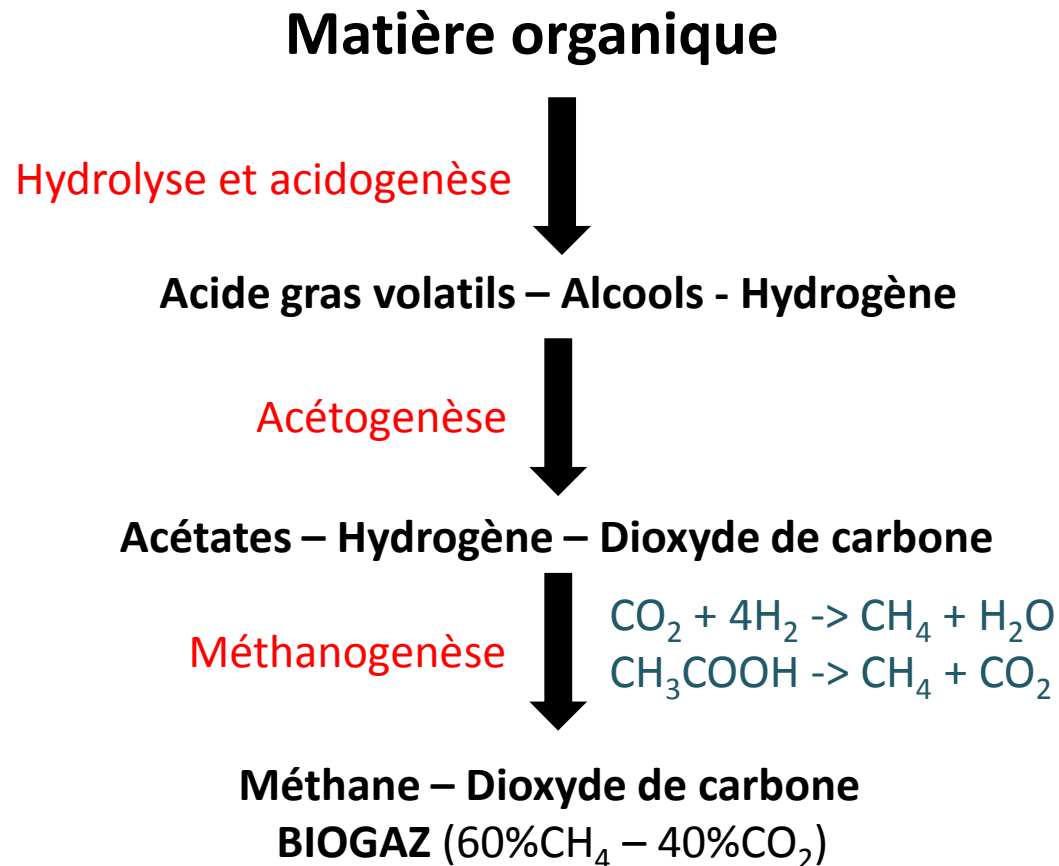


Biométhanisation = procédé de transformation de la matière organique par un ensemble de micro-organismes, en l'absence d'oxygène.

Alimentation =

- fumier, lisier, purin
- déchets organiques des ménages
- déchets de l'industrie agro-alimentaire
- plantes énergétiques,
- boues de stations d'épuration...

Les étapes de la biométhanisation



Matière organique (amidon-lipides-protéines)

→

HYDROLYSE :

matière organique complète → composés plus simples (sucre, alcool, aa)

→ via bactérie hydrolytiques

ACIDOGENÈSE :

Molécule simple → Hydrogène et AGVs

→ Via bactéries acidogène

ACÉTOGENÈSE :

AGVs → acétate, hydrogène et CO₂

→ Via bactérie acétogène

MÉTHANOGENÈSE :

gazéification du substrat + production de CH₄ + CO₂

→ Via bactérie méthanogène

BIOGAZ : CH₄+ CO₂

& Substrat digéré : **DIGESTAT**

Les différents paramètres à analyser

➤ Le FOS/TAC

- Définition

FOS = [AGV] en équivalent $\text{CH}_3\text{COOH/L}$

TAC = Capacité tampon alcaline en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$

→ Indicateur de risque d'acidification

- Méthode

Titration acide-base avec pHmètre.

→ pH 5 = Consommation d' H_2SO_4 reflète la capacité tampon = TAC

→ pH 5 à 4.4 = protons absorbés par acides organiques = FOS

- Equation

$$\text{TAC} = A * 250^*$$

A = vol d' H_2SO_4 à pH5

$$\text{FOS} = ((B * 1.66) - 0.15) * 500^*$$

B = vol d' H_2SO_4 de pH 5 à 4.4

* Equation empirique de McGhee Scot (1968)



➤ Le FOSTAC

- Résultats

Rapport FOS/TAC	Contexte du digesteur	Mesure à prendre
> 0.6	Apport de biomasse excessif	Ne plus ajouter de biomasse
0.5 - 0.6	Apport de biomasse excessif	Ajouter moins de biomasse
0.4 - 0.5	Le digesteur est lourdement chargé	Surveiller l'apport de plus près
0.3 - 0.4	La production de biogaz est optimale	Garder une entrée de biomasse constante
0.2 - 0.3	Entrée de biomasse trop faible	Augmenter un peu l'entrée de biomasse
< 0.2	Entrée de biomasse bcp trop faible	Augmenter rapidement l'entrée de biomasse

*Valeurs empiriques données par Deula-Nienburg

➤ MS-MOS

- Définition

Matière sèche : masse après évaporation de la phase liquide.

Matière organique sèche : masse de matière organique restante après évaporation d'eau et brûlage des matières minérales.

→ Permet d'avoir une idée de la proportion solide-liquide du digestat

- Méthode

→ Entre 100 et 200g de digestat à 101°C pdt 24h

+ Pesée après refroidissement = MS

→ Chauffer MS à 550°C pdt 1h

+ Pesée après refroidissement = MOS

➤ Mesure des AGV's par GC-FID

- Définition

Acides gras volatils = acides organiques à chaînes carbonées courtes.

= Indicateur de comportement du digesteur.

→ Acide acétique, propanoïque, butanoïque, iso-butanoïque, valérique, iso-valérique et heptanoïque.

- Méthode

→ Préfiltration pour enlever la matière sèche

→ Centrifugation à 5000tours/min pdt 30min

→ Acidification du surnageant à pH>2 avec ac.phosphorique 85%

→ Centrifugation à 5000tours/min pdt 15min

→ Filtration à 0,2µm du surnageant

→ Extraction 50/50 dans une fiole avec du diéthylother

→ Agitation de la fiole pdt 5min au vortex

→ Injection du diéthyléther dans le GC-FID

➤ Mesure des AGV's par GC-FID

- Le GC-FID

→ FID = Détecteur à ionisation de flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air.

→ Les composés éluent dans une colonne capillaire polaire avec phase stationnaire en polyéthylène glycol

→ En sortie de colonne, détection des composés par le FID.

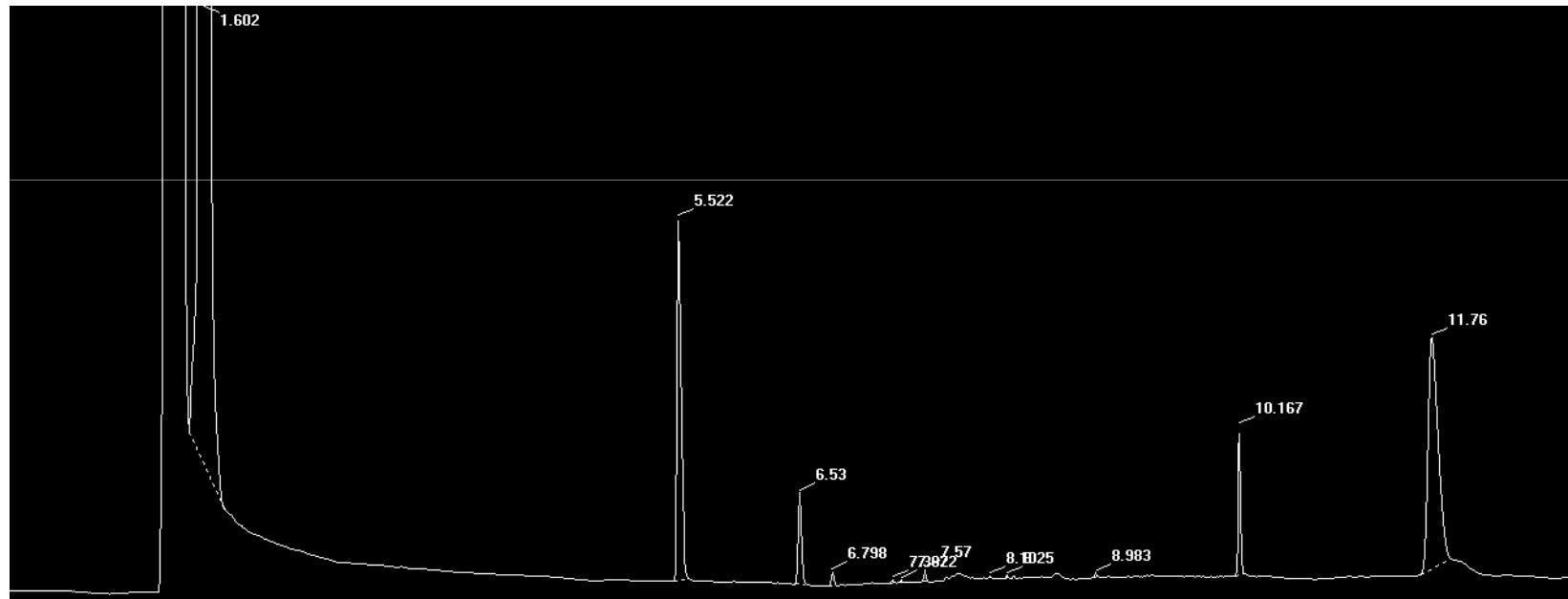
→ Courant crée proportionnel à la concentration en ions, et enregistré en continu en fct du temps: chromatogramme



➤ Mesure des AGV's par GC-FID

• Le GC-FID

- Injection d'1 à 2 μ l de solution
- Cycle = 13min d'une t° de 95°C à 200°C
- Chromatogramme créé:



→ Chaque composé = un tps de rétention

→ Aire du pic et courbe d'étalonnage = concentration du composé en mg/L

- Colonne capillaire de 30m et 0.25 μ m diametre
- 13 min = 2min à 95°C, 10°C/min -> 140°C, 40°C/min -> 200°C
- Injecteur = 240°C
- FID = 250°C

Acide	Tps rétention
Acétique	5.6
Propionique	6.67
Iso-butyrique	6.945
Burtyrique	7.418
Iso-valérique	7.69
Heptanoïque	9.3

- Résultats

→ Il n'existe pas de données précises dans la littérature concernant les valeurs d'AGV dans un digesteur.

AGV Totaux (mg/L)	Etat du digesteur
>3000	Surchargé
~1500	Idéal
<1000	Sous-utilisé

En pratique

Exemple de suivi d'un digesteur en situation réelle

	AGV totaux (mg/L)	pH	FOS/TAC	%MS	%MOS
28-04-13	387	7.8	0.17	8.4	64.9
18-06-13	538	8.0	0.15	8.7	62.9
24-06-13	2355	9.0	0.33	9.2	64.3
26-07-13	4432	7.9	0.41	10.3	65.1
07-08-13	2166	8.1	0.23	9.4	63
16-06-14	535	8.2	0.14	10.7	69.3

Grandes lignes de la présentation

- Le projet ECOBIOGAZ
- Suivi du procédé de digestion anaérobie à la ferme
 - méthodes actuelles
 - **Suivi par nez électronique**
- Impact olfactif et émissions d'ammoniac des digestats et lisiers

Les opérateurs ne possèdent pas d'indication directe de l'état du digesteur!



De quoi les opérateurs ont-ils besoin pour optimiser l'alimentation?



J'ai besoin d'un outil **simple, autonome**, qui fonctionne en **temps réel**. Ah oui, et **pas trop cher!**

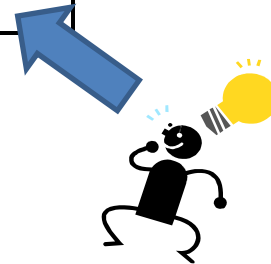
recision

blm-Nielsen, 2008

Les solutions: appareils coûteux et/ou fragiles!!!

Spectroscopic	Electro-chemical	Chromatographic	Other
Fluorescence	pH	Gas chromatography	Acoustic chemometrics
Infrared	Redox potential	GC headspace	Mass spectrometry
Near infrared	Electronic tongue	HPLC	Microwaves
Raman	Electronic nose		Titration
Visual			
Ultraviolet			

Madsen et al., 2011



**La solution, elle est peut-être là!
Pas encore testée!**

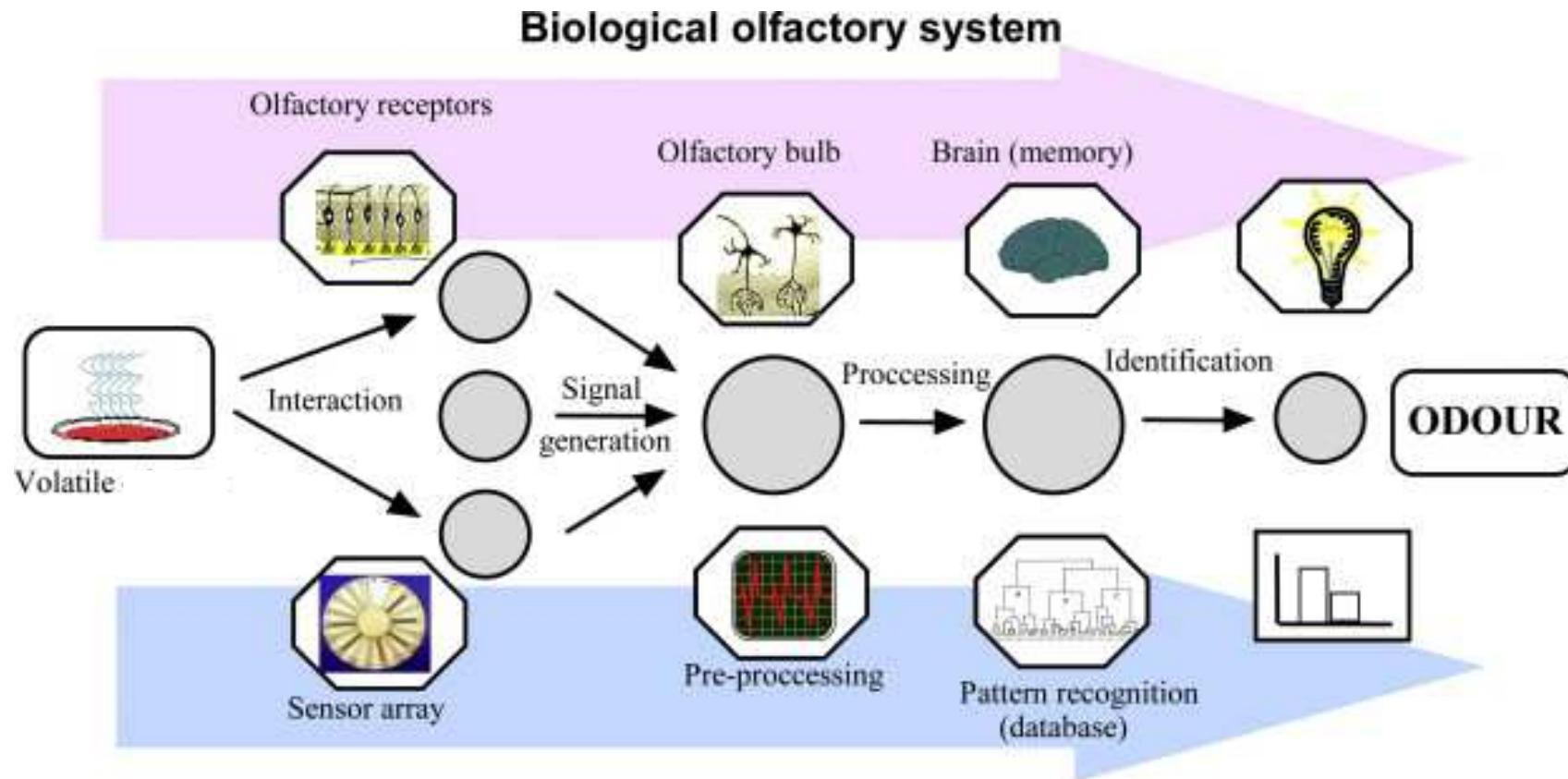
- possibilité de fonctionnement en ligne,
- faible coût (non inclus l'ingénieur qui travaille dessus),
- autonomie , simplicité

Le suivi par nez électronique

C'est beau, mais c'est quoi un nez électronique???

C'est simplement un réseau de capteurs gaz peu spécifiques.

→ nez électronique? Simplement parce qu'il fonctionne comme le sens de l'olfaction



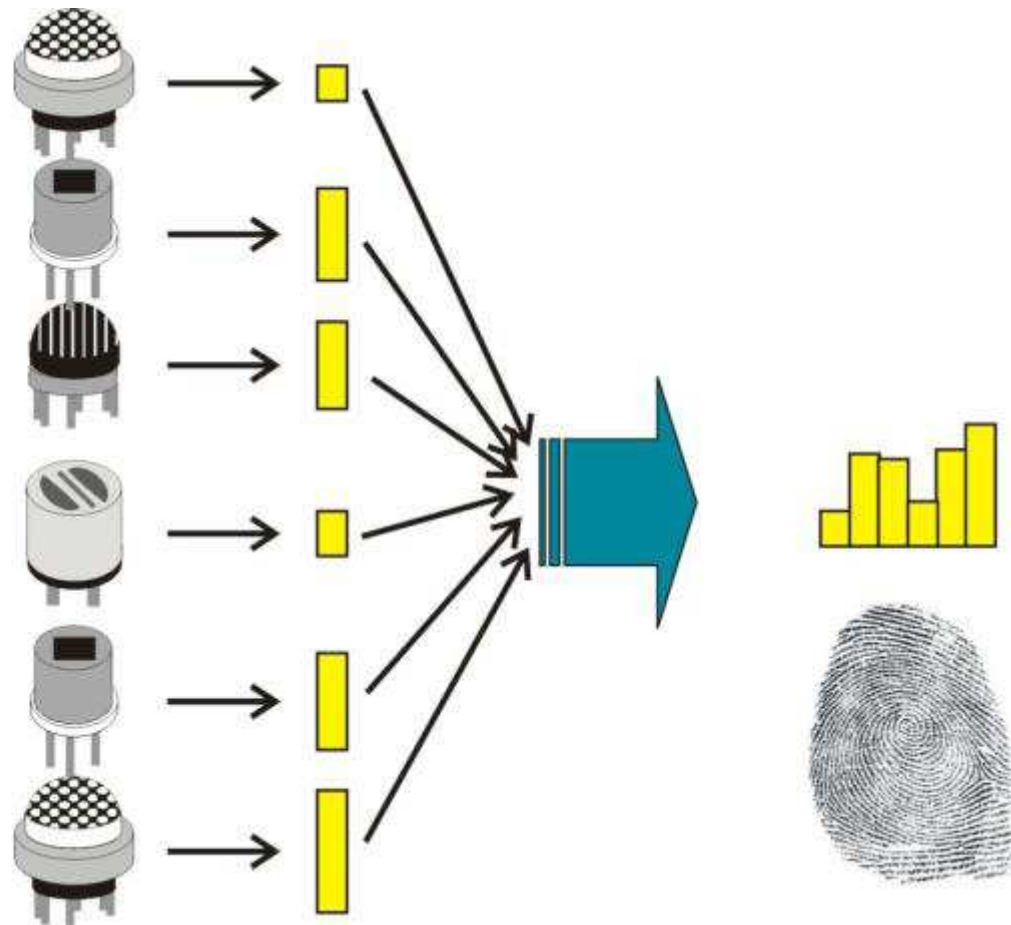
Artificial electronic nose

Pearce *et al.*, 2003

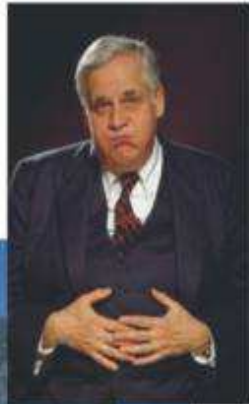
Suivi par nez électronique

Principe du nez électronique : détection d'évènements sur la phase gazeuse, en lien avec la phase liquide

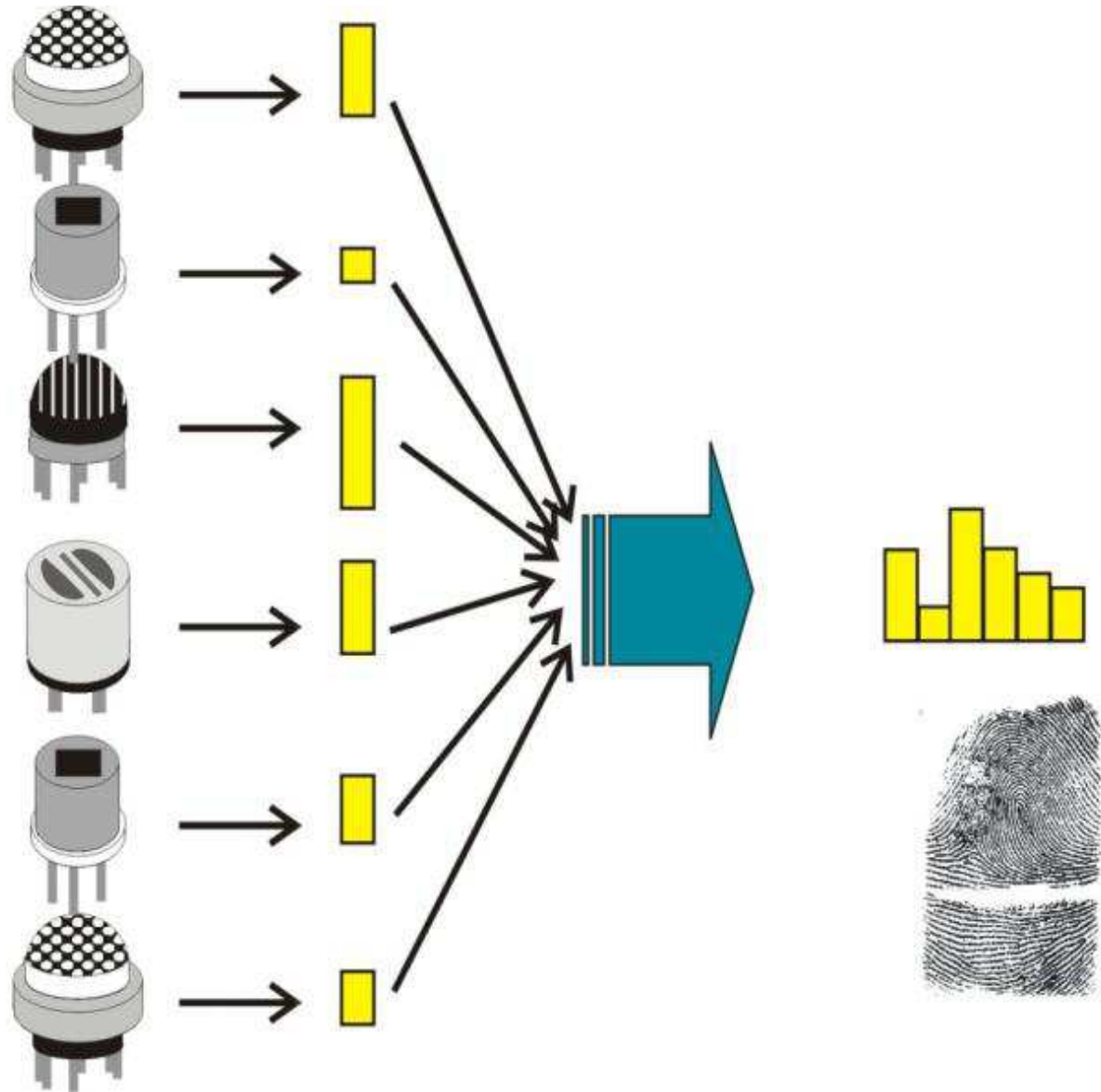
Nombre limité (ex. 6) de capteurs non-spécifiques sensibles aux gaz



Suivi par nez électronique



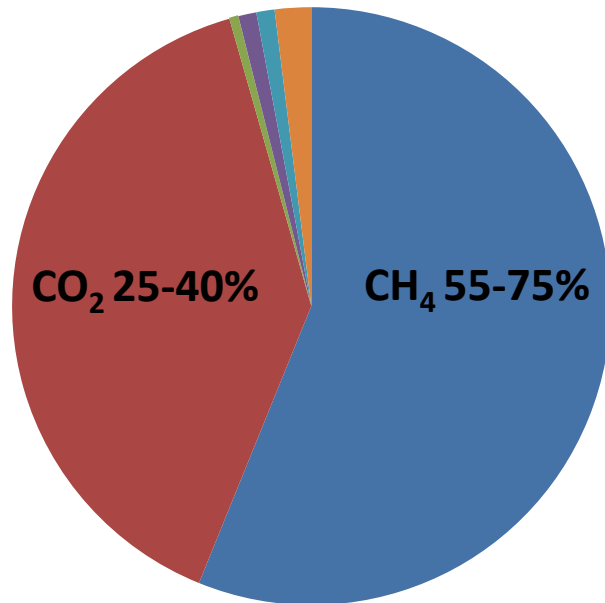
Suralimentation



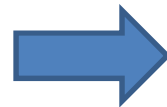
Contraintes techniques de cette bonne idée

Le biogaz

Vapeur d'eau, NH₃, H₂S 3%
+ composés en trace



Pas d'oxygène
Hautement toxique et corrosif,
explosif si présence d'oxygène

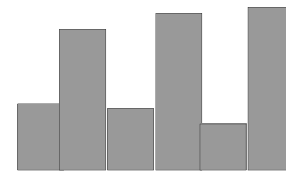
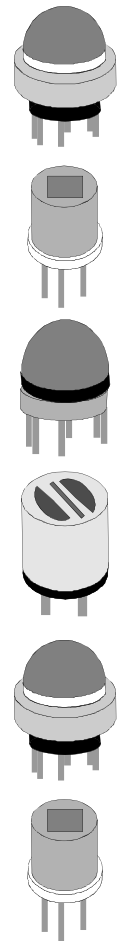


Le nez électronique est comme le vôtre,
il n'apprécie pas trop le biogaz!!!

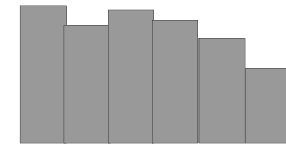


Si on désire rester "low-cost",
seule solution: diluer
Attention: éviter gamme
d'explosivité du méthane

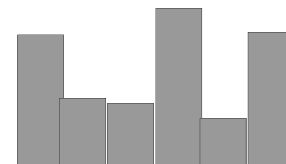
Contraintes techniques : le nez électronique fonctionne généralement de manière qualitative



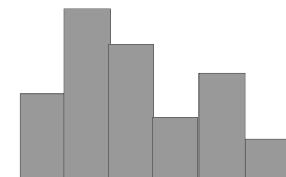
Fonctionnement normal



Acidose



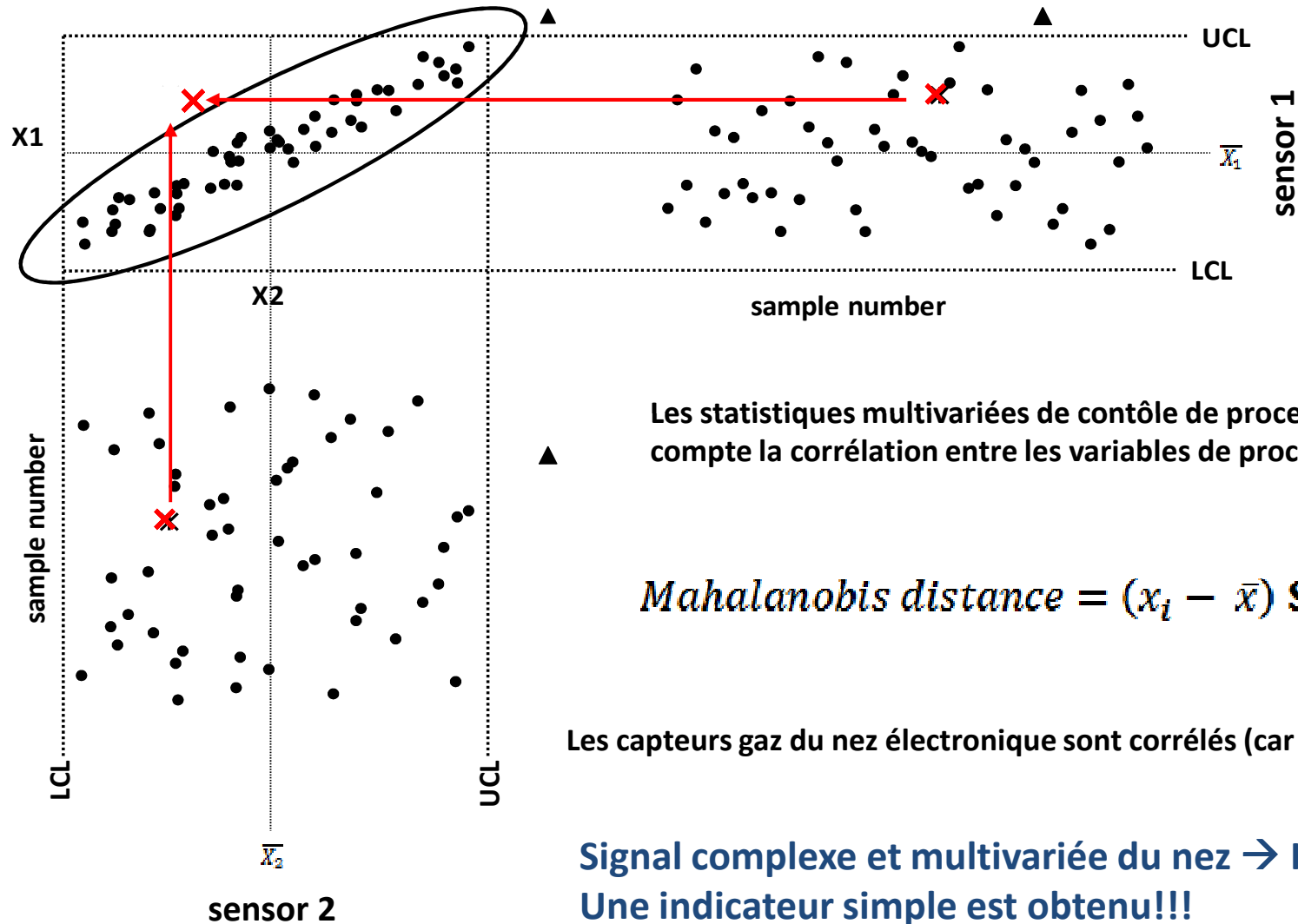
Alcalose



Matière brute

➔ Il faut trouver un indicateur simple de la stabilité du process!!!

Une indicateur simple résume l'information complexe du nez électronique



Démarche progressive et adaptation du nez électronique pour chaque étape

ECOBIOGAZ

Mini-digesteurs au labo



1

Pilotes au CRP-GL



2

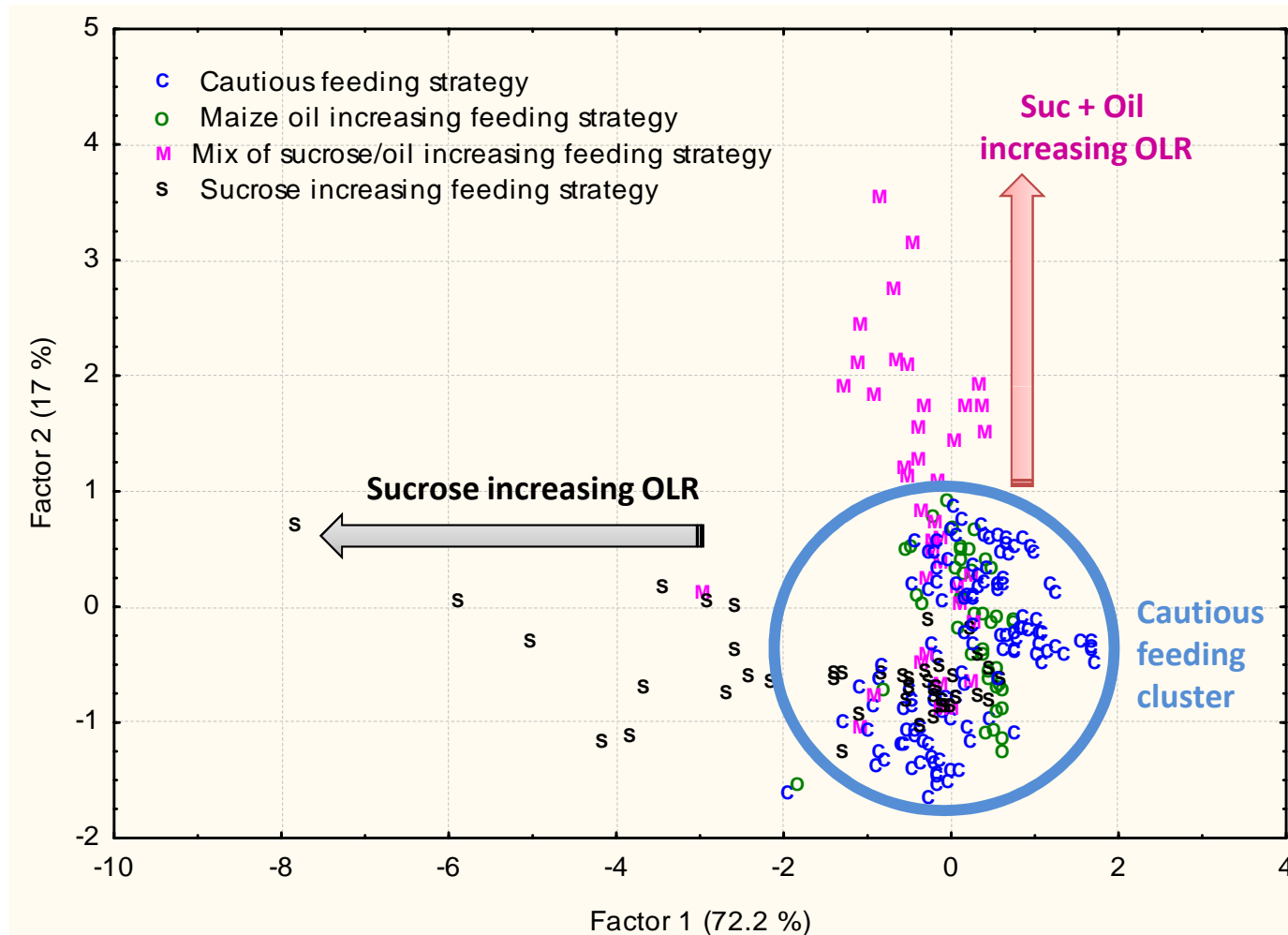
Installations Faascht - Beckerich



3



Résultats du projet OPTIBIOGAZ (2008-2012)



Lors d'une alimentation simplifiée, détection rapide d'une suralimentation du digesteur

Evaluation sur pilotes anaérobies (CRP Lippmann)

L'information du nez électronique est comparée à d'autres variables des phases gazeuse et liquide



Liquid phase

Total solids [%], volatile solids [%TS]

pH

Alkalinity [ml CO₂]

NH₄⁺ [g L⁻³]

Gas phase

CH₄ [%], CO₂ [%],

H₂S (ppm), H₂ (ppm)

E-nose

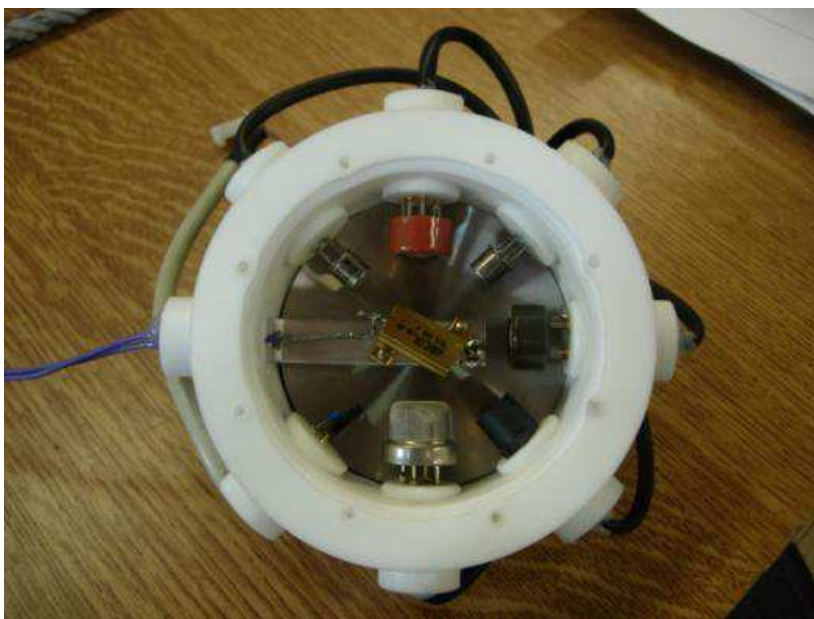


e-nose = réseau de 6 capteurs low-cost peu spécifiques avec système de dilution

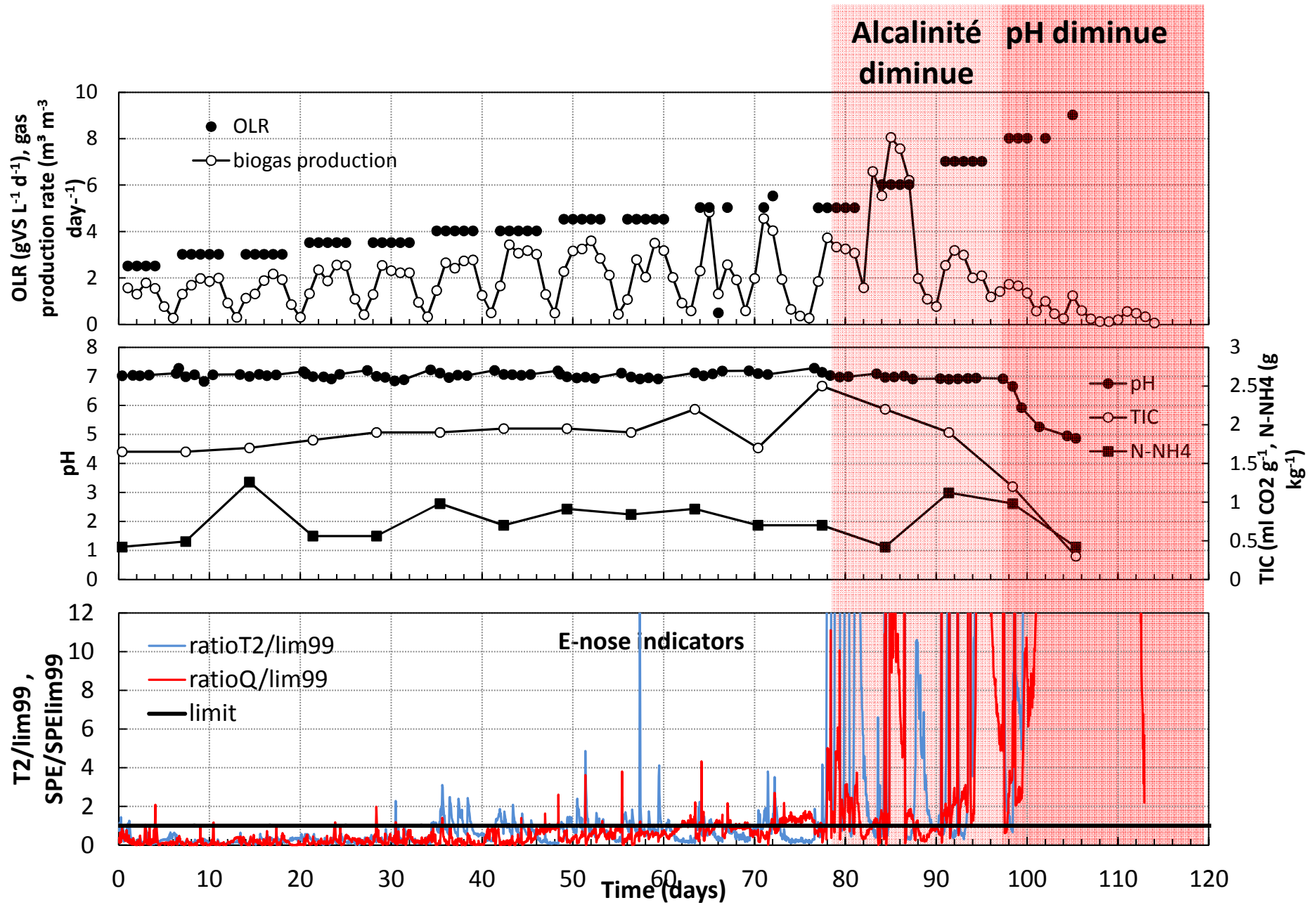
Version de base d'un nez électronique

Chambre des capteurs :

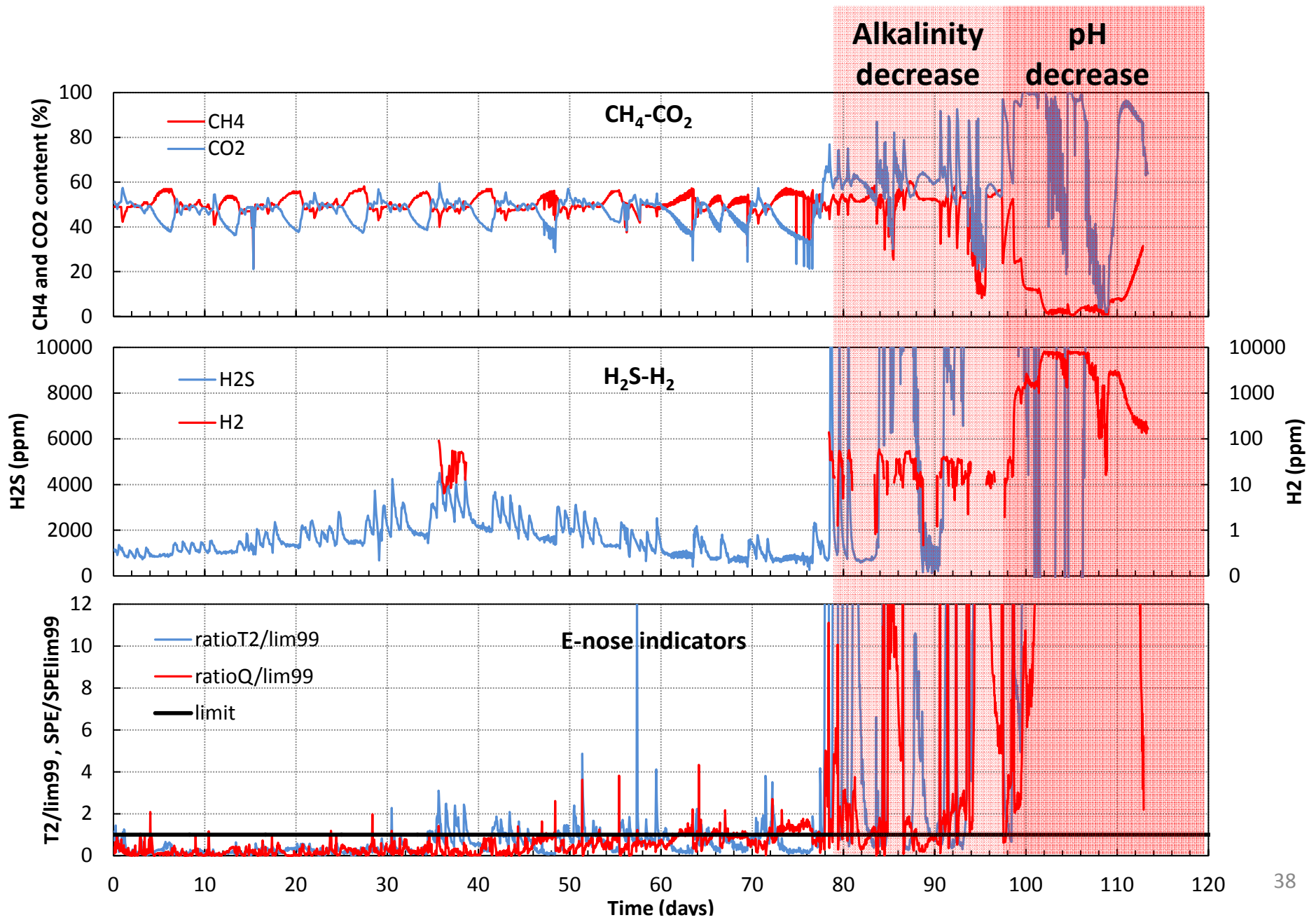
-) 6 capteurs à oxyde d'étain (Figaro®)
-) Mesure température + humidité
-) Volume de 200 ml
-) Thermostatée à 50°C



Capteur	Application préconisée par le fabricant
TGS 821	Hydrogène
TGS 822	Vapeurs organiques volatiles, alcools, toluène, xylène
TGS 825	Sulfure d'hydrogène
TGS 826	Ammoniac
TGS 842	Méthane
TGS 2620	Vapeurs organiques volatiles, alcools, toluène, xylène



nez électronique placé sur réacteurs pilotes: tout est beau!



Réponse du nez électronique en lien avec la phase gazeuse

Augmentons la difficulté d'un cran...

On aime ça dans la recherche!!!

... et plaçons un nez à la ferme du Faascht!



La ferme du Faascht, c'est l'histoire de deux frères fermiers un peu fous, qui se lancent dans la méthanisation à la ferme...

...Ils pratiquent la "co-digestion", ils utilisent plusieurs substrats... surtout des déchets de l'industrie agro-alimentaire...



Substrats (18 000 T):

- **Déchets industries agro-alimentaires(54 %)**
- **Fumie/lisier de vaches(33 %)**
- **Ensilage de maïs (8 %)**

Avec le biogaz produit, ils alimentent deux moteurs d'une puissance électrique totale de 750 kW!!!

Avec la chaleur produite, il sèche leur digestat

Et comment ils vérifient si tout tourne bien dans les digesteurs?

Mesures en ligne: CH₄, CO₂, H₂S et O₂

Quand la production/qualité du biogaz baisse: AGV, N-NH₄⁺

En bref, c'est la méthode offensive, avec quelques fois des retours de manivelles



Et ça donne quoi un nez électronique à Faascht?

Cause inconnue

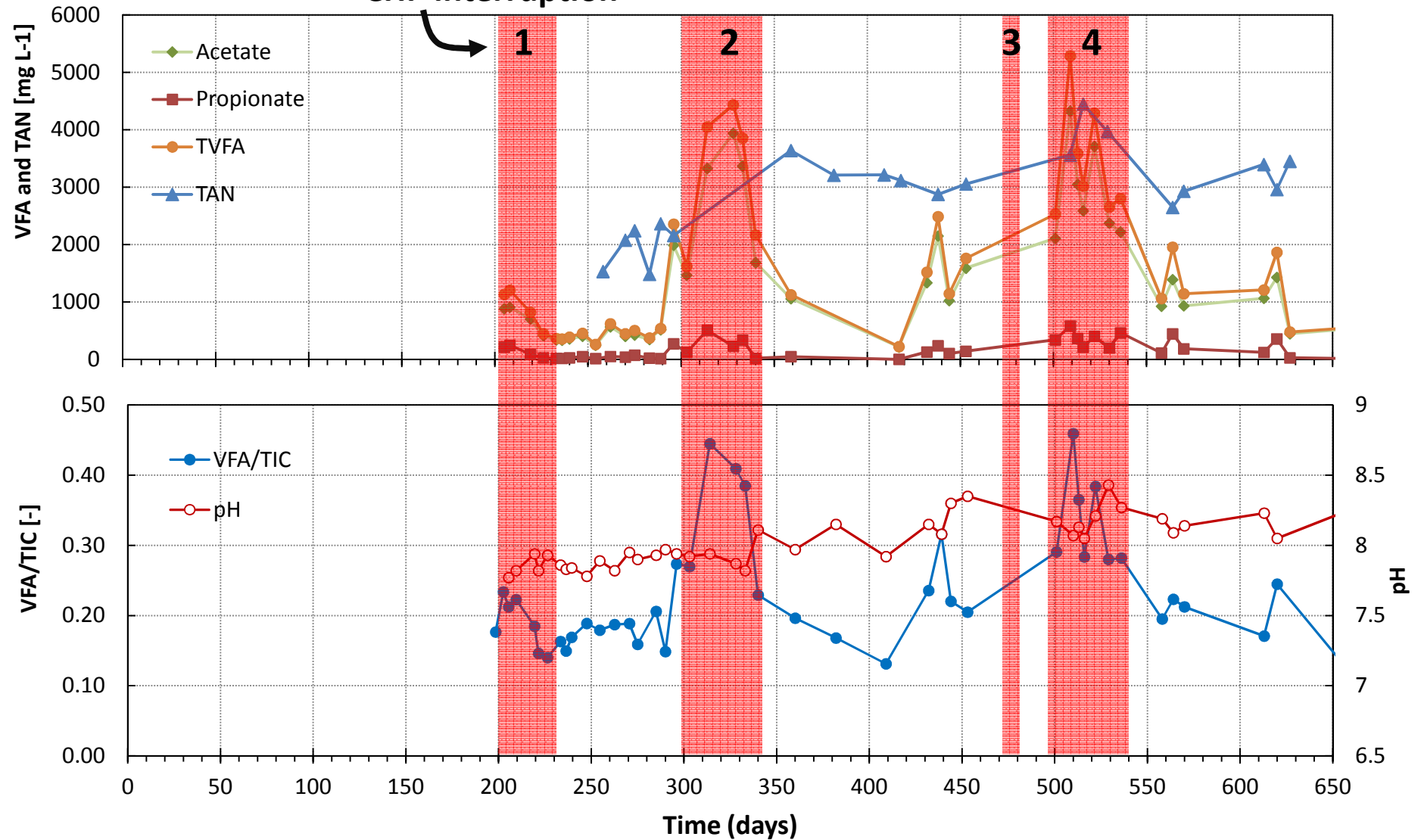
CH₄ ↓

CHP interruption

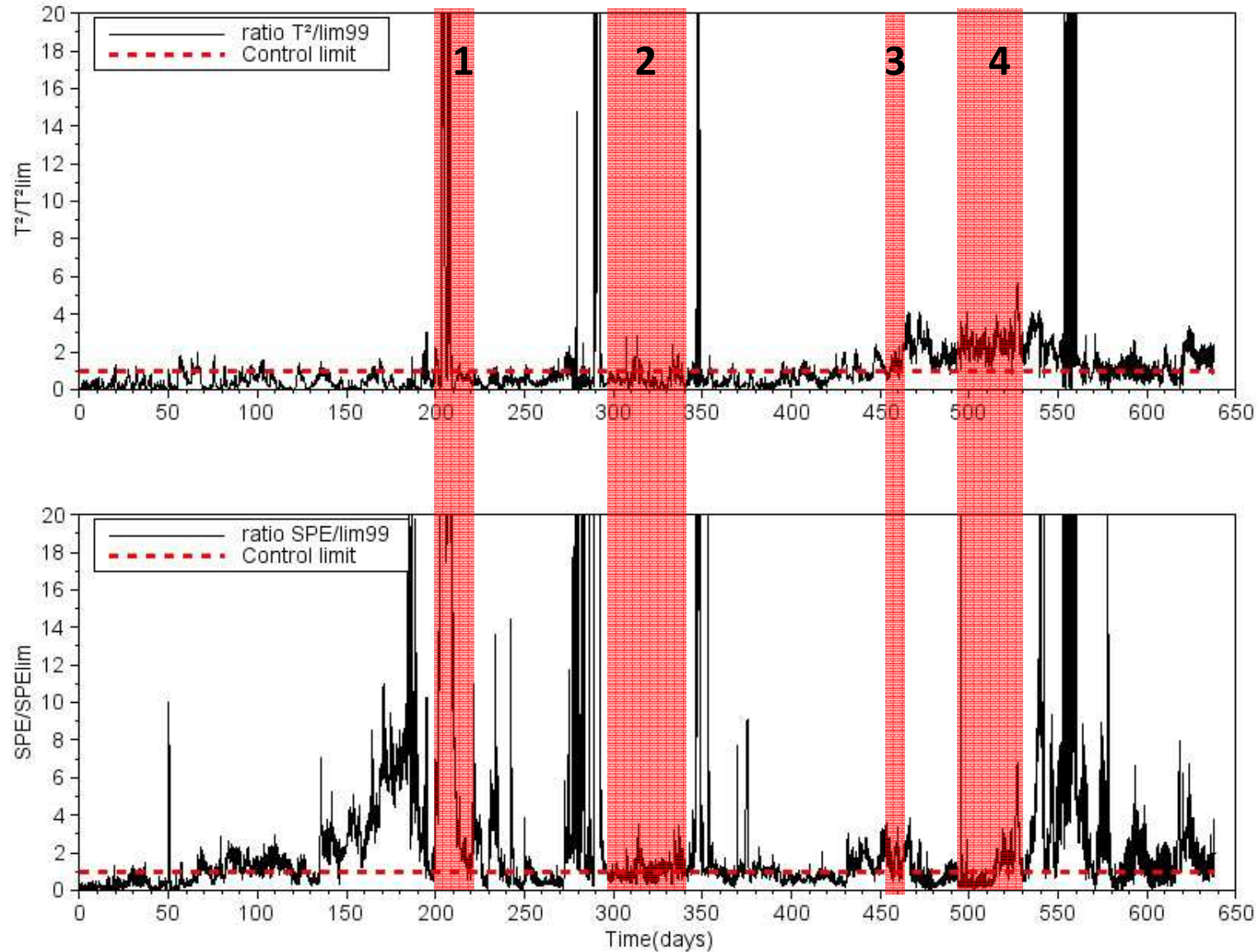
AGV ↗

AGV ↗

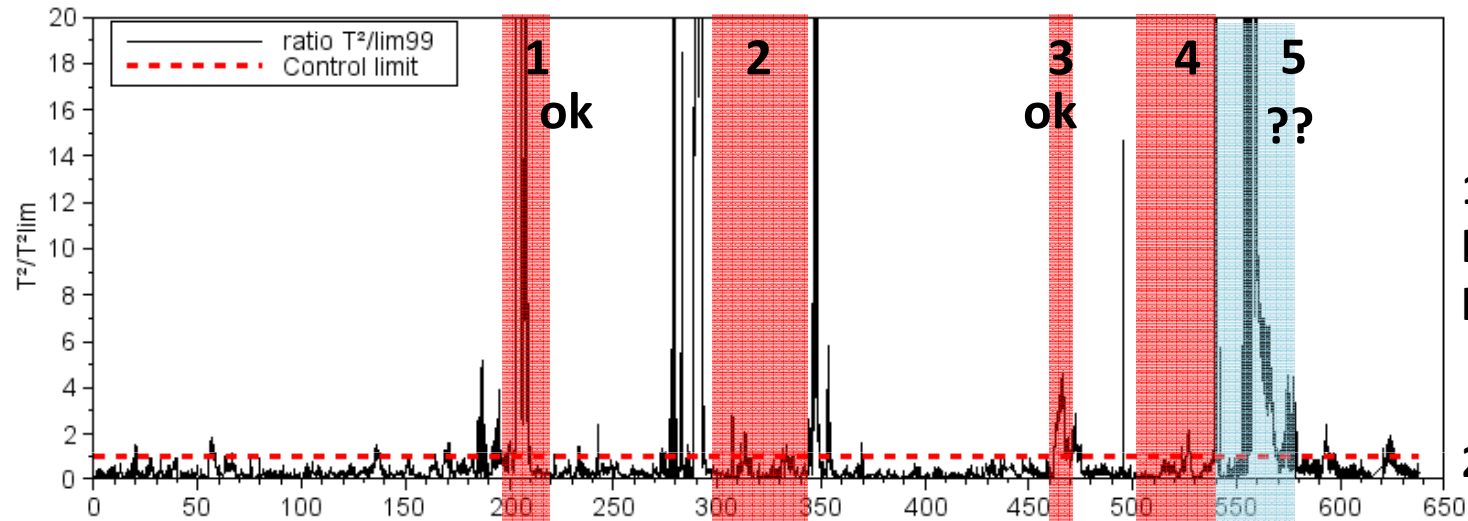
NH₄ ↗



Sur station réelle, forte dérive/variation des signaux



Le nez détecte bien 2/4 perturbations + 1 faux positifs importants!

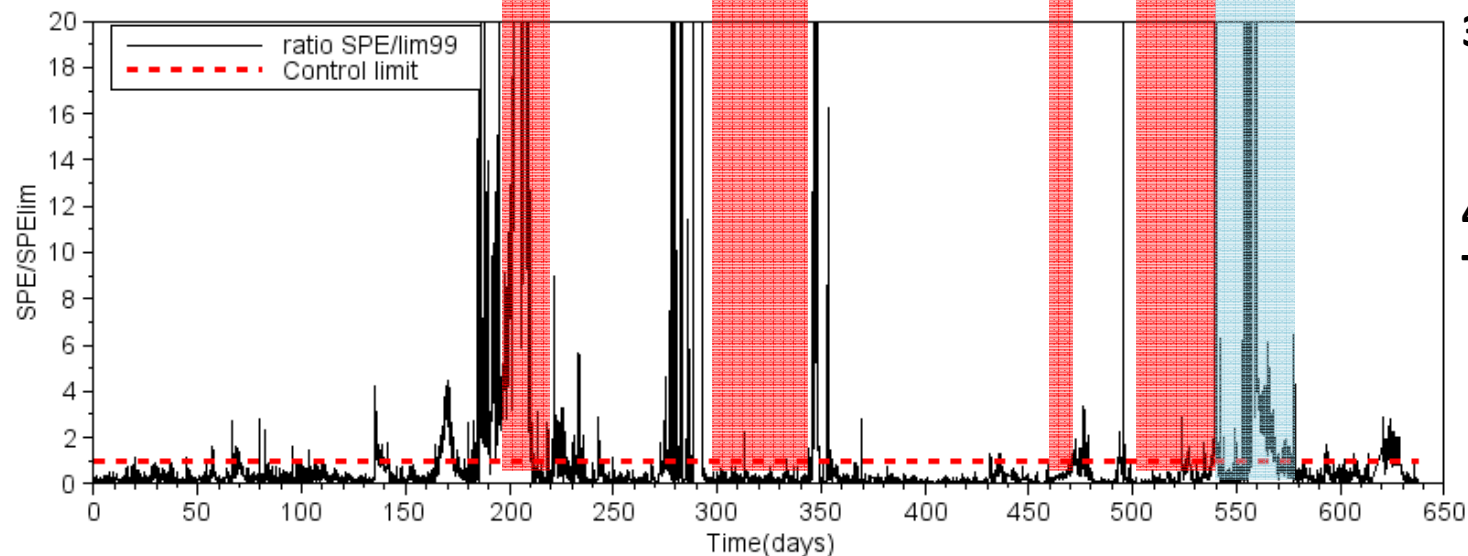


1. Faible qualité de biogaz. Moteur à l'arrêt

2. AGV > 3500mg/L

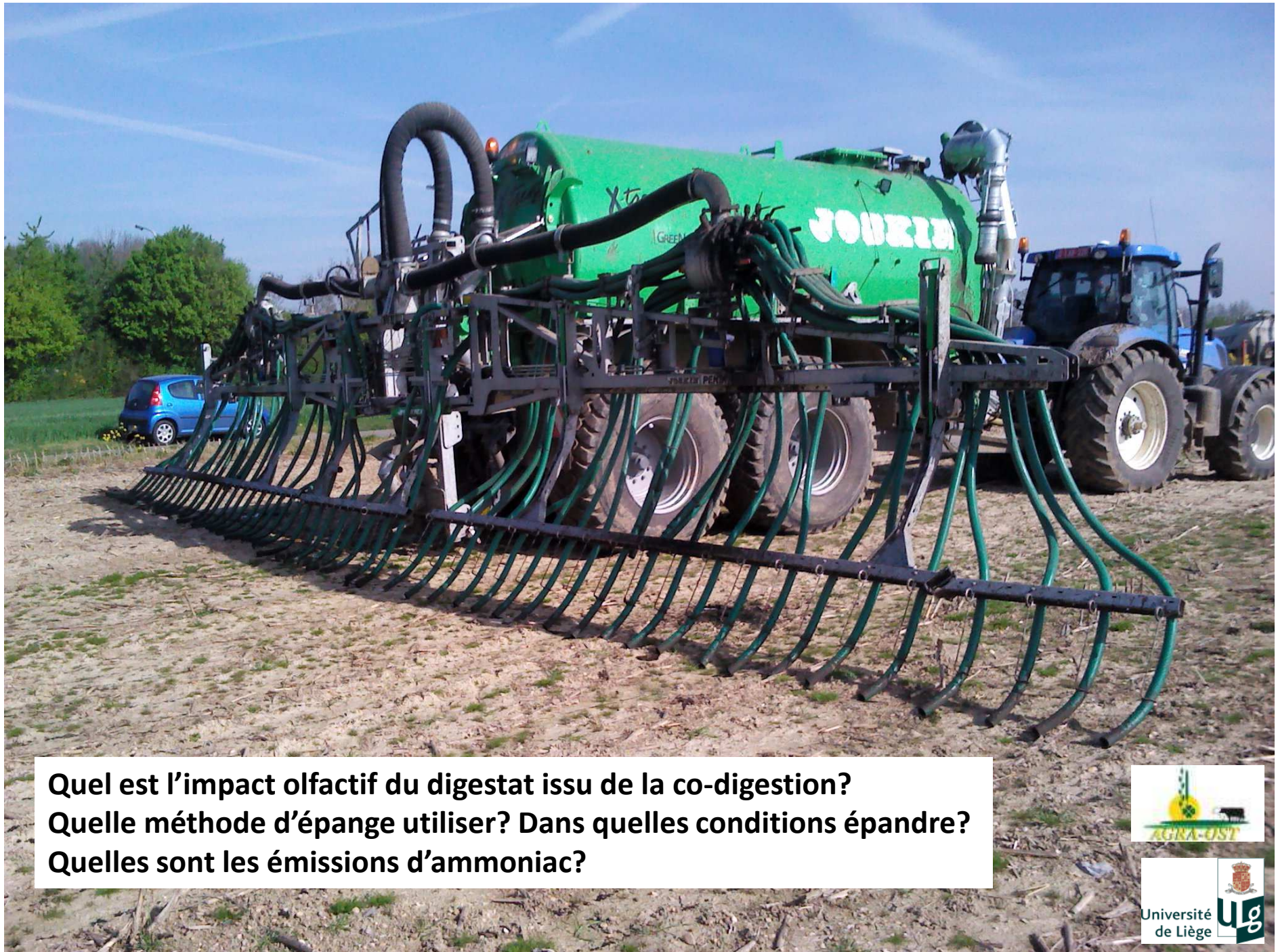
3. Réacteur vidangé

4. AGV > 4000mg/L
T-NH₃ > 3500 mg/L



Grandes lignes de la présentation

- Le projet ECOBIOGAZ
- Suivi du procédé de digestion anaérobie à la ferme
 - méthodes actuelles
 - Suivi par nez électronique
- **Impact olfactif et émissions d'ammoniac des digestats et lisiers**



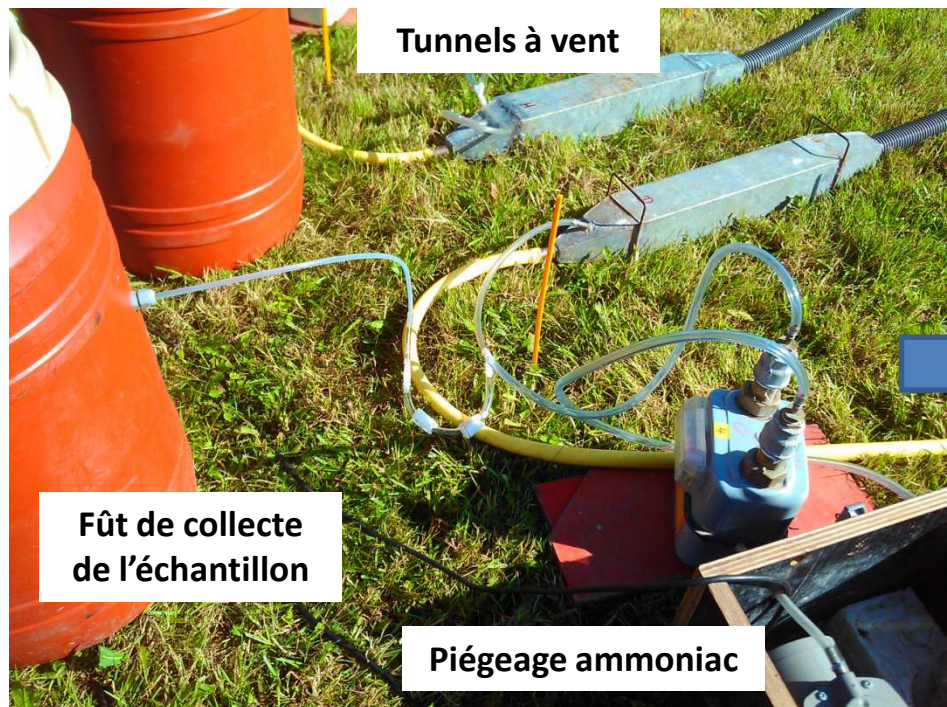
**Quel est l'impact olfactif du digestat issu de la co-digestion?
Quelle méthode d'épange utiliser? Dans quelles conditions épandre?
Quelles sont les émissions d'ammoniac?**

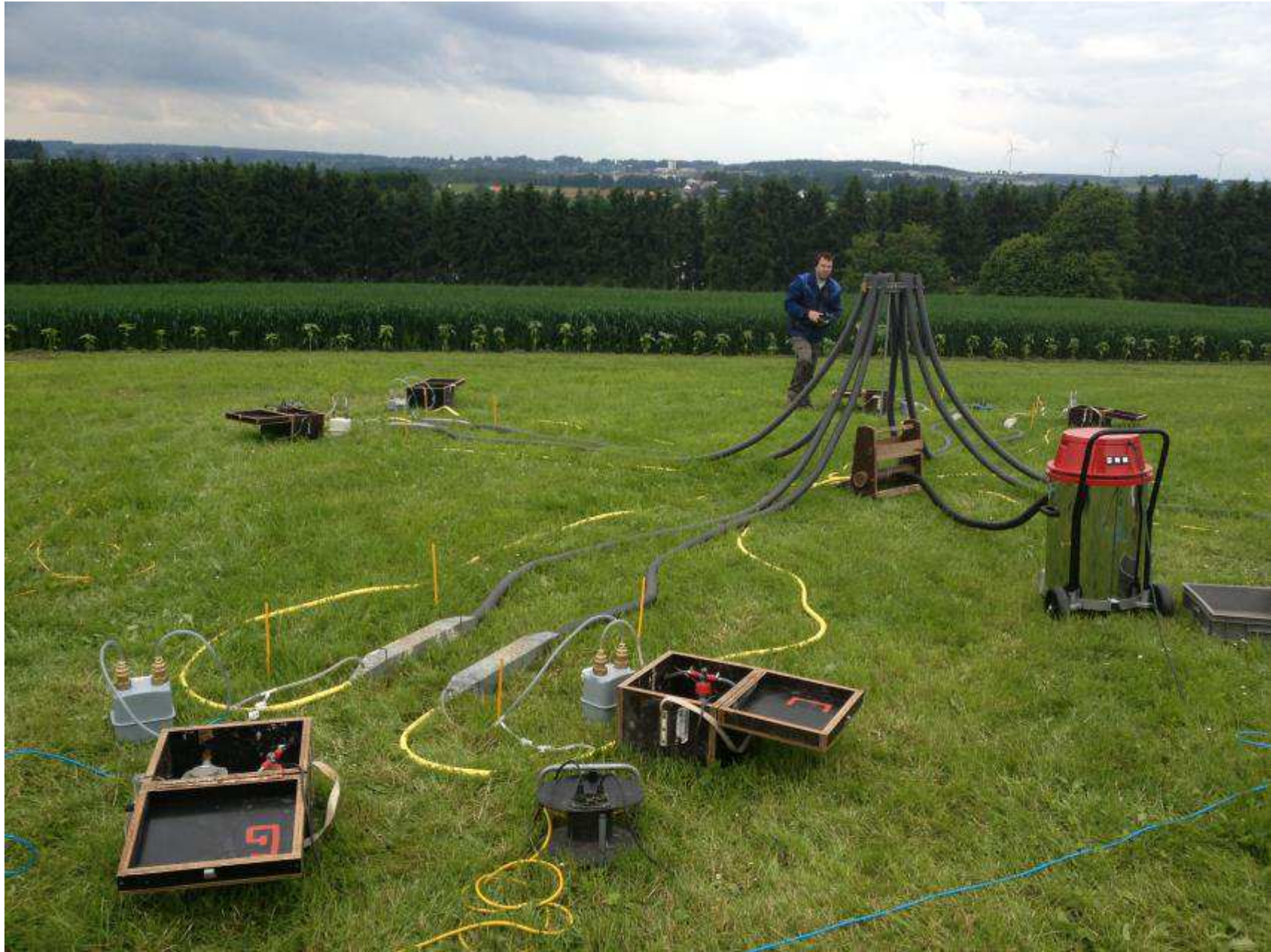


Matériel et méthodes

1. Comparaison du flux d'odeurs lors de l'application en champs de digestats et lisiers

Echantillonnage d'odeur suivi d'olfactométrie dynamique (EN13725 standard) → mesure du débit d'odeurs de différents co-produits issus appliqués en champs

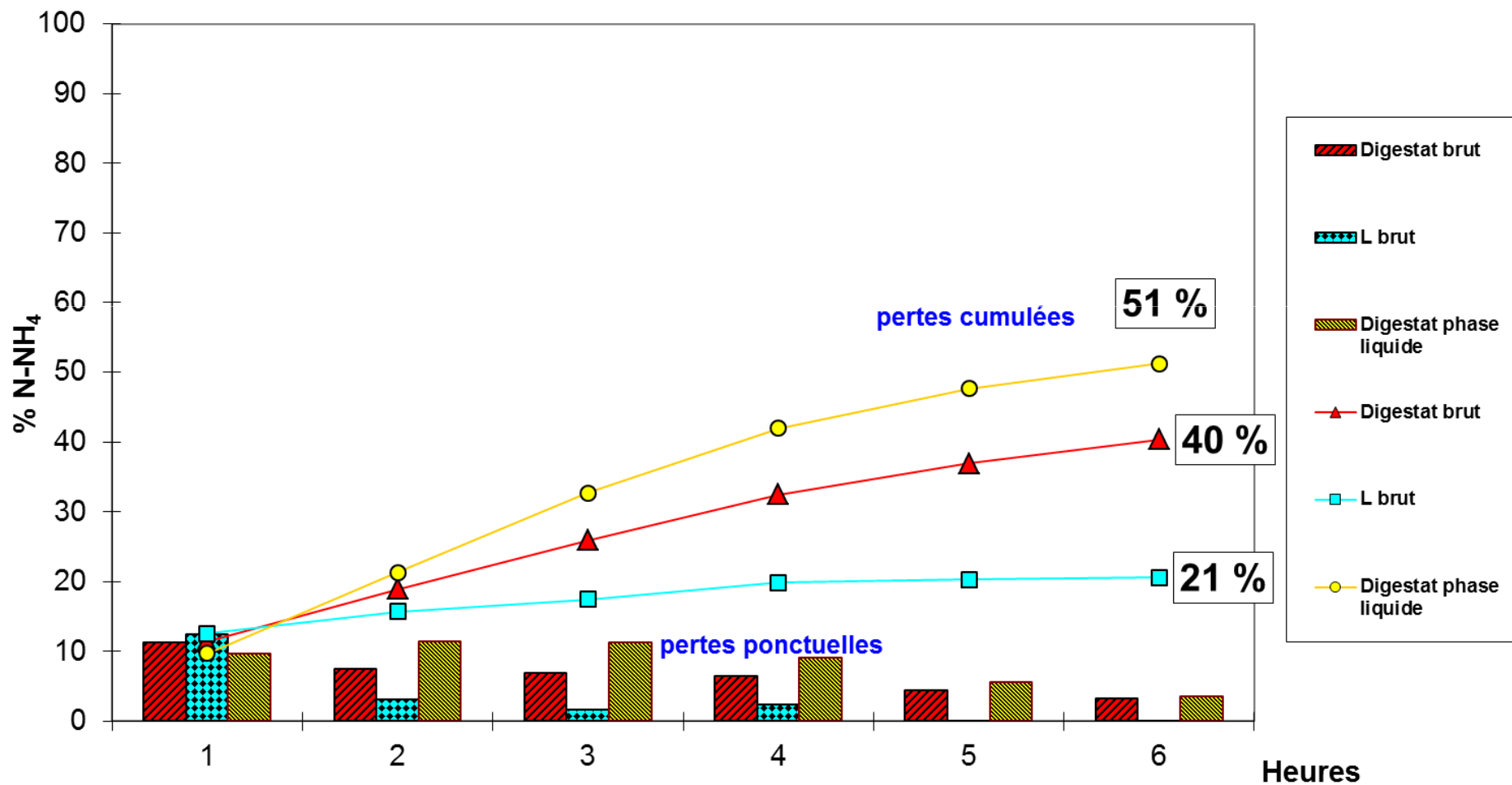




Midi scientifique – Arlon Campus Environnement- 08/10/2014

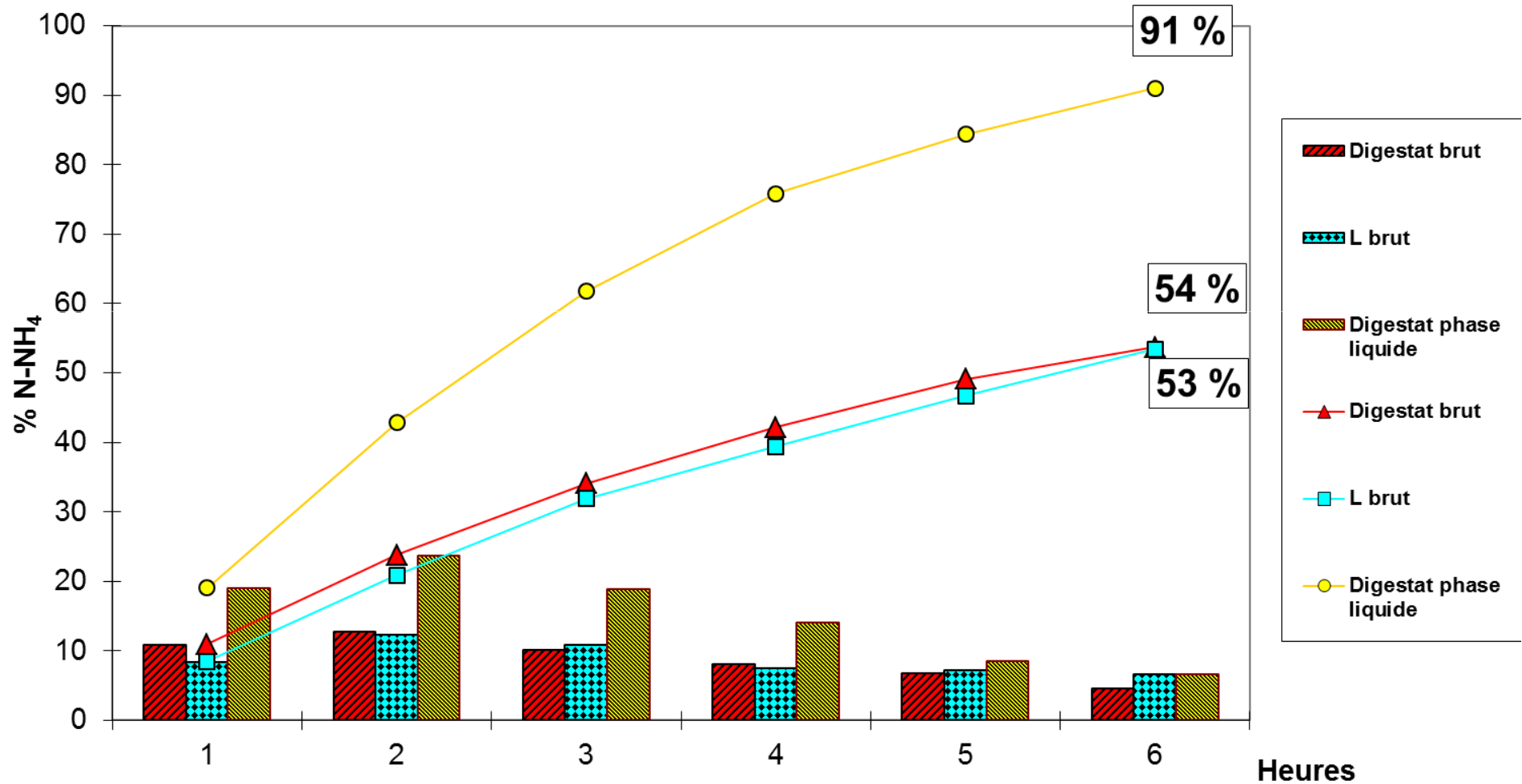
Emissions d'ammoniac par temps froid (13°C) et sec

Pertes ammoniacales par volatilisation après épandage d'un digestat non traité par rapport à une phase liquide d'un digestat et d'un lisier bovin brut, exprimé en % de le quantité totale d' $N-NH_4$ épandu - 26.06.2013

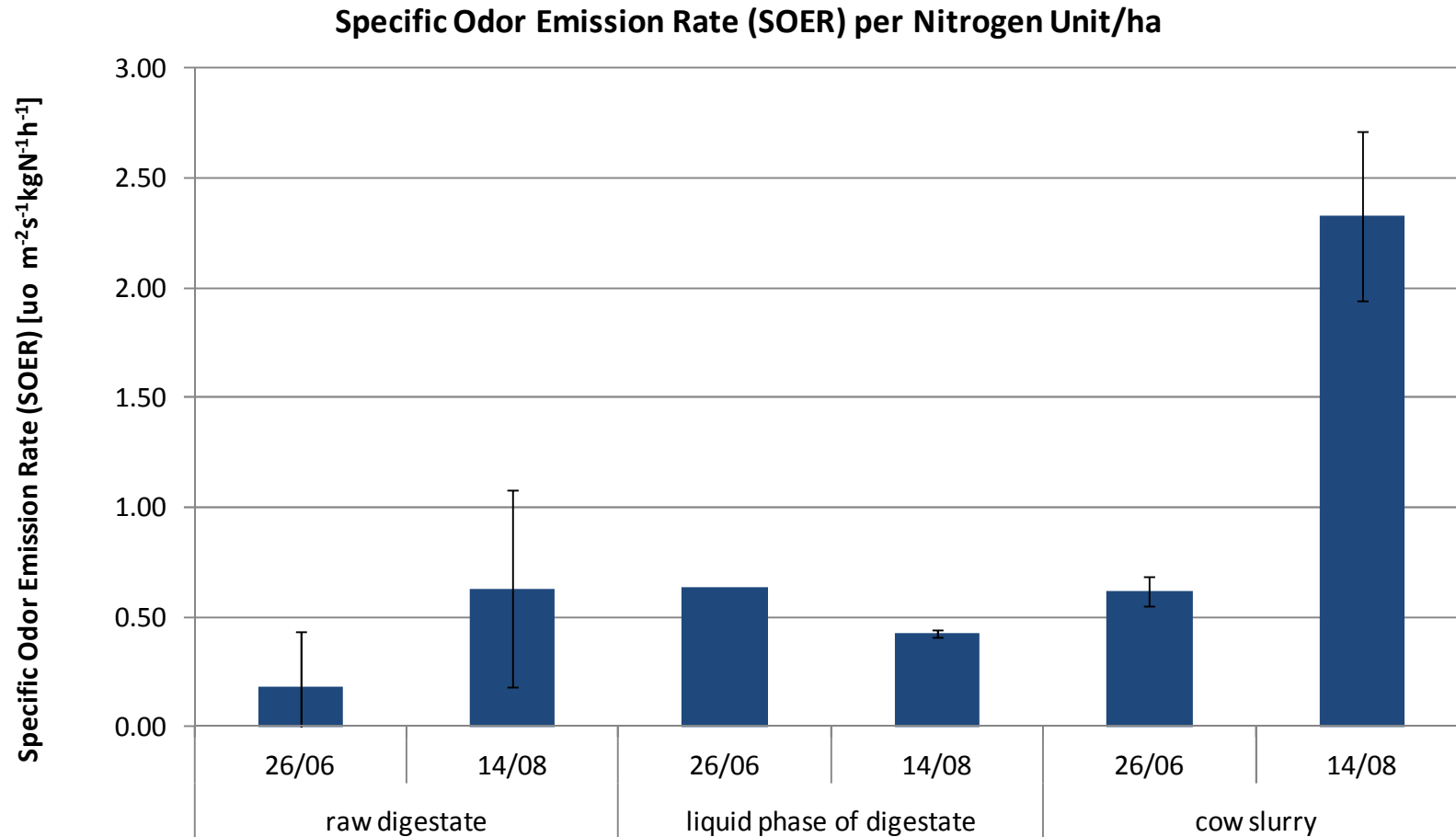


Emissions d'ammoniac par temps chaud (>20°C) et sec

Pertes ammoniacales par volatilisation après épandage d'un digestat non traité par rapport à une phase liquide d'un digestat et d'un lisier bovin brut, exprimé en % de la quantité totale d' $N-NH_4$ épandu - 14.08.2013



Le taux d'émissions d'odeur par unité d'azote varie fort pour le lisier de vaches



Pour pouvoir mieux évaluer l'effet "produit", il faut diminuer les effets environnementaux



Mesures en laboratoire et conditions contrôlées

Matériel et méthodes

2. Comparaison de l'intensité odorante et du caractère hédonique de digestats et lisiers en conditions de laboratoire contrôlées

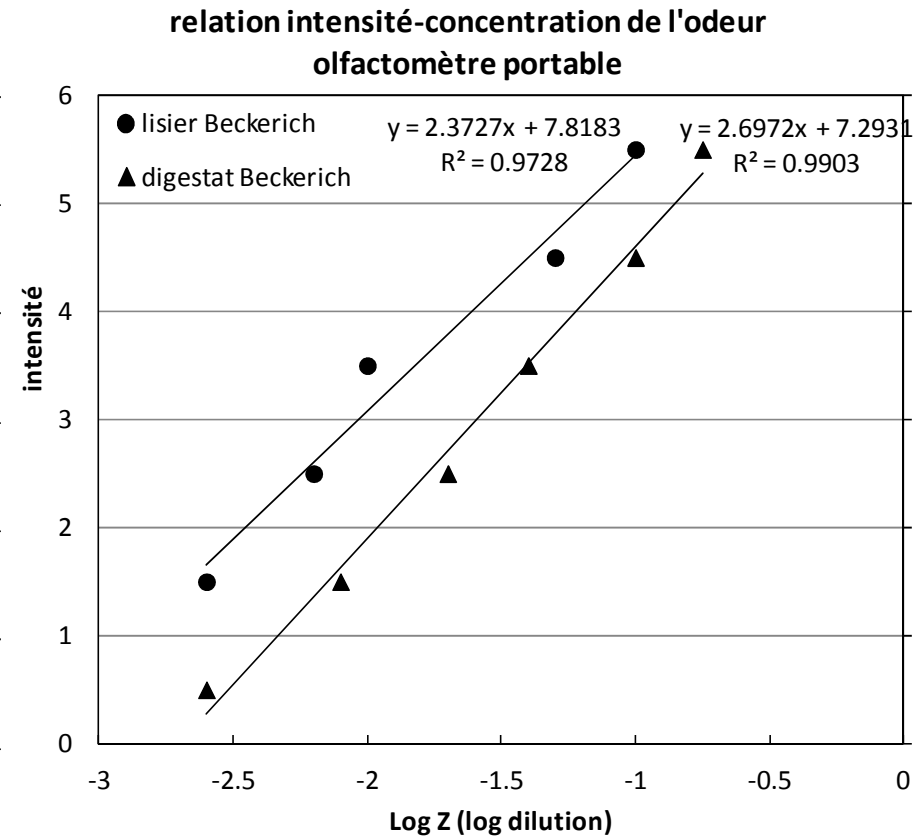
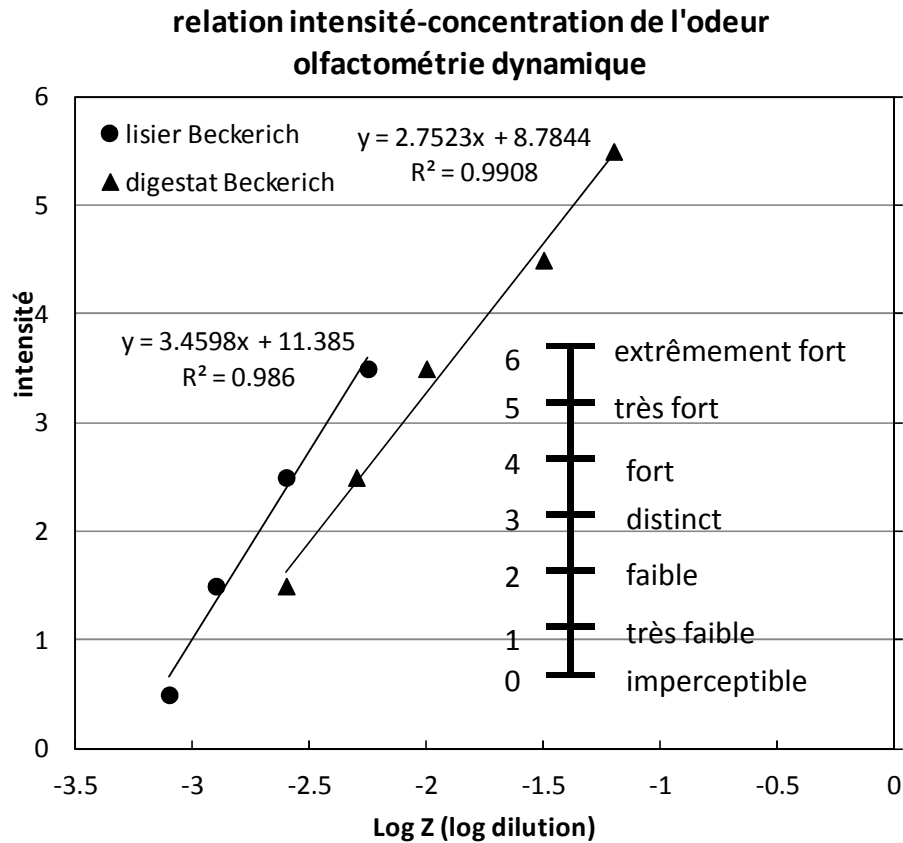
Essai de standardisation
d'échantillonnage d'odeur en conditions
de laboratoire contrôlées



Mesure de l'intensité d'odeur et du
caractère hédonique par olfactométrie
dynamique

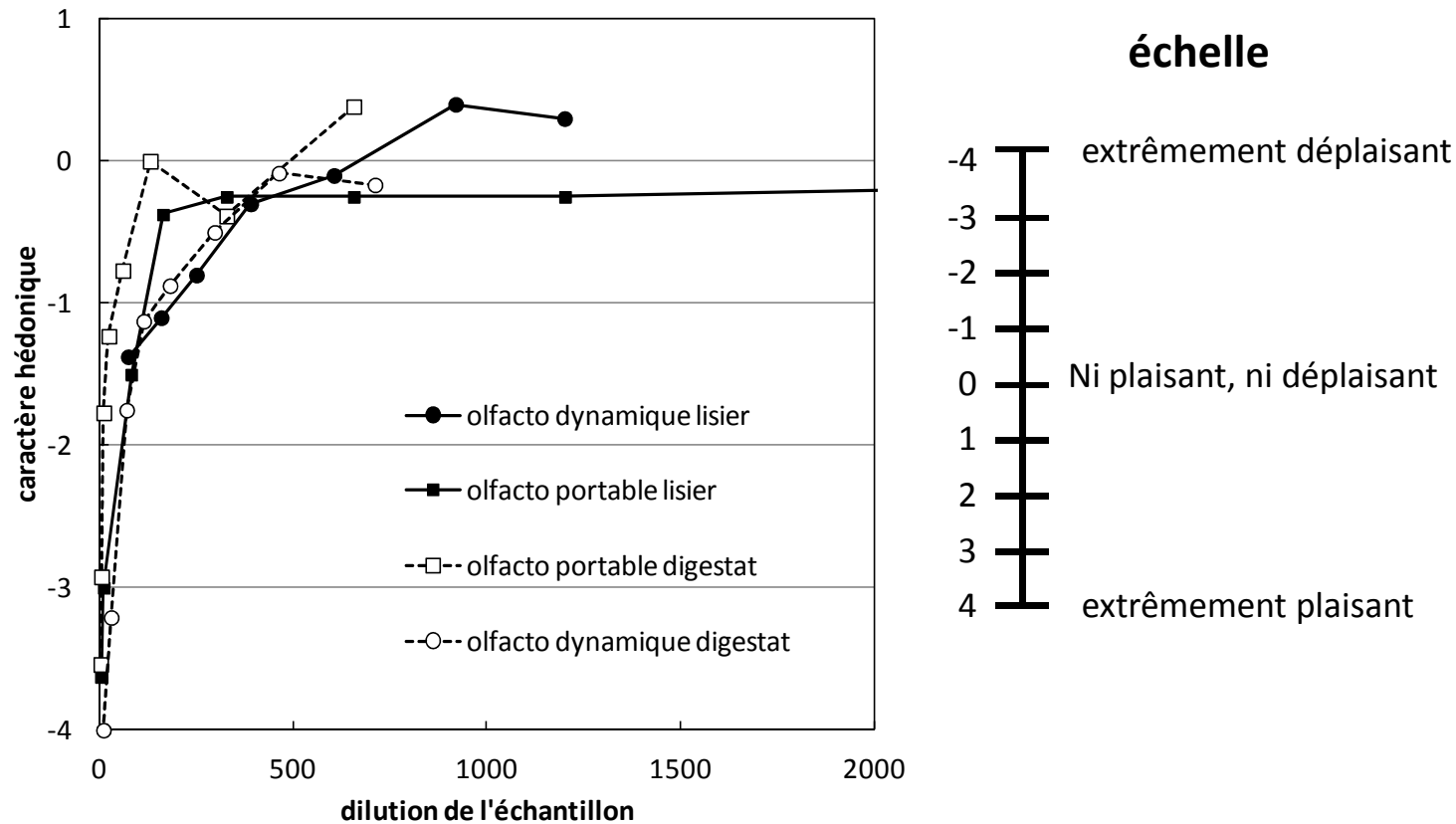
Objectivation de l'impact du traitement anaérobie sur l'intensité odorante des co-produits agricoles

➔ Mise en place de la méthode au laboratoire selon norme allemande



Intensité odeur moindre du digestat (facteur 1,5)

Evaluation du caractère hédonique de digestats et lisiers



Conclusions :

- Méthode à améliorer (échantillonnage odeur à basse température, tester répétabilité)
- Caractère hédonique similaire entre digestat et lisier

Travail à venir: améliorer la méthode d'échantillonnage et compléter la base de données avec échantillons de différentes fermes