



APESA

Créons l'environnement de votre entreprise

Informe de resultados pruebas de metanizacion

ENERGREEN

AUTEURS :

CAMILLE LAGNET

JEAN LOUIS CRABOS

05/06/2013

NOTE D'AVANCEMENT

REF. : N° 4861 APESA



Indice

<i>Lista de abreviaturas</i>	3
1 <i>Recordatorio de muestras recibidas</i>	4
2 <i>Potenciales metanogenicos</i>	5
2.1 PELET-1	5
2.2 PELET-2	7
2.3 Comparacion de los potenciales de metano	8
3 <i>Pruebas pilotos</i>	10
3.1 Principio	10
3.2 Resultados	11
3.2.1 Inicio – funcionamiento con lodos de depuradora	11
3.2.2 Lanzamiento con algas	13
3.2.3 Funcionamiento estabilizado con algas	14
4 <i>Conclusiones</i>	14
<i>Anexos</i>	15
4.1 Pruebas de potencial metano : Material y método	15
4.2 Prueba piloto – Material y metodo	18
4.2.1 Reactor	18
4.2.2 Adquisicion de datos	18
4.2.3 Lanzamiento	22
4.2.4 Seguimiento	22



Lista de abreviaturas

AGV	Acides Gras Volatils
CH ₄	Méthane
CMO	Charge Massique Organique (kg MO/t/j)
CO ₂	Dioxyde de carbone
CVO	Charge Volumique Organique (kg MO/m ³ /j ou g MO/L/j)
DBO5	Demande biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DV	Déchets verts
HCO ₃ ⁻	bicarbonate
K	Potassium
K ₂ O	Potassium
MES	Matières en suspension
MgO	Magnésium
MM	Matière Minérale
MO	Matière organique
MS	Matière sèche ; déterminée par séchage à 105°C
MSV	Matière Sèche Volatile, assimilée à la MO. Déterminée par calcination à 550°C.
Na ₂ O	Sodium
N _G	Azote global (NK+NO ₃ +NO ₂)
NH ₄ ⁺	Ammoniaque (kg/m ³ ou g/L)
N _K	Azote Kjeldahl
Nm ³	Normo m3 (volume aux conditions standards de pression et température)
Norg	Azote organique
NO ₂	Nitrites
NO ₃ ⁻	Nitrates
Nt	Azote total
P	Phosphore total
P ₂ O ₅	Phosphore total
PB	Produit Brut
PCH ₄	Potentiel méthane, aussi noté PM
PG	Potentiel de production de biogaz
PM	Potentiel méthane
PO ₄ ³⁻	Orthophosphates
RV	Rendement Volumique
TPM	Test de Potentiel Méthane
TS	Temps de Séjour



1 Recordatorio de muestras recibidas

Tabla 1 : Muestras recibidas

Fecha recepcion	Referencia APESA	Referencia indicada en la muestra recibida
01/09/2012	4861_algues brutes_010912	Chlorella vulgaris NKCO8
01/09/2012	4861_algues délipidées_010912	Chlorella lipidos extraidos
26/02/2013	4861_MUESTRA 1_260213	CENTRIFUGADO DE CHLORELLA MUESTRA 1
26/02/2013	4861_MUESTRA 3_260213	CENTRIFUGADO DE CHLORELLA MUESTRA 3
26/02/2013	4861_MUESTRA 4_260213	CENTRIFUGADO DE CHLORELLA MUESTRA 4
26/02/2013	4861_MUESTRA 23_260213	CENTRIFUGADO DE CHLORELLA MUESTRA 23
29/03/2013	4861_pelet_1_290313	Pelet despues saponificar
29/03/2013	4861_pelet_2_290313	Pelet despues saponifi (cetonis + KOH)



2 Potenciales metanogenicos

2.1 PELET-1

Figure 1 : Photographie PELET-1

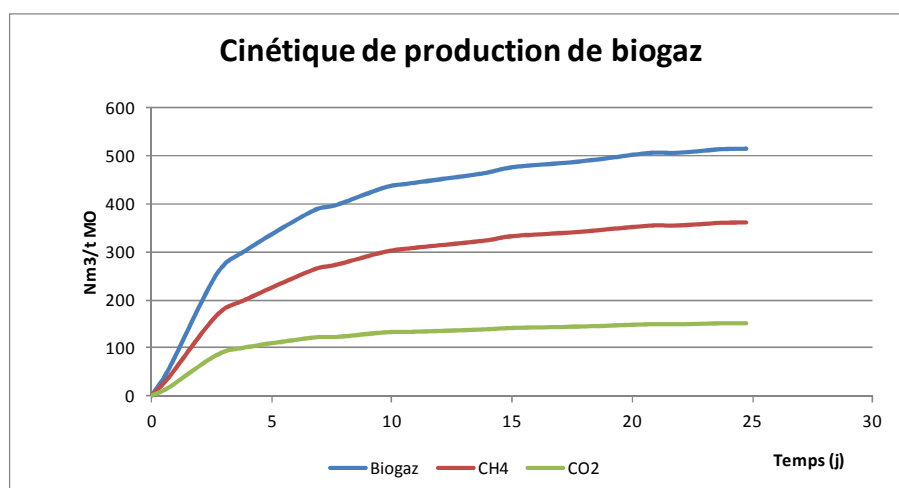


Tabla 2 : Resultado de la Prueba de Potencial Méthanogico – PELET 1

PG (Nm ³ /tPB)	PG (Nm ³ /tMO)	PCH ₄ (Nm ³ CH ₄ /tMO)	Tx de dégradation (%MO)	CH ₄ (%)
398	514	362	55%	70%

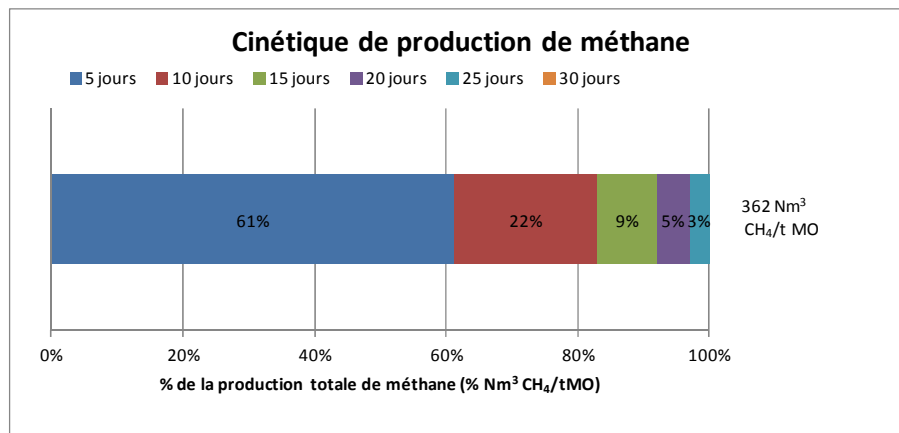
55% de la materia organica de la muestra fue degrada durante la prueba, permitiendo la produccion de 362 Nm³ CH₄/t MO.

Figure 2 : Producciones cumuladas de produccion de biogaz – PELET 1



La siguiente figura ayuda a entender la cinética de degradación del producto.
En esta prueba se necesita 9 días para producir 80% del metano total.

Figure 3 : Cinétique de production de méthane – PELET 1



2.2 PELET-2

Figure 4 : Photographie PELET-2

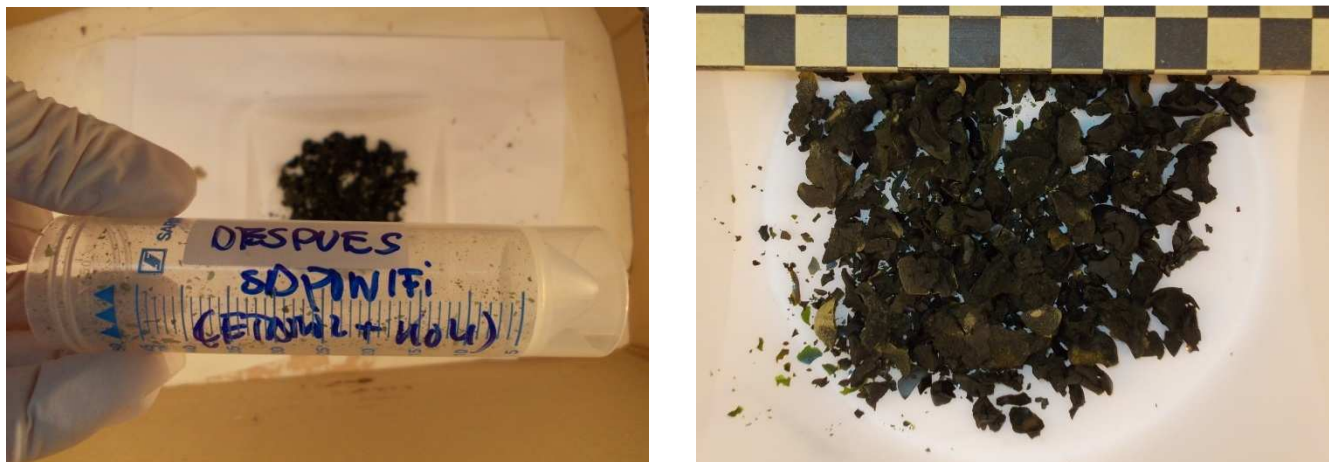
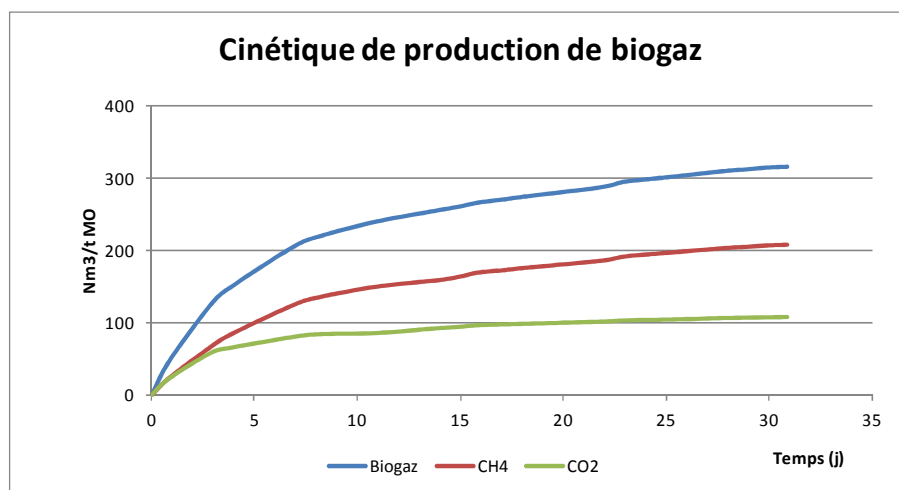


Tableau 3 : Résultat du Test de Potentiel Méthane – PELET 2

PG (Nm ³ /tPB)	PG (Nm ³ /tMO)	PCH ₄ (Nm ³ CH ₄ /tMO)	Tx de dégradation (%MO)	CH ₄ (%)
193	316	208	35%	66%

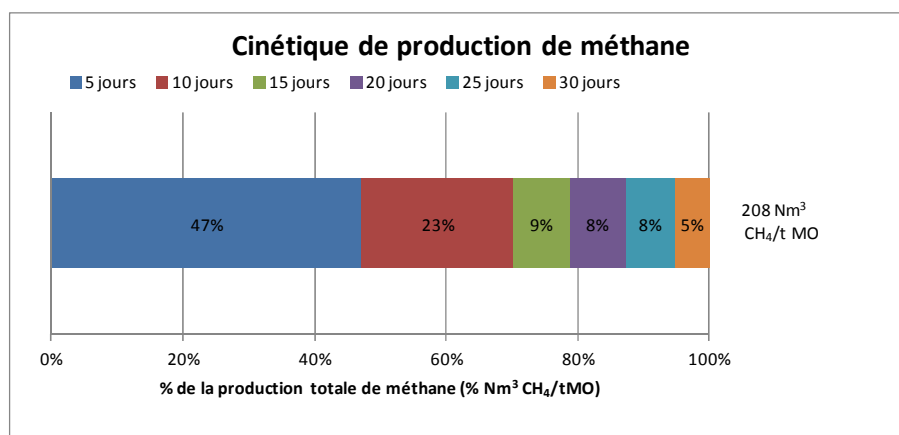
35% de la materia organica de la muestra fue degradada durante la prueba, permitiendo la produccion de 208 Nm³ CH₄/t MO.

Figure 5 : Producciones cumuladas de produccion de biogaz – PELET 2



La siguiente figura ayuda a entender la cinética de degradación del producto. En esta prueba se necesita 14 días para producir 80% del metano total.

Figure 6 : Cinétique de production de méthane – PELET 2



2.3 Comparacion de los potenciales de metano

Tabla 4 : Comparacion de los potenciales de metano obtenidos con algas

Référéncie APESA	Référéncie figurant sur l'échantillon reçu	MS (% PB)	MSV (% MS)	MSV (% PB)	R dégradati on (%)	CH4	PG	PM
						(%)	(Nm3 biogaz / t PB)	(Nm3 CH4 / t MO)
4861_algues brutes_010912	Chlorella vulgaris NKCO8	95,80%	95,60%	91,50%	57%	59%	433	278
4861_algues délipidées_010912	Chlorella lipidos extraídos	91,40%	94,30%	86,10%	10%	0%	18	0
4861_pelet_1_2_90313	Pelet despues saponificar	98,20%	78,90%	77,50%	55%	70%	398	362
4861_pelet_2_2_90313	Pelet despues saponifi (cetoni + KOH)	85,20%	71,70%	61,10%	35%	66%	193	208

Los TPM realizados con los pelets 1 et 2 muestran que, al contrario de lo que fue observado con la muestra « 4861_algues delipidadas_010912 », el proceso de extracción de los lipidos no ha tenido impacto fuertemente negativo sobre la metanogenesis y la producción de biogas.



Figure 7 : Comparacion de TPM algas con otras materias probadas segun el mismo protocolo

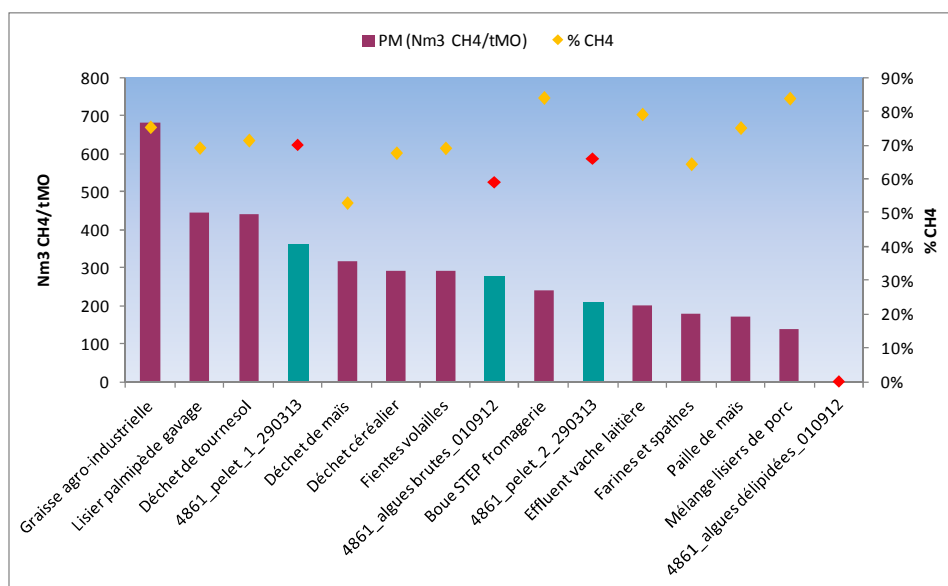
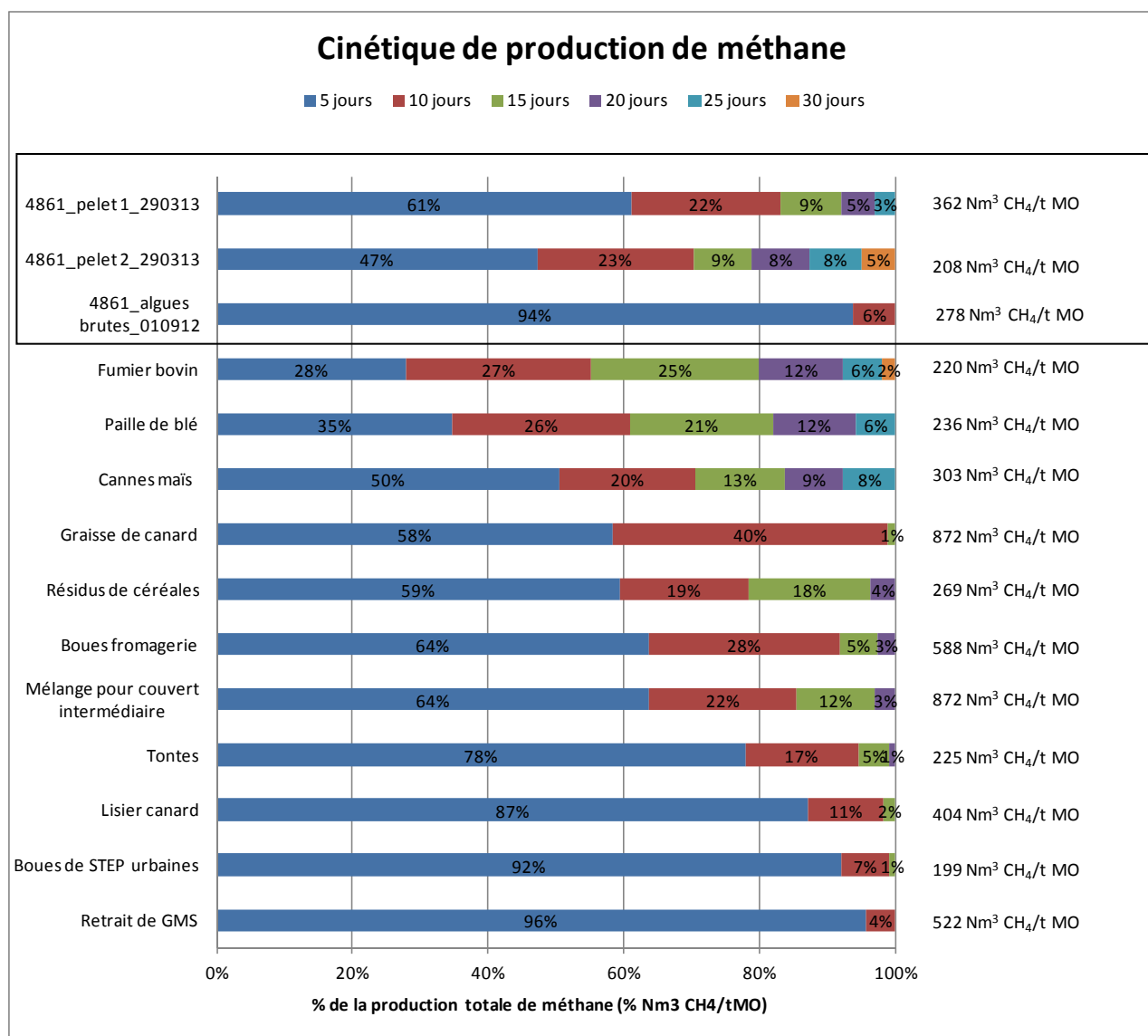


Figure 8 : Comparacion de las cineticas de los TPM algas con otras materias probadas segun el mismo protocolo



Se nota una diferencia de cinética entre las tres pruebas de algas extraidas.

3 Pruebas piloto

3.1 Principios

El principio de la prueba se basa en un reactor de mezcla completa (réacteur infiniment mélangé) del cual dominamos perfectamente las condiciones fisico-quimicas, permitiendo garantizar condiciones optimas para la metanogénesis.

Se añade la materia a probar. Luego se mide la produccion de biogas hasta volver a encontrar la produccion inicial.

Sucesivamente se realizan varias entradas para detectar una adaptacion de la biomasa. Cuando la produccion es repetible a cada entrada, se puede calcular el potencial de metano de la materia. Este protocolo tambien permite determinar la carga organica maxima. Para eso la carga organica introducida a cada entrada es adaptada de tal forma que se pueda producir biogas durante 24h.

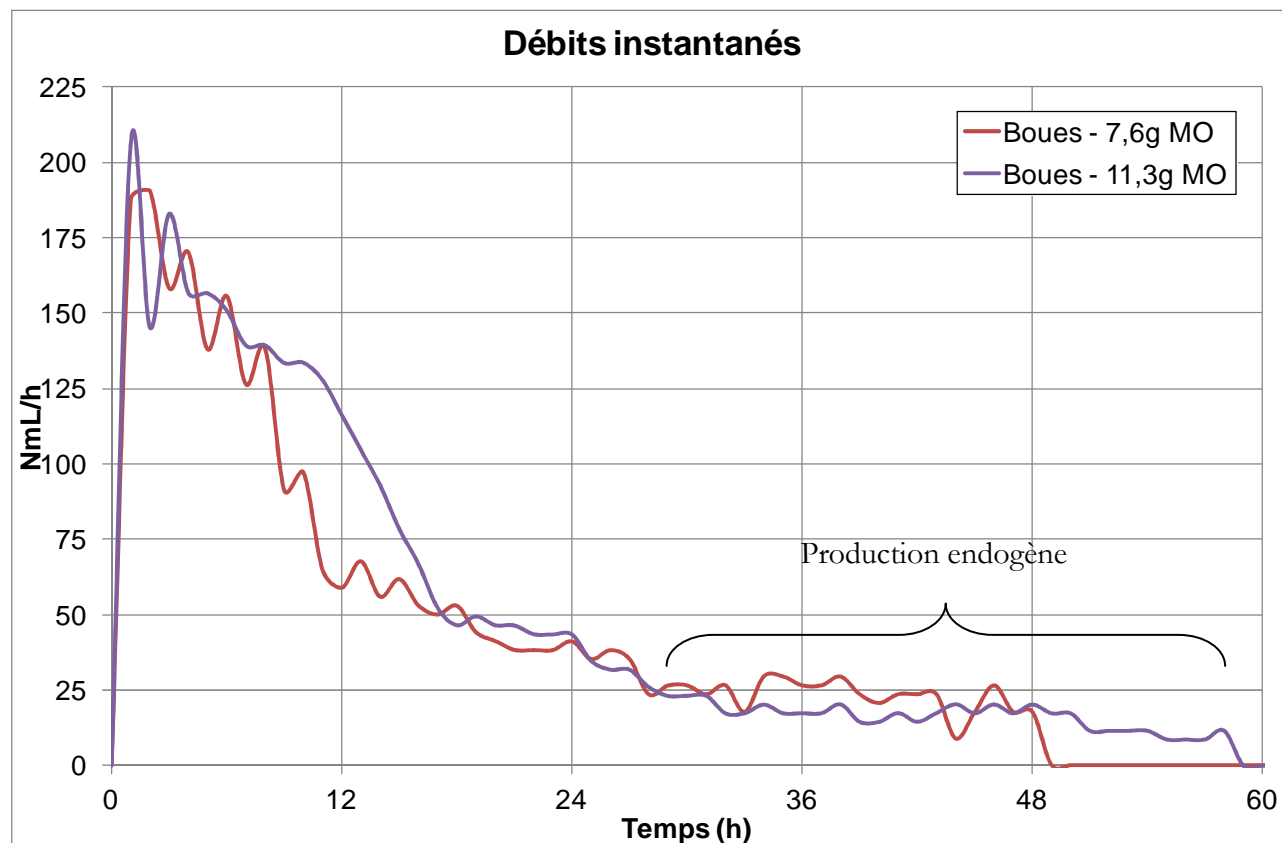


3.2 Resultados

3.2.1 Inicio - funcionamiento con lodos de depuradoras

Las figuras abajo presentan dos ejemplos de medidas de producción de biogas despues de inyectar lodos. Los dos ejemplos presentan 2 cargas organicas : 7,6g de MO et 11,3g de MO.

Figure 9 : Débits instantanés – boues de STEP

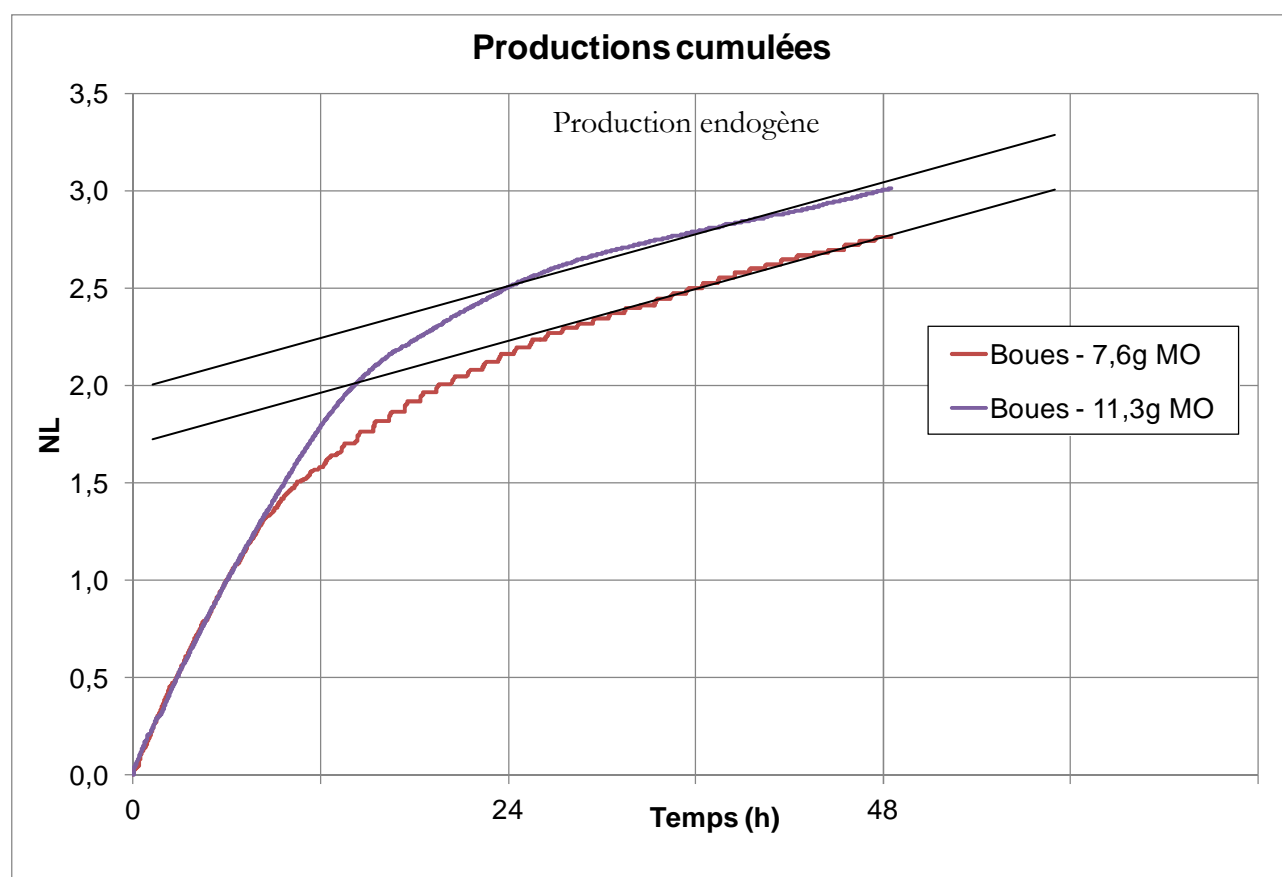


Se nota una diferencia de producción de biogas entre las 2 curvas. La aportación de lodos a la carga mas elevada permite una producción de biogas mas importante, lo que es logico.

En las 2 curvas se nota una vuelta al nivel mas bajo de producción, llamada producción endogéna, despues de unas 24 horas.



Figure 10 : Productions cumuladas –lodos de depuradoras



Las curvas de producción acumuladas permiten interpretar más fácilmente los resultados :

- La velocidad inicial de producción de biogas es idéntica para las dos inyecciones, no hay entonces adaptación de la flora, lo que es normal puesto que el reactor es habitualmente alimentado con lodo.
- Tal como en las curvas de producción instantánea después de un poco más de 24h encontramos una producción lineal idéntica correspondiendo a la producción endógena.
- La producción de biogas es más elevada para la inyección correspondiendo a la carga más elevada

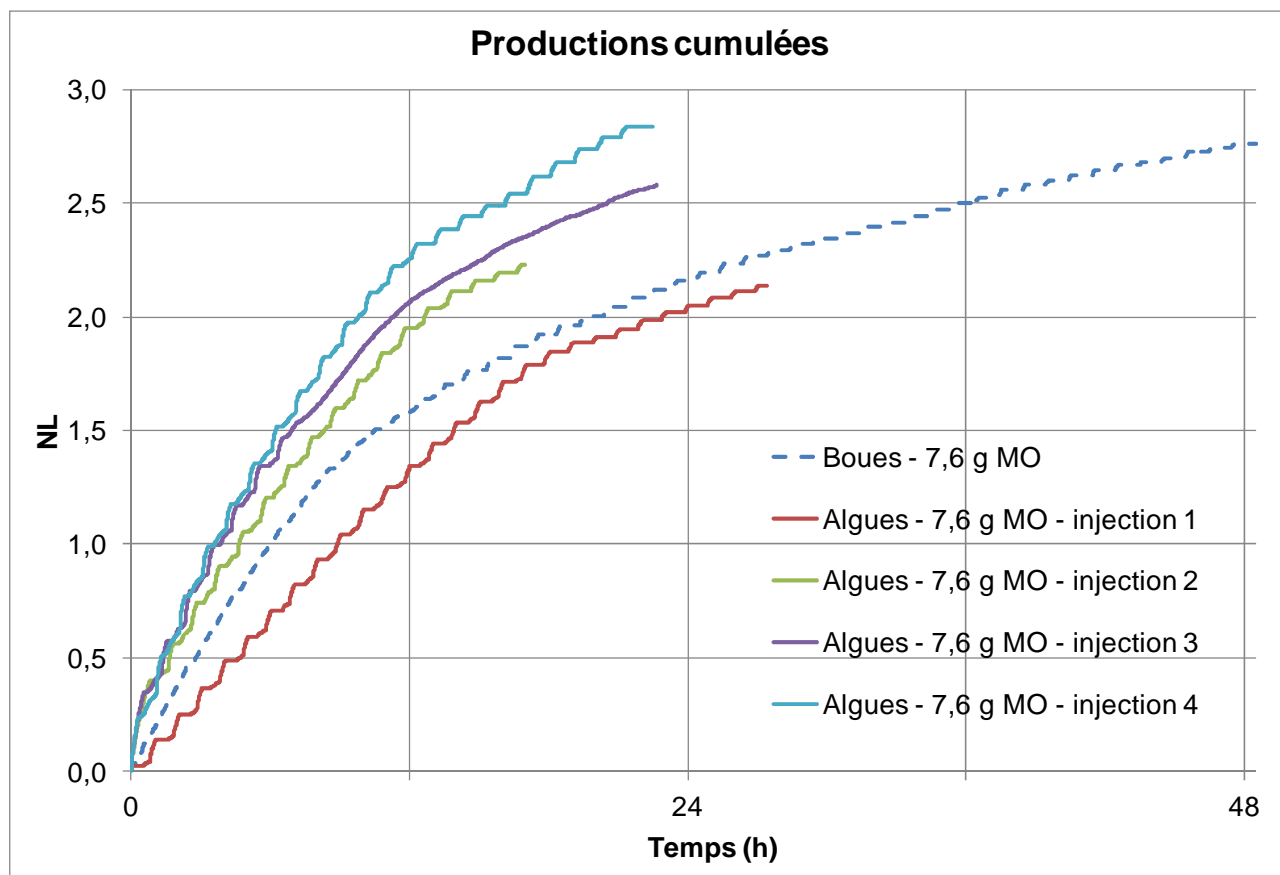
La medida de la calidad del biogas completa esas medidas de producción. La tasa de metano es de 62,5%. El potencial de metano así calculado es de $180 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t MO}$ (potencial clásico para esos lodos).



3.2.2 Lanzamiento con algas

La muestra probada es la recibida el 26/02/2013 llamada **4861 muestra 23 260213**.

Figure 11 : Producciones acumuladas – lanzamiento con algas

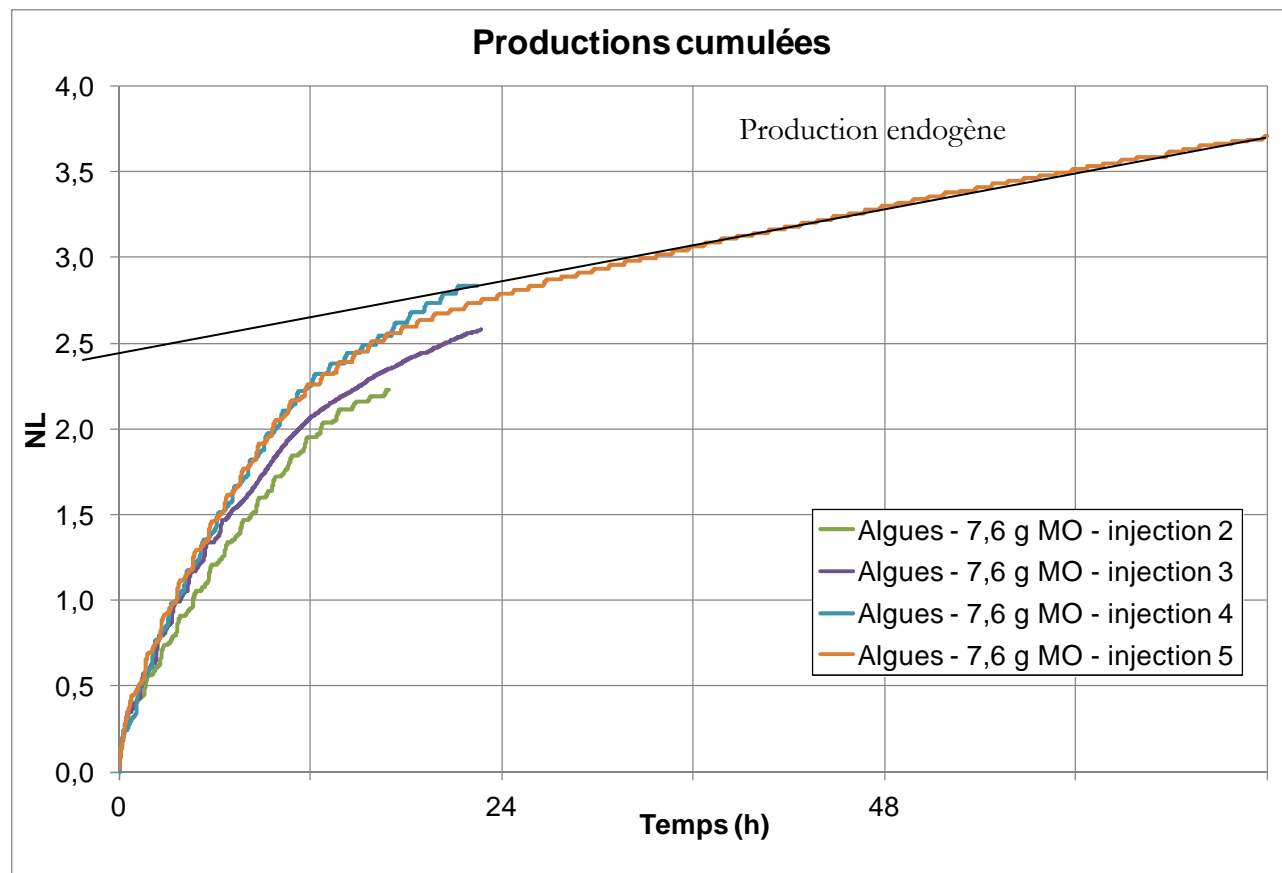


Se nota que las curvas de producciones acumuladas para las algas son diferentes de la los lodos. Tambien se nota que la velocidad de produccion inicial aumenta progresivamente con las inyecciones demostrado una adaptacion de la flora bacteriana a ese nuevo substrato.



3.2.3 Funcionamiento estabilizado con algas

Figure 12 : Production cumulée – estabilizacion algas



Al cabo de la 5ta inyección de algas, a carga constante, se nota que la producción se estabiliza. Se deduce que el potencial de metano es de $238 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t MO}$.

4 Conclusiones

Las pruebas de potencial metanogénico con las muestras « Pelet después saponificar » y « Pelet después saponificación (cetónis + KOH) » enseñan que no hay efecto inhibitorio debido a la extracción.

El piloto está ahora aclimatado y dominado. Los resultados enseñan un buen potencial de producción de la biomasa *Chlorella* bruta. Ahora estamos en condiciones de pasar biomasa post-extracción. Para realizar una caracterización previa MS/MSV y una prueba de 3 inyecciones, se necesita 100g de materia seca post-extracción.



4.1 Pruebas de potencial metanogénico . Material y metodo

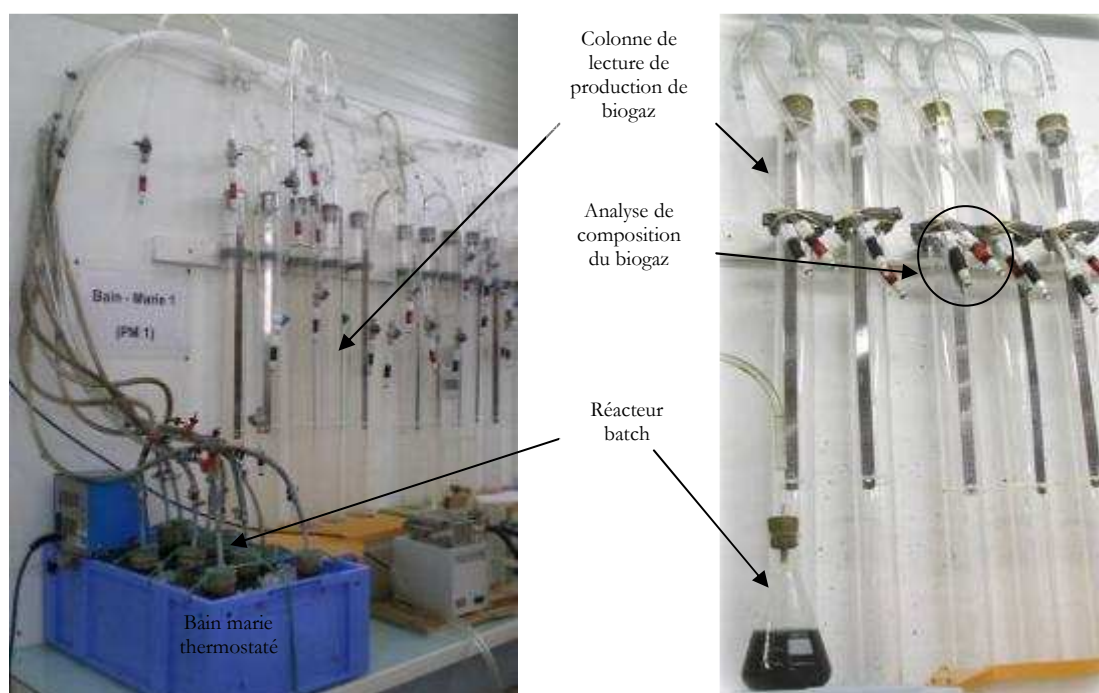
Realizacion de Pruebas de Potencial Metanogenicos : Material

Las pruebas fueron realizadas en reactores anaerobias de una capacidad minimal de 1 litro con un inoculum anaerobia adaptado. El hecho de trabajar sobre volumenes de reactores importantes permite validar la biodegradibilidad anaerobia de la muestra. Asi podemos trabajar sobre una granulometria representativa del residuo en funcionamiento industrial. Asi mismo la seleccion de un inoculum adaptado consolida la representatividad de la medida efectuada.

Cerrados de modo hermético, los fermentadores estan mantenidos a la temperatura deseada en un baño termostado y agitados de manera regular. Cada reactor tiene su sistema de registracion permitiendo la medida del volumen de biogas producido durante el tiempo asi como la analisis de su composicion en CH_4 et CO_2 .

Nota : no existe ninguna norma estandar relativa a la prueba de potencial metanogenica. El metodo desarrollado se basa en referencias de la literatura cientifica y unos 15 años de experiencias.

Figure 13 : Banc d'essai de détermination de potentiel méthane



Realizacion de las Pruebas de Potencial Méthanogénicas : Método

Las pruebas de potencial metanogénicas permiten determinar la producción máxima de biogas a partir de una muestra de biomasa. Se mide la velocidad de producción de biogas (cinética de fermentación) y la composición en metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Se puede realizar esa prueba con diferentes muestras de biomasa : efluentes de ganaderías (élevages) (estiercol, fientes, lisiers...), residuos agroalimentarios (residuos liño-celulósicos, grasas, lodos...), residuos de colectividades (bio-residuos, lodos de depuradoras...) cultivos energéticos (planta entera, paja...) así como cualquier residuo o subproducto orgánico.

Para asegurarse del buen desarrollo de la metanización, se utiliza un inoculum anaerobio adaptado. Se realiza la prueba de fermentación hasta el final de la producción de biogas. Se realizan varias pruebas para cada muestra de biomasa. Se establecen unas medias y « écart type ». Se comunican los resultados en volumen de biogas por unidad de masa de producto exprimido comparado con el producto bruto, a la materia seca y a la materia orgánica. Los volúmenes de biogas son recalculados según condiciones normales de temperatura y de presión y expresados en normo litro. La composición es comunicada en porcentaje de CH_4 y de CO_2 . También se calcula el grado de biodegradación anaerobia (en% de la materia orgánica inicial). Se comunica una curva de producción así como un posicionamiento del producto en términos de producción de biogas comparado a una gama de muestras de biomasa.

Figure 14 : Rampe de TPM



Una batería de prueba se compone de 11 batches anaerobios :

- 2 batches « testigo » recibiendo únicamente el inoculum
- 3*3 batches prueba recibiendo la misma cantidad de inoculum y el sustrato a probar.

La producción de biogas del sustrato probado es obtenida retirando la producción de los batches « testigo » de los batches prueba



Tabla 5 : Parametros de seguimiento de los TPM

Type	Paramètre	Description	Fréquences de suivi
Paramètres de fonctionnement	CVO (g MO/l)	Charge organique imposée au système	
	pH	pH du milieu de fermentation	Mesure de contrôle au lancement et à la fin de l'essai
	redox	Potentiel redox du digestat	Mesure de contrôle au lancement et à la fin de l'essai
	T (°C)	Température de fermentation	Contrôle quotidien
Paramètres de performance	Vgaz (Nl/j)	Volume de gaz produit par jour	Mesure quotidienne
	% CH ₄ , % CO ₂	Composition du biogaz	Mesure de contrôle 3 fois par semaine



4.2 Prueba piloto - Material y método

4.2.1 Reactor

El fermentador se compone de un tanque cilíndrico con termostato, de un contenido de 4,5 litros y de 2,7 litros de volumen útil. El reactor es mantenido en condiciones **mesofiles**.

4.2.2 Adquisición de datos

El reactor de metanización es instalado con un conjunto de instrumentos permitiendo las medidas de seguimiento. :

- **Control de la temperatura :**

Se mantiene una temperatura constante en el reactor gracias a una doble pared en la cual circula agua caliente permitiendo la regulación térmica. La temperatura del fermentador es determinada y mantenida constante a 37-40°C (en funcionamiento estabilizado para una carga determinada) gracias a una caldera eléctrica. Se realiza el control de la temperatura del reactor gracias a una sonda de temperatura sumergida en el digestato. Se registran los resultados en continuo gracias al registrador de datos luego recuperados en el ordenador de adquisición de datos.

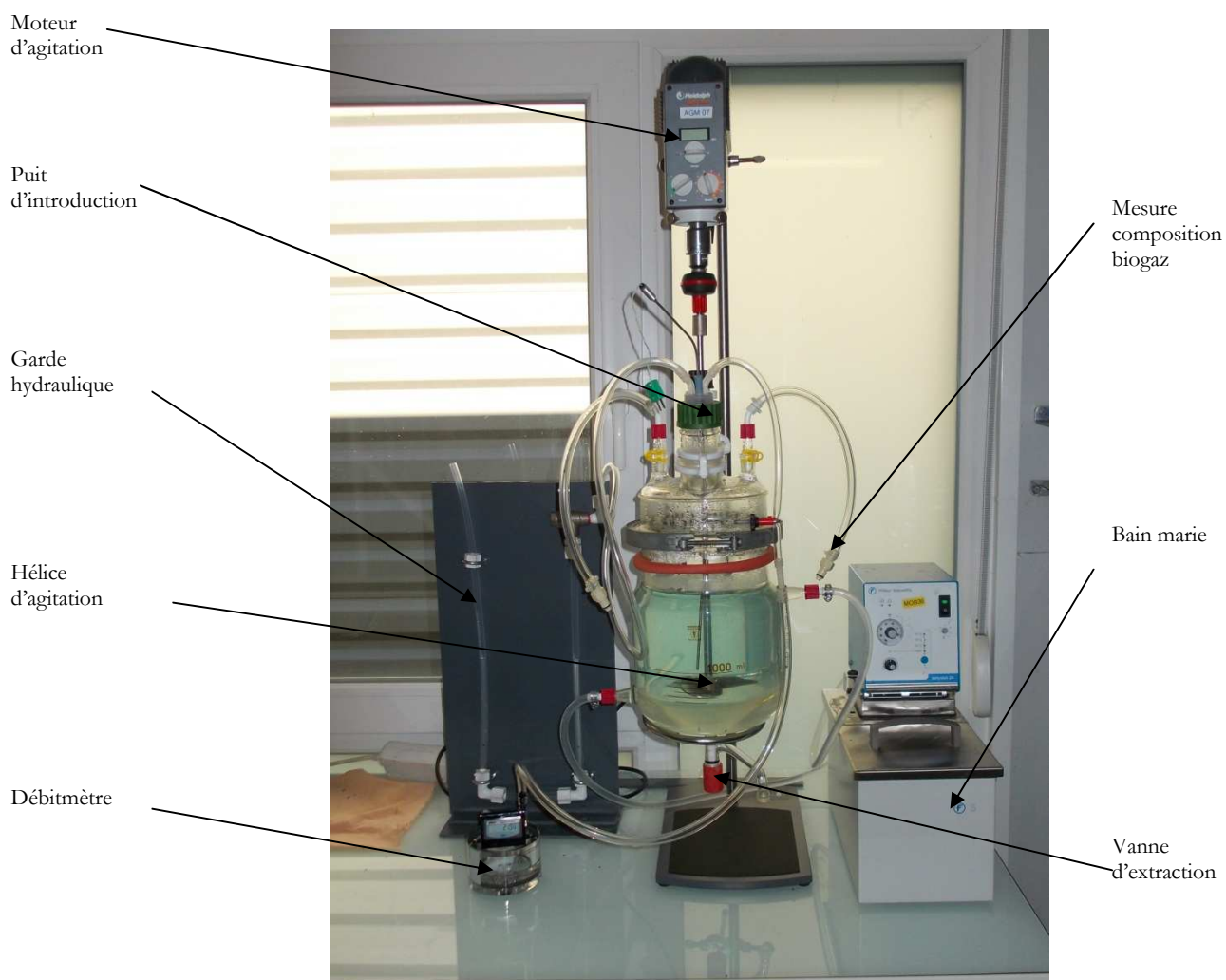
- **Medición de la tasa de biogas producida :**

El biogas es recogido. Un medidor volumétrico mide en continuo la producción de biogas.

- **El análisis de la composición del biogas** esta realizado por un analizador infrarrojo que proporciona el contenido de biogas en CH₄, CO₂, H₂S.



Figure 15 : Foto general del piloto y sistemas de adquisicion de datos



En esa foto, falta la balanza sobre la cual hoy esta instalado el piloto. En esta foto, el piloto todavia no esta lleno de digestato lo que permite ver por transparencia el sistema de agitacion.



Affichage
balance

Puit
d'introduction

Acquisition
des données

Débitmètre

Bain marie

Balance



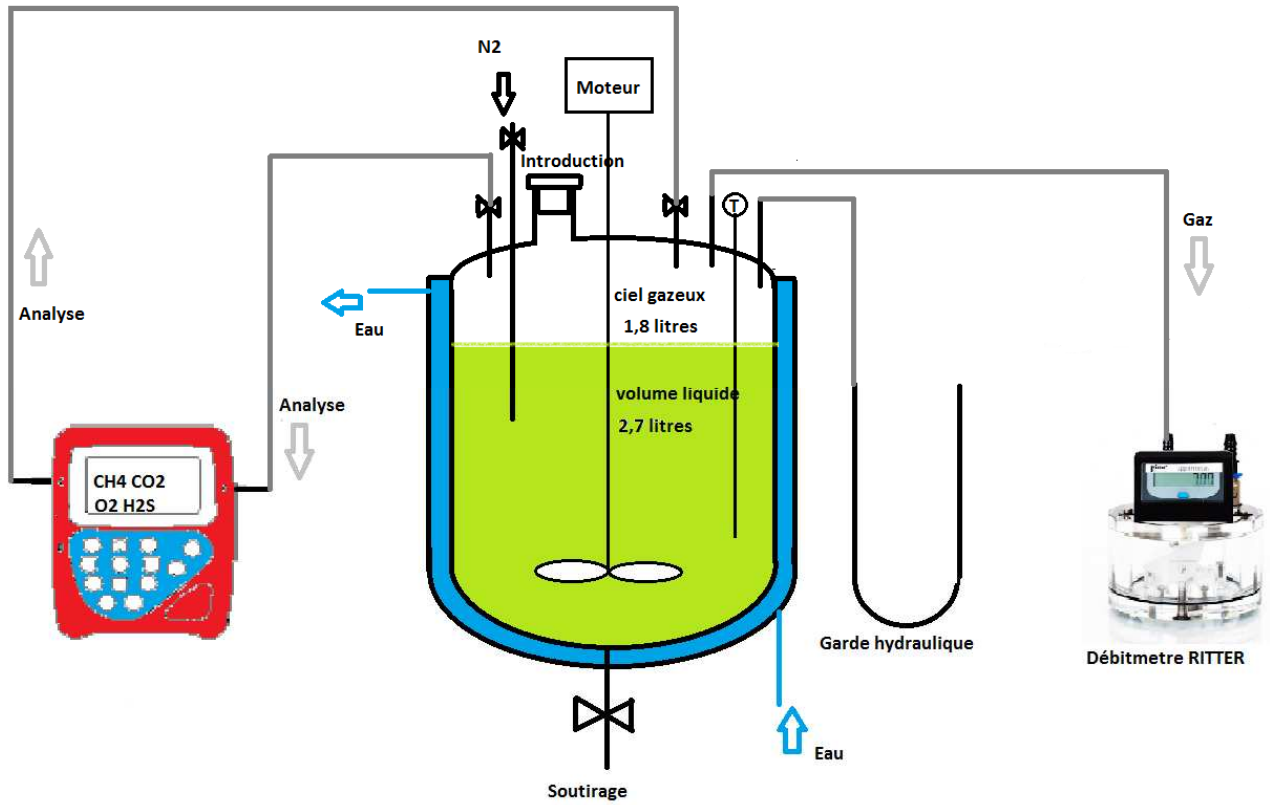
Moteur
d'agitation

Mesure
composition
biogaz

Vanne
d'extraction



Figure 16 : Esquema general del piloto



4.2.3 Lancement

El reactor fue inicialmente llenado con un digestato mesofílico procediendo de un piloto de APESA. Previamente fue alimentado con lodos de depuradoras de las cuales se conocen las características y el potencial metanogénico.

Se ha mantenido la alimentación en lodos hasta obtener parámetros estabilizados asegurando condiciones óptimas de metanogénesis, permitiendo lanzar las pruebas.

4.2.4 Seguimiento

Hay 3 parámetros :

- Los parámetros sometidos al sistema de fermentación : la carga orgánica, la temperatura,
- Los parámetros de funcionamiento : reflejan el estado de funcionamiento del medio de fermentación. Se miden a lo largo del experimento.
- Los parámetros de rendimiento : reflejan el nivel de producción del guion simulado. Son calculados a partir de los valores de seguimiento, las comparaciones de rendimiento se hacen a partir de una media semanal.

La interpretación de los resultados se apoya por una parte en el análisis de los parámetros de funcionamiento y del rendimiento por otra parte.

Tableau 6 : Paramètres de suivi du réacteur

Type	Paramètre	Description	Objectifs et fréquences
Paramètres de fonctionnement imposés au réacteur	CVO (kg MO/m ³ /j)	Charge volumique organique imposée au système	Mesure de contrôle initiale
	CMO (kg MO/t/j)	Charge massique organique imposée au système	Mesure de contrôle initiale
	T (°C)	Température de fermentation	Contrôle quotidien
Paramètres de suivi du fonctionnement du réacteur	NH ₄ ⁺ (kg/m ³)	Concentration en ammoniac du digestat	La concentration doit restée inférieure à 3kg/m ³ pour éviter des inhibitions. Contrôle hebdomadaire
	AGV/HCO ₃ ⁻	Suivi du rapport acides organiques et alcalinité ; évaluation de la capacité tampon du milieu	Contrôle interne par dosage titrimétrique - Mesure hebdomadaire
	pH	pH du digestat	Mesure de contrôle quotidienne
	redox	Potentiel redox du digestat	Mesure de contrôle quotidienne
	Vgaz (Nm ³ /j)	Volume de gaz produit par jour	Mesure de contrôle quotidienne
	% CH ₄ , % CO ₂	Composition du biogaz	Mesure de contrôle quotidienne
Paramètres de performance	PG (Nm ³ /t PBi)	Production de biogaz	Calcul quotidien
	PM (Nm ³ CH ₄ /t MOi)	Potentiel méthane	Calcul quotidien
	RV (Nm ³ /m ³ /j)	Rendement volumique	Calcul quotidien

