

## RAPPORT D'APPLICATION

ANALYSE DE LABORATOIRE & ANALYSE EN CONTINU

BIOGAZ

STATIONS DE MESURES



Installation de biogaz Leibach, 1,2 MW<sub>el</sub>  
Source : EnerCess

# Surveillance de la fermentation dans les installations de biogaz

Les énergies renouvelables sont vouées à se développer. La principale source est le gaz méthane obtenu par fermentation dans les installations de biogaz. Pour être à 100 % efficace, ce type d'installation doit toutefois fonctionner selon un équilibre subtil. En effet, leur « suralimentation » avec une quantité excessive de biomasse peut avoir des conséquences très graves sur le plan économique, pouvant aller jusqu'à la perte de la biomasse et à un redémarrage coûteux de l'équipement. A l'inverse, le fonctionnement en deçà des capacités constitue un manque à gagner considérable, du fait du déficit de production d'une certaine quantité d'électricité et de chaleur. Il est donc important pour chaque exploitant de faire fonctionner son installation de biogaz dans des conditions optimales. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser des analyses sur site fiables, ainsi que des instruments de mesure en continu des processus.

**Auteurs**  
Jürgen Wiese,  
EnerCess GmbH,  
Bad Oeynhausen, Allemagne

Ralf König,  
HACH LANGE GmbH,  
Düsseldorf

# Contrôle analytique de la fermentation dans les installations de biogaz

## Introduction

Avec l'épuisement progressif des sources d'énergie fossiles et la controverse autour de l'utilisation du nucléaire, les énergies renouvelables ont le vent en poupe. La principale source est le gaz méthane obtenu par fermentation dans les installations de biogaz. En Allemagne, grâce à la loi sur les énergies renouvelables (EEG) [1], les exploitants de tels équipements perçoivent désormais une contrepartie financière non négligeable (jusqu'à 0,18 €/kWh en plus dans le cas d'installations mettant en œuvre des matières premières renouvelables) pour leur production de bioélectricité destinée au réseau électrique.

Chaque exploitant a donc une excellente raison économique de faire fonctionner son installation de biogaz à un rendement optimal. Une « suralimen-

tation » avec une quantité excessive de biomasse peut avoir des conséquences très graves sur le plan économique, pouvant aller jusqu'à la perte de la biomasse et à un redémarrage coûteux de l'installation. D'autre part, un fonctionnement prolongé en deçà des capacités constitue un manque à gagner considérable en raison du déficit de production d'une certaine quantité d'électricité et de chaleur.

Des analyses précises et fiables des processus de fermentation, effectuées à l'aide de tests en cuve photométriques, de titrateurs simples d'utilisation (détermination des acides organiques volatiles, AOV et de la capacité antioxydante totale) et de techniques de mesure des processus permettant une surveillance en ligne, garantissent un contrôle stable des processus et donc une rentabilité économique élevée.

## Structure d'une installation de biogaz

Les processus de fermentation et de décomposition naturels sont utilisés dans les installations de biogaz, afin de transformer le biogaz ainsi produit en électricité, de la manière la plus efficace possible [2].

Lors de la première étape, le substrat est préparé, stocké, traité si nécessaire et acheminé dans le bioréacteur (fig. 1). Le processus de fermentation anaérobie ayant lieu dans le digesteur et la production de biogaz constituent la deuxième étape. La troisième étape comprend le traitement, le stockage et l'utilisation du gaz. Au cours de la quatrième étape, les résidus de la fermentation sont stockés, valorisés et utilisés, par exemple comme engrais agricole.

Le biogaz se compose d'environ 50-70 % de méthane. Un mètre cube

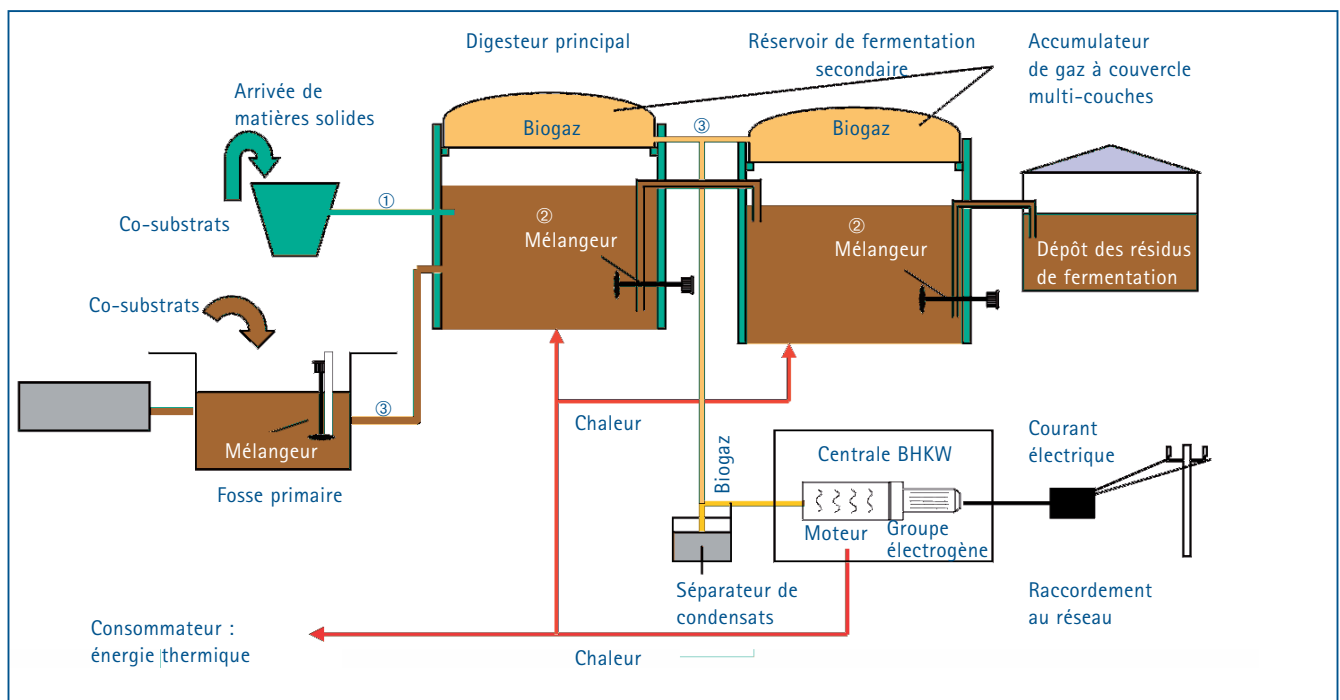


Fig. 1 : schéma de la structure d'une installation de biogaz type (BHKW = centrale thermique en montage-bloc avec chauffage à distance)

① Analyse des éluats : azote total, DCO,  $\text{NH}_4$ , métaux lourds

② Analyse du digesteur :  $\text{NH}_4$ , acides organiques, DCO, alcalinité

③ Analyse du processus en ligne : valeur du pH, température, potentiel d'oxydoréduction et teneur en matière sèche (MS)

de biogaz représente une énergie utile d'approximativement six kilowatts heure d'électricité et le pouvoir calorifique moyen d'environ 0,6 litre de fioul [3]. La chaleur dissipée lors du processus de combustion est en partie réutilisée dans le processus de fermentation, par l'installation pour le chauffage des bâtiments et des hangars ou par des consommateurs de chaleur extérieurs (approvisionnement en chauffage de proximité).

Dans le cas de la fermentation humide, on distingue deux types d'installations principales : les installations de co-digestion et les installations qui utilisent des matières premières renouvelables, telles que le maïs, l'herbe, les plantes céréalières entières, les grains de céréales et éventuellement le lisier.

Dans les installations de co-digestion, des substrats qui ne font pas partie des matières premières renouvelables sont utilisés, tels que les résidus de dégraissages, les restes alimentaires, les graisses de flottation, les déchets industriels (glycérine ou résidus d'huile) et les déchets ménagers organiques. En règle générale, le lisier est également utilisé.

Le processus de production de biogaz est un processus extrêmement sensible et complexe. Sans mesures analytiques, les installations de biogaz fonctionnent souvent en sous-capacité, ce qui se tra-

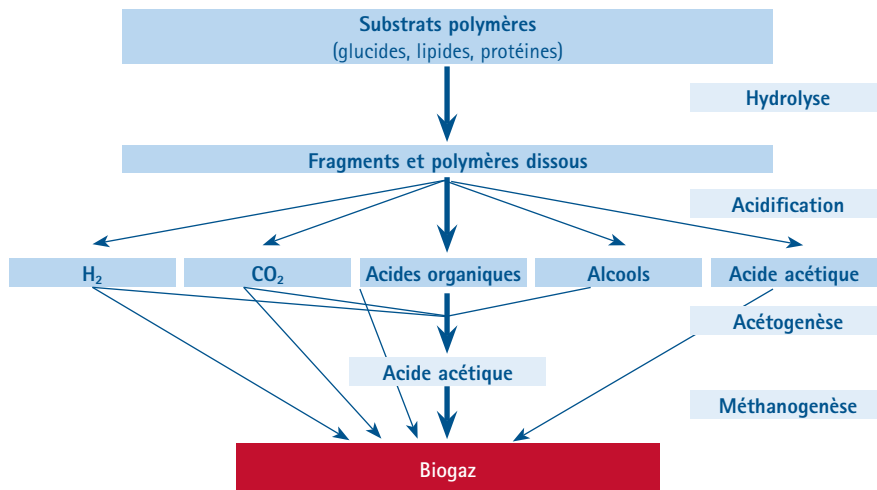


Fig. 2 : étapes de la décomposition anaérobie lors de la production de biogaz [5]

duit par une alimentation en biomasse insuffisante et un rendement électrique non optimal. Parmi les conséquences possibles, on peut citer un manque à gagner important (cf. tableau 1, [4]). Les conséquences sont beaucoup plus dramatiques en cas de fonctionnement en surcapacité. Par exemple, lorsque le processus de fermentation biologique est inhibé ou stoppé en raison d'une « suralimentation » accidentelle de l'équipement, cela peut avoir pour conséquence une défaillance complète du système. Un redémarrage coûteux de l'installation est alors nécessaire.

### Processus de fermentation anaérobie

La fermentation de masses organiques est un processus de décomposition anaérobie en quatre étapes, assuré par différentes souches de bactéries. Au cours de ce processus, les bactéries interagissent entre elles.

La première étape de la décomposition est appelée hydrolyse (fig. 2). Au cours de cette étape, de longues chaînes polymères, des glucides, des protéines et des lipides sont « décomposés » en plus petits fragments, tels que des sucres simples, de la glycérine, des acides gras et des acides aminés. Au cours d'une seconde étape (acidification, acéto-genèse), les microorganismes fermenteurs transforment les produits intermédiaires de la décomposition ainsi générés en acides gras à chaîne courte, tels que l'acide acétique, l'acide propionique ou l'acide butyrique. De l'acide lactique, des alcools, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone sont également produits. La troisième étape de formation de l'acide acétique (acéto-genèse) constitue l'étape de liaison entre l'acidification précédente et la méthanisation. Les substrats de

### Perte de revenus en raison d'un fonctionnement en sous-capacité

	Unité	Installation A (sous-capacité)	Installation B (base de référence)
Rendement énergétique	%	80	90
Production d'énergie par an	kWh	3.504.000	3.942.000
Revenus générés par la production d'énergie (9,9 ct/kWh)	€/an	346.896	390.258
Supplément pour les installations utilisant des matières premières renouvelables (6 ct/kWh)	€/an	210.240	236.520
Supplément pour l'utilisation de chaleur (2 ct/kWh)	€/an	70.080	78.840
Revenus annuels	€/an	627.216	705.618
Revenus mensuels	€/an	52.268	58.802

Tab. 1 : perte de revenus en raison d'un fonctionnement en sous-capacité sur une installation de biogaz de 500 kW<sub>el</sub>

# Paramètres de régulation pour des processus optimum

départ proviennent en partie des produits finaux de la phase d'acidification, à savoir les acides gras à chaîne courte, tels que l'acide propionique, les substrats polymères (glucides, lipides, protéines) et l'acide butyrique. Avec l'acide lactique, les alcools et la glycérine, ces substances sont transformées en acide acétique, en hydrogène et en dioxyde de carbone par les microorganismes acétogènes. La dernière étape est la méthanisation proprement dite.

Les bactéries méthanogènes produisent du biogaz qui contient jusqu'à 70% de méthane.

Tous les processus décrits se déroulent quasiment simultanément dans une installation de biogaz, dans un état d'équilibre sensible au pH et à la température. Tout changement peut considérablement perturber le processus biogène et avoir des conséquences négatives.

## Paramètres de régulation pour des processus optimum

Afin de contrôler de manière optimale le processus de décomposition biologique

d'une installation de biogaz, il est indispensable d'avoir des informations sur les principaux paramètres chimiques et physiques.

### Température

La température joue un rôle essentiel. Les installations de biogaz fonctionnent généralement selon des procédés mésophiles, à une température idéale de 35 à 41 °C environ, ou selon des procédés thermophiles avec une température optimale d'approximativement 57 °C. Les bactéries méthanogènes sont particulièrement sensibles aux variations de température. Le processus de fermentation devrait donc, dans la mesure du possible, être réalisé avec une variation maximale de  $\pm 1$  °C.

### Teneur en matière sèche/matière sèche organique

La teneur en matière sèche (MS) ou en matière sèche organique (MSo) permet de déterminer la charge de la chambre de digestion dans le digesteur, afin de faire le bilan des flux de matières solides. Les digesteurs de fermentation humide fon-

ctionnent généralement avec une teneur en matière sèche de 8 à 10%. Celle-ci peut atteindre 20% dans des digesteurs spéciaux. La teneur en matière sèche organique est un paramètre important pour le fonctionnement de l'installation car des charges excessives des chambres de digestion (par ex.  $> 3$  kg MSo/(m<sup>3</sup>·d)) peuvent entraîner une surcharge du digesteur. Dans ce cas, l'alimentation en substrat doit immédiatement être réduite.

### Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction d'un digesteur indique la capacité d'oxydation et de réduction des substances organiques. La production de biogaz n'est réellement efficace qu'en milieu anaérobie. En d'autres termes, le potentiel d'oxydoréduction doit être inférieur à -330 mV. En général, l'utilisation de substrats favorisant l'oxydation, c'est-à-dire de substances contenant de l'oxygène, des sulfates ou des nitrates, peuvent faire varier considérablement le potentiel d'oxydoréduction et entraîner ainsi une dérive de la valeur du pH. Cette évolution négative pour le processus de fermentation, due par exemple à un changement de substrat, peut être signalée précocement par une mesure en continu du potentiel d'oxydoréduction, avant la dérive de la valeur du pH.

### Valeur du pH

Tout comme pour la température, différentes valeurs de pH optimales s'appliquent. Pendant la phase d'hydrolyse et d'acidification, les meilleures conditions sont remplies avec un pH compris entre 4,5 et 6,3. La plage de pH optimale pour la phase de méthanisation est étroite : entre 7,0 et 7,7.

Une défaillance grave du processus peut être détectée précocement par une mesure en continu du pH. Mais la connaissance de la valeur du pH actuelle ne suffit pas pour contrôler une installation



Fig. 3 : station de pompage centrale de l'installation de biogaz de Lebach avec capteurs en ligne (à l'avant)

de biogaz en toute sécurité. Cette affirmation s'applique tout particulièrement aux installations dont le digesteur présente une forte capacité tampon. En effet, une augmentation significative et intempestive des acides organiques n'entraîne pas forcément une chute de la valeur du pH.

### Alcalinité

L'alcalinité indique la capacité tampon du digesteur. Plus l'alcalinité est élevée, moins la valeur du pH aura tendance à diminuer ou augmenter rapidement. L'alcalinité est mesurée en mmol/l ou mg/l de  $\text{CaCO}_3$ .

### Valeur de la DCO

La demande chimique en oxygène indique la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation des éléments oxydables dans le substrat de fermentation. Toutes les liaisons organiques oxydables sont oxydées à 100 % en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La valeur de la DCO semble être l'indicateur le plus fiable pour le potentiel énergétique d'un substrat de fermentation.

### Acides organiques/acides gras

Au cours des première et seconde étapes du processus de fermentation, des acides gras de faible poids moléculaire sont produits, en particulier l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide butyrique. S'agissant d'un processus de fermentation complet, les valeurs de concentration de ces éléments mesurés en tant qu'équivalents d'acide acétique sont comprises entre 500 et 3.000 mg/l. Dans ce cas, les processus biologiques du digesteur sont en équilibre, c'est-à-dire que la production d'acides est équilibrée par l'hydrolyse et la décomposition des acides par méthanisation. Si la concentration en acides dépasse 10.000 mg/l, alors la valeur du pH diminue en général en dessous de 7. Une diminution du pH à 6,4 entraîne, selon W. Bischofsberger [6], une inhibition

de pas moins de la moitié de la production de méthane pour une concentration en acide acétique de 1.000 mg/l. Les concentrations en acide acétique inférieures à 1.000 mg/l doivent être déterminées en utilisant la méthode de titrage AOV/TAC.

### Ammonium

De fortes concentrations en ions ammonium peuvent tout particulièrement être rencontrées lors de la décomposition par fermentation de substrats riches en protéines, par exemple en raison de l'utilisation d'herbes d'ensilage ou de déjections de volaille. L'ammonium se trouve dans un état d'équilibre (dépendant du pH) avec l'ammoniaque, toxique pour les bactéries. Si la valeur du pH augmente, cet équilibre est rompu en faveur de l'ammoniaque. Le contrôle régulier de la concentration en ammonium dans le digesteur garantit le fonctionnement sans problème d'une installation de biogaz.

### Contrôle des processus dans la pratique

L'adéquation des sondes de processus à ce type de contrôle, c'est-à-dire pour la mesure de la température, de la teneur en matière sèche, du pH et du potentiel d'oxydoréduction, a été testée sur une installation de biogaz de Hesse du nord (Allemagne) [7].

### Mesure du pH/potentiel d'oxydoréduction

L'électrode numérique utilisée pour les mesures du pH/potentiel d'oxydoréduction, du type pHD sc, est séparée du milieu de mesure du fait de sa conception encapsulée. Un pont salin spécial, insensible à la contamination, constitue le contact direct avec le milieu, nécessaire à la mesure. Ainsi, contrairement aux électrodes traditionnelles à diaphragme, la durée de vie du capteur est considérablement accrue, même dans les milieux chargés en particules, tels que les eaux de digesteurs. Les intervalles de net-

### Mesure en ligne de la valeur du pH et du potentiel d'oxydoréduction

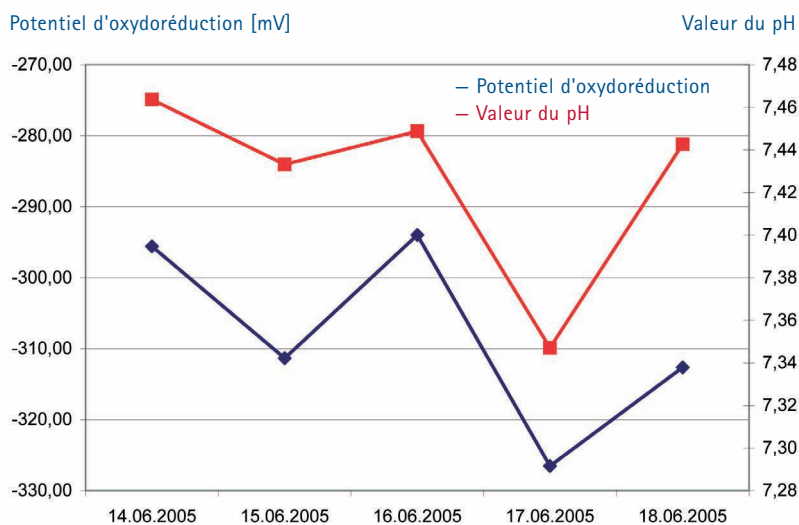


Fig. 4 : résultats des mesures effectuées dans la conduite de refoulement du digesteur d'une installation de biogaz en Hesse du nord, Allemagne

# Surveillance des processus dans la pratique

## Mesure comparative de la matière sèche

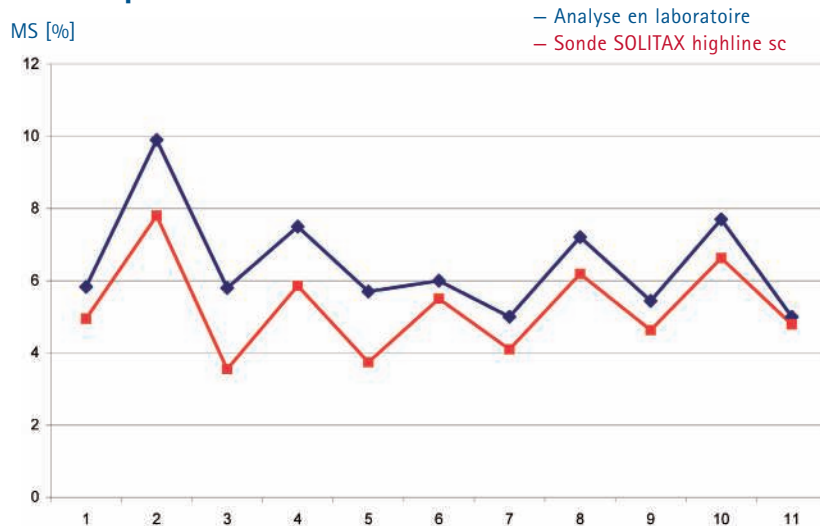


Fig. 5 : mesure comparative d'échantillons de digesteurs et de digesteurs secondaires à l'aide de la sonde SOLITAX highline et d'une méthode gravimétrique en laboratoire (substances filtrables)

toyage sont particulièrement espacés. La contamination des électrodes, due par exemple à la présence éventuelle de  $H_2S$ , est réduite et une pollution de l'électrolyte est également évitée.

Les courbes du pH et du potentiel d'oxydoréduction sont représentées à titre d'exemple sur la figure 4. Grâce au positionnement adéquat dans la plage de réglage d'une station de pompage, les divers paramètres sont déterminés et surveillés avec précision dans le digesteur ou le digesteur secondaire. Les valeurs de pH mesurées pendant la période d'essai (8 mois) ont fluctué entre 6,9 et 7,4. Dans le digesteur secondaire, la moyenne était de 7,38, la valeur minimale atteinte de 7,20 et la valeur maximale de 7,50. Ces résultats prouvent que la valeur du pH n'est pas constante à l'intérieur d'un digesteur, mais qu'elle subit des variations. Un résultat similaire a été obtenu avec la mesure des potentiels d'oxydo-réduction. Pour ce paramètre, la plage s'articule autour d'une moyenne de -392 mV, les variations s'étendent de -250 à -476 mV.

Ces valeurs montrent que les processus de fermentation doivent être bien compris et surveillés en conséquence, afin de garantir une exploitation optimale et rentable de l'installation de biogaz.

### Matière sèche (MS)

Les courbes de la figure 5 représentent une partie des mesures comparatives



Fig. 6 : poste de mesure photométrique : thermostat HT 200S, test en cuve, photomètre DR 2800

effectuées lors d'un programme de mesures de six mois sur une installation de biogaz. Les teneurs en matière sèche correspondantes ont été déterminées indépendamment de la couleur, à l'aide d'une sonde SOLITAX highline sc et d'un procédé de mesure de la lumière diffusée double dans l'infrarouge. Parallèlement aux mesures en ligne, la teneur en MS a été mesurée par gravimétrie dans un laboratoire de référence externe. En raison de la taille variable des particules de la boue, il faut généralement appliquer un facteur de correction spécifique à l'installation pour le réglage d'une sonde de mesure de la matière sèche. Les teneurs en matière sèche déterminées allaient de 3,8 à 10 %, alors que les résultats des mesures en laboratoire étaient à chaque fois légèrement supérieurs aux résultats des mesures en ligne effectuées sur site. Les deux courbes représentent toutefois fidèlement les variations des teneurs en matière sèche au cours du processus de fermentation et permettent donc une surveillance et un contrôle précis de l'installation.

### Surveillance des digesteurs par tests photométriques

Les paramètres les plus importants du processus de fermentation qui peuvent être surveillés par des méthodes chimiques ou photométriques sont les acides organiques produits en phase intermédiaire, la valeur de la DCO et la concentration en ammonium. Ces mesures étaient auparavant réalisées dans des laboratoires externes, ce qui présentait deux inconvénients majeurs : leur coût élevé et le long délai entre le prélèvement des échantillons et la disponibilité des résultats.

Une réaction tardive à des anomalies dans les processus des digesteurs peut gravement affecter la productivité des installations de biogaz, voire provoquer

la perte de la biomasse et donc la panne complète du système.

C'est pour cette raison que la surveillance directe et quasiment en temps réel des digesteurs à l'aide de tests en cuve photométriques est recommandée. Elle est d'ailleurs depuis longtemps utilisée comme la méthode la plus au point pour la surveillance des eaux usées.

L'adéquation des tests en cuve photométriques à la surveillance des paramètres acides organiques, ammonium et DCO a été testée sur de nombreux échantillons prélevés dans une installation de biogaz de co-digestion (1,5 MW<sub>th</sub>) située en Basse-Saxe. Les analyses de référence ont été réalisées par le laboratoire officiel d'une installation de traitement des déchets par voie mécanique/biologique proche. La comparabilité avec les résultats obtenus avec les méthodes normalisées correspondantes et la reproductibilité des résultats en cas de dilution et de tentatives de concentration étaient des facteurs essentiels pour l'évaluation.

Les échantillons du digesteur peuvent également être biologiquement actifs après leur prélèvement. Une décomposition ultérieure de l'acide acétique dans la matrice ne doit donc pas être exclue. Pour que les résultats des deux méthodes soient comparables, il est donc impératif d'observer un délai le plus court possible entre les mesures sur site, par exemple par test en cuve, et l'analyse selon les procédures normalisées dans le laboratoire classique. Outre les échantillons de l'installation de biogaz de co-digestion, de nombreux échantillons de l'installation de traitement des déchets par voie mécanique/biologique ont également été analysés.

De plus, les concentrations en acides organiques des échantillons de digesteurs de diverses installations de biogaz ont été analysées par chromatographie ionique (CI) et test photométrique rapide. La somme des composants individuels

### Série de dilutions LCK365 Acides organiques

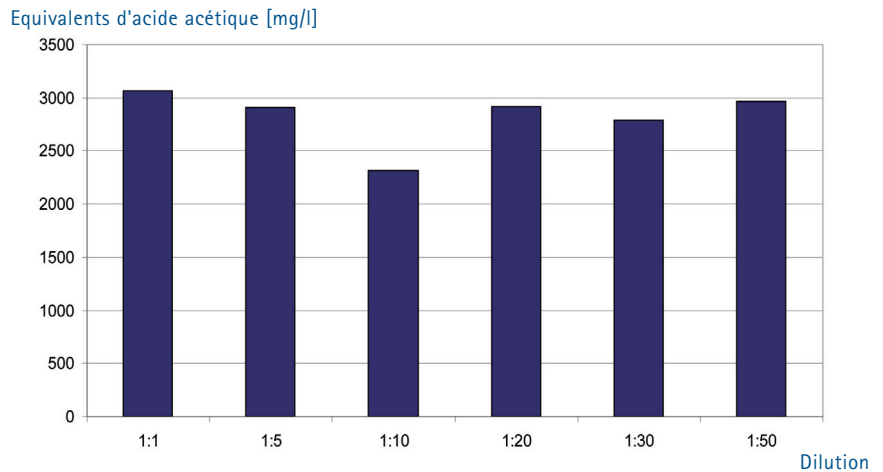


Fig. 7 : série de dilutions pour le contrôle de plausibilité concernant les acides organiques d'un échantillon de digesteur secondaire

déterminés par CI a été comparée à la quantité totale d'acides organiques mesurée par test photométrique.

#### Préparation des échantillons

La réalisation d'un test photométrique nécessite des solutions incolores et claires. Ainsi, une préparation minutieuse et conforme à la pratique des échantillons de digesteurs riches en particules est particulièrement importante. Les échantillons de digesteurs et digesteurs secondaires ont été soumis à une pré-dilution au 1/20. A cet effet, la pointe d'une pipette à usage unique a été coupée et le volume correspondant (25 ml, 5 x 5 ml) a été transféré progressivement dans un ballon rond de 500 ml. Puis l'échantillon pré-dilué a été séparé et soumis à une filtration sous pression de 6 bars dans un laboratoire classique, à l'aide d'un filtre à membrane en polycarbonate de 0,45 µm. Les mesures normalisées ont été effectuées à partir du filtrat ainsi obtenu. Les tests en cuve photométriques ont chacun été effectués sur 2 ml de l'échantillon préfiltré, centrifugé à 13.500 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant de 20 ml de cen-

trifugat clair et quasiment incolore obtenu à chaque centrifugation est ensuite utilisé pour les tests en cuve.

#### Plausibilité des mesures

Afin de déterminer la plausibilité des mesures, deux méthodes relativement simples peuvent en principe être appliquées : la dilution et la concentration [8]. Lors d'une série de dilutions, l'échantillon de départ déjà mesuré est progressivement dilué et à nouveau analysé. Une anomalie éventuelle est ainsi également abaissée et perd de son importance. Après la conversion (prise en compte du facteur de dilution), une modification significative du résultat de la mesure (augmentation ou diminution) survient en cas d'anomalie. Si la valeur déterminée reste quasiment constante, aucune anomalie propre à l'échantillon n'est constatée.

Lors du test de concentration, l'échantillon déjà analysé est soumis à une surconcentration par l'ajout de solution étalon. Après conversion du facteur de concentration et du volume absolu de la solution étalon utilisée, la valeur réelle mesurée doit correspondre à la valeur

# Mesures comparatives

## Tentative de concentration de l'acide acétique

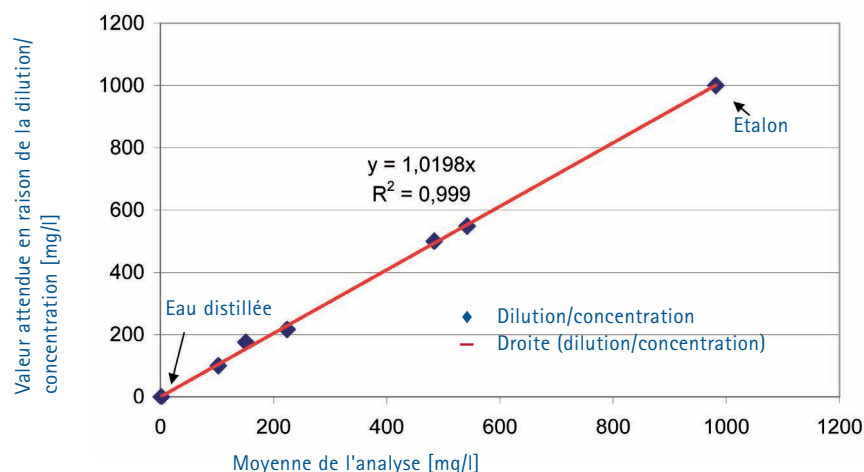


Fig. 8 : tentative de concentration pour l'évaluation de la plausibilité des acides organiques d'un échantillon de digesteur secondaire

théorique attendue, c'est-à-dire que la représentation graphique doit correspondre à une droite.

La figure 7 représente le résultat d'une série de dilutions effectuées au cours des mesures comparatives à long terme sur un échantillon de digesteur secondaire d'une installation de biogaz. Jusqu'à l'étape de dilution au 1/10, tous les résultats respectent la plage de tolérances, qui est bien plus étendue dans le cas de mesures d'échantillons riches en particules que dans le cas d'échantillons ne contenant pas de particules, en raison de l'erreur de dilution inévitable. La cause du résultat inférieur avec dilution au 1/10 est inconnue mais peut être imputée à l'incertitude déjà évoquée lors de la diminution de volume. Une anomalie de l'échantillon peut être exclue car les phases de dilution suivantes ne confirment pas cette tendance.

La tentative de concentration a été effectuée sur un échantillon provenant du digesteur secondaire d'une installation de biogaz de co-digestion. De l'acide acétique glacial a été utilisé comme solution étalon et dilué avec de l'eau distillée à une

concentration de 1.000 mg/l. La valeur la plus faible et la plus élevée de cette tentative de concentration étaient l'eau distillée et la solution d'acide acétique glacial diluée. La comparaison des valeurs réelles mesurées par rapport aux valeurs attendues donne une droite avec une corrélation de 0,999. Ce rapport quasiment linéaire indique l'absence d'anomalie dans cet échantillon (cf. figure 8).

### Mesures comparatives par rapport aux méthodes normalisées

Les mesures comparatives, entre les tests en cuve photométriques et les méthodes normalisées correspondantes, ont été effectuées dans le laboratoire interne d'une installation de traitement des déchets par voie mécanique/biologique et dans le laboratoire classique sur le site de l'installation.

La mesure des acides organiques a été effectuée selon le DEVH21. Le laboratoire interne a utilisé le test en cuve LANGE LCK365 Acides organiques [9]. L'étape d'hydrolyse nécessaire à la détermination des équivalents d'acide acétique a été réalisée par chauffage de 10 minutes

à 100 °C dans un thermostat sec préalablement mis à température. Puis l'échantillon clair et incolore refroidi à la température ambiante a été analysé à l'aide du test en cuve. Les particules ou colorations intenses peuvent, comme dans toutes les méthodes photométriques, influencer sur les résultats de la mesure et doivent donc être éliminées à l'aide d'une filtration par un filtre de 0,45 µm ou une dilution supplémentaire.

La mesure de la concentration en ammonium d'un échantillon de digesteur secondaire a été effectuée à l'aide du test en cuve LANGE LCK302 [10] et de la méthode photométrique DEV E5.

La DCO (demande chimique en oxygène) a été déterminée à l'aide de la méthode DEVH44, ainsi que du test en cuve LANGE LCK514 [11]. Les deux procédés ne se différencient pas du point de vue des réactifs nécessaires, mais du temps de mesure. Grâce à l'utilisation d'un thermostat haute température spécial HT 200S le temps de mesure de normalement deux heures a été réduit à 15 minutes.

La figure 9 illustre les courbes des mesures comparatives effectuées quasiment simultanément entre le test en cuve et la méthode normalisée. En raison des plages de mesures prédéfinies des tests en cuve et de la concentration relativement élevée des paramètres à mesurer, tous les tests photométriques ont dû être dilués. Les échantillons de DCO et les échantillons de détermination des acides organiques ont été dilués au 1/20, centrifugés, puis analysés. Les échantillons d'ammonium présentaient encore de faibles colorations isolées après la centrifugation, de telle sorte qu'une étape de dilution supplémentaire (1/50) a été nécessaire.

Les mesures comparatives effectuées s'étendent sur plusieurs mois. Force est de constater que dans le cas des mesures de l'ammonium et de la détermi-

nation des acides organiques, une bonne comparabilité a été obtenue entre les deux méthodes sur le plan de la précision des mesures. Les deux tests en cuve sont donc adaptés à la surveillance de ces paramètres de régulation extrêmement importants dans les processus de production de biogaz.

Les résultats des méthodes de détermination de la DCO présentent quelques différences : des écarts de hauteur peuvent être observés sur la représentation graphique. Ces écarts reflètent toutefois les modifications de concentration correspondantes de la matière organique dans le digesteur/digesteur secondaire. Dans ce cas, un facteur de correction spécifique à l'installation doit être appliqué.

### Mesures comparatives pour la chromatographie ionique (CI)

Les résultats du test en cuve acides organiques et de la procédure normalisée (distillation à la vapeur d'eau et titrage des équivalents d'acide acétique) donnent chacun la somme des différentes substances individuelles. Une indication sélective de la concentration des substances individuelles disponibles au départ, telles que l'acide propionique, butyrique ou acétique, n'est pas possible. Afin d'obtenir également une indication sur la concentration des différentes substances présentes et de déterminer si la somme obtenue par le test en cuve ou par distillation à la vapeur d'eau correspond aux résultats individuels de la chromatographie ionique, divers échantillons de digesteurs ont en plus été mesurés par chromatographie ionique et comparés aux résultats du test photométrique rapide.

La préparation de ces échantillons de mesure était largement simplifiée par rapport aux mesures comparatives précédentes, en raison de la faible teneur en MS (bien inférieure à 10%). Une filtration simple via un filtre plissé était en général suffisante.

### Mesures comparatives, tests en cuve et analyses normalisées

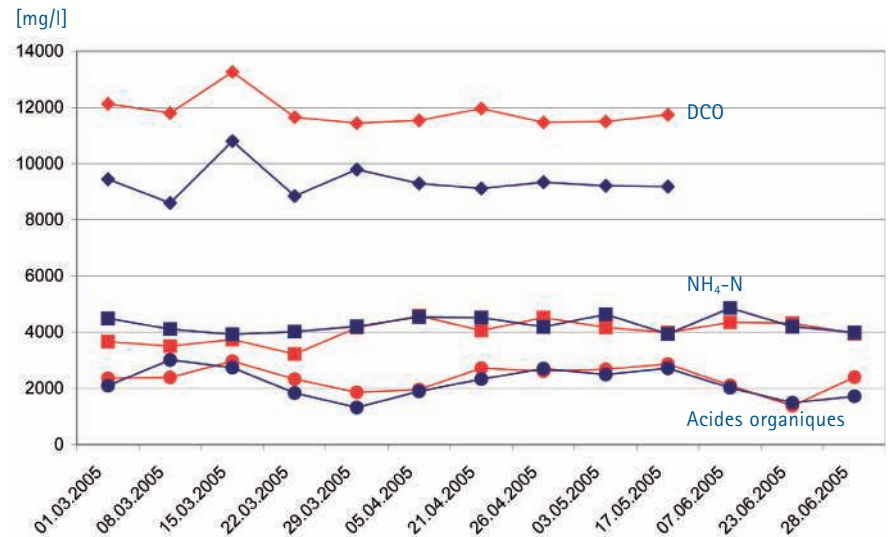


Fig. 9 : mesure comparative des tests en cuve photométriques (en rouge) et des méthodes normalisées (en bleu), échantillon du digesteur secondaire d'une installation de biogaz

### Analyse par chromatographie ionique

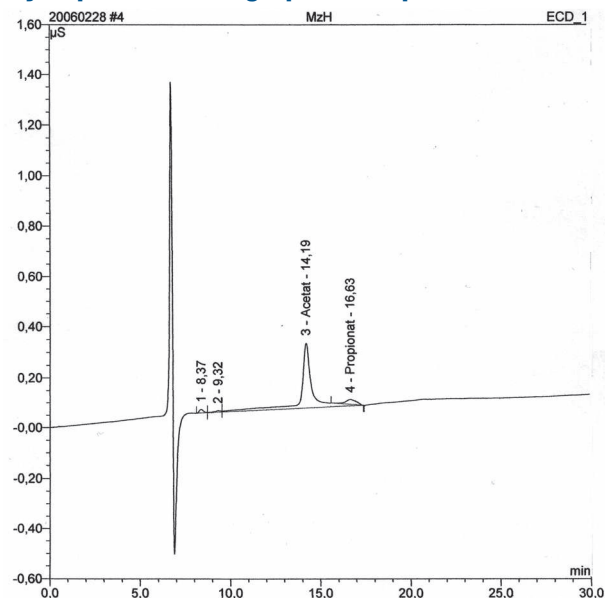
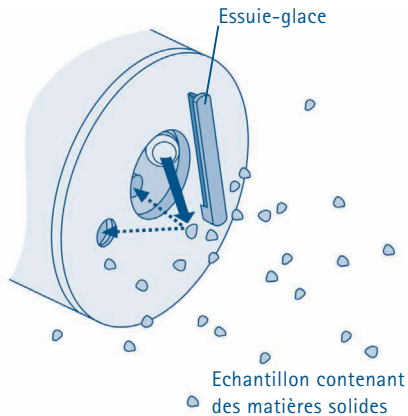


Fig. 10 : chromatogramme ionique d'un échantillon de digesteur contenant les composants acétate, lactate, propionate et n-butyrate

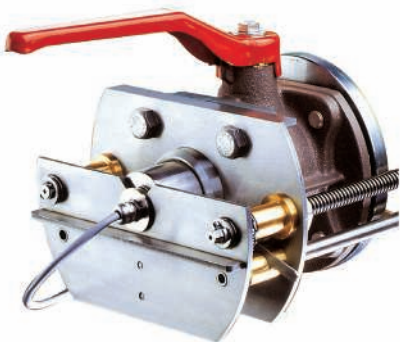
# Technique de mesure applicable aux installations de biogaz



Sonde autonettoyante SOLITAX highline sc pour déterminer la teneur en matières solides



Capteur pHD sc pour les mesures du pH et du potentiel d'oxydoréduction



Armature d'installation sécurisée pour la sonde SOLITAX highline sc

Composants	Concentration [mg/l]	Acides organiques Test rapide [mg/l]	Ecart [%]
<b>Echantillon I</b>			
Acétate	1.768,7		
Lactate	81,63		
Propionate	296,4		
n-butyrate	88		
<b>Total</b>	<b>2.234,73</b>	<b>2.530</b>	<b>13</b>
<b>Echantillon II</b>	<b>1.227,45</b>	<b>1.340</b>	<b>9</b>
<b>Echantillon III</b>	<b>3.937,93</b>	<b>4.130</b>	<b>5</b>
<b>Echantillon IV</b>	<b>1.941,69</b>	<b>2.070</b>	<b>7</b>

Tab. 2 : résultats de la chromatographie ionique des différents composants comparés aux résultats du test photométrique rapide

Les mesures ont été effectuées par le bureau d'ingénierie Lars Stahmer de Brême. Jusqu'à 100 échantillons de digesteurs y sont analysés chaque semaine, afin de déterminer leur teneur en nitrate d'ammonium, la valeur de la DCO et leur concentration en acides organiques. Les résultats de la chromatographie ionique de l'échantillon I mettent en évidence quatre substances organiques individuelles dans le digesteur : acétate, lactate, propionate et n-butyrate. La somme des concentrations individuelles donne 2.234,73 mg/l d'acides organiques (tab. 2). Le test photométrique a déterminé une somme de 2.530 mg/l. L'écart est de 13% pour cet échantillon. Il représente toutefois, au vu de l'erreur de dilution déjà évoquée à plusieurs reprises (échantillon riche en matières solides), un très bon résultat. Les analyses par chromatographie ionique présentées ci-après indiquaient des écarts bien plus faibles. Ces résultats démontrent que le test en cuve présente également une bonne comparabilité par rapport aux résultats de la méthode normalisée CI en ce qui concerne la mesure des acides organiques. De plus, la somme des substances individuelles déterminées par CI est

également comparable aux sommes des tests photométriques et de la distillation à la vapeur d'eau.

## Résumé

Les processus de décomposition des installations de biogaz exploitées à titre commercial se produisent dans un système microbiologique sensible. Un rendement de production de gaz élevé, rentable et des produits de fermentation facilement réutilisables par l'agriculture ne peut être obtenu que si les conditions d'ensemble définies sont scrupuleusement respectées.

La méthode de mesure en ligne présentée pour la mesure du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la teneur en matière sèche et de la température, ainsi que les tests en cuve photométriques utilisés par le laboratoire de l'installation permettent de surveiller les processus de fermentation directement sur site, à faible coût, quasiment en temps réel et avec une grande précision, afin de garantir une gestion efficace de l'installation de biogaz. L'investissement requis dans ce cas est faible, comparé aux risques d'erreur de commande au niveau du digesteur.

### Poste de mesure pour les analyses en laboratoire

DR 2800	Spectrophotomètre compact et performant, avec une plage de longueurs d'onde de 340-900 nm pour les analyses de routine et les applications propres ; dispositif de lecture des codes barres (IBR) pour l'évaluation automatique des tests en cuve ; écran graphique rétroéclairé avec commande tactile des menus ; fonctionnement à piles ou sur secteur
LT 200	Thermostat sec pour les mesures standard ou spéciales ; préprogrammé pour la mesure de la DCO, de l'azote total, du phosphore total, du COT, des acides organiques, des métaux, etc.
Tests en cuve	Réactifs prêts à l'emploi avec sécurité optimale pour l'utilisateur ; procédé reconnu, extrêmement précis ; plus de 80 paramètres et plages de mesure



Spectrophotomètre DR 2800 avec divers réactifs pour l'analyse de l'eau

### Installation pour la mesure en ligne dans la conduite de pompage centrale

SOLITAX highline sc	Sonde en acier inoxydable avec procédé de mesure de la lumière diffusée par absorption dans l'infrarouge, pour la mesure des solutions colorées et des boues dans les conduites. Plage de mesure : 0,001...150,0 g/l de MS Référence LXV424.99.00200 Accessoire : armature de sécurité LZX337 (installation et démontage lorsque la conduite est pleine)
pHD sc pH	pH-mètre différentiel numérique, haute résistance Sonde à encastrer, matériel : PEEK Plage de mesure : 0...14 pH Référence DPD2P1.99 Accessoire : armature d'installation manuelle dans une conduite pour pHD, acier inoxydable, 6136800
pHD sc ORP	Sonde de mesure du potentiel d'oxydoréduction différentielle, numérique, haute résistance Sonde à encastrer, matériel : PEEK Plage de mesure : -2.000...2.000 mV Référence DRD2P5.99 Accessoire : armature d'installation manuelle dans une conduite pour pHD, acier inoxydable, 6136800
Transmetteur SC 1000	Un système de transmetteur SC 1000 se compose d'un module affichage LXV 402 et d'un ou plusieurs modules sondes LXV400. Il est configuré par module selon les besoins du client et peut être utilisé à tout moment pour connecter d'autres analyseurs, capteurs, relais, modules d'entrées et de sorties analogiques, ainsi que des modules interfaces bus supplémentaires. Chaque module peut commander jusqu'à huit capteurs.
Autres	
Transmetteur SC 100	Commande jusqu'à deux capteurs



Thermostat sec pour toutes les mesures standard



Test en cuve LCK365 pour la détermination des acides organiques

# Bibliographie

## Bibliographie

- [1] Loi allemande relative aux énergies renouvelables (EEG)
- [2] Nawaro kommunal, Ausgangsmaterialien für die Biogasnutzung (Installations NaWaRo municipales, matériaux de départ pour l'utilisation de biogaz), 2004.
- [3] Wikipédia, encyclopédie libre, 2005
- [4] Instrumentation, Control and Automation for full-scale Manure-based Biogas Systems (Instruments, contrôle et automatisation des systèmes de biogaz de grande envergure utilisant des engrais), Dr. J. Wiese \* et Dr. M. Haeck, IWA publications 2006
- [5] Biogasanlagen in der Landwirtschaft (Installations de biogaz dans l'agriculture), AID Infodienst Verbraucherschutz, 2005
- [6] Bischofsberger, W. et al. : Anaerobtechnik (Méthode anaérobie), Heidelberg 2005

- [7] Dr. Jürgen Wiese, EnerCess GmbH, Robert-Bosch-Str. 7, 32547 Bad Oeynhausen ; tél. : 05731/15339-0 ; fax : 05731/15339-30 ; e-mail juergen.wiese@enercess.de ; site Web : www.enercess.de
- [8] Analytische Qualitätssicherung in der Betriebs-Analytik (Assurance qualité des analyses des installations), Anwendungsbericht Ch. No. 52, HACH LANGE, 1997
- [9] Arbeitsvorschrift Küvetten-Test Organische Säuren LCK365 (Consignes d'utilisation du test en cuve LCK365 Acides organiques), HACH LANGE
- [10] Arbeitsvorschrift Küvetten-Test Ammonium LCK302 (Consignes d'utilisation du test en cuve LCK302 Ammonium), HACH LANGE
- [11] Arbeitsvorschrift Küvetten-Test CSB LCK514 (Consignes d'utilisation du test en cuve LCK514 DCO), HACH LANGE

## HACH LANGE Services



Une question technique ou commerciale, un conseil ou une information... Nous sommes à votre disposition.



Support sur site par notre équipe de techniciens.



Séminaires et ateliers : formation supplémentaire et échange d'expérience pour l'analyse pratique.



Assurance qualité complète avec solutions d'étalons standards, vérification des instruments et solutions de test.



Maintenance garantie de tous les instruments grâce à des contrats de service et d'entretien flexibles.



[www.hach-lange.com](http://www.hach-lange.com)  
Contenu actualisé et sécurisé, avec téléchargements, informations et achats en ligne.



Titrateur automatique pour déterminer le volume des acides organiques



Test en cuve LCK 114 pour déterminer la DCO

**HACH LANGE NV/SA**  
Motstraat 54  
B-2800 Mechelen  
Tel. +32 (0)15 423500  
Fax +32 (0)15 416120  
info@hach-lange.be  
www.hach-lange.be



Tel. +32 (0)15 42 35 00

