



**HAL**  
open science

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

Cyrille Charnier, Eric Latrille, Jérémie Miroux, Jean-Philippe Steyer

### ► To cite this version:

Cyrille Charnier, Eric Latrille, Jérémie Miroux, Jean-Philippe Steyer. SNAC: Système de titration pour l'ammoNiac, les Acides gras volatils et le Carbone inorganique. Journées Recherche et Industrie Biogaz méthanisation, Association Technique Energie Environnement (ATEE). FRA., Feb 2016, Limoges, France. hal-01595424

**HAL Id: hal-01595424**

**<https://hal.science/hal-01595424>**

Submitted on 3 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



biogaz méthanisation

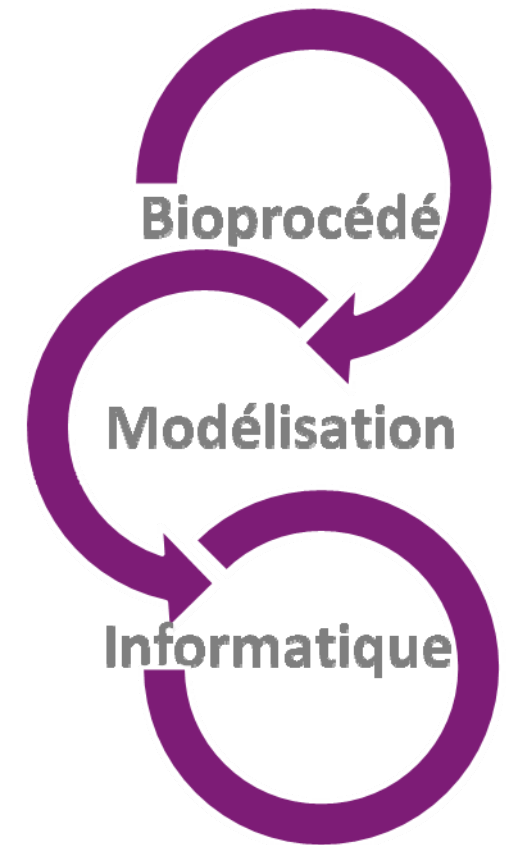
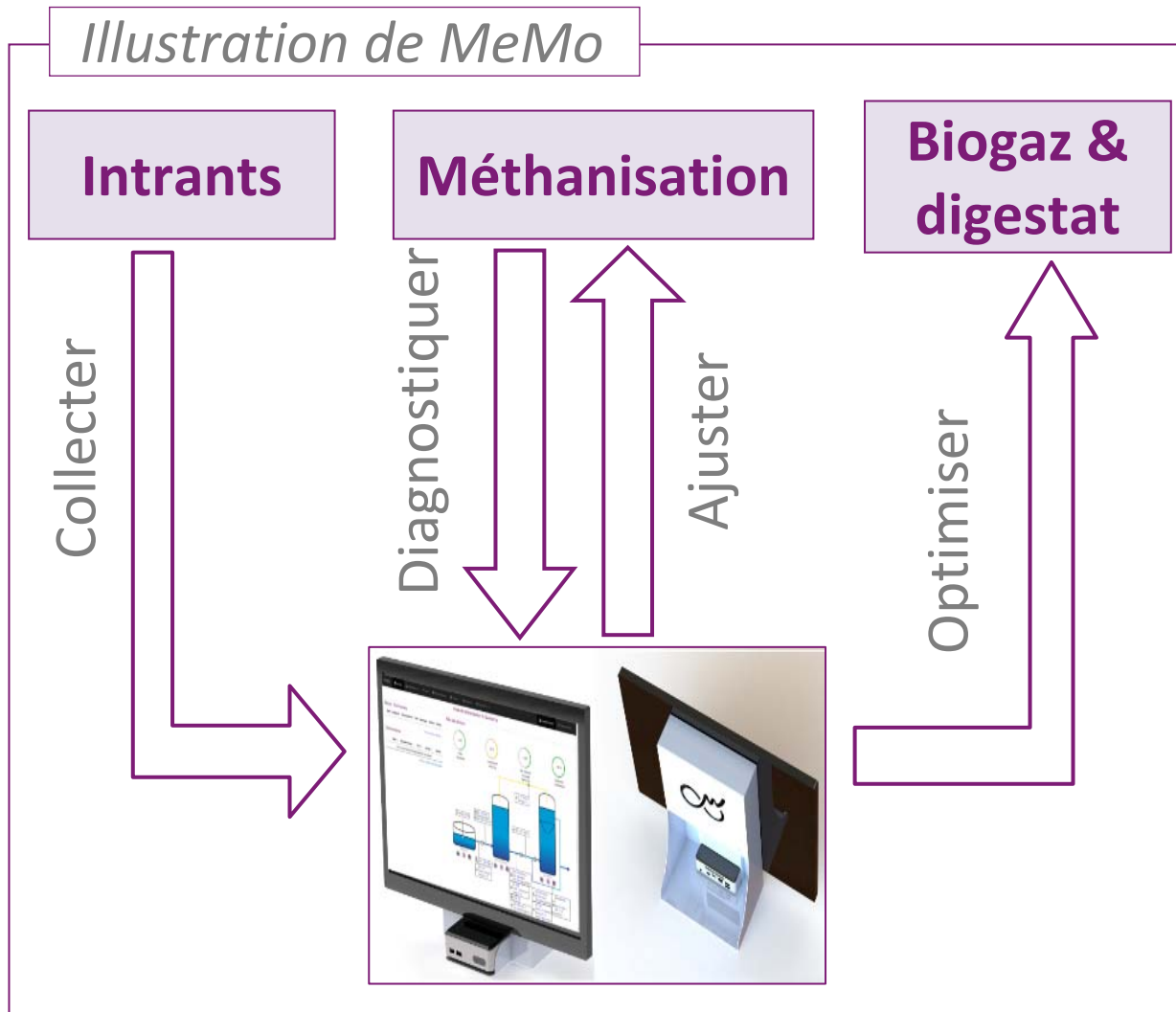


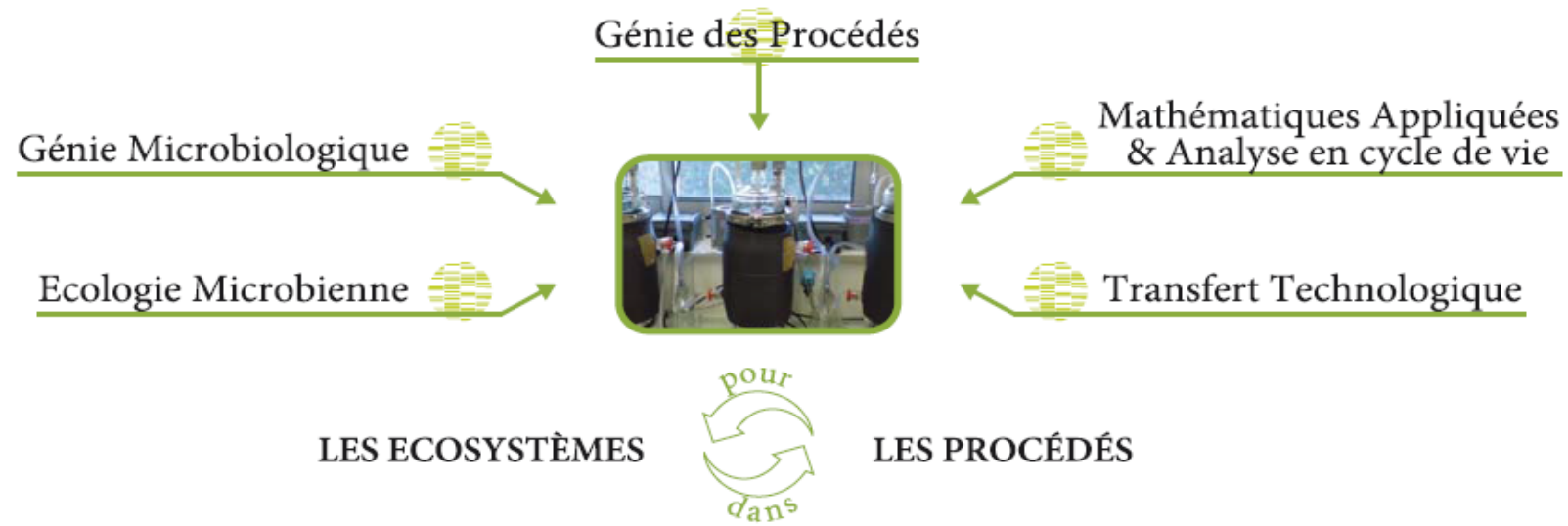
# **SNAC: Système de titration pour l'ammoNiac, les Acides gras volatils et le Carbone inorganique**

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

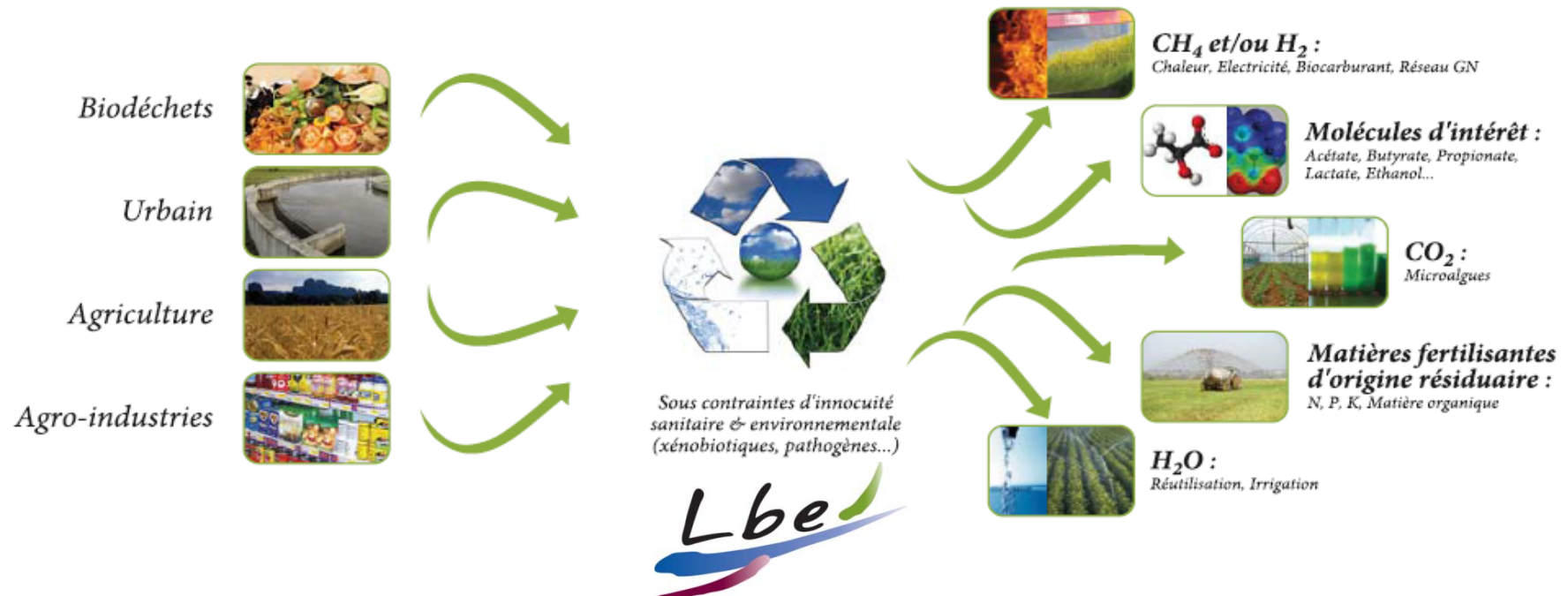
BioEnTech développe et met en œuvre des solutions innovantes dédiées aux unités de méthanisation

## 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**

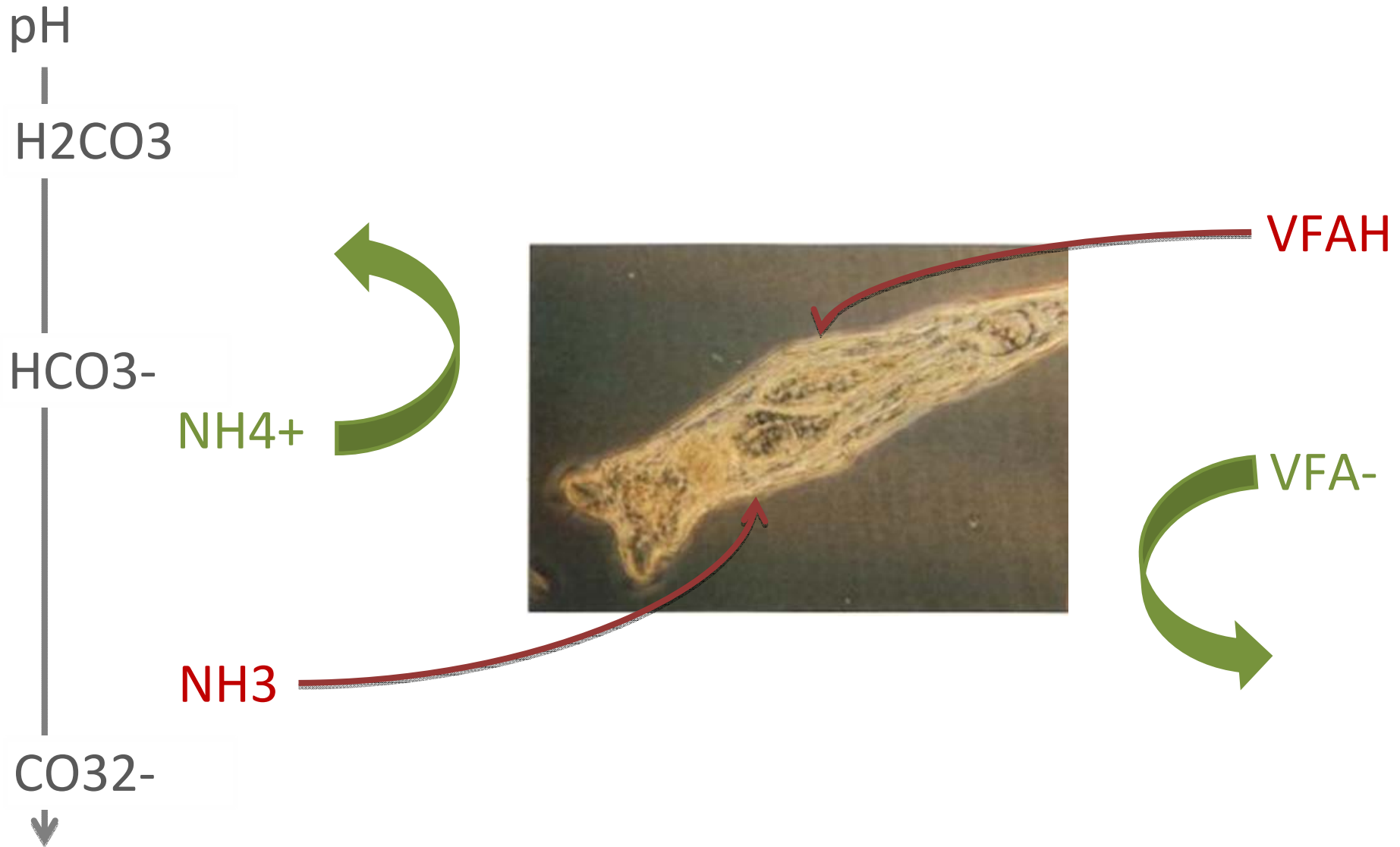


Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Energie

- 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 pHmètrie. 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,  $\beta$  la capacité tampon de la solution)*

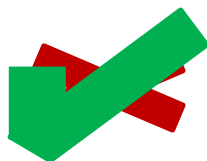
Expérience



Modèle [x1;y1]



Modèle [x2;y2]



Concentration

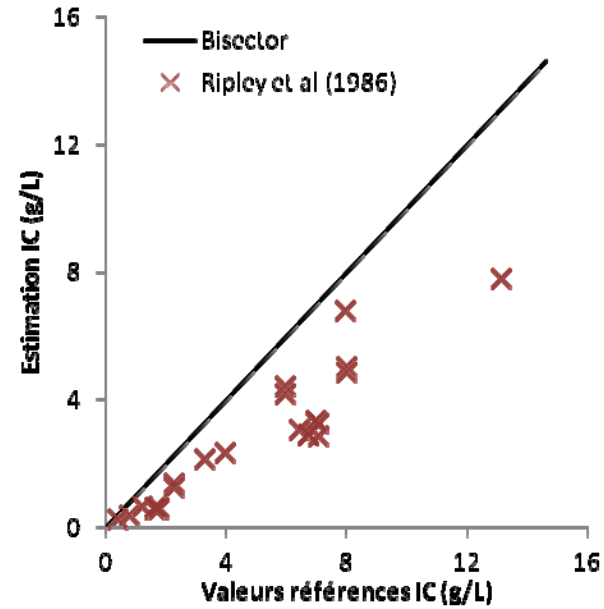
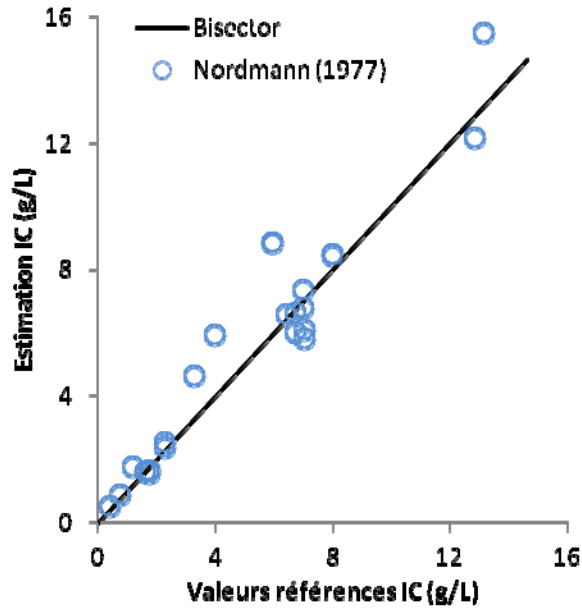
=

[x2;y2]

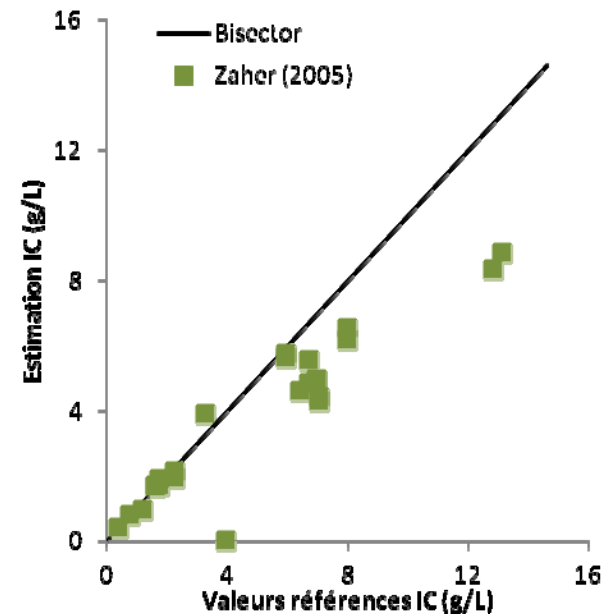
# 3.

## Estimation du carbone inorganique

### Méthodes existantes



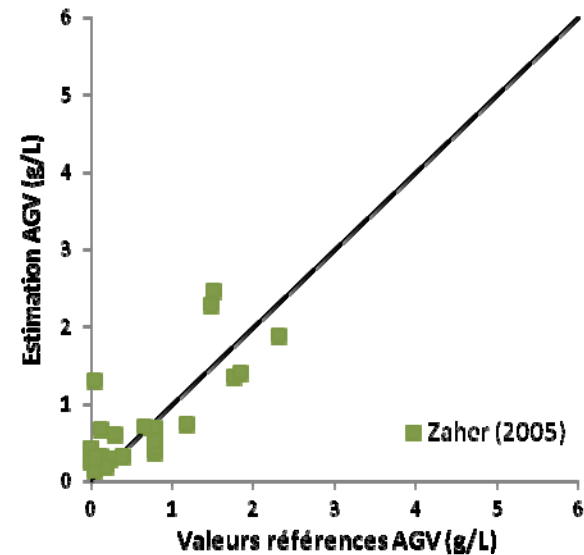
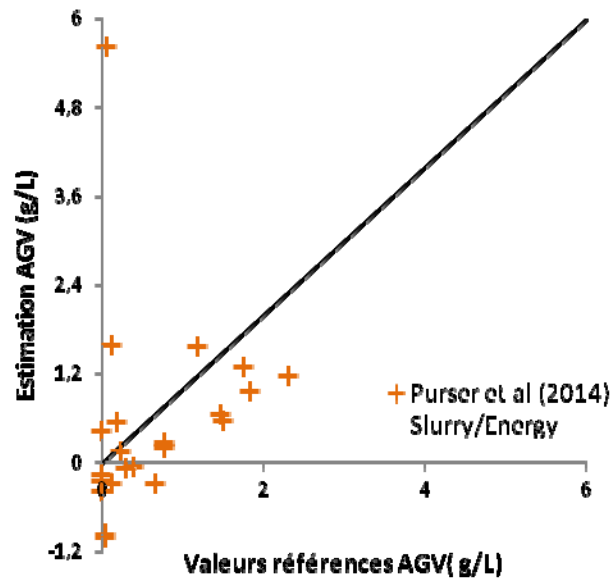
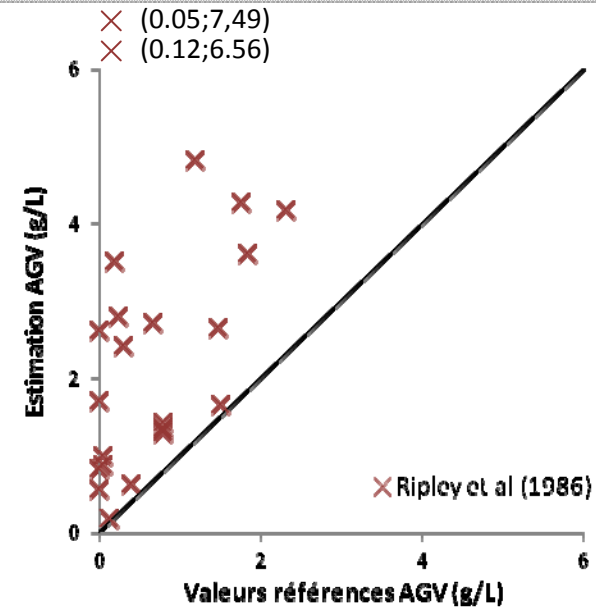
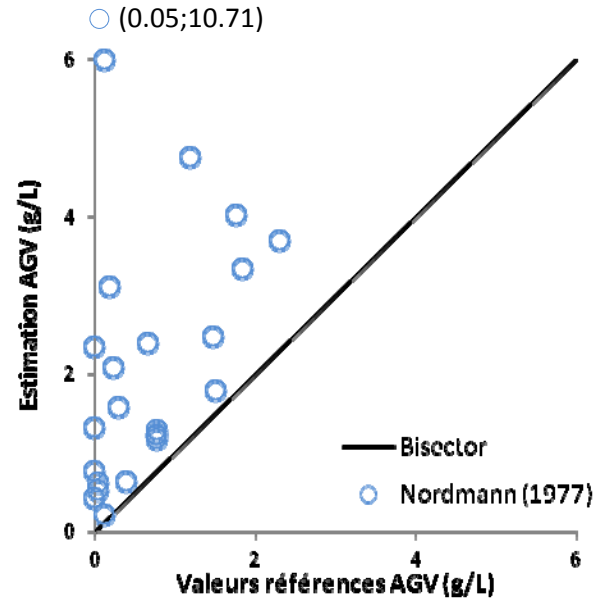
Purser et al (2014)  
Similaire à  
Nordmann (1977)



# 4.

## Estimation des acides gras volatils

### Méthodes existantes

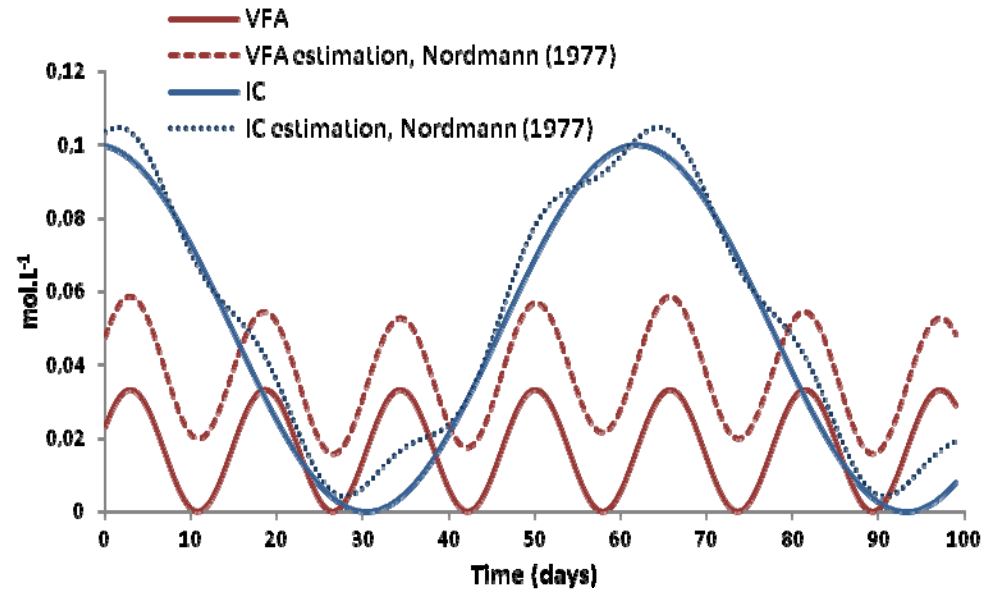
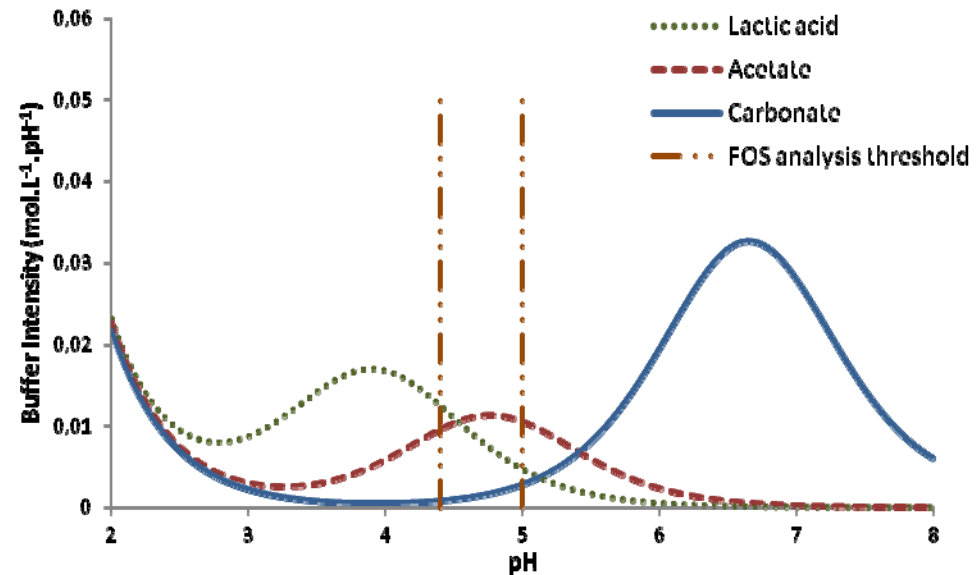


# 5. Résultat des méthodes existantes

## 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

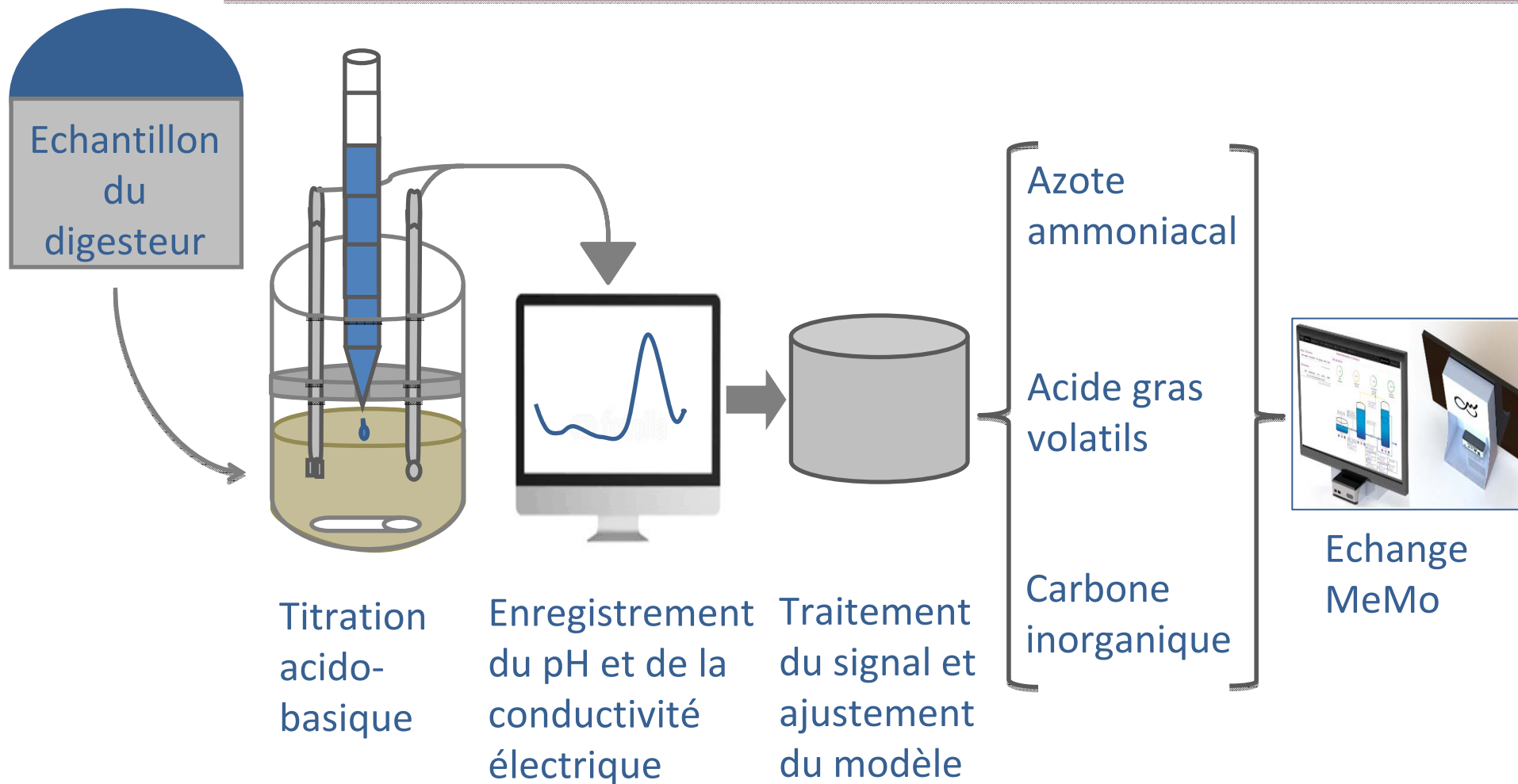
- ❖ Concept

- ❖ Implémentation de la conductivité

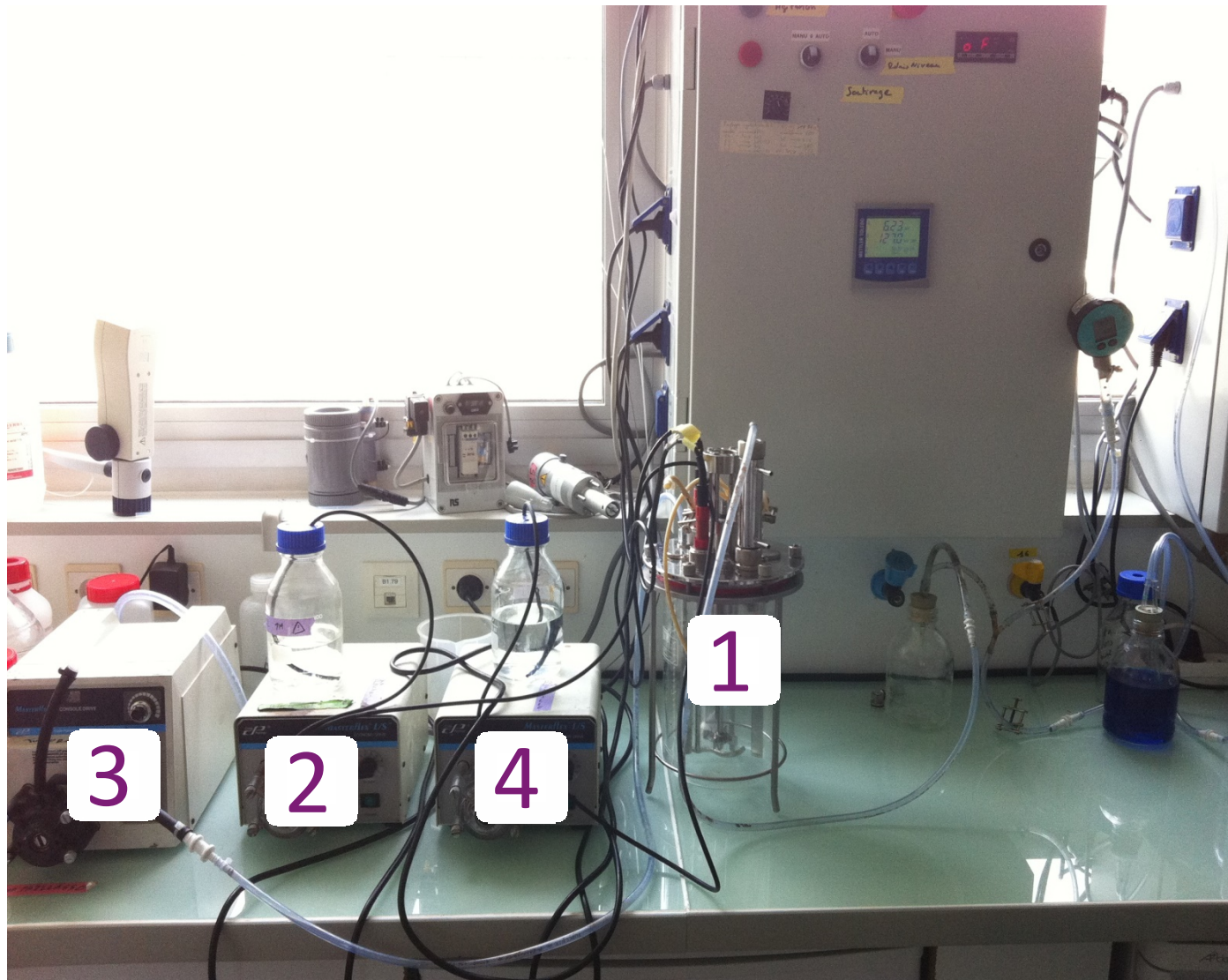
- ❖ Performances du capteur

# 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<sub>2</sub>

4. Titration basique

# 3. Implémentation de conductivité

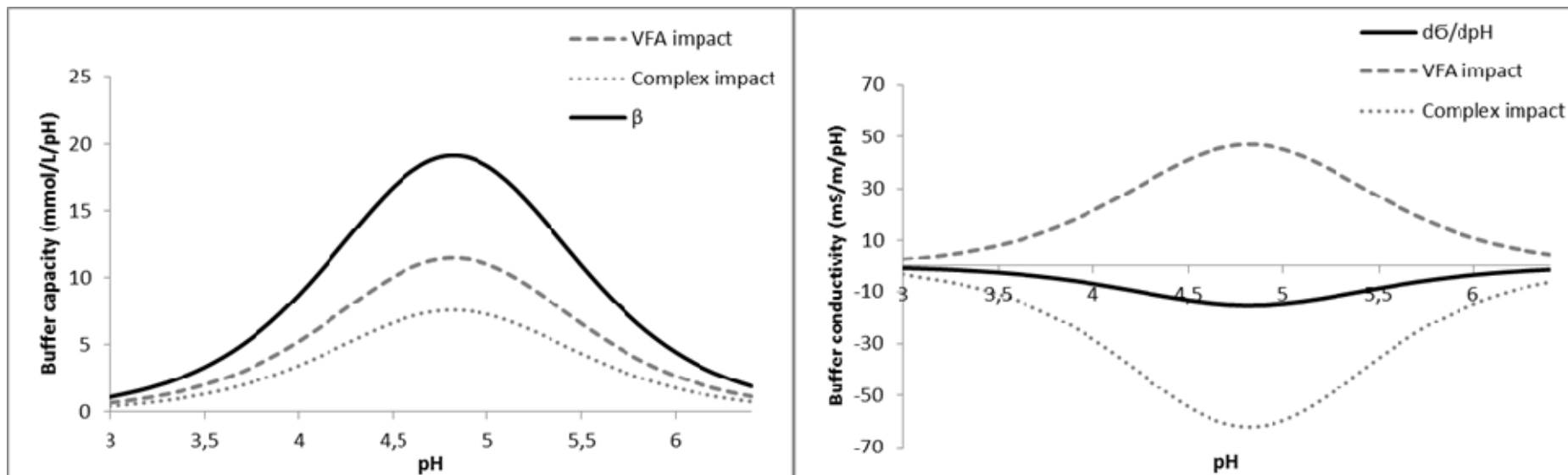
## Modélisation



- **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

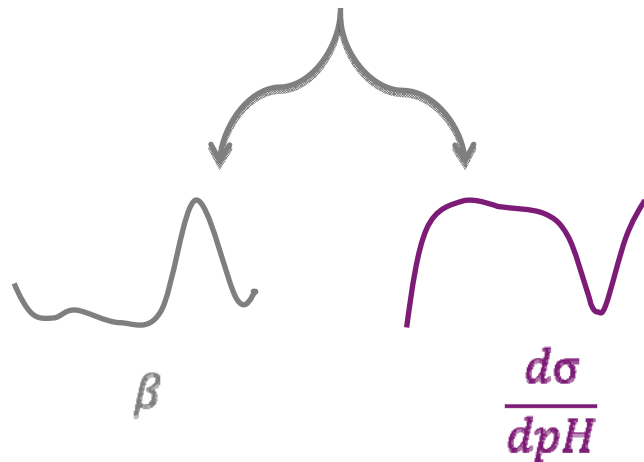
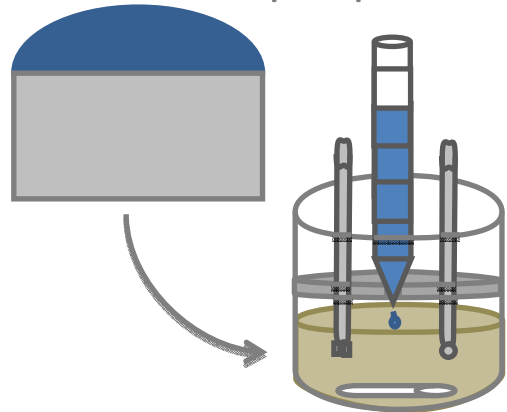


# 4. Implémentation de conductivité

## Estimation des concentrations



Titration suivi par pH et conductivité

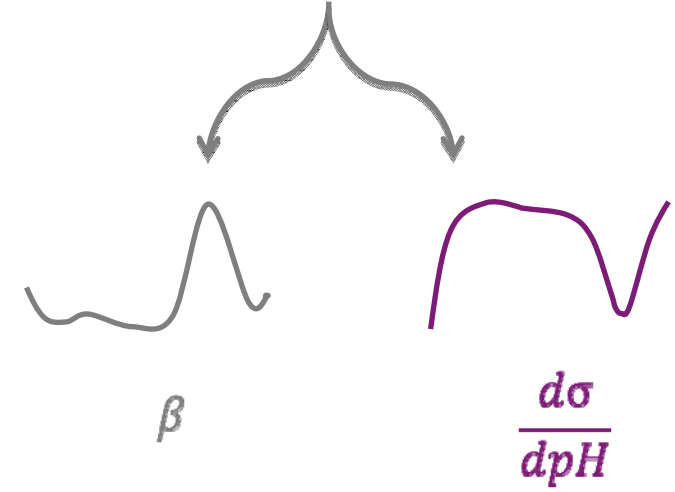


≠  
=

[IC] [AGV] [TAN]

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

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

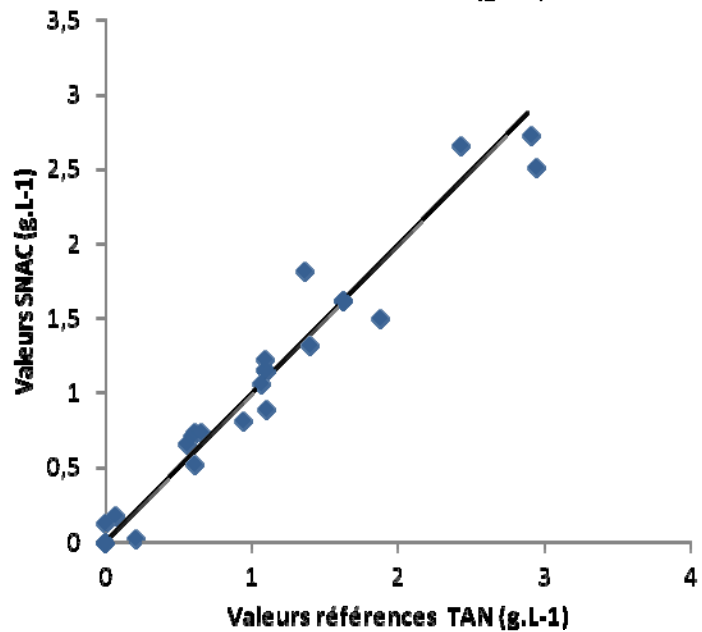
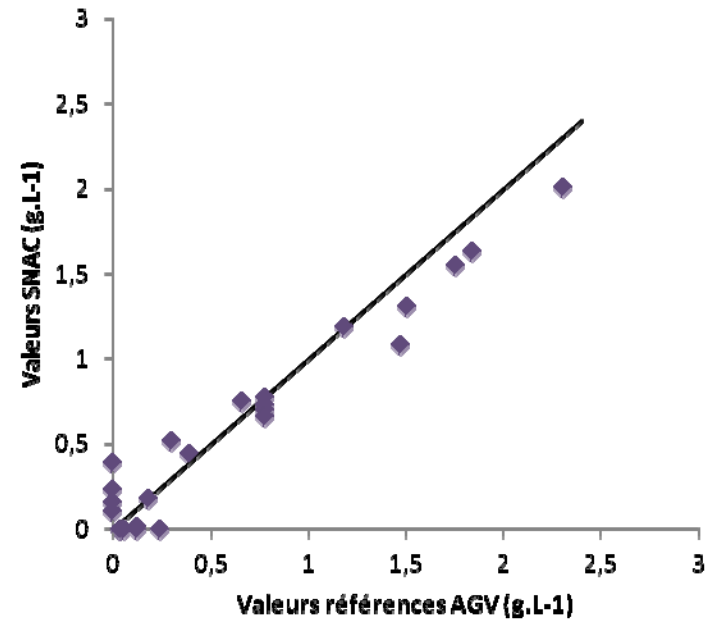
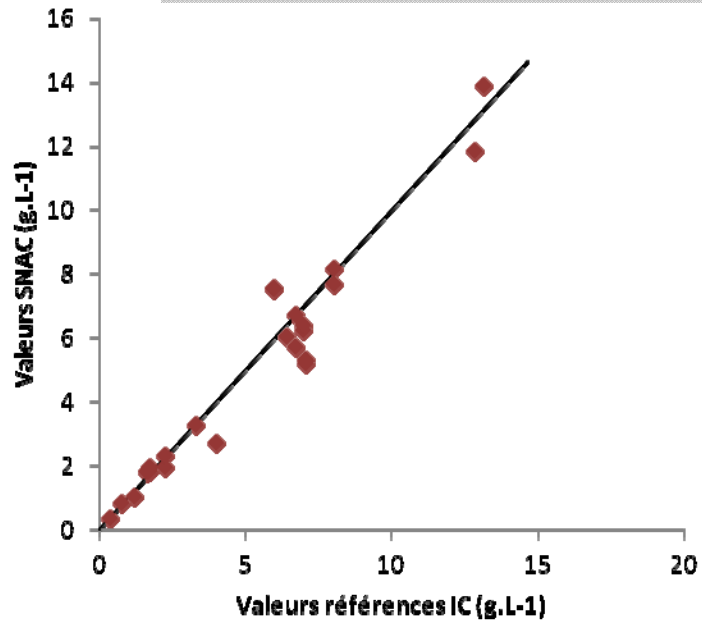


[IC] [AGV] [TAN] expérimentale = [IC] [AGV] [TAN] modèle

# 5.

## SNAC: performances

NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, AGV, IC

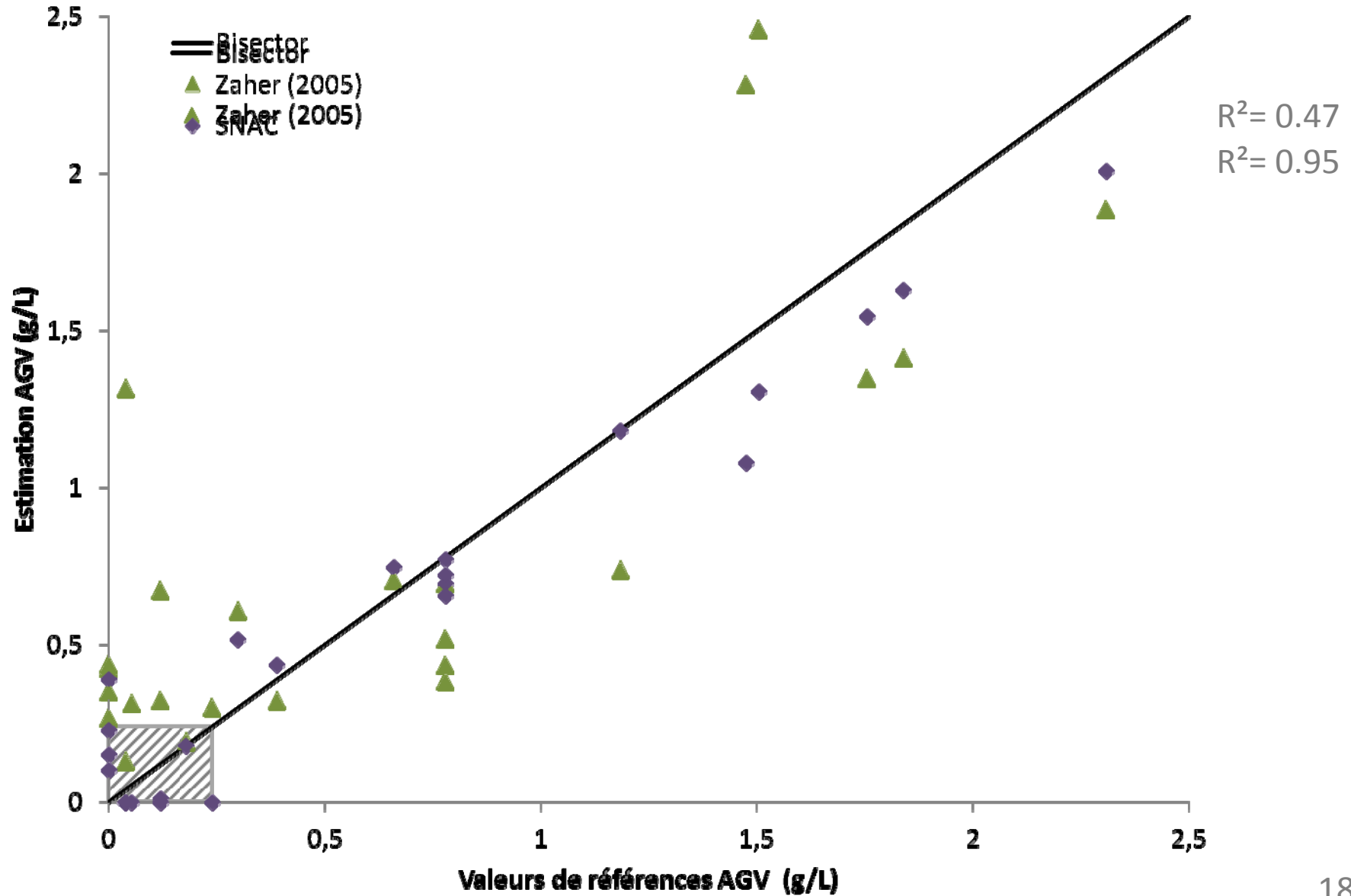


	Erreur type (g/L)	R2
TAN	0,18	0,95
AGV	0,14	0,95
IC	0,79	0,94

# 6.

## Comparaison acides gras volatils

Zaher (2005) ou le capteur SNAC

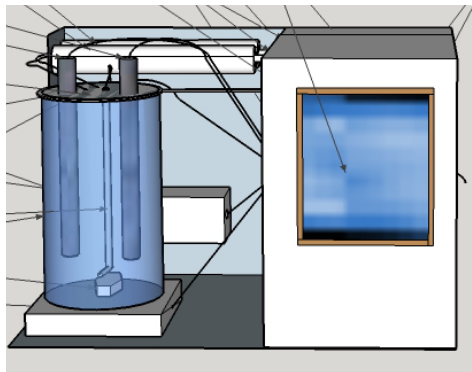


# 7. Diagnostique du procédé

• 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 17  


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
<b>VFA</b>					
R <sup>2</sup>	0.02	0.05	0.03	0.59	0.95
Maximal error (mol.L <sup>-1</sup> )	0.177	0.124	0.092	0.021	0.007
mean relative error	0.039	0.031	0.021	0.007	0.002
<b>IC</b>					
R <sup>2</sup>	0.91	0.87	ND	0.87	0.94
Maximal error (mol.L <sup>-1</sup> )	0.048	0.088	ND	0.074	0.030
mean relative error	0.018	0.012	ND	0.015	0.013
<b>TAN</b>					
R <sup>2</sup>	ND	ND	ND	0.82	0.95
Maximal error (mol.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	0.067	0.026
mean relative error	ND	ND	ND	0.013	0.010