

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie mécanique

État de la dégradation d'un moteur diesel en  
fonctionnement bicarburant utilisant du biogaz  
non traité et préchauffé pour la production  
d'énergie électrique

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie mécanique

Mark MAIZONNASSE

Jury: Jean-Sébastien PLANTE, ing, Ph. D. (directeur)  
Nicolas GALANIS, ing, Ph. D.  
Bernard MARCOS, ing, Ph. D.

Sherbrooke (Québec), Canada

OCTOBRE 2011

IV-2173



**Library and Archives  
Canada**

**Published Heritage  
Branch**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque et  
Archives Canada**

**Direction du  
Patrimoine de l'édition**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Your file Votre référence  
ISBN: 978-0-494-83734-4**

**Our file Notre référence  
ISBN: 978-0-494-83734-4**

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**Canada**



# RÉSUMÉ

La production et l'utilisation du biogaz, énergie renouvelable issue principalement de déchets, constituent une alternative aux énergies fossiles et contribuent à la baisse des émissions de gaz à effet de serre.

Cependant, le biogaz contient des éléments sulfureux, dont le sulfure d'hydrogène. Ces éléments sulfureux sont responsables de la sulfidation et de la corrosion par l'acide sulfurique. Ces phénomènes de dégradation sont les causes principales de la détérioration anticipée de chauffe-eaux, génératrices et moteurs.

L'utilisation du biogaz est donc synonyme de traitement afin d'enlever toute trace de soufre et permettre une utilisation sécuritaire pour les équipements. Par contre, ce traitement est très onéreux et n'est donc qu'à la portée des grosses firmes ou exploitations agricoles.

Le but de ce projet est de populariser l'utilisation du biogaz en permettant son utilisation à prix minime et sans négliger la durée de vie des installations. Ainsi l'objectif est de limiter la dégradation d'un moteur ayant subi des modifications mineures d'un point de vue économique.

De précédentes recherches ont montré que l'étendue des dégâts causés par les phénomènes de sulfidation et de corrosion par l'acide sulfurique pouvait être amoindrie avec une augmentation de la température.

Les modifications effectuées sur le moteur de ce projet consistent donc en un système de préchauffage/séparateur de phase du biogaz avec l'échappement du moteur. De plus, un changement d'huile moteur avec un indice de basicité plus important, contrant les effets de la formation d'acide sulfurique dans le moteur, est effectué.

Des tests expérimentaux sur 550 heures ont été effectués avec du biogaz avec et sans préchauffage sur un moteur diesel Yanmar L48V (3.1 kW). La dégradation du moteur a été suivie par des observations visuelles, prises de masses et mesures des pièces essentielles du moteur. Des analyses d'huile moteur ainsi que des mesures de pression dans le cylindre ont aussi été effectuées.

Les résultats montrent que le moteur a subi moins de dégradation provenant du test avec du biogaz préchauffé et ouvrent la porte à pousser les recherches dans cette direction avec d'autres paramètres, sur une plus longue période de tests et avec de plus grosses génératrices.

**Mots-clés :** biogaz non traité, préchauffage, moteur diesel mixte, bicarburant, sulfure d'hydrogène



# REMERCIEMENTS

Le présent projet a été réalisé dans le cadre du programme de R&D de la Chaire CRSNG en efficacité énergétique industrielle, établie en 2006 à l'Université de Sherbrooke. L'auteur remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada, Hydro Québec, Rio Tinto Alcan et le Centre de recherche Canmet-Énergie de Ressources Naturelles Canada pour leur appui.

Une partie de ce projet a été effectuée à la ferme Péloquin à Sainte-Edwidge-de-Clifton (Québec, Canada), sous la supervision de Bio-Terre Systems Inc. que je remercie. Une aide précieuse m'a aussi été donnée par Steve Boivin, Mikael Auger et David Bellavance.

Remerciements aussi au support et à l'aide donnée par Claude Laflamme (LTE, Hydro-Québec), Dave Oh et par le groupe de recherche CAMUS de l'Université de Sherbrooke.

Je voudrais remercier particulièrement Jean-Sébastien Plante, mon directeur de recherche et Nicolas Galanis, directeur de la chaire en CRSNG en efficacité énergétique industrielle, qui m'ont suivi et accompagné tout au long de ma maîtrise.



# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES.....	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.1.1 Situation énergétique actuelle.....	1
1.1.2 Formation du biogaz.....	1
1.1.3 Utilisation actuelle du biogaz.....	2
1.1.4 Limites observées à l'utilisation du biogaz.....	2
1.2 Définition du projet de recherche.....	4
1.3 Hypothèses de recherche.....	4
1.4 Objectifs du projet de recherche.....	5
1.4.1 Volet énergétique.....	5
1.4.2 Volet corrosion.....	5
1.5 Plan du document.....	6
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART.....	7
2.1 Production du biogaz.....	7



2.2	Production d'énergie à partir du biogaz .....	9
2.2.1	Possibilités énergétiques .....	9
2.2.2	Avantages liés à l'utilisation du biogaz sur l'environnement .....	10
2.3	Utilisation de carburants sulfurés dans les moteurs .....	11
2.3.1	Réglementations et limites en soufre dans les carburants.....	11
2.3.2	Dégradation observée .....	11
2.4	Utilisation de biogaz traité .....	13
2.4.1	Procédés de traitements industriels.....	13
2.4.2	Autres traitements observés .....	14
2.4.3	Viabilité économique de l'utilisation du biogaz .....	16
2.5	Effets de la température sur le biogaz .....	19
2.5.1	La sulfidation .....	19
2.5.2	L'acide sulfurique.....	19
CHAPITRE 3	TESTS EXPÉRIMENTAUX .....	21
3.1	Avant propos.....	21
3.2	Investigation of the degradation of a low cost untreated biogas engine using preheated biogas with phase separation for electric power generation .....	22
3.2.1	Abstract.....	22
3.2.2	Introduction.....	23
3.2.3	Dual Fuel Engine Operation .....	31
3.2.4	Biogas Engine Design and Experimental Setup.....	34
3.2.5	Experimental Results .....	38

3.2.6	Conclusion .....	49
3.2.7	Acknowledgements .....	50
CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES .....		53
4.1	Avant propos .....	53
4.2	Montage expérimental.....	53
4.2.1	Volet énergétique .....	53
4.2.2	Volet corrosion .....	56
4.3	Résultats et données complémentaires .....	59
4.3.1	Volet énergétique .....	59
4.3.2	Volet corrosion .....	63
CHAPITRE 5 CONCLUSION.....		69
5.1	Sommaire.....	69
5.2	Travaux futurs .....	70
5.2.1	Performance du moteur .....	70
5.2.2	Phénomène de corrosion observé dans l'échangeur de chaleur .....	70
5.2.3	Conception du système de préchauffage .....	71
5.2.4	Prochains tests de corrosions .....	71
LISTE DES RÉFÉRENCES .....		73



# LISTE DES FIGURES

Fig. 2.1 : Digestion anaérobie de matières organiques [4].....	7
Fig. 2.2 : Sulfidation d'une turbine à gaz (Bell 206 Series) [19] .....	12
Fig. 2.3 : Filtration du biogaz par dissolution proposé par Waukesha [20] .....	16
Fig. 2.4 : Valorisation du biogaz à <i>California Institute of Technology</i> .....	17
Fig. 2.5 : Impact du prix de l'électricité et des aides gouvernementales pour l'installation de digesteur sur le délai de récupération (° aide État + biogaz non traité, ▪ aide État + biogaz traité, ● pas d'aide + biogaz non traité, ° pas d'aide + biogaz traité) [31] .....	18
Fig. 2.6 : Fraction molaire de H <sub>2</sub> S pouvant causer la sulfidation des valves selon la température [33].....	19
Fig. 3.1: Initial capital cost for biogas production [20].....	24
Fig. 3.2: Details of combustion processes in diesel operation (1) and in dual fuel operation (2) [43] .....	32
Fig. 3.3: Dynamometer electrical wiring.....	34
Fig. 3.4: Diesel and biogas controllers.....	35
Fig. 3.5: Load cell (left), magnetic sensor (center), cylinder head (right).....	36
Fig. 3.6: Boiling points of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solutions at normal temperature and pressure [69] .....	37
Fig. 3.7: Equilibrium diagram – Separation factor of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [70] .....	38
Fig. 3.8: Comparison of diesel and dual fuel operations with in cylinder pressure (1) and heat release (2) at best bsfc. ....	40
Fig. 3.9: BSFC for diesel and dual fuel operation .....	41
Fig. 3.10: Heat exchanger rupture point (1,2), initial coil wall thickness (3), coil thickness 1 cm away from rupture point (4), coil at rupture point (5).....	42

Fig. 3.11: Engine parts overview .....	44
Fig. 3.12: Exhaust valve before corrosion test (left), after 550 hrs of biogas exposition (middle) and after being cleaned (right).....	45
Fig. 3.13: Intake valve seating surface before (1) and after (2) biogas exposition....	45
Fig. 3.14: Cylinder head gasket edges new (1), after preheated (2) and non-preheated (3) biogas tests .....	46
Fig. 3.15: Lubricant's composition and deterioration with (1) and without (2) biogas preheating.....	48
Fig. 3.16: Evolution of the maximum compression pressure in cycle during the corrosion experiments .....	49
Fig. 4.1 : Accouplement du moteur à la génératrice.....	54
Fig. 4.2 : Échelonnage de l'injection de diesel en fonction du pas de l'actionneur..	55
Fig. 4.3 : Fixation du capteur magnétique (en haut) sur le moteur et de la cellule de force (en bas) sur la génératrice.....	56
Fig. 4.4 : Aperçu des installations de la ferme.....	57
Fig. 4.5 : Installation du moteur à la ferme de Sainte-Edwidge-de-Clifton .....	58
Fig. 4.6 : Préchauffage du biogaz .....	59
Fig. 4.7 : Puissance au frein mesurée en fonction de la quantité de diesel injectée en fonctionnement diesel.....	60
Fig. 4.8 : Évaluation des possibilités énergétique et de remplacement de diesel en fonction de la qualité du biogaz. ....	61
Fig. 4.9 : Pression dans le cylindre avec différents types de biogaz (avec un agrandissement des pics de combustion sur la droite).....	62
Fig. 4.10 : Concentration de H <sub>2</sub> S dans le biogaz préchauffé (à gauche, milieu) et non préchauffé (à droite).....	64
Fig. 4.11 : Débits de biogaz lors des tests de corrosion .....	65
Fig. 4.12 : Température du biogaz préchauffé à l'entrée du moteur.....	65

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Estimation des possibilités énergétiques selon le bétail [7] .....	10
Table 3.1: Price for H <sub>2</sub> S treatment relative to sulfur quantity [40] .....	25
Table 3.2: Cost estimate per year for diesel and dual fuel operation .....	26
Table 3.3: Air-fuel ratios for different fuels used in the experiment .....	33
Tableau 4.1 : Récapitulatif énergétique de différents types de biogaz.....	60
Tableau 4.2 : Avance de l'injection du diesel proposée pour un fonctionnement en bicarburant selon le type de biogaz .....	63
Tableau 4.3 : Maintenance du moteur lors des tests de corrosion [67] .....	64
Tableau 4.4 : Pesée des pièces moteurs .....	66
Tableau 4.5 : Mesure des pièces moteurs .....	67



# LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES

Symbole - Acronyme	Définition
<b>AFR</b>	Air-fuel ratio – Rapport air-combustible
<b>BMEP</b>	Brake mean effective pressure – Pression moyenne effective au frein
<b>BSFC</b>	Brake specific fuel consumption - Consommation spécifique de carburant
CAD	Canadian dollar – Dollar canadien
LN	Litre normal (à 0°C, 1 atmosphère)
<b>M</b>	Masse molaire
$\dot{m}$	Débit massique
<i>M</i>	Masse
<b>N</b>	Vitesse de rotation du moteur
NL	Normal liter (at 0°C, 1 atmosphere)
Nm <sup>3</sup>	Normal meter cube (at 0°C, 1 atm)
$\eta_i$	Efficacité indiquée
$\eta_b$	Efficacité au frein
$\eta_m$	Efficacité mécanique
ppmv	Partie par million en volume
pp	Percentage points – Points de pourcentage
<b>Q<sub>LHV</sub></b>	Lower heating value – Pouvoir calorifique inférieur
$\rho$	Densité
SAE	Society of Automotive Engineers
TBN	Total base number – Indice de basicité
USD	United States dollar – Dollar américain
$\tau$	Couple
<b>V<sub>d</sub></b>	Cylindrée (volume)
<b>W<sub>b</sub></b>	Puissance au frein
<b>W<sub>i</sub></b>	Puissance indiquée
<b>W<sub>fuel</sub></b>	Puissance du combustible





# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte

### 1.1.1 Situation énergétique actuelle

Le réchauffement climatique, les gaz à effet de serre, la pollution et les demandes énergétiques exponentielles d'une population mondiale énergivore poussent la recherche de nouvelles sources d'énergies alternatives, propres et renouvelables.

Le coût des énergies fossiles ne cesse d'augmenter et bien qu'il soit encore très compétitif comparé aux sources d'énergies alternatives, de nombreuses nations tentent de promouvoir le développement durable tout en visant à limiter ou à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cette orientation politique s'est manifestée en premier lieu en 1997 avec le protocole de Kyoto qui aujourd'hui a été ratifié par plus de 141 pays [1].

Parmi ces énergies renouvelables, le biogaz constitue une solution intéressante due à son abondance (formation à partir de matières en décomposition) et à sa facilité d'utilisation (car très similaire au gaz naturel).

### 1.1.2 Formation du biogaz

Le biogaz est une source d'énergie alternative relativement à la portée de tous. Le biogaz est créé à partir de la décomposition/méthanisation de matières organiques et est donc récupérable dans de nombreux endroits variés comme :

- les sites d'enfouissement
- les exploitations d'élevage
- les stations d'épuration des eaux
- l'industrie agroalimentaire

- les fabriques de pâtes et papiers
- les déchetteries

Le biogaz est constitué principalement de méthane ( $\text{CH}_4$ ), ce qui en fait un combustible, et de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Selon le procédé utilisé dans la digestion anaérobie, plusieurs impuretés peuvent aussi être présentes comme l'azote ( $\text{N}_2$ ), l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et des siloxanes ( $\text{R}_2\text{SiO}$ ).

### 1.1.3 Utilisation actuelle du biogaz

Le biogaz est utilisé proche de déchetteries ou autres sites permettant la méthanisation. Il peut alors soit être brûlé directement et fournir les zones environnantes pour leurs besoins calorifères soit être transformé en énergie électrique à l'aide de génératrices.

En ce qui concerne les génératrices, elles sont équipées d'un moteur à allumage par étincelle ou d'un moteur à allumage par compression. Tandis que les moteurs à allumage par étincelle n'ont besoin que de biogaz pour produire de l'énergie, les moteurs à allumage par compression nécessitent en plus du biogaz une partie du carburant initial (diesel) pour fonctionner. Bien que cela crée une dépendance aux carburants fossiles, il permet aussi la production d'énergie stable quelque soit la qualité (pourcentage de méthane dans le biogaz) ou le débit de biogaz produit, étant donné que la puissance électrique produite peut être réajustée, sur demande, à l'aide du diesel.

### 1.1.4 Limites observées à l'utilisation du biogaz

L'utilisation du biogaz semble ainsi comparable à celle du gaz naturel. Cependant sa composition est problématique. Effectivement lorsque le biogaz se forme, il

contient toujours une proportion de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) comprise entre 100 et 10000 ppmv [2].

Le sulfure d'hydrogène, en plus d'être très toxique (50 ppmv pour l'irritation des yeux, 800 ppmv provoquant la mort en 5 minutes [3]), constitue un élément très nocif pour les composants métalliques et donc pour les moteurs, éléments essentiels des génératrices.

Le  $H_2S$  peut provoquer la sulfidation (dégradation du métal par le soufre) des parties métalliques du moteur ou la formation d'acide sulfurique. La production d'énergie électrique à partir de biogaz requiert donc un traitement du biogaz afin d'enlever toute trace de  $H_2S$ .

Deux types de traitements principaux peuvent alors être utilisés. Soit le biogaz est traité avec un filtre sacrificiel en structure de nids d'abeille absorbant le  $H_2S$ . Soit le biogaz est soumis à des réactions chimiques faisant réagir le  $H_2S$  pour le décomposer en éléments sulfureux ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ) et en eau. Ces deux méthodes requièrent des dépenses (achats de filtres réguliers) ou investissements importants (installation de systèmes de purification du biogaz par réaction chimique).

Il existe aussi des traitements biologiques moins coûteux, mais présentant d'autres problèmes comme l'espace occupé par les biofiltres et la gestion de leurs rejets acides. Effectivement, les biofiltres occupent beaucoup d'espace et par exemple pour atteindre les débits de biogaz nécessaires au fonctionnement d'un moteur en bicarburant de 60 kW (taux de remplacement de diesel de 80%), une importante fosse d'aération (>800 m<sup>3</sup>) doit être dédiée aux biofiltres.

## 1.2 Définition du projet de recherche

Le biogaz est une source d'énergie bon marché provenant de la décomposition des matières organiques. Les déchets organiques pouvant être variés (déchets agricoles, lisier, purin, plantes), les réserves peuvent être multiples et abondantes.

Cependant, le sulfure d'hydrogène qu'il contient est très corrosif pour les éléments métalliques composant un moteur. Un traitement très onéreux est alors nécessaire avant production d'énergie électrique à partir de biogaz.

Ainsi, la problématique que pose l'utilisation du biogaz est :

Comment permettre aux petites exploitations agricoles (< 100 kW) de produire de l'électricité à partir du biogaz qu'elles produisent sans utiliser de coûteux procédés de traitement?

## 1.3 Hypothèses de recherche

Dans ce projet, des tests de corrosion vont être effectués afin de déterminer si l'utilisation d'un système de préchauffage avec séparation de phase limite les phénomènes de dégradation du moteur que ce soit la sulfidation ou l'attaque de l'acide sulfurique sur les parois métalliques.

En effet, une augmentation de la température du biogaz limite les phénomènes de sulfidation et de condensation d'eau (qui, avec le sulfure d'hydrogène, est une source de formation d'acide sulfurique liquide).

De plus, l'acide sulfurique, une fois qu'il se condense sur les parois métalliques, est plus corrosif que lorsqu'il est sous forme vapeur, transporté par le biogaz (et donc peu en contact avec les parois du moteur). Ainsi, la séparation de phase a pour objectif d'empêcher l'acide sulfurique liquide, formé dans la tuyauterie, d'arriver jusqu'à l'admission d'air du moteur.

## 1.4 Objectifs du projet de recherche

L'objectif principal de ce projet est d'étudier les possibilités de réduire ou d'éliminer, à faible coût, la corrosion du biogaz (par le H<sub>2</sub>S) par un préchauffage avec séparation de phase dans un moteur diesel (Yanmar L48V 3.1 kW) fonctionnant en bicarburant (diesel et biogaz).

Ce projet participe, à long terme, à la popularisation de l'utilisation du biogaz par les petites fermes agricoles n'ayant pas les moyens de traiter le biogaz (retirer le H<sub>2</sub>S) avant utilisation.

### 1.4.1 Volet énergétique

Dans un premier temps, les possibilités énergétiques du moteur sont évaluées pour différents types de biogaz simulés sans H<sub>2</sub>S (50% CH<sub>4</sub> – 50% CO<sub>2</sub>, 60% CH<sub>4</sub> – 40% CO<sub>2</sub>, 73% CH<sub>4</sub> – 27% CO<sub>2</sub>). Les capacités du moteur sont mesurées afin de pouvoir déterminer et prévoir les besoins/installations énergétiques pour une petite ferme agricole selon la qualité de son biogaz (le pourcentage de méthane).

### 1.4.2 Volet corrosion

Dans un deuxième temps, l'évolution de la dégradation du moteur est évaluée dans des conditions de production réelle de biogaz.

Deux tests de corrosions sont menés de manière identique sur 550 heures d'exposition à du biogaz contenant en moyenne 2000 ppmv de H<sub>2</sub>S. Le premier test fait état de la dégradation du moteur muni d'un système de préchauffage et de séparateur de phase. Le deuxième test constitue le test témoin exposant le moteur directement au biogaz sans préchauffage ni séparateur de phase.

## 1.5 Plan du document

Le plan du présent mémoire gravite autour d'un article soumis à *Renewable Energy* à la fin de ce projet de recherche.

Le chapitre 2 présente l'état de l'art concernant les moteurs à biogaz et l'utilisation actuelle du biogaz. Ce chapitre a pour but de compléter certains points de l'article.

Le chapitre 3 expose l'article soumis à *Renewable Energy*.

Dans le chapitre 4, des résultats intéressants du projet de recherche, mais non publiés dans l'article, sont présentés.

Le chapitre 5 clôt ce mémoire et propose plusieurs pistes de recherches pour de prochains travaux.

# CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

## 2.1 Production du biogaz

La production du biogaz se fait par méthanisation ou aussi appelé digestion anaérobie qui est le processus naturel biologique de dégradation de la matière organique en absence d'oxygène (Fig. 2.1).

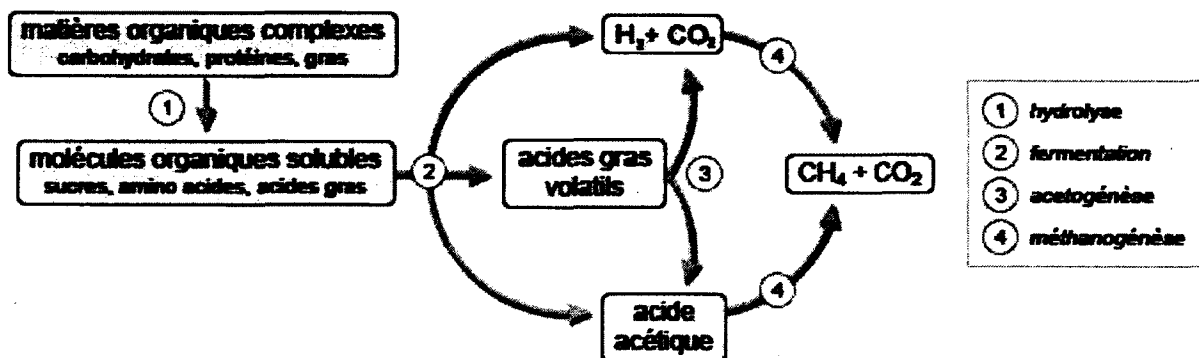


Fig. 2.1 : Digestion anaérobie de matières organiques [4]

Les quatre phases décrites dans la Fig. 2.1 nécessitent des microorganismes spécifiques nécessaires à la production de biogaz.

L'hydrolyse (Fig. 2.1-1) dégrade, à l'aide d'enzymes, les molécules organiques complexes en molécules simples (les glucides, lipides, protéines deviennent alors des sucres, acides aminés et acides gras).

À partir des molécules simples, la fermentation (Fig. 2.1-2) génère des alcools, acides organiques, hydrogène et dioxyde de carbone.

Puis l'acétogénèse (Fig. 2.1-3) permet la transformation des produits de la fermentation en hydrogène et dioxyde de carbone d'une part et en acétates d'autre part.

Enfin, la méthanogénèse (Fig. 2.1-4) conduit à la formation de biogaz par la combinaison de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et des acétates [5].



La digestion anaérobie produit ainsi un hydrocarbure (le méthane) ainsi qu'un liquide, contenant tous les nutriments du lisier, mais sous des formes plus facilement assimilables biologiquement [4].

Trois plages de digestion anaérobie sont utilisées en fonction de la température :

- Psychrophile : digestion anaérobie se déroulant entre 12-25°C ce qui constitue la température de fonctionnement la plus faible, donc le fonctionnement le moins énergivore. Par contre, le temps de résidence des matières organiques dans les réacteurs est inversement proportionnel à la température de fonctionnement (environ 30-50 jours). Ce procédé est souvent utilisé dans les pays froids ou les coûts de chauffage sont importants.
- Mésophile : 25-45°C. Ce mode de fonctionnement est un bon compromis entre le fonctionnement psychrophile et thermophile et est très utilisé dans les pays à climats tempérés (temps de résidence des déchets environ 15-30 jours).
- Thermophile : 45-65°C. Mode de fonctionnement le plus énergivore, mais qui compense en partie avec un temps de résidence très court environ 10-15 jours [6].

Les avantages liés à la production du biogaz sont nombreux surtout d'un point de vue environnemental (voir section 2.2.2).

Cependant, des risques liés à la sécurité du personnel utilisant les équipements doivent être pris en compte notamment concernant la toxicité due à l'exposition des gaz (surtout au sulfure d'hydrogène).

## 2.2 Production d'énergie à partir du biogaz

### 2.2.1 Possibilités énergétiques

Les possibilités énergétiques à la production d'électricité dans les fermes agricoles à partir de biogaz sont très variables et dépendent beaucoup du type de bétail et de leur nombre. Avant la mise en place de bioréacteurs et d'une génératrice, une estimation des besoins et possibilités énergétiques des fermes doit être effectuée.

Des approximations existent permettant d'avoir une idée assez précise de la production électrique possible à partir de biogaz. Par exemple (voir Tableau 2.1), une ferme voulant produire 10 kW d'énergie nette (en prenant en compte que 35% de l'énergie produite sera nécessaire pour faire fonctionner les digesteurs), à partir de biogaz seulement, doit posséder au moins 45 vaches laitières ou 75 bœufs ou 550 porcs ou 7500 poules.

Cependant, lors de la transformation du biogaz en énergie électrique, le rendement du moteur, qui se trouve aux alentours de 20-30%, intervient aussi dans l'équation. Ainsi pour produire, 10 kW d'énergie électrique, une ferme doit posséder environ 180 vaches laitières ou 300 bœufs ou 2200 porcs ou 30000 poules (avec un rendement de moteur de 25%).

Tableau 2.1 : Estimation des possibilités énergétiques selon le bétail [7]

	<b>Dairy (per head)</b>	<b>Beef (per head)</b>	<b>Swine (per head)</b>	<b>Poultry (layers) (per bird)</b>
<b>Design criteria</b>				
Animal weight (lb)	1400	800	135	4
Total fresh manure and urine (gal/day)	12.5	6.1	1.35	0.032
Solids content (%) before dilution	15	15	10	25
Solids content (%) after dilution	8	8	6.7	8
Total waste volume after dilution (gal/day)	23.5	115	2	0.1
Volatile solids production (lb.vs/day)	12	4.7	0.65	0.038
Digester loading rate (lb.vs/ft <sup>3</sup> )	0.25	0.25	0.125	0.125
Digester volume (ft <sup>3</sup> /head)	47	19.2	5.3	0.3
Retention time (days)	15	12.5	20	22.5
Probable volatile solids destruction (%)	35	45	50	60
Biogas yield per lb volatile solids destroyed (ft <sup>3</sup> /lb.vs)	11	13	12	13
Biogas yield per ft <sup>3</sup> of digester volume (ft <sup>3</sup> /ft <sup>3</sup> /day)	1	1.4	0.75	1
<b>Anticipated gas yield</b>				
Yield (per ft <sup>3</sup> digester volume)	1	1	1	1
Yield (ft <sup>3</sup> /head/day)	46	28	4	0.29
Gross energy content (Btu/head/day)	27800	16600	2300	180
<b>Net energy content (Btu/head/day)</b>	<b>18000</b>	<b>10700</b>	<b>1500</b>	<b>110</b>
<b>(uses 35% of gross to operate digester)</b>	<b>(219.8 W/head)</b>	<b>(130.6 W/head)</b>	<b>(18.3 W/head)</b>	<b>(1.34 W/bird)</b>

### 2.2.2 Avantages liés à l'utilisation du biogaz sur l'environnement

D'une part, il y a une atténuation importante du biogaz libéré dans l'atmosphère, car il est utilisé comme carburant dans des génératrices ou bouilloires limitant ainsi l'impact global du méthane sur le réchauffement climatique. En effet le méthane est un gaz à effet de serre très important ayant un indice de gaz à effet de serre 25 fois plus important que celui du CO<sub>2</sub> [8]. Il faut noter qu'en 2007, l'élevage représentait 18% des émissions mondiales de gaz à effet de serre, principalement à cause du méthane produit [9].

Le biogaz issu de végétaux dégage, lors de sa combustion, une quantité de CO<sub>2</sub> exactement égale à la quantité qui a été nécessaire à la plante pour se former, le bilan de carbone est ainsi neutre [10].

Un autre avantage est que le traitement des déchets réduit considérablement la pollution de l'eau et des odeurs aux alentours des déchèteries ou fermes agricoles [11]. De plus, le phosphore est l'oligoélément le plus important qu'il faut gérer si l'on veut éviter une eutrophisation des eaux douces. Cependant, le phosphore est beaucoup utilisé dans les engrais, car il renforce la racine des plantes. Des normes sont alors appliquées en Amérique du Nord afin de limiter son utilisation [12]. La production de biogaz aide les fermes à contrôler leur taux de phosphore. Effectivement l'excès de phosphore dans les boues et engrais produits par la méthanisation peut être retiré par décantation, ce qui permet aux fermes de produire leur engrais aux normes en vigueur [12; 13]

## 2.3 Utilisation de carburants sulfurés dans les moteurs

### 2.3.1 Réglementations et limites en soufre dans les carburants

Le soufre n'est pas présent que dans le biogaz et peut se retrouver dans certains types d'essence pour véhicules, surtout le diesel. Le soufre est une source de pollution importante et donc des normes environnementales maximales ont été fixées pour son utilisation régulière, notamment dans les essences pour véhicules. La concentration de soufre ne doit dépasser 15 ppmv pour les essences aux États-Unis et au Canada, et 10 ppmv dans les pays membres de l'Union Européenne [14; 15]. Cela explique alors pourquoi les dégâts observés dans les moteurs, dus à la faible concentration de soufre, sont mineurs [16].

### 2.3.2 Dégradation observée

Les proportions de soufre pour le kérosène des avions à turbines connaissent des restrictions antipollution moins strictes avec une limite fixée à 0.3%<sub>m</sub> de H<sub>2</sub>S (3000 ppm) [17; 18]. Bien que des alliages à base de nickel et cobalt, très résistants à

la sulfidation, soient utilisés, les ailettes des turbines subissent les conséquences de la présence de soufre dans les carburants (voir Fig. 2.2).

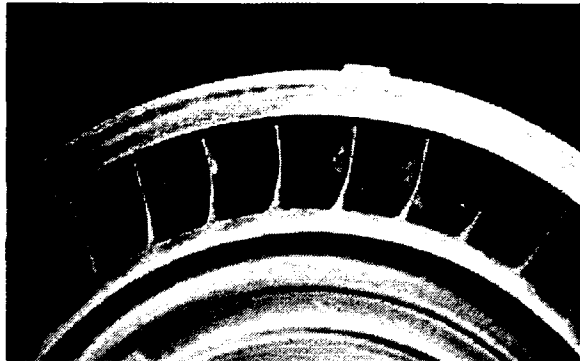


Fig. 2.2 : Sulfidation d'une turbine à gaz (Bell 206 Series) [19]

Bien que la dégradation sur les moteurs à combustion soit peu documentée, les fabricants de moteurs émettent des recommandations afin d'éviter une usure prématurée de leur produit. « The Minnesota Project » et Waukesha recommandent par exemple qu'il soit nécessaire de traiter le biogaz afin que les traces de H<sub>2</sub>S soient inférieures à 500 ppm. De plus même après le traitement, si des traces de H<sub>2</sub>S sont encore présentes, la maintenance effectuée sur l'équipement doit être modifiée comme l'intervalle entre les changements d'huile, la vérification des valves et la révision complète du moteur [20; 21; 22]. Pour les moteurs diesel, Cummins recommande une utilisation de ULSD (Ultra-Low-Sulfur Diesel) avec une concentration en soufre inférieure à 15 ppm [23].

Pour la production d'énergie électrique à l'aide d'une chaudière suivie d'une turbine à vapeur, comme le propose *l'Association Technique Énergie Environnement*, il faudrait maintenir un taux de H<sub>2</sub>S inférieur à 100 ppm, un point de rosée inférieur à 5°C et une teneur en oxygène inférieure à 4%. Ces éléments visent à limiter les phénomènes de sulfidation, de formation d'acide sulfurique et à prolonger la durée de vie des équipements [24].

## 2.4 Utilisation de biogaz traité

### 2.4.1 Procédés de traitements industriels

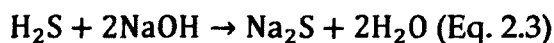
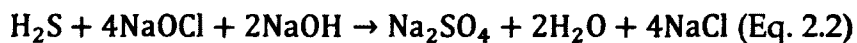
Il existe de nombreuses méthodes pour séparer le sulfure d'hydrogène d'un gaz. Ces méthodes sont par contre assez chères (voir section 3.2.2) et certaines sont décrites ci-dessous.

#### (1) Le procédé Claus

La méthode la plus utilisée en industrie est le procédé Claus. Ce procédé transforme le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire et en eau selon la réaction chimique :  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$  (Eq. 2.1). La réaction a lieu dans une fournaise à 1000°C et 1.5 barg ce qui rend ce procédé couteux énergétiquement pour les petites exploitations agricoles [25].

#### (2) L'oxydation chimique

L'oxydation chimique, beaucoup utilisé dans les traitements des eaux usées, fait intervenir les radicaux hydroxyles (radicaux OH) qui sont utilisés en tant qu'agents oxydants. C'est un procédé utilisant beaucoup de produits chimiques (dont l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH)) et donc les coûts sont proportionnels à la quantité de sulfure d'hydrogène à traiter. Cependant les coûts d'investissement initiaux sont importants pour les absorbeurs et les tours de lavage sans compter les coûts de maintenance et d'entretiens. L'efficacité des réactions chimiques dépend aussi du pH du milieu devant être stabilisé à 9 [26]:



### (3) L'adsorption

L'adsorption du  $H_2S$  se fait avec du charbon activé imprégné de KOH, NaOH, oxydes ou hydroxydes ferriques. L'adsorption est efficace, mais l'adsorbant doit être régulièrement changé ce qui devient très coûteux lorsque la quantité de  $H_2S$  à filtrer est importante [27]. Des filtres métalliques en structures de nids d'abeilles (ou autres formes géométriques avec une grande surface effective maximisant les échanges entre le gaz et le charbon activé) utilisent aussi ce principe.

### (4) L'absorption

L'absorption consiste à faire passer le biogaz dans une solution aqueuse d'amine. Cette solution est alors chargée en composants acides (principalement de l'acide sulfurique) et doit alors être traitée. Souvent la solution est chauffée puis le gaz est alors traité par le procédé Claus qui convertira le  $H_2S$  en soufre élémentaire. Cette méthode ne serait pas applicable pour un usage agricole risquant de dégrader l'environnement avec les solutions acides formées.

## 2.4.2 Autres traitements observés

### (1) La biofiltration

La biofiltration utilise l'activité de microorganismes placés sur des matières organiques, comme du compost, qui absorbent les éléments nutritifs (C, N, P, S) nécessaires à leur prolifération. Cependant pour maximiser leur activité, des températures de 20-40°C doivent être respectées ainsi qu'une humidité relative de 50%. Les inconvénients de ce procédé sont que, plus les contaminants à traiter sont importants, plus la surface qu'occupent les microorganismes est importante. La biofiltration entraîne aussi avec le temps une accumulation d'un rejet aqueux du biofiltre qui peut modifier le pH et risquer de détruire les microorganismes. De

plus, la composition de cette solution est considérée comme polluante et doit être traitée avant d'être évacuée [28; 29].

## (2) Digestion aérobie

Un autre moyen peut être utilisé en agissant plus lors de la méthanisation du biogaz. Certaines fermes utilisent une injection d'air (2-6%v) dans les bioréacteurs ce qui permet à certaines bactéries oxydantes de transformer le H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire et en eau ( $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (Eq. 2.4)). Cependant ce type de « pré »-traitement ne se fait qu'en conditions mésotrophile (25-45%) avec une efficacité de 80-99%. Par contre cela risque de modifier le fonctionnement et la production du biogaz surtout dans le cas de la digestion anaérobie [30]. Des risques avec cette méthode de traitement sont à signaler notamment avec la présence du méthane contenu dans le biogaz et l'oxygène qui rend le mélange source d'explosion.

## (3) Filtre par dissolution du H<sub>2</sub>S dans l'eau

Un autre moyen de traitement consiste à associer plusieurs techniques de traitement du sulfure d'hydrogène. Par exemple comme propose Waukesha (Fig. 2.3), un filtre à H<sub>2</sub>S peut être suivi de plusieurs filtres à particules et filtres coalescents pour éliminer tous restes possibles de H<sub>2</sub>S. Le fonctionnement se base sur le fait que le H<sub>2</sub>S se dissout relativement facilement dans l'eau à température ambiante (0.5g H<sub>2</sub>S/100mL d'eau à 20°C).

Ainsi en refroidissant le biogaz saturé en eau à la sortie des digesteurs, il y a condensation et une partie du H<sub>2</sub>S s'y dissout. L'eau (avec le H<sub>2</sub>S dilué) se sépare alors du biogaz dans le filtre coalescent. Le filtre à particule est un élément nécessaire au bon fonctionnement durable des filtres coalescent.



Enfin, la soufflante permet de pressuriser le biogaz en l'acheminant vers le moteur. Le dernier filtre coalescent filtre l'eau qui se formerait lors d'une condensation du biogaz si la soufflante est trop éloignée du moteur.

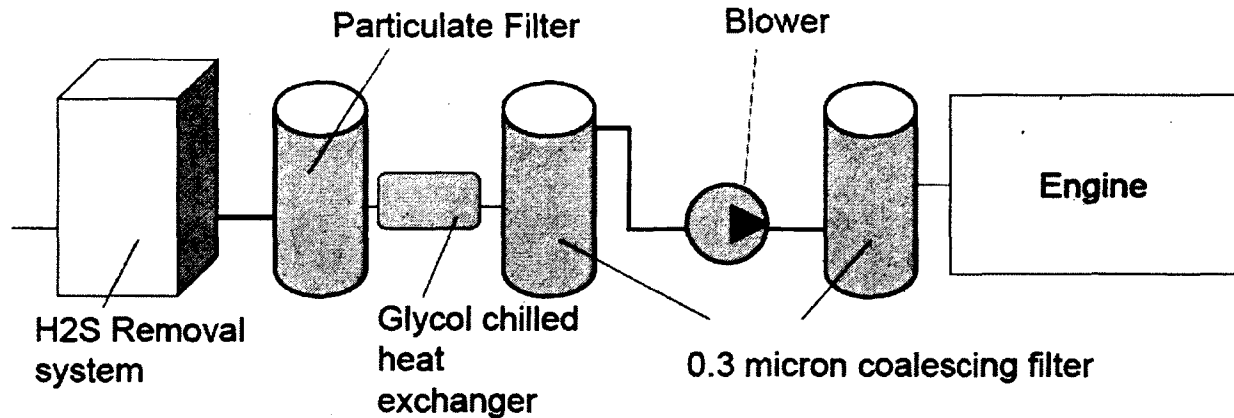


Fig. 2.3 : Filtration du biogaz par dissolution proposé par Waukesha [20]

#### 2.4.3 Viabilité économique de l'utilisation du biogaz

Des installations utilisant du biogaz existent, mais la totalité utilise du biogaz traité ou du biogaz sans H<sub>2</sub>S (digestion aérobie).

*Energy Center of Wisconsin* montre dans ses diverses installations que toutes les fermes utilisent des moyens de traitements de biogaz afin d'en diminuer la concentration en H<sub>2</sub>S jusqu'à moins de 500 ppmv. Cependant les fermes utilisant ce biogaz disposent de gros moteurs (en moyenne supérieure à 500 kW de production électrique) et donc plus robustes que les moteurs basses puissances (< 100 kW) que l'on retrouve dans les petites fermes [21].

*California Institute of Technology* possède un système de production de biogaz à partir de purin de vaches. Une partie avec un lagon couvert a été rajoutée en 2000 avec un investissement initial de 225 000 USD et les profits sont estimés à 16 000 USD/année avec la production de 170 000 kWh d'électricité et 77 000 kJ d'eau chaude. La production de biogaz totale des deux lagons se fait à partir de 300 vaches laitières et utilise une membrane flexible sur les lagons pour récupérer

le biogaz. L'aération est contrôlée et donc il n'y a pas de présence de sulfure d'hydrogène. Le purin est ramené aux lagons par des courants d'eau (Fig. 2.4).

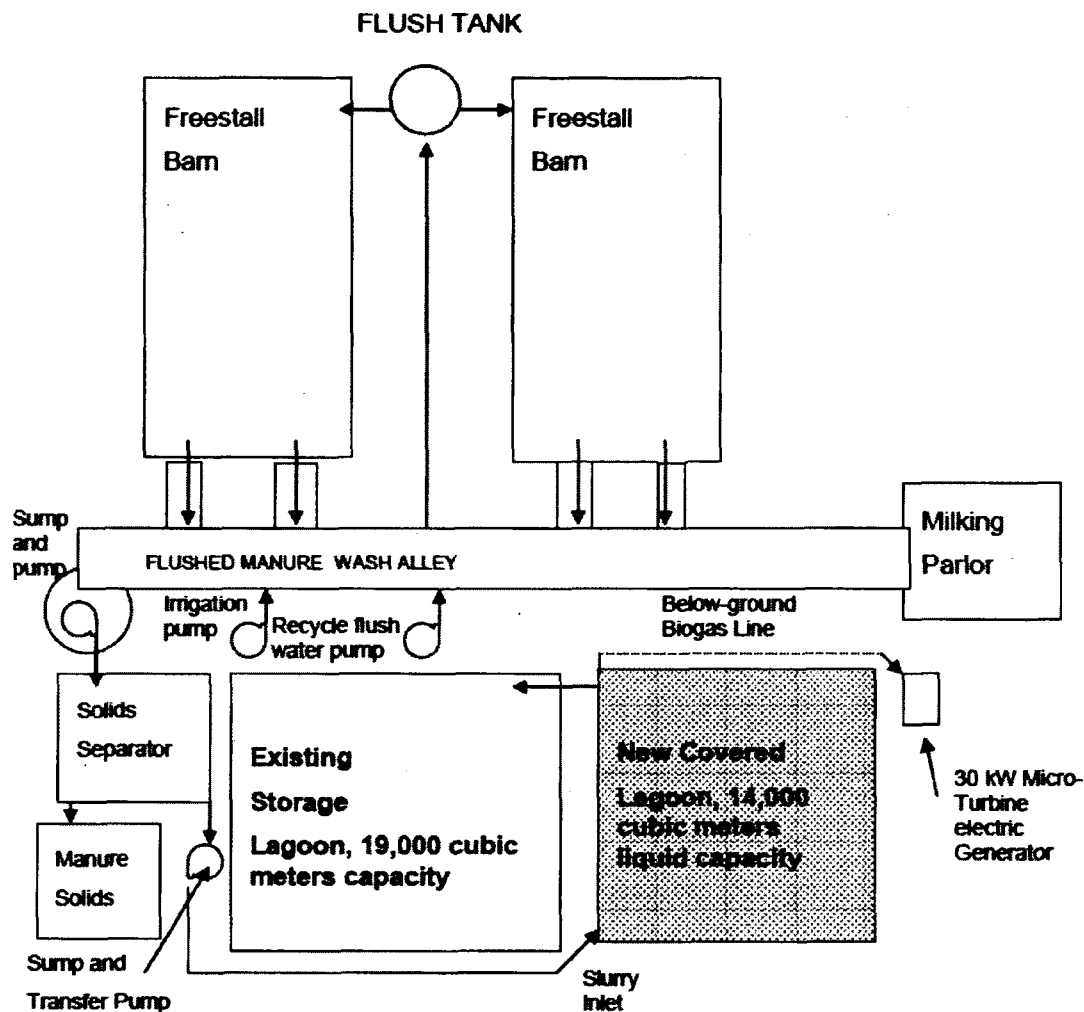


Fig. 2.4 : Valorisation du biogaz à *California Institute of Technology*

En Thaïlande, deux cas, avec et sans traitement du biogaz, ont été simulés pour une étude sur la faisabilité économique d'installer un système de production et d'utilisation de biogaz sur une petite ferme agricole utilisant un moteur produisant 6.1 kW (Honda GX390; prix 1200 euros). La méthode de traitement prise en compte est l'adsorption du sulfure d'hydrogène par du charbon activé. Le coût nécessaire pour ce traitement est d'environ 1485 euros/an avec le coût des adsorbants fixé à 1 euro/kg avec 4 kg/jour nécessaires. Les coûts de maintenance/réparation sont définis de la même manière pour les cas avec et sans

traitement, cependant le remplacement du moteur se fait tous les 5 ans et tous les 2 ans respectivement. Avec une augmentation du prix de l'électricité, le biogaz est plus attrayant pour les petites fermes agricoles, par contre les aides de l'État (45% sur la construction du digesteur) ou le traitement du biogaz sont les facteurs majeurs dans le délai de récupération (Fig. 2.5).

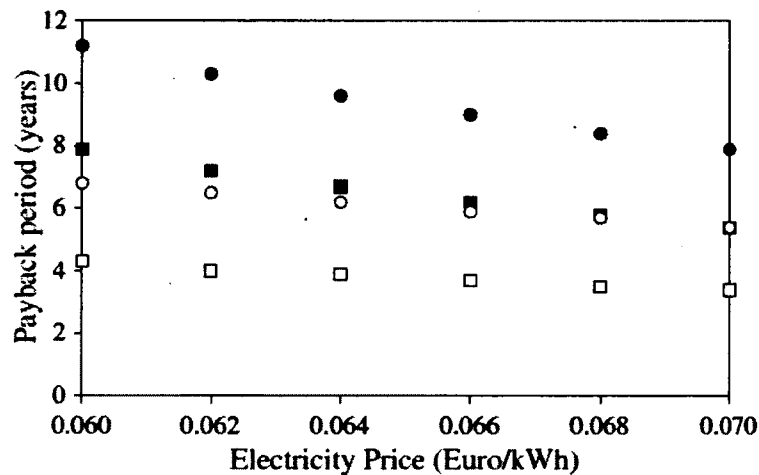


Fig. 2.5 : Impact du prix de l'électricité et des aides gouvernementales pour l'installation de digesteur sur le délai de récupération (○ aide État + biogaz non traité, ■ aide État + biogaz traité, ● pas d'aide + biogaz non traité, □ pas d'aide + biogaz traité) [31]

Ainsi les obstacles majeurs à l'utilisation de biogaz pour la production d'électricité, dans une petite ferme agricole, sont [32] :

- Les coûts d'investissements initiaux élevés
- Les faibles aides de l'État et le peu de recherches dans le domaine de la digestion anaérobie
- Les difficultés rencontrées par les fermes pour vendre leur crédit carbone
- Le manque de fonds et d'informations pour les fermiers
- Que chaque ferme nécessite une biodigestion adaptée et une aide d'un organisme compétent pour l'aider dans le choix des matériaux ou dans l'étude de la faisabilité économique de la digestion anaérobie

## 2.5 Effets de la température sur le biogaz

Le but de ce projet est de déterminer si le préchauffage du biogaz avec séparation de phase aurait une influence positive sur la durée de vie des moteurs utilisant du biogaz non traité.

Les moteurs utilisant du biogaz non traité subissent deux phénomènes de dégradations majeures, causés par la présence de soufre dans le biogaz : la sulfidation et la corrosion par l'acide sulfurique.

### 2.5.1 La sulfidation

Des travaux de recherches montrent que la température peut avoir un effet sur la sulfidation. La dégradation des valves a été simulée thermodynamiquement selon la température des gaz autour des valves. Les résultats montrent que la masse molaire de sulfure d'hydrogène dans le biogaz nécessaire pour causer la sulfidation (à un taux de 0.5 mm/année) augmente avec la température. Donc la sulfidation est moins importante à des températures plus élevées (Fig. 2.6).

Temperature (°C)	Mole Fraction of H <sub>2</sub> S		
	Cr	Fe	Ni
600	2,73E-26	1,29E-13	4,78E-05
650	1,85E-24	1,25E-12	2,92E-04
700	8,14E-23	9,65E-12	1,47E-03
750	2,30E-21	6,08E-11	6,16E-03

Fig. 2.6 : Fraction molaire de H<sub>2</sub>S pouvant causer la sulfidation des valves selon la température [33]

### 2.5.2 L'acide sulfurique

Concernant l'acide sulfurique, sa formation est principalement due au contact du sulfure d'hydrogène avec l'eau liquide. Cette eau liquide se forme sur les parois du moteur et donc la formation d'acide attaque directement le métal en contact.

Une augmentation de la température limite donc la présence d'eau liquide, la maintenant sous forme vapeur. Ainsi, une température du biogaz supérieure à 100°C est conseillée afin de limiter la condensation de l'eau et la formation d'acide sulfurique [20; 16].

Dans le présent projet, un système de séparation de phase est intégré au préchauffage afin d'empêcher l'acide sulfurique liquide, formé dans la tuyauterie des digesteurs, d'arriver jusqu'à l'admission d'air du moteur.

# CHAPITRE 3 TESTS EXPÉRIMENTAUX

## 3.1 Avant propos

### **Auteurs et affiliations:**

Mark Maizonnasse: candidat à la maîtrise, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique

Jean-Sébastien Plante : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique

Claude Laflamme : Chercheur, Hydro-Québec, Institut de recherche LTE

Dave Oh : Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique

**Date de soumission :** 13 octobre 2011

**État d'acceptation :** En révision

**Revue :** Renewable Energy

**Référence :** [Maizonnasse et al., 2011]

**Titre en français :** Investigation de la dégradation d'un moteur diesel en fonctionnement avec du biogaz préchauffé, non traité, avec séparation de phase pour la production d'énergie électrique

**Résumé en français :** Le biogaz est une énergie renouvelable disponible en quantité suffisante pour la production d'énergie électrique dans les fermes agricoles. Cependant, la présence de sulfure d'hydrogène dans le biogaz empêche son utilisation dans les moteurs à combustion sans traitement préalable. Les traitements possibles sont divers, mais très chers et donc pas accessibles aux plus

petites fermes. Cet article présente une méthode d'utilisation du biogaz bon marché. Le système proposé vise à préchauffer le biogaz et à empêcher l'acide sulfurique liquide de pénétrer dans le moteur, le tout avec des investissements économiques quasi négligeables. Des tests de corrosions sur 550 heures ont montré que le système est prometteur. Cependant, d'autres tests sont nécessaires avec différents paramètres avant d'en certifier son efficacité.

## 3.2 Investigation of the degradation of a low cost untreated biogas engine using preheated biogas with phase separation for electric power generation

### 3.2.1 Abstract

Today, environmental concerns push for new technologies to reduce our energy dependence on fossil fuels.

The use of treated biogas in dual fuel diesel engines is common as it has no major effects on engine performance and it only requires minor engine modifications, consisting mostly on premixing and injection timing advance.

However, biogas itself cannot be directly used in engines because of degradation caused by acid attacks and sulfidation, making sulfur compound filtration a necessity. In this case, biogas use is economically competitive for relatively big installations with electrical power above  $\approx 100$ -200 kW. Simple, low costs solutions are needed for small installations (below 100 kW).

The objective of this paper is to assess the degradation of a 3.1 kW diesel engine in dual fuel mode with preheated untreated biogas with phase separation. The modifications on the engine consist only in an exhaust/biogas heat exchanger with

phase separation and lubricant replacement with a higher total base number. These changes are relatively costless compared to removing sulfur from the biogas. A test engine did function for 550 hours with preheated untreated biogas containing 2000 ppmv of H<sub>2</sub>S. The load was maintained at 60% of maximum load with 50% of diesel replacement with biogas. Degradation was monitored by visual inspection, weight and size measurements of engine parts, in-cylinder pressure measurements, and oil analysis. Dismantling of the engine at the end of the experiment showed almost negligible signs of degradation.

For comparison purposes, a similar test was conducted on the engine with the same operating conditions but without biogas preheating or phase separation. The degradation observed was noticeably more important in that experiment as the oil total base number decreased faster and cylinder head gasket wear was more important.

Biogas preheating with phase separation seems a promising low cost alternative for biogas use in small farms as it limits acid attacks and sulfidation in engines.

### 3.2.2 Introduction

#### (1) Motivation

Biogases form in anaerobic conditions during the decomposition of organic waste. Biogas is mainly composed of approximately 40% of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and 60% of methane (CH<sub>4</sub>). As organic waste is widely available, biogas is a cheap renewable energy to consider.

In addition to limiting the dependency to fossil fuels [2], methane has a greenhouse effect 21 times greater than carbon dioxide. Its combustion into CO<sub>2</sub> therefore has a direct effect on limiting the greenhouse emissions [34].



Nonetheless, biogas always contains traces of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), ranging from 10 ppmv to 10000 ppmv depending on digester technology and organic matter sources [2].  $H_2S$  causes engine degradation by two mechanisms: sulfidation where sulfur directly attacks metallic engine components and corrosion where sulfuric acid formed with water condensation erodes metal surfaces.

One of the main concerns with biogas utilization is that, in addition to high initial investments for digesters to produce biogas (see Fig. 3.1), small farms (installed power below 100 kW) must deal with high treatment costs (section 1.2.2). Treatment is, in some cases, done solely for environment purposes only [35]. The development of low cost filtration techniques or ultimately, low cost methods to directly use untreated biogas could help improve the situation [36].

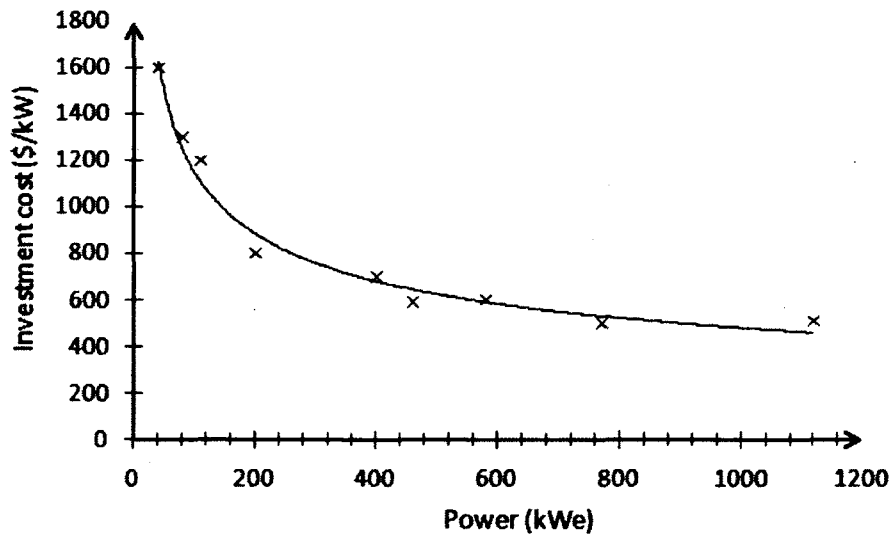


Fig. 3.1: Initial capital cost for biogas production [20]

## (2) Background and literature

### (a) Filtered biogas use

Filtered biogas use in engine, either in spark ignited or dual fuel modes, is common [37; 38; 39]. These engines are operated after having removed any traces of  $H_2S$  from the biogas. Therefore, wear is minor, there is no corrosion and parts

observation after use show typical carbon deposits as found in normal engines [39].

(b) Biogas treatments available and costs

Researchers [36; 40; 41] have made economical assessments for removing H<sub>2</sub>S from biogas in order to have the cheapest desulfurizing methods for a certain flow of biogas and H<sub>2</sub>S concentration. The three main treatments are: liquid scavenger system (use of amine based resins in water), solid media scavenger system (usually ceramic base with impregnated iron oxide and the product is iron pyrite) and iron redox (using iron as a regenerative catalyst for the oxidation of H<sub>2</sub>S) [40]. As shown in Table 3.1, these three treatment methods are applicable for specific flow of biogas and H<sub>2</sub>S concentrations and the prices vary with the quantity of H<sub>2</sub>S to treat (lower volumes are more expensive to treat).

Table 3.1: Price for H<sub>2</sub>S treatment relative to sulfur quantity [40]

Technology	Quantity of H <sub>2</sub> S for treatment (kg/day)	H <sub>2</sub> S removal cost (\$/kg of H <sub>2</sub> S)
Liquid scavenger	< 25	8.80 - 22
Solid media	25-135	6.60 - 13.25
Iron Redox	135-15240	0.45 - 0.88

For engines with overhauls scheduled every 8000 hours (typical of commercial engines above 50 kW [42]), the yearly treatment cost of the biogas approaches the price of a new engine. For example a 74 kW engine costs 9400 CAD (John Deere Diesel PowerTech 4045HF280, 4.5 L, 4 cylinders with cooling system) and uses 50 Nm<sup>3</sup>/hr of biogas (at 80% load with 60% of diesel replacement). The quantity of sulfur to remove from the biogas (with 2000 ppmv) is then 3.4 kg/day. The adequate treatment method is liquid scavenger (see Table 3.1) and the yearly operating cost is around 9000 \$. Table 3.2 further illustrates the impact of the high costs of filtration on a small installation. The cost cut is only 26% (or 14000 CAD) compared to approximately 41% (or 23000 CAD) with no H<sub>2</sub>S treatment (see

Table 3.2). Hence, sulfur treatment significantly limits the cost cuts of biogas use for power generation on small farms.

Table 3.2: Cost estimate per year for diesel and dual fuel operation

Engine cost (John Deere 74 kW 4045H PowerTech M 4.5L with cooling system)	9 400 CAD
Engine use at 80% of rated power per year (60 kW)	2,700 hr
<b>DIESEL MODE COSTS</b>	
Diesel cost (1,26 CAD/L)	53 419 CAD
<b>TOTAL</b>	<b>53 419 CAD</b>
<b>DUAL-FUEL MODE COSTS</b>	
Diesel cost: pilot fuel set at 20% of maximum injection (1,26 CAD/L)	13 355 CAD
Biogas operation costs (pumps, heaters at 0.06 CAD/kWh)	2 628 CAD
H <sub>2</sub> S removal cost (liquid scavenger)	9 089 CAD
Anaerobic digester payback (90 000 CAD over 10 yr at 6%)	14 400 CAD
<b>TOTAL</b>	<b>39 472 CAD</b>

(c) Power capabilities for dual fuel engines

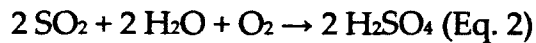
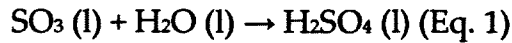
Numerous papers have documented the effect of biogas use on dual fuel engine performance [39; 43; 44; 45; 46; 47; 48; 49]. Depending on internal engine modifications and biogas quality, it can be said that engine efficiency and power output remain pretty much similar to the base engine.

(d) Corrosion with untreated biogas in dual fuel engines

Acid attacks and sulfidation are the main reasons for fast engine degradation with untreated biogas [50]. The phenomena of sulfidation and wear to acid attacks have been the subject of numerous papers [50; 51; 52; 53; 54; 33] but no quantitative observations on the degradation of real-life engines running on untreated biogas have been exposed yet.

(e) Sulfuric acid

During and after combustion, sulfur is in the form of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) and sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> then forms with either the oxidation of SO<sub>2</sub> followed by its hydration (Eq. 1) or with the exothermic reaction of SO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O (Eq. 2).



Before combustion, H<sub>2</sub>S can also be absorbed by thin films of water covering engine surfaces and form H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The phenomenon can be enhanced with the presence of the bacteria Thiobacillus, found in organic wastes, which consumes sulfur to produce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [55].

The degradation of metallic engine parts by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> occurs when the acid is dissolved in water. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> then forms ions of H<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. H<sup>+</sup> is a free proton that picks up electrons from iron, freeing Fe<sup>2+</sup> ions which are soluble in water [56].

Higher engine operating temperatures would reduce formation of condensed layers of water and therefore partially prevent formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [20].

#### (f) Sulfidation

After combustion, especially with excess air, sulfur compounds are mostly transformed in the form of SO<sub>2</sub>. The mechanism of metal degradation when involving sulfur is here after referred to as sulfidation.

Sulfur is one of the most common corrosive contaminants in high-temperature industrial environments [50]. The metal degradation due to sulfidation depends on sulfur and oxygen concentrations. Metals and alloys rely on oxide layers to resist sulfidation attack. In oxidizing environments (mostly composed of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>), oxide layers form much more readily because of high oxygen activity. Oxidation is therefore likely to dominate the corrosion reaction. In reducing environments (where sulfur is in the form of H<sub>2</sub>S), the corrosion can be either oxidation or sulfidation. Sulfidation rate is thus controlled by both sulfur and oxygen contents in a given atmosphere.

The attack mechanism by SO<sub>2</sub> involves adsorption where iron forms a thin layer of rust which adsorbs SO<sub>2</sub> molecules. This results in the formation of FeSO<sub>4</sub> from the

Fe, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Oxidation and ionization of the FeSO<sub>4</sub> then results in more rust and possible formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> which attacks iron even more [50].

Temperature affects the sulfidation mechanism. Sulfidation occurs when a certain concentration of SO<sub>2</sub> is reached. Based on a thermodynamics study simulating the combustion of biogas in an engine, the minimal mole fraction of H<sub>2</sub>S to induce sulfidation at a rate of 0.5 mm/yr is determined for chromium, iron and nickel. It was shown that the process of valve sulfidation during the combustion process could be slowed, up to 100 times, with a valve working temperature increase of 150°C [33].

Certain types of metals are to be avoided with the use of untreated biogas. Indeed, yellow metals such as brass, copper and bronze are very weak to untreated biogas as their tolerance to sulfur environments is poor [57].

#### (g) Engine modifications for untreated biogas use

Engine degradation due to untreated biogases can be countered by having key components going through surface treatment such as ceramic coatings in order to make them more chemically resistant [58; 59]. Unfortunately this method requires engine disassembly, treatment, and reassembly which is expensive and therefore not best suited for small farms. Low costs solutions that can be implemented on any existing engine without internal modifications are ideal for small farms.

Basic precautions can be taken with engine burning untreated biogas. For example the use of high TBN (Total Base Number) lube oil counters the acid environment due to the formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [20].

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> forms preferably with layers of water condensation. The accumulation of the acid on metal surfaces is a major source of wear. Raising flow temperatures beyond water boiling point limits the formation of water condensation and consequently formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [20; 54; 60].

Engine manufacturers like Waukesha, Caterpillar, Deutz, Jenbacher recommend that the maximum concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  in untreated biogas should not be more than 100 ppmv to 1000 ppmv depending on the size and robustness of the engine. Manufacturers also strongly recommend avoiding any water condensation going into the engine [61; 62; 63].

### (3) Approach

The objective of this paper is to assess the degradation of an engine using untreated biogas with minimal and low cost engine modifications consisting only in a biogas preheater/phase separator to help prevent sulfuric acid formation/condensation and limit sulfidation. If effective, the proposed technology would broaden the use of biogas by not having to treat the sulfur it contains to assure long and stable power generation.

A biogas test engine is designed from a small 3.1 kW diesel portable generator. The engine is operated in a dual fuel approach as this combustion process is the most appropriate for small farms since electrical power can always be produced with pure diesel in the event of biogas shortage.

The effect of biogas on performance is first verified on an engine dynamometer. Simulated biogas is used to assess the effect of biogas on performance.

The engine is then run for 550 hours ( $\approx 10\%$  of its design life), with 50% of diesel replacement, on a pig farm producing biogas with 2000 ppmv of  $\text{H}_2\text{S}$ . The engine is equipped with a biogas preheater and phase separator device functioning with the engine's exhaust gases. Preheating the biogas limits the sulfidation of engine parts by sulfur compounds ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) and limits the condensation of water on the engine walls (and therefore formation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). The phase separator keeps the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from getting to the engine's air intake.

Corrosion monitoring is done by visual inspection, parts measurements and weighing key engine parts (piston, piston rings, valves, cylinder head gasket) before and after exposition to untreated biogas. During the experiment, in-cylinder pressure is recorded every 50 hours to identify any possible cracks or leaks due to corrosion and oil analysis are made every 75 hours to keep track of TBN values and metal presence in oil.

For comparison purposes, a similar experiment is then conducted, after an engine service and renewed parts, on the farm for 550 hours without preheating or phase separation.

#### (4) Results and conclusion

No major degradation or corrosion was observed in the engine during the 550 hours period with biogas preheating. The heat exchanger and phase separation device, made of copper, to preheat the biogas with the exhaust was badly corroded right at the entry where the biogas was at about 20°C, proving the presence of sulfuric acid, and the importance of preventing it from entering the engine.

The lubricant's TBN was rapidly decreasing during the whole experiment but regular oil change intervals were maintained. Metallic component concentrations in the lubricant were rising but not above usual wear.

The experiment without biogas preheating and phase separation showed faster engine degradation. The corrosion attacks on the cylinder head copper gasket were measured 4 times greater than with the biogas preheater/phase separator. The lubricant's TBN also decreased faster (around 1 unit) and its metallic component concentrations were greater (2 times for iron).

### 3.2.3 Dual Fuel Engine Operation

This section describes the fundamentals of dual fuel operation and expected impact on engine performance.

#### (1) Dual fuel combustion process

Dual fuel engines use two types of fuel referring to the primary fuel (biogas) and the pilot fuel (diesel).

The biogas is mixed with the air intake system whereas the pilot fuel is injected the same way the diesel engine was designed to (directly in the cylinder) (see Fig. 3.11). The pilot fuel is the ignition source of the mixture of air and biogas. Its quantity can be expressed as a mass fraction of the maximum injection ( $m_{pilot} = \chi \cdot m_{max, injected}$ ). This fraction depends on the quality of fuels (biogas, diesel), air humidity and engine design and is usually in the range of 10-25% of maximum injection for a well-tuned engine [64].

When the engine is switched from diesel operation to dual fuel operation, part of the diesel is replaced with biogas. This has effects on flame propagation and combustion duration.

The main difference in combustion between diesel and dual fuel mode can be observed monitoring cylinder pressure. The combustion process of a compression ignition (CI) engine running on diesel can be divided into four stages (Fig. 3.2-1). A-B: period of ignition delay; B-C premixed combustion; C-D: controlled combustion; D-E: late combustion.

The combustion process of a dual fuel engine is slightly different as the pilot fuel ignites the mix air/primary fuel. Five stages can be identified (Fig. 3.2-2). AB: ignition delay of pilot fuel (longer than the diesel only operation because there is a reduction of oxygen with the gaseous fuel substitution for air); B-C: pressure rise relatively low compared to diesel only operation (because of small quantity of pilot



fuel); C-D: slight drop of pressure before the start of the gaseous fuel combustion; D-E: combustion of gaseous fuel very unstable as it started with flame propagation initiated with spontaneous ignition of pilot fuel; E-F: long premix combustion stage due to slower burning rate of biogas fuel.

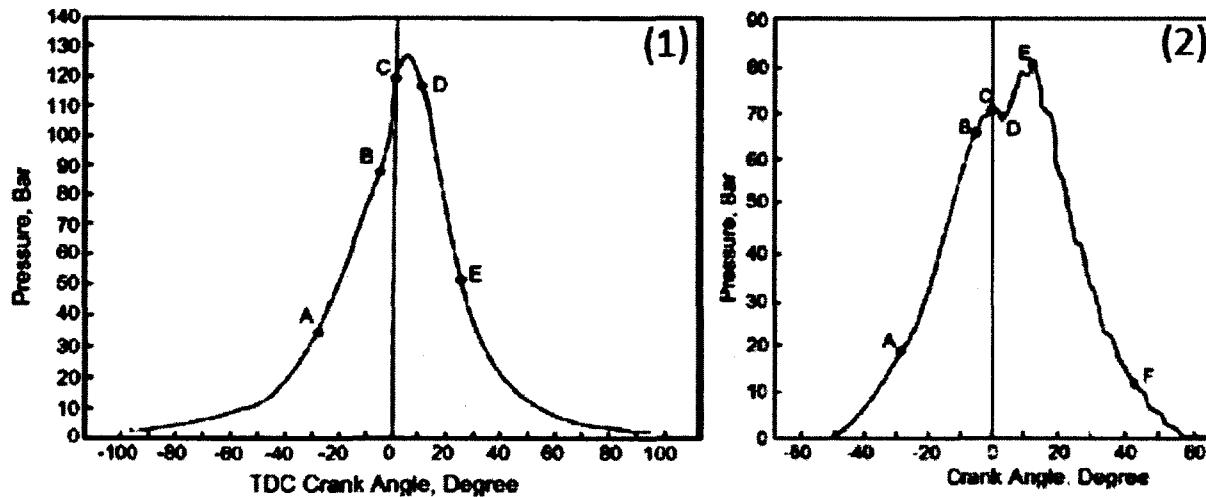


Fig. 3.2: Details of combustion processes in diesel operation (1) and in dual fuel operation (2) [43]

In dual fuel, the quantity of diesel is usually fixed and load is regulated by varying the mass flow rate of biogas. This means more methane and carbon dioxide which will, at a certain point, slow the combustion [48]; the main reasons being that the carbon dioxide replaces oxygen in the cylinder. The effect on the in-cylinder pressure trace is an increase of the duration of the pressure chop C-D (see Fig. 3.2-2) which translates into lower efficiency. To counter this lag due to slower combustion, the injection timing can be mechanically advanced.

It should be noted that, biogas production in small farms is usually unstable. Therefore going back to diesel operation upon biogas shortage would mean risking damaging the engine under higher loads if still using advanced injection timing. Hence care must be taken when changing injection timing such that a reliability versus optimal efficiency trade-off is achieved regarding the user's needs. Here for simplicity, the original injection timing is kept for the experimental work.

## (2) Engine performance parameters definition

The variables defined in the following lines are used to characterize the experimental results of this study and are recalled here for clarity and completeness [65; 66].

- The air-fuel ratio (AFR) is the mass of air over the mass of fuel. AFR and other fuel related properties used in this study are shown in Table 3.3.

Table 3.3: Air-fuel ratios for different fuels used in the experiment

	Chemical Formula	Volumetric ratio CH <sub>4</sub> /Fuel	Mass ratio CH <sub>4</sub> /Fuel	Air-Fuel Ratio	Q <sub>LHV</sub> (MJ/kg) [35]
Diesel	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>	0.00	0.00	14.64	45.00
Methane	CH <sub>4</sub>	1.00	1.00	17.20	52.00
Biogas 73% CH <sub>4</sub> 27% CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub>	0.73	0.48	8.54	25.14
Biogas 60% CH <sub>4</sub> 40% CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub>	0.60	0.40	6.08	20.67
Biogas 50% CH <sub>4</sub> 50% CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub>	0.50	0.33	4.60	17.22

- brake power is defined by the torque and revolutions per unit time  $\dot{W}_b = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot \tau$
- the brake mean effective pressure (*BMEP*) is computed from the brake power, the revolutions per unit time and the displacement volume  $BMEP = 2 \cdot \dot{W}_b / (V_d \cdot N)$
- the mass flow rate of diesel fuel injected when the engine is in dual fuel operation is referred to as  $\dot{m}_{pilot}$ .  $\dot{m}_{bio}$  represents the mass flow rate of the biogas as follows:  $\dot{m}_{bio} = \dot{m}_{CH_4} + \dot{m}_{CO_2}$
- the brake efficiency ( $\eta_b$ ) is the brake power measured over the total energy contained in the fuels  $\eta_b = \dot{W}_b / (\dot{m}_{bio} \cdot Q_{LHV,bio} + \dot{m}_{pilot} \cdot Q_{LHV,diesel})$  [39]
- the indicated efficiency ( $\eta_i$ ) is the power measured from the in-cylinder pressure ( $\dot{W}_i = \int P dV$ ) over the total energy contained in the fuels  $\eta_i = \dot{W}_i / (\dot{m}_{bio} \cdot Q_{LHV,bio} + \dot{m}_{pilot} \cdot Q_{LHV,diesel})$

- the brake specific fuel consumption (*BSFC*) is the rate of fuel consumption divided by the brake power produced  $BSFC = (\dot{m}_{pilot} + \dot{m}_{bio})/W_b$  [39]

### 3.2.4 Biogas Engine Design and Experimental Setup

#### (1) Engine used for experiment

The engine used for the experiment is a L48V 3.1 kW diesel engine from Yanmar. Its design life is 5000 hours [67]. A direct current electric generator is coupled to the engine to provide load. The load is controlled by adjusting the field current with an autotransformer and power is dissipated in a series of three 1 kW heating elements (see Fig. 3.3).

#### (2) Setup on dynamometer

Firstly, the engine is set up on a dynamometer and runs with simulated biogas (no sulfur). This step assesses the power differences between diesel and dual fuel operation with simulated biogas.

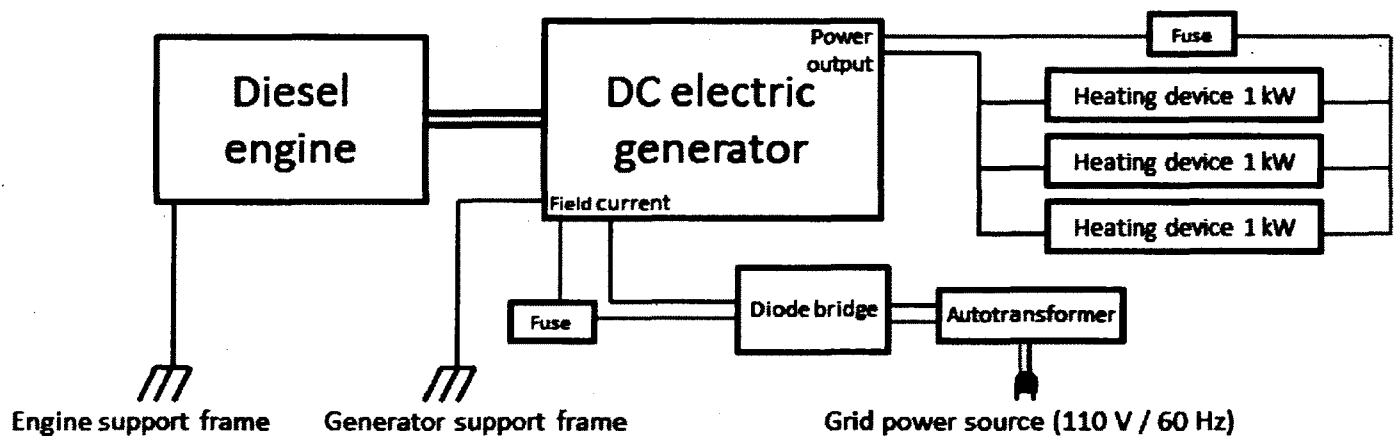


Fig. 3.3: Dynamometer electrical wiring

The injection of the diesel is regulated with an actuator acting on the throttle valve. The throttle valve (Fig. 3.4-1) is spring loaded (Fig. 3.4-2) and the linear actuator (Fig. 3.4-3) sets the upper limit of the diesel injection. A safety pilot fuel stopper is

installed (Fig. 3.4-4), to maintain a minimum value of injected pilot fuel (20% of maximum injection),

The biogas flow is regulated with a stainless steel needle valve. The needle valve (Fig. 3.4-5) is coupled to a stepper motor (Fig. 3.4-6) adjusting the correct flow of biogas (Fig. 3.4-7). The biogas flow is measured with panel mount flow meters with type 316 stainless steel control valve (King Vertical-Mount Flowmeter 7520 Series).

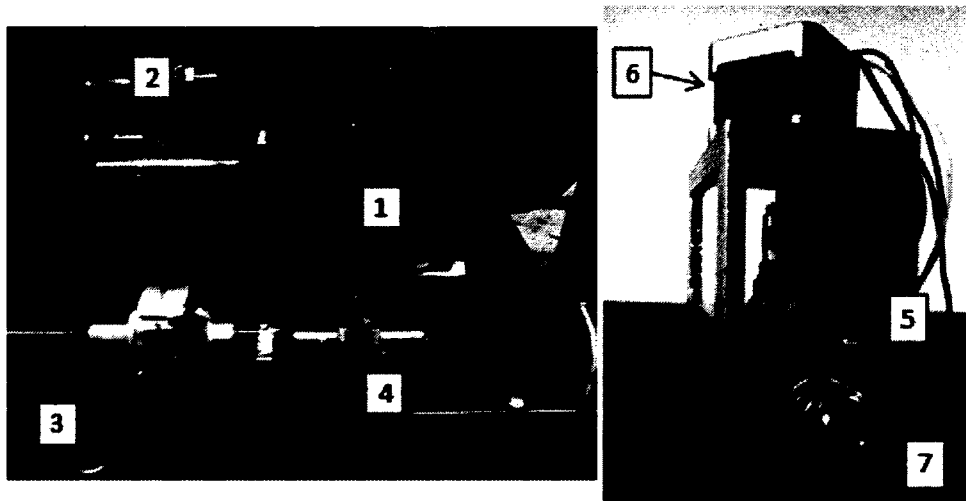


Fig. 3.4: Diesel and biogas controllers

The engine is equipped with a high-temperature pressure sensor (Kistler 6052C) in the cylinder head (Fig. 3.5-5, Fig. 3.10), a magnetic sensor (Fig. 3.5-3) (Cherry MP100102) to measure crank shaft position on a 36 tooth wheel (Fig. 3.5-4) mounted on the engine crankshaft, and a load cell (Fig. 3.5-1) (Sensortronics 60001) to measure torque on the DC electric generator (Fig. 3.5-2).



Fig. 3.5: Load cell (left), magnetic sensor (center), cylinder head (right)

### (3) Engine design and setup on the test site

The engine test bench is moved to a pig farm in Sainte-Edwidge-de-Clifton, Québec, Canada. Biogas is produced in two low temperature anaerobic digesters developed by Bio-Terre Systems Inc. The biogas production is variable as new batches of pig manure are filled into the bioreactor every week. The biogas methane composition is constant and measured at  $\approx 70\%v$ .  $H_2S$  concentration is variable and measured once a day (with Kitagawa 120SF  $H_2S$  gas detector tubes). The average  $H_2S$  volumetric concentration is on average 2000 ppmv (measurements ranging from 300 to 3500 ppmv). As the biogas available for the engine is variable during the experiments, averaged flow rates of  $H_2S$  are calculated to determine the amount of sulfur going through the engine. 2 NL/hr of  $H_2S$  is the average flow for the preheated/phase separated biogas test and 1.6 NL/hr for the no-preheated test.

The only change from the dynamometer setup other than switching to a low TBN oil (Shell Rotella T triple protection SAE 15W-40) is the preheating and phase separation of the biogas for the first corrosion test. Exhausts from the engine are used to preheat the biogas prior to being injected in the engine's air intake (Fig. 3.10-1). The heat exchanger consists of an 11m copper coil (where the biogas is circulating) placed in a type 304 stainless steel cylinder (where the exhaust fumes

are circulating) of one foot in diameter. The biogas flow travels from the bottom to the top and therefore the heat exchanger serves as well as a phase separator.

The phase separator prevents  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to travel to the engine's intake. As  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is not volatile (boiling temperature starting at 300-330°C and thermal decomposition in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  and water from 330°C and above [68]), it can be dissociated from water mixtures at relatively low temperature. For instance, water can evaporate in a solution containing 50% of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 125°C leaving the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at the lowest point in a phase separator (see Fig. 3.6).

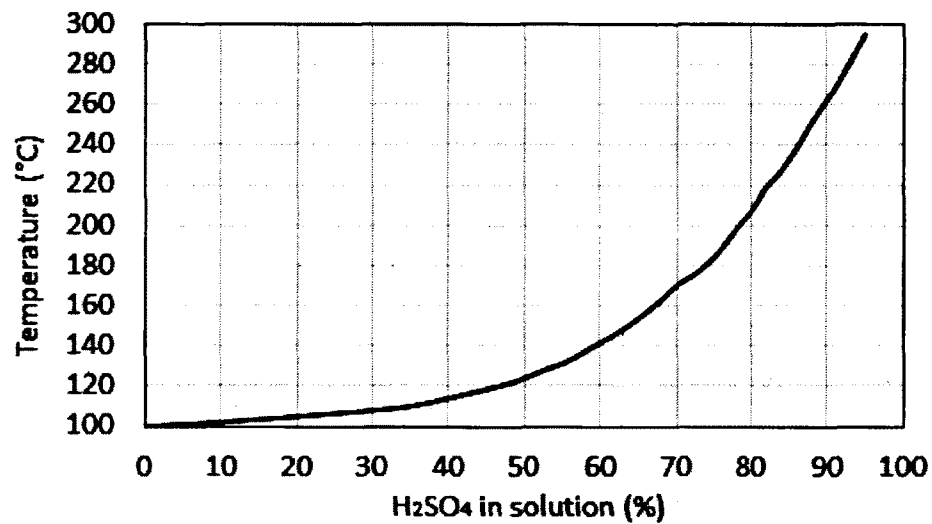


Fig. 3.6: Boiling points of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions at normal temperature and pressure [69]

For high concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>70%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is present in vapor in high temperature environments (between 160°C and 330°C) (see Fig. 3.7). In the coil, biogas temperature is going to be on average 115°C (with maximum of 130°C and minimum of 105°C). Therefore no  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vapor or liquid, can travel to the engine's air intake.

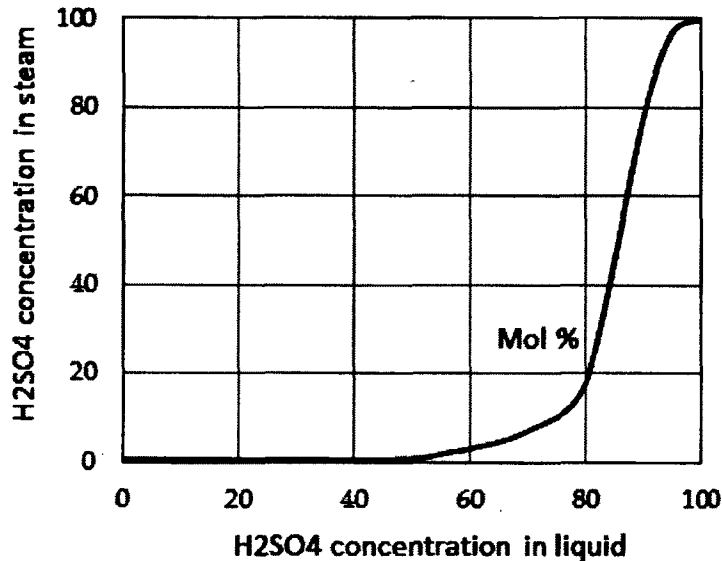


Fig. 3.7: Equilibrium diagram – Separation factor of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [70]

The coil would ultimately be made of type 316 stainless steel but copper is used here since its corrosion sensitivity will quickly reveal the presence/location of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. With a stainless steel coil, a drainable sump system at the lowest point in the phase separator device can be implemented to evacuate accumulation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over time.

Temperatures at the entry and the exit of the heat exchanger, temperature of the biogas entering the engine and temperature of the mix of air intake and biogas are recorded during the experiment. The average temperature of the biogas at the entry of the engine is 115° C. As the volume of biogas injected in the engine is around 10% of the volume of air absorbed (air temperature around 5-15°C), the engine volumetric efficiency doesn't suffer noticeably from the temperature raise due to hot biogas injection.

### 3.2.5 Experimental Results

#### (1) Performance

Engine performance is affected by the biogas composition (methane percentage, CO<sub>2</sub>, humidity) and the quantity of pilot fuel injected. A series of tests are made

with different types of biogas in order to assess what the power capabilities of small farms would be if utilizing their own biogas.

The procedure for data acquisition is to preheat the engine for five minutes, then limiting the diesel injection and opening progressively the biogas flow in order to attain the maximum torque at 3600 RPM. The data is then recorded over 600 combustion cycles. These measures are taken for different biogas composition: 50% CH<sub>4</sub> – 50% CO<sub>2</sub>; 60% CH<sub>4</sub> – 40% CO<sub>2</sub>; 73% CH<sub>4</sub> – 27% CO<sub>2</sub>. The diesel injection remains constant for each biogas and is just sufficient enough to assure smooth operation with constant engine speed at a fixed load over two minutes.

The delay of combustion can be observed monitoring cylinder pressure and calculating heat release during combustion. The diesel injection is maintained between 30-40% of full load and then the RPM and load are adjusted with the biogas input. Variations of diesel are dictated by the biogas composition as the less methane it contains the more the engine needs diesel to function.

The tests show that unless changes are made to injection timing, the efficiency plummets as diesel is replaced with any type of biogas. Comparing the different types of biogas, the more CO<sub>2</sub> is present (27%, 40% and 50%) the less efficient the combustion is as the peak pressure during the cycle drops almost 5 bars for each biogas type (Fig. 8-1). In the heat release diagram (Fig. 3.8-2), a delay in the start of the combustion can be measured of 5° between each biogas composition.



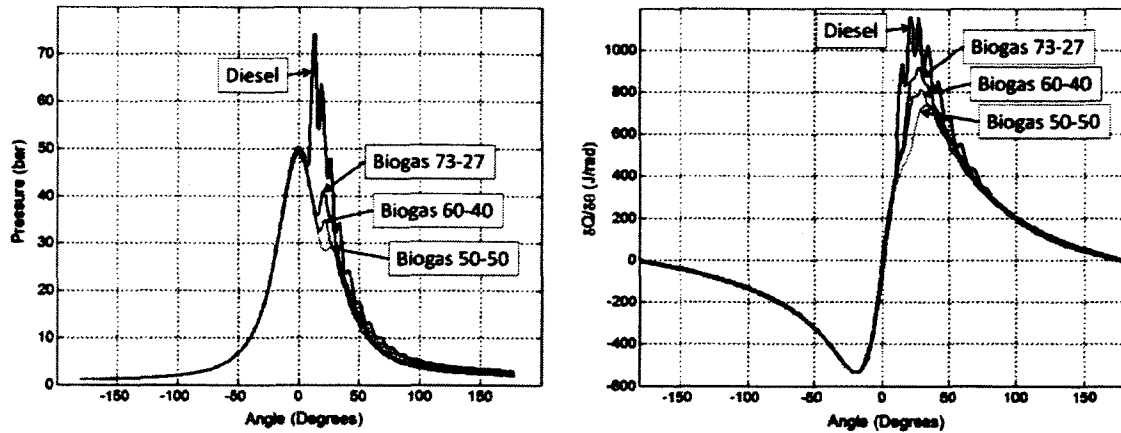


Fig. 3.8: Comparison of diesel and dual fuel operations with in cylinder pressure (1) and heat release (2) at best bsfc.

Delay in combustion and decrease in peak pressure means a loss in efficiency. A loss of brake efficiency of 12-20 pp was measured depending on biogas type. These results are in accordance with other literature, a decrease in efficiency takes place with a replacement of diesel by biogas and/or with the increase of CO<sub>2</sub> in the biogas composition when diesel injection timing is not advanced [39; 48; 71].

This efficiency drop translates into a raise of BSFC (see Fig. 3.9). The tendency is similar for maximum load as the maximum attainable power decreases when the methane concentration in the biogas is replaced with CO<sub>2</sub>. However with high methane concentration biogas (73% CH<sub>4</sub>), results showed that the maximum load was 5% higher than in diesel only mode (see Fig. 3.9). This phenomenon is observed in other work [44; 72] and the excess power comes from the combustion of methane that exploits the excess air normally found in diesel only operation.

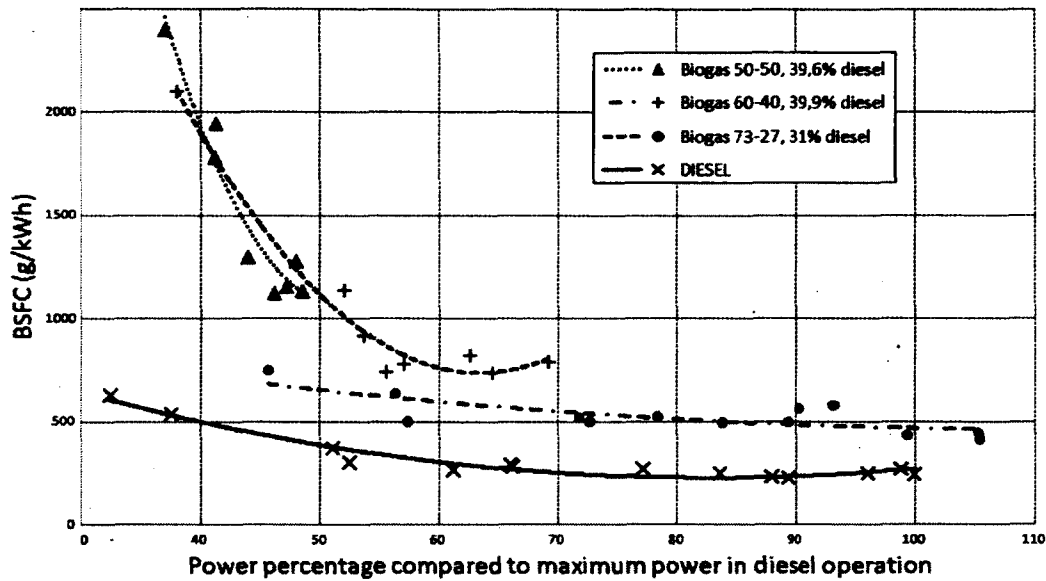


Fig. 3.9: BSFC for diesel and dual fuel operation

(2) Degradation

(h) Test bench

The engine functioned at 65% of rated power at 3600 RPM with a brake torque of 6 N.m. Diesel replacement was limited to 50% because of biogas flow rate limitations.

For the first corrosion test (with preheating/phase separator), the engine was started and stopped in diesel operation only to preheat the system at startup and remove any traces of condensation or acids accumulated in the ducts before shutdown. Preheating lasted 20 to 30 minutes depending on the outside temperature (until the biogas reached a temperature above 100°C), and shutdown in diesel only was done for 5 minutes. In order to simulate a normal farm use with engine stoppage, the engine was shut down twice daily until complete cool down.

The following metrics are used to determine the effect of untreated preheated biogas on engine degradation:

- visual inspection of all engine components

- weight and size measurements for key engine parts (valves, piston, piston rings, connecting rod)
- lube oil analysis every 75 hours measuring TBN and metal particle contents
- in-cylinder pressure measurements every 50 hours
- H<sub>2</sub>S concentration measurements once every 24 hours

Engine maintenance was done as per manufacturer's recommendations in diesel only. No additional precautions were taken.

(i) Results

- *Visual inspection*

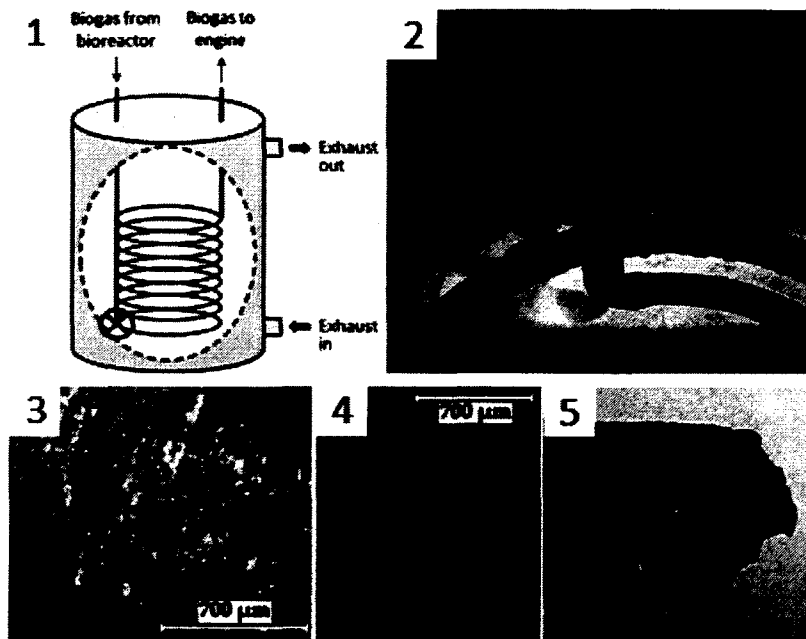


Fig. 3.10: Heat exchanger rupture point (1,2), initial coil wall thickness (3), coil thickness 1 cm away from rupture point (4), coil at rupture point (5)

The copper heat exchanger suffered heavy corrosion close to the lowest intake point in the coil, revealing the presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As the corrosion appears at the intake point, water condensation has inevitably formed. The combination of water and H<sub>2</sub>S allowed the formations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> which, as a heavy liquid, collects as the

lowest intake point. Presence of bluish/greenish copper in that region also reveals presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and its reaction with copper into copper sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ).

Micrometer sized holes can be observed through the copper. The coil walls are 0.5 mm thick in that region compared to 1.5 mm in the rest of the coil. A 1-2 mm carbon deposit around the area insures that no significant biogas leakage ( $<0.02 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ ) was experienced during the experiment. The coil shows also signs of fatigue probably due to the vibrations transmitted from the engine (Fig. 3.10-5). The fatigue, as well as the solder of the elbow to the tube, explains why corrosion is especially observed in that specific region.

As no other corrosion was observed in the rest of the coil, the phase separation mechanism is judged effective. However more work is needed like temperature measurements, concentration measurements of water,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and copper compounds ( $\text{Cu}_x\text{S}_y$ , copper sulfide) in that region to fully explain the exact chemical mechanism that took place in the copper coil elbow.

It is unlikely that the coil could be used as an  $\text{H}_2\text{S}$  filter on the intake. Tests to validate this possibility revealed that the same concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\pm 3\%$ ) was measured before and after the 11m copper coil. This is due in particular to the inner wall of the coil that is smooth, it can't be as effective as usual  $\text{H}_2\text{S}$  filters with honeycomb structures.

The valves and the cylinder head gasket (see Fig. 3.11) were also examined with an optical microscope for any signs of abnormal wear.

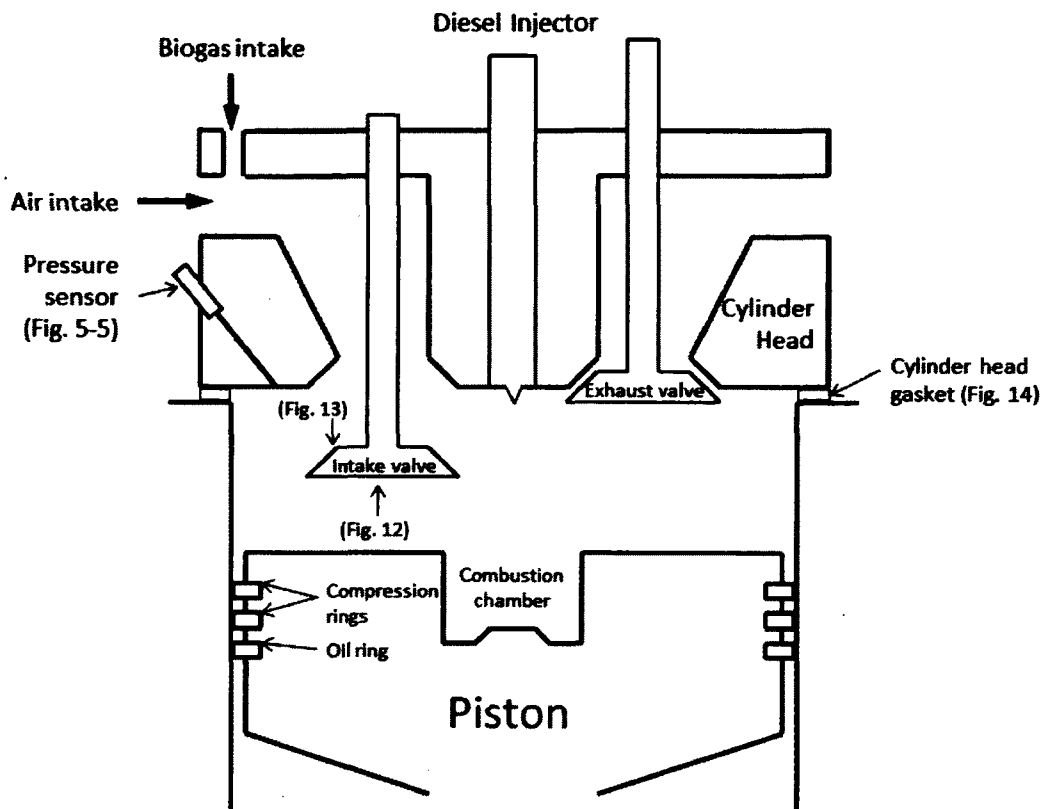


Fig. 3.11: Engine parts overview

Wear observed on the valves after both corrosion tests (with/without preheating) was identical (Fig. 12, 13). No sign of abnormal wear, only carbon deposit and tiny rust-like spots of about 200-300  $\mu\text{m}$  on the bottom flat side of the exhaust valve (Fig. 3.12). These spots were easily cleaned along with most of the carbon depot using basic solvents and ethanol.

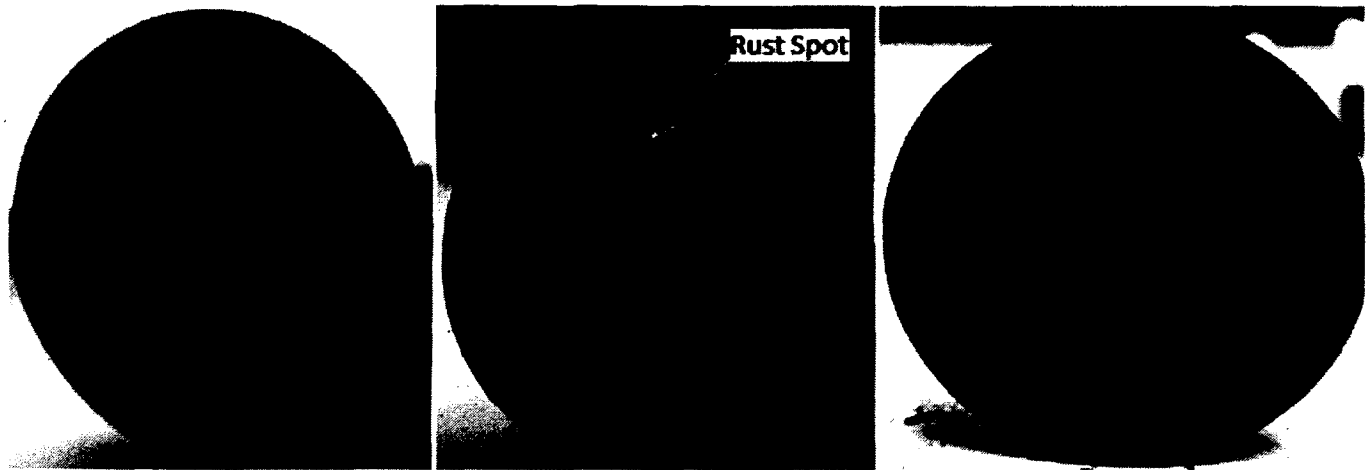


Fig. 3.12: Exhaust valve before corrosion test (left), after 550 hrs of biogas exposition (middle) and after being cleaned (right)

The intake valve didn't show any degradation. Slight wear could be observed as the valve seating surface had smooth surfaces compared to initial conditions. Microscope observations showed a lesser granulated surface on the valves but this was due to carbon depots that could not be completely cleaned (Fig. 3.13).

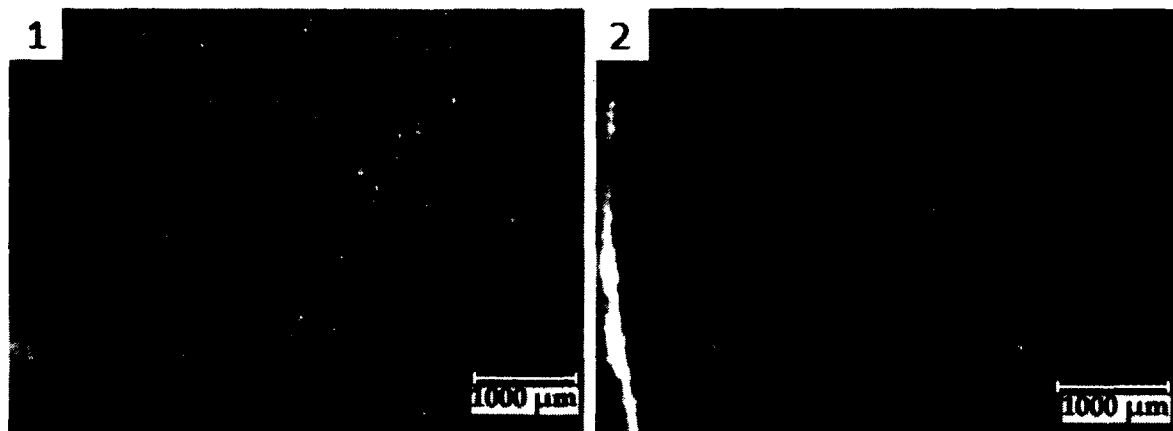


Fig. 3.13: Intake valve seating surface before (1) and after (2) biogas exposition

However the cylinder head gasket showed significant wear. After the preheated biogas experiment only 4 dents of about 4% of the total width of the gasket could be found around its edges. On the other hand the degradation observed after the non-preheated biogas use is important as wear was observed all along the gasket's edges (see Fig. 3.14). Three regions were missing 20-35% of the initial width of the gasket.

The cylinder head gasket is made of copper which is quite sensitive to sulfidation and corrosion [57] and this could explain its rapid degradation when exposed to high concentration of corrosive agents like  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ , and  $SO_3$ .

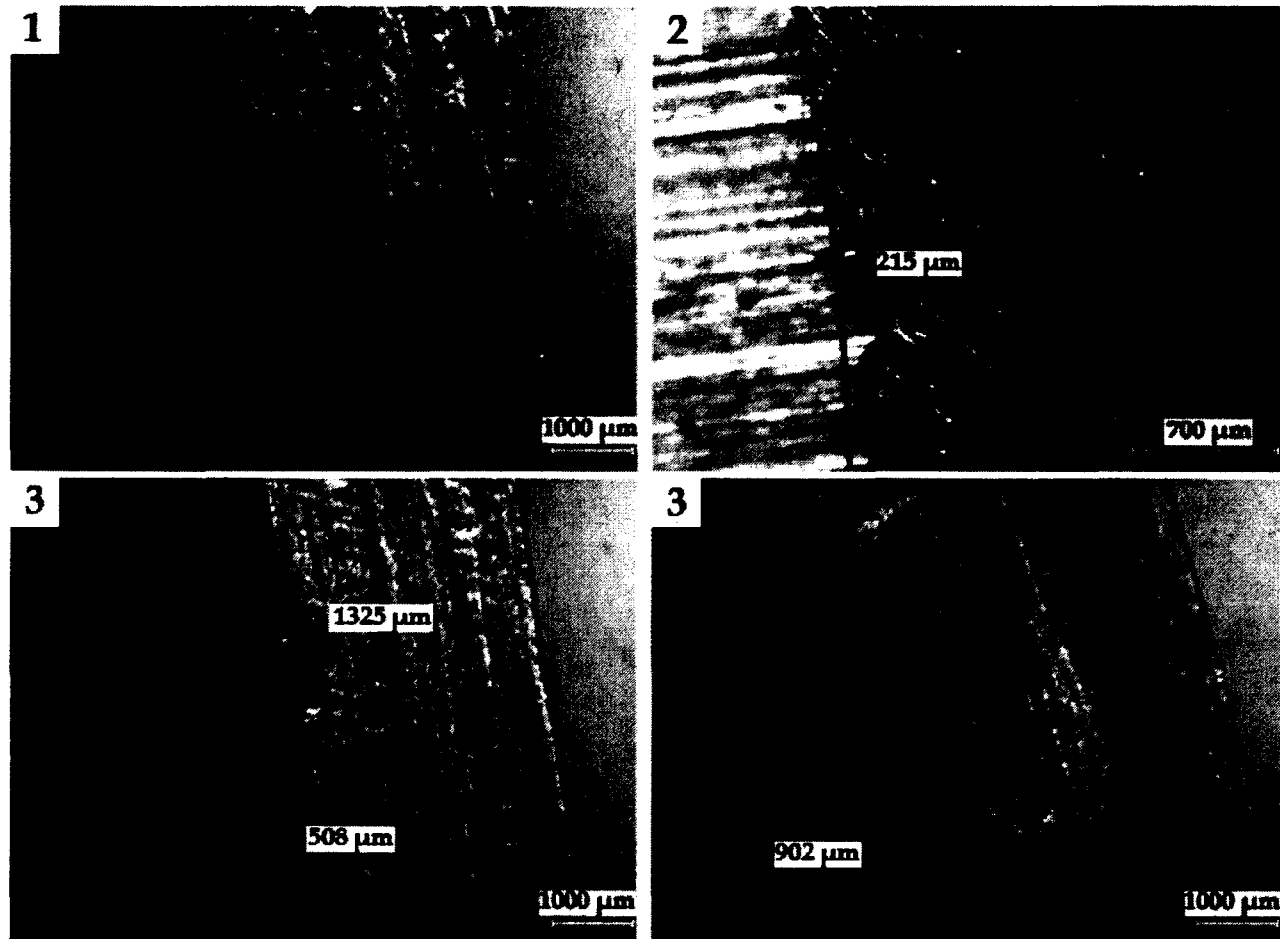


Fig. 3.14: Cylinder head gasket edges new (1), after preheated (2) and non-preheated (3) biogas tests

- *Weight and size measurements*

Every part measured is within the specifications of the engine maintenance manual and do not require any replacement except for the cylinder head gasket which was changed between the two 550 hours tests.

All parts were weighed with a  $\pm 0.1$  mg scale (AND HM-200 210g x 0.1mg) and no major discrepancy was noted. All engine parts measured were cleaned thoroughly before being weighed. The gain in mass for some of the parts (piston spring,

piston and the valves) can be explained because of the remaining carbon deposits. No weight variations are alarming except for the cylinder head gasket (see section 4.2.2.1).

- *Lube oil analysis*

Oil samples (done by Oil Analyzers Inc) were taken as oil composition can reveal dissolution of any metal from the engine. The same high TBN oil was used in both corrosion tests.

Even though the concentrations of some metals were increasing, the severity of oil contamination did not require the oil to be changed as per Oil Analyzers Inc. guidelines (based on their database for engine model and manufacturer) and SAE viscosity norms [73].

For the preheated and phase separator biogas test, the increased copper concentration (Fig. 3.15) could be due to the degradation of the copper heat exchanger coil: copper particles travelled inside the engine and dissolved in the lubricant.

The TBN decreased rapidly over the first 75 hours after oil change and then was constant for the next 75 hours. The major difference between the two experiments is the lower TBN without biogas preheating and without phase separation. In both corrosion tests, combustion of  $H_2S$  results in formation of  $SO_2$ ,  $SO_3$  and water which can in turn form  $H_2SO_4$  and make the oil's TBN drop considerably. Since the  $H_2S$  concentration was about the same for both tests, actually slightly higher in the preheated case, it cannot explain the lower TBN in the non-preheated case. The lower TBN is attributed to the  $H_2SO_4$  which wasn't trapped in the phase separator and travelled to the engine's intake. The drop of TBN is the direct effect of more acid formation in the oil. The higher concentration in iron (Fig. 15) also corroborates this theory as  $H_2SO_4$  attacks on metallic surfaces free Fe atoms into



Fe<sup>2+</sup> ions soluble in water/oil (see section 1.2.5). The head gasket degradation is also in line with more formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the engine during the non-preheating test.

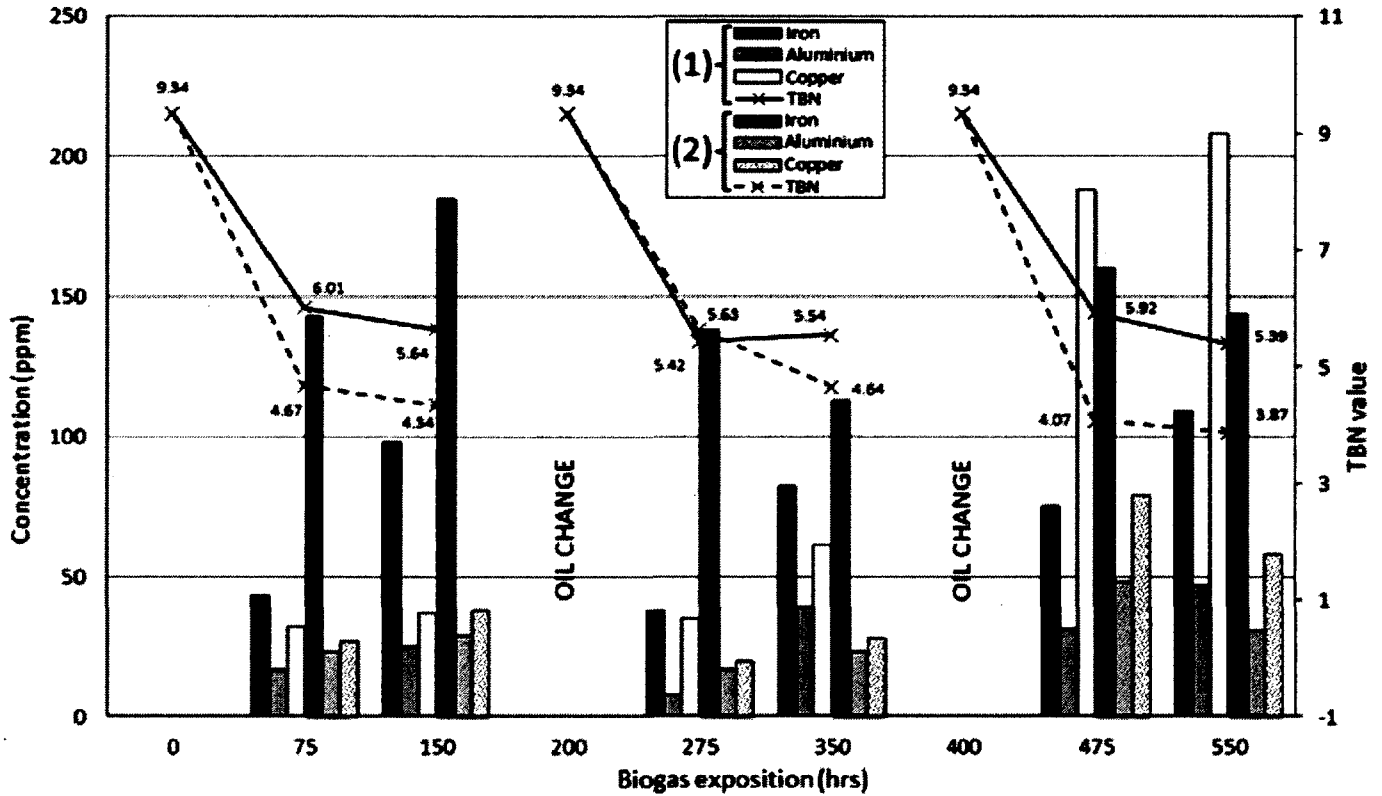


Fig. 3.15: Lubricant's composition and deterioration with (1) and without (2) biogas preheating

- *In-cylinder pressure measurements*

Degradation is also observed by monitoring in-cylinder pressure. A drop in pressure could mean appearance of cracks or leaks due to corrosion.

Therefore in-cylinder pressure was monitored every 50 hours during the experiment. The data acquisition was done in diesel operation so as not to damage the pressure sensor and eliminate variables due to biogas composition. Sets of 600 combustion cycles were used to compare pressure curves during the whole experiment.

The comparison can be done while measuring the compression stroke maximum pressure relative to crank angle and making sure the slope during compression is the same. In the results shown below (Fig. 3.16), the variations of 0-6 bar are due to the variations of experimental conditions such as barometric pressure, engine temperature, air temperature and the different amounts of diesel injected in the multiple tests. It should also be noted that the sensitivity of the Kistler pressure sensor is around 1.5 bars for this range of use and could explain the variation of peak pressure points. Even with the experimental error, it can be concluded that no major loss of pressure occurred during the 550 hours and that corrosion in the engine did not affect engine performance.

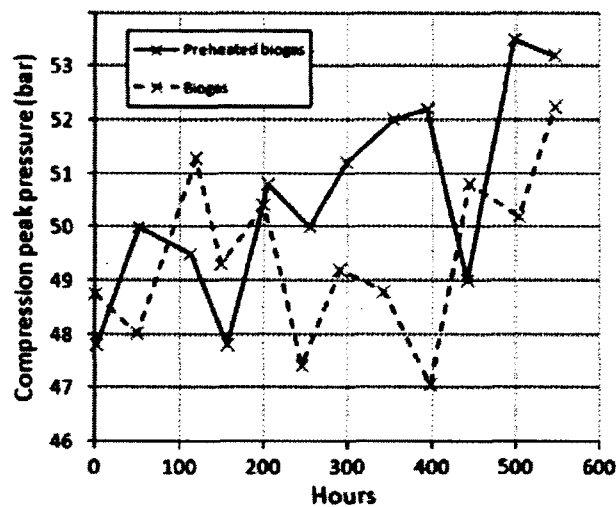


Fig. 3.16: Evolution of the maximum compression pressure in cycle during the corrosion experiments

### 3.2.6 Conclusion

The main objective of this research was to assess the use of untreated preheated biogas with phase separation in a dual fuel diesel engine for power generation in small farms.

The engine is found to be about 15 pp less efficient in dual fuel operation since injection timing was left unchanged.

An engine degradation experiment was done twice over a period of 550 hours which represents slightly more than 10% of the designed lifetime of the engine (5000 hours). The first experiment was done with biogas preheating and phase separation in a copper coil heat exchanger and the second experiment with biogas coming straight from the anaerobic bioreactors. In both experiments, the engine functioned at 65% of rated power and 50% of diesel replacement maintaining a speed of 3600 RPM with a torque of 6 N.m.

Visual inspections, weight/size measurements, oil analysis and in-cylinder pressure monitoring were conducted. Even though the net sulfur feed to the engine was smaller with no biogas preheating (1.6 NL/hr compared to 2 NL/hr), more degradation was observed in terms of oil deterioration and cylinder head gasket wear. However the heat exchanger corrosion mechanism needs more documentation in order to explain exactly how the copper deteriorated.

As less degradation was observed with untreated preheated biogas and phase separation compared to direct biogas use from the bioreactors, using this technology appears to be a promising low cost alternative for small farms as it limits the effect of acid attack and sulfidation in the engine.

In depth studies of the heat exchanger are needed to fully understand the chemical reactions taking place inside the exchanger and its effectiveness in limiting  $\text{H}_2\text{SO}_4$  flow to the engine. Also, more test data with different concentrations of  $\text{H}_2\text{S}$ , higher diesel replacements rates, longer testing periods (>2000 hours) and different engine designs are needed before generalizing the conclusions with respect to the proposed preheating phase separator system.

### 3.2.7 Acknowledgements

This project is part of the R&D program of the NSERC Chair in Industrial Energy Efficiency established in 2006 at Université de Sherbrooke. The authors

acknowledge the support of the Natural Sciences & Engineering Research Council of Canada, Hydro Québec, Rio Tinto Alcan and Canmet-Energy Research Center.

The redaction of this paper could not have been possible without the help of the CAMUS Research Lab (Université de Sherbrooke, Québec, Canada).

Corrosion tests were done at the Péloquin farm of Sainte-Edwidge-de-Clifton (Québec, Canada), with the collaboration of Bioterre Systems Inc.



# CHAPITRE 4 RÉSULTATS

## COMPLÉMENTAIRES

### 4.1 Avant propos

Le but de ce chapitre est de présenter le matériel du projet de recherche n'ayant pas été inclus dans l'article. Cette section apporte des précisions supplémentaires sur les résultats expérimentaux ainsi que sur la prise de données.

### 4.2 Montage expérimental

#### 4.2.1 Volet énergétique

##### (1) Banc d'essai

Dans un premier temps, les tests se sont déroulés à l'Université de Sherbrooke afin de définir et quantifier les variations de puissance observées lors du remplacement d'une partie du diesel avec du biogaz.

Le banc d'essai alors utilisé est composé d'un moteur Yanmar L48V (3.1 kW) obtenu à partir d'une génératrice Yanmar (YDG2700EV-6EH). Afin de mesurer la puissance au frein, la génératrice Yanmar ne suffisait pas étant donné qu'elle ne délivrait qu'une puissance maximale de 2.7 kW. Une autre génératrice a donc été couplée au moteur (voir Fig. 4.1, Fig. 4.4). C'est un moteur électrique de General Electric (YTI-392-5CD256E284) pouvant délivrer 7.5 hp (5.6 kW) à un régime de 3600 tours/minute. Un variac (voir Fig. 4.4), utilisant le courant sur le secteur, est branché aux bornes de la génératrice General Electric pour régler l'intensité du champ magnétique et ainsi servir de frein au moteur. La puissance est ensuite dissipée dans des éléments chauffants (1x2 kW et 2x1 kW, voir Fig. 3.3 et Fig. 4.4).

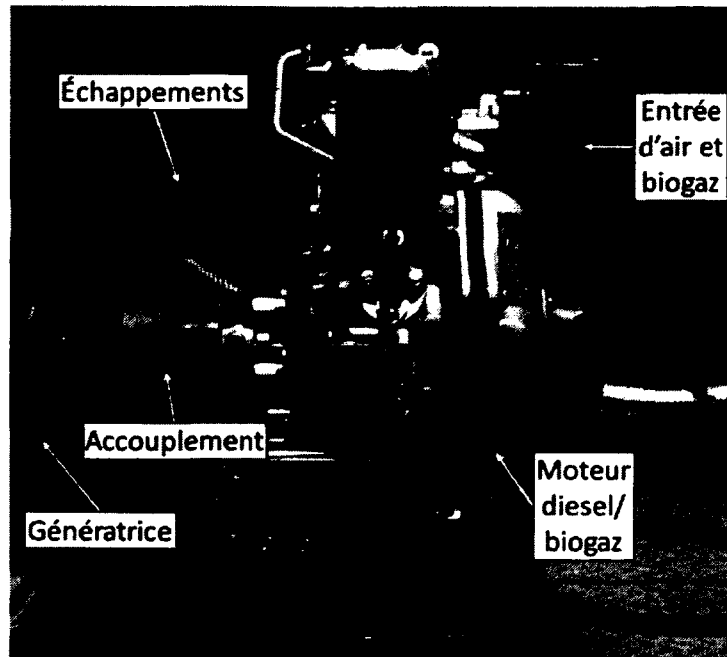


Fig. 4.1 : Accouplement du moteur à la génératrice

## (2) Mesure des débits massiques de carburants

Les deux carburants ont été mesurés précisément durant chacun des tests. Le débit de biogaz est mesuré avec un débitmètre (King Vertical-Mount Flowmeter 7520 Series) (voir Fig. 3.4-5) placé sur la tuyauterie juste avant le moteur.

Le débit de diesel est mesuré selon la position du papillon d'injection du moteur (voir Fig. 3.4-1). La position du papillon est mesurée selon le pas donné par l'actionneur linéaire (actionneur Portescap 42DBL-L, voir Fig. 3.4-3) permettant le mouvement du papillon.

Un échelonnage a été effectué afin de déterminer exactement le débit de diesel pour un pas d'actionneur donné. Ces mesures de débit ont été effectuées en mesurant la différence de poids du réservoir (avec une précision à 0.1 g) sur une période de 3 minutes (voir Fig. 4.2) en maintenant le régime moteur à 3600 tours/minute (en utilisant le frein de la génératrice General Electric).

Pour assurer une précision dans les mesures, le débit de diesel a aussi été mesuré, de la même manière que pour l'échelonnage (sur une période de 3 minutes à 3600 tours/minute), lors de la réalisation des tests.

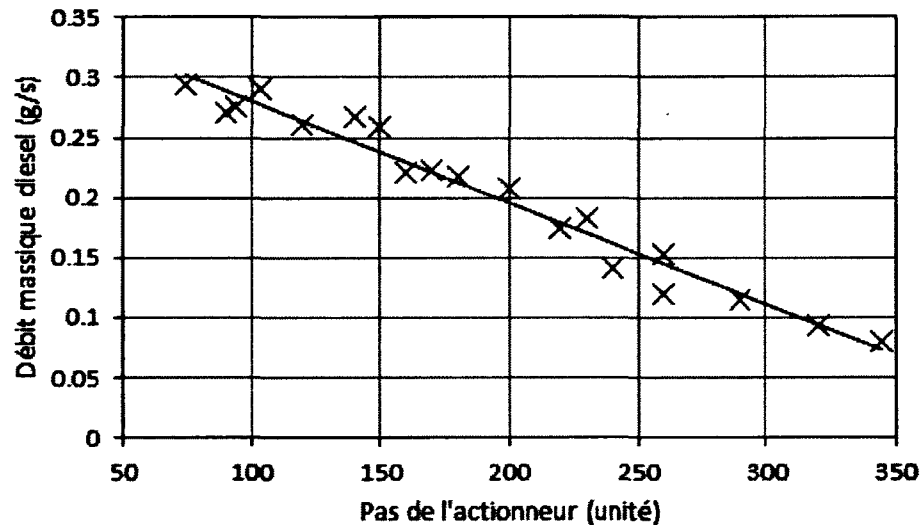


Fig. 4.2 : Échelonnage de l'injection de diesel en fonction du pas de l'actionneur

### (3) Capteurs utilisés

Un capteur de pression (Kistler 6052C, voir Fig. 3.5-5) a été utilisé pour mesurer la pression dans le cylindre. Un capteur magnétique (Cherry MP100102) et une cellule de force (Sensortronics 60001) ont été utilisés pour mesurer le régime et le couple respectivement.

Le capteur magnétique est placé à proximité d'une roue dentée fixée sur l'arbre du moteur (voir Fig. 4.3). La roue dentée possède une dent manquante afin de définir la position de l'arbre pour la mesure du capteur de pression dans le cylindre. La cellule de force est fixée entre le stator de la génératrice et le bâti sur lequel la génératrice est fixée (voir Fig. 4.3).



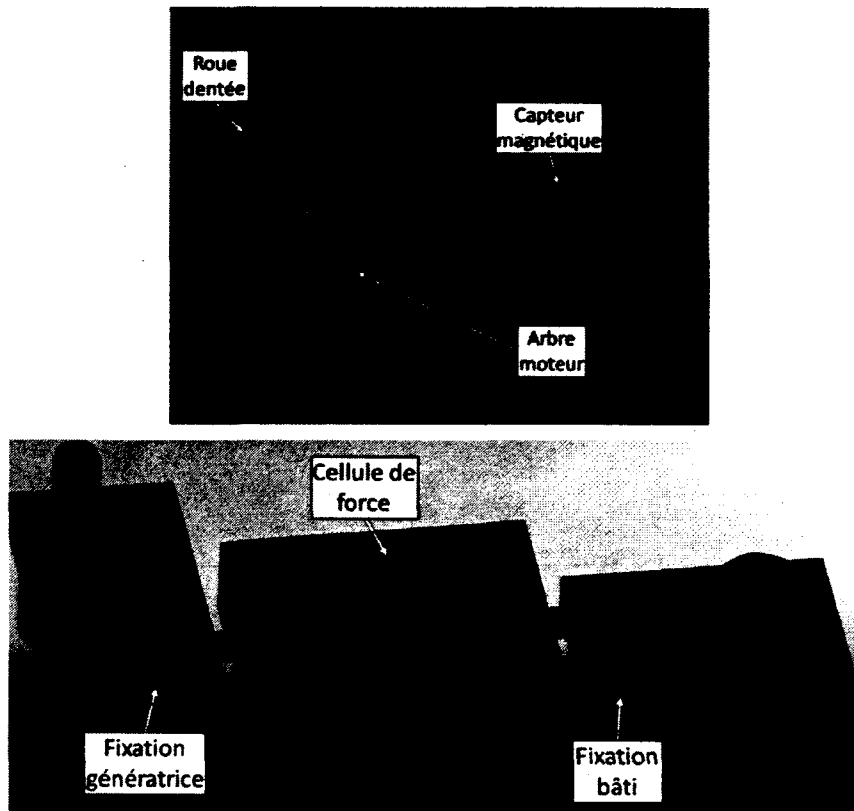


Fig. 4.3 : Fixation du capteur magnétique (en haut) sur le moteur et de la cellule de force (en bas) sur la génératrice

#### 4.2.2 Volet corrosion

##### (1) Description des installations de la ferme

Le montage effectué à la ferme Péloquin de Sainte-Edwidge-de-Clifton (Québec, Canada) est très similaire à celui de l'Université de Sherbrooke. Cette ferme porcine dispose de trois bioréacteurs approvisionnés par le lisier d'environ 2000 porcs. Le fonctionnement des bioréacteurs est psychrophile (fonctionnement entre 15 et 25°C) et utilise une digestion anaérobie haute performance développée par Bio-Terre Systems Inc. (brevet US 2005/0011828 A1). Le biogaz est actuellement utilisé dans un chauffe-eau pour répondre en partie aux besoins calorifiques de la ferme. Dans le cas exceptionnel où le chauffe-eau s'éteindrait, une torchère brûle le biogaz produit. Une fois que le lisier a été utilisé pour la

méthanisation, il est stocké dans un des deux bassins à engrais dont dispose la ferme (voir Fig. 4.4).

Pour les tests, deux bioréacteurs ont été utilisés, avec une production de biogaz contenant 70%v de méthane et en moyenne 2000 ppmv de sulfure d'hydrogène.

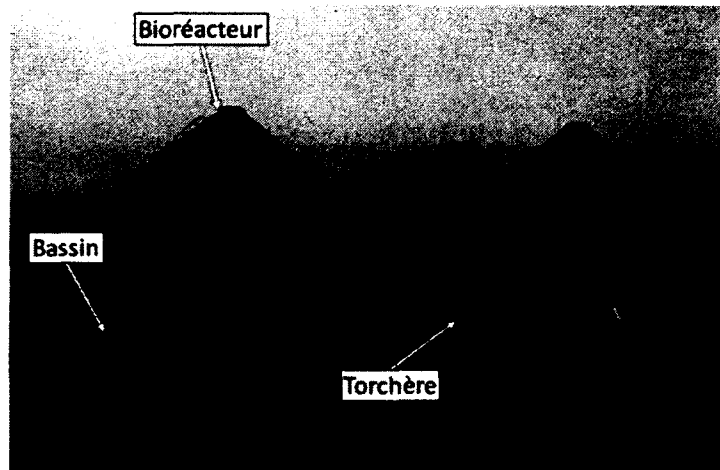


Fig. 4.4 : Aperçu des installations de la ferme

## (2) Description du banc d'essai

Concernant les installations pour les tests de corrosion, tout le bâti avec moteur, génératrice et éléments chauffants ont été déplacé (voir Fig. 4.5). Pour la première partie des tests, un échangeur de chaleur a été rajouté fonctionnant avec les gaz d'échappement du moteur (voir Fig. 4.5, 4.6) pour préchauffer le biogaz (la température du biogaz à l'entrée du moteur étant fixée en moyenne à 115°C). Dans la deuxième partie des tests, le biogaz utilisé était directement issu des bioréacteurs de la ferme (avec une température à l'entrée du moteur en moyenne à 20°C)

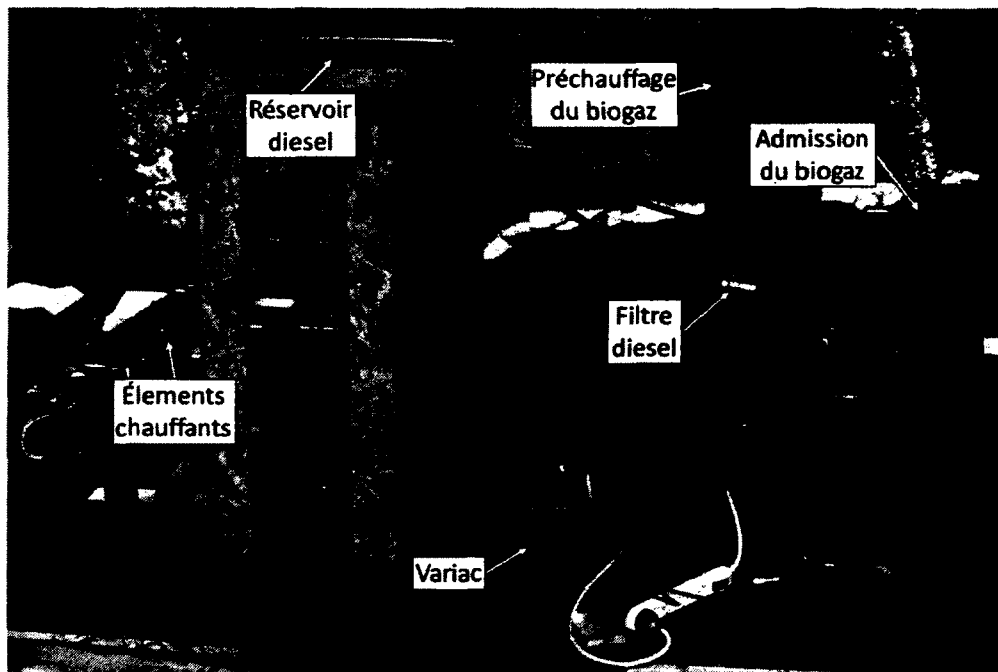


Fig. 4.5 : Installation du moteur à la ferme de Sainte-Edwidge-de-Clifton

L'échangeur de chaleur est constitué de deux pièces principales:

- un tube en cuivre de 11m de long et 1/2" de diamètre nominal où le biogaz circule.
- un cylindre en acier inoxydable de type 304 où les gaz d'échappement du moteur sont dirigés. Le tube de cuivre est placé dans ce cylindre.

Un isolant est utilisé autour du tuyau reliant l'échangeur de chaleur à l'entrée d'air du moteur afin que le biogaz garde sa chaleur.

Des sondes de température (4 thermocouples de type K avec un enregistreur de données Omega HH309A) ont été placées, aux endroits encerclés sur la figure 4.5, afin de vérifier les températures de biogaz avant et après l'échangeur de chaleur, à l'entrée du moteur et pour mesurer la température des gaz d'échappement chauffant le biogaz.

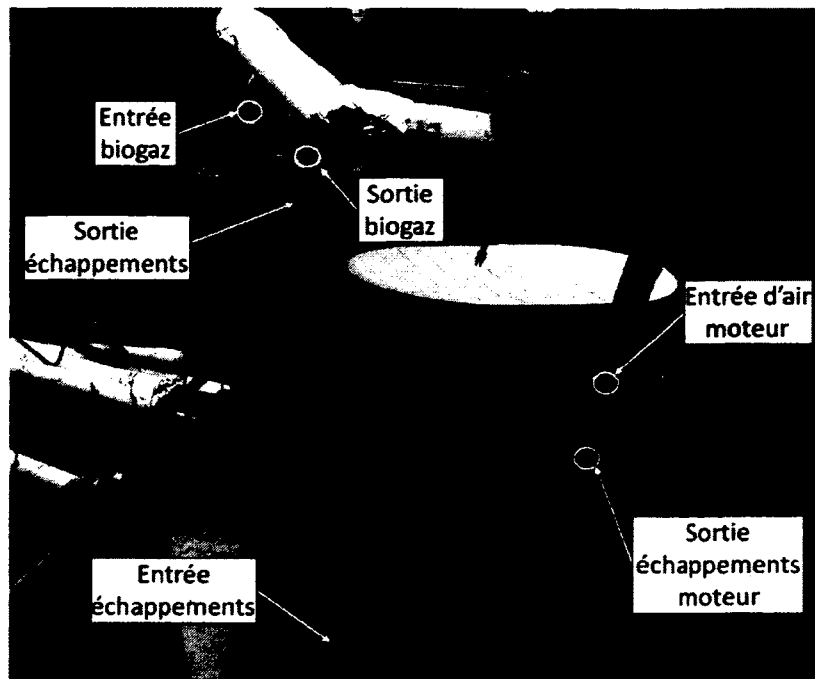


Fig. 4.6 : Préchauffage du biogaz

## 4.3 Résultats et données complémentaires

### 4.3.1 Volet énergétique

(1) Taux de remplacement du diesel et puissance estimés pour un fonctionnement bicarburant à partir d'un moteur diesel

Plusieurs types de biogaz ont été utilisés pour déterminer la puissance maximale lors du fonctionnement en bicarburant avec une injection de diesel limitée entre 30% et 40% de l'injection maximale. Les résultats présentés ci-dessous servent d'évaluation aux petites fermes agricoles sur les capacités énergétiques disponibles selon la qualité du biogaz produit.

Les mesures en fonctionnement diesel permettent d'évaluer grossièrement la puissance générée pour un certain pourcentage d'injection de diesel (voir Fig. 4.7).

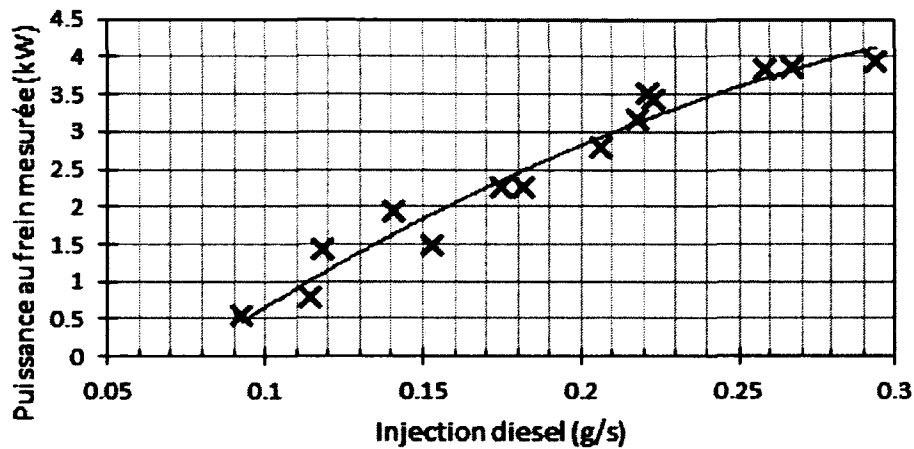


Fig. 4.7 : Puissance au frein mesurée en fonction de la quantité de diesel injectée en fonctionnement diesel

Il est alors possible d'estimer, pour un fonctionnement en bicarburant donné (type de biogaz et puissance mesurée), la quantité de diesel injectée qui aurait été nécessaire pour atteindre la même puissance en fonctionnement diesel seul (Fig. 4.7, Tableau 4.1). Ainsi, le taux de remplacement du diesel a été calculé selon l'équation 4.1 pour chaque type de biogaz à la puissance maximale mesurée lors des essais expérimentaux (voir Tableau 4.1).

$$r = (\dot{m}_{diesel} - \dot{m}_{diesel \text{ en bicarburant}}) / \dot{m}_{diesel} \times 100 \text{ (Eq. 4.1)}$$

Tableau 4.1 : Récapitulatif énergétique de différents types de biogaz

	Puissance maximum mesurée	Puissance relative au fonctionnement en diesel seul	Quantité de diesel injectée en dual fuel	Quantité injectée pour un fonctionnement en diesel seul	Taux remplacement massique de diesel
Diesel seul	3.9 kW	100.0%	0.275 g/s	0.275 g/s	0.00%
Biogaz 50-50	1.6 kW	41.0%	0.105 g/s	0.140 g/s	25.36%
Biogaz 60-40	2.3 kW	59.0%	0.094 g/s	0.171 g/s	45.32%
Biogaz 73-27	4.1 kW	105.1%	0.088 g/s	0.290 g/s	69.66%
Biogaz 80-20	4.2 kW	107.7%	0.083 g/s	0.293 g/s	71.84%

Afin d'aider à la lecture du tableau 4.1, il est possible de fournir à la ferme, une courbe résumant le taux de remplacement et la puissance maximale pouvant être générée pour chaque type de biogaz (voir Fig. 4.8).

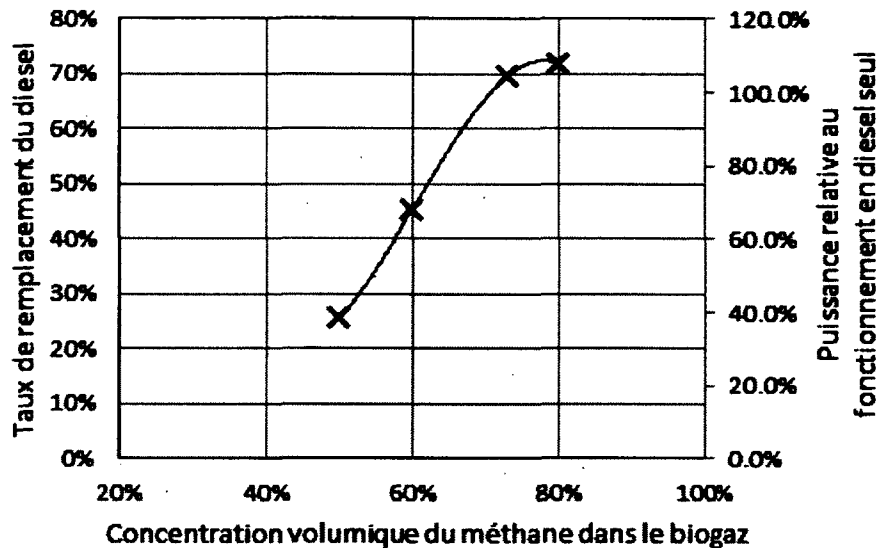


Fig. 4.8 : Évaluation des possibilités énergétique et de remplacement de diesel en fonction de la qualité du biogaz.

Il est important de signaler que ces résultats ont été obtenus avec du biogaz simulé venant de bonbonnes pressurisées de méthane et de dioxyde de carbone. Ainsi, ces évaluations de puissances et de taux de remplacements (sans aucune modification de calage de l'injection) représentent des conditions idéales. De plus il reste une certaine incertitude dans les résultats présentés selon la précision des mesures et la répétitivité des résultats qui aboutit à une précision de 3% sur le taux de remplacement maximum de diesel et de 5% sur la puissance maximum atteignable en fonctionnement bicarburant (voir Fig. 4.8).

La saturation en eau du biogaz provenant des bioréacteurs ainsi que les débris pouvant y être trouvés pourraient faire chuter la courbe présentée à la figure 4.7. Des essais expérimentaux de puissance doivent être réalisés avec du biogaz provenant de bioréacteur pour assurer la fiabilité des résultats.

(2) Avancement de l'injection nécessaire pour un fonctionnement en bicarburant

La puissance du moteur peut être améliorée en avançant l'injection. Cela n'a pas été effectué pour être dans les conditions d'une ferme avec d'importantes

variations de débit de biogaz produit : la ferme doit pouvoir générer son électricité à partir de diesel seulement.

Cependant d'après les courbes de pression obtenue lors des mesures effectuées avec différents types de biogaz, il est possible d'évaluer l'avancement de l'injection de diesel nécessaire pour chacun des types de biogaz afin d'améliorer le rendement moteur en fonctionnement bicarburant (voir Fig. 4.9).

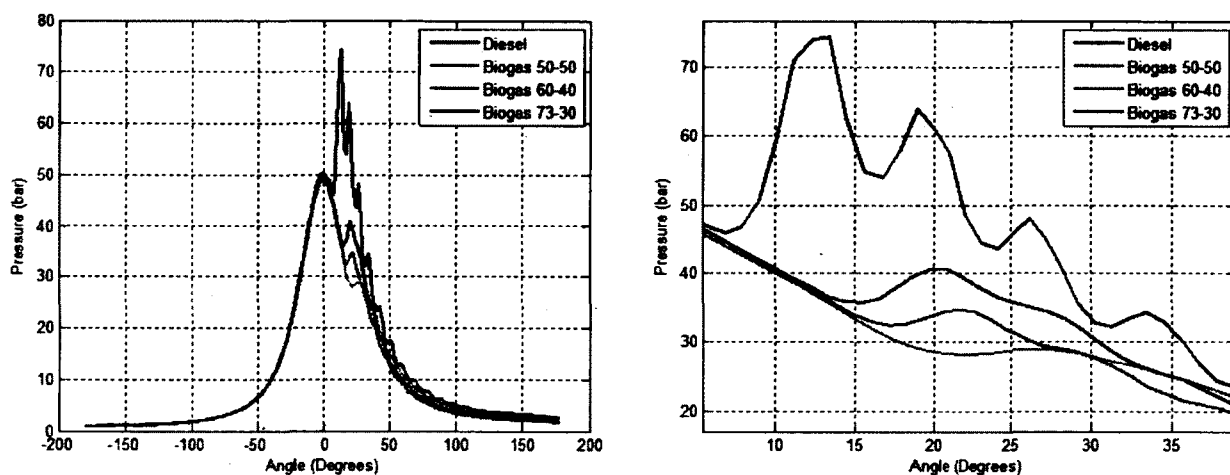


Fig. 4.9 : Pression dans le cylindre avec différents types de biogaz (avec un agrandissement des pics de combustion sur la droite)

Il est possible de comparer le positionnement des pics de pression des fonctionnements en diesel seul avec ceux au biogaz (voir Fig. 4.9). Plus la qualité du biogaz est moindre (avec une concentration de méthane plus faible), plus le pic de pression se retrouve tard dans le cycle. L'avancement de l'injection du moteur qu'il faudrait modifier pour un type de biogaz donné est la différence entre le pic de pression du biogaz par rapport à celui du diesel. Une sécurité de 1-2° n'est pas nécessaire, mais conseillée (voir Tableau 4.2). Les résultats sont en accord avec la littérature qui propose un avancement de l'injection de 4-6° avec du méthane pur [71].

Tableau 4.2 : Avance de l'injection du diesel proposée pour un fonctionnement en bicarburant selon le type de biogaz

	Retard du 1er pic de pression par rapport au diesel	Avance de l'injection recommandée
Biogaz 50-50	15,5°	13-15°
Biogaz 60-40	9,5°	7-9°
Biogaz 73-27	7,5°	5-7°

#### 4.3.2 Volet corrosion

##### (1) Maintenance du moteur

Les tests de corrosion ont été menés en exposant le moteur à du biogaz non traité, mais sans modifier la maintenance du moteur. Les opérations de maintenance ont été effectuées comme pour un fonctionnement en diesel seul du moteur. Ainsi, les vérifications effectuées sont celles tirées du manuel d'opération du moteur. Une seule modification a été faite, il s'agit de la vérification du test de compression du cylindre, normalement effectué toutes les 1000 heures, qui a été réalisé toutes les 50 heures. Cette modification, n'ayant aucune conséquence sur la durée de vie du moteur, ne sert qu'à obtenir plus d'information quant à la dégradation de la région du cylindre (voir Tableau 4.3). Les pièces entre les deux tests de corrosion ont été changées afin de pouvoir comparer la dégradation du moteur de la même manière.



Tableau 4.3 : Maintenance du moteur lors des tests de corrosion [67]

		Every (hours)			
		Daily	50	200	400
Air intake	Clean or replace filter			x	
Cylinder head	Adjust intake/exhaust valve clearance				x
	Measure cylinder pressure		x		
Engine Oil	Check level	x			
	Drain and refill			x	
	Clean oil filter (or change)			x	
	Check leakage	x			
Fuel	Check level	x			
	Drain and clean fuel tank			x	
	Clean inlet fuel screen		x		
	Replace outlet fuel filter				check
	Check fuel leakage	x			

(2) Mesures lors des tests de corrosion

Concernant la concentration du sulfure d'hydrogène dans le biogaz, elle diminue lorsque le lisier est remplacé dans les bioréacteurs. Cela se produit une fois par semaine, les mardis, comme le montre la figure 4.9. Le fonctionnement du moteur est alors limité pendant ces périodes d'évacuations du lisier afin de maintenir un débit de soufre moyen aux alentours de 2000 ppmv.

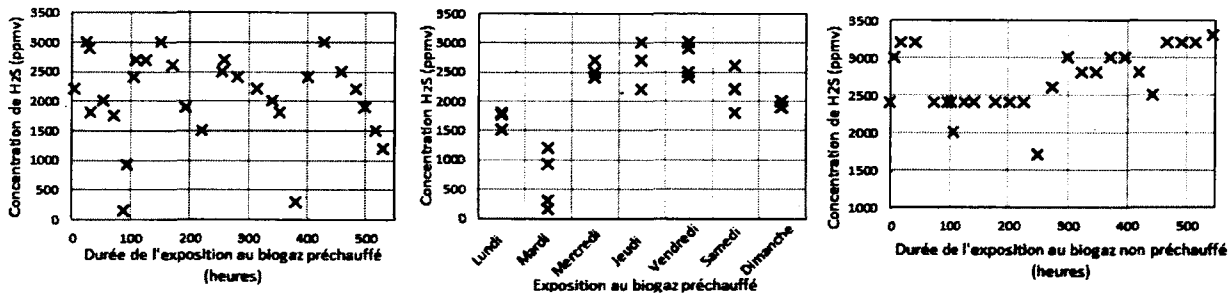


Fig. 4.10 : Concentration de H<sub>2</sub>S dans le biogaz préchauffé (à gauche, milieu) et non préchauffé (à droite)

Dans les tests de biogaz non préchauffé, les concentrations en sulfure d'hydrogène sont plus importantes (Fig. 4.10), cependant le débit disponible était moindre que lors des tests avec le biogaz préchauffé, qui ont eu lieu 10 mois plus tôt (voir

Fig. 4.11). Cela explique les débits moyens de 1.6 LN/hr de H<sub>2</sub>S sans préchauffage contre 2.0 LN/hr avec le préchauffage.

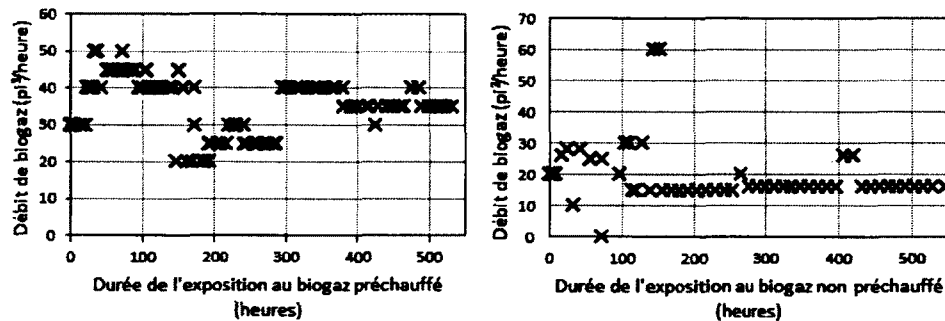


Fig. 4.11 : Débits de biogaz lors des tests de corrosion

Enfin la température du biogaz juste avant son mélange avec l'entrée d'air a été mesurée (deux fois par jours). Les variations de température que l'on peut observer au début du test sont dues aux essais de différents isolants thermiques utilisés pour acheminer le biogaz au moteur (voir Fig. 4.12). La température moyenne est de 116°C.

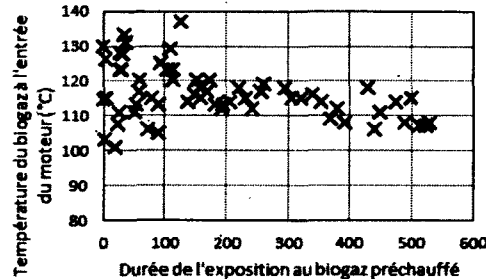


Fig. 4.12 : Température du biogaz préchauffé à l'entrée du moteur

### (3) Évaluation de la dégradation du moteur

La pesée des pièces moteur ainsi que la vérification de leurs mesures selon le guide d'entretien ont été effectuées. La pesée des pièces avant et après chaque test de corrosion est quasiment identique étant donné que les variations de poids sont inférieures à 0.5% (voir Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Pesée des pièces moteurs

Weights (grams $\pm$ 0.001g)	Part #	Measurements at the beginning of experiment	Measurements after 550h of preheated biogas	Weight loss	Difference % to total weight	Measurements after 550h of biogas	Weight loss	Difference % to total weight
<b>Piston and rings</b>								
Top ring (1T)	1	5.489 g	5.469 g	0.020 g	0.366	5.458 g	0.011 g	0.205
Second ring (2T)	2	6.747 g	6.734 g	0.013 g	0.199	6.728 g	0.006 g	0.086
Spring	3	3.029 g	3.035 g	-0.006 g	0.195	3.032 g	0.003 g	0.099
Spring cover	4	6.639 g	6.642 g	-0.003 g	0.047	6.635 g	0.007 g	0.105
Piston	5	229.939 g	230.391 g	-0.452 g	0.197	229.927 g	0.465 g	0.202
<b>Connecting rod</b>								
Connecting rod	6	215.867 g	215.813 g	0.054 g	0.025	215.814 g	0.00 g	0.000
Connecting rod cap	7	78.660 g	78.650 g	0.009 g	0.012	78.648 g	0.002 g	0.003
Con. Rod. Cap bolt 1	8	10.405 g	10.402 g	0.003 g	0.030	10.406 g	-0.004 g	0.039
Con. Rod. Cap bolt 2	9	10.365 g	10.365 g	0.001 g	0.007	10.362 g	0.002 g	0.024
Wrist pin	10	89.209 g	89.201 g	0.007 g	0.008	89.193 g	0.008 g	0.010
<b>Cylinder head gasket</b>								
ID45	11	4.647 g	4.616 g	0.031 g	0.665	4.550 g	0.066 g	1.432
<b>Valve area</b>								
Intake valve	12	23.414 g	23.437 g	-0.022 g	0.094	23.392 g	0.044 g	0.188
Spring	13	10.479 g	10.475 g	0.005 g	0.043	10.466 g	0.008 g	0.080
Spring cover	14	4.991 g	4.992 g	-0.001 g	0.016	4.991 g	0.001 g	0.018
Washer	15	2.083 g	2.083 g	0.00 g	0.010	2.083 g	0.00 g	0.010
Exhaust valve	16	19.268 g	19.345 g	-0.077 g	0.402	19.274 g	0.071 g	0.367
Spring	17	10.771 g	10.770 g	0.001 g	0.011	10.760 g	0.010 g	0.093
Spring cover	18	4.992 g	4.993 g	0.00 g	0.002	4.991 g	0.001 g	0.024
Washer	19	2.090 g	2.078 g	0.012 g	0.593	2.077 g	0.001 g	0.024
<b>Valve cover</b>								
Plastic gasket	20	1.149 g	broken	NA	NA	broken	NA	NA

Cependant, le joint de culasse (n°11, Tableau 4.4), est la pièce qui a subi une variation de poids la plus prononcée (0.66% après le test avec biogaz préchauffé et 1.43% sans préchauffage). Il faut noter que cette pièce est en cuivre et est donc très sensible aux éléments sulfureux présents avant et après la combustion.

Les gains de masses observables sont principalement dus aux restes de dépôts de carbone sur les pièces qui n'ont pas pu être retirés lors du lavage (notamment le piston n°5, et les valves n°12, n°16).

La mesure des pièces a été faite selon le guide d'entretien du manufacturier Yanmar (voir Tableau 4.5) [67]. Simplement les pièces principales du moteur ont été mesurées. L'usure des pièces durant les tests aurait pu s'effectuer au contact du biogaz non traité ou sinon lors du contact avec l'huile moteur qui au cours du temps s'acidifie (voir Fig. 3.15). Cependant, aucune différence majeure dans les mesures de pièces n'est à signaler mise à part la diminution importante de

l'épaisseur du joint de culasse dont la dégradation a déjà été observée visuellement (voir Fig. 3.14).

Tableau 4.5 : Mesure des pièces moteurs

	Specifications	After 50 hrs of diesel use (reference)	After 550 hours of preheated biogas use	After 550 hours of biogas use
<b>Cylinder head assembly</b>				
Combustion surface distortion	< 0,15 mm	< 0,04 mm	< 0,04 mm	< 0,04 mm
Intake valve recession	< 1 mm	0.610 mm	0.600 mm	0.600 mm
Intake valve seating surface	2.530-2.570 mm	2.540 mm	2.540 mm	2.540 mm
Exhaust valve recession	< 1 mm	0.630 mm	0.630 mm	0.630 mm
Exhaust valve seating surface	2.530-2.570 mm	2.540 mm	2.540 mm	2.540 mm
<b>Valves</b>				
Intake valve seating surface	2.530-2.570 mm	2.550 mm	2.550 mm	2.550 mm
Intake valve stem outside diameter	5,465-5,475 mm	5.466 mm	5.467 mm	5.465 mm
Exhaust valve seating surface	2.550 mm	2.550 mm	2.550 mm	2.550 mm
Exhaust valve stem outer diameter	5,460-5,475 mm	5.468 mm	5.466 mm	5.464 mm
<b>Piston area</b>				
Top ring side clearance	0,060-0,095 mm	0.060 mm	0.060 mm	0.061 mm
Second ring side clearance	0,030-0,065 mm	0.038 mm	0.038 mm	0.038 mm
Oil ring side clearance	0,020-0,055 mm	0.025 mm	0.026 mm	0.026 mm
Top ring thickness	1,470-1,485 mm	1.478 mm	1.478 mm	1.476 mm
Second ring thickness	1,470-1,490 mm	1.481 mm	1.481 mm	1.481 mm
Oil ring thickness	3,470-3,490 mm	3.480 mm	3.480 mm	3.480 mm
Wrist pin	18,991-19 mm	18.993 mm	18.992 mm	18.991 mm
Piston diameter	> 69,700 mm	69.842 mm	69.832 mm	69.758 mm
Cylinder diameter	Inspect visually	69.870 mm	69.986 mm	69.991 mm
Cylinder head gasket thickness	Inspect visually	0,470 mm	0.460 mm	0.440 mm



# CHAPITRE 5 CONCLUSION

## 5.1 Sommaire

Le principal objectif de cette expérience était de limiter la dégradation d'un moteur fonctionnant avec du biogaz non traité sans apport économique majeur pour la production d'énergie électrique dans les petites fermes agricoles.

Dans un premier temps, des tests sur la performance du moteur ont été menés. L'efficacité du moteur a connu une chute de 10-20 pp comparé à une utilisation en diesel seul, les résultats dépendant de la qualité du biogaz (notamment la proportion de  $\text{CO}_2$  par rapport au  $\text{CH}_4$ ). Ces résultats sont en accord avec la littérature avec un calage d'injection non modifié comme c'était le cas dans ce projet.

Dans la deuxième partie du projet, deux tests de corrosions de 550 heures ont été conduits : le premier test avec préchauffage et séparation de phase du biogaz dans un tube de cuivre de 11m et le deuxième test avec du biogaz sans préchauffage ni séparation de phase.

Pendant les deux tests de corrosions, le moteur a fonctionné à 65% (2 kW) de la charge nominale avec 50% de remplacement de diesel à un régime de 3600 tours/minute et un couple de 6 N.m. Le débit volumique de  $\text{H}_2\text{S}$  contenu dans le biogaz n'a pu être maintenu constant et était en moyenne à 1.6 LN/hr (sans préchauffage) et 2.1 LN/hr (avec préchauffage).

La dégradation du moteur a été observée par différents critères soient une inspection visuelle/microscopique, pesée/mesure des pièces moteurs, analyses d'huile et mesure de la pression dans le cylindre.

Bien que le volume de  $\text{H}_2\text{S}$  dans le biogaz soit inférieur sans préchauffage, la dégradation du joint de culasse et les analyses d'huile amènent à constater que les

dégâts sont plus importants sans préchauffage/séparation de phase du biogaz. De plus, aucune dégradation n'a été observée lors du test avec préchauffage/séparation de phase du biogaz.

Le préchauffage/séparation de phase du biogaz semble donc être une alternative prometteuse pour l'utilisation du biogaz non traité pour les petites fermes.

## 5.2 Travaux futurs

### 5.2.1 Performance du moteur

Un avancement du calage de l'injection diesel du moteur augmenterait significativement les performances du moteur. Cependant, l'avance de l'injection doit être effectuée avec précaution, car cela risque d'endommager le moteur s'il est utilisé à pleine puissance en diesel seul.

Un système d'injecteur avec deux calages d'injection serait idéal avec une injection avancée pour le fonctionnement en bicarburant et une injection normale pour le fonctionnement en diesel seul (dans le cas où la production en biogaz serait interrompue). Le changement du calage de l'injecteur se faisant de manière automatique détectant le débit de biogaz s'il y a.

### 5.2.2 Phénomène de corrosion observé dans l'échangeur de chaleur

L'échangeur de chaleur en cuivre a subi une corrosion importante. Une légère texture bleutée laisse présager qu'il s'agit d'une corrosion par l'acide sulfurique. Étant donné qu'il n'a pas été possible de mesurer exactement la température à cet endroit du tube de cuivre, la proportion d'eau, la proportion d'acide sulfurique, tout comme les possibles dépôts de sulfate et de sulfure de cuivre, il n'est pas possible de déterminer exactement le phénomène de corrosion observé.

Le cuivre est un bien meilleur conducteur thermique que l'acier inoxydable [74] et présente alors une option avantageuse à être utilisée dans l'échangeur de chaleur. Une étude sur la corrosion dans le tube de cuivre pourrait être une piste à explorer dans de prochains travaux afin de déterminer s'il serait possible d'éviter cette corrosion et garder le cuivre comme composant principal de l'échangeur de chaleur/séparateur de phase.

### 5.2.3 Conception du système de préchauffage

En raison des problèmes de corrosion, un échangeur de chaleur/séparateur de phase fait à partir d'acier inoxydable en partie ou complètement devrait être utilisé. En effet l'acide sulfurique s'accumule au point le plus bas de l'échangeur de chaleur et attaque le métal.

Un système de purge au point bas de l'échangeur devra être intégré pour les prochains modèles du système de préchauffage/séparation de phase.

### 5.2.4 Prochains tests de corrosions

Avant de généraliser les conclusions proposées dans ce mémoire, des tests de corrosion avec de différentes concentrations de  $H_2S$ , différents taux de remplacements de diesel, différents moteurs et des durées d'exposition au biogaz plus longue devront être réalisés.

La prochaine étape consiste à faire une expérience à plus grande échelle, utilisant des moteurs de petites exploitations agricoles (environ 30-50 kW) avec des durées de tests plus importantes (> 2000 heures) afin d'observer plus assurément les dégâts du moteur.





# LISTE DES RÉFÉRENCES

1. *Protocole de Kyoto à la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques*. Les Nations Unies. [éd.] Nations Unies. Kyoto : s.n., 1998. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpfrench.pdf>. FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647 (F) 070605 090605.
2. **Biogasmx**. *Biogas composition and engine performance, including database and biogas property model*. s.l. : European Commission, 2008. p. 25.
3. **Lewis, R.J.** *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1996.
4. **Bio-Terre Systems Inc.** Digestion anaérobie. *Bio-Terre Systems Inc.* [En ligne] 2011. [Citation : 14 10 2011.] <http://www.bioterre.com/digestion.php>.
5. *La biométhanisation à la ferme*. Catherine Brodeur, David Crowley, Xavier Desmeules, Sylvain Pigeon, Rosalie-Maude St-Arnaud. Québec : Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008. EVC 033.
6. **Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie**. Méthanisation. *Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie*. [En ligne] 2011. [Citation : 14 10 2011.] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=1&cid=96&m=3&catid=15556>.
7. **Barker, James**. Methane Fuel Gas from Livestock Wastes: A Summary. *North Carolina State University Cooperative Extension Service*.
8. **Intergovernmental Panel on Climate Change**. *Working Group I Fourth Assessment Report "The Physical Science Basis"*. Switzerland : IPCC, 2007. <https://www.ipcc-wg1.unibe.ch/publications/wg1-ar4/wg1-ar4.html>.
9. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. *LIVESTOCK'S LONG SHADOW*. Rome : FAO Food and Agriculture Organization, 2006. <http://www.fao.org/docrep/010/a0701e/a0701e00.HTM>.
10. **Naskeo Environnement**. Le biogaz, énergie renouvelable. *Installations de biogaz*. [En ligne] 2009. [Citation : 14 10 2011.] [http://www.naskeo.com/installations\\_biogaz\\_definition.html](http://www.naskeo.com/installations_biogaz_definition.html).
11. *Biogas for farming, energy conversion and environment protection*. Navickas, Kestutis. Rakican : s.n., 2007.
12. **Canadian Journal of Soil Science**. Mitigation of Phosphorus Losses from Agriculture. 2011, Vol. 91, 3, pp. 313-315.
13. **Bio-Terre Systems Inc.** Solutions pour l'industrie agricole. *Bio-Terre Systems Inc.* [En ligne] [Citation : 14 10 2011.] <http://www.bioterre.com/agricultural-industries.php>.

14. **Walsh, Michael P.** Car Lines. [En ligne] 08 2004. [Citation : 14 10 2011.] <http://walshcarlines.com/index.html>.
15. **U.S. Environmental Protection Agency.** Fuels and Fuel Additives. *Diesel fuel*. [En ligne] 16 09 2011. [Citation : 14 10 2011.]
16. **Moore, C. C. et Kent, W. L.** *Effect of NITROGEN and SULFUR Content of Fuels on DIESEL-ENGINE WEAR*. s.l. : Society of Automotive Engineers, 1947. DOI: 10.4271/470257.
17. **Grosenick, Chris.** High temperature turbine blade corrosion. *Aircraft Maintenance Technology*. [En ligne] 12 01 2011. [Citation : 14 10 2011.] <http://move.amtonline.com/publication/article.jsp?pubId=1&id=2299>.
18. **Bishop, G. J.** Aviation Turbine Fuels. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2000.
19. **Transportation Safety Board of Canada.** Transportation Safety Board of Canada. *Aviation reports 2003*. [En ligne] 31 07 2008. [Citation : 14 10 2011.]
20. **Waukesha.** *Biogas Engine Application*. [prod.] Greg Sorge. 26 05 2005.
21. **Kramer, Joe.** *Wisconsin Agricultural Biogas Casebook*. Madison : Focus on energy, 2009.  
[http://www.focusonenergy.com/files/Document\\_Management\\_System/Renewables/biogas09\\_casestudy.pdf](http://www.focusonenergy.com/files/Document_Management_System/Renewables/biogas09_casestudy.pdf).
22. **The Minnesota Project.** *Alternative Generation Options for Anaerobic Manure Digesters*. Morris : Minnesota departement of agriculture, 2003.  
<http://www.mnproject.org/publications/project%20factsheet%20-%20web.pdf>.
23. **Cummins.** *Service Bulletin: Cummins Engine Oil and Oil Analysis Recommendations*. s.l. : Cummins, 2007. Service Bulletin Number: 38103040-06.
24. *Biogaz : les voies de valorisation*. **Energie Plus**. 213, s.l. : Energie Plus, 1998.
25. **Gary, J.H. and Handwerk, G.E.** *Petroleum Refining Technology and Economics*. s.l. : Marcel Dekker, Inc., 1986. ISBN 0824771508.
26. **Eddy, Metcalkf &.** *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. New York : McGraw-Hill, 2003. p. 1819.
27. **Tsai, J. et Chiang, F.T. Jeng H-L.** *Removal of H<sub>2</sub>S form exhaust gas by use of alkaline activated carbon*. pp. 357-366.
28. **DOSSIER COV - Destruction par voie biologique. Plus, Energie.** 304, s.l. : Energie Plus, 2001. <http://www.energie-plus.com/news/fullstory.php/aid/304>.
29. *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review*. **M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta and M. Béland.** 2, Burlington : s.n., 2006, Canadian Biosystems Engineering, Vol. 48, pp. 1-14.
30. **A.H. Schomaker, H.M. Boerboom, A.A.M Visser, A. Pfeifer.** *Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: Technical summary on gas treatment*. NIJMEGEN : s.n., 2000.

31. *Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H<sub>2</sub>S removal by activated carbon in small pig farms.* **Suneerat Pipatmonomai, Sommas Kaewluan, Tharapong Vitidsant.** s.l. : Elsevier, Applied Energy, Vol. 86, pp. 669-674.
32. *Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil.* **Karina Ribeiro Salomon, Electro Eduardo Silva Lora.** Itajuba : Elsevier, 2009, Biomass & Bioenergy, Vol. 33, pp. 1101-1107.
33. **Esfahanian, V.** *Evaluation of safe H<sub>2</sub>S content in natural gas based on equilibrium combustion model and hot corrosion.* s.l. : University of Tehran, 2006.
34. EPA. Methane. U.S. Environmental Protection Agency. [En ligne] 22 06 2010. [Citation : 10 01 2011.] <http://www.epa.gov/methane/scientific.html>.
35. **Boyd, R.** *Internalising Environmental Benefits of Anaerobic Digestion of Pig Slurry in Norfolk.* s.l. : University of East Anglia, 2000.
36. **Truong, Linda Van-Anh.** Purification du biogaz provenant de la digestion anaérobie du lisier de porc. Sherbrooke : s.n., 2004. pp. 68-69.
37. *Effects of mixing system and pilot fuel quality on diesel-biogas dual fuel engine performance.* **Ivan Dario Bedoya, Andres Amell Arrieta, Francisco Javier Cadavid.** Medellin : Bioresource Technology, 2009, Vol. 100, pp. 6624-6629.
38. *Performance evaluation of a constant speed IC engine on CNG, methane enriched biogas and biogas.* **R. Chandra, V.K. Vijay, P.M.V. Subbarao, T.K. Khura.** Gangtok : Applied Energy, 2011.
39. *Long time operation of a small biogas/diesel dual-fuel engine for on-farm electricity generation.* **Tippayawong, N.** 2007, Biosystems Engineering, pp. 26-32.
40. *Cost-Effective Technologies for Removing H<sub>2</sub>S from Landfill Gas.* **D. Graubard, W. Rouleau, J. Bogner.** Merichem : s.n., 2010.
41. *Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H<sub>2</sub>S removal by activated carbon in small pig farms.* **Suneerat Piaptmanomai, Sommas Kaewluan, Tharapong Vitidsant.** Bangkok : Applied Energy, 2009, Vol. 86, pp. 669-674.
42. *Practices of preventive maintenance and replacement for engines: A case study.* **K.K. Lai, Francis K.N. Leung, B. Tao, S.Y. Wang.** Hong Kong : Elsevier, 2000, Vol. 124, pp. 294-306.
43. *Gas diesel (dual-fuel) modelling in diesel environment.* **C. Mansour, A. Bounif, A. Aris, F. Gaillard.** 4, 2001, International Journal of Thermal Science, Vol. 40, pp. 409-424.
44. *Study on biogas premixed charge diesel fuelled engine.* **Duc, Phan Minh.** 2007, Energy Conversion and Management, pp. 2286-2308.
45. **Kerkhof, E.** *Application of jartropa oil and biogas in a dual fuel engine for rural electrification.* Eindhoven : Eindhoven University of Technology, 2008.
46. **Mitzlaff.** *Engines for Biogas.* 1988.

47. *Combustion and exhaust emission characteristics of a dual fuel compression ignition engine operated with pilot diesel fuel and natural gas.* **Papagiannakis, R. G.** 2004, Energy conversion and management.
48. *Effect of engine parameters and type of gaseous fuel on the performance of dual-fuel gas diesel engines - A critical review.* **Sahoo, B.B.** Guwahati : s.n., 2009, Renewable and sustainable energy reviews, pp. 1151-1184.
49. *The Initial Development of a Two-Stroke Cycle Biogas Engine.* **K. Doherty, G. P.** s.l. : SAE: International Off-Highway & Powerplant Congress & Exposition.
50. **Lai, G. Y.** *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys.* Kokomo, Indiana : ASM International, 1990.
51. *The influence of SO<sub>2</sub> on the high temperature corrosion of Fe and Fe-Cr alloys.* **Järtnäs, Anders.** Göteborg : Chalmers, 2005.
52. *Corrosion of Iron in Sulfur Dioxide at 0.1 MPa.* **J. Gilewicz-Wolter, Z. Zurek.** 5-6, s.l. : Oxidation of Metals, 1996, Vol. 45.
53. *Corrosion behaviour of metals in SO<sub>2</sub> environment and its prevention by some volatile corrosion inhibitors.* **Subramanian, A.** 5, Karaikudi : s.n., 1999, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 46, pp. 346-348.
54. **C.A. Lewinsohn, H. Anderson, M. Wilson, T. Lillo, A. Johnson.** Corrosion resistance of ceramics in vaporous and boiling sulfuric acid. *Corrosion, Wear, Fatigue, and Reliability of Ceramics.* Salt Lake City : s.n., 2006.
55. *Simulation of sulfide buildup in wastewater and atmosphere of sewer networks.* **Nielsen, A.H., Yongsiri, C., Hvitved-Jacobsen, T., and Vollertsen, J.** 3, 2005, Water Science & Technology, Vol. 52, pp. 201-208.
56. **Davis, J.R.** *Corrosion: understanding the basics.* s.l. : ASM International, 2000. 0871706415.
57. **Cole-Parmer.** Chemical Compatibility. *Cole-Parmer.* [En ligne] 2009. [Citation : 06 06 2009.] <http://www.coleparmer.com/techinfo/ChemComp.asp>.
58. **J. Vetter, J. Crummenauer, G. Barbezat, J. Avissar.** Surface Treatments of Automotive Parts – Research and Applications. [auteur du livre] Sulzer Metaplas GmbH. *Vakuum in Forschung und Praxis.* Bergisch Gladbach : Wiley, 2008, Vol. 20, pp. 47-52.
59. *Mechanical Surface Treatment Technologies for Gas Turbine Engine Components.* **W. Zhuang, B. Wicks.** 4, Melbourne : ASME, 2003, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 125, pp. 1021-1025. doi:10.1115/1.1610011.
60. *Corrosion resistance of alloys in sulfuric acid at various concentrations and temperatures.* **E. Al'tpeter, R. Kirkheiner, M. Rokel', F. Uait.** 7-8, 1995, Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 31. UDC 669.15-194.56.
61. **IEA Bioenergy.** *Biogas upgrading and utilisation.* 2007.
62. **Énergie Plus.** *Biogaz: les voies de valorisation.* 15 Octobre 1998, 213. <http://energie-plus.com>.

63. **Environment Agency.** *Guidance on Gas Treatment Technologies for Landfill Gas Engines.* Bristol, UK: s.n., 2002. p. 83, draft for consultation. [http://www.environment-agency.gov.uk/commodata/105385/gas\\_treatment\\_jan\\_2003.pdf](http://www.environment-agency.gov.uk/commodata/105385/gas_treatment_jan_2003.pdf).
64. *Ignition delay in the dual fuel engine.* **Nielsen, O.B., Qvale, B. et Sorenson, S.** Detroit : Society of Automotive Engineers, 1987. 870589.
65. **Ferguson, Colin R.** *Internal combustion engines.* s.l. : John Wiley & Sons, Inc, 2001.
66. **Pulkrabek, Willard W.** *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine.* s.l. : Prentice-Hall, 1997. p. 380. 0-13-570854-0.
67. **Yanmar, Diesel Bec.** LV Series Service Manual. 2007.
68. **Science Lab.** Material Safety Data Sheet. *Science Lab Chemicals and Laboratory Equipment.* [En ligne] [Citation : 22 09 2011.] <http://www.ee.iitb.ac.in/~nanoe/msds/sulphuric%20acid.pdf>.
69. **Sullivan, Thomas J.** *Sulfuric acid Handbook.* New York : McGraw-Hill Book Company, Inc., 1918. p. 103.
70. **De Dietrich Process Systems.** Concentration of Sulfuric Acid and its Application. *QVF De Dietrich.* [En ligne] [Citation : 29 09 2011.] [http://www.qvf.com/en/processsystems\\_3/mineral%20acids/ConcentrationingofSulfuricAcid.shtml](http://www.qvf.com/en/processsystems_3/mineral%20acids/ConcentrationingofSulfuricAcid.shtml).
71. *Theoretical study of the effects of pilot fuel quantity and its injection timing on the performance and emissions of a dual fuel diesel engine.* **R.G. Papagionnakis, D.T. Hountalas, C.D. Rakopoulos.** Greece: s.n., 2007, Energy Conversion and Management, Vol. 48, pp. 2951-2961.
72. *The effects of biodiesel fuel and intake air methane on the emissions of a flameproof diesel power package.* **M. Gangal, B. Rubeli, D. Young, N. Paas, T. Robson.** Ottawa : North American Mine Ventilation Symposium, 2008. ISBN 978-0-615-20009.
73. **Oil Analyzers Inc.** *Fluid analysis program, User guide G-2047.* 2010. <http://www.oaitesting.com/>.
74. **Engineering Toolbox.** Thermal Conductivity. *The Engineering Toolbox.* [En ligne] 2011. [Citation : 05 10 2011.] [http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d\\_429.html](http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html).