



HAL
open science

Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation

Julien Bollon

► To cite this version:

Julien Bollon. Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0011 . tel-00770658

HAL Id: tel-00770658

<https://theses.hal.science/tel-00770658>

Submitted on 7 Jan 2013

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

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

THESE

**Etude des mécanismes physiques et de leur
influence sur la cinétique de méthanisation en voie
sèche : essais expérimentaux et modélisation**

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Ecole doctorale

Ecole doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

Julien BOLLON

Ingénieur en Maîtrise des Risques Industriels

ENSI de Bourges

Soutenance prévue le **7 Février 2012** devant la Commission d'examen

Jury

FABRICE BELINE	Directeur de recherches - CEMAGREF , Rennes	Rapporteur
HASSEN BENBELKACEM	Maitre de conférences - LGCIE - INSA , Lyon	Directeur de Thèse
PIERRE BUFFIERE	Professeur - LGCIE - INSA , Lyon	Directeur de Thèse
SERGE DESBOIS	Ingénieur - Valorga International , Montpellier	Membre Invité
RENAUD ESCUDIE	Chargé de Recherche - LBE - INRA , Narbonne	Membre Invité
REMY GOURDON	Professeur - LGCIE - INSA , Lyon	Examineur
SEBASTIEN POMMIER	Ingénieur de recherche - LISBP - INSA , Toulouse	Examineur
JEAN-PHILIPPE STEYER	Directeur de recherches - LBE - INRA , Narbonne	Rapporteur

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal
2011-2015**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

Remerciements

Cette Thèse a fait l'objet de :

Publications dans journal à comité de lecture :

Le-Hyarc, R., Chardin, C., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R. et Buffière, P., 2011, Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate, *Bioresource technology*, 102 (2), 822-827

Bollon, J., Le-Hyarc, R., Benbelkacem, H. et Buffière, P., Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: focus on acetate degradation and moisture content. *Biochemical Engineering Journal*, 56, 212-218

Le Hyarc, R.; Benbelkacem, H.; Bollon, J.; Bayard, R.; Escudié, R. and Buffière, P. 2011. Influence of moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, DOI: 10.1002/jctb.2722.

Communications dans des congrès internationaux avec comité de sélection :

Bollon, J., Benbelkacem, H. et Buffière, P., Structure et modélisation des réacteurs de méthanisation par voie sèche. Colloque E3D, 28-31 Mars 2010, Alexandrie, Egypte.

Bollon, J., Le-Hyarc, R., Benbelkacem, H. et Buffière, P., Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes, 2010, *WasteEng*¹⁰, 17-19 May 2010, Pékin, Chine

Communications dans des congrès nationaux avec comité de sélection :

Bollon, J., Benbelkacem, H. et Buffière, P., 2009, Structure et modélisation des réacteurs de méthanisation par voie sèche. Journée du CODEGEPRA, 15 Septembre 2009, Solaize, France

Bollon, J., Benbelkacem, H. et Buffière, P., 2010, Etude de la diffusion de matière dans les milieux de digestion anaérobie par voie sèche, journée CODEGEPRA, 18 Novembre 2010, Grenoble, France

Communications par affiches dans des congrès nationaux avec comité de sélection :

Bollon, J., Benbelkacem, H., Gourdon, R., Escudié, R. et Buffière, P., 2011, Diffusion de solutés dans les réacteurs de méthanisation par voie sèche, Congrès national SFGP, Décembre 2011, Lille, France

Bollon, J., Benbelkacem, H., Le-Hyarc, R., Escudié, R. et Buffière, P., 2011, Développement et validation d'un modèle cinétique pour la méthanisation par voie sèche, Congrès national SFGP, Décembre 2011, Lille, France

Benbelkacem, H., Garcia-Bernet, D., Loisel, D., Poncet, R., Perier-Camby, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R. et Buffière, P., 2011, Distribution des Temps de Séjour dans un réacteur de méthanisation de déchets solides par voie sèche, Congrès national SFGP, Décembre 2011, Lille, France

Résumé

La méthanisation est un procédé biologique au cours duquel la matière organique est convertie en un gaz riche en méthane (biogaz). Parmi les technologies industrielles, les procédés de digestion par voie sèche (taux de matière sèche supérieur à 15 %) sont de plus en plus utilisés car ils présentent des avantages concurrentiels important par rapport aux procédés classiques par voie humide. Cependant, la nature très pâteuse du milieu de digestion lui confère des propriétés mal connues et non étudiées (comportement rhéologique, équilibres, transferts, cinétiques biologiques). Cette thèse comporte deux axes de recherche : **i**) la nature des équilibres chimiques (sorption, diffusion) intervenant dans les milieux de digestion, **ii**) la mise en place et l'application d'un modèle cinétique adapté à l'étude des milieux secs. Sur le premier volet, nous avons mis en évidence que le transfert diffusionnel est fortement réduit avec l'augmentation de la teneur en matière sèche des milieux en absence d'agitation. Une des conséquences est l'importance du transfert liquide-gaz pour la production de biogaz. Sur le deuxième volet, nous avons développé un modèle cinétique dédié qui nous a permis, par comparaison avec l'expérience, de mieux cerner la variabilité de la cinétique en fonction de la teneur en matière sèche des milieux. Les répercussions de ce travail se situent aussi bien à l'échelle du laboratoire, en particulier pour l'exploitation des essais d'activité méthanogène, qu'à l'échelle industrielle, avec la nécessité de contrôler le taux de matière sèche des procédés pour une efficacité optimale, et d'adapter l'agitation à ce taux pour améliorer les rendements de dégradation. Le modèle développé pourra constituer une base pour le dimensionnement et la conduite des installations.

Mots clés : Digestion anaérobie, Méthanisation, Déchet, Voie sèche, Traitement des déchets solides, Cinétiques microbiennes, Diffusion, Equilibres, Transferts de matière, Biogaz, Modélisation.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	29
I. BIBLIOGRAPHIE, ETAT DES CONNAISSANCES	35
1 La méthanisation	35
1.1 Principe général de la méthanisation	35
1.2 Histoire de la digestion anaérobie	36
1.3 Intérêt environnemental de la méthanisation	37
1.4 Contexte Socio économique	42
1.4.1 Production des déchets ménagers et assimilés (DMA) en Europe et en France	42
1.4.2 Aspects législatifs relatifs au traitement des DMA	42
1.4.3 Les différentes filières de traitement des DMA	43
1.4.4 Enjeux et intérêts du traitement biologique des déchets solides	44
1.4.5 Répartition des filières de traitement biologique des déchets en Europe et en France	45
1.4.6 Aspects législatifs et économiques spécifiques à la méthanisation	46
2 Le processus de méthanisation	48
2.1 Principe général	48
2.1.1 Hydrolyse	48
2.1.2 Acidogenèse	48
2.1.3 Acétogenèse	49
2.1.4 Méthanogenèse	50
2.1.5 Stœchiométrie globale de la méthanisation	51
2.2 Les paramètres d'influence de la digestion anaérobie	51
2.2.1 La température	51
2.2.2 Le pH et l'alcalinité	53
2.2.3 La teneur en eau	54
2.3 Les autres facteurs de la digestion anaérobie	55
2.3.1 Les Acides Gras Volatils (AGV)	55
2.3.2 L'azote ammoniacal	57
2.3.3 Les autres inhibiteurs	59
2.4 Modélisation de la méthanisation	61
2.4.1 Modèle simplifié : cinétique d'ordre 1	61
2.4.2 Les cinétiques bactériennes	63
3 La digestion anaérobie par voie sèche des déchets solides	67
3.1 Principe général de la digestion par voie sèche	67
3.1.1 Historique de la voie sèche	67
3.1.2 Avantages et inconvénients de la voie sèche	68
3.2 Les technologies de digestion par voie sèche	69
3.2.1 Fonctionnement général des digesteurs anaérobies	69
3.2.2 Digestion à une ou deux étapes	70
3.2.3 Digestion thermophile ou mésophile	71
3.2.4 Géométrie des réacteurs et modes de mélanges	73
3.2.5 Les prétraitements	74
3.2.6 Les procédés industriels de digestion anaérobie par voie sèche	75
3.2.7 Le procédé VALORGA	75
4 Les questions autour des procédés par voie sèche	78
4.1 Quelles sont les caractéristiques des milieux de digestion ?	78
4.2 Existe-t-il une cinétique microbienne spécifique ?	79

4.3	Existe-t-il des équilibres physico-chimiques particuliers ?	80
4.3.1	Les équilibres liquide-gaz	80
4.3.2	Les équilibres liquide-solide	81
4.3.3	Les équilibres acides-bases	84
4.4	Quelle est le rôle de l'eau en digestion anaérobie ?	84
4.5	Quels phénomènes gouvernent la mobilité de la matière au sein des milieux secs ?	85
4.5.1	La convection	85
4.5.2	La diffusion	86
5	Conclusion	87
II.	ETUDE DES EQUILIBRES CHIMIQUES EN DIGESTION ANAEROBIE.	91
1	Introduction	91
2	Etude préliminaire : mise en place des tests	91
2.1	Etude du temps de contact	92
2.1.1	Principe de l'étude	92
2.1.2	Matériel et méthode	92
2.1.3	Résultats	92
2.1.4	Conclusion	93
2.2	Sorption sur une matrice « bois »	94
2.2.1	Sorption à MS constante	94
2.2.2	Sorption à MS variable	97
3	Etude sur digestat industriel	99
3.1	Introduction	99
3.2	Désorption des Acides Gras Volatils d'un digestat industriel.	99
3.2.1	Principe de l'étude	99
3.2.2	Matériels et méthodes	99
3.2.3	Résultats	100
3.2.4	Conclusion	100
3.3	Adsorption d'acide valérique sur digestat industriel	101
3.3.1	Principe de l'étude	101
3.3.2	Matériel et méthodes	101
3.3.3	Résultats	102
3.3.4	Conclusion	103
3.4	Adsorption d'acide valérique sur digestats à activités biologiques différentes	104
3.4.1	Principe de l'étude	104
3.4.2	Matériel et méthodes	104
3.4.3	Résultats	104
3.4.4	Conclusion	105
4	Conclusions générales sur les équilibres	105
III	ETUDE DE LA DIFFUSION DE MATIERE DANS UN MILIEU DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE.	109
1	Introduction : contexte et objectifs	109
2	Principe de l'étude, choix du soluté	109
3	Matériel et méthodes	110
3.1	Les cellules de diffusion	110
3.2	La membrane	111
3.3	Iodure de potassium et dispositif de mesurage	113

3.4	Traitement des données	114
4	Etalonnage des cellules	115
4.1	Mode opératoire de mise en charge de la cellule pour étalonnage	115
4.2	Résultats	116
4.2.1	Calcul du coefficient de diffusion utilisé pour la calibration	116
4.2.2	Résultats de la calibration des cellules	117
4.2.3	Conclusion	119
5	Etude de la diffusion sur digestat industriel	120
5.1	Mode opératoire de mise en charge de la cellule (digestat)	120
5.2	Caractérisation du matériau utilisé pour les membranes	120
5.3	Résultats et discussion	121
6	Conclusion	126
IV DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE		131
1	Introduction	131
2	Description du modèle	131
2.1	Principales modifications apportées au modèle ADM1	132
2.2	Unités du modèle	133
2.3	Variables d'état	135
2.4	Cinétiques	135
2.5	Production de biogaz	136
3	Intégration	136
3.1	Implémentation en fonctionnement séquentiel	137
3.2	Implémentation en fonctionnement continu	140
4	Caractérisation de la matière composite et aspects stœchiométriques	142
4.1	Caractérisation chimique du matériau composite étudié	142
4.2	Equivalent DCO des fractions simples	144
4.3	Stœchiométrie	146
4.3.1	Stœchiométrie de dégradation du matériau composite durant l'étape de DHA	146
4.3.2	Stœchiométrie de dégradation des produits d'hydrolyse	146
4.3.3	Stœchiométrie de l'étape d'acétogénèse	150
5	Autres phénomènes d'inhibitions	151
6	Paramètres d'entrée du modèle	152
7	Sensibilité des différents paramètres	153
7.1	Introduction	153
7.1.1	Sensibilité du coefficient de transfert $k_L a$	154
7.1.2	Sensibilité des paramètres cinétiques avec un $k_L a$ élevé	155
7.1.3	Sensibilité des paramètres cinétiques avec un $k_L a$ faible	156
7.1.4	Conclusion	159

V. MATERIEL ET METHODES	163
1 Essais en bouteilles	163
1.1 Ajustement de la teneur en eau	163
1.2 Méthodes analytiques	164
2 Essais en mini-réacteurs	164
2.1 Mini-réacteurs	164
2.2 Milieu de digestion	165
2.3 Prélèvements et analyses	165
3 Essais en réacteur pilote	165
3.1 Description du pilote	165
3.2 Schéma de principe de l'installation	165
3.3 Alimentation du réacteur pilote	168
3.3.1 Alimentation du réacteur pilote en mode de fonctionnement « batch »	168
3.3.2 Alimentation du réacteur pilote en mode de fonctionnement continu	168
3.4 Paramètres de suivi	169
3.4.1 Biogaz	169
3.4.2 Digestat de sortie	169
VI APPLICATION DU MODELE	173
1 Etude cinétique globale de l'acétogenèse et de la méthanogenèse acétoclastique	173
1.1 Mode opératoire	173
1.2 Résultats	174
1.3 Méthode d'estimation des paramètres	174
1.3.1 Modélisation sans inhibition	174
1.3.2 Détermination des phénomènes d'influence	176
1.3.3 Modélisation avec inhibitions	181
2 Etude cinétique en fonction de la teneur en eau	185
2.1 Introduction : contexte et objectifs	185
2.2 Essais préliminaires	185
2.3 Conditions opératoires	186
2.4 Modélisation	186
2.4.1 Introduction	186
2.4.2 Exemple à 18 % de matière sèche	186
2.5 Effet de la teneur en eau sur les cinétiques de l'étape de méthanogenèse acétoclastique	189
2.5.1 Détermination du $k_{1,a}$ en fonction de la teneur en eau	189
2.5.2 Détermination du $k_m X$ en fonction de la teneur en eau	189
2.5.3 Discussion	191
2.6 Effet de la teneur en eau sur les cinétiques de l'étape d'acétogenèse depuis le propionate	192
2.7 Etude cinétique de l'étape d'hydrolyse/acidogenèse	194
2.7.1 Etude de sensibilité	195
2.7.2 Résultats et simulations	197
2.8 Conclusion	198

3	Etude « batch » en réacteur pilote	199
3.1	Etude de la cinétique d'hydrolyse	200
3.1.1	Principe de la méthode	200
3.1.2	Conditions opératoires	201
3.1.3	Résultats	201
3.2	Etude de la cinétique de dégradation d'un mélange d'acétate et de propionate	203
3.2.1	Résultats	204
3.3	Etude de la cinétique de dégradation d'un déchet réel	207
3.3.1	Résultats expérimentaux	208
3.3.2	Modélisation, étude préliminaire	209
3.3.3	Modélisation	211
3.3.4	Conclusion	213
4	Etude du réacteur pilote en fonctionnement continu	214
4.1	Introduction	214
4.2	Essais à 22 % MS en entrée	214
4.2.1	Mode opératoire	214
4.2.2	Résultats	215
4.2.3	Modélisation	217
4.3	Essai à 30 % MS en entrée	219
4.3.1	Mode opératoire	219
4.3.2	Résultats	220
4.3.3	Modélisation	222
4.3.4	Perspectives : Modélisation à biomasse évolutive	225
4.3.5	Synthèse des essais en continu	228
5	Bilan de la modélisation	230
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		235
1	Conclusion générale	235
1.1	Etude du comportement de la matière dans les milieux secs	235
1.2	Modélisation des procédés de digestion par voie sèche	236
2	Perspectives	238
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		243
ANNEXES		259

Liste des abréviations

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADM1	Anaerobic Digestion Model No.1
AFNOR	Association Française de Normalisation
AGV	Acide Gras Volatil
AGLC	Acide Gras à Longue Chaîne
AMPTS	Automatic Methane Potential Test System
AMS	Activité Méthanogène Spécifique
ATER	Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression
COT	Carbone Organique Total
COV	Composé Organique Volatil
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DCO	Demande Chimique en Oxygène ($\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
DHA	Désintégration Hydrolyse Acidogène
DMA	Déchets Ménagers et Assimilés
DND	Déchets Non Dangereux
E-SER	Electricité produite à base de Sources d'Energie Renouvelable
FFOM	Fraction Fine des Ordures Ménagères
FNSOL	Fraction Non Solubilisée
FSOL	Fraction Solubilisée
GNV	Gaz Naturel Véhicules
IAA	Industrie AgroAlimentaire
IC	Carbone Inorganique
ICPE	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
ISDND	Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux
LBE	Laboratoire de Biotechnologies de l'Environnement
LGCIE	Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
MS	Matière Sèche (%)
Mtep	Méga tonne équivalent pétrole
MV	Matière Volatile (% _{MS})
OLR	Organic Loading Rate
OMR	Ordures Ménagères Résiduelles
PB	Potentiel Biogaz
PBM	Potentiel Bio-Méthanogène
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
SBK	Surface Based Kinetic
STEP	Station d'Epuration des eaux usées
TH	Taux d'Humidité (%)

TRH	Temps de R étention H ydraulique
UASB	Upflow A naerobic S ludge B lanket
UBF	Upflow sludge- B ed F ilter

Nomenclature

(en gras, unités utilisées dans le modèle)

A	Surface [L] ²
C	Concentration [M].[L] ⁻³
\bar{D}	Valeur moyenne du coefficient de diffusion [L] ² . [T] ⁻¹ (m².s⁻¹)
D_{AB}	Coefficient de diffusion de A dans B [L] ² . [T] ⁻¹ (m².s⁻¹)
\bar{D}_{Cs}^0	Coefficients de diffusion afférant aux concentrations moyennes dans le compartiment source [L] ² . [T] ⁻¹ (m².s⁻¹)
\bar{D}_{Cr}^0	Coefficients de diffusion afférant aux concentrations moyennes dans le compartiment récepteur [L] ² . [T] ⁻¹ (m².s⁻¹)
DCO_i	Equivalent DCO du composé i (g_{DCO}.g⁻¹)
DCO_{MVbio}	Equivalent DCO de la fraction biodégradable de la MV (g_{DCO}.g⁻¹_{MVbiodégradable})
D_{MSi}	Coefficients de diffusion de l'iodure à la teneur en MS i (m².s⁻¹)
G_i	Concentration gazeuse du composé i (mg_{DCO}.L⁻¹_{gaz} ou mmol_{IC}.L⁻¹_{gaz} pour IC)
G_i'	Concentration gazeuse du composé i (mmol.L⁻¹_{gaz})
I	Fonction d'inhibition []
K_a	Constante d'acidité [n].[L] ⁻³ (mmol.L⁻¹)
k_B	Constante de Boltzmann (J.K⁻¹)
k_{DHA}	Constante cinétique du premier ordre pour l'étape de DHA (j⁻¹)
K_H	Constante de Henry [n].[L] ⁻³ . [bar] ⁻¹
K_{H,i}	Constante de Henry pour le composé i (mg_{DCO}.L⁻¹.bar⁻¹ ou mmol.L⁻¹.bar⁻¹ pour IC)
K_I	Coefficient d'inhibition
K_{I,pro}	Coefficient d'inhibition du propionate par le substrat (mg_{DCO}.kg⁻¹)
K_{I,pro,ac}	Coefficient d'inhibition du propionate par le produit (mg_{DCO}.kg⁻¹)
k_L	Coefficient de transfert de matière [L]. [T] ⁻¹
k_{L,a}	Coefficient de transfert liquide-gaz global [T] ⁻¹ (j⁻¹)
k_m	Taux spécifique d'utilisation de Monod pour un substrat donné [T] ⁻¹ (mg_{DCO}substrat.mg_{DCO}⁻¹bactéries.j⁻¹)
k_mX_i	Vitesse maximale de consommation du substrat i (mgDDCO.kg⁻¹.j⁻¹)
K_{OW}	Coefficient de partition octanol-eau []
K_p	Coefficient de partition [L] ³ . [M] ⁻¹
K_{Si}	Constante à demi-saturation pour le composé i [M].[L] ⁻³ (mg_{DCO}.kg⁻¹)
k_{SBK}	Constante d'hydrolyse relative à la surface [M].[L] ⁻² . [T] ⁻¹
K_w	Produit ionique de l'eau [n] ² . [L] ⁻⁶ (10⁻⁸ mmol².L⁻²)
MDCO_i	Equivalent DCO molaire du composé i (g_{DCO}.mol⁻¹_i)
m_{dig}	Masse de digestat (kg)

M_i	Masse molaire du composé i (g.mol ⁻¹)
P_{atm}	Pression atmosphérique [M].[L] ⁻¹ .[T] ⁻² (1,013 bar)
PBM	Potentiel bio-méthanogène du déchet [L] ³ .[M] ⁻¹ (NL.kg⁻¹_{MV} ou g_{DCO}.g⁻¹_{MV})
P_{CH4}	Potentiel bio-méthanogène [L] ³ .[M] ⁻¹
P_{gas,i}	Pression partielle du composé i (bar)
pH	- Log ₁₀ [H ⁺]
pH_{LL}	Valeur de pH pour lesquelles les microorganismes ne sont pas du tout inhibés
pH_{LL50}	Valeur basse de pH pour lesquelles les groupes de microorganismes sont inhibés à 50 %
pH_{UL}	Valeur de pH pour lesquelles les microorganismes sont complètement inhibés
pH_{UL50}	Valeur haute de pH pour lesquelles les groupes de microorganismes sont inhibés à 50 %
pKa	- Log ₁₀ (Ka)
Q_{in}	Débit entrant (kg.j⁻¹)
Q_{out}	Débit sortant (kg.j⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ = 8,314 10⁻⁵ bar.L.mmol⁻¹.K⁻¹)
S_i	Concentration du composé soluble i (mg_{DCO}.kg⁻¹ ou mmol.kg⁻¹ pour IC)
S_{i,max}	Concentration en i pour laquelle la vitesse de dégradation de i est maximale (mg_{DCO}.kg⁻¹)
S_{i,1/2}	Concentration en i pour laquelle la vitesse est égale à la moitié de la vitesse maximale (mg_{DCO}.kg⁻¹)
T	Température [θ] (K)
T_{MVbio}	Pourcentage de la MV qui est biodégradable (% _{MV})
V	Volume [L] ³ (L)
X	Concentrations en bactéries [M].[L] ⁻³ (mg_{DCO}.kg⁻¹)
X_d	Concentration en composé particulaire dégradable [n].[L] ⁻³ (mg_{DCO}.kg⁻¹)
Y	Rendement en biomasse [], (mg_{DCO}bactéries.mg_{DCO}⁻¹substrat)

Caractères Latins et Grecs

β	Constante de cellule [L] ⁻² (m⁻²)
ε_g	Facteur de rétention gazeuse (L_{gaz}/L_{total})
φ_i	Fraction de la MV en composé biodégradable i
φ_{j,su}	Fraction des sucres dégradée selon le chemin de dégradation j (j = 1, 2 et 3)
σ_A	Rayon moléculaire (m)
μ	Taux de croissance [T] ⁻¹ (j⁻¹)
μ_{max}	Taux de croissance maximal [T] ⁻¹ (j⁻¹)
χ_i	Coefficients stœchiométriques molaires (mol_{produit}.mol⁻¹substrat)
η_B	Viscosité cinématique (Pa.s)
η_{i,k}	Coefficient stœchiométrique de formation du composé k depuis le composé i (g_{DCO}i.g_{DCO}⁻¹_k ou mol_{IC}.g_{DCO}⁻¹_k pour IC)
ρ_j	Vitesse du composé j [M].[L] ⁻³ .[T] ⁻¹ (mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹ ou mmol.kg⁻¹.j⁻¹ pour IC)
ρ_{i,max}	Vitesse maximale de dégradation du composé i (mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹ ou mmol.kg⁻¹.j⁻¹ pour IC)
ρ_{i,1/2}	Demi vitesse maximale (mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹ ou mmol.kg⁻¹.j⁻¹ pour IC)

τ Contrainte de cisaillement, contrainte seuil (Pa)

Indices

ac	Acide acétique total
AAm	Acide Aminé moyen
biogaz	Biogaz
biom	Biomasse
but	Acide butyrique total
ca	Caséine
CH	Hydrate de carbone
CH₄	Méthane
d	Matériau composite dégradable
dechet	Déchet
H₂	Hydrogène
hydr	Hydrolysé(e)
Li	Lipide
jus	Jus de presse
max	Maximal(e)
milieu	Milieu de digestion
MVbio	Matière volatile biodégradable en conditions anaérobies
P	Protéines
pro	Propionate total
r	Récepteur
s	Source
tot	Total(e)
Su	Sucre
val	Acide valérique total

Liste des figures

Figure 1 : Principaux flux métaboliques de la digestion anaérobie.....	36
Figure 2 : La méthanisation dans le cycle du carbone.....	38
Figure 3 : Répartition des tonnages entrants dans une installation en 2008 par mode de traitement (ADEME, 2010).....	44
Figure 4 : Traitement par compostage et capacité de traitement par méthanisation dans les pays européens en 2005 (Eurostat, 2011) et (De Baere, 2006).	46
Figure 5 : Taux de croissance des méthanogènes en fonction de la température (Marchaim, 1992).....	52
Figure 6 : Evolution de la capacité de traitement par digestion anaérobie en Europe : vois sèche et voie humide (d'après De Baere, 2010).	68
Figure 7 : Schéma général d'une installation de méthanisation.	70
Figure 8 : Schéma de principe des principales technologies de digestion par voie sèche.....	74
Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un digesteur anaérobie de type VALORGA.	77
Figure 10 : Concentration en acides obtenues pour des durées de lixiviation différentes (acide propionique et acides totaux sur l'axe des ordonnées de droite).....	93
Figure 11 : Corrélacion entre concentration attendue et concentration mesurée.....	95
Figure 12 : Taux de sorption de l'acide valérique sur du bois broyé en fonction de la concentration initiale de la solution.....	95
Figure 13 : Sorption d'acide valérique sur du bois en fonction du taux de matière sèche.	98
Figure 14 : Concentration d'acide valérique à l'équilibre en fonction du taux de matière sèche du milieu réactionnel.	98
Figure 15 : Concentration en acide ramenée au volume liquide initial du digestat en fonction du volume liquide total.	101
Figure 16 : Sorption de l'acide valérique sur digestat industriel en fonction de la concentration à l'équilibre en phase liquide à 20°C et comparaison avec le bois.	103
Figure 17 : Schéma de principe du dispositif expérimental de cellule de diffusion.....	111
Figure 18 : Coupe médiane de la membrane de la cellule de diffusion.	112
Figure 19 : Détail du dispositif de maintien de la membrane.....	112
Figure 20 : Photographie de la cellule de diffusion en fonctionnement.....	113
Figure 21 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 1.....	117
Figure 22 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 2.....	118
Figure 23 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 3.....	118
Figure 24 : Résultats expérimentaux à 25 % MS sur les trois cellules.	121
Figure 25 : Résultats expérimentaux à 18,9 % MS sur les trois cellules.	121
Figure 26 : Résultats expérimentaux à 15 % MS sur les trois cellules.	122
Figure 27 : Résultats expérimentaux à 11 % MS sur les trois cellules.	122
Figure 28 : Résultats expérimentaux à 8 % MS sur les trois cellules.	122
Figure 29 : Courbes de tendances obtenues pour les différents tests	123
Figure 30 : Coefficients de diffusion effective en fonction de la teneur en matière sèche.....	124
Figure 31 : Flux métabolique utilisé dans l'ADM1 (Batstone, <i>et al.</i> , 2002).....	134
Figure 32 : Flux métaboliques utilisés dans notre modèle (Bollon, <i>et al.</i> , 2011).	134
Figure 33 : Exemple d'une matrice « fréquence d'alimentation » pour 3 semaines de suivi avec une fréquence d'alimentation normale (<i>i.e.</i> 5 fois par semaine).....	141
Figure 34 : Exemple d'une matrice « substrat ».....	141
Figure 35 : Schéma de principe du programme de résolution du système d'équations avec séquences d'alimentation/soutirage.	143
Figure 36 : Schéma de principe de détermination des coefficients stœchiométriques.	144
Figure 37 : Bilan stœchiométrique de dégradation des composés pris en compte dans le modèle.....	151
Figure 38 : Influence du $k_{L,a}$ (en j^{-1}) sur la formation de méthane gazeux pour des paramètres biologiques fixés.	154
Figure 39 : Influence du $k_m X_{ac}$ sur la vitesse de consommation d'acétate et de production de méthane.	155
Figure 40 : Sensibilité du $k_m X_{ac}$ à fort $k_{L,a}$: comparaison entre méthane gazeux formé et acétate dégradé.	156
Figure 41 : Influence du $K_{s,ac}$ sur la vitesse de production de méthane.....	156
Figure 42 : Influence du $k_m X_{ac}$ sur la vitesse de production de méthane gazeux à faible $k_{L,a}$	157
Figure 43 : Sensibilité du $k_m X_{ac}$ à faible $k_{L,a}$: comparaison entre méthane gazeux formé et acétate dégradé.	158
Figure 44 : Influence du $k_{L,a}$ sur la concentration en méthane dissous.	158
Figure 45 : Influence du $K_{s,ac}$ sur la vitesse de production de méthane gazeux à faible $k_{L,a}$	159

Figure 46 : Méthode d'optimisation des paramètres avec suivi des composés solubles.....	160
Figure 47 : Méthode d'optimisation des paramètres avec suivi du méthane gazeux.	160
Figure 48 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude cinétique globale.....	164
Figure 49 : Schéma de la cuve de digestion du pilote ANAMIX.	166
Figure 50 : Illustration du pilote ANAMIX en charge.....	166
Figure 51 : Schéma de l'installation pilote.....	167
Figure 52 : Photographies des étapes d'alimentation du pilote.....	168
Figure 53 : Données expérimentales et simulations sur R1.	175
Figure 54 : Données expérimentales et simulations sur R2 avec les paramètres déterminés sur R1.....	175
Figure 55 : Données expérimentales et simulations sur R3 avec les paramètres déterminés sur R1.....	176
Figure 56 : Evolution des concentrations en propionate au cours du temps dans les 3 réacteurs.	177
Figure 57 : Vitesse de dégradation du propionate en fonction de la concentration en propionate.	178
Figure 58 : Corrélacion entre vitesse maximale de consommation en propionate et concentration initiale en acétate.	180
Figure 59 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R1.	181
Figure 60 : pH expérimental et simulé sur R1.....	182
Figure 61 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R2.	183
Figure 62 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R3.	183
Figure 63 : pH expérimentaux et simulée : (a) = R1, (b) = R2.	184
Figure 64 : Méthanogenèse acétoclastique à 18 % MS ; méthane et acétate.	188
Figure 65 : Méthanogenèse acétoclastique à 18.% MS.....	188
Figure 66 : Méthanogenèse acétoclastique : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différentes teneurs en MS.	190
Figure 67 : Simulation des essais à 35 % MS à différent $k_L a$	191
Figure 68 : Acétogenèse depuis le propionate : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différentes teneurs en MS	193
Figure 69 : Synthèse des valeurs de $k_m X$ déterminées dans les différentes conditions expérimentales.	194
Figure 70 : Sensibilité du modèle à la constante du premier ordre k_{DHA} (exprimée en j^{-1}).	196
Figure 71 : Sensibilité du modèle à la constante k_{DHA} , influence sur l'acétate formé.	196
Figure 72 : Etape de DHA : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différentes teneurs en MS.	198
Figure 73 : Simulation de l'essai à 20 % MS pour différentes valeurs de k_{DHA} (exprimées en j^{-1}).	198
Figure 74 : Mesures expérimentales et simulations de la quantité de DCO hydrolysée au cours du temps.....	202
Figure 75 : Comparaison des concentrations en acétate et propionate entre l'essai en mini réacteur R3 et l'essai en réacteur pilote.....	204
Figure 76 : Simulation avec les paramètres cinétiques issus de l'étude en teneur en eau de l'essai en mélange d'acétate et propionate réalisé sur le réacteur pilote.	205
Figure 77 : Simulation avec les paramètres optimisés de l'essai en mélange d'acétate et propionate réalisé sur le réacteur pilote.	206
Figure 78 : Effet du $k_L a$ sur la simulation de méthane gazeux dans l'essai sur réacteur pilote ($k_L a$ en j^{-1}).	207
Figure 79 : Résultats expérimentaux de l'essai de digestion anaérobie de déchets à 30 % MS.	208
Figure 80 : Essai batch déchets à 29 % MS : méthane et matériau composite.....	211
Figure 81 : Essai batch déchets à 29% MS : acétate et propionate.	212
Figure 82 : Charge organique moyenne appliquée au réacteur pilote à 22 % MS d'entrée.	215
Figure 83 : Production moyenne de méthane issu du suivi pilote à 22 % MS d'entrée.	215
Figure 84 : Suivi des AGV principaux issus du suivi pilote en continu à 22 % MS d'entrée.	216
Figure 85 : Evolution de la DCO AGV totale et du pH issus du suivi pilote en continu à 22% MS d'entrée.....	216
Figure 86 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 22 % MS.....	218
Figure 87 : Simulations et productions expérimentales de méthane pour l'essai continu à 22 % MS.	219
Figure 88 : Charge organique moyenne appliquée au réacteur pilote à 30 % MS d'entrée.	220
Figure 89 : Production moyenne de méthane issu du suivi pilote à 30 % MS d'entrée.	220
Figure 90 : Suivi des AGV principaux issus du suivi pilote en continu à 30 % MS d'entrée.	221
Figure 91 : Evolution de la DCO AGV totale et du pH issus du suivi pilote en continu à 30 % MS d'entrée.....	221
Figure 92 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 30 % MS.....	223

Figure 93 : Simulations et productions expérimentales de méthane pour l'essai continu à 30 % MS : influence du k_{La} (en j^{-1}).	225
Figure 94 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 30 % MS : condition de biomasse évolutive.	226
Figure 95 : Bilan des cinétiques biologiques de dégradation du propionate (losange vides : cas des cinétiques biologiques en alimentation continu après stabilisation).	231
Figure 96 : Bilan des cinétiques biologiques de dégradation de l'acétate (losange vides : cas des cinétiques biologiques en alimentation continu après stabilisation).	231
Figure 97 : Variation avec la MS du k_{La} utilisés pour la modélisation des différents essais sur réacteur pilote avec agitation.	232
Figure 98 : Répartition granulométrique des déchets entrants dans l'installation VALORGA d'où provient le digestat CH.	266
Figure 99 : Composition moyennes des déchets entrants dans l'installation VALORGA d'où provient le digestat CH.	266
Figure 100 : Répartition granulométrique de la MS du déchet	267
Figure 101 : Partitionnement de la MS du déchet.	267
Figure 102 : Photographie du système de mesures du biogaz par AMPTS	274

Liste des tableaux

Tableau 1 : Avantages et contraintes de la méthanisation des déchets ménagers, d'après Guendouz, 2008.	40
Tableau 2 : Chiffres-clés du traitement biologique en Europe entre 1995 et 2009 (EUROSTAT, 2011).	47
Tableau 3 : Thermodynamique des réactions de β -oxydation des acides gras par les microorganismes.	50
Tableau 4 : Effet du pH sur les différentes étapes de la digestion anaérobie.....	54
Tableau 5 : Effet des concentrations AGV sur les étapes de digestion anaérobie.	56
Tableau 6 : Effet des éléments minéraux sur le processus de digestion anaérobie en fonction de leur concentration.....	59
Tableau 7 : Constantes cinétiques d'hydrolyse de MO particulaire cités dans la littérature.....	63
Tableau 8 : Principales formes d'inhibitions rencontrées pour la modélisation du processus de digestion anaérobie.	66
Tableau 9 : Comparaison des procédés fonctionnant par voie sèche et par voie humide.	69
Tableau 10 : Comparaison des procédés de digestion à une et deux étapes.....	71
Tableau 11 : Comparaison des temps de rétention hydraulique (TRH) et des charges organiques (OLR) à différents régimes de température et différents taux d'humidité lors du traitement d'ordures ménagères triées mécaniquement (Mata-Alvarez, <i>et al.</i> , 2000).....	72
Tableau 12 : Comparaison des régimes mésophiles et thermophiles.....	72
Tableau 13 : Caractéristiques techniques des principaux procédés industriels.	76
Tableau 14 : $k_L a$ de H_2 et CH_4 pour différentes conditions opératoires (extrait de Paus, <i>et al.</i> , 1990).	81
Tableau 15 : Ecart des concentrations obtenues en fonction du temps (concentration de référence : concentration pour un temps de contact de 1 h).	93
Tableau 16 : Résultats des tests de sorption réalisés sur bois broyé.	96
Tableau 17 : Solubilité dans l'eau et K_{OW} des AGV.....	96
Tableau 18 : Mise en place des tests de désorption sur digestat.....	100
Tableau 19 : Mise en place des essais d'adsorption d'acide valérique sur digestat.....	102
Tableau 20 : Résultats obtenus lors de la sorption d'acide valérique sur digestat industriel à 20°C.	103
Tableau 21 : Résultats des tests de sorption sur digestat à activité microbienne variable.	105
Tableau 22 : Constantes de cellule expérimentales.	118
Tableau 23 : Coefficients de diffusion effectifs de l'iodure dans les milieux de digestion à 21°C.	123
Tableau 24 : Comportement rhéologiques de certains matériaux	125
Tableau 25 : Coefficient de diffusion de l'iodure théorique et calculé appliqué aux données du Tableau 24.....	126
Tableau 26 : Constantes et paramètres principaux du modèle	135
Tableau 27 : Matrice de Petersen pour les composés solubles (excepté le carbone inorganique).	137
Tableau 28 : Caractérisation physico-chimique du gisement de déchet étudié	142
Tableau 29 : Fractionnement de la matière volatile du déchet.	145
Tableau 30 : Voies métaboliques principales de fermentation des monosaccharides implémentées dans l'ADM1.	146
Tableau 31 : Coefficients stœchiométriques de dégradation des hydrates de carbone.	147
Tableau 32 : Coefficients stœchiométriques d'hydrolyse et acidogenèse du triglycéride de palmitate.	148
Tableau 33 : Stœchiométrie de dégradation de la caséine (coefficients exprimés en DCO).	149
Tableau 34 : Coefficients stœchiométriques de dégradation du propionate.	150
Tableau 35 : Conditions expérimentales des essais.	173
Tableau 36 : Quantités utilisées pour la mise en place des essais.....	187
Tableau 37 : Valeurs des paramètres cinétiques et physiques utilisés pour la modélisation de l'étape de méthanogenèse acétoclastique.....	189
Tableau 38 : Valeurs des paramètres cinétiques et physiques utilisés pour la modélisation de l'étape d'acétogenèse depuis le propionate.....	193
Tableau 39 : Produits d'hydrolyse/acidogenèse de la cellulose par différentes voies métaboliques (d'après Batstone, <i>et al.</i> , 2002)	195
Tableau 40 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans l'essai batch pilote d'hydrolyse	201
Tableau 41 : Constantes cinétiques du premier ordre pour différents substrats en voie liquide (Vavilin, 2008).	203
Tableau 42 : Détail des caractéristiques des gisements utilisés pour le batch en mélange d'acétate et propionate.....	204

Tableau 43 : Comparaison des paramètres cinétiques.	206
Tableau 44 : Détail des caractéristiques des gisements utilisés pour le batch réalisé sur déchet.	208
Tableau 45 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans la campagne de suivi en continu à 22 % MS d'entrée.	215
Tableau 46 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'essai continu à 22 % MS.	217
Tableau 47 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans la campagne de suivi en continu à 30 % MS en entrée.	219
Tableau 48 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'essai continu à 30 % MS.	222
Tableau 49 : Paramètres associés à l'essai continu à 30% MS à biomasse évolutive (paramètres exprimés en $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$).	226
Tableau 50 : Facteurs d'influence et principales différences entre les deux essais expérimentaux.	229
Tableau 51 : Caractérisation chimique du déchet.	267
Tableau 52 : Composition de la solution d'éléments traces.	270
Tableau 53 : Caractéristique des acides aminés.	271
Tableau 54 : Produits de dégradation des acides aminés basés sur la réaction de Stickland.	273

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

« Rien ne naît ni ne périt, mais des choses déjà existantes se combinent, puis se séparent de nouveau » (Voilquin, 1964). C'est ainsi qu'Anaxagore de Clazomènes formula, au V^{ème} siècle avant J.C., ce qui allait devenir plus tard, le principe de conservation de la matière. Ce principe fondamental a longtemps constitué la base d'une consommation raisonnée. Ainsi, pendant des millénaires, les hommes, du fait de techniques limitées, n'ont réalisé que des prélèvements modestes sur la nature et ont recyclé, par nécessité, toute forme de déchets en maîtrisant ainsi le cycle de la matière. La révolution industrielle apparue à la fin du XVIII^{ème} siècle et l'évolution rapide des techniques a vu émerger une toute autre forme de comportement : l'exploitation inconsidérée des ressources, qu'elles soient renouvelables ou non. La croissance économique (correspondant à une variation positive de biens et de services dans une économie, sur une période donnée) est apparue comme l'objectif principal de cette société nouvelle. En occupant le centre des préoccupations, elle est devenue l'élément moteur d'une augmentation de la production et de la consommation. La volonté incessante de cette croissance économique liée à une croissance démographique mondiale toujours plus prononcée entraîne des besoins en énergie croissants ainsi qu'une consommation en ressources naturelles toujours plus importante. Cela a pour effet direct des productions de déchets et de gaz à effet de serre grandissantes.

Au milieu des années 1970, on estime que l'empreinte écologique mondiale a rattrapé la capacité biologique de la terre. En 2007, l'empreinte écologique a dépassé la capacité de la terre de 50 %, ce qui signifie qu'il faut à la terre une année et demie pour reconstituer ce que nous consommons en une année¹. Entre les années 1970 et 2000, un tiers des ressources de la planète ont été consommées (Hawken, *et al.*, 2010), et la pollution causée par l'activité anthropique s'est fortement accélérée. Dès les années 1970, des signaux ont pourtant été lancés à l'échelle mondiale pour avertir de l'influence néfaste de l'activité humaine sur l'équilibre global de la planète et pour alerter de l'urgence d'une réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre, de la production de déchets et de l'utilisation des énergies fossiles (rapport de Meadows de 1972, rapports du GIEC de 1990, 1995 et 2007). Mais les efforts, volontés et moyens mis en œuvre par les Etats du monde ne sont pas encore assez importants pour endiguer le phénomène.

La réduction globale de la pollution passe bien évidemment par la modification profonde des comportements individuels mais aussi par un remaniement du système socio-économique. Cependant, elle passe aussi nécessairement par la mise en place de techniques alternatives de production d'énergie et de traitements des déchets, dont la production toujours plus massive devient une problématique mondiale urgente.

Ainsi, en 2006, la production mondiale de déchets était estimée entre 3,4 et 4 milliards de tonnes, la majorité (entre 1,7 et 1,9 milliards de tonnes) étant constituée de déchets municipaux (Chalmin et Gaillochet, 2009). En France, la production de déchets ménagers et assimilés semble se stabiliser depuis les années 2000 à une valeur proche de 356 kg.hab⁻¹.an⁻¹. Une partie de ces déchets est recyclée, mais la majorité est soit incinérée soit dirigée vers les centres d'enfouissement alors qu'une proportion non négligeable de ce gisement, constituée de matière organique potentiellement biodégradable (ADEME, 2010), pourrait faire l'objet de traitements plus appropriés.

Parmi les solutions possibles pour une gestion plus durable des déchets, se trouvent les modes de traitements biologiques, en particulier la digestion anaérobie, aussi appelée méthanisation.

¹ Extrait du site internet footprintnetwork.org

Cette technique, adaptée au cours des deux derniers siècles à l'échelle industrielle, est basée sur un processus naturel de dégradation biologique de la matière organique par des populations diversifiées de microorganismes, en absence d'oxygène. Elle offre de nombreux avantages. Outre le fait de réduire la quantité de déchets par conversion d'une partie de la matière organique en biogaz, elle permet, dans des conditions contrôlées, de récupérer ce biogaz, riche en méthane, apportant ainsi des solutions adaptées à la production d'énergies renouvelables ainsi qu'à la réduction des gaz à effet de serre. C'est pour ces raisons que la technologie de méthanisation est en plein essor.

Parmi les technologies existantes en digestion anaérobie, l'une d'entre elles se développe de manière très rapide : la digestion anaérobie par voie sèche. Caractérisée par des taux de matière sèche supérieurs à 15 % (De Baere, *et al.*, 2010), elle offre, comme nous le verrons dans ce document, un certain nombre d'avantages par rapport aux technologies en voie humide, notamment pour le traitement de déchets solides. Néanmoins, son fonctionnement est encore mal connu et il existe un certain nombre d'incertitudes quant aux phénomènes bio-physico-chimiques intervenant dans les milieux de digestion secs. Il en résulte que le fonctionnement des réacteurs industriels est globalement mal maîtrisé et que les techniques de gestion et de contrôle des méthaniseurs restent souvent empiriques.

Des projets de recherches ont ainsi vu le jour durant la dernière décennie pour améliorer les connaissances des milieux de digestion secs, montrant les efforts entrepris par la communauté scientifique pour améliorer cette technologie résolument ancrée dans une gestion durable des déchets. Néanmoins, il existe encore de nombreuses zones d'ombres sur le comportement de la matière au sein des réacteurs :

- comportement mécanique et chimique de la matière ;
- biologie des milieux ;
- modélisation des processus biologiques.

Le projet ANAMIX (programme ANR Bioénergies 2008), démarré en 2009, a pour but de répondre à certaines de ces questions. Il s'inscrit dans une collaboration étroite avec le Laboratoire de Biotechnologies de l'Environnement (LBE) de l'INRA de Narbonne, le Laboratoire de Génie Civil d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'INSA de Lyon ainsi que VALORGA International, partenaire industriel du projet et leader mondial pour l'installation des digesteurs par voie sèche selon le procédé éponyme.

Mon travail de doctorat, dont la synthèse est présentée dans ce document, apporte une contribution à ce projet.

Je présenterai tout d'abord un état de l'art des connaissances acquises au sujet de la digestion anaérobie et, en particulier, de la méthanisation par voie sèche. Cette synthèse bibliographique mettra ainsi en évidence les manques de connaissances à son sujet. Ensuite, je présenterai les travaux que nous avons réalisés pour répondre à certaines des questions ciblées.

Ce travail s'articulera autour de deux grands axes :

- l'étude fondamentale de certains phénomènes chimiques intervenants dans les milieux de digestion secs ;
- la mise au point et l'application d'un modèle biologique, adapté à la méthanisation par voie sèche.

Dans le premier axe, nous nous attacherons à étudier le comportement chimique des composés présents en phase liquide. Dans le chapitre 2, nous tenterons de caractériser les équilibres entre phases liquide et solide. Cette partie aura pour but de caractériser les échanges de matière entre ces phases et de valider les protocoles expérimentaux qui seront utilisés ensuite pour la détermination des concentrations en Acides Gras Volatils (AGV) dans les

milieux de digestion. Dans le chapitre 3, nous étudierons le comportement diffusif de composés solubles dans les milieux de digestion avec pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de mobilité de la matière en absence d'agitation.

Les deux derniers chapitres seront consacrés au second axe de mon travail : la modélisation des procédés de digestion anaérobie par voie sèche. Tout d'abord, je présenterai le développement d'un modèle biologique simple, adapté à la digestion anaérobie par voie sèche. En effet, les modèles existants, souvent trop complexes, ne semblent pas permettre une application directe aux procédés par voie sèche, notamment à cause du manque de connaissances de la plupart des paramètres qu'ils font intervenir. Enfin, je présenterai la détermination des paramètres du modèle, par le biais d'expérimentations en « batch » et en continu réalisées à des échelles différentes : bouteilles, mini-réacteurs et réacteur pilote.

BIBLIOGRAPHIE, ETAT DES CONNAISSANCES

I. BIBLIOGRAPHIE, ETAT DES CONNAISSANCES

1 La méthanisation

1.1 Principe général de la méthanisation

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie, est une voie de dégradation naturelle de la matière organique, en absence d'oxygène, par un ensemble de flore microbienne. Ce processus biologique forme un résidu de digestion stabilisé et hygiénisé, appelé digestat, ainsi qu'un biogaz de composition variable contenant :

- entre 50 à 80 % de méthane (CH_4) ;
- entre 30 et 50 % de dioxyde de carbone (CO_2) ;
- de l'eau (H_2O) à saturation ;
- des composés traces (NH_3 , H_2S , N_2 , CO).

La digestion anaérobie peut être pratiquée sur pratiquement tous les composés organiques naturels et même certains d'origine synthétiques.

Cette dégradation biologique implique une microflore spécialisée et diversifiée qui exige des conditions bio-physico-chimiques spécifiques et adaptées. Comme la totalité des réactions biologiques, les réactions impliquées dans la dégradation anaérobie sont réalisées en présence d'eau, c'est-à-dire en milieu aqueux (Moletta et Cansell, 2003).

La digestion anaérobie consiste donc en une série de réactions catalysées par des populations mixtes de bactéries. Cette mixité implique au moins quatre groupes de micro-organismes : des bactéries primaires fermentatives, des bactéries secondaires fermentatives ainsi que deux groupes de méthanogènes (Schink, 1997).

Le processus de biodégradation anaérobie peut être subdivisé en quatre étapes biochimiques (Moletta et Cansell, 2003) :

-**l'hydrolyse**, durant laquelle les biopolymères (protéines, lipides, hydrates de carbone,...) sont hydrolysés en monomères et oligomères hydrosolubles grâce à des enzymes extracellulaires excrétées par des microorganismes (Goel, *et al.*, 1998, Siriwongrunson, *et al.*, 2007) ;

-**l'acidogénèse** qui est réalisée par des bactéries dites acidogènes, durant laquelle les produits de l'hydrolyse sont transformés en acides gras volatils (AGV) tels que acétate, propionate, butyrate, etc., en acides organiques (lactique, succinique,...) en hydrogène et CO_2 ;

-**l'acétogénèse**, qui transforme les produits de l'acidogénèse (sauf l'acétate) en acétate. Elle se déroule suivant deux métabolismes : les acétogènes transforment les acides organiques en acétate, CO_2 et H_2 ; les homoacétogènes combinent l'hydrogène et le CO_2 en acétate ;

-**la méthanogénèse**, dernière étape du processus de dégradation, forme le méthane suivant deux métabolismes. Les méthanogènes acétotrophes transforment l'acétate en méthane et CO_2 alors que les méthanogènes hydrogénotrophes combinent hydrogène et CO_2 pour former du méthane et de l'eau.

Chaque composé formé lors d'une de ces étapes biochimiques correspond au substrat utilisé lors de l'étape suivante. Cela forme donc une chaîne trophique dont le schéma est présenté sur la Figure 1.

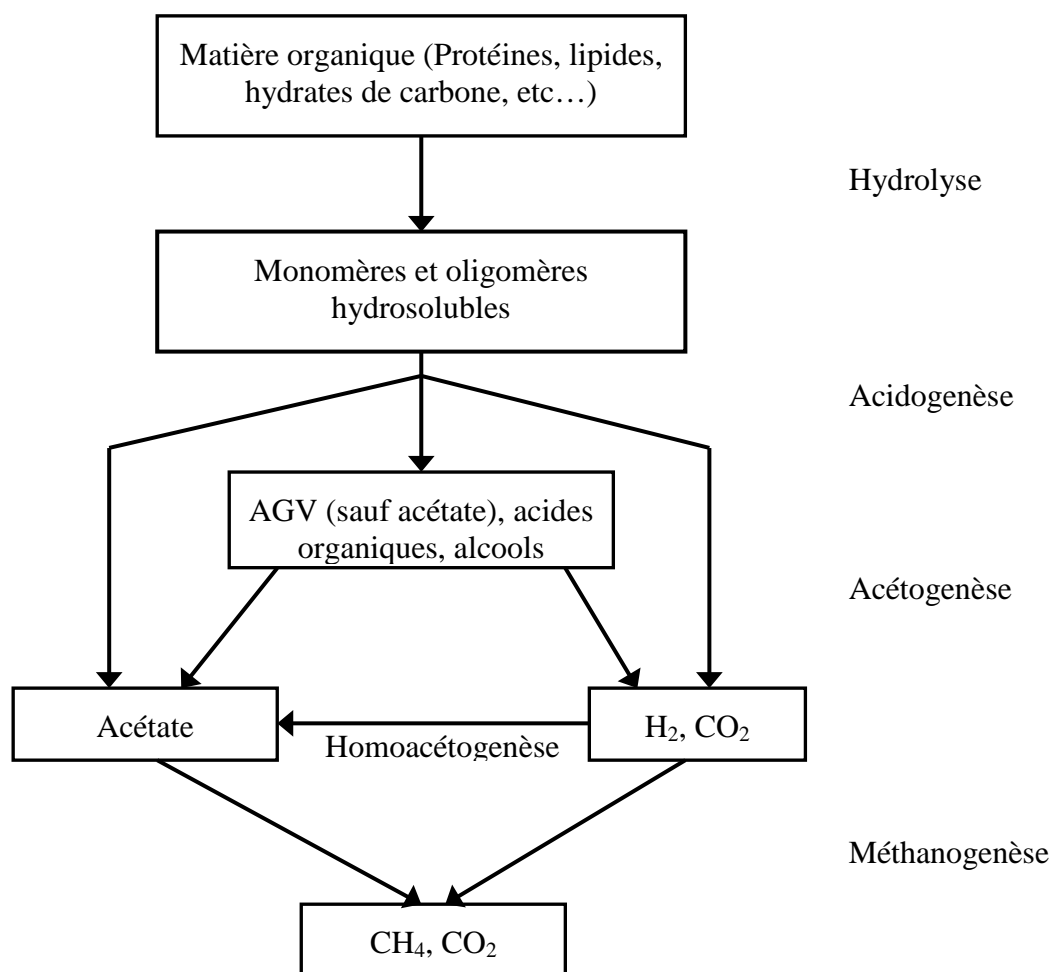


Figure 1 : Principaux flux métaboliques de la digestion anaérobie.

1.2 Histoire de la digestion anaérobie

Bien que la méthanisation soit redevenue attractive de nos jours grâce aux préoccupations liées au traitement et à la valorisation des déchets, cette technologie est connue depuis très longtemps et possède une histoire particulière.

L'histoire scientifique de la digestion anaérobie commença au 17^{ème} siècle quand Robert Boyle et Denis Papin découvrirent que la décomposition des corps animaux et des plantes produisaient un gaz. Dans le même temps, Jan Baptista Van Helmont établit qu'un gaz inflammable s'échappait de la matière en putréfaction, mais le phénomène n'était pas totalement compris. Ce n'est qu'un siècle plus tard qu'Alessandro Volta conclut qu'il existait une corrélation directe entre la quantité de matière organique qui se dégradait et la quantité de gaz formé. Entre 1804 et 1810, Dalton, Henry et Davy découvrirent la composition chimique du méthane et émirent l'hypothèse que ce gaz était similaire à celui découvert par Volta. Ils montrèrent que le méthane s'échappait lors de la décomposition des animaux.

L'étape de méthanogénèse fut identifiée comme étant causée par une activité microbienne seulement à la fin du 19^{ème} siècle et Bechamp appelait « organismes » les responsables de la production de méthane à partir d'éthanol. Etant donné que les produits de fermentation variaient en fonction du substrat, il conclut que ces organismes étaient constitués en une population mixte.

Herter montra en 1876 que l'acétate contenu dans des boues se transformait en méthane et CO₂ en proportions stoechiométriques (Marchaim, 1994).

Le premier digesteur industriel fut construit en 1859 en Inde, dans une colonie de Bombay. Le gaz issu de la fermentation des effluents sanitaires d'une léproserie (Matinga Leper) fut utilisé pour l'éclairage dès 1897 alors qu'en 1896, le gaz issu des boues était utilisé pour l'éclairage des rues d'Exeter en Angleterre.

La recherche appliquée relative à la digestion anaérobie commence avec Buswell en 1920. Il établit la stœchiométrie de fermentation, les métabolismes de transformation de l'azote et développa des digesteurs à l'échelle de la ferme (Lusk, *et al.*, 1996).

En 1953, le premier digesteur industriel fonctionnant en régime thermophile fut construit à Los Angeles mais la production de biogaz était très faible et le temps de séjour très long. En 1957, Coulter proposa un autre concept pour remplacer le réacteur continu agité : le réacteur à lit fixe, pour le traitement des effluents liquides.

Durant les années 1960, la production de méthane et le développement de projets de recherches relatifs à la digestion anaérobie ont connu un recul à cause du bas prix du pétrole et du charbon. Ce n'est qu'à partir des années 1970 et des deux crises pétrolières que cette ressource a connu son véritable essor.

Dans le même temps, les connaissances acquises au sujet de la digestion anaérobie ont été adaptées à d'autres applications que la digestion en méthaniseur. Des milliers de tonnes de déchets étaient enfouis en décharge et des millions de mètres cubes de gaz s'échappaient de ces centres d'enfouissement. Sans extraction, ce gaz présentait des risques importants d'explosion ainsi qu'une forte menace à cause de sa forte contribution à l'effet de serre.

Pour des raisons économiques et environnementales, l'extraction des gaz de décharge commença aux Etats-Unis au début des années 1970 et fut largement suivie en Europe, principalement au Royaume Uni et en Allemagne (Braun, 2007). Ce fut la naissance d'une nouvelle gestion des centres d'enfouissement que l'on appellerait les « décharges sanitaires » pour l'enfouissement des déchets solides. Le principe de cette démarche est une gestion efficace des solides, liquides et gaz dans les centres d'enfouissement pour la réduction des impacts environnementaux (Benbelkacem, *et al.*, 2010).

En 1971, Pohland et Gosh séparèrent les deux principales populations bactériennes impliquées dans la digestion anaérobie : les acétogènes et les méthanogènes. Ceci scella l'essor des procédés industriels à deux étapes.

Durant les années 1980 la recherche concernant la digestion anaérobie a connu un large développement, en particulier sur la conception des réacteurs, leur suivi et la modélisation.

Alors que la digestion anaérobie a été largement dédiée à la digestion en milieu dilué (*i.e* teneur en matière sèche inférieure à 15 %), des études menées dans les années 1980 ont montré que le rendement en méthane aussi bien que la production de méthane étaient tout aussi efficace dans les systèmes à fort taux de solide (15-40 % de matière sèche) (Oleszkiewicz et Poggi-Varaldo, 1997).

La première installation industrielle fonctionnant en voie sèche a été inaugurée en 1988 à Amiens, France, et traitait 55 000 tonnes d'ordures ménagères par an, soit la totalité du gisement de la municipalité.

1.3 Intérêt environnemental de la méthanisation

La digestion anaérobie présente de nombreux intérêts, de nature à la fois environnementale ou économique. Tout d'abord, la digestion anaérobie est un mode de traitement éprouvé des rejets organiques qui permet aussi de produire un gaz très énergétique. Comparé au compostage qui convertit le carbone organique uniquement en CO₂, la méthanisation permet de convertir une partie de ce carbone en méthane. Cette production de biogaz renouvelable constitue une source d'énergie différenciée, qui peut se substituer, dans la limite des quantités

produites, aux énergies fossiles, par essence non renouvelables, à court et moyen terme. Elle évite donc le déstockage de carbone fossile qui contribue à l'augmentation de gaz carbonique dans l'atmosphère (puisque le carbone fossile est « piégé » dans les sous-sols de la planète).

Comme le compostage, la méthanisation permet de créer un « puits de carbone » (Figure 2). En effet, la méthanisation permet de stocker du carbone, soit dans le sol sous forme d'amendement organique si cela est possible techniquement et législativement, soit en centre de stockage si le retour au sol n'est pas possible. Le carbone ainsi stocké n'est pas immédiatement relargué dans l'atmosphère suivant le cycle du carbone, comme cela serait le cas pour l'incinération, mais ce relargage est différé dans le temps.

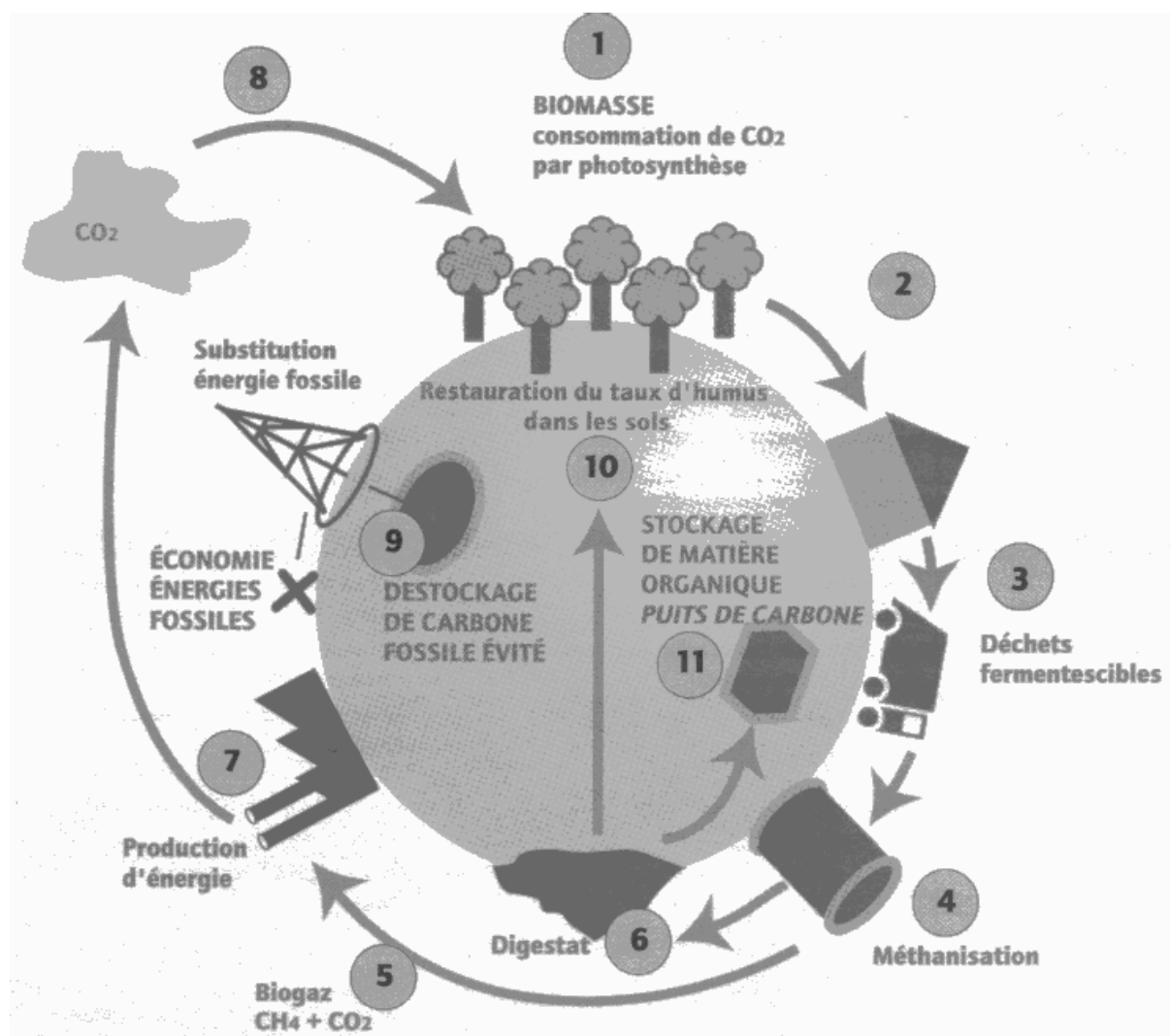


Figure 2 : La méthanisation dans le cycle du carbone.

La Figure 2 montre que le carbone est consommé et piégé par la biomasse par photosynthèse (1). Après le cycle de transformation/consommation, il se retrouve sous forme de déchets (3) qui, une fois méthanisés (4), vont être transformés par le processus biologique en biogaz (5) et digestat (6). Le CO₂ produit lors de la transformation du biogaz en énergie (7) se réinsère dans le cycle du carbone et est recyclé par la biomasse (8). Ici, l'étape de production d'énergie (7) se substitue à l'utilisation d'énergie fossile et évite donc son déstockage (9), ce qui a pour effet la non-augmentation du CO₂ dans l'atmosphère et par conséquent, une contribution diminuée à l'effet de serre. Ceci constitue le cycle du carbone renouvelable car il y a au pire un équilibre (solde carbone nul) entre le carbone consommé par la biomasse (8) et le carbone rejeté dans l'atmosphère.

Le carbone restant piégé dans le digestat (6) va pouvoir soit être directement rendu à la terre sous forme d'amendement organique (10) soit être stocké en ISDND²(11), ce qui constitue un stock de carbone qui mettra plusieurs années avant d'être rejeté sous forme de gaz carbonique. Le bilan carbone est donc négatif, puisque la quantité consommée par la biomasse (8) est supérieure à la quantité rejetée dans l'atmosphère (7).

La technologie de méthanisation (en enceinte fermée) offre donc l'avantage de se situer dans un mode de gestion durable des déchets, de contribuer à la préservation des stocks d'énergies fossiles et d'offrir un solde carbone négatif, voire nul dans le pire des cas. Par rapport aux autres procédés de gestion des déchets, elle offre aussi de nombreux avantages.

Comparée au **compostage** :

- elle permet de tirer profit du potentiel énergétique de la matière organique tout en préservant une large part de son potentiel fertilisant (Couturier, *et al.*, 2001) ;

- les installations anaérobies peuvent être énergétiquement autosuffisantes en raison de la génération de biogaz alors que la demande énergétique des procédés aérobies (brassage, injection d'oxygène) ne peut pas être couverte par la production d'énergie (Fricke, *et al.*, 2005) ;

- fonctionner en réacteur fermé supprime tout rejet extérieur de poussières, de gaz, d'aérosols et de composés organiques volatils (COV) durant la phase de digestion « en réacteur ». Seule la phase de post-traitement (digestion aérobie, maturation) pourra rejeter de faibles quantités de gaz et de poussières ;

- les composés odorants qui sont transportés dans le biogaz sont détruits lors de la combustion du biogaz ;

- la digestion anaérobie permet une plus grande dégradation des COV.

Comparée à l'**incinération** :

- pas de production de fumées ni de CO₂ gazeux dégagé directement dans l'atmosphère d'où une contribution largement inférieure à l'effet de serre due à l'effet « puits de carbone ».

- une production d'énergie sous forme de biogaz alors que l'incinération ne peut que valoriser la chaleur de combustion.

- pas de nuisance olfactive due à la combustion de composés synthétiques.

Les avantages et contraintes de la digestion anaérobie sont synthétisés dans le Tableau 1.

² ISDND : Installation de Stockage des Déchets Non dangereux

Tableau 1 : Avantages et contraintes de la méthanisation des déchets ménagers, d'après Guendouz, 2008.

Types d'impacts	Avantages	Contraintes
Environnement		
Emprise au sol	Réduite par rapport au compostage	
Recyclage	Oui (amendement organique)	Collecte séparative ou tri poussé
Odeurs	Maîtrisées	Traiter l'air vicié si nécessaire (ammoniaque)
Pollution des sols	Restauration teneur en humus	Veiller à la teneur en contaminants
Pollution des eaux	Faible consommation d'eau	Gestion des eaux excédentaires
Réduction des émissions de gaz à effet de serre	Substitution à une énergie fossile + effet de stockage de carbone	Le biogaz doit être valorisé
Production de résidus	Faible	Lorsque la collecte séparative est correcte (teneur en impuretés)
Emissions gazeuses	Excellente qualité de la combustion du méthane + Pas d'émission d'aérosols	
Rejets visibles	Aucune fumée	
Transport de déchets	Distances courtes (usines de moyenne capacité)	Nécessite une taille minimale (zone desservie d'environ 50 000 habitants)
Bruit	Faible à l'extérieur des locaux	
Impacts énergétiques		
Consommation	Faible consommation	
Production d'énergie	Oui	Le bilan énergétique varie selon les usages de l'énergie
Gisement potentiel en France	Centaines de milliers de tep	
Applicabilité		
Possibilité de traiter d'autres types de déchets	Oui (déchets des IAA ³ , d'espaces verts, de restauration, lisiers, boues de STEP, ...)	Sous réserve de non contamination et d'aptitude à la fermentation
Possibilité de traiter des déchets humides	Oui	
Possibilité de traiter des déchets ligneux	En post-maturation (co-compostage avec les déchets verts)	Lignine non digestible, nécessité d'un broyage fin
Intérêt pour les communes rurales	Evite le transport des déchets sur de longues distances	Nécessité d'une taille minimale, ou opportunité pour traiter d'autres types de déchets

³ IAA : Industrie Agroalimentaire

Types d'impacts	Avantages	Contraintes
Intérêt pour les communes urbaines	Habitat pavillonnaire adapté à la collecte séparative des organiques Possibilité d'implantation en zone urbanisée	Difficultés pour organiser une collecte séparative en habitat urbain très dense ou vertical
Compatibilité avec le compostage	Oui (post maturation) Co-traitement avec les déchets verts ligneux	Concurrence possible
Compatibilité avec l'incinération	Oui (déchets humides détournés de l'incinération)	Concurrence possible
Compatibilité avec le stockage	Oui (pré-traitement avant stockage)	
Impacts économiques		
Coût de la collecte	Faible en zones avec une desserte fréquente, dans le cas d'une collecte en substitution	Elevé s'il est nécessaire d'ajouter une tournée spécifique
Nécessité de tri	Tri en usine réduit dans le cas d'une collecte séparative des organiques	Tri mécanique en usine complexe en absence de collecte séparative
Coût du traitement	Inférieur à celui de l'incinération Equivalent à celui d'un compostage "haut de gamme"	Le coût global (collecte + traitement) peut être plus élevé selon le coût de la collecte et le taux de déchets détournés de l'incinération Supérieur à celui d'un compostage simple
Investissement spécifique	Plus faible que pour l'incinération	Plus élevé que pour le compostage
Coûts d'exploitation	Coûts modérés	
Valorisation de l'amendement organique	Opportunité pour la commercialisation d'un amendement de qualité	Considérer un prix de vente nul en première approche
Valorisation du biogaz		Dépend du tarif d'achat de l'énergie, nécessité de mesures spécifiques en faveur des énergies renouvelables ou issues des déchets

1.4 Contexte Socio économique

1.4.1 Production des déchets ménagers et assimilés (DMA) en Europe et en France

En Europe (EU-27), la production moyenne de déchets municipaux⁴ générés par les ménages était de 524 kg/hab/an en 2008. Evidemment, il existe des écarts importants entre les différents états membres de l'Union Européenne. La production en Pologne n'était que de 306 kg/hab/an alors qu'au Danemark cette production était de 802 kg/hab/an cette même année (EUROSTAT 2008). Selon les méthodes d'enquêtes EUROSTAT, la France se situait dans la moyenne (543 kg/hab/an) en 2008.

En France, des enquêtes, mises en place depuis 1975 par différents ministères et agences au niveau national, permettent d'établir un suivi régulier des productions de DND⁵ par les ménages français. La production d'ordures ménagères par les ménages français a crû très rapidement au cours du XX^{ème} siècle. Cette production a d'abord connu une hausse importante entre 1960 et 1980 passant de 175 kg/habitant/an en 1960 à presque 250 kg/habitant/an en 1981 (ADEME, 2009). Ensuite, cette hausse s'est encore accélérée entre 1980 et 2000 passant de 250 à 350 kg/hab/an en 20 ans. Le pic de production a été atteint en 2002 avec 359 kg/hab/an. Depuis 2002, la tendance semble s'inverser et nous sommes face à un léger recul de la production qui semble se stabiliser autour de 350 kg/hab/an depuis quelques années. Il faut noter que ces chiffres ne tiennent compte que des déchets des ménages contrairement à ceux donnés par EUROSTAT.

Néanmoins, ces données mettent en avant la forte accélération de la production de DND depuis les années 1960 (production doublée en à peine 40 ans). En 2007, la dernière étude réalisée par l'ADEME faisait un état de 50 millions de tonnes de DMA produits en 2007 sur le territoire français.

1.4.2 Aspects législatifs relatifs au traitement des DMA

La loi n°92-646 du 13 Juillet 1992, relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) a modifié la loi n° 75-633 du 15 Juillet 1975 et a introduit la notion de déchets ultimes comme «un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ». Cette loi stipule qu'à compter du 1^{er} Juillet 2002, les installations de stockage ne devront plus autoriser le stockage que des déchets ultimes. Elle incite donc fortement les communes à développer la valorisation des déchets, notamment les installations d'incinération ou de traitements biologiques. De plus, la loi du 13 juillet 1992 mentionne l'objectif qu'à terme, au niveau national, la moitié de la production de déchets dont l'élimination est de la responsabilité des collectivités locales soit collectée pour récupérer des matériaux en vue de leur réutilisation, de leur recyclage, de leur traitement biologique ou de leur épandage agricole.

La loi du 13 Juillet 1992 modifie aussi la loi n° 76-633 qui imposait déjà que toutes les installations d'éliminations des déchets soient soumises au régime ICPE. Elle y rajoute de

⁴ Les déchets municipaux sont des déchets générés par les ménages, mais ils peuvent également inclure les déchets similaires générés par des petites entreprises et des établissements publics et collectés par les services municipaux.

⁵ DND : Déchets Non Dangereux

nouvelles dispositions notamment concernant les durées d'exploitations ou le stockage souterrain.

Le second texte phare relatif au traitement des DMA est la directive européenne 1999/31/CE du conseil du 26 Avril 1999 relative aux déchets biodégradables. Il stipule qu'au plus tard en juillet 2006, la quantité de déchets municipaux biodégradables mis en décharge doit être réduite à 75 % en masse de la totalité des déchets municipaux biodégradables produits en 1995 (50% en juillet 2009, 35% en juillet 2016). Les déchets biodégradables concernés peuvent être de nature solide ou liquide : dans ce dernier cas, il s'agit essentiellement des boues de station d'épuration. Ceux de nature solide comprennent les déchets alimentaires, les déchets verts des ménages ou déchets de jardin, les papiers et les cartons.

Le contexte réglementaire contraignant adopté par l'Europe et ses Etats membres a pour but d'optimiser fortement le traitement des déchets en fonction de leur nature. Il a déjà permis une restructuration forte des filières de traitement traduite par un développement accru des filières de recyclage, de tri et de traitement biologique ainsi qu'un net recul des pratiques de stockage ou d'incinérations qui étaient largement utilisées jusque dans les années 1980.

1.4.3 Les différentes filières de traitement des DMA

Il existe quatre filières principales de traitement des DMA en France : le stockage en ISDND, l'incinération (avec ou sans valorisation énergétique), le tri des matériaux recyclables et les traitements biologiques (compostage et méthanisation).

Jusqu'au début des années 1980, la faible prise de conscience des questions environnementales ainsi que les lacunes en termes de connaissances techniques et scientifiques sur des moyens de gestion durable a induit une gestion des déchets assez mal négociée. La plupart des quantités produites étaient soit incinérées (souvent sans valorisation énergétique) soit enfouies en décharges. Les impacts environnementaux associés au devenir à court, moyen et long termes de ces gisements étaient alors mal évalués. L'enfouissement ou l'incinération des déchets étaient les techniques les mieux maîtrisées et les plus faciles à mettre en œuvre.

Ce n'est qu'à partir des années 1980 que la prise de conscience générale sur les questions environnementales et sur la gestion durable des ressources a émergé. Minimiser les impacts anthropiques sur la nature est alors devenu un défi tant sociétal que politique. C'est ainsi que le développement d'autres techniques de gestion des déchets est devenu une nécessité.

La Figure 3 illustre la répartition des tonnages de déchets ménagers et assimilés entrants dans une installation de traitement en 2008 en fonction du mode de traitement.

Si nous comparons ces chiffres avec ceux des années antérieures, la part du stockage diminue au profit de l'incinération avec valorisation énergétique, du compostage et du tri. Ainsi, plus de la moitié des déchets entrant au sein d'une installation de traitement d'ordures ménagères (54 %) sont valorisés en 2008 et la part de déchets orientés vers la valorisation matière ou organique continue de progresser.

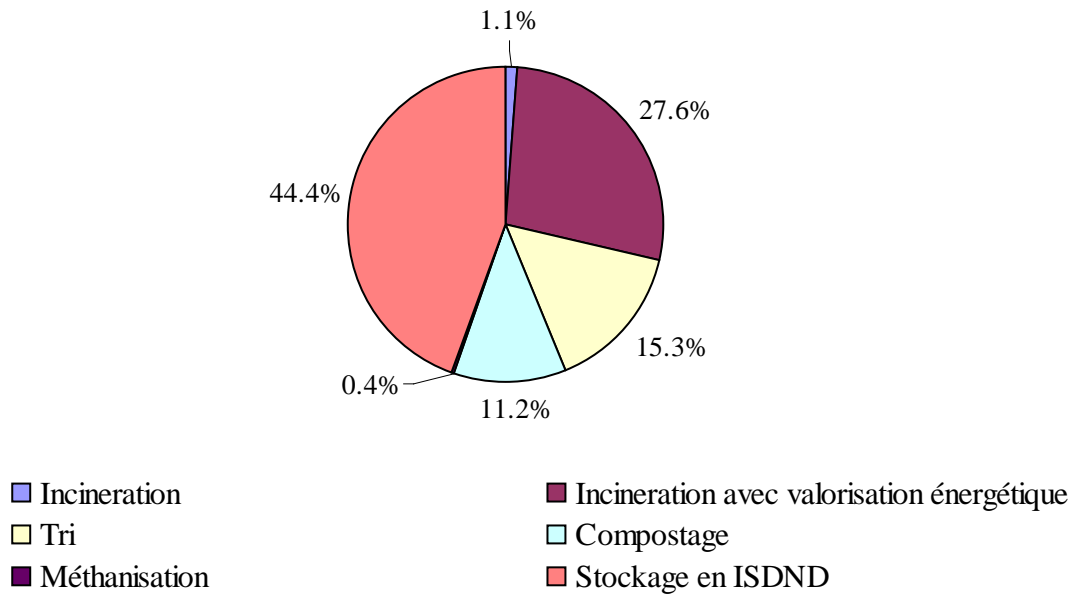


Figure 3 : Répartition des tonnages entrants dans une installation en 2008 par mode de traitement (ADEME, 2010).

1.4.4 Enjeux et intérêts du traitement biologique des déchets solides

En 2008 en France, seulement 11,6 % de la production totale d'ordures ménagères était traitée par voie biologique, surtout par compostage avec 11,2 % de la masse totale produite (Figure 3). Néanmoins, la proportion de déchets qui sont traités par voie biologique augmente chaque année.

Les traitements biologiques sont exclusivement applicables à la partie biodégradable des gisements de déchets. Leur application peut être conduite sur un très large spectre de matrices organiques. Ces traitements possèdent plusieurs avantages. Ils permettent :

- de réduire la charge organique des déchets (c'est-à-dire la quantité de matière organique par unité de masse) et donc de stabiliser le massif de déchet ;
- d'hygiéniser la matrice, c'est-à-dire de réduire la quantité de germes pathogènes présents dans les déchets ;
- de désodoriser les milieux ;
- de plus facilement sécher les massifs ainsi traités en vue de leur incinération ;
- d'épandre (sous certaines conditions) les produits bio-traités et donc de restituer directement aux sols une partie de la matière qui lui a été soustraite ;
- d'éviter certaines nuisances associées à la gestion des centres d'enfouissement (génération de biogaz, de lixiviats, d'odeurs, ...).

Les enjeux liés au traitement biologique sont alors multiples, que ce soit dans le court, moyen ou long terme. A court terme, le traitement biologique permet une gestion plus facile par les collectivités des déchets qui ont été stabilisés et réduits en masse (stockage, transport, ...) ainsi qu'une facilité accrue pour les sécher dans l'optique d'incinération. A moyen terme, il permet une gestion plus simple et fiable des installations de stockage. Enfin, sur le long terme, le traitement biologique permet de restituer au sol une partie de la matière qui lui a été soustraite. Cet aspect n'est pas négligeable étant donné que, à cause de centaines d'années d'agriculture intensive, la qualité biologique des sols agricoles se dégrade de manière importante.

1.4.5 Répartition des filières de traitement biologique des déchets en Europe et en France

Le volume d'ordures ménagères biologiquement traitées a fortement évolué durant les 15 dernières années en Europe et en France. Alors qu'en 1995, seulement 13 millions de tonnes de déchets ménagers étaient compostées en Europe (EU 27), plus de 45 millions ont été traitées en 2009, ce qui représente 90 kg/hab/an pour l'Europe des 27 (EUROSTAT, 2011). Ce chiffre grimpe à 116 kg/hab/an en ne prenant en compte que les pays de la zone euro. Les volumes traités ont plus que quadruplé en 15 ans. Entre 1999 et 2000, soit juste après l'adoption de la directive Européenne 1999/31/CE, les volumes traités sont même passés de 21 à 26,6 millions de tonnes, montrant l'efficacité de la pression exercée par l'Europe sur ses états membres.

En 2009, le pays européen qui traite le plus de déchets par voie aérobie est l'Italie, avec plus de 11 millions de tonnes traitées (soit 192 kg/hab), suivie par l'Allemagne qui a traité plus de 8 millions de tonnes (soit 99 kg/hab/an). La France n'arrive qu'en quatrième position avec 5,4 millions de tonnes traitées en 2009, juste derrière l'Espagne (6,1 millions de tonnes). Le pays le plus efficace en termes de masse compostée par habitant reste l'Autriche qui affichait un traitement par compostage de 235 kg/hab/an en 2009. Le Tableau 2 détaille les tonnages de déchets qui ont été compostés entre 1995 et 2009 en Europe.

En ce qui concerne la méthanisation des déchets, elle a connu un très fort essor durant les 15 dernières années. En 1995, seulement 15 installations industrielles étaient en activité en Europe, ce qui représentait une capacité de traitement de 200 000 tonnes/an. Depuis, des dizaines d'installations ont vu le jour (De Baere, *et al.*, 2010). En 2010, le dernier recensement faisait état de 200 installations industrielles en Europe, réparties sur 17 pays, pour une capacité totale de traitement de 6 millions de tonnes par an.

La capacité de traitement des installations de méthanisation a elle aussi évolué : alors qu'en 1991, les installations avaient des capacités de traitement de l'ordre de quelques milliers de tonnes par an, les installations récentes peuvent traiter entre 100 000 et 200 000 tonnes par an (l'usine de Lille peut traiter plus de 100.000 tonnes/an). La capacité moyenne estimée des installations de méthanisation en Europe est de 30.000 tonnes/an en 2011 (De Baere, 2006).

L'Allemagne est le leader Européen en termes de capacité de traitement avec 1,7 millions de tonnes/an en 2010 réparties sur 75 usines. L'Espagne se place juste derrière avec une capacité de traitement de 1,5 millions de tonnes/an, suivi par la France (0,8 millions de tonnes/an). La capacité de traitement par méthanisation est en constante augmentation en France en raison de nombreuses installations récemment démarrées ou en phase de l'être (Lille, Montpellier, Marseille-Fos, Bourg-en-Bresse, Paris-Romainville). En terme de capacité rapportée au nombre d'habitants, ce sont Malte et le Luxembourg qui surclassent les autres pays européens en 2010. Les résultats de l'année 2005 sont synthétisés sur le Tableau 2 et la Figure 4.

Le premier constat est que le compostage est bien plus développé dans les pays européens. Si nous considérons une fraction potentiellement biodégradable moyenne de 300 kg/hab/an dans les pays européens (De Baere, 2006), le pourcentage de cette fraction traité théoriquement reste faible. Seule l'Autriche traitait en 2005 plus de 90 % de cette fraction organique, la France se situant en dessous des 30 %.

La capacité de traitement ainsi que les tonnages traités par méthanisation (6 millions de tonnes en 2010) demeurent néanmoins très faible comparés au compostage (environ 40 millions de tonnes en 2009).

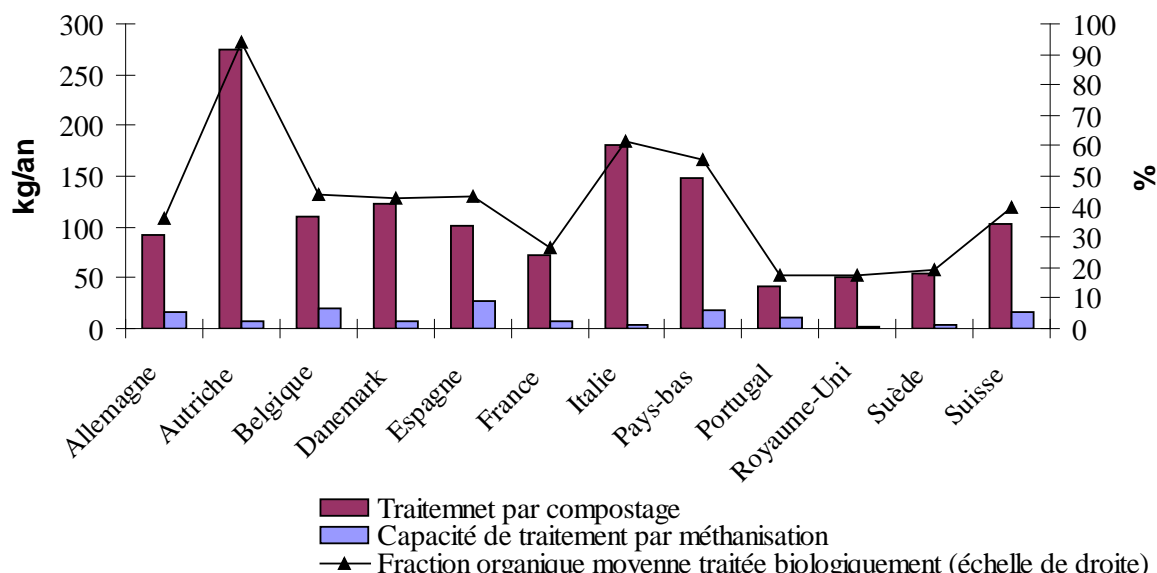


Figure 4 : Traitement par compostage et capacité de traitement par méthanisation dans les pays européens en 2005 (Eurostat, 2011) et (De Baere, 2006).

1.4.6 Aspects législatifs et économiques spécifiques à la méthanisation

En 1997, le Livre blanc présenté par la Commission Européenne a présenté l'objectif de porter à 12 % la part des énergies renouvelables dans la consommation intérieure brute d'énergie de l'Union européenne des 15 d'ici 2010 et d'atteindre une production d'énergie brute à partir du biogaz de 15 Mtep dans les pays de l'UE. En 2010, cet objectif est loin d'être atteint et les estimations annoncent 8,2 Mtep de production d'énergie primaire à partir de biogaz.

L'Union européenne a ensuite voté en 2001 une directive relative à la promotion de l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables (E-SER) sur le marché intérieur de l'électricité. Cette directive avait pour ambition d'élever à 21 % la part d'E-SER dans la consommation brute d'électricité en 2010 pour l'UE 25. Des objectifs par état membre ont ensuite été déclinés en fonction de leur potentiel et de leur production déjà installée.

En mars 2007, lors du Conseil européen, les chefs d'Etats européens se sont mis d'accord sur les objectifs, dits des « 3 fois 20 ». Ces objectifs préconisaient d'ici à 2020 :

- de réduire les émissions de 20 % par rapport à leur niveau de 1990 ;
- d'augmenter la part des énergies renouvelables à 20 % de la consommation finale ;
- de réduire de 20 % la consommation d'énergie.

Ces objectifs ont été approuvés le 12 Décembre 2008 par la commission européenne dans le « paquet climat-énergie ». La méthanisation peut apporter une très large contribution à ces objectifs.

Outre cet environnement législatif qui encourage une gestion plus efficace et plus durable des déchets, certains aspects économiques sont aussi à prendre en compte. Ainsi, les Etats européens ont mis au point un système de rachat de l'électricité produite à partir de biogaz. En France, les tarifs de rachats ont été fixés par l'arrêté du 10 Juillet 2006 du Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. Les chiffres en vigueur en France métropolitaine variaient de 7,5 cts €/kWh pour les installations supérieures à 2 MWe à 9 cts €/kWh pour les installations inférieures à 150 kWe. De plus, une prime à l'efficacité énergétique (de 0 à 3 cts €/kWh) peut venir s'y ajouter pour les installations dont le rendement est élevé. Enfin, pour les installations de méthanisation (en excluant les ISDND) une prime supplémentaire de

2 cts €/kWh est appliquée. Le nouvel arrêté tarifaire du 19 mai 2011 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz, rend la production d'électricité à partir de biogaz encore plus rentable : 11,2 à 13,4 cts €/kWh selon la taille, la prime d'efficacité énergétique pouvant aller jusqu'à 4 cts €/kWh, plus un bonus de 2,6 cts €/kWh pour des installations de méthanisation des effluents d'élevage (source, site internet « legifrance.gouv »).

L'injection du biogaz épuré est aussi possible grâce à quatre décrets ayant été publiés le 21 Novembre (Journal Officiel du 22 novembre 2011). Le tarif d'achat du biogaz injecté est constitué d'un tarif de référence compris entre 95 et 45 €/MWh PCS⁶ pour un débit compris entre 50 et 350 m³/h, auquel s'ajoute une prime. Dans le meilleur des cas, cette prime permet de porter le tarif à 125 €/MWh.

Tableau 2 : Chiffres-clés du traitement biologique en Europe entre 1995 et 2009 (EUROSTAT, 2011).

Pays	Compostage						Méthanisation
	1995		2005		2009		2005
	Tonnage Millions de tonnes	Kg/hab	Millions de tonnes	Kg/hab	Millions de tonnes	Kg/hab	Capacité (Kg/hab/an)
Europe des 27	13,2	28	38,3	78	45,1	90	X
Pays de la zone Euro (16)	12,4	40	33,8	105	38,0	116	X
Allemagne	5,5	68	7,6	93	8,1	99	15,6
Autriche	0,9	118	2,3	274	2,0	235	7,5
Belgique	0,4	38	1,2	111	1,3	117	20,7
Danemark	0,3	61	0,7	122	0,75	136	7
Espagne	0	0	4,4	102	6,1	134	27,3
Finlande	X	X	X	X	0,3	57	3
France	2,5	43	4,5	72	5,4	83	7,5
Italie	0,3	0	10,6	181	11,5	192	3
Pays-Bas	2,0	131	2,4	149	2,4	144	17,8
Portugal	0,5	50	0,5	42	0,6	57	10
Royaume-Uni	0	0	3,0	50	4,8	78	2,5
Suède	0,2	24	0,5	54	0,6	67	4
Suisse	0,4	57	0,8	103	0,9	120	16,7

⁶ PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

Ces dispositions réglementaires permettent une réelle attractivité de la filière et contribuent de manière importante à son développement. D'autres utilisations du biogaz, comme carburant de véhicules par exemple, pourraient également être motrices à son développement (développement des véhicules roulant au méthane (GNV⁷) comme IVECO par exemple avec les modèles IRISBUS pour les transports en commun, modèles EURO-CARGO pour le transport routier).

2 Le processus de méthanisation

2.1 Principe général

2.1.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est le premier des quatre principaux processus biochimiques (voir Figure 1) de la méthanisation durant laquelle les biopolymères (protéines, lipides, hydrates de carbone,...) sont hydrolysés en monomères et oligomères hydrosolubles grâce à des enzymes extracellulaires excrétées par des microorganismes hydrolytiques (Goel, *et al.*, 1998, Sanders, *et al.*, 2000, Zhang, *et al.*, 2007). Durant cette étape, les biopolymères vont être transformés en leurs molécules constitutives élémentaires. Ainsi, les produits d'hydrolyse sont différents en fonction du substrat hydrolysé.

Les hydrates de carbone de type cellulose ou hémicellulose sont convertis en monosaccharides de types glucose, galactose, fructose (Tong, *et al.*, 1990). Malgré cela, la cellulose est très résistante à la biodégradation et à l'hydrolyse à cause de son attachement avec les autres constituants de la biomasse tels que l'hémicellulose ou la lignine (Peres, *et al.*, 1992) et à cause de sa structure tridimensionnelle. La lignine est partiellement hydrolysable en différents composés aromatiques qui peuvent être eux-mêmes utilisés par certaines bactéries mais elle est considérée comme quasiment non biodégradable en conditions anaérobies (Peres, *et al.*, 1992).

Les protéines sont converties en acides aminés (Batstone, *et al.*, 2002) ainsi qu'en polypeptides et ammoniums (Sanders, 2001).

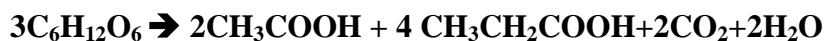
Les lipides sont dissociés principalement en acides gras à longues chaînes libres et glycérol (Batstone, *et al.*, 2002, Cirne, *et al.*, 2007).

La phase d'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique est souvent considérée comme étant l'étape limitante de la digestion anaérobie (Vavilin, 1996, Batstone, *et al.*, 2002, Myint, *et al.*, 2007, Zhang, *et al.*, 2007).

2.1.2 Acidogénèse

L'acidogénèse est la seconde étape du processus de conversion de la matière organique. Elle transforme les produits de l'étape d'hydrolyse en acides gras volatils (AGV), dioxyde de carbone et hydrogène par une action intracellulaire des bactéries acidogènes. Cette réaction biologique produit des acides organiques sans accepteurs ou donneur d'électrons inorganiques (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991). La dégradation des monosaccharides par exemple, peut offrir plusieurs voies de dégradation comme illustré sur trois réactions suivantes (Batstone, *et al.*, 2002) :

⁷ GNV : Gaz Naturel Véhicules



La dégradation des sucres peut néanmoins aboutir à la formation d'autres composés tels que du lactate ou des alcools notamment aux faibles pH (cas rare en méthanisation).

La flore responsable de l'hydrolyse et de l'acidogénèse est constituée par des bactéries anaérobies facultatives dont le développement est relativement rapide (leur **temps de doublement** est de quelques heures) et qui tolèrent des pH relativement acides, allant jusqu'à pH 5 (Bayard et Gourdon, 2001). Ils sont aussi moins spécifiques par rapport au substrat que les méthanogènes (Yu, *et al.*, 2004).

Les acides formés durant la phase d'acidogénèse et d'hydrolyse des lipides vont ensuite subir une autre étape de transformation, l'étape d'acétogénèse.

2.1.3 Acétogénèse

L'étape d'acétogénèse est l'étape biochimique de formation d'acétate depuis les produits d'hydrolyse et d'acidogénèse (voir Figure 1). Cette conversion peut s'effectuer suivant deux voies métaboliques grâce à des bactéries consommant soit les AGV soit le CO_2 et l'hydrogène (Batstone, *et al.*, 2002).

Les bactéries acétogènes sont anaérobies strictes, très sensibles au pH et possèdent une croissance très lente (Zinder, 1993). La voie métabolique de formation d'acétate à partir des acides à plus longues chaînes est la β -oxydation. Contrairement aux réactions qui rentrent en jeu dans l'acidogénèse, les microorganismes qui oxydent les acides organiques nécessitent obligatoirement des accepteurs d'électrons, en l'occurrence l'hydrogène (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991, Batstone, *et al.*, 2002). Ces réactions biochimiques forment donc de l'hydrogène. Les bactéries qui convertissent les AGV en acétate, hydrogène et CO_2 sont appelées « productrices obligées d'hydrogène » (Mata-Alvarez, 2003). Or ces réactions sont thermodynamiquement défavorables, comme le montre le Tableau 3 et ne peuvent donc se produire qu'avec une pression partielle de H_2 très faible, et à une moindre mesure à des concentrations en produits faibles (Batstone, *et al.*, 2002, Siriwongrungsom, *et al.*, 2007). Il faut donc un moyen de consommer l'hydrogène afin que sa pression partielle diminue et que la réaction de β -oxydation des AGV soit thermodynamiquement possible.

Cette consommation de l'hydrogène est réalisée par deux voies métaboliques, l'une d'elle est la seconde voie métabolique d'acétogénèse, appelée homoacétogénèse, l'autre est la méthanogénèse hydrogénoclastique (voir paragraphe suivant). Il y a donc une association obligatoire entre les espèces produisant l'hydrogène et celles qui le consomment ; c'est ce que l'on appelle une relation syntrophique (Schink, 1997, Mata-Alvarez, 2003, Huilininir, *et al.*, 2008, Nie, *et al.*, 2008).

Tableau 3 : Thermodynamique des réactions de β -oxydation des acides gras par les microorganismes.

Substrat	Réactions	ΔG°	$\Delta G'$
Propionate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	0.68	-0.13
Butyrate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	0.3	-0.16
Palmitate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CH}_3\text{COOH} + 14\text{H}_2$	0.55	-0.16

$\Delta G'$ est calculé à 298 K, pH = 7, pression partielle d'hydrogène de 1×10^{-5} bar et concentrations en acides organiques de 1 mmol.L^{-1}

La formation d'acétate depuis l'hydrogène et le CO_2 , appelée homoacétogénèse est elle aussi une voie métabolique présente dans le processus de digestion anaérobie. Elle se produit par réduction du CO_2 selon la réaction suivante :

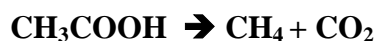


Cette voie métabolique est souvent associée à la digestion anaérobie se déroulant en conditions psychrophiles étant donné que les homoacétogènes sont plus aptes à s'adapter à des faibles températures comparés aux méthanogènes hydrogénotrophes (Kotsyurbenko, *et al.*, 2001, Nozhevnikova, *et al.*, 2003). Des études ont avancé que l'homoacétogénèse ne pouvait pas faire concurrence à la méthanogénèse en régimes thermophile et mésophile étant donné que cette dernière génère beaucoup plus d'énergie (Ahring et Westermann, 1987, Conrad et Klose, 1999, Batstone, *et al.*, 2002).

2.1.4 Méthanogénèse

La méthanogénèse est la dernière étape du processus de conversion anaérobie. Cette étape biochimique peut se dérouler en deux voies métaboliques : la méthanogénèse acétoclastique et la méthanogénèse hydrogénoclastique. Ce processus de dégradation est réalisé par des microorganismes anaérobies stricts que l'on appelle archæ. Elles font partie d'un groupe spécifique, les archéobactéries, qui est séparé du règne des bactéries procaryotes par des caractéristiques métaboliques ainsi qu'une structure membranaire particulière. Les microorganismes responsables de cette étape de dégradation sont caractérisées par un développement lent et une forte sensibilité au pH (Bayard et Gourdon, 2001).

Les méthanogènes acétoclastes utilisent l'acétate comme substrat selon la réaction globale suivante :



Cette voie métabolique est responsable de 65 à 70% du méthane produit (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991).

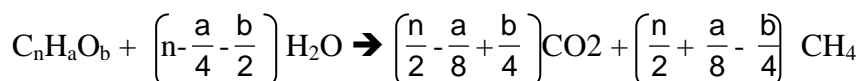
Les méthanogènes hydrogénotrophes réduisent le dioxyde de carbone avec du dihydrogène selon la réaction suivante :



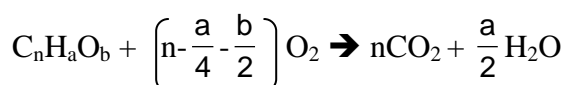
Cette voie est primordiale pour le bon fonctionnement de l'ensemble du processus biochimique de digestion anaérobie car elle permet de maintenir une pression d'hydrogène basse, primordiale pour que la phase d'acétogénèse puisse avoir lieu, comme évoqué plus haut. Si cette voie métabolique est déséquilibrée, la formation d'acétate par acétogénèse est ralentie, ce qui se traduit par une accumulation des autres AGV.

2.1.5 Stœchiométrie globale de la méthanisation

La quantité de biogaz formé lors de la dégradation anaérobie peut être estimée grâce à la connaissance de la composition élémentaire de la matière organique dégradée, en supposant que toute la matière est complètement dégradée en CO₂ et CH₄. Par exemple, l'équation de Buswell fournit la composition du biogaz formé à partir de la composition du substrat dégradé en carbone, oxygène et hydrogène selon l'équation suivante (Angelidaki et Sanders, 2004, Buffière et Frédéric, 2008, Lesteur, *et al.*, 2010) :



Il est aussi possible, en considérant la même formule brute C_nH_aO_b d'un substrat donné, d'en exprimer la demande chimique en oxygène (DCO) théorique, c'est-à-dire la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder complètement la matière organique. Cette réaction d'oxydation s'écrit sous la forme suivante (Angelidaki et Sanders, 2004, Buffière et Frédéric, 2008) :



En considérant la DCO, le potentiel en méthane de la matière organique est de 350 mL.g_{DCO}⁻¹, et ce, quelle que soit la matière organique considérée. Cela en fait donc une méthode simple et efficace qui permet de comparer la dégradabilité de divers substrats.

Cependant, l'approche stœchiométrique possède ses limites et le potentiel méthane calculé est toujours supérieur au potentiel réel, et ce pour plusieurs raisons. Une partie de la matière organique très difficilement dégradable, comme la lignine, rentre en compte dans le calcul théorique alors qu'elle n'est que partiellement dégradée en réalité. De plus, une partie du substrat est utilisée par les bactéries pour leur croissance (5 à 10 %) et n'est donc pas transformée en biogaz (Batstone, *et al.*, 2002). Enfin, certains facteurs comme la teneur en eau, l'absence de certains minéraux, la solubilité du CO₂ peuvent limiter la biodégradation.

2.2 Les paramètres d'influence de la digestion anaérobie

2.2.1 La température

La température constitue un facteur d'influence important pour la digestion anaérobie.

De manière classique, trois plages de températures sont utilisées en digestion anaérobie : psychrophile (4-15°C), mésophile (20-40°C) et thermophile (45-70°C) (Batstone, *et al.*, 2002). Dans chacune de ces plages, les flores bactériennes qui se développent sont différentes. Bien que les réacteurs de méthanisation puissent travailler à des températures opératoires situées à l'intérieur de ces domaines, les deux températures optimales classiquement utilisées sont 35°C et 55°C (modes mésophile et thermophile, respectivement) avec une baisse de l'activité bactérienne autour de 45°C. Ce phénomène peut être dû à l'effet des bactéries méthanogènes qui semblent avoir des températures optimales concordantes avec les plages citées. La Figure 5 illustre comment la croissance des différents groupes de méthanogènes est dépendante de la température selon la loi d'Arrhenius jusqu'au maximum (optimum), suivi d'une rapide chute.

D'une manière générale, la température affecte les réactions biochimiques suivant 5 axes (Batstone, *et al.*, 2002) :

- l'augmentation de la température induit une augmentation des vitesses de dégradation suivant la loi d'Arrhenius ;

-l'augmentation de température au dessus de l'optimum ($> 40^{\circ}\text{C}$ en mésophile et $> 65^{\circ}\text{C}$ en thermophile) induit une baisse des vitesses de dégradation ;

-l'augmentation de la température (au dessus de l'optimum) induit une diminution des rendements due à une augmentation de l'énergie nécessaire au renouvellement et à la maintenance cellulaire ;

-la variation de température induit une modification des voies métaboliques et des rendements due à des variations des conditions thermodynamiques et des populations bactériennes, comme nous l'avons vu pour l'homoacétogénèse ;

-l'augmentation de la température induit l'augmentation du taux de mortalité des bactéries à cause de phénomènes de lyse cellulaire et maintenance cellulaire modifiées.

La température influe aussi sur l'activité enzymatique ce qui a pour effet de modifier la vitesse d'hydrolyse selon la loi d'Arrhenius (Veeken et Hamelers, 1999, Mata-Alvarez, 2003).

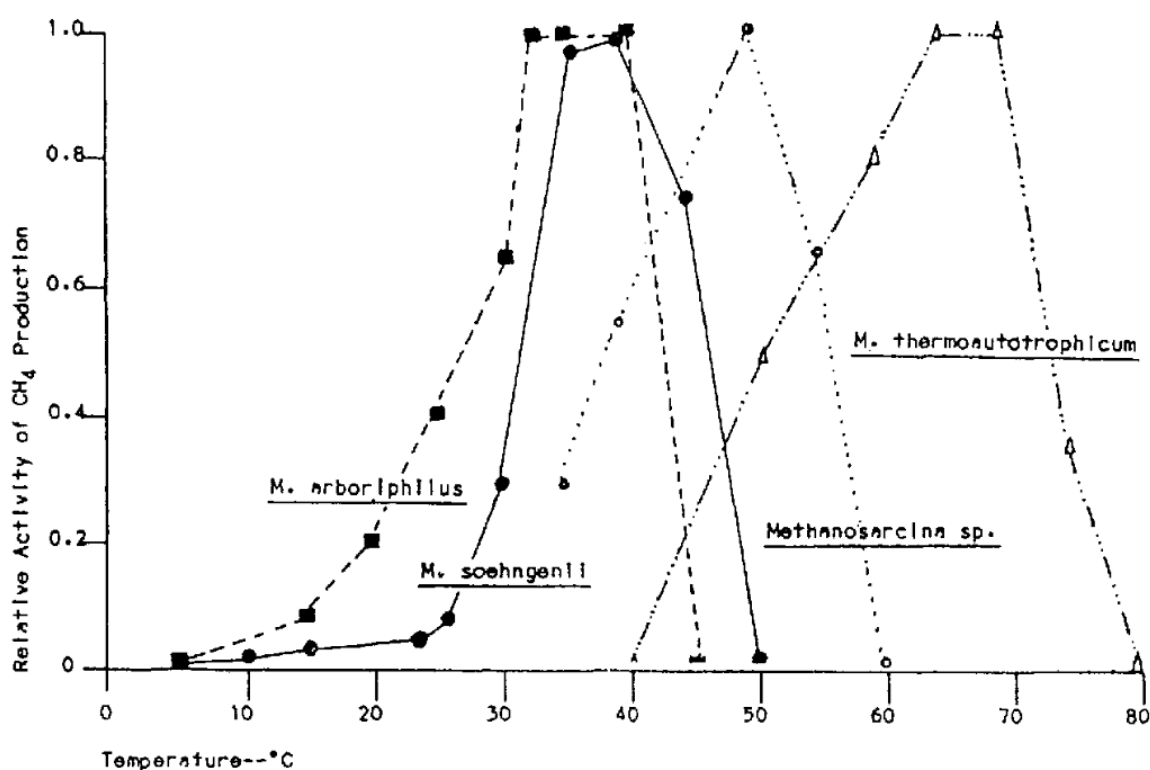


Figure 5 : Taux de croissance des méthanogènes en fonction de la température (Marchaim, 1992).

La température affecte aussi les réactions physico-chimiques des milieux comme :

-les équilibres des espèces chimiques présentes dans les milieux de digestion : azote ammoniacal, sulfures, AGV par son action sur les équilibres acides-bases et oxydo-réducteurs

-les équilibres liquides/gaz

-la dissolution des solides

La température a donc une influence considérable sur les processus physico-chimiques et biochimiques de la digestion anaérobie et les conditions de températures optimales, surtout pour les processus biochimiques de dégradation, se situent à des valeurs assez élevées (35°C en mésophile et 55°C en thermophile). Or, les réactions entrant dans les processus de dégradation anaérobie sont peu exothermiques et ne créent donc pas beaucoup de chaleur. Il

faut donc apporter cette chaleur aux réacteurs afin d'obtenir ces conditions idéales. Dans les réacteurs industriels, une variation de température, (panne des systèmes de chauffage par exemple), va induire une baisse, réversible, de la production de méthane.

Par contre des variations répétées de températures entre différentes plages de fonctionnement (mésophile et thermophile) vont entraîner des modifications répétées des communautés microbiennes ainsi que des métabolismes réactionnels, induisant des problèmes beaucoup plus complexes et le système ne pourra pas être efficace (Batstone, *et al.*, 2002).

Il est tout de même important pour les digesteurs industriels d'éviter les variations, même minimales, de température qui peuvent affecter le fonctionnement des microorganismes et donc du procédé en général (Zinder, *et al.*, 1984).

2.2.2 Le pH et l'alcalinité

Le pH joue un grand rôle dans le fonctionnement biochimique et physico-chimique des milieux de digestion anaérobie. D'une part, il va pouvoir altérer le fonctionnement de certains microorganismes, d'autre part, il va influencer sur les équilibres chimiques.

Bien que le pH soit un paramètre très difficile à évaluer due à la complexité des phénomènes et des espèces qu'il met en jeu, il peut être contrôlé grâce à la prise en compte de seulement quelques espèces chimiques (Mata-Alvarez, 2003) : les bicarbonates, les AGV ainsi que les ions ammonium. Ces espèces jouent en réalité un rôle de tampon dans les milieux de digestion et chacune de ces espèces prédomine dans des plages de pH particulières, allant de 5,5 à 8. Le couple ammoniac/ammonium prédomine dans les hautes valeurs de pH, le couple bicarbonate-dioxyde de carbone dans les valeurs moyennes (neutre) alors que les couples mettant en jeu les couples « AGVH-AGV⁻ » prédomine dans les faibles valeurs de pH.

Outre ces tampons, la biochimie est elle aussi influencée par le pH. Chaque microorganisme possède un domaine de pH dans lequel ils se développent de façon optimale. En général cet optimum se situe dans des plages de pH proches de la neutralité. Mais cette considération n'est que très générale et les plages de pH optimales sont variables pour chaque type de microorganismes et même pour les types de substrats qui sont traités comme nous pouvons le remarquer sur le Tableau 4.

Les bactéries hydrolytiques et acidogènes sont peu affectés par des variations de pH, ce qui n'est pas le cas des bactéries acétogènes et méthanogènes qui ne supportent pas de trop fortes modifications du pH (Bayard et Gourdon, 2001). Malgré cela, l'activité hydrolytique est sensible aux variations de pH (Veeken, *et al.*, 2000).

Il a été montré que des degrés d'inhibitions de processus biochimiques étaient étroitement liés aux formes non dissociées des acides présents dans les milieux (Fukuzaki, *et al.*, 1990, Van Lier, *et al.*, 1993). Ces formes non dissociées, dont la quantité dépend du pH des milieux, diffusent plus facilement au travers des parois cellulaires, causant des chutes de pH interne des bactéries. Les effets des concentrations en AGV sont discutés plus précisément dans la partie «I.2.3.1-Les Acides Gras Volatils (AGV)».

Par des phénomènes similaires, le pH affecte la croissance des microorganismes par le biais des équilibres ammoniac-ammonium. Une hausse de pH est responsable d'une augmentation de la toxicité des microorganismes due à l'augmentation de la forme ammoniac (NH₃) dans le milieu (Borja, *et al.*, 1996).

Le pH joue aussi un rôle important vis-à-vis des équilibres liquides/gaz, surtout pour le CO₂ qui, étant relativement soluble dans l'eau, réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique Ceci va influencer sur le pouvoir tampon du milieu.

Enfin, les éventuels phénomènes de précipitation-solubilisation de phases minérales spécifiques peuvent considérablement affecter le pH. Dans les digesteurs industriels, l'ajout de bicarbonate de sodium peut être réalisé pour adapter ce paramètre.

Tableau 4 : Effet du pH sur les différentes étapes de la digestion anaérobie.

Etape	Substrat	pH	Effet	Source
	Protéines	≤ 8	Aucun effet sur l'hydrolyse	(He, <i>et al.</i> , 2006)
	Polysaccharides	7 ≤ 6	pH optimal Ralenti de moitié l'hydrolyse	(Ueno, <i>et al.</i>)
Hydrolyse	Boues primaires	6,5	pH optimal	(Sanders, <i>et al.</i> , 2000)
	Déchets	5,1-6,1	Ralenti l'hydrolyse	(Elefsiniotis, <i>et al.</i> , 1996)
	Particulaires	4,1-5,1	Pas d'effet sur l'hydrolyse	
	FFOM ⁸	5,7	Ralenti l'hydrolyse	(Veeken, <i>et al.</i> , 2000)
Acidogenèse	Gélatine	5,9-6	pH optimal	(Yu et Fang, 2003)
Acétogenèse	Butyrate	4,5-5	pH optimal	(Kim, <i>et al.</i> , 2004)
	Propionate	5-6	pH optimal	
Méthanogenèse	Lisier	5,5-7,5	Gamme de croissance	(Boopathy, 1996)
		6,8	pH optimal	
Méthanogenèse acétotrophe	Glucose	7-7,2	pH optimal	(Guendouz, 2008)
Méthanogenèse hydrogénéotrophe	Eaux usées de distillerie	6,0	pH optimal	(Savant, <i>et al.</i> , 2002)

2.2.3 La teneur en eau

L'eau est considérée comme un facteur déterminant dans le processus biochimique de dégradation anaérobie. Tout d'abord, l'eau est essentielle pour la survie de tout organisme vivant et constitue le milieu de développement des microorganismes, à l'interface avec les substrats. Elle représente ainsi 80 % de leur masse cellulaire. De plus, elle constitue le vecteur de transport des matières solubles. Elle dissout les nutriments ainsi que les substrats et assure leur diffusion depuis les milieux poreux jusqu'aux cellules bactériennes (Lay, *et al.*, 1998, Mora-Naranjo, *et al.*, 2004, Pommier, *et al.*, 2007). Enfin, elle constitue un des réactifs de la dégradation de la matière organique et intervient dans toutes les étapes de la digestion anaérobie.

La digestion anaérobie des déchets qui se déroule dans les centres d'enfouissements est fortement affectée par la teneur en eau. Ceci est mis en avant par l'effet positif des injections de lixiviats qui améliorent les réactions biologiques (Benbelkacem, *et al.*, 2010).

⁸ FFOM : Fraction Fine des Ordures Ménagères

Ces phénomènes ont été confirmés par des tests d'activité méthanogène spécifique, représentant la vitesse maximale de production de méthane et donc l'activité bactérienne des milieux. Dans des conditions thermophiles, la vitesse de consommation du propionate est divisées par 3,5 quand le taux d'humidité passe de 82 % à 65 % (Le Hyaric, *et al.*, 2011). Le même type d'expérimentations réalisées sur acétate a montré le même comportement en conditions thermophiles (Laubie, *et al.*, 2011). Des phénomènes analogues ont été observés par Mora-Naranjo, *et al.*, 2004, pour des déchets excavés de centres d'enfouissement et par Pommier *et al.*, 2007, pour des déchets papiers/cartons.

D'une manière générale, il existe un seuil minimal d'humidité, seuil critique en-dessous duquel les activités biologiques sont très fortement ralenties. Ce seuil est de l'ordre de 15 à 50 % exprimé en masse d'eau par rapport à la masse sèche du matériau, correspondant à un taux d'humidité compris entre 13 et 33 % (masse d'eau sur la masse totale) (Pommier, *et al.*, 2007). Par ailleurs, il existe une certaine valeur appelée capacité de rétention d'eau, au-delà de laquelle le taux d'humidité a une influence (Pommier, *et al.*, 2007). La teneur en eau est un paramètre primordial pour la gestion des procédés de méthanisation par voie sèche. Nous reviendrons de manière plus détaillée sur ce paramètre plus loin dans ce manuscrit.

2.3 Les autres facteurs de la digestion anaérobie

2.3.1 Les Acides Gras Volatils (AGV)

Les acides gras volatils sont des acides organiques à courtes chaînes avec un squelette de 1 à 6 atomes de carbone. Ce sont l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique, valérique, iso-valérique, caproïque et iso-caproïque. Ce sont des métabolites intermédiaires des étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse de la digestion anaérobie. Ils sont consommés durant les phases d'acétogénèse et de méthanogénèse. Dans des conditions idéales de digestion, les vitesses de production des AGV sont compensées par les vitesses de consommation et il n'existe donc pas d'accumulation d'AGV. Néanmoins, certaines conditions peuvent entraîner des déséquilibres :

- une surcharge organique (Ahring, *et al.*, 1995, Borzacconi, *et al.*, 1997, Pullammanappallil, *et al.*, 2001) ;
- la présence de toxines organiques ou inorganiques (Ahring, *et al.*, 1995, Pullammanappallil, *et al.*, 2001) ;
- des fluctuations de température (Ahring, *et al.*, 1995, Nozhevnikova, *et al.*, 2000).

Ces phénomènes peuvent induire des accumulations d'acides organiques (acétate, propionate) et d'alcools (Ahring, *et al.*, 1995). Cette accumulation peut avoir des conséquences sur l'ensemble du processus de digestion (cf Tableau 5) et par conséquent une baisse de production de méthane (Gourdon et Vermande, 1987, Ahring et Westermann, 1988). Cependant, les effets observés varient en fonction des types de substrats ainsi que des types de procédés utilisés. En effet, pour des boues anaérobies, des inhibitions significatives de l'ensemble du procédé ont été observées pour des concentrations de chaque AGV de 10 g.L⁻¹ (Aguilar, *et al.*, 1995), alors que des concentrations de 2 à 3 g.L⁻¹ d'AGV totaux se sont révélées inhibitrices sur le même substrat (Vedrenne, 2007). Ceci montre l'importance de l'acclimatation des microorganismes et de la sélection des populations les plus à même de fournir une résistance aux fortes teneurs en AGV pour une stabilité des procédés (Aguilar, *et al.*, 1995).

De nombreuses études ont conclu que des concentrations en AGV pouvaient ralentir fortement les cinétiques hydrolytiques des composés particuliers (Veeken, *et al.*, 2000, Siegert et Banks, 2005, Lu, *et al.*, 2006). Cette étape étant souvent considérée comme limitante, cela affecte l'ensemble de la chaîne trophique. L'acidogénèse est quant à elle moins

sensible à l'accumulation d'AGV que l'hydrolyse (Siegert et Banks, 2005). Cependant, l'étape d'acidogenèse peut rendre l'ensemble du processus de dégradation auto-inhibiteur due à la production d'AGV. En effet, pour des raisons thermodynamiques, propionate et butyrate ne peuvent être dégradés que lorsque acétate et hydrogène ont été dégradés (Boone et Bryant, 1980, Ahring et Westermann, 1987, Boone et Xun, 1987, Ahring et Westermann, 1988). La consommation du propionate est fortement inhibée par l'acétate à 3 g.L^{-1} (Van Lier, *et al.*, 1993). Une accumulation d'AGV formés par la phase d'acidogenèse peut alors se produire causant la défaillance de l'ensemble du processus. Les travaux de Borzacconi et ses collaborateurs en 1997, concluent que la phase de méthanogenèse est l'étape la plus touchée par une accumulation d'AGV (Borzacconi, *et al.*, 1997). Une accumulation d'AGV inhibe fortement la méthanogenèse, ce qui va entraîner une hausse d'acétate, et, par conséquent, une hausse d'autant plus élevée des autres AGV.

Tableau 5 : Effet des concentrations AGV sur les étapes de digestion anaérobie.

Etape	Substrat	AGV	Teneur (g.L ⁻¹)	Effet	Sources
Hydrolyse	papier	AGV totaux	>2	Inhibition de l'activité hydrolytique	(Lu, <i>et al.</i> , 2006)
	Pomme de terre	Acétate	20	Inhibition de l'hydrolyse des protéines Limite à 60% l'hydrolyse des hydrates de carbone	(Siegert et Banks, 2005)
Acidogenèse	Glucose	AGV totaux	>8	Réduction de 50% de la production de méthane	(Aguilar, <i>et al.</i> , 1995)
	Boues	AGV totaux	10	Inhibition significative de la dégradation de l'acétate	(Barredo et Evison, 1991)
Méthanogenèse	Boues	Acétate	3	Optimum	(Vedrenne, 2007)
			13	50% inhibitions	
	Boues	Propionate	25	100% inhibitions	(Wang, <i>et al.</i> , 2009)
			1,5	Ralentit la croissance cellulaire	
	Boues	Propionate	5,9	Croissance cellulaire divisée par 100	(Vedrenne, 2007)
			1	Optimum	
	Boues	Propionate	3,5	50% inhibitions	(Vedrenne, 2007)
			5	100% inhibitions	
Boues + AGV	Propionate	0,9	Décroissance des bactéries méthanogènes Accumulation d'AGVs	(Nielsen, <i>et al.</i> , 2007)	
Boues	Butyrate	5	Optimum	(Vedrenne, 2007)	
		15	50% inhibitions		
			25	100% inhibitions	

Un bon nombre d'AGV pris séparément peut avoir une influence désastreuse sur le procédé global. Leur concentration peut donc être un indicateur pertinent du mode de fonctionnement d'un digesteur (Nielsen, *et al.*, 2007). L'acétate et surtout le propionate sont souvent cités comme faisant partie de ces indicateurs (Kaspar et Wuhrmann, 1978, Gourdon et Vermande, 1987, Ahring et Westermann, 1988, Fukuzaki, *et al.*, 1990, Van Lier, *et al.*, 1993). Le propionate semble être le plus toxique du processus de digestion anaérobie (Barredo et Evison, 1991). Certains acides organiques à chaînes plus longues sont aussi souvent considérés comme indicateurs de fonctionnement normal ou dégradé des digesteurs anaérobies, notamment le butyrate et l'iso-butyrate. Cependant, les auteurs ne s'accordent pas sur les concentrations seuils induisant des problèmes de fonctionnement des réacteurs, ceci étant dépendant des types de substrats ainsi que des modes de fonctionnement (Ahring et Westermann, 1987).

Bien que les effets toxiques de fortes concentrations en AGV aient souvent été rapportés, la baisse de pH afférente semble être la cause principale responsable de cette toxicité (Fukuzaki, *et al.*, 1990, Veeken, *et al.*, 2000, Hu, *et al.*, 2005). En effet, la baisse de pH entraîne une concentration accrue des acides non dissociés (AGVH) qui aurait tendance à pénétrer plus facilement la paroi cellulaire des microorganismes (Fukuzaki, *et al.*, 1990, Van Lier, *et al.*, 1993).

Les fortes concentrations d'AGV jouent donc un rôle perturbateur dans toutes les étapes de dégradation biochimique. Leur accumulation résulte de déséquilibres entre les différents métabolismes microbiens. Par exemple l'inhibition de croissance de la flore méthanogène par l'ammoniaque entraîne une accumulation d'acétate ; dans ce cas, l'accumulation d'AGV n'est pas la cause mais la conséquence d'une inhibition (Nielsen, *et al.*, 2007).

Malgré tout, l'accumulation d'AGV est un moyen simple de détecter un dysfonctionnement biochimique du procédé de méthanisation. Le suivi de ces composés est donc un moyen de contrôler la bonne marche des digesteurs (Nielsen, *et al.*, 2007).

2.3.2 L'azote ammoniacal

Le processus d'ammonification caractérise la transformation d'une partie de l'azote organique en azote ammoniacal. Il fait partie de la minéralisation de la matière organique. Durant la première phase de la digestion anaérobie, les protéines sont hydrolysées en acides aminés (Batstone, *et al.*, 2002). Ces acides aminés sont alors convertis lors de l'acidogénèse en CO₂, azote ammoniacal et AGV. L'azote ammoniacal provient aussi de la lyse cellulaire provenant après la mort microbienne ou de l'hydrolyse de l'urée. Il est indispensable aux métabolismes microbiens et est alors utilisé par les bactéries pour leur croissance. L'excès d'azote ammoniacal, non utilisé par les microorganismes, reste dans le milieu sous forme de mélange d'ammoniac (NH₃) et d'ammonium (NH₄⁺), en équilibre acido-basique dépendant du pH et de la température.

Le pKa du couple NH₄⁺/NH₃ est de 9,25 à 25°C (Lide, 2001). Ce pKa est de 8,95 et 8,41 à 35°C et 55°C respectivement, ce qui indique que la formation d'ammoniac sera favorisée en régime thermophile. De plus, une variation de pH de 7 à 8 provoque une multiplication par 8 de la teneur en ammoniac dans le milieu.

L'azote ammoniacal n'est ni utilisé ni converti lors de la digestion anaérobie, excepté pour la croissance des microorganismes ; il n'entre pas dans les voies métaboliques de dégradation de la matière organique en biogaz. L'azote non utilisé va donc se trouver en excès dans le milieu. Ce phénomène va être accentué dans le cadre de la méthanisation industrielle. Le digestat est dans la plupart des cas centrifugé ou déshydraté grâce à des presses et une partie du jus récupéré est réintroduit avec le déchet entrant afin d'en adapter la teneur en matière sèche. Dans ce cas, l'azote ammoniacal provenant de ce jus va s'ajouter à celui qui est formé par minéralisation de la matière organique, ce qui peut conduire à une forte accumulation. Cette

accumulation va pouvoir entraîner des inhibitions du processus global de méthanisation (Kayhanian, 1994, Borja, *et al.*, 1996, Gallert et Winter, 1997, Krylova, *et al.*, 1997, Poggi-Varaldo, *et al.*, 1997, Lay, *et al.*, 1998, Fujishima, *et al.*, 2000, Calli, *et al.*, 2005, Strik, *et al.*, 2006, Lü, *et al.*, 2008).

Il est généralement admis que des concentrations de l'ordre de 200 mg/L sont bénéfiques pour les procédés de méthanisation (Liu et Sung, 2002). Toutefois des concentrations plus importantes constituent une véritable toxicité pour les processus métaboliques.

La plupart des auteurs qui ont étudié les effets inhibiteurs des formes ammoniac ou ammonium de l'azote ammoniacal ont conclu que la forme libre (NH_3) avait un effet beaucoup plus prononcé sur les microorganismes (Sprott, *et al.*, 1984, Kadam et Boone, 1996, Lay, *et al.*, 1997). Cette forme serait en effet capable de dénaturer les protéines membranaires et de diffuser dans les cellules. Toutefois, ces mêmes auteurs considèrent qu'il est possible qu'en pénétrant dans les cellules, le pH interne plus bas des cellules induirait un déplacement de l'équilibre acido-basique vers l'ammonium. Cet équilibre induit l'absorption d'un ion H^+ intracellulaire, modifie le pH intracellulaire ce qui a pour conséquence une modification du système enzymatique bactérien.

Parmi les microorganismes anaérobies, les méthanogènes sont considérés comme les moins tolérants et les plus susceptibles de stopper leur croissance à cause de l'ammoniac (Kayhanian, 1994, Krylova, *et al.*, 1997, Chen, *et al.*, 2008). Parmi ces méthanogènes, les acétotrophes seraient les plus affectés par l'ammoniac (Sprott, *et al.*, 1984, Borja, *et al.*, 1996). Des concentrations de 4 g/L d'azote ammoniacal inhiberaient à 50% les acétotrophes alors que des concentrations à 7,5 g/L auraient le même effet sur les hydrogénotrophes (Borja, *et al.*, 1996). Néanmoins, ces concentrations inhibitrices sont à considérer avec prudence. Une étude bibliographique a été réalisée sur 26 articles différents. Les concentrations en azote ammoniacal qui causaient 50 % de réduction de production de méthane variaient de 1,7 à 14 g/L (Chen, *et al.*, 2008). Les différences observées peuvent s'expliquer par les substrats et inocula utilisés, les conditions environnementales (pH, température) et l'acclimatation des bactéries.

En effet, les concentrations inhibitrices sont fortement affectées par le pH, qui modifie l'équilibre ammoniac-ammonium et la croissance des microorganismes. Nous avons vu que l'augmentation de pH était plus problématique qu'une baisse dans le cadre d'une inhibition par l'ammoniac. Néanmoins, ce phénomène est beaucoup plus complexe. Une hausse de pH peut inhiber la méthanogenèse via l'ammoniac, ce qui induit une augmentation des AGV et donc une baisse de pH qui peut amener à l'arrêt complet du processus de méthanisation si elle n'est pas corrigée (Kayhanian, 1999). Inversement, cette baisse de pH peut désinhiber la méthanogenèse par l'ammoniac et revenir à un état normal des réacteurs. Cette interaction pH-AGV-ammoniac est donc complexe et peut amener à un « état d'équilibre inhibé » dans lequel le procédé est stable mais avec un rendement en méthane amoindri.

La température peut aussi déplacer l'équilibre acido-basique entre ammoniac et ammonium.

En ce qui concerne l'adaptation/acclimatation, certains auteurs ont montré que les flores anaérobies pouvaient supporter des concentrations plus importantes en azote ammoniacal après une période d'adaptation. Cette adaptation peut être le résultat de changements dans les espèces prédominantes chez les méthanogènes. Une fois adaptés, les microorganismes peuvent supporter des concentrations qui excèdent fortement les concentrations inhibitrices initiales (De Baere, *et al.*, 1984, Borja, *et al.*, 1996).

La seule étude d'influence de l'azote ammoniacal sur la digestion solide a été réalisée en 1997 par Poggi-Varaldo et ses collaborateurs (Poggi-Varaldo, *et al.*, 1997). La digestion mésophile d'ordures ménagères à 31 % MS avec des boues de station d'épuration a été réalisée avec ajout d'azote ammoniacal. A partir d'un ratio DCO/N de 50, l'inhibition est devenue totale,

accompagnée d'une réduction de l'abattement en MV, une accumulation d'AGV (propionate, butyrate, valérate), une baisse de pH et une baisse significative de la production de biogaz.

A l'échelle industrielle, l'inhibition par l'ammoniac est considérée comme le principal facteur de perturbation des milieux de digestion (Angelidaki, *et al.*, 2005). De trop hautes concentrations en azote ammoniacal constituent ainsi un facteur d'inhibition important et complexe de la digestion anaérobie et représentent un des principaux problèmes relatifs à la digestion anaérobie par voie sèche (Liu, *et al.*, 2006).

2.3.3 Les autres inhibiteurs

Un certain nombre d'autres éléments sont susceptibles de rentrer en jeu dans les phénomènes d'inhibition de la digestion anaérobie.

2.3.3.1 Les éléments minéraux

Un certain nombre d'éléments minéraux rentrent en jeu dans la digestion anaérobie. Bien qu'étant indispensables aux processus biologiques, ils deviennent toxiques à partir de certaines concentrations. Les éléments concernés sont : le magnésium, le potassium, le calcium ainsi que le sodium. Les seuils de concentrations stimulantes et inhibitrices sont récapitulés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Effet des éléments minéraux sur le processus de digestion anaérobie en fonction de leur concentration.

Ions	Concentration (mg.L ⁻¹)		
	Stimulante	Faiblement inhibitrice	Fortement inhibitrice
Mg ²⁺	75-150	1000-1500	3000
K ⁺	200-400	2500-4500	12000
Ca ²⁺	100-200	2500-4500	8000
Na ⁺	100-200	3500-5500	8000

2.3.3.2 Les métaux lourds

Les métaux lourds peuvent présenter des effets inhibiteurs de la digestion anaérobie, même à des concentrations faibles, de l'ordre de 1 mg/L (Mata-Alvarez, 2003). Les métaux lourds qui présentent le plus de toxicité pour la digestion anaérobie sont le cuivre, le chrome, le cadmium, le zinc, le nickel, le plomb, le cobalt, et le fer (Jin, *et al.*, 1998).

Les concentrations toxiques des métaux lourds ne sont évidemment pas les mêmes. Lin et ses collaborateurs, 1999, ont étudié la toxicité des métaux lourds les plus rencontrés dans les boues. La classification qui en découle est la suivante : Cu>Cr>Cd=Zn>Ni>>Pb (Lin et Chen, 1999, Zayed et Winter, 2000). La sensibilité aux métaux lourds des différentes populations bactérienne n'est pas la même. Les acidogènes semblent plus sensibles aux métaux lourds que les méthanogènes. De plus, l'allongement du temps de rétention semble améliorer la résistance des méthanogènes alors qu'elle réduit la résistance des acidogènes (Lin et Chen, 1999). Un phénomène d'acclimatation semble ainsi être obtenu chez les souches méthanogènes (Zayed et Winter, 2000).

2.3.3.3 Les acides gras à longues chaînes (AGLC)

Les acides gras à longues chaînes sont des produits principalement issus de l'hydrolyse des lipides. Ils sont formés lors de la digestion anaérobie de déchets contenant des graisses (Angelidaki et Ahring, 1992, Hwu, *et al.*, 1998, Neves, *et al.*, 2009). Ces AGLC peuvent ensuite être dégradés en acétate et hydrogène par β -oxydation (Angelidaki et Ahring, 1992, Hwu, *et al.*, 1998). Ces acides organiques peuvent en outre causer des inhibitions du procédé de digestion anaérobie en inhibant l'activité microbienne (Angelidaki et Ahring, 1992, Hwu, *et al.*, 1998, Lalman et Bagley, 2000, Neves, *et al.*, 2009) même à des concentrations de l'ordre de la millimole par litre (Koster et Cramer, 1987).

Les mécanismes d'inhibitions par les AGLC ont été attribués à leur sorption sur la membrane cellulaire des microorganismes (Hwu, *et al.*, 1998), ce qui a pour effet d'endommager la structure ainsi que le fonctionnement de la cellule. Ils peuvent affecter toutes les étapes métaboliques, particulièrement l'acétogénèse et la méthanogénèse (Koster et Cramer, 1987, Angelidaki et Ahring, 1992, Hwu, *et al.*, 1998, Salminen et Rintala, 2002).

2.3.3.4 Le sulfure d'hydrogène, la sulfato-réduction

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un composé formé lors de la dégradation des molécules contenant du soufre moléculaire. Il peut aussi être formé par réduction du sulfate (Chen, *et al.*, 2008). Le sulfure d'hydrogène possède un effet inhibant vis-à-vis de la formation de méthane et d'acétate en digestion anaérobie (Mora-Naranjo, *et al.*, 2003). La toxicité du sulfure d'hydrogène est double : une toxicité liée à la molécule elle-même et une toxicité indirecte, liée à la compétition des flores microbiennes. Les seuils d'inhibitions rencontrés chez les bactéries méthanogènes varient en fonction du type de substrat et des conditions physico-chimiques et se situent entre 50 et 1000 mg/L. D'autre part, les bactéries sulfato-réductrices sont en compétition avec les méthanogènes hydrogénotrophes et homoacétogènes pour l'utilisation de l'hydrogène et seulement avec les méthanogènes acétotrophes pour l'acétate (Stams, *et al.*, 2005).

2.3.3.5 L'hydrogène

Dans le cas d'un bon fonctionnement du processus de digestion anaérobie, il y a équilibre entre la production d'hydrogène et sa consommation par les méthanogènes hydrogénotrophes, et homoacétotrophes (cf Figure 1). Néanmoins, l'hydrogène peut devenir un inhibiteur de la digestion anaérobie. Par des calculs purement thermodynamique, la pression d'hydrogène doit être maintenue entre 10^{-5} et 10^{-6} atm pour autoriser l'oxydation du propionate et du butyrate (Ahring et Westermann, 1988). En pratique, on considère que la pression d'hydrogène doit être inférieure à 10^{-4} atm pour qu'il n'y ait pas du tout de phénomène d'inhibition (Gourdon, 2002). Certains auteurs ont observé des inhibitions de la dégradation du butyrate à partir de pressions en hydrogène supérieure à 10^{-3} atm pour la digestion effectuée sur des boues en condition thermophile (Ahring et Westermann, 1988). Néanmoins, la pression d'hydrogène maximale en condition thermophile peut être supérieure que celle rencontrée en régime mésophile étant donné que les concentrations d'hydrogène en solution sont plus basse en régime thermophile (Ahring et Westermann, 1988).

L'inhibition par l'hydrogène est un facteur important dans la digestion anaérobie étant donné qu'une faible augmentation de la pression partielle peut inhiber le métabolisme des bactéries acétogènes (Ahring et Westermann, 1988). Simultanément, ceci peut causer un arrêt de la production de méthane, une hausse des concentrations en AGV (propionate, butyrate), qui peut entraîner une baisse de pH et une faillite du digesteur. Cependant, ces mêmes auteurs ont montré que même après des pressions d'hydrogène ayant atteint jusqu'à 0,1 bar, le phénomène d'inhibition était totalement réversible après soutirage de l'excès d'hydrogène.

2.3.3.6 Les autres molécules organiques

Certaines molécules organiques ont aussi des effets inhibiteurs sur la digestion anaérobie. Les plus souvent citées dans la bibliographie sont : les alkyl-benzènes, composés halogénés, nitrobenzènes, phénols, alcanes, composés aliphatiques halogénés, alcools, alcools halogénés, éthers, cétones, acrylates, acides carboxyliques, amines, nitriles, amides, pyridines et ses dérivés ainsi que les surfactants, détergents. Les paramètres qui affectent la toxicité de ces substances incluent leur concentration, la concentration en biomasse, le temps d'exposition, l'âge des cellules l'acclimatation, la température et le pH (Chen, *et al.*, 2008).

2.4 Modélisation de la méthanisation

La modélisation du procédé de méthanisation représente ici l'ensemble des méthodes susceptibles de décrire l'évolution, temporelle ou non des composés rentrant en jeu dans les métabolismes de la digestion anaérobie.

2.4.1 Modèle simplifié : cinétique d'ordre 1

2.4.1.1 Cas général

Il est possible de décrire la variation temporelle de concentration d'un ou plusieurs substrats, dans un milieu supposé homogène et à volume constant, grâce au concept de la vitesse de réaction chimique. Il est parfois possible de définir cette vitesse sous la forme suivante :

$$v = -\frac{dC}{dt} = -k \prod_i (C_i^{n_i})$$

où v est la vitesse de réaction $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$, C_i la concentration en substrat i $[M].[L]^{-3}$, k la constante de vitesse de la réaction $[T]^{-1}$ et n_i l'ordre partiel de la réaction par rapport au substrat i [].

Dans le cas de la digestion anaérobie, la cinétique d'ordre 1 est souvent utilisée, pour l'étape d'hydrolyse par exemple. La loi de vitesse, avec un seul réactif limitant est alors de la forme :

$$v = \frac{dC}{dt} = -kC \rightarrow C(t) = C_0 e^{-kt}$$

k est défini tel que : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, et $t_{1/2}$ le temps de demi réaction [T] tel que $C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2}$.

Avec une modélisation d'ordre 1, la décroissance de la concentration d'un substrat est simulée comme étant exponentielle.

Appliquée à la digestion anaérobie, l'approche cinétique permet de décrire l'évolution de la concentration de matière organique au cours du temps, directement proportionnelle à la quantité de méthane formé. La relation de vitesse de production de méthane s'exprime alors comme :

$$\frac{dV}{dt} = -P_{CH_4} \cdot \frac{dM}{dt}$$

Où V est le volume de méthane généré $[L]^3$, M la masse de matière organique à l'instant t $[M]$, P_{CH_4} la pression partielle de CH_4 $[M].[L]^{-1}.[T]^{-2}$ (ou Pa).

En considérant une cinétique de premier ordre, de constante k , l'intégration entre un instant initial t_0 ($V(0) = 0$) et un instant t , en supposant que le volume du milieu est constant, il vient :

$$\frac{dV}{dt} = P_{CH_4} \cdot M_0 \cdot k \cdot e^{-kt}$$

Où $V(t)$ représente le volume cumulé de méthane à l'instant t , M_0 la masse initiale de matière organique pour laquelle le potentiel bio méthanogène est $P_{CH_4} [L]^3 \cdot [M]^{-1}$.

Cette relation est surtout appliquée pour les productions de biogaz exponentielles observées en ISDND mais aussi lors des tests de potentiel bio méthanogènes. Elle permet ainsi de caractériser de façon simple les productions de méthane en termes cinétiques et stœchiométriques. La modélisation des cinétiques réactionnelles a aussi été déclinée sous plusieurs formes qui peuvent rendre compte du temps de latence ou de l'hétérogénéité des matériaux avec des constantes cinétiques différentes pour chaque substrats (approche multi-phases). Ces formulations permettent de simuler convenablement les productions de biogaz à partir d'un substrat connu et permettent, dans le cas du biogaz produit dans les centres de stockage par exemple, de pouvoir dimensionner les systèmes d'extraction du biogaz, ou de simuler le dégagement gazeux dans l'atmosphère.

Cependant, ces modèles prédictifs ne prennent pas en compte l'aspect physique fondamental des mécanismes de la digestion anaérobie, à savoir que la dégradation est réalisée par des bactéries. C'est pour cette raison que d'autres modèles dits biologiques ont vu le jour afin de retranscrire cet aspect fondamental ainsi que d'autres facteurs physico-chimiques entrant en jeu dans les processus de dégradation anaérobie.

2.4.1.2 L'hydrolyse de la matière organique en digestion anaérobie

L'étape d'hydrolyse vise à solubiliser les substrats. Cette étape est réalisée grâce à des enzymes extracellulaires excrétées par certaines bactéries. Ce n'est donc pas une étape biologique à proprement parler car il n'existe pas de métabolisation. Comme nous l'avons vu dans la partie « I.2.1.1-Hydrolyse », cette étape est souvent considérée comme l'étape limitante de la digestion anaérobie.

Il a été montré qu'une cinétique du premier ordre permettait de simuler convenablement cette étape biochimique (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991, Mata-Alvarez, *et al.*, 2000, Batstone, *et al.*, 2002, Vavilin, *et al.*, 2002, Mora-Naranjo, *et al.*, 2004). Cette cinétique du premier ordre est de type suivant :

$$\frac{dX}{dt} = -k_h \cdot X$$

où X la concentration en matière hydrolysable $[M] \cdot [L]^{-3}$ et k_h la constante d'hydrolyse $[T]^{-1}$.

Cette cinétique de premier ordre reflète cependant l'effet cumulé d'un ensemble de processus (Veeken, *et al.*, 2000, Batstone, *et al.*, 2002, Vavilin, *et al.*, 2002) et la vitesse d'hydrolyse dépend de la quantité de matière qu'il reste à hydrolyser, les enzymes extracellulaires étant en excès par rapport au substrat.

Les constantes d'hydrolyse sont évidemment différentes pour chaque substrat. La détermination de ces constantes est réalisée grâce à des expérimentations spécifiques où est mesurée la consommation en substrat ou la production d'AGV par exemple. Le Tableau 7 donne les constantes d'hydrolyse rapportées par la littérature. Comme nous le voyons, il existe une grande variabilité de ces constantes cinétiques et ce, même pour un substrat similaire, soulignant ainsi l'importance de certains facteurs (température, pH...) qui ne sont pas toujours les mêmes dans les tests réalisés.

Certains auteurs ont montré qu'il était possible d'affiner la modélisation de l'étape d'hydrolyse, en y ajoutant par exemple des phénomènes d'inhibitions (par le pH par exemple) (Qu, *et al.*, 2009), un terme faisant entrer en jeu la concentration en bactéries hydrolytiques (Valentini, *et al.*, 1997) ou bien en modélisant l'hydrolyse selon un modèle de Contois.

Tableau 7 : Constantes cinétiques d'hydrolyse de MO particulaire cités dans la littérature.

Substrat	Constante d'hydrolyse (j ⁻¹)	Température	Références
Hydrates de carbone	0,041-0,13		
Lipides	0,04-0,08	34-40	Gujer et Zehnder, 1983 extrait de (Batstone, <i>et al.</i> , 2002)
Protéines	0,02-0,03		
Cellulose	0,02-2,88		
Lipides	0,3-0,7	35-37	(Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991)
protéines	0,04-1,12		
Biodéchets	0,08-0,26	30	(Veeken et Hamelers, 1999)
Facilement biodégradable	0,2-0,7		
Difficilement biodégradable	0,00002-0,7	NR	(Mora-Naranjo, <i>et al.</i> , 2004)

D'autres approches relient la vitesse d'hydrolyse à la taille des particules. Le modèle SBK « Surface based kinetics » (Vavilin, 1996, Sanders, *et al.*, 2000) suppose que la totalité du substrat est recouvert d'enzymes hydrolytiques sur sa surface externe et considère que la vitesse d'hydrolyse est proportionnelle à la surface accessible à ces enzymes, ce qui transforme la cinétique d'hydrolyse sous la forme suivante :

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_{SBK} \cdot A(t)$$

Où M(t) la masse du substrat au temps t, A(t) la surface disponible à l'action enzymatique au temps t [L]² et k_{SBK} la constante d'hydrolyse relative à la surface [M].[L]⁻².[T]⁻¹.

Bien que ces différentes formes permettent d'affiner la modélisation de l'hydrolyse, un comparatif de ces modèles réalisés en 1996 (Vavilin, 1996) a montré qu'une modélisation du premier ordre était tout à fait convenable et qu'elle n'induisait pas une perte d'information excessive par rapport aux autres modèles (Contois, SBK...).

2.4.2 Les cinétiques bactériennes

2.4.2.1 Cas général

Les étapes d'acidogénèse, acétogénèse et de méthanogénèse sont des étapes métaboliques dans lesquelles les substrats sont consommés et transformés par des bactéries. Ces cinétiques biologiques sont décrites par trois phénomènes : consommation du substrat, croissance bactérienne et mort bactérienne (décroissance).

La croissance bactérienne est représentée par l'équation dynamique suivante :

$$\frac{dB}{dt} = (\mu - k_d)B \quad \text{(Eq.1)}$$

Dans laquelle B est la concentration en substrat hydrolysable [M].[L]⁻³, μ le taux de croissance [T]⁻¹, et k_d le taux de décroissance du premier ordre [T]⁻¹.

A cette cinétique de croissance est associée la cinétique d'utilisation du substrat :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dB/dt}{Y} \quad \text{(Eq.2)}$$

où S représente la concentration en substrat $[M].[L]^{-3}$ et Y le rendement en biomasse (c'est-à-dire la fraction de substrat convertie en biomasse par le métabolisme cellulaire).

Le substrat peut alors devenir le facteur limitant la croissance de la microflore. Pour simuler ce phénomène, le modèle de Monod permet de représenter ce taux de croissance dans de nombreux cas :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{[S]}{K_s + [S]} \quad (\text{Eq.3})$$

Où μ_{\max} est le taux de croissance maximal $[T]^{-1}$ et K_s est la constante à demi-saturation $[M].[L]^{-3}$, c'est-à-dire la concentration en substrat quand le taux de croissance est égal à la moitié du taux de croissance maximal.

La combinaison des équations 1, 2 et 3 permet d'exprimer les variations des concentrations bactériennes (Eq.4) et de concentrations en substrat (Eq.5) comme suit :

$$\frac{dB}{dt} = \left(\frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} - k_d \right) \cdot B = \left(\frac{Y \cdot k_m \cdot S}{K_s + S} - k_d \right) B \quad (\text{Eq.4})$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \left(\frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} - k_d \right) \cdot B = -\left(\frac{k_m \cdot S}{K_s + S} - k_d \right) \cdot B \quad (\text{Eq.5})$$

où k_m représente le taux spécifique d'utilisation de Monod pour un substrat donné $[T]^{-1}$

Ces équations permettent donc de décrire une transformation biologique suivant laquelle un substrat est transformé en produits de dégradation par le biais d'une flore microbienne.

La variation de la concentration produit de dégradation (P) s'obtient par conservation de la matière durant la réaction biochimique de type :

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{dB}{dt} + \frac{dP}{dt} \quad \rightarrow \quad (\text{Substrat dégradé} = \text{croissance bactérienne} + \text{produits de réactions})$$

D'où

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{dS}{dt} - \frac{dB}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{dP}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \cdot \left(\frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \right) \cdot B = (1-Y) \cdot \left(\frac{k_m \cdot S}{K_s + S} \right) \cdot B \quad (\text{Eq.6})$$

Ce système de trois équations (Eq 4, 5 et 6) permet donc de simuler un système comprenant un substrat, des microorganismes et des produits de dégradation.

Si l'on considère que le substrat se dégrade en plusieurs produits de réaction (comme la dégradation du propionate par exemple), la cinétique de formation des produits fera alors intervenir des coefficients stœchiométriques de partage (η_i). La variation de concentration en produit devient alors :

$$\frac{dP}{dt} = \sum_i \eta_i \cdot (1-Y) \cdot \left(\frac{k_m \cdot S}{K_s + S} \right) \cdot B$$

Ces équations cinétiques, appliquées à la totalité des substrats, produits intermédiaires et produits du processus de dégradation anaérobie permettent de modéliser les phénomènes biochimiques intervenant dans la dégradation de la matière organique. Tous les modèles faisant intervenir des cinétiques biologiques fonctionnent de cette manière.

-Modélisation des phénomènes d'inhibitions

Il existe trois manières différentes de modéliser des phénomènes d'inhibition/toxicité : les lois empiriques, les lois de type Monod avec ajustement des constantes cinétiques ainsi que les coefficients d'inhibitions (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991).

En digestion anaérobie, la méthode la plus utilisée pour les processus biochimiques est celle des coefficients d'inhibitions bien que des inhibitions de types empiriques sont aussi utilisées, en particulier pour simuler l'influence du pH.

En ce qui concerne les inhibitions réversibles, trois types d'expressions sont utilisées ; les inhibitions compétitives, les inhibitions non-compétitives⁹ et les inhibitions incompetitives¹⁰ (uncompetitive en anglais) (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991, Batstone, *et al.*, 2002).

Parmi ces formes d'inhibitions réversibles, l'inhibition non compétitive est la plus fréquemment utilisée pour la modélisation en digestion anaérobie (Batstone, *et al.*, 2002) car elle permet une intégration simple au modèle de l'effet de plusieurs inhibiteurs simultanément sous la forme suivante :

$$\rho_j = \frac{k_m S}{K_S + S} X \cdot I_1 \cdot I_2 \cdots I_n$$

Avec I_i les fonctions d'inhibitions [] utilisées et ρ_j la vitesse de dégradation du composé j [M].[L]⁻³. [T]⁻¹.

Certaines fonctions permettent aussi de simuler des inhibitions qui apparaissent quand un composé (l'azote par exemple) devient limitant. C'est le cas des inhibitions à substrat secondaire.

En ce qui concerne les inhibitions induites par le pH, les modèles utilisés intègrent souvent des fonctions empiriques qui peuvent prendre en compte des inhibitions seulement par de bas pH ou des inhibitions par haut et bas pH. Le Tableau 8 illustre les principales formes d'inhibitions utilisées dans le modèle ADM1.

-Modélisation du pH du milieu

Le calcul du pH s'effectue grâce à la prise en compte d'un jeu de trois relations principales sur les différentes espèces chimiques du milieu :

-une relation d'électroneutralité globale du milieu

→ $\sum [C^+] - \sum [A^-] = 0$, avec $[C^+]$ la concentration en cations et $[A^-]$ la concentration en anions.

-une relation sur chacun des couples acide/base (HAc/Ac⁻) selon laquelle la concentration totale $[Ac_{tot}]$ d'un composé est égale à la somme de la forme dissociée $[Ac^-]$ et de la forme combinée $[HAc]$

$$\rightarrow [Ac_{tot}] = [HAc] + [Ac^-]$$

-une relation d'équilibre acide/base faisant intervenir la constante d'acidité (Ka) du couple donné

⁹ Les sites de fixation du substrat et de l'inhibiteur sont distincts. Les inhibiteurs non-compétitifs n'ont pas d'homologie structurale avec le substrat

¹⁰ Le complexe enzyme-substrat se forme en premier lieu, puis l'inhibiteur se fixe ensuite à ce complexe.

$$\rightarrow K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}$$

En couplant les deux dernières relations, il est possible de connaître la concentration d'acide libre en fonction de la concentration totale de l'élément du couple et de la concentration en ions H^+ comme suit :

$$\rightarrow [Ac^-] = \frac{K_a \cdot [Ac_{tot}]}{K_a + [H^+]}$$

En appliquant cette dernière relation sur l'ensemble des couples présents dans les milieux de digestion et en l'injectant dans la relation d'électroneutralité, on obtient une équation dans laquelle la seule inconnue est la concentration en ions H^+ (les concentrations totales de chaque couple étant données par le modèle biologique expliqué plus haut), et donc le pH du milieu par l'intermédiaire de la relation :

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

Tableau 8 : Principales formes d'inhibitions rencontrées pour la modélisation du processus de digestion anaérobie.

Description	Equation	Utilisation
Inhibition non-compétitive	$I = \frac{1}{1 + S_i / K_i}$	Ammoniac et hydrogène
Inhibition empirique haute et basse	$I = \frac{1 + 2 \times 10^{0.5(pH_{LL50} - pH_{UL50})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL50})} + 10^{(pH_{LL50} - pH)}}$	Inhibition par les pH haut et bas
Inhibition empirique basse	$I = \exp\left(-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right) \Big _{pH < pH_{UL}}$ $I = 1 \Big _{pH > pH_{UL}}$	Inhibition par les pH bas
Consommation compétitive	$I = \frac{1}{1 + S_i / S}$	Compétition de Valérate et Butyrate pour C4
Substrat secondaire	$I = \frac{1}{1 + K_i / S_i}$	Tout les processus biochimiques

Nomenclature : K_i = paramètre d'inhibition, S = concentration en substrat du processus afférent, S_i = concentration en inhibiteur, pH_{UL50} et pH_{LL50} sont respectivement les valeurs haute et basse de pH pour lesquelles les groupes de microorganismes sont inhibés à 50 %, pH_{UL} et pH_{LL} sont les valeurs de pH pour lesquelles les microorganismes ne sont pas du tout et totalement inhibés respectivement.

L'ensemble des phénomènes synthétisés dans cette partie permettent de mettre en place un modèle biologique capable de simuler l'évolution des composés chimiques entrant en jeu dans le processus de digestion anaérobie illustré sur la Figure 1.

Pour compléter le modèle, il est aussi possible d'y rajouter des relations supplémentaires comme les transferts de matière entre les différentes phases (solides, liquides et gazeuse),

l'effet de la température ou de la teneur en eau. Ces phénomènes ainsi que leur modélisation seront explicités plus loin.

2.4.2.2 Un modèle complet pour la digestion anaérobie : ADM1

Le modèle ADM1 est un modèle biologique structuré qui traduit les mécanismes majeurs de conversion de substrats organiques complexes en biogaz et sous-produits de dégradation (Parker, 2005). Le modèle couple des équations cinétiques microbiennes aux équations de formation/dégradation des composés liquides et gazeux en introduisant des fonctions d'inhibitions (Fezzani et Ben Cheikh, 2008). Au total ce sont 26 variables d'état dynamiques (concentrations) qui sont couplées à 19 processus cinétiques biochimiques, 3 cinétiques de transfert liquide-gaz ainsi que 8 variables algébriques implicites (Batstone, *et al.*, 2002) pour décrire le comportement de composants solubles, particulaire et gazeux dans un système considéré comme parfaitement homogène. Ce modèle permet de simuler l'évolution des composés présents dans les milieux de digestion anaérobie, l'évolution du pH et des concentrations en microorganismes.

Le modèle ADM1 est un modèle complet de modélisation des processus de digestion anaérobie mis en point pour la simulation de milieux dilués (voie humide).

3 La digestion anaérobie par voie sèche des déchets solides

3.1 Principe général de la digestion par voie sèche

3.1.1 Historique de la voie sèche

Alors qu'au début des années 90 la plupart des réacteurs industriels fonctionnaient sur la base de la voie humide classique (digestion des boues de station d'épuration), la digestion par voie sèche (taux de matière sèche supérieur à 15 %) a connu un intérêt grandissant. Des études menées dans les années 1980 et 1990 ont montré que la production de biogaz ainsi que le rendement en méthane étaient au moins aussi importants dans les systèmes dans lesquels les déchets sont digérés sous leur forme solide, c'est à dire non dilués dans une phase aqueuse (Cecchi, *et al.*, 1988, Poggi-Varaldo et Oleszkiewicz, 1992, Oleszkiewicz et Poggi-Varaldo, 1997).

Plus récemment, Guendouz et ses collaborateurs (Guendouz, *et al.*, 2008) ont relaté des productions de méthane d'environ $200 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$ dans un pilote de laboratoire traitant des ordures ménagères résiduelles et fonctionnant à 33 % de matière sèche en régime mésophile alors que des productions de $220 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$ avaient été obtenues lors de tests de potentiel bio-méthanogènes. Quelques années plus tôt, des résultats similaires ($200 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$) avaient été obtenus lors de la dégradation en réacteur pilote (15,4 % MS) nourri avec la fraction organique d'ordures ménagères (produit entrant à 20 % MS) (Cecchi, *et al.*, 1993). Ces résultats peuvent être comparés à la digestion par voie humide de gisements identiques. Rouez, *et al.*, (2008), Vavilin, *et al.*, (2004) ainsi qu'Owens et Chynoweth, (1993) ont rapporté des productions de méthane de respectivement $215 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$, $245 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$ et $205\text{-}222 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{MV}}$ lors de la digestion humide de la fraction fine des ordures ménagères (FFOM) (Owens et Chynoweth, 1993, Vavilin, *et al.*, 2004, Rouez, 2008). Bien évidemment, ces résultats, bien qu'ils proviennent de la digestion anaérobie de gisements d'ordures ménagères, sont à considérer avec prudence étant donné que chaque gisement possède des caractéristiques bio-physico-chimiques propres.

La digestion par voie sèche permet néanmoins, en maintenant une production de méthane satisfaisante, de réduire fortement le besoin en eau et donc, la taille des digesteurs pour une même quantité de déchets traités.

Alors que les systèmes fonctionnant par voie humide étaient très utilisés jusqu'en 1990 avec une capacité de traitement de 100 ktonnes/an en 1990 pour les deux types de technologies, ils ne représentent plus que 40 % de la capacité de traitement en 2010 (2400 ktonnes/an) alors que les procédés fonctionnant par voie sèche représentent 60 % de la capacité de traitement (3500 ktonnes/an). L'évolution de la capacité de traitement par voie sèche et humide en Europe depuis 1990 est illustrée sur la Figure 6.

Bien que les processus de conversion biochimiques détaillés dans la partie « I.1.1-Principe général de la méthanisation » restent les mêmes dans le cadre de la digestion sèche, les installations fonctionnant par voie sèche ont des spécificités en termes de prétraitements, modes d'agitation, alimentation et gestion de la matière.

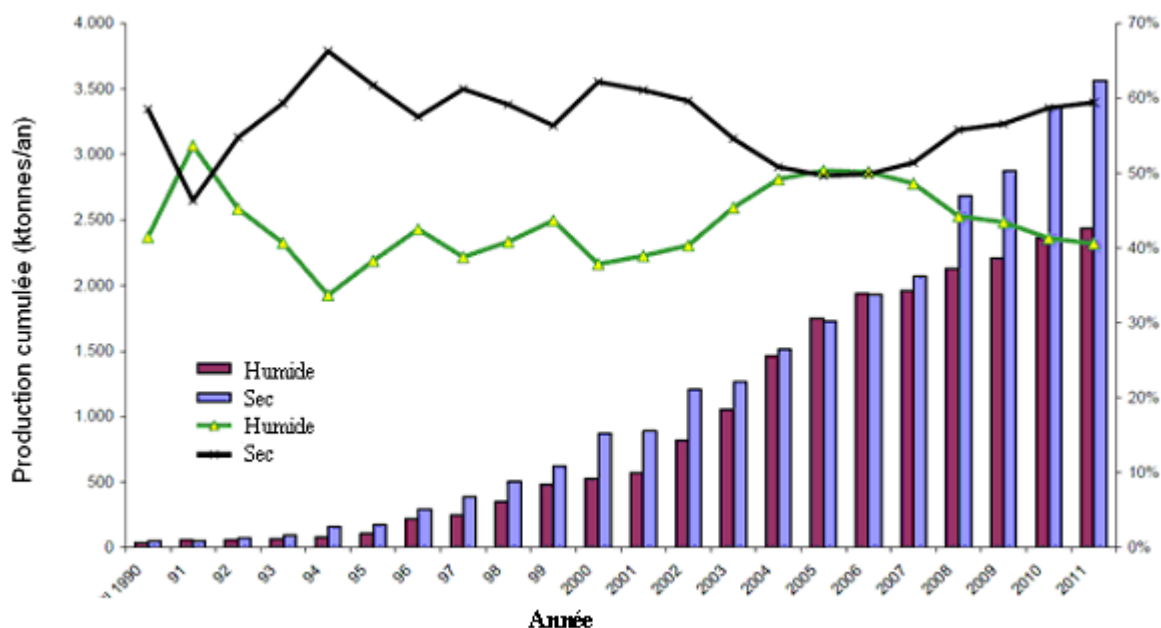


Figure 6 : Evolution de la capacité de traitement par digestion anaérobie en Europe : vois sèche et voie humide (d'après De Baere, 2010).

3.1.2 Avantages et inconvénients de la voie sèche

L'élément clé qui permet de distinguer la digestion anaérobie par voie sèche de la voie humide est la teneur en eau du milieu de digestion. La digestion sèche correspond à une teneur en matière sèche supérieure à 15 % (De Baere, 2000, De Baere, *et al.*, 2010).

La teneur en eau, influe doublement sur le mode de fonctionnement des réacteurs : d'une part sur la consistance mécanique du milieu de digestion (viscosité), d'autre part sur la dégradation en elle-même (cinétiques, inhibitions...). Pour le traitement des déchets solides (ordures ménagères, déchets verts...), la digestion sèche est le procédé le plus répandu. Les spécificités de la voie sèche par rapport à la voie humide sont synthétisées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Comparaison des procédés fonctionnant par voie sèche et par voie humide.

	Voie sèche	Voie humide
Avantages	Taille réduite	Substrat homogène
	Charge organique applicable plus importante	Transfert de matière et de chaleur optimisés
	Pas de rajout excessif d'eau (MS proche de celle des entrants)	Temps de séjour réduit
	Pas de séparation de phase	Facilité d'agitation/pompage
	Post-traitement facilité	Phénomènes d'inhibition réduits (dilution importante)
Inconvénients		Taille des digesteurs importante
		Flux de matière important (rajout d'eau)
	Substrat hétérogène	Equipements de recirculation imposants
	Difficultés d'agitation	Equipements supplémentaires pour la déshydratation (↗ du coût)
	Nécessité de disposer de pompes plus robustes et plus onéreuses (pompes à béton) pour transporter déchets et digestat.	Phénomène de séparation de phase (sédimentation/flottation)
		Surcoût lié à un prétraitement plus poussé.
Principaux procédés industriels	LARAN, Kompogas, Dranco, Valorga	Krueger, BTA, Wassa, Euro/Coccus, BioStab

3.2 Les technologies de digestion par voie sèche

3.2.1 Fonctionnement général des digesteurs anaérobies

Il existe un grand nombre de procédés industriels de méthanisation. Bien que leur fonctionnement diffère en fonction des types de prétraitements, des régimes de température dans lesquels ils fonctionnent, des types d'agitation et des post-traitements, le schéma général reste le même. La Figure 7 illustre ce principe général de fonctionnement. Entre l'entrée et la sortie de l'installation de méthanisation, la matière va subir des étapes successives : prétraitements (1), digestion (2) et séparation liquide-solide (3). Le flux de déchet va donc subir une transformation qui va finalement amener à trois types de produits : liquide, solide et gazeux. Dans la plupart des installations industrielles récentes, et notamment dans les installations fonctionnant par voie sèche, la séparation liquide-solide peut être remplacée ou suivie d'une dernière étape de post traitement des résidus de digestion. Il faut noter que de l'eau peut être injectée en tête de méthaniseur afin d'adapter la teneur en eau de la matière entrante.

A la sortie du processus global, la digestion anaérobie génère des refus de prétraitements, un rejet solide obtenu après séparation liquide-solide, une purge liquide et du biogaz (Buffière et Frédéric, 2008).

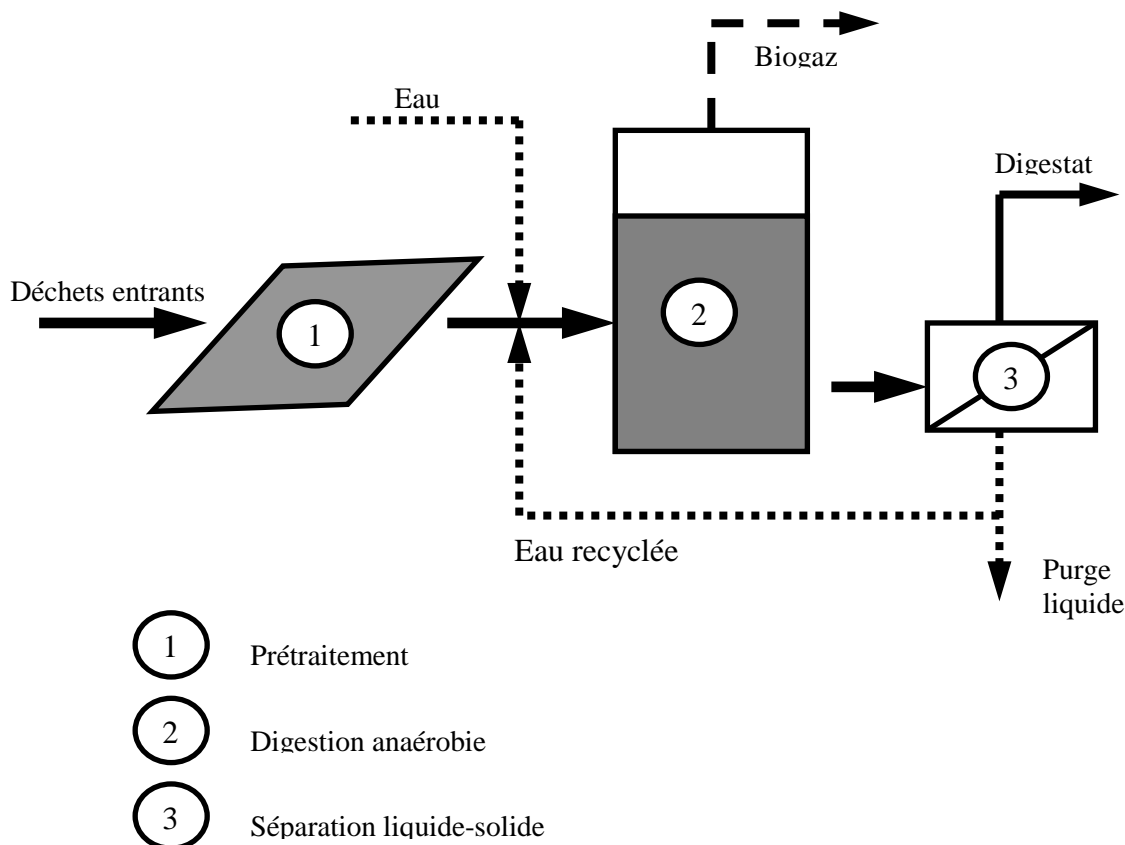


Figure 7 : Schéma général d'une installation de méthanisation.

3.2.2 Digestion à une ou deux étapes

Dans les procédés à une seule phase, les quatre étapes de la méthanisation sont conduites dans un réacteur unique. C'est le mode de fonctionnement de la plupart des réacteurs industriels. En 2010, plus de 90 % de la capacité de traitement est fournie par ce type de procédé (De Baere, *et al.*, 2010). Dans les procédés à deux étapes, hydrolyse et acidogénèse sont conduites dans un premier réacteur alors que les étapes d'acétogénèse et de méthanogénèse sont réalisées dans un second réacteur situé en série du premier. Ce concept a été introduit par Pohland et Ghosh en 1971 pour la digestion humide et adapté à la co-digestion des boues et des ordures ménagères par Ghosh et ses collaborateurs en 1975. Ce concept a vu le jour car il était supposé que cette séparation permettrait une meilleure efficacité du processus global en adaptant les paramètres opératoires. De plus, le temps total de digestion peut être réduit dans les réacteurs à deux étapes. Mais bien que ce concept semble intéressant, l'augmentation d'efficacité ainsi que la réduction du temps de dégradation ne compensent pas le surcoût et la complexité liés à la gestion de deux réacteurs en série (De Baere, *et al.*, 2010). De plus, les réacteurs fonctionnant en une seule étape peuvent supporter des fluctuations de charge entrante plus importantes. Aux vues des difficultés de gestion des réacteurs en deux étapes ainsi qu'un coût de traitement accru, la grande majorité des réacteurs fonctionnent en une seule étape. Les avantages et inconvénients de ces types de digesteurs sont synthétisés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Comparaison des procédés de digestion à une et deux étapes.

	Une seule étape	Deux étapes
Avantages	Gestion simple	Optimisation des paramètres opératoires des deux étapes
	Investissements moins importants	Temps de digestion réduit
	Charge organique applicable plus importante	Conversion en biogaz accrue Stabilité accrue pour les déchets hautement dégradables (fruits)
Inconvénients	Difficulté de réunir les conditions optimales pour les différentes étapes biochimiques	Plus onéreux Gestion plus délicate (flux, commandes, paramètres)

3.2.3 Digestion thermophile ou mésophile

La digestion anaérobie industrielle peut être réalisée en conditions mésophile ou thermophile. Avant 1992, la plupart des réacteurs (digestion humide) fonctionnaient en régime mésophile, permettant une dépense en énergie moindre et un procédé plus stable (De Baere, 2006). En 1992 et 1993, les premiers digesteurs thermophiles ont été mis au point pour la digestion par voie sèche. 35 % de la capacité de traitement était fournie par des digesteurs thermophiles en 2006. A cette date, 96 % des digesteurs thermophiles travaillaient en voie sèche. Le régime de température thermophile offre plusieurs avantages pour la digestion sèche par rapport au régime mésophile : une plus grande stabilité des digesteurs face à la baisse de pH et l'accumulation d'acides organiques notamment lors de la phase de lancement des digesteurs (Lu, *et al.*, 2007), une cinétique d'hydrolyse accélérée (hydrolyse de la cellulose 5 à 6 fois supérieures en conditions thermophiles par rapport à la digestion mésophile, (Bouallagui, *et al.*, 2004), un temps de rétention réduit (cf Tableau 11), un meilleur abattement en matière organique (COT, MV et DCO) (Bouallagui, *et al.*, 2004), une plus grande solubilité des composés hydrophobes, ce qui peut expliquer l'amélioration de la biodégradation (Angelidaki et Ellegaard, 2003) et une meilleure action face aux pathogènes. Les productions de méthane sont donc supérieures en digestion thermophile, pour un même temps de séjour. Une étude réalisée sur la digestion de fruits et végétaux à 10 % de MS a montré que la digestion en régime thermophile produisait 41 % de plus en termes de méthane comparée à la digestion mésophile. Une étude énergétique a aussi montré que le surplus de production permettait de compenser l'énergie utilisée pour le chauffage thermophile (Bouallagui, *et al.*, 2004).

Cependant, sur le long terme, les digesteurs thermophiles semblent souffrir d'une stabilité moindre, avec une accumulation plus importante de propionate (Bernet et Buffière, 2008). Les influences de la température sur les propriétés bio-physico-chimiques des milieux de digestion sont détaillées dans la partie « I.2.2.1-La température ».

En milieu industriel, le chauffage des réacteurs s'effectue la plupart du temps par circulation d'eau chaude, avec l'utilisation de techniques différentes : serpentins immergés, parois périphériques, parois chauffantes. L'énergie nécessaire pour le chauffage des digesteurs est assurée par l'utilisation d'une faible fraction du biogaz produit.

Tableau 11 : Comparaison des temps de rétention hydraulique (TRH) et des charges organiques (OLR) à différents régimes de température et différents taux d'humidité lors du traitement d'ordures ménagères triées mécaniquement (Mata-Alvarez, *et al.*, 2000).

Température	MS	min TRH (Jours)	max TRH (jours)	min OLR (kg _{DCO} /m ³ /j)	max OLR (kg _{DCO} /m ³ /j)
Mésophile	Sec	17	30	6.0	9.0
	Semi-sec	15	20	6.0	8.0
	humide	14	30	2.6	4.0
Thermophile	Sec	12	20	4.0	6.0
	Semi-sec	6	15	1.0	4.0

Certains procédés industriels (DRANCO par exemple) ne chauffent pas les digesteurs en continu mais seulement les produits entrants (déchets, jus de procédé, digestat recyclé). Une bonne isolation thermique des digesteurs assure de faibles pertes de chaleur. L'ensemble des avantages et inconvénients des digestions mésophiles et thermophiles est synthétisé dans le Tableau 12

Tableau 12 : Comparaison des régimes mésophiles et thermophiles.

	Régime mésophile	Régime thermophile
Avantages		Stabilité face à la baisse de pH
		Hydrolyse accélérée
	Faible énergie consommée	Digestion rapide (temps de rétention réduit)
	Faible production d'ammoniacque	
Inconvénients	Charge organique supportée plus importante	Abattement en matière organique amélioré
	Grande stabilité des réacteurs	Production de biogaz améliorée
		Plus grande hygiénisation
		Phase de lancement plus aisée
Avantages		Consommation d'énergie élevée
	Hygiénisation limitée	Accumulation d'acides organiques plus importante
	Rendement de dégradation moyen	Taux de croissance des bactéries ralenti
	Digestion assez lente (temps de séjour augmenté)	Charge organique applicable moins importante

3.2.4 Géométrie des réacteurs et modes de mélanges

L'efficacité d'un digesteur est étroitement liée à sa géométrie ainsi qu'à ses modes et fréquences d'agitation.

En pratique, il existe autant de géométries de digesteurs que de procédés industriels, chaque procédé ayant sa propre technologie. Il est cependant possible de différencier les technologies en deux catégories : les digesteurs verticaux et les digesteurs horizontaux. Le Tableau 13 renseigne les géométries utilisées pour les réacteurs industriels les plus connus.

Dans la majorité des cas, une partie du digestat soutiré est réinjectée en tête de digesteur et mélangée avec le déchet. Ce recyclage de matière joue un double rôle : ensemercer le déchet avec une flore microbienne active, afin que la dégradation démarre le plus rapidement possible et rallonger le temps de séjour global du matériau réinjecté afin d'assurer une dégradation la plus complète.

On distingue également différents modes de fonctionnement : discontinu, semi-continu (ou séquentiel) et continu (Bernet et Buffière, 2008).

En fonctionnement **discontinu**, un substrat est introduit dans le digesteur en une seule fois. Une fois la réaction terminée, le digesteur est complètement vidé et une nouvelle série est relancée. Ce type d'alimentation est peu utilisé en milieu industriel.

Le fonctionnement **continu** est le plus utilisé en milieu industriel. Les réacteurs sont alimentés de manière permanente à un régime dit « nominal » qui correspond généralement à un débit de matière constant. Il en résulte que le soutirage du digestat est aussi réalisé en continu, avec un débit de sortie permettant de conserver un volume utile de milieu constant.

Le fonctionnement **semi-continu** est un mode de fonctionnement hybride entre les fonctionnements continu et discontinu. Il correspond à l'alternance de cycles de remplissage, réaction, décantation et vidange des réacteurs. Ce mode permet de conserver une partie des microorganismes pour le cycle suivant. Il est bien adapté à la digestion à petite échelle.

Pour un mode de traitement donné, les digesteurs se différencient aussi par leur mode de mélange, qui, comme nous le verrons dans la partie « I.4.5.1-La convection », influence grandement l'efficacité du processus de digestion anaérobie. Dans l'ensemble, on considère deux modes de mélange : les réacteurs « agités » et les réacteurs « piston ».

Le principe du réacteur agité est de permettre à la matière un mouvement général qui assure l'homogénéité totale du milieu de digestion. C'est en général le principe de fonctionnement des réacteurs par voie humide.

Pour les réacteurs « piston », le milieu de digestion se déplace depuis l'entrée (alimentation) vers la sortie (soutirage). L'absence d'agitation empêche un mélange global du réacteur et l'avancement du processus de dégradation est donc croissant tout au long du réacteur.

En réalité, les digesteurs industriels fonctionnent sur un mode de mélange mixte entre le mode agité et le mode piston.

De plus, l'agitation des milieux peut être réalisée par des organes internes ou externes (recirculation des digestat, injection de biogaz, agitation mécanique), ce afin d'assurer une efficacité accrue du processus de digestion.

La Figure 8 illustre les principes de fonctionnement des procédés industriels les plus utilisés.

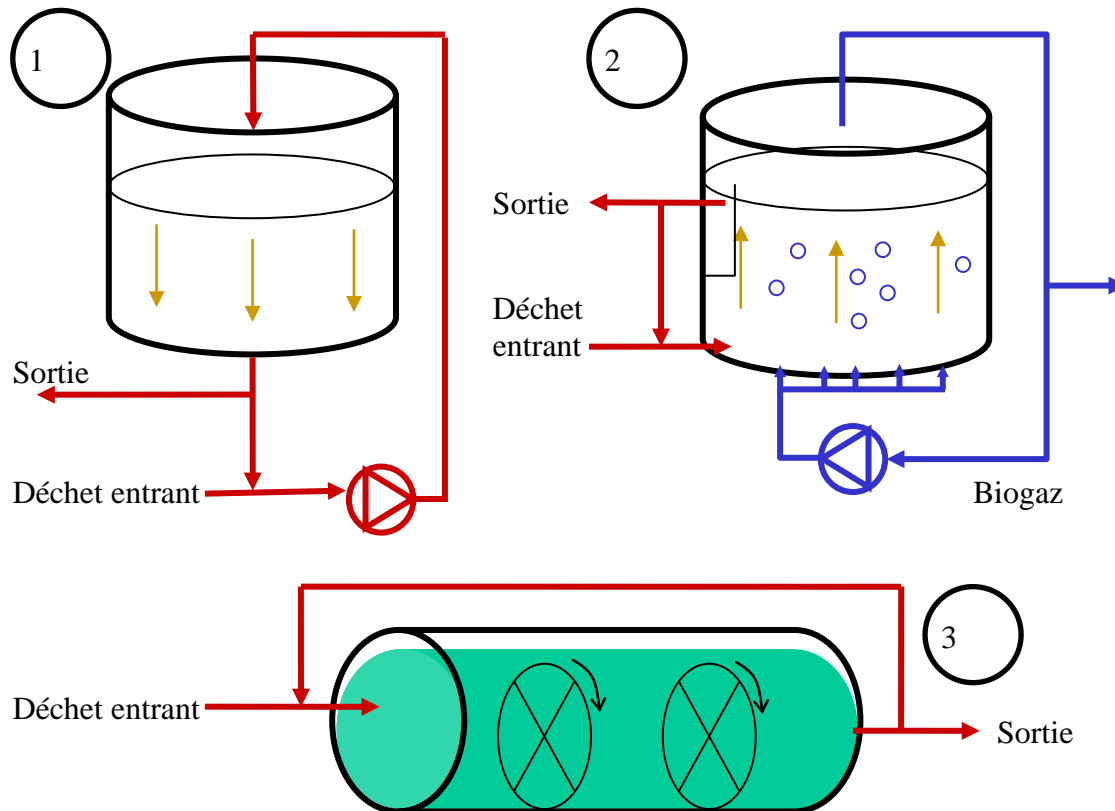


Figure 8 : Schéma de principe des principales technologies de digestion par voie sèche.

(1) à recirculation de digestat, (2) à recirculation de biogaz, (3) digesteurs pistons horizontaux

3.2.5 Les prétraitements

La digestion anaérobie des DMA est un exercice délicat, notamment à cause de l'hétérogénéité de ce gisement et de sa forte proportion en matériaux non biodégradables (plastiques, verres, composites, métaux...) qui peuvent diminuer l'efficacité du procédé (réduction du volume utile) et endommager les organes des installations (pompes, systèmes de brassage). De plus, d'un point de vue biologique, et contrairement à la digestion humide qui est souvent considérée comme limitée par l'étape d'hydrolyse, la digestion sèche semble être limitée par la croissance microbienne des méthanogènes (Mata-Alvarez, *et al.*, 2000). Par conséquent, des stratégies de prétraitements ont été développées et mises en place au niveau industriel afin d'extraire au maximum les produits inertes des gisements avant leur introduction dans les digesteurs et d'augmenter la solubilité des composés organiques afin d'améliorer la biodégradabilité des substrats.

Les traitements mécaniques (cribles, tamis, trommel, broyage) permettent de séparer la matière organique des résidus inertes : verre, plastiques, métaux, minéraux ainsi que d'autres impuretés. Ces traitements permettent tout d'abord d'assurer le bon fonctionnement des réacteurs. De plus, ils ont pour effet de concentrer la matière organique et aussi de réduire la taille des particules, améliorant ainsi l'efficacité du procédé de méthanisation (Angelidaki et Ahring, 2000, Forster-Carneiro, *et al.*, 2008, Izumi, *et al.*, 2010, Pommier, *et al.*, 2010).

Cette amélioration dépend bien évidemment du gisement traité, et doit être considérée avec précaution. En effet, une réduction excessive de la taille des particules de déchets de cuisine

peut engendrer une hydrolyse trop rapide qui induit une accumulation d'AGV et donc une baisse de productivité (Izumi, *et al.*, 2010).

Parmi les traitements biologiques, de nombreux auteurs ont rapporté les bénéfices d'une pré-aération de la fraction organique des ordures ménagères résiduelles sur le rendement en méthane en digestion sèche et sur la stabilité du procédé. En effet, cette pré-aération permet d'éliminer la partie rapidement dégradable des massifs, minimisant les risques d'acidification et d'inhibitions dans les digesteurs anaérobies (Ten Brummeler et Koster, 1990).

Il existe bon nombre d'autres types de prétraitements techniquement faisables et efficaces, mais les principaux utilisés en industrie sont ceux développés dans cette partie. Ils sont récapitulés dans le Tableau 13.

3.2.6 Les procédés industriels de digestion anaérobie par voie sèche

Bien que le fonctionnement général des toutes les installations industrielles soit similaire (cf Figure 7), chacune possède des particularités en termes de prétraitements, géométries de réacteurs, systèmes d'agitations et post-traitements. Le Tableau 13 récapitule des caractéristiques techniques des principaux procédés industriels.

3.2.7 Le procédé VALORGA

Nous détaillons dans cette partie le procédé VALORGA car c'est sur cette technologie qu'est basée l'étude en voie sèche réalisée dans le cadre de notre projet.

Le procédé VALORGA a été mis en place par une entreprise Française nommée VALORGA INTERNATIONAL, filiale du groupe URBASER, spécialisé dans la conception et le suivi de procédés de traitements biologiques (digestion anaérobie, compostage). C'est un procédé continu, à fort taux de matière sèche et pouvant traiter des gisements de déchets variés.

Le premier réacteur pilote de 5 m³ fut construit en 1982 à Montpellier, alors que la première installation industrielle pouvant traiter 55 000 tonnes d'ordures ménagères, soit la totalité des ordures ménagères de la municipalité, fut mise en place à Amiens en 1988.

Au début de l'année 2010, la capacité de traitement fournie par ce procédé dans le monde atteignait 1 million de tonnes réparties sur 19 installations (17 en Europe, 2 en Chine). La capacité individuelle des installations varie entre 10 000 et 300 000 tonnes par an, avec une valeur moyenne de 86 000 tonnes par an (www.valorgainternational.fr).

Comme indiqué sur le Tableau 13, le procédé VALORGA comprend des étapes de prétraitement, digestion anaérobie et post traitement. Bien que chaque installation possède des techniques propres, surtout en termes de prétraitements et post traitements, la plupart de ces installations traitant des ordures ménagères fonctionnent généralement comme suit. La matière entrante subit tout d'abord des étapes de prétraitement. Les déchets sont introduits dans un déchiqueteur qui ouvre les sacs plastiques puis sont envoyés dans un trommel à maille interchangeable. Ensuite, le flux est envoyé dans une unité de tri comportant un séparateur magnétique, une unité de criblage (environ 12 mm de côté) et un séparateur balistique qui permet de séparer les éléments lourds (pierres, verres). La fraction grossière issue du trommel peut aussi subir un tri manuel permettant d'en séparer la fraction recyclable. Dans certaines unités (Varenne-Jarcy par exemple), les déchets sont directement introduits dans un tube cylindrique de plus de 40 m de long et de 4 m de diamètre dans lequel se produisent l'ouverture des sacs, le mélange ainsi qu'une pré-fermentation aérobie (temps de passage dans le tube rotatif de 2 à 3 jours) accompagnée d'une réduction granulométrique du gisement. Le déchet résultant subit ensuite les autres prétraitements (tri granulométrique, séparation des métaux, tri balistique).

Tableau 13 : Caractéristiques techniques des principaux procédés industriels.

Caractéristiques	VALORGA	DRANCO	KOMPOGAS	LARAN
Nombre d'étapes	1	1	1	1
Géométrie des réacteurs	Cylindrique vertical	Cylindrique vertical à fond conique	Horizontal	Horizontal
Régime de température (°C)	Thermophile/ mésophile	Thermophile/ mésophile	Thermophile	Thermophile/ mésophile
Prétraitements	-dechiquetage/ mélange/pré- fermentation aérobie -tri manuel -Séparation magnétique -Tri balistique	- Broyage -Tri balistique -Séparation magnétique	-Tri balistique -tri manuel -Séparation magnétique - Broyage	- Broyage -tri balistique -séparation magnétique -pré-fermentation aérobie (2-3 jours)
Taux de matière sèche	30 % (déchets entrants)	45-50 % (déchets entrants)	22-28 % (milieu interne)	15-45 %
Temps de rétention (jours)	18-23	15-30	15-20	20
Charge organique appliquée (kgMV/ m ³ /jour)	3 -7 (dépend du gisement de déchet utilise)	10 - 20 kg _{DCO} /m ³ /jour	6	6 - 8 (depend du gisement de déchets)
Mouvement du déchet	piston	gravité	piston	piston
Mode d'agitation	Injection de biogaz	Aucune	Mécanique	Mécanique
Rendement méthane (m ³ _{CH4} /t _{dechet entrant})	80-160	100-200	110-130	100
Post-traitements	Déshydratation compostage (2 semaines) raffinage criblage	Déshydratation criblage compostage séparation (récupération des sables, fibres et inertes)	déshydratation compostage criblage	Déshydratation compostage

Le déchet ainsi préparé peut être dirigé vers l'unité de digestion anaérobie. Il est tout d'abord mélangé dans un malaxeur avec du jus issu de la centrifugation du digestat de sortie (afin d'adapter le taux de matière sèche) et une partie du digestat sortant (digestat de recirculation) qui fait office d'ensemencement en flore microbienne. Le milieu sortant du malaxeur est ensuite pompé dans le digesteur anaérobie.

Le digesteur anaérobie dont le principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 9 est un réacteur continu, par voie sèche, en une seule étape et dont le cheminement de la matière est de type piston horizontal. Il est formé d'un cylindre vertical construit en béton précontraint et a la particularité de posséder un mur interne de 2/3 du diamètre qui assure un temps de séjour minimal du milieu au sein du réacteur (entre 18 et 23 jours pour les solides), les organes d'alimentation et de soutirage étant situés de part et d'autres de ce mur. Le réacteur ne possède aucun élément mécanique en son sein, l'agitation se faisant par injection de biogaz sous pression. Le déchet est introduit à l'aide de pompes et soutiré par gravité.

En sortie de réacteur, le digestat subit des étapes de post-traitement. Une étape de séparation liquide/solide intervient en premier. Ensuite, la partie liquide subit des étapes de traitement appropriées (hydrocyclones, centrifugeuses, flocculateurs) avant d'être, soit réacheminée dans le malaxeur pour être mélangée avec le déchet entrant, soit envoyée vers une station d'épuration. La partie solide va être acheminée dans un hangar dans laquelle elle va subir des étapes de traitement aérobie (ajout de structurant, aération forcée, séchage, tri granulométrique et maturation).

Le biogaz issu de la digestion anaérobie subit lui aussi des traitements poussés et est utilisé (chauffage des locaux, chauffage du digesteur anaérobie, groupes électrogènes...)

La production de biogaz moyenne est de 0,22 à 0,27 m³/kgMV ce qui correspond à une production de 0,8 à 0,16 m³/kg matière humide, dépendant du gisement de matière utilisé.

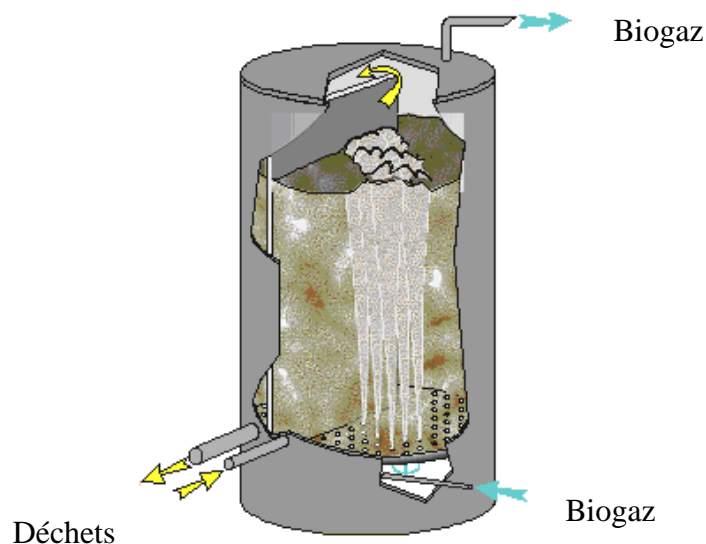


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un digesteur anaérobie de type VALORGA.

4 Les questions autour des procédés par voie sèche

A l'heure où la technologie de la digestion sèche se développe interviennent également les premiers retours d'expériences des installations pionnières. En parallèle, les contraintes de fonctionnement actuelles se limitent à une capacité de traitement (tonnage entrant) ; en particulier, des performances en terme de production de méthane sont encore rarement exigées, ou a minima. Demain, les constructeurs et les exploitants devront faire face à des contraintes de plus en plus strictes sur les performances de leurs installations, eu égard en particulier aux revenus financiers qui peuvent être retirés de la valorisation énergétique du biogaz et du digestat (compost).

Une installation de digestion de déchets solides par voie sèche peut exporter jusqu'à 70 % de l'énergie produite. L'optimisation de cette technologie constitue donc un enjeu majeur pour la production d'énergie renouvelable à partir de biomasse solide. Cependant, les processus mis en jeu dans un digesteur en milieu concentré sont extrêmement complexes et mal connus. Un travail de recherche pour caractériser ces processus est un préalable nécessaire pour les développements industriels ultérieurs. Les limites scientifiques et techniques faisant encore obstacle au développement pérenne de la filière sont principalement :

- la méconnaissance des milieux : il n'existe pas de méthodes de mesure des caractéristiques rhéologiques du milieu. Aujourd'hui l'appréciation de ces caractéristiques est avant tout visuelle et donc basée en grande partie sur l'expérience des opérateurs ;

- l'absence de modélisation du comportement du milieu : les problèmes ne peuvent pas être anticipés, l'ajustement des paramètres de fonctionnement est empirique ;

- plus généralement, le manque de connaissances fondamentales sur l'interaction entre les phénomènes physiques et biologiques : ces deux aspects sont toujours abordés et traités séparément, ce qui limite l'optimisation du fonctionnement global.

4.1 Quelles sont les caractéristiques des milieux de digestion ?

La consistance d'un milieu est un terme bien peu scientifique, mais qui correspond à une problématique opérationnelle réelle. Il est en effet important en digestion sèche que le milieu conserve une consistance pâteuse afin de garantir ses propriétés d'écoulement. S'il est trop sec, il coule moins bien, et dès lors qu'il devient trop humide, une phase liquide apparaît, et des phénomènes de sédimentation se produisent. Cependant, ce niveau limite de teneur en eau « acceptable » n'est pas une donnée absolue : elle dépend en effet de la nature (composition) du déchet traité, et, sans doute d'autres paramètres (niveau de dégradation de la matière organique, intensité du mélange,...). Bien que cela n'ait pas encore été prouvé clairement, il semble que la teneur en papiers et cartons du solide soit un des paramètres clés de cette variabilité. Dans le cadre de ce projet, nous envisageons d'aborder cette problématique avec des outils méthodologiques associés aux procédés de séchage, en particulier du séchage des boues (Vaxelaire et Cézac, 2004). En effet, il convient bien sûr de caractériser finement la composition de la matière, mais surtout d'identifier les différents états de l'eau (eau libre, eau liée), c'est-à-dire d'établir un lien entre teneur en eau, composition et activité thermodynamique de l'eau.

Aussi, la rhéologie des matrices composées de résidus organiques solides a été très peu abordée aux niveaux académique et industriel. Seuls, les travaux de Battistoni (1997) ont concerné des boues et des résidus de digestion de solides criblés (pour enlever les fractions supérieures à 1 mm), avec des taux d'humidité dépassant 75 % (Battistoni, 1997). La principale raison est liée au problème de la mesure en elle-même, car les techniques conventionnelles (viscosimètre rotatif) ne sont pas adaptées aux spécificités de cette matrice : agrégats/solides de grosse taille (supérieur au cm), hétérogénéité (volume de l'échantillon important) (Garcia-Bernet, *et al.*, 2011).

4.2 Existe-t-il une cinétique microbienne spécifique ?

En raison de la faible teneur en eau libre des milieux de digestion sèche, les connaissances acquises en digestion anaérobie en milieu liquide sont difficilement transposables, notamment en raison de la faible motilité des espèces microbiennes, ainsi que du manque de connaissance de leur mode d'action dans de tels milieux (mode de colonisation des déchets, mode de croissance).

-L'hydrolyse en voie sèche

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape d'hydrolyse est réalisée par l'action d'enzymes extracellulaires excrétées par des bactéries hydrolytiques. Cette étape peut se faire selon deux mécanismes : soit les enzymes sont directement relarguées dans le milieu en passant au travers de la membrane cellulaire de cellules libres. Dans ce cas, elles peuvent exercer leur action loin des bactéries dont elles sont issues. On parle d'enzymes dissociées des cellules (*cell-free* en anglais). Dans un second mécanisme, ces enzymes restent fixées à la paroi cellulaire, exerçant leur action à l'interface avec le milieu. Dans ce cas, il se forme une colonie bactérienne autour des substrats solides, ce qui en assure l'hydrolyse. On parle d'enzymes associées aux cellules (*cell-associated* en anglais).

En digestion anaérobie par voie humide, il est souvent considéré que l'hydrolyse s'exerce essentiellement par l'intermédiaire du premier mécanisme (Parawira, *et al.*, 2005, Zhang, *et al.*, 2007). Dans le cas de la digestion sèche, alors que la teneur en eau, principal vecteur de motilité des composés hydrosolubles, est réduite, l'espace disponible pour le transfert des enzymes dissociées serait fortement réduit. Le second mécanisme de formation de biofilm autour des particules solides serait alors favorisé (Zhang, *et al.*, 2007).

Les mécanismes hydrolytiques biologiques sont donc modifiés en digestion sèche mais ne sont toutefois pas totalement compris.

Dong et ses collaborateurs ont observé une augmentation des concentrations en AGV formés corrélée avec l'augmentation de la matière volatile, dans le cadre de la digestion sèche (Dong, *et al.*, 2010). Cette accumulation importante d'AGV en digestion sèche, causée par une hydrolyse rapide des composés facilement biodégradables, pouvait, à cause de la baisse de pH induite, limiter l'hydrolyse, une fois l'accumulation avérée (Mata-Alvarez, *et al.*, 2000, Zhang, *et al.*, 2007). Ce phénomène peut être en relation avec un phénomène limitant de diffusion, selon lequel les AGV formés ont plus de difficultés à migrer vers les sites de méthanogenèse (Mata-Alvarez, *et al.*, 2000).

Aussi, à cause du taux de matière sèche élevé, l'hydrolyse en milieu sec induit des phénomènes complexes, bien différents de ceux rencontrés en voie humide. Ces phénomènes singuliers se retrouvent aussi dans d'autres étapes du processus de dégradation, en particulier dans la phase de méthanogenèse.

-La méthanogenèse en voie sèche

Il est souvent considéré que le processus limitant de l'étape de méthanogenèse est lié au faible taux de croissance des bactéries méthanogènes (Mata-Alvarez, 2003, Montero, *et al.*, 2008). En voie sèche, cette limitation est d'autant plus problématique que l'hydrolyse de composés facilement biodégradables relargue rapidement de fortes concentrations dans le milieu de digestion, en particulier lors de fortes charges organiques appliquées (Montero, *et al.*, 2008). Il en résulte que des phénomènes d'acidification du milieu, pouvant se solder par des inhibitions dangereuses pour l'ensemble du processus de digestion peuvent intervenir.

Cependant, les concentrations inhibitrices en condition sèche semblent être différentes de celles rencontrées en digestion humide. Certains auteurs ont rapporté que la dégradation de certains acides organiques, en particulier acétate et propionate, pouvait s'effectuer à des

valeurs de concentrations considérées comme inhibitrices en digestion humide (8 g.L^{-1}) (Laubie, *et al.*, 2011, Le Hyaric, *et al.*, 2011).

4.3 Existe-t-il des équilibres physico-chimiques particuliers ?

4.3.1 Les équilibres liquide-gaz

Dans tous les procédés mettant en contact une phase liquide avec une phase gazeuse, des phénomènes de transfert de matière entre ces deux phases existent. Ces phénomènes sont décrits par la loi de Henry selon laquelle la concentration d'un composé i en phase liquide ($S_{\text{liq},i,\text{ss}}$) est, à l'état stationnaire, en équilibre avec sa concentration en phase gazeuse par le biais de sa pression partielle $P_{\text{gaz},i}$.

$$K_H \cdot P_{\text{gaz},i} = S_{\text{liq},i,\text{ss}}$$

où K_H est la constante de Henry (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)

En digestion anaérobie, les équilibres entre les phases liquide et gazeuse jouent un grand rôle car ces phénomènes influencent (Merkel et Krauth, 1999) :

- la valeur du pH par le biais de la concentration en CO_2 dans la phase liquide et du pouvoir tampon du système lié au carbonate (Smith et Stöckle, 2010)

- la thermodynamique et la cinétique des réactions biologiques gouvernées par le pH des milieux

- les phénomènes de stripping de composés toxiques, comme H_2S (Vavilin, *et al.*, 1995)

- le mélange de la phase liquide

- la fraction gazeuse dans les milieux de digestion.

En digestion anaérobie, les composés sont d'abord formés dans la phase liquide avant d'être transférés dans la phase gazeuse (Frigon et Guiot, 1995, Batstone, *et al.*, 2002). Or, ce transfert de matière est très souvent un phénomène limitant influençant les performances globales des réacteurs agités (Laakkonen, *et al.*, 2007). Les composés tels que le méthane ou l'hydrogène, relativement peu solubles, peuvent alors se retrouver en sursaturation, jusqu'à 80 fois la valeur de l'équilibre thermodynamique (Pauss, *et al.*, 1990). La manière la plus commune de définir les transferts liquide-gaz est celle de la théorie du double film de Whitman (1923). Dans ce modèle, il est considéré que les équilibres liquide-gaz s'établissent par le biais de ce double film uniquement par diffusion moléculaire. Ce modèle est applicable uniquement en régime stationnaire ou lorsque le temps de contact entre le gaz et le liquide est supérieur au temps de pénétration (le temps nécessaire à l'établissement du profil stationnaire de concentrations dans le film). Dans ce cas, la vitesse de transfert entre la phase liquide et la phase gaz s'écrit :

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{\text{liq},i} - K_H P_{\text{gas},i})$$

ou, S_{liq} la concentration du composé i en phase liquide, $k_L a$ le coefficient de transfert global $[\text{T}]^{-1}$.

Ce coefficient $k_L a$ est communément utilisé à cause des difficultés rencontrées pour les mesures de l'aire de transfert « a » et du coefficient de transfert de matière « k_L » indépendamment (Laakkonen, *et al.*, 2007). Le $k_L a$ n'est pas un paramètre intrinsèque lié uniquement à la géométrie des réacteurs, car en plus de dépendre de leurs configurations et des paramètres opératoires, il dépend des propriétés des fluides en contact. Les deux paramètres k_L et a varient indépendamment en fonction de l'hydrodynamique, c'est-à-dire en fonction des types de réacteurs (géométrie, conditions d'agitation, type d'agitation) mais aussi des propriétés physiques et chimiques du liquide (viscosité, granulométrie, force ionique) et

de la température (Batstone, *et al.*, 2002, Fyferling, 2007). Pour rendre compte de cette variabilité, le Tableau 14 présente les valeurs de k_La obtenues dans le cadre d'expérimentations réalisées sur des types de réacteurs différents avec des conditions opératoires variables choisies pour obtenir des conditions hydrodynamiques et biologiques les plus larges possibles (Pauss, *et al.*, 1990).

Dans les procédés de digestion anaérobie, toute surpression du ciel gazeux supérieure à quelques millibars déclenche une soupape de sécurité, ce pour éviter d'endommager l'enceinte. Cependant, certaines études ont montré qu'une surpression pouvait être bénéfique au procédé et en améliorer les performances, surtout en cas de toxicités dues à l'ammoniac ou au sulfure d'hydrogène (Vavilin, *et al.*, 1995). Une élévation de la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse va induire une baisse de pH dans le digestat, ce qui va pouvoir réduire la toxicité liée à l'ammoniac par déplacement de l'équilibre acido-basique NH_4^+/NH_3 . Inversement, en cas d'inhibition due au sulfure d'hydrogène, une diminution de la pression partielle de CO_2 va induire une hausse de pH et une diminution de la toxicité de H_2S par déplacement de l'équilibre acido-basique vers la formation de HS^- .

Tableau 14 : k_La de H_2 et CH_4 pour différentes conditions opératoires (extrait de Pauss, *et al.*, 1990).

	Conditions opératoires			k_La des gaz (h^{-1})	
	OLR ($g_{DCO}/L/jour$)	pH	Qv ($L_{gaz}/L/jour$)	H_2	CH_4
CSTR	5,70	$7,77 \pm 0,055$	$2,39 \pm 0,18$	$0,16 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$
Lit activé 1	1,20	$7,60 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,40$	$0,03 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$
Lit activé 2	1,57	$7,44 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$
Lit activé avec filtre en surface 1	27,00	$7,22 \pm 0,02$	$9,6 \pm 1,40$	$0,40 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,04$
Lit activé avec filtre en surface 2	7,50	$7,12 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,008$	$0,03 \pm 0,005$

Ces échanges entre les différentes phases sont d'autant plus améliorés dans le cas d'injections de biogaz dans les digesteurs, comme pour le procédé VALORGA. Outre le fait d'entretenir de manière efficace le pouvoir tampon du milieu, cette méthode va permettre de remédier à d'éventuelles inhibitions dues à l'accumulation ou à une sursaturation d'hydrogène dissous grâce au phénomène de stripping induit par ce type de brassage (Frigon et Guiot, 1995). Ces derniers ont montré que dans ces conditions d'agitation, la charge organique des digesteurs pouvait être augmentée sans observer de phénomène d'inhibition (Frigon et Guiot, 1995) et l'efficacité du transfert d'hydrogène pouvait être multipliée par plus de 20 par rapport aux digesteurs traditionnels.

4.3.2 Les équilibres liquide-solide

Les interactions entre phase solide et liquide dans les systèmes liquides-solides sont nombreuses. Elles sont très étroitement reliées aux propriétés physico-chimiques des liquides,

des solides ainsi que des solutés. Il existe deux processus majeurs de réactions de surfaces entre un soluté et un solide naturel (Stumm, 1992) :

- la formation de liaisons (complexation de surface)

- l'adsorption hydrophobe, processus due à l'incompatibilité d'un composé avec l'eau et non d'une attraction du composé particulaire avec la surface.

Parmi ces mécanismes, plusieurs phénomènes entre les phases liquides et solides peuvent se produire ; la précipitation (passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide), la nucléation, les réactions redox à l'interface (adsorption d'oxydants ou de réducteurs), l'échange d'ions et la dissolution (Stumm, 1992).

Dans le cadre de la digestion anaérobie, et en particulier de la digestion par voie sèche, un certain nombre de ces phénomènes vont pouvoir se dérouler à cause de l'existence de contacts entre les phases solides et liquides, dans lesquelles un certain nombre de composés chimiques, organiques ou minéraux sont présents. Les mécanismes qui influent plus particulièrement sur les procédés de digestion anaérobie et qui ont fait l'objet de recherches sont la précipitation et la sorption (Leighton et Forster, 1997, Van Langerak, *et al.*, 1999, Aksu et Akpınar, 2001, Mezzanotte, *et al.*, 2002, Van Rensburg, *et al.*, 2003, Shen, *et al.*, 2005, Van Hullebusch, *et al.*, 2005, Hawari et Mulligan, 2006, Van Hullebusch, *et al.*, 2006, Marti, *et al.*, 2008).

4.3.2.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surfaces suivant lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides (adsorbants) selon divers processus plus ou moins intenses. Les interactions principalement rencontrées dans les systèmes eau-sol-sédiment sont :

- des réactions chimiques de surface (hydrolyse de surface, complexation de surface, échange de ligand de surface, formation de liaisons hydrogènes)

- des interactions électriques de surface (interactions électrostatiques, interactions de polarisation)

- des interactions avec le solvant (répulsion hydrophobes).

Le phénomène inverse appelée désorption peut se produire en fonction du type d'interaction mis en jeu. La connaissance de la nature des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants (Cases, *et al.*, 2000). Les phénomènes de sorption sont fréquemment cités sur la matière organique (Albers, *et al.*, 2009, Guo, *et al.*, 2010, Shi, *et al.*, 2010). Ces phénomènes sont assez complexes et peuvent se produire sur un large spectre de composés hydrophobes et non polaires. Des études ont montré certaines corrélations entre la baisse des concentrations en certains composés aromatiques dans les sols avec sa teneur en matière organique. Cependant, la nature très hétérogène des sols, rend l'affectation de ces phénomènes à une substance en particulier difficile.

L'acide humique semble jouer un grand rôle dans ces mécanismes de sorption (Albers, *et al.*, 2009, Shi, *et al.*, 2010). Dans les procédés de digestion anaérobie, la forte teneur en matériau ligno-cellulosiques peut apporter quelques indications sur le pouvoir adsorbant des milieux de digestion. Des études ont montré que la sorption de composés organiques hydrophobes est plutôt contrôlée par la sorption sur la fraction ligneuse, ce qui n'est pas surprenant en considérant le caractère plutôt polaire de la lignine par rapport à la cellulose ou l'hémicellulose (Davis, *et al.*, 2003, Schwarzenbach, *et al.*, 2003). La fraction ligneuse des milieux de digestion, difficilement dégradable, serait donc susceptible d'emprisonner certains composés toxiques pour la digestion anaérobie, et donc de fonctionner comme un « tampon d'inhibition » de ces composés. Néanmoins, il n'existe pas d'étude portant sur la sorption des composés majeurs de la digestion anaérobie, en particulier les AGV.

Un phénomène similaire, appelé biosorption a beaucoup plus été étudié dans les milieux de digestion.

4.3.2.2 Biosorption

La biosorption représente l'épuration de métaux lourds présents en solution aqueuse par le biais des liaisons passives avec la biomasse morte (Davis, *et al.*, 2003). Cette épuration n'est donc pas contrôlée par des métabolismes bactériens. En ce sens, elle se différencie de la bioaccumulation qui est un processus actif dans lequel l'épuration requiert l'activité métabolique des organismes vivants. De récentes études ont étudié les mécanismes de biosorption du plomb, cuivre, cadmium, zinc, cobalt, nickel, calcium, chrome (Kapoor et Viraraghavan, 1995, Leighton et Forster, 1997, Aksu et Akpınar, 2001, Davis, *et al.*, 2003, Shen, *et al.*, 2005, Van Hullebusch, *et al.*, 2005, Hawari et Mulligan, 2006). Ces mécanismes sont souvent reliés aux substances polymères extracellulaires sécrétées par les bactéries.

Dans les digesteurs anaérobies, ces mécanismes sont très importants car la sorption ou la précipitation de certains éléments métalliques, minéraux ou organiques peut affecter leur biodisponibilité (Zayed et Winter, 2000). A contrario, leur trop grande concentration peut s'avérer néfaste pour les milieux de digestion.

Concernant les molécules organiques, les mécanismes liés à leur biosorption ont été peu étudiés. Des mécanismes d'inhibitions induites par l'adsorption des AGLC aux cellules microbiennes ont été reportés. Les équilibres de sorption des AGLC semblent assez rapides (de quelques minutes jusqu'à 24 h selon les auteurs) (Hwu, *et al.*, 1998). Cependant, les phénomènes d'adsorption sont suivis très rapidement par de la désorption dans le cas de boues actives, ce qui laisse penser que ce phénomène est géré par l'activité microbienne, puisque ce phénomène ne s'observe pas pour les boues inactives (Hwu, *et al.*, 1998).

4.3.2.3 Précipitation

La précipitation résulte de la complexation des cations et anions en leur forme neutre inorganique. Dans les procédés de digestion anaérobie, les précipités les plus couramment rencontrés sont les carbonates de calcium (CaCO_3), le phosphate de calcium (CaPO_4), les précipités sulfo-métalliques (FeS et Fe_2S_3) et les complexes phospho-magnésien comme la struvite (MgNH_4PO_4) ou la newberyite (MgHPO_4) (Murto, *et al.*, 2004). Cependant le carbonate de calcium est celui qui pose le plus de problème dans les digesteurs industriels, notamment dans le traitement des eaux urbaines qui peuvent contenir de fortes teneurs en calcium ou les résidus de l'industrie papetière (Van Langerak, *et al.*, 1999). Les problèmes liés à la formation de précipités dans les digesteurs anaérobies sont multiples : réduction du volume utile des digesteurs par formation d'une strate solide, réduction de l'efficacité des centrifugeuses en sortie des digesteurs, réduction du débit maximum des tubes d'extraction des digestats (par réduction de la section des tubes) (Van Rensburg, *et al.*, 2003). Dans le cas précis des UASB¹¹, la formation de précipités sur les granules peut amener aussi à une cimentation du lit de biomasse et y réduire fortement l'activité méthanogène (Van Langerak, *et al.*, 1999) entraînant une baisse de la production de biogaz. La formation des précipités est étroitement liée à d'autres facteurs tels que le pH, la concentration en minéraux dans la phase liquide ou la température (Batstone, *et al.*, 2002). Le précipité CaCO_3 peut aussi se former sous sa forme amorphe (qui se forme plus vite et à des concentrations ioniques faibles) ou cristalline. De plus, la présence d'autres substances comme les phosphates peuvent inhiber la formation de précipité de CaCO_3 (Van Langerak, *et al.*, 1999).

¹¹ UASB : Upflow Anaerobic Sludge Blanket

4.3.3 Les équilibres acides-bases

Les équilibres acido-basiques jouent un grand rôle dans la digestion anaérobie. Pour un couple acide-base donné, les concentrations des formes acides et basiques dans le milieu sont en équilibre par le biais du pH, de leur pKa et de la température (Batstone, *et al.*, 2002). Les formes de ces composés ont des effets qui se répercutent sur :

- le pouvoir tampon des milieux
- la précipitation de certains composés
- des phénomènes d'inhibition

Comme nous l'avons vu précédemment, les phénomènes d'inhibitions sont variables en fonction de la forme prépondérante d'une espèce acide ou basique d'un couple acide-base. Le pH est donc le paramètre déterminant dans la distribution des différentes formes qui va pouvoir entraîner des perturbations plus ou moins importantes dans le fonctionnement des digesteurs anaérobies. De plus, le pH est l'élément principal de contrôle du pouvoir tampon des milieux de digestion.

Une solution tamponnée est une solution qui conserve approximativement le même pH lors d'un ajout d'un acide ou d'une base. Dans les milieux de digestion anaérobie, certains couples acido-basiques vont jouer le rôle de tampon pH, dans des gammes de pH différentes. Ce sont les couples AGVH/AGV (gamme de pH bas), $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (pH neutre) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (gamme de pH haute) (Mata-Alvarez, 2003). Ces tampons sont primordiaux pour le bon fonctionnement des procédés de digestion anaérobie car ils permettent de stabiliser le pH alors que divers composés susceptibles de le faire varier sont tour à tour formés puis dégradés.

4.4 Quelle est le rôle de l'eau en digestion anaérobie ?

A cause de la présence de solides dans les milieux de digestion, toute l'eau présente dans le milieu ne présente pas des propriétés similaires en termes de pression de vapeur, enthalpie, entropie, viscosité et densité (Vaxelaire et Cézac, 2004). On considère en général qu'il existe deux formes dans lesquelles peut se trouver l'eau dans les milieux de digestion :

- l'eau libre, qui n'est pas influencée par la présence de solides,
- l'eau liée pour laquelle les caractéristiques sont modifiées à cause de la présence de solide.

La distribution de l'eau, qui dépend de la teneur en eau et des interactions avec les composés du milieu, détermine donc la quantité d'eau biodisponible. La disponibilité de l'eau peut être réduite par les interactions avec les molécules solubles (effets osmotiques) ainsi que l'adsorption d'eau à la surface des solides (Pommier, *et al.*, 2007).

Plusieurs techniques permettent de séparer l'eau libre de l'eau liée d'un milieu donné. Les techniques les plus utilisées sont les techniques mécaniques et les techniques thermiques. Lors des traitements mécaniques (centrifugation, filtrations sous vide) il est admis que seule l'eau libre peut être séparée du milieu solide (Vaxelaire et Cézac, 2004). Malheureusement, ces techniques ne sont pas normées (vitesse de centrifugation, pression de filtration) et les résultats obtenus avec différentes conditions opératoires sont variables. De plus, les milieux de digestion étant de caractères visco-élastiques et extrêmement compressibles, les techniques de centrifugation ne semblent pas très adaptées. Pour les traitements thermiques, il est considéré que l'eau liée peut rester à l'état liquide jusqu'à des températures bien en dessous du point de fusion normal de l'eau. Ce phénomène est relié à la réduction du potentiel chimique de l'eau liée causée par l'énergie mise en jeu dans les interactions liquide-solide.

En pratique, les rôles de l'eau dans les procédés de digestion anaérobie sont multiples. En effet l'eau est essentielle pour le procédé car elle dissout les nutriments et substrats et assure

leur diffusion jusqu'aux sites bactériens. Dans la digestion en décharge, ce phénomène est mis en avant par le fait que la recirculation des lixiviats a un effet positif sur les réactions biologiques (Lay, *et al.*, 1998, Pommier, *et al.*, 2007, Benbelkacem, *et al.*, 2010). La connaissance de la distribution de l'eau dans les milieux de digestion peut donc apporter des éléments de réponses quant à l'activité biologique dans ces milieux. De plus, cette connaissance peut être utile pour l'adaptation des traitements mécaniques des résidus de digestion comme l'extraction des jus.

Certaines études réalisées sur des ordures ménagères résiduelles ont montré que la production de méthane aussi bien que le rendement DCO sont fortement réduits lorsque le taux de matière sèche passe de 20 % à 30 % (Fernandez, *et al.*, 2008, Forster-Carneiro, *et al.*, 2008). Ceci peut être imputé à la réduction d'eau disponible aux bactéries. D'autres études ont montré que l'activité méthanogène spécifique (vitesse maximale de production de méthane) est fortement réduite entre 18 % et 35 % de MS. Ainsi, la vitesse de consommation du propionate est divisée par 3,5 quand le taux de MS passe de 18 à 35 % (Le Hyaric, *et al.*, 2011). Des résultats similaires ont été obtenus sur la dégradation d'acétate (Laubie, *et al.*, 2011). Les conclusions de ces études suggèrent des problèmes liés à de la limitation de diffusion dans les milieux pauvres en eau.

Bien que la distribution de l'eau dans les boues anaérobies ait fait l'objet d'études par quelques auteurs, ce n'est pas le cas pour les milieux de digestion par voie sèche pour lesquels ces comportements restent encore mal connus. La connaissance du rôle de l'eau aussi bien sur les cinétiques biochimiques que sur le comportement mécanique de la matière constitue donc un axe de recherche important.

4.5 Quels phénomènes gouvernent la mobilité de la matière au sein des milieux secs ?

Outre les phénomènes de transferts de matière qui s'apparentent à des équilibres entre les différentes phases liquide, solide et gazeuse, il existe d'autres types de mouvements de matière dans les milieux de digestion, principalement convection la diffusion. La connaissance des mécanismes principaux liés à ces mouvements de matière est essentielle pour la compréhension du comportement global de la matière dans les milieux de digestion.

4.5.1 La convection

Le terme convection désigne un mode de transport de matière impliquant un déplacement de la matière dans un milieu donné. C'est donc un mode de transport lié à un mouvement d'ensemble de la matière. Il existe différents modes de convection : la « convection naturelle » dans laquelle le mouvement de la matière est assuré grâce à des différences de températures (qui induisent des variations de la densité de la matière) dans le milieu concerné et la « convection forcée » pour laquelle le mouvement est créé de façon artificielle, grâce à des organes d'agitation par exemple (pompe, agitateur, circulation de fluide).

Le mélange des milieux de digestion, directement lié au mode d'agitation des digesteurs anaérobies est un paramètre important de conduite des digesteurs.

L'agitation crée un substrat homogène, prévenant la stratification, la séparation de phase et assure aux solides de rester en suspension, surtout pour de fortes teneurs en humidité. De plus, elle améliore les transferts de chaleur, une réduction de la taille des particules durant la digestion et permet l'évacuation du biogaz formé. Les facteurs principaux liés à l'efficacité du mélange sont ; les modes de mélange, l'intensité, la durée et la localisation des systèmes de brassage (Kaparaju, *et al.*, 2008).

Dans les digesteurs industriels, le mode de mélange peut être accompli par différents moyens : agitation mécanique, recirculation de matière ou injection de biogaz (Karim, *et al.*, 2005, Kaparaju, *et al.*, 2008).

Pour un mode de brassage donné, la durée de brassage ainsi que son intensité sont primordiales mais font l'objet de discordes au sein de la communauté scientifique et les données récoltées sont souvent contradictoires. Néanmoins, il est certain qu'un brassage adéquat permet une amélioration de la distribution des substrats, des enzymes et des microorganismes au sein des digesteurs (Lema, *et al.*, 1991) et donc une meilleure conversion du substrat (Smith, *et al.*, 1996). Il est généralement reconnu qu'une bonne agitation permet de favoriser le déroulement d'une réaction chimique ou biologique. Ce brassage adéquat permet en outre une meilleure conversion des substrats grâce à leur distribution homogène, ce qui permet la formation de nouveaux centres d'initiation. Ce brassage ne doit pas être trop important car ceci peut dissiper les populations méthanogènes dans les réacteurs (Vavilin et Angelidaki, 2004), perturber la structure des floccs microbiens, ce qui entrave les relations syntrophiques entre les organismes et amoindrit les performances globales des digesteurs (McMahon, *et al.*, 2001, Stroot, *et al.*, 2001, Kim, *et al.*, 2002).

Ainsi, bien que ce phénomène paraisse important dans la conduite des réacteurs, son étude n'a pas été approfondie pour la digestion sèche. Le comportement de la matière dans les milieux de digestion secs (temps de séjour, distribution) ainsi que l'influence du brassage, aussi bien sur la biochimie du milieu (cinétiques de dégradation) que sur les équilibres restent des phénomènes mal connus, qui mériteraient des études plus poussées pour adapter les conditions d'agitation aux procédés secs.

4.5.2 La diffusion

Le terme diffusion représente le transport irréversible de la matière dans un milieu qui tend à rendre homogène les concentrations des espèces chimiques présentes au sein du milieu. C'est donc un mode de transport en l'absence de mouvement d'ensemble, dû à l'inhomogénéité dans le milieu. Ce phénomène peut être décrit par la première loi de Fick.

Soient un milieu B dans lequel se trouve une espèce chimique A, C_A la concentration de A en un point donné à un temps donné ($C_A(w,y,z,t)$) et \vec{J}_A le vecteur densité de courant de particules A $[n].[L]^{-2}.[T]^{-1}$. La première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \text{grad} \cdot C_A$$

Le coefficient $D_{AB} [L]^2.[T]^{-1}$, strictement positif, est appelé coefficient de diffusion de A dans B. Ce coefficient dépend de la température, de A et du milieu B. Le signe négatif de cette expression signifie que le courant diffusif s'établit des régions de fortes concentrations vers les régions de faibles concentrations. La loi de Fick indique que **le flux de matière diffusant est proportionnel au gradient de concentration**.

Dans les procédés de digestion anaérobie, le principal vecteur de la matière est l'eau. En effet, l'eau est essentielle dans le procédé de digestion anaérobie car elle permet l'hydrolyse des substrats et leur transport jusqu'aux sites bactériens (Lay, *et al.*, 1997, Mora-Naranjo, *et al.*, 2004, Pommier, *et al.*, 2007, Kaparaju, *et al.*, 2008). Certains auteurs ayant travaillé sur l'influence de la teneur en eau dans les milieux de digestion ont conclu que la diminution des taux d'humidité dans les digesteurs pourrait induire une limitation de la diffusion de matière (Mata-Alvarez, *et al.*, 2000, Laubie, *et al.*, 2011, Le Hyaric, *et al.*, 2011)

La faible teneur en eau libre dans les milieux de digestion par voie sèche pose donc des questions liées aux phénomènes de transport diffusif de la matière dissoute en l'absence de transport convectif. En effet, certains procédés industriels ne sont pas ou peu mélangés. Le procédé DRANCO par exemple n'utilise pas de système d'agitation dédié. Le seul

mouvement de la matière est réalisé par recyclage du milieu sortant avec le déchet entrant. Dans le procédé VALORGA, la matière n'est brassée que par intermittence par injection de biogaz (Fruteau de Laclos, *et al.*, 1997), en plus de la recirculation de digestat avec le déchet entrant. Entre les cycles d'injection, ce sont donc les phénomènes diffusifs qui sont prédominants et qui contrôlent le transport de la matière dans le milieu.

Le comportement diffusif de la matière dans les milieux de digestion par voie sèche est donc un phénomène primordial dans le fonctionnement bio-physico-chimique du processus global de dégradation mais qui reste à ce jour totalement inconnu.

5 Conclusion

Alors que les procédés de digestion anaérobie par voie humide sont globalement très bien caractérisés et définis par la communauté scientifique, ce constat n'est pas du tout transposable à la digestion anaérobie par voie sèche. Nous avons ainsi pu remarquer dans cet état de l'art que les procédés par voie sèche, bien qu'ils soient de plus en plus utilisés industriellement, souffrent d'un manque de connaissance flagrant sur de nombreux phénomènes : état de l'eau, activité microbienne, phénomènes d'inhibitions, comportement rhéologique des milieux, comportement de la matière dans les digesteurs (équilibres entre les différentes phases, comportement diffusif de la matière), modélisation...etc

Ces manques d'informations font de la digestion par voie sèche une technique trop empirique et pas assez aboutie. Il est clair qu'avec l'extraordinaire essor que connaît actuellement cette technologie d'avenir, cette situation est préoccupante. Une connaissance plus approfondie de la digestion sèche pourrait permettre de :

- comprendre les mécanismes biochimiques intervenants en voie sèche ;
- mettre au point des techniques plus adaptées ;
- anticiper des problèmes techniques.

Plus globalement, cela pourrait permettre l'amélioration d'une technologie indispensable à un développement durable, dans lequel la problématique du devenir des déchets, produits toujours plus massivement, devient de plus en plus pressante.

Le document présenté ci-après n'a pas pour ambition de répondre à toutes les problématiques soulevées par la technologie de digestion sèche. Il doit néanmoins permettre d'apporter des éléments de réponse ou du moins des axes de recherches sur plusieurs points : comportement de la matière dans les milieux, activité microbienne et modélisation.

ETUDE DES EQUILIBRES CHIMIQUES EN DIGESTION ANAEROBIE

II. ETUDE DES EQUILIBRES CHIMIQUES EN DIGESTION ANAEROBIE.

1 Introduction

Comme nous l'avons introduit dans la partie « I.4-Les questions autour des procédés par voie sèche », un certain nombre de phénomènes bio-physico-chimiques influent sur le comportement des milieux de digestion anaérobie. Parmi ces phénomènes, les équilibres jouent un rôle primordial : équilibres liquide-gaz, équilibres liquide-solide et équilibres chimiques en phase liquide. Dans le cas de la digestion anaérobie par voie sèche, la forte teneur en solide du milieu réactionnel est susceptible d'en modifier le comportement vis-à-vis de ces équilibres, notamment les équilibres entre la phase solide et la phase liquide, étroitement liées (pas de séparation de phase comme en digestion humide). Le comportement de la matière à cette interface reste néanmoins un phénomène très mal connu.

La dégradation de la matière organique est réalisée par une flore bactérienne à l'interface entre la phase liquide, primordiale à la survie des microorganismes, et la phase solide à dégrader. Les composés issus des différentes étapes biochimiques (hydrolyse, acidogenèse, acétogenèse) vont alors être relargués dans le milieu réactionnel, dans lequel ils vont pouvoir interagir avec les différentes phases. Ce sont ces phénomènes d'interaction que nous allons étudier dans cette partie, en particulier les phénomènes de sorption sur la phase solide. La problématique à laquelle nous tenterons de répondre est la suivante : les composés chimiques solubles produits lors des différentes étapes biochimiques sont-ils totalement disponibles aux bactéries responsables des étapes suivantes de dégradation ou une partie de ces composés reste-t-elle non disponible, c'est-à-dire piégée sur la phase solide ?

Les objectifs de cette étude sont **I**) de mettre en avant des mécanismes de sorption éventuelle des solutés produits lors des processus biochimiques de dégradation, **II**) de valider le protocole expérimental de quantification des concentrations en AGV en phase liquide.

Nous commencerons cette partie par la présentation d'essais préliminaires qui doivent nous permettre de fixer les protocoles expérimentaux utilisés dans la suite. Ensuite, nous étudierons le comportement à la sorption d'une matrice simple (bois) dont la teneur dans les gisements traités par méthanisation peut être importante. Enfin, nous étudierons le comportement à la sorptions/désorption d'AGV sur un digestat industriel (effet de la teneur en MS, et de l'activité du digestat...) afin de mieux caractériser les équilibres entre phases liquide et solide.

2 Etude préliminaire : mise en place des tests

La caractérisation des phénomènes de sorption de certains solutés sur la matière solide est un exercice difficile dans le cas de la digestion anaérobie étant donné que le milieu de digestion constitue une matrice « bioactive », c'est-à-dire active biologiquement. L'étude de l'évolution temporelle de solutés traceurs dans ce type de matrices est donc délicate, ceux-ci pouvant être dégradés et produits par le biais des métabolismes bactériens. L'étude des phénomènes d'équilibre liquide-solide doit donc satisfaire à un certain nombre de conditions pour pouvoir être appliquée à cette matrice biologique et être représentatif d'un milieu de digestion réel :

- le soluté étudié ne doit pas être présent dans le milieu ;
- le temps de contact entre le traceur soluble et le milieu de digestion doit être suffisamment long pour permettre l'équilibre entre les phases mais suffisamment court pour éviter la dégradation du traceur ;
- la préparation de l'échantillon pour analyse doit être rapide pour éviter l'activité résiduelle pendant la préparation ;

- le milieu de digestion utilisé pour l'étude doit être similaire à celui rencontré dans les digesteurs industriels.

Dans un premier temps, l'étude du temps de contact nécessaire pour satisfaire ces exigences a été réalisée en laboratoire.

2.1 Etude du temps de contact

2.1.1 Principe de l'étude

Cette étude préliminaire a pour objectif de définir la durée nécessaire de mise en contact entre le milieu de digestion et le soluté traceur afin de s'affranchir des phénomènes de dégradation du soluté suivi. En effet, le protocole de lixiviation du laboratoire présenté en stipule une durée de mise en contact de 24 h, ce qui semble excessif pour l'étude de solutés biodégradables rentrant en jeu en digestion anaérobie.

Le principe du test est une mise en contact d'un digestat industriel avec de l'eau pendant une durée variable et une mesure des concentrations relarguées en phase liquide (désorption à volume constant)

2.1.2 Matériel et méthode

Le protocole utilisé pour l'étude de la durée de mise en contact est un protocole de lixiviation qui est présenté en Annexe 1. Le milieu de digestion utilisé provient de l'usine VALORGA de Calais et est représentatif de la digestion anaérobie de biodéchets. Ce digestat, dont le taux de matière sèche est de 18,9 %, est mélangé à de l'eau déminéralisée pour obtenir un ratio liquide/solide de 10/1 (avec prise en compte de l'humidité initiale du digestat). Le milieu ainsi préparé est placé sur un éluteur rotatif, à une vitesse de 9 tr.min⁻¹. Des échantillons sont prélevés au bout de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h et 24 h d'élution. Les solutés suivis sont les AGV (acétate, propionate, butyrate, iso-butyrate, valérate, iso-valérate et caproate).

Les échantillons prélevés sont centrifugés à 9000 tr.min⁻¹ pendant 20 minutes, filtrés à 0,45 µm puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) selon le protocole présenté en Annexe 2. Cette technique de préparation des échantillons et d'analyse sera systématiquement utilisée lors d'étude des AGV dans des milieux contenant des solides.

2.1.3 Résultats

Les résultats présentant l'influence de la durée de lixiviation sur les concentrations en AGV obtenues en phase aqueuse sont présentés sur la Figure 10.

Ces résultats montrent que les concentrations moyennes en AGV dans le milieu varient dans le temps. Le Tableau 15 récapitule les écarts obtenus entre les concentrations mesurées et les concentrations au bout d'une durée de lixiviation de 1 h.

Nous observons des variations assez importantes des concentrations en AGV désorbés au cours du temps. La concentration en acides totaux diminue de près de 20 % au bout de 24 h. Cette diminution est essentiellement due à la chute d'acide propionique de plus de 20 % en 24 h de lixiviation. La concentration d'acide acétique augmente durant ce laps de temps, ce qui indique une activité bactérienne dégradant l'acide propionique. L'acide caproïque n'est même plus du tout détecté après 24 h de lixiviation, sa concentration étant passée en dessous de 15 mg/L, limite de détection de la CPG. En revanche, les concentrations en acides isobutyrique, isovalérique et valérique restent sensiblement stables.

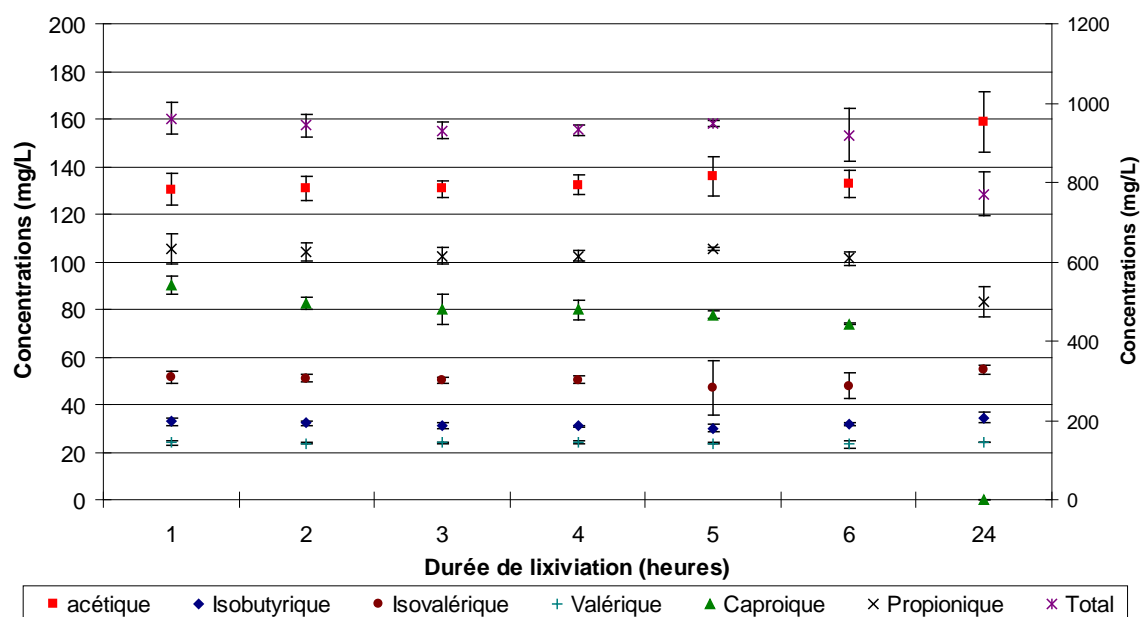


Figure 10 : Concentration en acides obtenues pour des durées de lixiviation différentes (acide propionique et acides totaux sur l'axe des ordonnées de droite).

Tableau 15 : Ecart des concentrations obtenues en fonction du temps (concentration de référence : concentration pour un temps de contact de 1 h).

Durée de contact (h)	Acétique	Propionique	Isobutyrique	Isovalérique	Valérique	Caproïque	Total
1	X	X	X	X	X	X	X
2	0,38 %	-1,3 %	-1,7 %	-0,8 %	-0,7 %	-8,4 %	-1,7 %
3	0,17 %	-2,7 %	-5,3 %	-2,7 %	-0,4 %	-11,0 %	-3,2 %
4	1,43 %	-2,8 %	-5,9 %	-1,9 %	-0,2 %	-11,5 %	-3,0 %
5	4,22 %	0,1 %	-8,4 %	-8,5 %	-1,3 %	-13,8 %	-1,4 %
6	1,81 %	-3,7 %	-3,0 %	-6,9 %	-2,5 %	-18,0 %	-4,4 %
24	21,78 %	-21,1 %	4,6 %	5,7 %	1,9 %	-100,0 %	-19,8 %

2.1.4 Conclusion

Les concentrations des diverses espèces chimiques évoluent durant la lixiviation. Leurs valeurs, obtenues à 24 h ne reflètent pas les caractéristiques du milieu initial, mais bien d'une matrice ayant subi une dégradation.

Il serait aberrant de modifier le milieu initial par des traitements physico-chimiques (séchage, chaulage, acidification, jeûne poussé) pour s'affranchir de cette activité bactérienne car ces traitements pourraient modifier de façon irréversible les propriétés physico-chimiques de la matrice solide. Les essais de sorption n'auraient alors plus aucun sens car seraient réalisés sur une matrice complètement différente d'un milieu de digestion réel.

Pour cette matrice bioactive, une durée de lixiviation de l'ordre de 3 h semble suffisante. En effet, au bout de cette durée, seule la concentration en acide caproïque a chuté de plus de 5 % (*i.e.* 11 %), correspondant à l'incertitude de la CPG.

Cette durée de lixiviation sera donc utilisée lors des tests de sorption réalisés par la suite.

2.2 Sorption sur une matrice « bois »

2.2.1 Sorption à MS constante

2.2.1.1 Principe de l'étude

L'objectif de cette étude est de caractériser une éventuelle sorption des AGV sur une matrice biologique non dégradée, le bois. Cette matrice a été choisie car elle peut représenter une fraction importante des déchets traités par méthanisation, surtout lors de la digestion de déchets verts. La connaissance du comportement à la sorption d'une telle matrice peut donc apporter des éléments de comparaison vis-à-vis du comportement du milieu « digestat » global et fournir des indices quant à la nature des mécanismes mis en jeu dans les équilibres liquides-solides (*i.e.* si les mécanismes de sorption sont majoritairement dus à ce type de matériaux ou s'ils sont dus à d'autres matériaux présents dans les milieux de digestion).

Le principe du test est une mise en contact du bois broyé avec une solution chargée en acide valérique (qui sera notre référence pour la suite de l'étude sur digestat étant donné qu'il n'est pas présent dans les digestats étudiés) et une mesure des concentrations résiduelles en phase liquide en fin de tests.

2.2.1.2 Matériel et méthode

Le protocole utilisé pour l'étude de la durée de mise en contact est un protocole de lixiviation qui est présenté en Annexe 1. Le bois utilisé est un bois de type « bois de planches » possédant un taux de matière sèche de 93,6 % et broyé à 1 mm à l'aide d'un broyeur à couteau.

Les solutions d'acide valérique, de concentrations variables (250, 1000, 3500, 5000, 10000 mg.L⁻¹) sont préparées par ajout d'acide valérique pur (>98 %) dans de l'eau déminéralisée et ajoutées au bois broyé pour obtenir un ratio liquide/solide de 10/1 (en tenant compte de l'humidité du bois). Un échantillon blanc est préparé de la même manière que les échantillons mais sans ajout de bois. Ces blancs subiront les mêmes traitements que les échantillons (élution, centrifugation, filtration). Finalement, la concentration des blancs est prise comme référence pour chaque échantillon.

Le milieu ainsi préparé est fixé sur un éluteur rotatif, à une vitesse de 9 tr.min⁻¹ pendant 24 h. Comme le bois n'est pas un matériau fortement bioévolutif, une durée de lixiviation de 24 h a été conservée. Le milieu est ensuite prélevé et préparés pour analyse des AGV.

2.2.1.3 Résultats

La Figure 11 nous montre que la concentration mesurée est très proche de la concentration attendue (*i.e.* celle mesurée dans le blanc). Ceci indique que la quasi-totalité de l'acide présent se retrouve dans la phase aqueuse. Le très léger écart entre concentration attendue et mesurée pourrait être dû à un phénomène de sorption sur la phase solide, retranscrit sur la Figure 12.

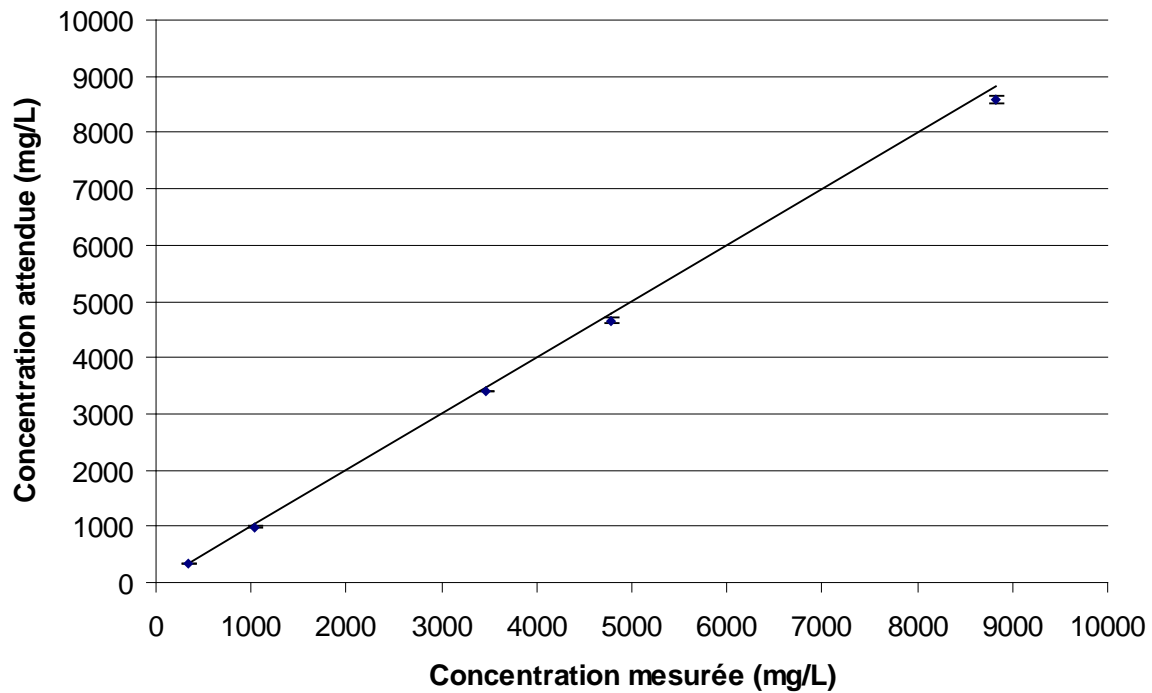


Figure 11 : Corrélation entre concentration attendue et concentration mesurée.

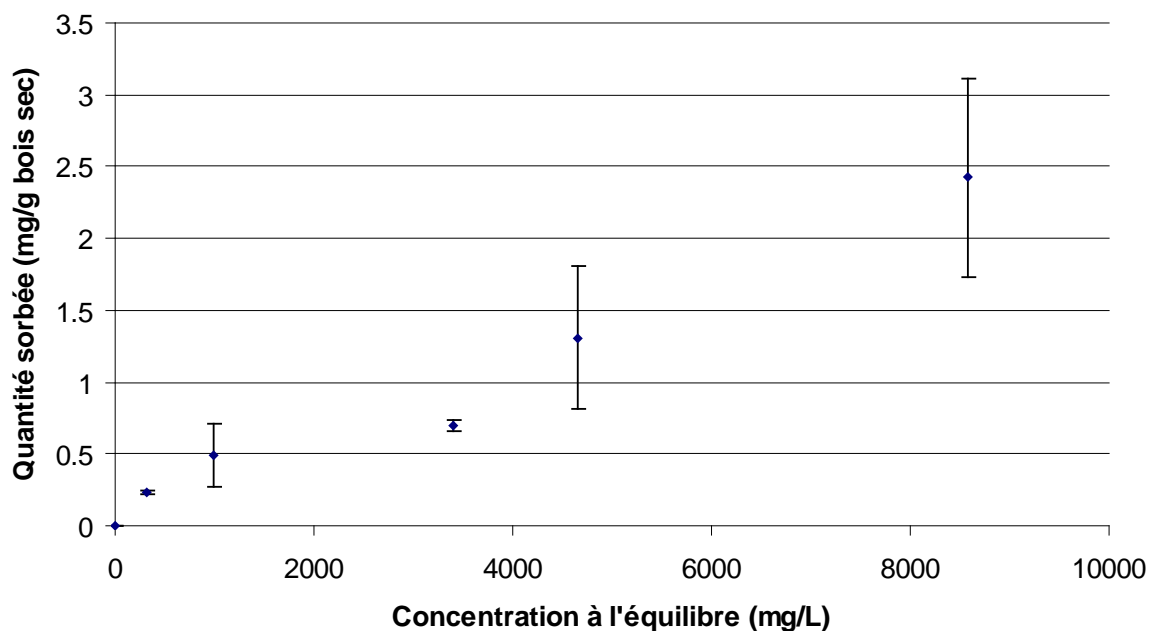


Figure 12 : Taux de sorption de l'acide valérique sur du bois broyé en fonction de la concentration initiale de la solution.

Le taux de sorption (quantité d'acide sorbée divisée par la masse sèche de bois introduit) de l'acide valérique sur une matrice bois reste faible, avec une valeur maximale inférieure à $2,5 \text{ mg.g}^{-1} \text{ bois sec}$ pour la solution d'acide valérique la plus concentrée (9 g.L^{-1}). Les écarts types dans la série de manipulations sont assez importants. Les écarts relatifs entre valeurs initiales et valeurs moyennes mesurées en fin de tests sont récapitulés dans le Tableau 16. Ces résultats montrent clairement que, si un phénomène de sorption est présent sur cette matrice, cela reste un phénomène mineur et que, dans les plages de concentration étudiées, la grande majorité des acides restent en phase aqueuse.

Tableau 16 : Résultats des tests de sorption réalisés sur bois broyé.

Concentration initiale en phase liquide (mg.L ⁻¹)	Concentration mesurée à l'équilibre Ce (mg.L ⁻¹)	Sorption Qe (mg.g ⁻¹ boissec)	Ecart entre concentrations initiale et mesurées (%)
348,6	325,3	0,23 ± 0,01	6,7
1037,2	988,0	0,49 ± 0,22	4,7
3463,9	3394,2	0,70 ± 0,04	2,0
4789,3	4658,3	1,31 ± 0,50	2,7
8828,7	8586,4	2,42 ± 0,69	2,7

Aussi, cette étude ayant été réalisée avec un AGV à chaîne assez longue (chaîne de cinq carbones), nous pouvons supposer que le phénomène de sorption est encore plus faible sur les AGV plus courts, la tendance générale voulant que plus une molécule est longue et ramifiée, plus elle aura tendance à être sorbée. De plus, il est généralement admis que plus un soluté est hydrophobe, plus il aura tendance à s'adsorber sur la matière organique. Cette hydrophobicité peut être estimée par comparaison de la solubilité dans l'eau et du coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) des différents AGV, récapitulées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Solubilité dans l'eau et K_{ow} des AGV.

Acide	Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	Log K_{ow} (25°C)
Acétique	infinie	-0,17
Propionique	infinie	0,33
Butyrique	infinie	0,79
valérique	25	1,39
Hexanoïque	9,7	1,92

La valeur de Log K_{ow} de l'acide valérique correspond à une valeur élevée par rapport aux autres AGV (sauf l'acide hexanoïque), ce qui renseigne sur son caractère hydrophobe et donc à sa forte tendance à être sorbée sur la matière organique. La sorption d'AGV sur les acides acétique, propionique et butyrique doit donc être inférieure à ce qui a été mis en avant sur l'acide valérique.

Cependant, les écarts observés entre concentrations à l'équilibre et concentration attendues sont faibles et restent dans des valeurs proches de l'incertitude de la CPG (environ 5 % pour cet acide), ce qui nous pousse à relativiser les résultats obtenus. Il est en effet possible que les écarts observés soient simplement des incertitudes matérielles et non dus aux phénomènes de sorption.

2.2.1.4 Conclusion

La première partie de cette étude réalisée sur matrice simple permet de conclure sur deux points :

- la sorption sur matrice « bois » semble être un phénomène mineur dans la gamme de concentration étudiée (gamme de concentration typique de ce qui peut être rencontré en digestion anaérobie) avec un taux de sorption situé entre 2 et 7 %.

- les écarts observés étant très proches de l'incertitude inhérente à la mesure en CPG, cela nous pousse à relativiser d'autant plus nos résultats mais nous conforte dans l'idée que le phénomène de sorption sur cette matrice, s'il existe, est presque anecdotique.

2.2.2 Sorption à MS variable

2.2.2.1 Principe de l'étude

Dans l'étude précédente, nous avons étudié le phénomène de sorption sur une matrice donnée et pour un ratio L/S de 10 (correspondant à une MS de 9 %). Les résultats obtenus nous renseignent sur la sorption éventuelle à cette MS mais il n'est pas certains que les phénomènes observés soient analogues pour des MS différentes.

L'objectif de cette étude est de caractériser l'influence de la teneur en matière sèche sur la sorption des acides gras volatils sur une matrice « bois ».

Le principe du test est une mise en contact du bois broyé avec une solution chargée en acide valérique. Dans chaque test, la concentration initiale de la solution d'acide valérique mise en contact avec la matrice solide est constante. La teneur en matière sèche de l'ensemble est néanmoins variable (ratio L/S différent) : 5,2 %, 10,9 %, 17,5 %, 24,7 % et 32,5 %. La mesure des concentrations résiduelles après mise en contact permet de caractériser l'influence de la teneur en eau sur la sorption de l'acide valérique sur du bois.

Le bois utilisé est le même que celui présenté dans la partie « II.2.2.1-Sorption à MS constante »

Une solution mère d'acide valérique, d'une concentration de 2975 mg.L^{-1} est préparée par ajout d'acide valérique pur (> 98 %) dans de l'eau déminéralisée. Le milieu initial est préparé par ajout de la solution mère d'acide valérique au bois broyé. Un ajout d'eau est effectué pour obtenir d'une part la teneur en matière sèche désirée et d'autre part la concentration initiale du milieu liquide. Dans tous les échantillons, la concentration finale en acide valérique est de $890 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$. Un échantillon blanc est préparé de la même manière que les échantillons mais sans ajout de bois. Ces blancs subiront les mêmes traitements que les échantillons (élution, centrifugation, filtration). Finalement, la concentration des blancs est prise comme référence pour chaque échantillon.

Le milieu ainsi préparé est fixé sur un éluteur rotatif, à une vitesse de 9 tr.min^{-1} pendant 24 h. Le milieu est alors récupéré, et préparé pour l'analyse des AGV.

2.2.2.2 Résultats

Les résultats de la sorption d'acide valérique sur du bois en fonction du taux de matière sèche du milieu final sont illustrés sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

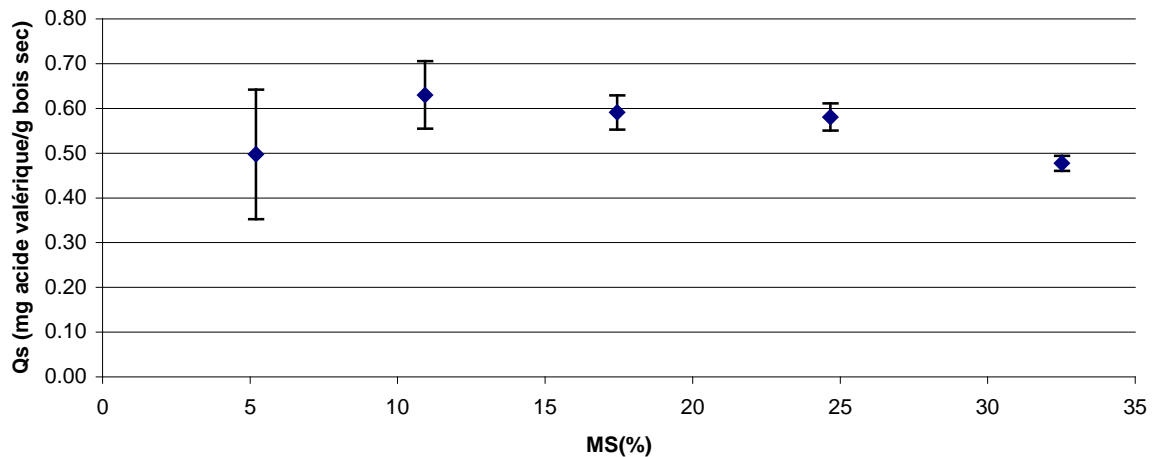


Figure 13: Sorption d'acide valérique sur du bois en fonction du taux de matière sèche.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre bien que le taux de matière sèche (*i.e.* le rapport L/S utilisé lors des tests de mise en contact) n'influe pas sur le taux de sorption de l'acide valérique, dans le cas du bois. Cette constatation est très importante puisqu'elle indique que pour une même concentration d'acide valérique en phase liquide, la quantité sorbée par unité de masse sèche de matériau ne dépend pas du taux de matière sèche mais du matériau lui-même.

En revanche, le taux de sorption restant le même, il est évident que la concentration de l'acide organique en phase liquide à l'équilibre diminue lorsque le taux de matière sèche augmente, comme l'illustre la Figure 14. Ainsi, alors que la quantité sorbée ne représente que 2,9 % de la quantité initialement introduite dans le milieu lors de l'essai à 5,2 % MS, cette quantité représente 17,7 % de la quantité initiale pour l'essai réalisé à 32,5 % MS.

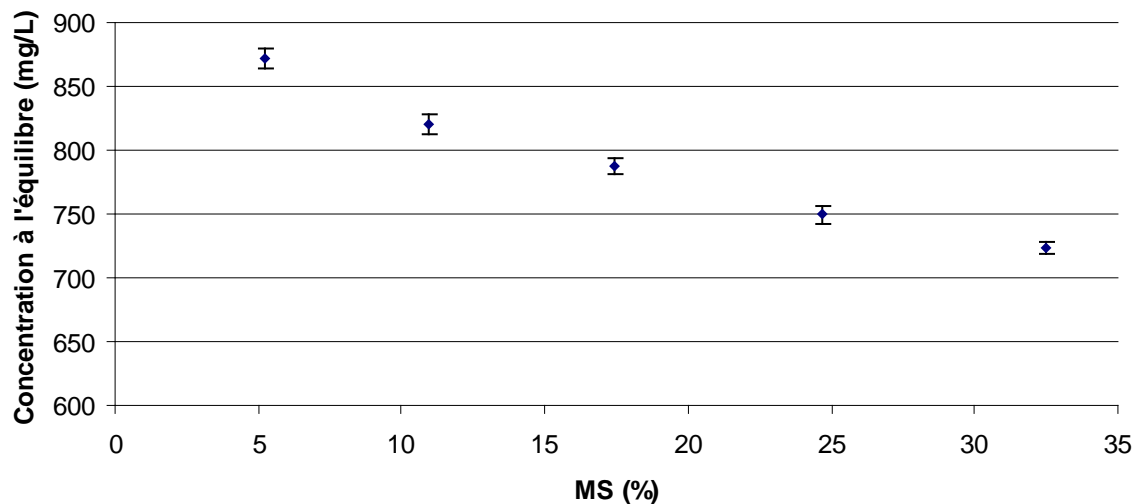


Figure 14 : Concentration d'acide valérique à l'équilibre en fonction du taux de matière sèche du milieu réactionnel.

Néanmoins, ce phénomène n'est pas préoccupant pour le processus de digestion (on pourrait en effet penser que cette quantité sorbée ne sera plus disponible à la biodégradation) étant donné que ces acides sorbés pourront être désorbés (équilibres liquide/solide) lorsque la concentration de la phase aqueuse diminuera (réversibilité du phénomène) comme nous l'avons vu en partie « II.2.2.1-Sorption à MS constante ».

Pour les essais qui seront réalisés par la suite sur le milieu de digestion, nous garderons à l'esprit ces résultats obtenus sur du bois, matériau organique non bioactif.

2.2.2.3 Conclusion

Cette étude nous a clairement montré que la teneur en matière sèche utilisée lors des tests de mise en contact n'avait pas d'influence sur le taux de sorption de la matrice « bois » à la concentration à laquelle nous avons travaillé.

Néanmoins, le taux de sorption est extrêmement faible dans la gamme de concentrations couramment rencontrée en digestion anaérobie (entre 0 et 10 g.L⁻¹) dans le cas de la matrice étudiée, comme nous l'avons vu dans la partie « II.2.2.1-Sorption à MS constante ».

3 Etude sur digestat industriel

3.1 Introduction

L'étude préliminaire réalisée sur matrice organique « bois » nous a permis de mettre au point des protocoles expérimentaux appropriés pour l'étude des équilibres liquides-solides. Nous avons ainsi pu mettre en avant des caractéristiques à la sorption d'une matrice simple.

Pour mieux comprendre la digestion anaérobie par voie sèche, il est nécessaire d'effectuer une étude similaire appliquée à des milieux de digestion industriels, par nature plus complexes, car provenant de gisements hétérogènes.

La partie suivante détaille les différents essais qui ont été réalisés sur ces matrices complexes et qui doivent nous permettre de mieux appréhender les équilibres de la matière intervenant dans les digesteurs anaérobies.

3.2 Désorption des Acides Gras Volatils d'un digestat industriel.

3.2.1 Principe de l'étude

La désorption est un phénomène physico-chimique par lequel une substance adsorbée sur une surface solide va pouvoir être relarguée dans le milieu liquide.

L'objectif du travail exposé dans cette partie est de caractériser la désorption de certains AGV naturellement présents dans un digestat industriel.

Le principe de cette étude est de mettre en contact un digestat industriel « natif », c'est à dire n'ayant subi aucun post-traitement, avec des quantités variables d'eau (*i.e.* rapport L/S variable) et de mesurer les quantités d'acides qui ont été relarguées en phase liquide.

3.2.2 Matériels et méthodes

Le milieu de digestion utilisé dans cette partie provient d'un digesteur industriel VALORGA. Bien que les étapes de pré-traitements qu'il a subies sont analogues à celles détaillées en Annexe 5, il ne provient pas du même digesteur pour la simple raison que ce dernier ne possédait pas des concentrations en AGV suffisantes pour pouvoir mener à bien l'étude de désorption sans ajout d'acide. Le digestat utilisé pour l'étude possède un taux de matière sèche de 20,1 % et un taux de matière volatile de 62,5 %. Le digesteur duquel il provient traite des ordures ménagères résiduelles.

Pour les tests de mise en contact, une certaine quantité de digestat a été mélangée à des quantités variables d'eau dans des flacons en plastique d'une contenance de 1 L. Les quantités mises en contact ainsi que la teneur en matière sèche obtenues sont récapitulées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Mise en place des tests de désorption sur digestat.

Essai	Masse de digestat (g)	Masse d'eau rajoutée (g)	Matière sèche obtenue (%)
1	250	0	20,1
2	250	25	18,3
3	250	50	16,8
4	250	100	14,4
5	250	250	10,1
6	250	500	6,7

Après ajout d'eau au digestat industriel, le flacon est disposé sur un éluteur rotatif à une vitesse de 9 tr.min^{-1} pendant 3 h, temps de mise en contact dont le choix a été discuté dans la partie « II.2.1-Etude du temps de contact ». Ce protocole sera utilisé dans la totalité des essais réalisés sur digestat. Le milieu est ensuite prélevé et préparé pour l'analyse des AGV.

3.2.3 Résultats

Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 15.

Seuls les acides acétique et propionique ont pu être suivis sur la gamme complète d'ajouts d'eau, les autres acides étant présents à des concentrations initiales trop faibles. Cependant, le suivi de ces deux composés fournit des résultats concluants.

En effet, la Figure 15 montre que, lorsque l'on ramène les concentrations obtenues après lixiviation au volume initial de liquide présent dans le digestat (20,1 % de MS), les concentrations semblent tendre vers une valeur constante, ce qui laisserait à penser que les acides gras sont présents uniquement en phase aqueuse et peu adsorbés sur le solide. Ainsi, dans le cas où une partie des acides serait adsorbée en phase solide, la quantité d'acide ramenée au volume initial augmenterait avec l'ajout d'eau (établissement d'équilibre liquide/solide établi par gradient de concentration entre les AGV présents en phase liquide et les AGV adsorbés), or ce n'est pas le cas.

3.2.4 Conclusion

Cette première étude sur digestat réel nous montre qu'il n'est pas possible de conclure à une désorption des acides dans la phase liquide et donc, qu'il y a peu ou pas d'acides sorbés sur ce matériau. Elle nous permet aussi d'émettre l'hypothèse que les acides sont très majoritairement présents en phase liquide et qu'un ajout de liquide a seulement pour effet de les diluer.

Ces résultats doivent être confortés par des analyses plus fines d'adsorption d'acides sur ce matériau.

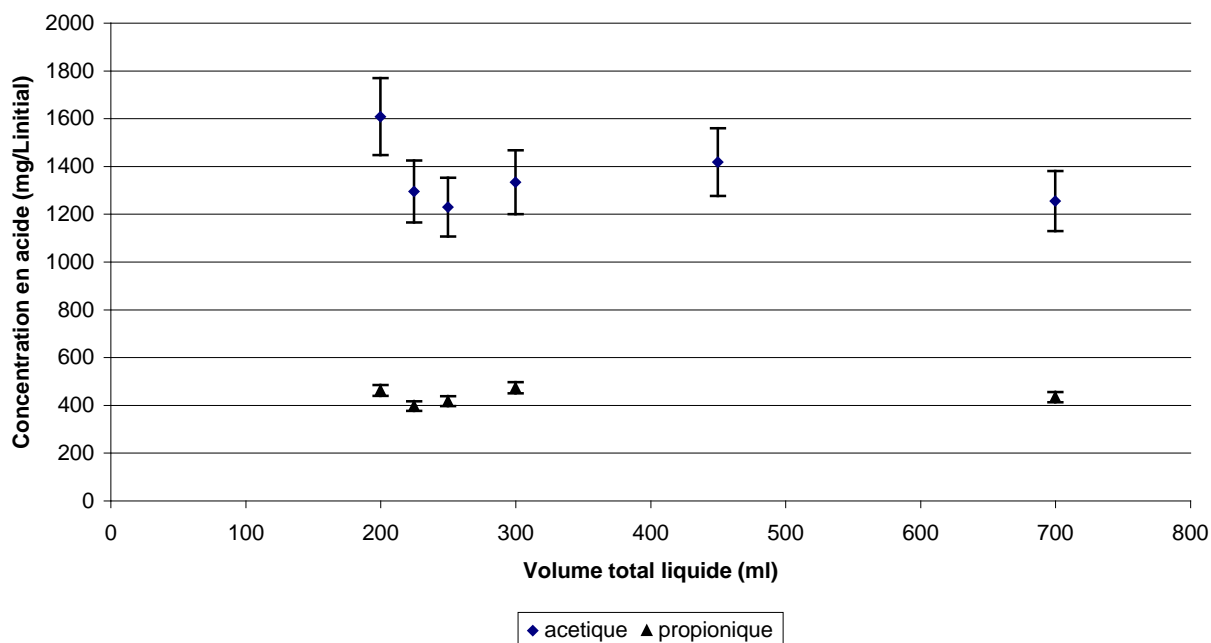


Figure 15 : Concentration en acide ramenée au volume liquide initial du digestat en fonction du volume liquide total.

3.3 Adsorption d'acide valérique sur digestat industriel

3.3.1 Principe de l'étude

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface suivant lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides (adsorbants) selon divers processus plus ou moins intenses. C'est le processus inverse du phénomène de désorption présenté au paragraphe précédent.

L'objectif du travail exposé dans cette partie est de caractériser le phénomène d'adsorption d'AGV sur un digestat industriel. Le principe est une mise en contact d'un digestat industriel avec une solution chargée en acide valérique et une mesure, après adsorption, des concentrations en acide valérique en phase aqueuse.

3.3.2 Matériel et méthodes

Le milieu de digestion utilisé est le même que celui utilisé pour les essais de désorption.

Pour les tests de mise en contact, une certaine quantité de digestat a été mélangée à des solutions mères d'acide valérique de concentrations variables, afin d'obtenir un milieu de rapport Liquide/Solide de 10. Les quantités mises en contact ainsi que les concentrations initiales en acide valérique sont récapitulées dans le Tableau 19.

Pour chaque concentration en solution mère, un échantillon blanc est préparé dans lequel seule la solution d'acide est introduite. Ces blancs subissent les mêmes étapes de traitement que les échantillons. Les concentrations en acide obtenues font office de référence pour les concentrations des solutions mères.

Les échantillons subissent les conditions d'élution présentées précédemment. Le milieu est ensuite prélevé et préparé pour l'analyse des AGV.

Tableau 19 : Mise en place des essais d'adsorption d'acide valérique sur digestat.

Echantillon	Masse digestat (g)	Concentration de la solution mère d'acide valérique (mg.L ⁻¹)	Volume de la solution mère (mL)	Concentration initiale du liquide calculé à partir des blancs (mg.L ⁻¹)
1	247,5	200	300	121,1
2	247,5	500	300	302,7
3	247,5	1000	300	605,4
4	247,5	2000	300	1210,8
5	247,5	3500	300	2109,0
6	247,5	10000	300	6027,4
7	247,5	20000	300	12054,8

3.3.3 Résultats

Le Tableau 20 présente les résultats obtenus lors des essais d'adsorption. Il présente les écarts entre le comportement idéal sans adsorption (pour lequel la concentration à l'équilibre en phase liquide correspondrait à la concentration initiale) et le comportement des essais expérimentaux.

Cette différence est illustrée sur la Figure 16 qui présente la quantité de matière adsorbée par le matériau en fonction de la concentration à l'équilibre (*i.e.* concentration finale de la solution).

Ces résultats montrent qu'il existe bel et bien un phénomène d'adsorption de l'acide valérique sur le milieu de digestion. En effet, les différences obtenues entre concentrations à l'équilibre et concentrations initiales sont la plupart du temps supérieures à l'incertitude maximale de la CPG sur cet acide (*i.e.* 5 %) comme cela est indiqué dans le Tableau 20. Nous observons une augmentation des différences entre concentrations initiales et concentrations à l'équilibre lorsque la concentration initiale augmente.

Comparé aux résultats obtenus sur la matrice « bois », le phénomène de sorption est beaucoup plus important sur le digestat, en tout cas, de nature différente sur le digestat comme le montre la Figure 16. Il est évident que des phénomènes divers interviennent dans la rétention de l'acide valérique sur le digestat.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'hétérogénéité du digestat utilisé qui contient des matériaux très divers, susceptibles d'avoir des affinités pour cet acide supérieures à celle du bois. Nous pouvons en outre émettre l'hypothèse que la présence de flore bactérienne dans le digestat puisse être à l'origine de ces écarts par l'intermédiaire de plusieurs phénomènes : biodégradation, accumulation ou biosorption. Bien que la durée de 3 h pour les essais d'adsorption nous ait montré qu'elle ne permettait qu'une biodégradation très faible, ce phénomène peut très bien avoir lieu (bien que les concentrations des autres acides présents n'aient pas montré de variations significatives). Il est également probable que l'adsorption s'effectue sur la biomasse morte (phénomène de biosorption), les essais ayant été réalisés sur un digestat ayant jeuné. En dernier lieu, il est possible que, à cause du jeûne, les acides présents puissent avoir été accumulés rapidement par les microorganismes.

Néanmoins, même s'il est indéniablement présent, le phénomène de rétention sur la matière solide semble très minime et seulement quelques milligrammes d'acides sont adsorbés par grammes de matière sèche.

Tableau 20 : Résultats obtenus lors de la sorption d'acide valérique sur digestat industriel à 20°C.

Echantillon	Concentration initiale en acide valérique en phase liquide (mg.L ⁻¹)	Concentration en acide valérique à l'équilibre (mg.L ⁻¹)	Ecart (%)	Sorption (mg.kg ⁻¹ MS)
1	121,1	121,2	0	0,0
2	302,7	263,3	11,7	0,34
3	605,4	563,0	7,0	0,40
4	1210,8	1148,0	5,2	0,60
5	3027,1	1864,2	5,4	1,87
6	6027,4	5311,6	11,9	6,82
7	12054,8	11169,9	7,3	8,44

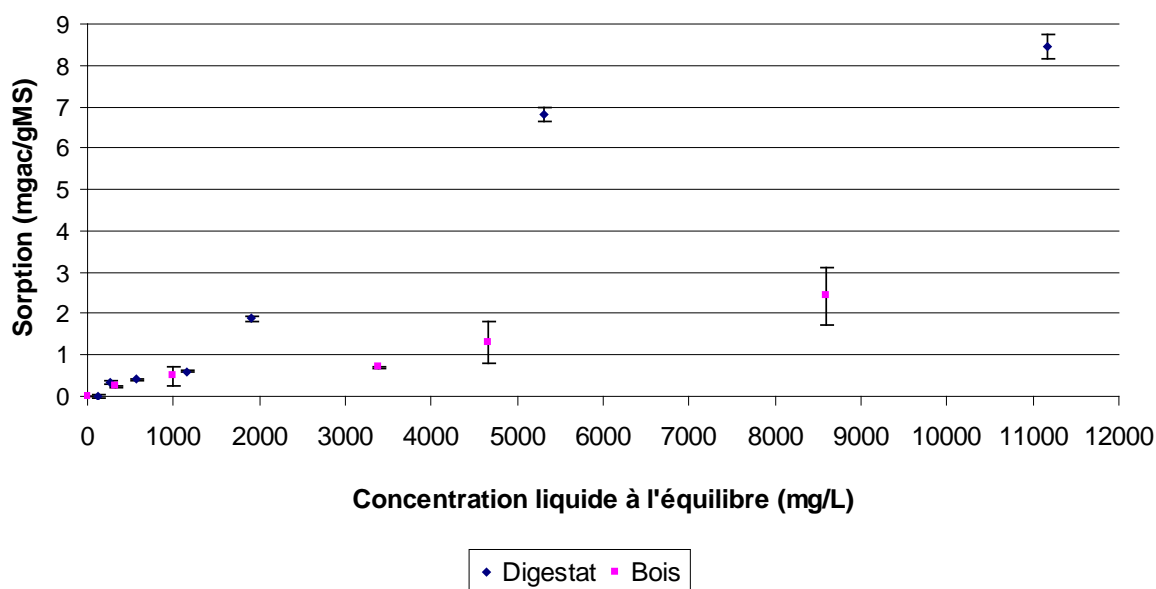


Figure 16 : Sorption de l'acide valérique sur digestat industriel en fonction de la concentration à l'équilibre en phase liquide à 20°C et comparaison avec le bois.

3.3.4 Conclusion

Les résultats présentés dans cette partie montrent que des phénomènes à l'interface liquide/solide interviennent dans le milieu de digestion étudié et que ces phénomènes sont plus marqués que dans la matrice organique non bioactive étudiée précédemment.

Ces phénomènes peuvent cependant avoir différentes causes : phénomènes de surface due à l'hétérogénéité des matériaux présents dans le digestat ou phénomènes biologiques. S'il est impossible d'approfondir cette étude en comparant le comportement à la sorption des

centaines de matériaux différents entrant dans la composition du digestat étudié, il est possible de mettre en place une expérimentation permettant de savoir si ce phénomène est de nature biologique.

Dans tout les cas, il est clair que ce phénomène ne limite pas le processus global de digestion anaérobie tant les quantités piégées sont faibles par rapport aux quantités présentes dans la phase liquide.

3.4 Adsorption d'acide valérique sur digestats à activités biologiques différentes

3.4.1 Principe de l'étude

Nous avons vu ci-avant que des phénomènes dont les mécanismes sont similaires à de la sorption étaient probablement présents dans les milieux de digestion, sans pouvoir différencier s'ils provenaient de processus physico-chimiques dus aux affinités à la sorption complexes des milieux de digestion, par essence hétérogène ou s'ils étaient dus à la microbiologie du matériau.

L'objectif de l'étude qui suit est de mettre en avant le fait que cette sorption soit de nature biologique ou non, c'est-à-dire de savoir si ce sont les bactéries présentes dans le milieu qui sont responsables du piégeage de l'acide valérique dans le milieu alors qu'il n'y a pas ou très peu de dégradation.

Le principe de cette étude est assimilable à l'étude de l'adsorption sur digestat présentée précédemment, à la différence que l'étude sera menée sur deux digestats provenant d'un même gisement mais avec des activités biologiques différentes.

3.4.2 Matériel et méthodes

Le milieu de digestion qui a été utilisé dans cette partie provient d'un digesteur industriel VALORGA dont les caractéristiques sont présentées en Annexe 5.

A partir de ce gisement unique, deux matériaux différents ont été mis au point.

Le premier, que nous nommerons digestat « jeûné », correspond au digestat industriel ayant jeûné dans une salle à 35°C pendant une semaine. Au moment des essais, ce digestat avait une teneur en MS de 17,0 % et une teneur en MV de 49,1 %_{MS}.

Le second matériau, que nous nommerons « frais », est issu directement de la sortie d'un pilote de digestion anaérobie mis en place au laboratoire. Ce pilote, initialement rempli du digestat présenté en Annexe 5, a été alimenté de manière continue avec des ordures ménagères résiduelles similaires à celles utilisées dans le digesteur industriel puisqu'elles proviennent du gisement entrant dans ce méthaniseur (gisement envoyé par l'industriel). En sortie du réacteur de laboratoire, le digestat possède un taux de matière sèche de 20,0 % et une teneur en MV de 54,3 %_{MS}. Le protocole expérimental utilisé a déjà été détaillé précédemment. La concentration initiale en acide valérique dans la solution mère est de 9200 mg.L⁻¹.

3.4.3 Résultats

Le résultat principal de cette étude est récapitulé dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Résultats des tests de sorption sur digestat à activité microbienne variable.

Echantillon	MS des tests de mise en contact (%)	Concentration à l'équilibre (mg.L ⁻¹)	Sorption (mg.g ⁻¹ _{MS})	Sorption équivalent partie « 3.3 » (mg.g ⁻¹ _{MS})
Digestat « jeuné »	13,4	1878 ±52	1,90 ± 0,02	1,81
Digestat « frais »	15,3	2048 ±100	0,80 ± 0,04	2,10

Ces résultats montrent que le piégeage de l'acide valérique est plus important sur le digestat ayant jeuné que sur le digestat frais. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières :

-accumulation rapide de l'acide valérique dans les cellules microbiennes, les bactéries présentes dans le digestat jeuné, privées de substrat pendant une longue période avant l'essai, ayant pu assimiler cet acide organique plus rapidement que dans le cas du digestat frais.

-biosorption plus importante sur le digestat jeuné que sur le digestat frais le fait étant que le jeûne probablement amené à une mort bactérienne importante.

Cependant, cette étude, bien qu'elle suggère une accumulation biologique, n'exclut pas totalement le phénomène que nous attribuons précédemment à une sorption sur la matière organique. En effet, les deux digestat utilisés, même s'ils sont issus de gisements identiques, n'ont pas les exactement les mêmes caractéristiques structurales et biologiques (*i.e.* MS et MV différentes, digestion réalisée dans des milieux différents avec un temps de séjour différent...).

Ce résultat montre aussi, comme nous l'avons montré sur le bois, que la teneur en MS n'influe pas sur la sorption. En effet, en considérant la concentration à l'équilibre obtenue dans l'essai réalisé sur le digestat jeuné et en la reportant sur la courbe obtenue dans la partie « II.3.3-Adsorption d'acide valérique sur digestat industriel », nous obtenons une valeur similaire (*i.e.* 1,81 mg.g⁻¹_{MS}).

3.4.4 Conclusion

Cette étude nous a montré qu'un phénomène de « piégeage », sans pouvoir différencier une biosorption d'une accumulation temporaire par les bactéries, était présent dans le milieu de digestion.

Cependant, ce phénomène reste d'importance minime dans la concentration étudiée puisque les quantités piégées sont très faibles par rapport aux quantités restant dans la phase liquide. Aussi, dans le cas d'une accumulation par les bactéries, l'accumulation rapide par les bactéries devrait être suivie d'une dégradation, ce qui n'a pas pu être observé sur les 3 h des tests.

4 Conclusions générales sur les équilibres

Les différents essais expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail nous ont permis d'approfondir nos connaissances du comportement de la matière concernant les équilibres entre les phases liquide et solide. Notre étude a porté tout d'abord sur une matrice organique simple pouvant rentrer dans la composition des milieux de digestion, le bois, et s'est ensuite focalisée sur le comportement de milieux de digestion industriels réels. Nous avons pu en particulier étudier les phénomènes d'adsorption et de désorption d'AGV. Lors de l'étude d'adsorption, nous avons utilisé principalement l'acide valérique pour plusieurs raisons : il fait partie du groupe des acides gras volatils mais n'était pas présent dans les digestats utilisés, ce qui rend l'étude de son comportement à la sorption possible sans le « bruit de fond »

qu'aurait pu induire sa présence dans le milieu initialement. De plus, il est beaucoup moins soluble dans l'eau (25 g.L^{-1}) que les acides présents en forte quantité (acétate, propionate) et présente un coefficient de partage octanol-eau supérieur à ceux-ci. Son éventuelle affinité à la sorption pourra donc être considérée comme supérieure à celle des autres AGV.

Nous avons ainsi pu arriver à des conclusions diverses :

-l'étude des équilibres liquide/solide sur une matrice bioactive est très complexe puisqu'elle implique de caractériser le devenir de molécules organiques dans un milieu qui, par définition, réagit biologiquement en leur présence. L'étude de la durée de mise en contact nous a permis de mettre en place un protocole d'adsorption/désorption appliqué à cette problématique en tentant de s'affranchir au maximum de cette activité tout en garantissant l'état d'équilibre entre les phases liquides et solides. Le résultat majeur est qu'une durée de mise en contact de 3 h durant les tests de lixiviation était suffisante pour atteindre les équilibres d'adsorption/désorption en s'affranchissant de la biodégradation. Cette durée a été appliquée lors de la mise en place des tests réalisés sur matrice biologique.

-l'étude réalisée sur la matrice « bois » a permis de mettre en avant un certain nombre de points. L'adsorption d'acide valérique sur cette matrice est très faible (de l'ordre de $2,5 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{MS}}$), résultat à minimiser encore à cause des incertitudes liées à l'utilisation de la CPG. De plus, le taux de sorption dépend pas de la teneur en eau du matériau (*i.e.* du rapport L/S utilisé durant les essais de lixiviation).

-l'étude réalisée sur la matrice « digestat » a permis de montrer que le phénomène avait une importance mineure sur le digestat étudié et dans la gamme de concentration étudiée (représentative de ce qui peut survenir en digestion réelle). Néanmoins, nous avons pu observer un « piégeage » de l'acide valérique beaucoup plus important que ce que nous avons mis en avant sur la matrice bois. Ce phénomène a ensuite été attribué à de l'accumulation biologique ou à de la biosorption étant donné que, pour un même gisement, il était accentué en présence d'un milieu dont l'alimentation en substrat organique avait été stoppée quelques temps avant les tests, par rapport à un milieu « frais ». Aussi, comme observé sur la matrice « bois », la teneur en eau ne semble pas influencer sur le taux de sorption de l'acide valérique, ce qui indiquerait que les propriétés structurales de la matrice solide ne sont pas ou peu modifiées avec la teneur en eau.

→ Sorption très faible des AGV sur la matière organique des digestats.

→ Majorité des AGV présents en phase liquide et donc disponible directement à la biodégradation.

→ Mesure des AGV en phase liquide largement représentative de la quantité globale.

ETUDE DE LA DIFFUSION DE MATIERE DANS UN MILIEU DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE

III ETUDE DE LA DIFFUSION DE MATIERE DANS UN MILIEU DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE.

1 Introduction : contexte et objectifs

Les milieux de digestion par voie sèche sont des matrices très mal connues que ce soit au niveau des comportements physiques mais aussi du comportement chimique de la matière. L'objectif global du projet ANAMIX est de répondre à un certain nombre d'interrogations concernant ces caractéristiques. Nous avons précédemment réalisé une étude sur le comportement de certains solutés vis-à-vis des phénomènes d'équilibres entre les phases solides et liquides.

Aussi, un des aspects auquel nous attachons une grande importance dans cette étude est le comportement à la diffusion des solutés dans les milieux de digestion secs. Nous avons vu dans l'état de l'art que l'eau est un facteur primordial pour la dégradation biologique : l'eau dissout les solutés et permet leur transport jusqu'aux sites de dégradation bactériens mais permet aussi la survie et la croissance des flores bactériennes. Elle assure donc, plus généralement, l'efficacité des processus biologiques globaux de dégradation. Outre la modification possible des cinétiques microbiennes causée par la modification de la teneur en eau que nous étudierons plus loin dans le manuscrit, il est légitime de se poser la question du comportement diffusif des solutés dans une matrice de faible teneur en eau.

Certains auteurs ont rapporté que la digestion anaérobie par voie sèche pouvait être soumise à des phénomènes complexes concernant la diffusion des solutés entrant dans les voies métaboliques de dégradation de la matière organique. Ils ont conclu que la diminution des taux d'humidité dans les digesteurs induisait une limitation de la diffusion de matière (Laubie, *et al.*, 2011, Le Hyaric, *et al.*, 2011). Les limitations diffusionnelles sont également reconnues dans la plupart des réacteurs biologiques mettant en jeu des biofilms, qu'il s'agisse de procédés aérobies (Eberl, *et al.*, 2006) ou anaérobies (Buffière, *et al.*, 1995, Buffière, *et al.*, 1998). Or cette modification des comportements diffusifs peut avoir une forte influence dans les digesteurs industriels partiellement non agités (inhibitions, accumulation...)

Or, à ce jour, aucun travail n'a été réalisé pour caractériser ce phénomène, en raison des difficultés rencontrées pour la mise au point de méthodes adaptées à ce type de milieu.

L'objectif de l'étude qui suit est donc de préciser une méthode expérimentale d'évaluation du coefficient de diffusion d'un élément simple dans les milieux de digestion par voie sèche. Cette détermination est basée sur la technique de la cellule de diffusion, adaptée aux caractéristiques complexes du milieu étudié. Cette étude sera menée sur une large gamme de teneur en eau (de 70 % à 92 %) afin de déterminer l'influence du taux d'humidité sur le comportement diffusif de la matière.

2 Principe de l'étude, choix du soluté

L'étude de la détermination du coefficient de diffusion dans un milieu de digestion s'effectue à l'aide d'un dispositif expérimental dont le fonctionnement est similaire à celui d'une cellule de diffusion couramment rencontrée en génie des procédés. La cellule de diffusion, dont les caractéristiques seront présentées plus loin est constituée d'un compartiment source rempli d'une solution chargée en élément traceur, d'une membrane constituée du matériau étudié (ici, le digestat) dans laquelle diffuse le soluté et d'un compartiment récepteur dans lequel migre le soluté après diffusion au travers de la membrane.

L'élément traceur choisi doit s'adapter à un certain nombre de contraintes liées d'une part à la complexité de la matrice étudiée (bioactive, hétérogène) et d'autre part à la prise de mesure. Le choix du soluté a donc dû s'effectuer en satisfaisant les points suivants :

→ le soluté doit être soluble dans l'eau ;

→ **le soluté suivi ne doit être ni dégradé ni formé par le processus de digestion anaérobie.** En effet, le but de l'étude est de déterminer des caractéristiques d'un milieu de digestion réel. Ne connaissant pas la durée des essais et suspectant des phénomènes de limitation de la diffusion par rapport à un milieu strictement aqueux (induisant une durée de manipulation importante), il nous était impossible de suivre des molécules organiques de types AGV ou ammoniums.

→ le soluté ne doit pas être présent dans le milieu de digestion initial ;

→ la mesure des concentrations en soluté doit se faire directement dans le milieu (pas de prélèvements de matière) ;

→ **la mesure des concentrations en soluté ne doit pas subir d'interférences** liées à la présence d'autres composés dans les milieux de digestion.

Afin de satisfaire à ces contraintes, nous avons choisi d'utiliser l'ion iodure (I^-) comme traceur, et qui sera introduit sous forme d'iodure de potassium (KI) dissous dans de l'eau déminéralisée. En effet :

-KI est très soluble dans l'eau (1270 g.L^{-1} soit $7,71 \text{ mol.L}^{-1}$) ;

-il n'est ni formé ni dégradé par les microorganismes ;

-il n'est pas présent initialement dans le digestat ;

-il peut être suivi directement dans le milieu à l'aide d'électrodes sélectives à l'iodure ;

-les ions interférant la mesure sélective d'iodure ne sont pas présents dans les milieux de digestion (CN^- , Hg^{++} , Br^- , SCN^-).

L'acquisition des données depuis les électrodes sélectives peut se faire manuellement (prise de mesure et report des valeurs sur un fichier) ou directement sur un ordinateur connecté au conductimètre, sur des pas de temps réglables.

3 Matériel et méthodes

3.1 Les cellules de diffusion

Trois cellules de diffusion identiques ont été conçues et fabriquées au laboratoire spécifiquement pour notre étude. La grande dimension de ces cellules (diamètre interne de 100 mm) est spécialement adaptée à l'hétérogénéité du milieu de digestion.

Une cellule, schématisée sur la Figure 17, est constituée de trois organes distincts : le compartiment source (1), la membrane (2) et le compartiment récepteur (3), (4), (5) et (6).

Les parties (1), (2) et (3) sont contenues dans un tube de plexiglas de diamètre 100 mm. Ce tube est fixé solidement à l'aide d'une embase et d'un sommet en PVC, reliés par 4 tiges filetées vissées sur l'embase et le sommet (non représentées sur la Figure 17 mais visible sur la Figure 18).

Le tuyau de relais (4) de diamètre 10 mm en PVC fait la jonction entre les parties (3) et (5) qui constituent le compartiment récepteur. Sur ce tube est fixée une vanne permettant la mise en charge facile de la cellule. L'organe (5) est une éprouvette graduée de 500 mL en verre. Enfin, une pompe péristaltique (6), réglée sur un débit de fixe assure l'homogénéité en concentration des parties (3) et (5) formant le compartiment récepteur, afin d'éviter tout phénomène limitant de diffusion au travers du tube (4). Le tube utilisé pour la pompe péristaltique est du tube Masterflex norprene alimentaire, ref 06402-16.

Le compartiment source (1) ainsi que le récepteur (5) sont fermés sur le sommet, afin de minimiser les phénomènes de perte d'eau par évaporation. Dans ces deux compartiments, l'agitation est continue. Le compartiment source est rempli avec un volume liquide de 1020 mL, le compartiment récepteur possède un volume total en charge de 650 mL. Le dispositif est placé dans une salle à une température contrôlée de 21°C.

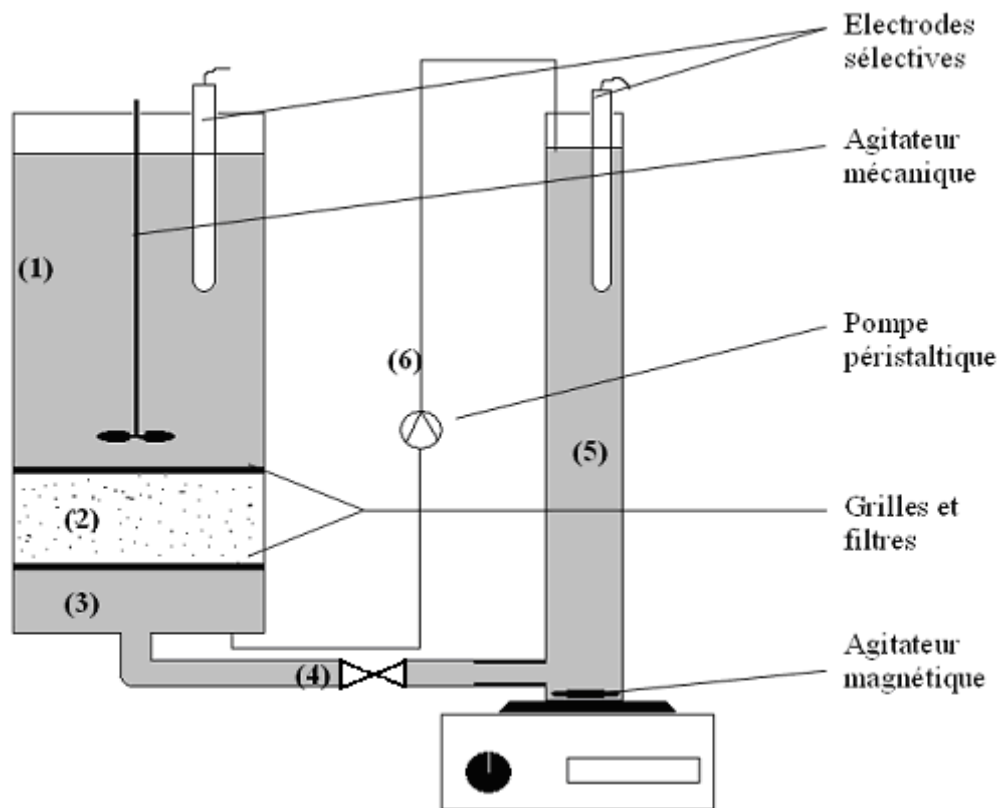


Figure 17 : Schéma de principe du dispositif expérimental de cellule de diffusion.

3.2 La membrane

La membrane, remplie de digestat industriel (dont la caractérisation est détaillée plus loin), a été conçue spécialement pour notre étude. Une coupe de cette membrane est détaillée sur la Figure 18. Le détail du dispositif de maintien de la membrane est illustré sur la Figure 19.

La membrane est maintenue fixe grâce à un système de filtre en microfibrilles de verre, de porosité de 10 μm , pressé entre deux grilles de soutien en inox, de mailles 2 mm. Deux joints circulaires en caoutchouc sont placés au dessus et au dessous du dispositif, comme illustré sur la Figure 19, afin d'éviter le passage du soluté le long des parois du tube. Cette technique est appliquée à la base et au sommet de la membrane et assure que les particules solides du milieu ne se dispersent pas dans les compartiments sources et récepteurs. Pour soutenir la partie haute du dispositif « grille-filtre-grille », un « taquet de repos » circulaire, sur lequel vient s'appuyer le joint inférieur, est collé à la paroi interne du tube en plexiglas. Enfin, un système presse-membrane circulaire en PVC est disposé sur le joint supérieur de la membrane et fixé à l'aide d'une tige de soutien en inox vissée sur le sommet de la cellule. Ce dispositif permet d'éviter tout phénomène de dilatation de la membrane et assure une épaisseur de diffusion invariable. Finalement, l'épaisseur « filtre à filtre » de la membrane est de 30 mm.

Une photographie du dispositif en charge est présentée sur la Figure 20

Le protocole de mise en charge de la membrane ainsi que les milieux de digestion utilisés pour les différents essais seront détaillés plus loin dans le document.

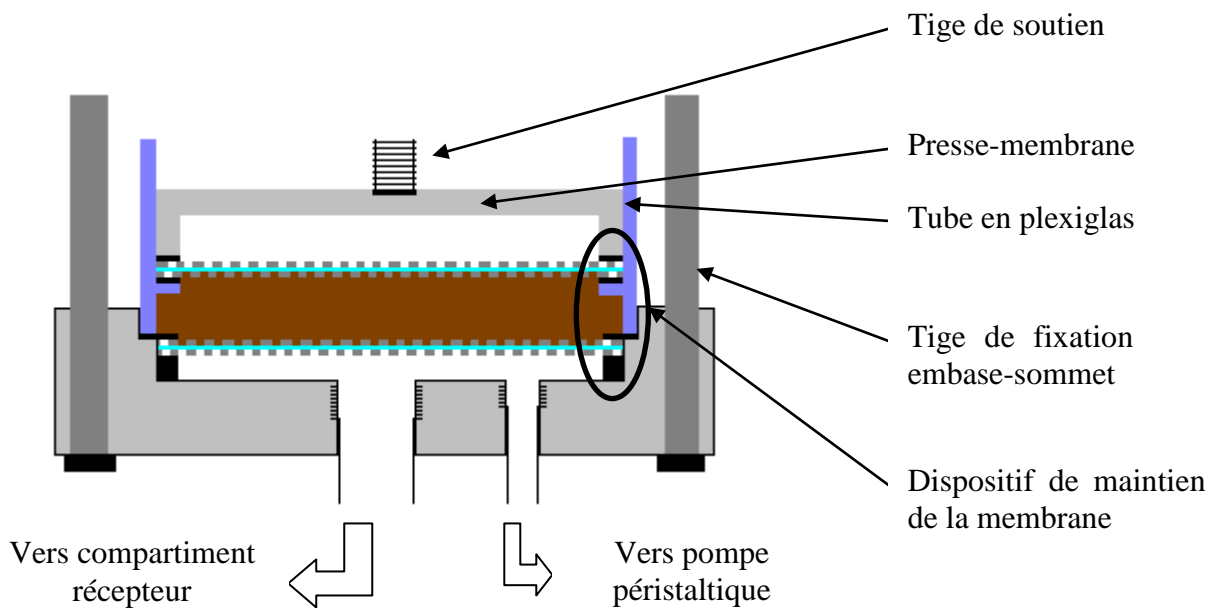


Figure 18 : Coupe médiane de la membrane de la cellule de diffusion.

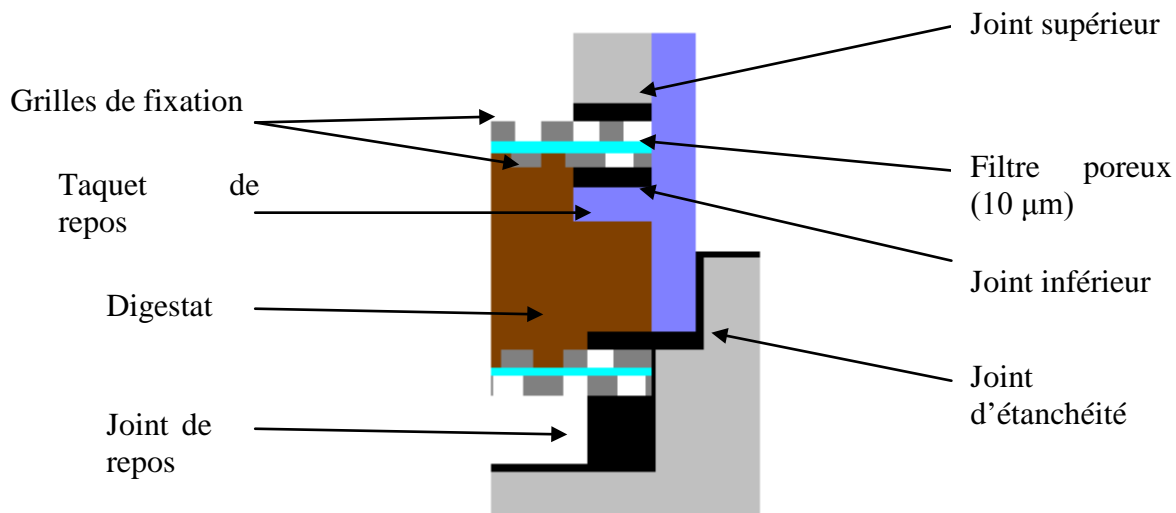


Figure 19 : Détail du dispositif de maintien de la membrane.

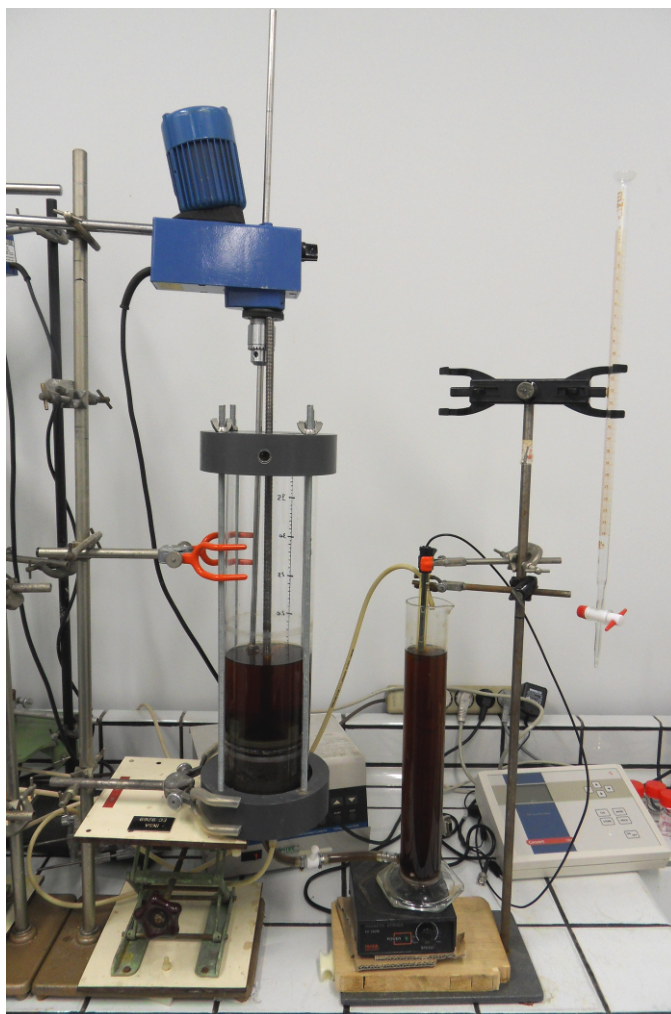


Figure 20 : Photographie de la cellule de diffusion en fonctionnement.

3.3 Iodure de potassium et dispositif de mesurage

La mesure des concentrations en iodure dans les différents compartiments s'effectue grâce à des électrodes sélectives Iodure ionique Sure-Flow Solid State Combination ISE, CAT No. 9653BNWP. La détermination de la concentration en iodure est déduite de la droite d'étalonnage réalisée dans la gamme de concentration recherchée.

La solution introduite dans le compartiment source est une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'iodure de potassium préparée par dissolution de 16,6 g de KI solide dans 1 L d'eau déminéralisée, à laquelle 20 mL de solution ISA (Ionic Strength Adjuster) ont été ajoutés afin d'augmenter la force ionique du milieu. Cet ajout est essentiel pour obtenir une valeur fiable de la mesure donnée par l'électrode sélective. Cette solution sera dénommée « solution source » dans la suite du document. La solution ISA utilisée est la iodure ionic strength adjuster, CAT. No.940011. Finalement, la concentration dans le milieu source est de $9,80 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution introduite dans le milieu récepteur est préparée en ajoutant 20 ml de solution ISA à 1000 mL d'eau déminéralisée. Cette solution sera dénommée « solution récepteur » dans la suite du document.

Pour les étalonnages, la technique de préparation est légèrement différente. On utilisera alors deux solutions spécifiques :

-une « solution mère concentrée » (obtenue par dissolution de 83 g de KI dans une fiole jaugée de 100 mL complétée à l'eau distillée) ;

-une « solution source non chargée » (obtenue par ajout de 20 mL de solution ISA à 980 mL d'eau déminéralisée) .

Les solutions étalons (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹) utilisées pour calibrer les électrodes avant chaque mesure sont préparées à partir d'une solution étalon à 0,1 mol.L⁻¹, Cat No. 945306. Les étalons sont préparés en rajoutant la solution ISA en conservant un rapport volumique solution/ISA de 50/1

3.4 Traitement des données

L'étude de la diffusion de matière s'effectue grâce à la résolution mathématique de l'équation de conservation de la masse combinée à la loi de Fick, unidimensionnelle dans notre cas (Singh, *et al.*, 1996, Zhang, *et al.*, 1997, Robinson et Stokes, 2002).

La membrane est considérée en état d'équilibre pendant les expériences, ce qui induit que pour chaque temps t , le flux de soluté qui traverse un plan du diaphragme parallèle à la surface de diffusion est partout le même. Cependant, ce flux diminue légèrement avec l'avancement de la diffusion étant donné que la différence de concentration diminue (Robinson et Stokes, 2002).

Considérons $C_s(t)$ et $C_r(t)$ les concentrations respectives en Γ dans les compartiments sources et récepteurs en fonction du temps, V_s et V_r les volumes des compartiments sources et récepteurs respectivement, l l'épaisseur de la membrane et A la section de diffusion de la membrane.

Soit \bar{D} la valeur moyenne du coefficient de diffusion D entre les concentrations C_s et C_r ; cette valeur est aussi fonction du temps.

Dans les conditions énoncées, l'expression reliant \bar{D} aux concentrations dans les deux compartiments s'écrit :

$$\bar{D} = \frac{1}{\beta t} \ln \left(\frac{C_s(i) - C_r(i)}{C_s(t) - C_r(t)} \right) \quad (\text{Eq 7})$$

Avec $C_s(i)$ et $C_r(i)$ les concentrations initiales dans les compartiments sources et récepteurs respectivement (mol.L⁻¹) et β la constante de cellule définie par :

$$\beta = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_r} \right) \quad (\text{Eq 8})$$

Théoriquement, β est déterminé en utilisant un soluté pour lequel le coefficient de diffusion est connu dans le milieu donné. Or, nous n'avons pas accès à cette donnée (pas de coefficient de diffusion d'un soluté quelconque dans le digestat) et β dépend de la géométrie de la cellule, du débit de pompe, de la vitesse d'agitation.

Pour cela, des séries de mesures ont été effectuées sur la cellule « à vide », dans les conditions de test, c'est-à-dire avec la membrane remplie d'eau en lieu et place de digestat.

Dans ce cas, le coefficient de diffusion moyen de l'iodure de potassium dans les conditions de tests est connu et est égal à :

$$\bar{D} = \left[\bar{D}_{C_s'}^0 - \frac{C_r'}{C_s'} \bar{D}_{C_r'}^0 \right] / \left(1 - \frac{C_r'}{C_s'} \right) \quad (\text{Eq 9})$$

Avec C_s' et C_r' les concentrations moyennes en soluté entre l'état initial (i) et l'état final (f), $\bar{D}_{C_s'}^0$ et $\bar{D}_{C_r'}^0$ les coefficients de diffusion afférant aux concentrations moyennes dans les compartiments source et récepteur respectivement.

$$C_s' = \left(\frac{C_s(i) + C_s(f)}{2} \right) \quad \text{et} \quad C_r' = \left(\frac{C_r(i) + C_r(f)}{2} \right) \quad \text{(Eq 10 et 11)}$$

Ainsi, après avoir calculé β « à vide », il est possible de déterminer le coefficient de diffusion dans le milieu étudié en réalisant le test de diffusion avec la cellule totale. Pour cela, le tracé de $(1/\beta) \ln[(C_s(i) - C_r(i))/(C_s(t) - C_r(t))]$ en fonction du temps donne une droite de pente \overline{D} . Le coefficient de diffusion obtenu est un coefficient de diffusion effectif, c'est-à-dire qu'il tient compte de la porosité ainsi que de la tortuosité du milieu (Shackelford, 1991, Hirono, *et al.*, 2008).

4 Etalonnage des cellules

Bien que les cellules conçues au laboratoire soient strictement identiques, elles possèdent des constantes d'étalonnage propres. La première étape de l'étude de diffusion consiste donc à déterminer la constante d'étalonnage propre à chaque cellule, c'est-à-dire le coefficient β . Cette détermination est réalisée sur la cellule vide.

4.1 Mode opératoire de mise en charge de la cellule pour étalonnage

Le protocole suivi pour la mise en charge de la cellule de diffusion pour la détermination des constantes de cellules est le suivant :

- 1 -placer le joint de repos au fond de l'embase
- 2 -placer l'ensemble grille-filtre-grille par-dessus le joint de repos
- 3 -placer le joint d'étanchéité par-dessus la grille supérieure
- 4 -placer le tube en plexiglas sur l'embase
- 5 -placer le joint dénommé « joint inférieur » sur la Figure 19 en appui sur le taquet de repos, en l'insérant par le haut du tube en plexiglas
- 6 -placer l'ensemble grille-filtre-grille au dessus du joint inférieur
- 7 -placer le joint supérieur sur cet ensemble puis déposer le dispositif presse-membrane par-dessus le joint supérieur
- 8 -insérer le sommet de la cellule sur les tiges filetées et serrer les vis de fixation au sommet (après cette étape, le dispositif est étanche au liquide)
- 9 -visser la tige de soutien afin que celle-ci vienne s'appuyer fermement sur le dispositif presse-membrane

Le dispositif est prêt pour remplissage

- 10 -placer le tube de sortie de la pompe péristaltique au dessus de l'éprouvette
- 11 -allumer la pompe péristaltique sur un débit de 11,5 mL.min⁻¹ (ce débit a été fixé lors d'une étude préliminaire dont les résultats ne sont pas présentés ici)
- 12 -placer l'agitateur magnétique au fond de l'éprouvette et remplir l'éprouvette avec 300 ml de « solution récepteur » (la solution va migrer jusqu'à l'embase par le tuyau de relai)
- 13 -attendre que quelques gouttes de liquide sortent du tube de sortie de la pompe péristaltique puis arrêter la pompe péristaltique (à ce moment là, le liquide vient mouiller le filtre inférieur sans remplir le compartiment « membrane »)
- 14 -ajouter lentement la solution récepteur dans l'éprouvette jusqu'à ce que le liquide vienne mouiller entièrement le filtre supérieur de la membrane (le volume à rajouter est légèrement différent pour les trois cellules car les taquets de repos n'ont pas exactement le

même volume, néanmoins la distance filtre à filtre est exactement la même). Finalement, le volume moyen de la membrane est de 235 mL

15 -fermer la vanne située sur le tube reliant l'embase à l'éprouvette afin d'isoler l'éprouvette du reste de la cellule

16 -rajouter la solution récepteur dans l'éprouvette jusqu'à la marque préalablement mise en place. Cette marque a été mise en place lors de manipulations préliminaires visant à déterminer le volume d'eau à ajouter dans les deux compartiments pour que les hauteurs d'eau soient égales. Finalement, les hauteurs d'eau sont égales pour un volume du compartiment récepteur de 670 mL et un volume du compartiment source de 1020 mL

17 -introduire l'agitateur mécanique dans le compartiment source et lancer l'agitation

18 -à l'aide d'un entonnoir prolongé d'un tube souple, verser lentement 1000 mL de « solution source non chargée » au dessus de la grille supérieure

19 -introduire les électrodes sélectives dans les compartiments sources et récepteurs

20 -lancer le programme informatique d'acquisition des données depuis le conductimètre, la fréquence de mesurages est fixé à 30 secondes.

21 -introduire rapidement 20 mL de « solution mère chargée » dans le compartiment source à l'aide d'une pipette automatique. Cette technique permet de limiter l'initiation de la diffusion pendant le remplissage du compartiment source, qui peut durer jusqu'à une minute.

22 -agiter vigoureusement pendant quelques secondes afin d'homogénéiser la solution source

23 -simultanément, ouvrir la vanne située sur le tube reliant l'embase à l'éprouvette et allumer la pompe péristaltique.

4.2 Résultats

4.2.1 Calcul du coefficient de diffusion utilisé pour la calibration

D'après l'équation 7, le tracé de $\ln[(Cs(i)-Cr(i))/(Cs(t)-Cr(t))]$ en fonction du temps permet d'obtenir une droite dont le coefficient directeur est $\beta \bar{D}$. Or, la valeur du coefficient \bar{D} , qui est moyennée sur la plage de concentration obtenue lors des essais doit préalablement être déterminée. Cette détermination s'effectue comme suit.

Soient V_r , V_s et V_m les volumes des compartiments récepteurs, sources et membrane respectivement. Les valeurs de ces volumes sont précisées dans la partie «4.1-Mode opératoire de mise en charge de la cellule pour étalonnage » et égaux dans les trois cellules (le volume de la membrane ne diffère que de quelques millilitres entre les trois cellules). La quantité de matière d'iodure de potassium initialement introduite dans le compartiment source est de 0,1 mol. En considérant que la matière est totalement diluée dans les trois compartiments à la fin de l'expérience, nous déterminons la concentration finale C_f en iodure dans les trois compartiments comme suit :

$$C_f = \frac{0,1}{V_s + V_r + V_m} = 5,19 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La connaissance de cette concentration finale nous permet de déterminer les concentrations moyennes dans les compartiments source et récepteur, introduites dans les équations 10 et 11.

$$C_s' = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad C_r' = 2,60 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous pouvons alors déterminer les valeurs des coefficients $\bar{D}_{C_s}^0$ et $\bar{D}_{C_r}^0$, introduits dans l'équation 9 par extrapolation des coefficients d'autodiffusion de l'iodure dans une solution

de KI en fonction de la concentration, déterminés par Mills et Kennedy en 1953 et qui sont les seules données disponibles dans la littérature (Mills et Kennedy, 1953). L'autodiffusion de I dans une solution de KI est en effet le phénomène qui se rapproche le plus de nos expériences étant donné que, hormis au temps t initial, la membrane n'est plus remplie d'eau pure mais d'une solution diluée d'iodure de potassium. Il vient alors :

$$\bar{D}_{Cs}^0 = 1,99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad \bar{D}_{Cr}^0 = 2,01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous pouvons alors calculer le coefficient de diffusion moyen \bar{D} grâce à l'équation 9 en y introduisant ces deux valeurs. Nous obtenons alors :

$$\bar{D} = 1,98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1,98 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 7,13 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

Cette valeur sera utilisée pour la calibration des cellules de diffusion. Nous remarquons néanmoins que la valeur calculée dans le cadre de nos essais expérimentaux est proche de la valeur du coefficient de diffusion en solution infiniment diluée déterminée par la valeur limite de Nernst¹² ($2,045 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

4.2.2 Résultats de la calibration des cellules

La connaissance du coefficient de diffusion moyen dans le cadre de nos essais nous permet de calculer la constante de cellule β en traçant $\ln[(Cs(i)-Cr(i))/(Cs(t)-Cr(t))]$ en fonction du temps. Le coefficient directeur de la droite obtenue est $\beta \bar{D}$.

Les résultats de cette exploitation sur les trois cellules sont synthétisés sur les Figure 21, Figure 22 et Figure 23

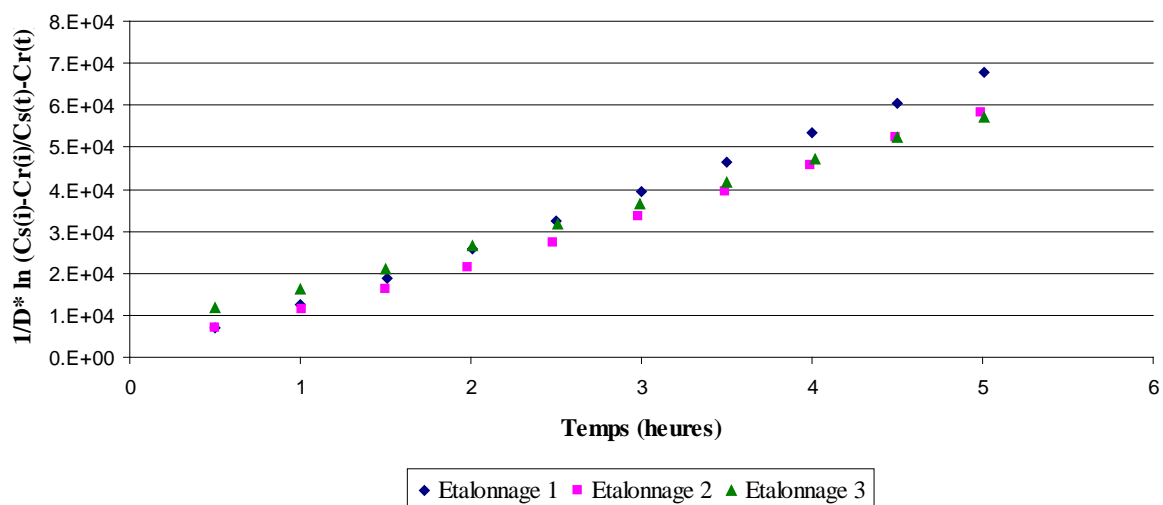


Figure 21 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 1

¹² La valeur limite de Nernst exprime le coefficient de diffusion des ions en solution infiniment diluée par la relation : $D_i^0 = \frac{RT}{ZF^2} \lambda_0$, ou Z est la charge de l'ion, F le Faraday et λ_0 la conductivité limite de l'ion

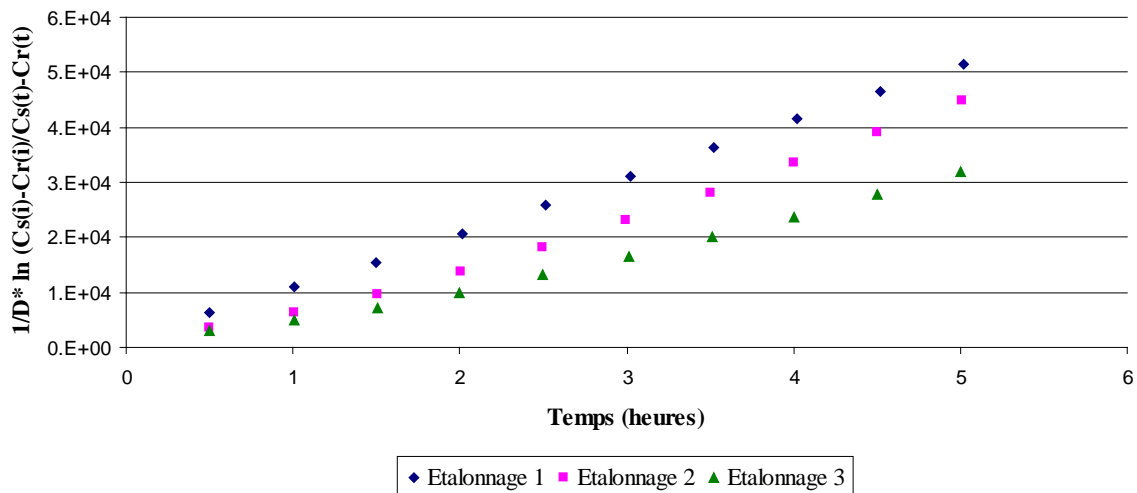


Figure 22 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 2.

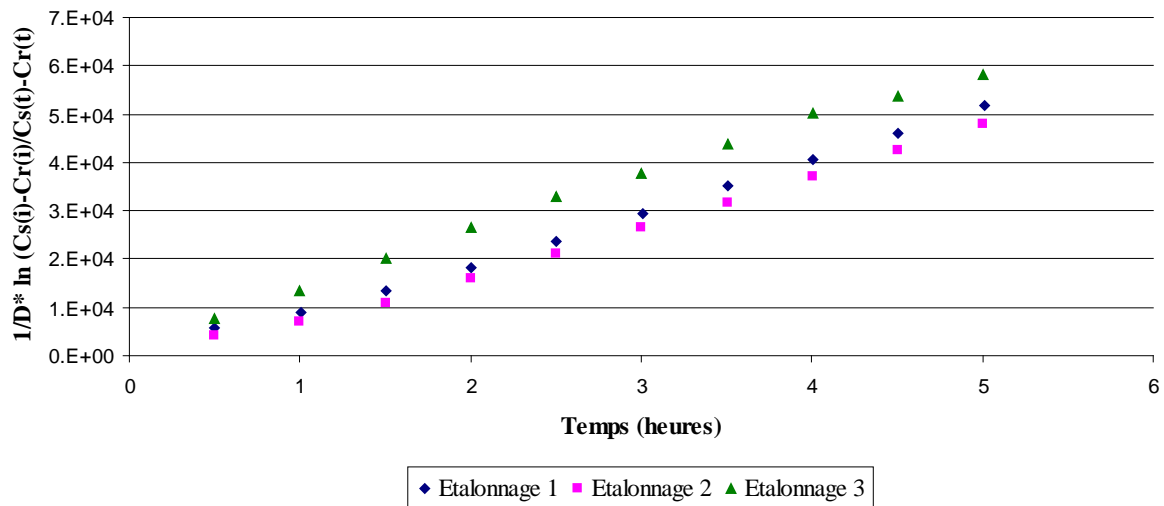


Figure 23 : Courbe d'étalonnage obtenue de la cellule 3

Les constantes d'étalonnages obtenues par exploitation de ces courbes expérimentales sont récapitulées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Constantes de cellule expérimentales.

	Moyenne β (m ⁻²)	Intervalle de confiance à 95 % (m ⁻²)
Cellule 1	1,19 x 10 ⁴	0,49 x 10 ⁴
Cellule 2	1,07 x 10 ⁴	0,14 x 10 ⁴
Cellule 3	1,09 x 10 ⁴	0,30 x 10 ⁴

La première est l'amplitude de l'intervalle de confiance obtenu lors de l'étalonnage des cellules. Ce phénomène peut être expliqué de plusieurs manières. L'explication la plus probable est liée au fait que nous n'ayons réalisé que trois essais, ce qui dégrade largement cet

intervalle de confiance. Aussi, bien que la salle dans laquelle se trouve le banc d'essai soit thermostatée à 21°C grâce à un dispositif de préchauffage de l'air entrant, il est possible que des légères variations de température aient eu lieu durant les manipulations, ce qui modifie les vitesses de diffusion de la matière et donc les constantes de cellule obtenues. Aussi, bien que chaque organe utilisé dans la membrane (joint, filtre, grille) possède une place et un ordre précis qui reste invariant d'un test à l'autre, il est possible que de légères modifications aient eu lieu entre les tests, comme par exemple une inclinaison différentes des mailles de la grille inférieure par rapport à la grille supérieure.

Ces résultats indiquent donc que la technique de mesurage utilisée ne permettra pas de déterminer un coefficient de diffusion avec une grande précision. Elle permettra néanmoins d'avoir un ordre de grandeur global de ce coefficient.

Si l'on intègre ces coefficients β à l'équation 8 en fixant les volumes des deux compartiments ainsi que l'épaisseur de diffusion, nous obtenons des rayons de diffusion de 21,5 cm, 20,3 cm et 20,5 cm pour les cellules 1, 2 et 3 respectivement, alors que le rayon de diffusion total n'excède pas le rayon interne du tube de plexiglas, c'est-à-dire 5 cm. Ceci nous informe sur le fait que les différents organes utilisés pour le montage des cellules ainsi que la géométrie finale des cellules accélèrent la diffusion de l'iodure : l'utilisation de la pompe péristaltique pour homogénéiser les différents compartiments paraît être la principale cause de ce phénomène. Néanmoins, son utilisation s'est avérée nécessaire à cause de la faible section du tube de liaison entre l'embase et l'éprouvette qui ralentissait fortement la diffusion. Lors de tests préliminaires réalisés sans cette pompe péristaltique (résultats qui ne sont pas présentés ici), la seule diffusion d'iodure au travers des deux systèmes « grille-filtre-grille » remplis d'eau a duré plus de 10 jours sans que l'équilibre chimique ne soit atteint. Nous verrons plus loin dans ce document pourquoi son utilisation est apparue indispensable pour l'étude sur digestat. Outre celui de la pompe péristaltique, se rajoutent les effets de la pesanteur (puisque le soluté migre depuis le compartiment source situé au dessus de la membrane) et de l'agitation, expliquant une surface de diffusion très importante. Néanmoins, l'utilisation d'agitateurs dans nos conditions opératoires ne peut être responsable du phénomène. En effet, les vitesses d'agitation (largement supérieure à 20 tr.min⁻¹) ainsi que les distances entre agitateurs et membrane (10 cm dans la source alors que l'agitation du récepteur n'est pas dans le même organe que la membrane) sont très loin des valeurs responsables de modifications de la constante de cellule, par abrasion par exemple, relevées par certains auteurs (Stokes, 1950, Smith, *et al.*, 2002).

4.2.3 Conclusion

L'étude préliminaire d'étalonnage des cellules a permis d'obtenir des valeurs de β de l'ordre de $1,1 \times 10^4 \text{ m}^{-2}$. L'ordre de grandeur de ces constantes de cellules laisse à penser que les différents organes utilisés dans nos manipulations ainsi que la géométrie globale de la cellule accélèrent le phénomène de diffusion de matière. En effet, pour des volumes des différents compartiments et épaisseur de diffusion connus, la constante de cellule β correspond à un rayon de diffusion de l'ordre de 20 cm, alors que le rayon de diffusion maximal n'est que de 5 cm. Aussi, l'intervalle de confiance obtenu lors de l'étalonnage montre que les résultats obtenus sont très sensibles aux conditions opératoires suivies, qui ne permettent pas d'obtenir des valeurs très précises. Néanmoins, la technique utilisée permettra d'avoir un ordre de grandeur global des coefficients de diffusion dans la matrice réelle.

5 Etude de la diffusion sur digestat industriel

5.1 Mode opératoire de mise en charge de la cellule (digestat)

Le protocole suivi pour la mise en charge de la cellule de diffusion lors de l'étude des coefficients de diffusion sur digestat est sensiblement différent du protocole utilisé pour l'étalonnage des cellules. Les étapes numérotées sont celles présentées en partie « II.4.1-Mode opératoire de mise en charge de la cellule pour étalonnage » :

- réaliser les étapes **1 à 4**
- réaliser les étapes **10 à 13**
- fermer la vanne située sur le tube reliant l'embase à l'éprouvette
- insérer l'entonnoir spécialement conçu à cet effet dans le tube en plexiglas (la base de l'entonnoir vient se positionner à la hauteur à laquelle se positionnera le filtre supérieur)
- verser le digestat dans l'entonnoir à l'aide d'une spatule
- une fois le digestat positionné sur les 3 cm, retirer l'entonnoir
- réaliser les étapes **5 à 9**
- rajouter 350 mL de la solution récepteur dans l'éprouvette (jusqu'à la marque préalablement mise en place).
- réaliser les étapes **17 à 19**
- à l'aide d'un entonnoir prolongé d'un tube souple, verser lentement 1020 mL de « solution source» au dessus de la grille supérieure
- simultanément, ouvrir la vanne située sur le tube reliant l'embase à l'éprouvette et allumer la pompe péristaltique.

5.2 Caractérisation du matériau utilisé pour les membranes

Le milieu de digestion utilisé pour la réalisation de la membrane provient de deux gisements différents. Le gisement utilisé pour les essais à 18,9 % de matière sèche (appelé digestat CH) est un digestat provenant d'une installation industrielle VALORGA traitant des biodéchets et dont la composition est représentative d'un biodéchet d'hiver. Les déchets traités dans cette installation industrielle ont des caractéristiques détaillées en Annexe 3.

Le gisement utilisé pour les essais réalisés à d'autres teneurs en matières sèches correspond à la digestion anaérobie en réacteur pilote de déchets dont les caractéristiques sont présentées en Annexe 4.

Le fonctionnement ainsi que la géométrie du réacteur pilote seront présentés plus loin dans le manuscrit. Cependant, afin d'avoir une idée générale du matériau utilisé, les caractéristiques de la digestion sont les suivantes :

- l'ensemencement initial du réacteur est intégralement constitué de digestat industriel dont les caractéristiques sont détaillées en Annexe 5 ;
- le gisement de déchet est broyé à 10 mm avant son introduction dans le réacteur ;
- le temps de séjour moyen du déchet dans le réacteur est de 21 jours ;
- la teneur en matière sèche du pilote après 71 jours d'exploitation est de 26,6 %, sa teneur en matière volatile est de 44,4 %.

Ce milieu de digestion est assez représentatif du milieu interne d'un réacteur industriel. Il est ensuite stocké en chambre froide jusqu'au moment des essais. L'ajustement de la teneur en

eau du matériau utilisé pour les essais de diffusion est réalisé par ajout d'eau déminéralisée au milieu de digestion.

5.3 Résultats et discussion

Dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différentes conditions opératoires, nous traçons, pour chaque cellule et chaque teneur en eau étudiée la droite :

$\frac{1}{\beta} \text{Ln} \left[\frac{(C_s(i) - C_r(i))}{(C_s(t) - C_r(t))} \right]$ en fonction du temps, avec le coefficient β obtenu dans la partie précédente pour chacune des trois cellules. Les résultats sont illustrés sur les différentes figures 24 à 28.

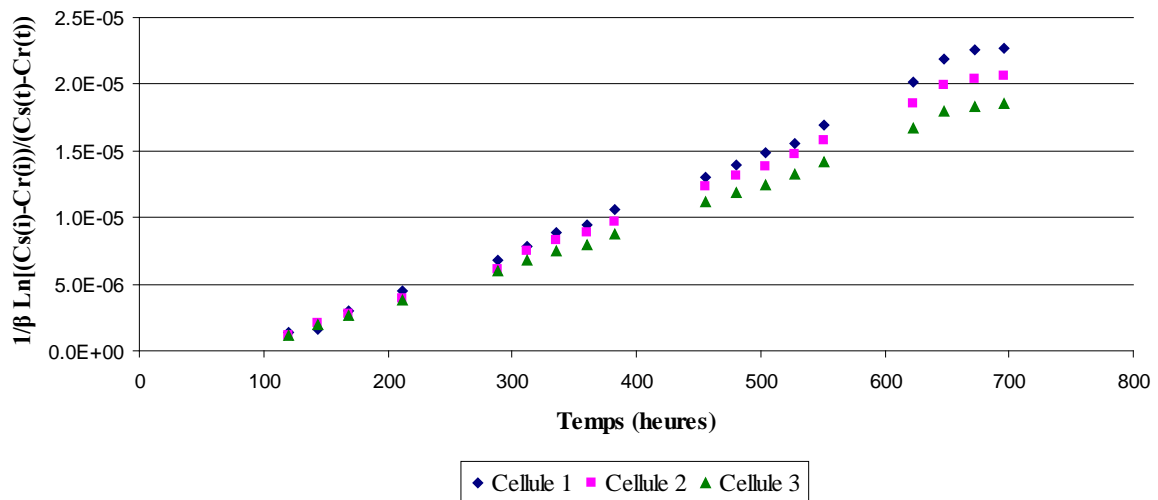


Figure 24 : Résultats expérimentaux à 25 % MS sur les trois cellules.

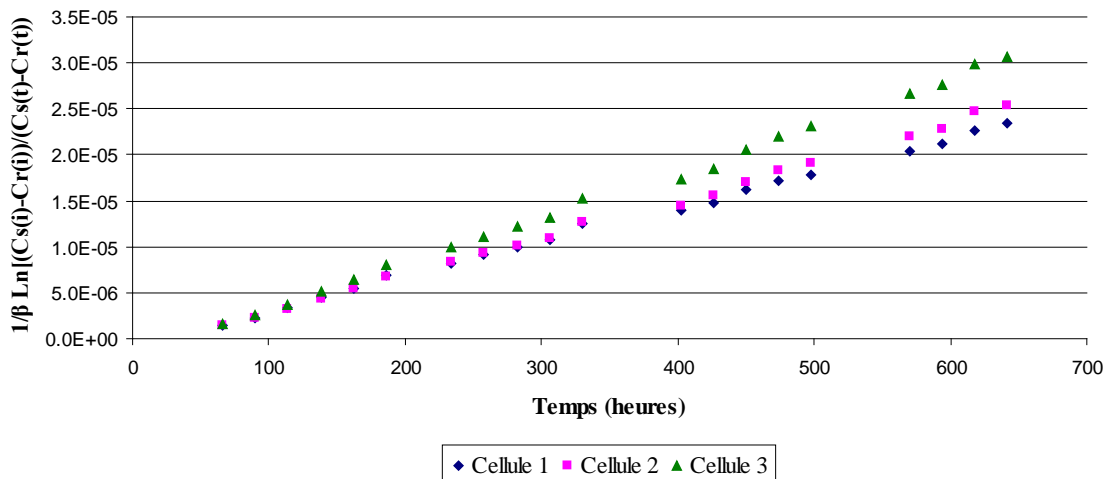


Figure 25 : Résultats expérimentaux à 18,9 % MS sur les trois cellules.

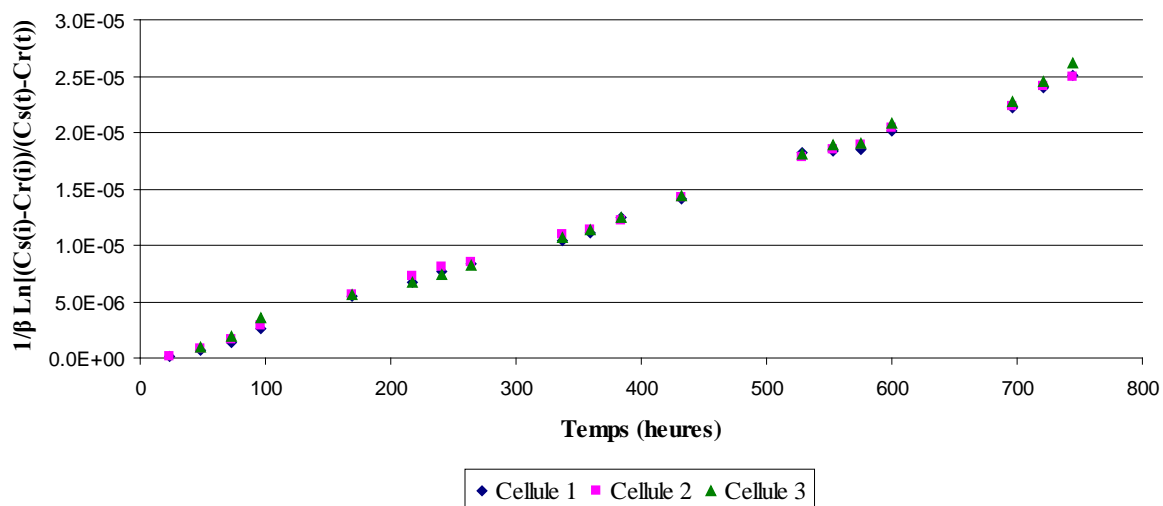


Figure 26 : Résultats expérimentaux à 15 % MS sur les trois cellules.

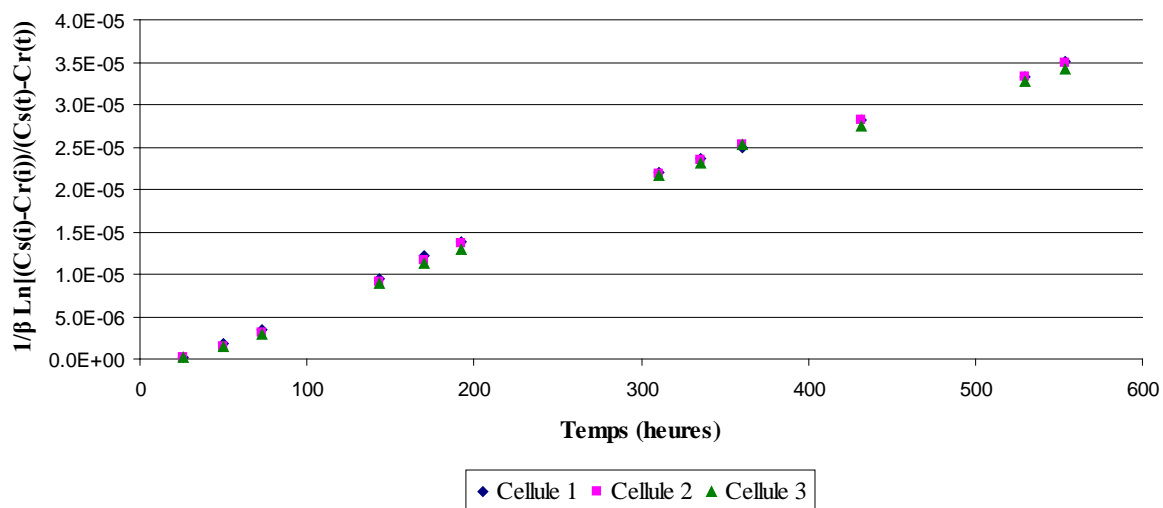


Figure 27 : Résultats expérimentaux à 11 % MS sur les trois cellules.

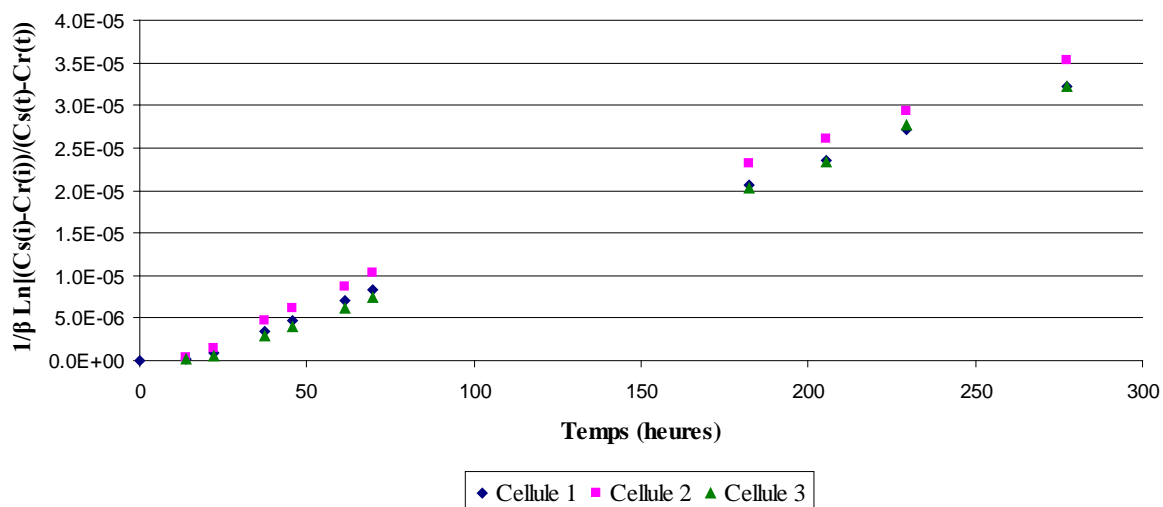


Figure 28 : Résultats expérimentaux à 8 % MS sur les trois cellules.

Après exploitation des courbes, les coefficients de diffusion effectifs peuvent être déterminés (coefficient directeur des droites obtenues). Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Coefficients de diffusion effectifs de l'iodure dans les milieux de digestion à 21°C.

MS (%)	\overline{D}_{eff} (m ² . h ⁻¹)	Intervalle de confiance à 95 % (m ² . h ⁻¹)	Coefficient de variation (%)
25	3,85 x 10 ⁻⁸	1,1 x 10 ⁻⁸	9,3
18,9	4,03 x 10 ⁻⁸	1,3 x 10 ⁻⁸	10,5
15	3,58 x 10 ⁻⁸	0,26 x 10 ⁻⁸	2,4
11	6,61 x 10 ⁻⁸	0,24 x 10 ⁻⁸	1,2
8	1,28 x 10 ⁻⁷	0,33 x 10 ⁻⁷	8,6
Eau pure	7,13 x 10 ⁻⁶		

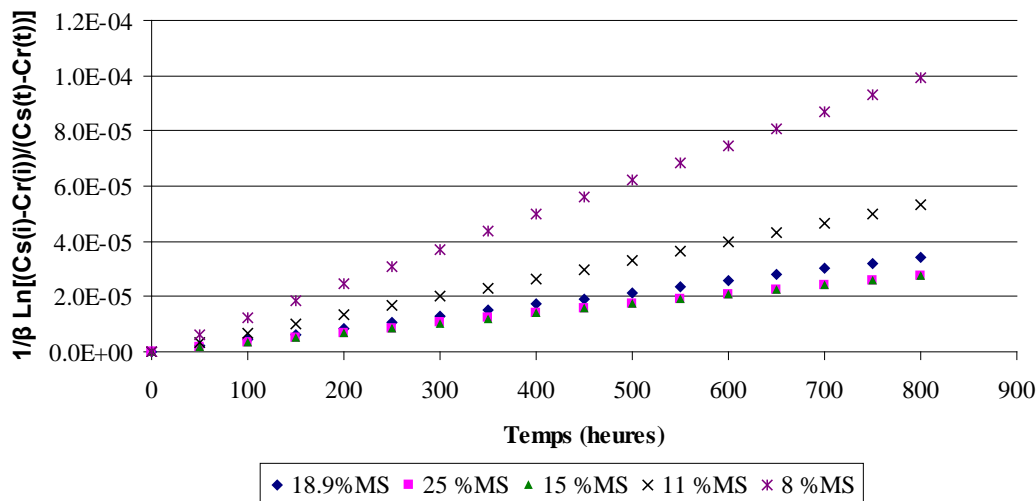


Figure 29 : Courbes de tendances obtenues pour les différents tests

Pour rappel, le coefficient de diffusion moyen de l'iodure dans l'eau à 21°C, dans la gamme de concentration étudiée est de $7,13 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. Nous remarquons une baisse très prononcée de ce coefficient de diffusion, dès 8 % de MS. De plus, nous constatons une baisse du coefficient de diffusion effectif avec l'augmentation de la teneur en matière sèche.

Nous constatons aussi que les intervalles de confiance obtenus sont assez importants dans la plupart des essais. La valeur des coefficients de variation (écart type divisé par la moyenne) illustre de manière claire ce phénomène. Ceci informe de l'influence de l'hétérogénéité des matériaux sur la vitesse de diffusion. En effet, la forte hétérogénéité en types de matériaux et en granulométrie des milieux de digestion joue un rôle majeur sur la distribution de l'eau dans la structure globale du matériau : nanopores, macropores, porosité interstitielle. Le comportement de la matière dans un milieu de digestion si complexe est donc largement influencé par les singularités structurelles. Ainsi, bien que la technique de cellules de diffusion mise en place permette de travailler sur des épaisseurs de membranes assez

importants et largement supérieures à celles généralement utilisées (souvent de l'ordre de quelques millimètres voire moins), elle est tout de même globalement influencée par la structure du matériau. Néanmoins, l'influence de la teneur en eau sur la vitesse de diffusion ressort nettement. A 8 % et 25 % de matière sèche, les coefficients de diffusion sont respectivement 50 et 185 fois inférieur à celui obtenu dans l'eau pure. Ceci souligne de forts phénomènes de limitation de la diffusion de matière dans les milieux de digestion par voie sèche. La Figure 30 illustre l'évolution du coefficient de diffusion de l'iodure obtenu lors de nos essais.

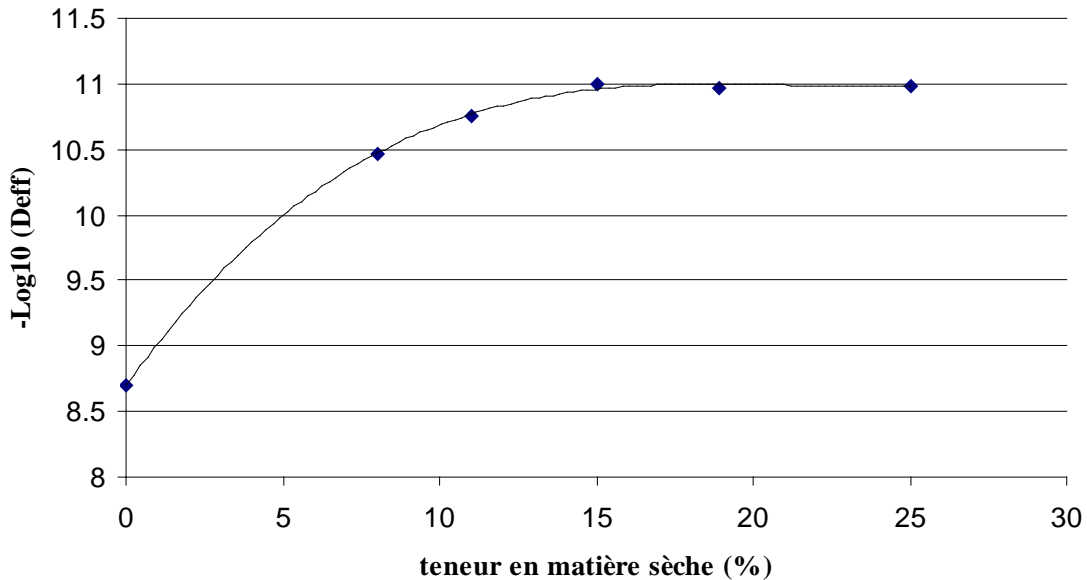


Figure 30 : Coefficients de diffusion effective en fonction de la teneur en matière sèche

Le point situé à 0 % MS constitue la valeur du coefficient de diffusion de l'iodure dans l'eau pure. Nous constatons un accroissement logarithmique de la constante de diffusion avec la teneur en matière sèche. Dès 15 % de matière sèche, la valeur du coefficient de diffusion effectif semble tendre vers une valeur limite, de l'ordre de $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. Il est très difficile de comparer les valeurs obtenues à d'autres données obtenues sur des matrices similaires, étant donné qu'il n'existe pas dans la littérature d'expériences semblables. Cependant, il est possible de rapprocher le comportement diffusif aux comportements rhéologiques de la matière, en particulier de la viscosité du milieu.

Lors de la diffusion d'un soluté A dans un solvant B, l'équation de Stokes-Einstein permet de relier le coefficient de diffusion de A dans B à la viscosité dynamique du milieu (Suárez-Iglesias, *et al.*, 2007, Parmar et Muschol, 2009). Cette relation s'écrit :

$$\bar{D}_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_B \sigma_A}$$

Où \bar{D}_{AB} est le coefficient de diffusion de A dans le solvant B ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k_B est la constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température du milieu (K), η_B la viscosité cinématique du milieu (Pa.s) et σ_A le rayon moléculaire du soluté (m). Cette relation indique en premier lieu que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité du milieu de diffusion.

La viscosité des milieux de digestion est un concept assez particulier. En effet, ces matériaux présentent des comportements rhéologiques très complexes. Seules quelques rares études ont été menées sur le comportement rhéologique des boues biologiques et différents types de

déchets traités par méthanisation (Battistoni, *et al.*, 1993, Battistoni, 1997, Battistoni, *et al.*, 2000, Garcia-Bernet, *et al.*, 2011). Appliquées aux milieux de digestion par voie sèche, ces études ont démontré que les courbes d'écoulement de ces milieux suivent le modèle plastique de Bingham et qu'ils appartiennent à la catégorie des fluides à seuil. Pour ces fluides, l'écoulement n'a lieu qu'au-delà d'une certaine valeur de contrainte, appelée contrainte seuil (τ). Leur viscosité dépend du taux de cisaillement, contrairement aux fluides newtoniens, pour lesquels le tenseur des contraintes visqueuses est une fonction linéaire du tenseur des déformations par le biais d'un facteur, la viscosité (indépendante du taux de cisaillement). Ainsi, pour les fluides à seuil, le concept de viscosité est très complexe et le milieu est caractérisé en terme de contrainte seuil et du coefficient de rigidité. Cependant, Battistoni et ses collaborateurs ont caractérisé la viscosité de certains milieux de digestion possédant de faibles teneurs en matière sèche ainsi que des contraintes seuils faibles et dont le comportement se rapproche donc des fluides Newtoniens (Battistoni, 1997). Les milieux étudiés qui se rapprochent le plus de notre matériaux sont des ordures ménagères pré-compostées et digérées en réacteur en une étape ainsi que des résidus de digestion anaérobies de boues par la technique de boues activées. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Comportement rhéologiques de certains matériaux

Matériau	MS (%)	τ (Pa)	η (Pa.s)
Ordures ménagères pré-compostées et digérées	4,8	0,4	$0,9 \times 10^{-2}$
Ordures-ménagères triées à la source	5,8	0,2	$0,6 \times 10^{-2}$
Boues traitées par boue activée	2,3	0,13	$0,2 \times 10^{-2}$

En considérant un milieu aqueux dans lequel diffuserait de l'iodure, nous avons voulu comparer nos résultats à ceux de la littérature en appliquant les valeurs de viscosité détaillées dans le Tableau 24 à l'aide la formulation de Stokes-Einstein.

Pour cela, nous utilisons la valeur de viscosité de l'eau pure ($1,002 \times 10^{-3}$ Pa.s) ainsi que la valeur du coefficient de diffusion de l'iodure dans l'eau ($1,98 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹). Cela nous permet de déterminer le terme constant :

$$\overline{D}_{AB} \cdot \eta_B = \frac{k_B T}{6\pi\sigma_A} = 1,99 \times 10^{-12} \text{ Pa.m}^2$$

Ceci nous permet de déterminer, pour chaque valeur de viscosité, une valeur théorique du coefficient de diffusion $\overline{D}_{théo}$ de l'iodure dans le milieu de digestion.

Ensuite, nous déterminons le coefficient de diffusion effectif en reportant la valeur de la matière sèche sur la courbe obtenue sur la Figure 30, (\overline{D}_{cat}). Nous remarquons que les valeurs de coefficient de diffusions théoriques calculées à l'aide des viscosités de milieux par le biais de la relation de Stokes-Einstein sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de nos manipulations.

Tableau 25 : Coefficient de diffusion de l'iodure théorique et calculé appliqué aux données du Tableau 24.

Matériau	$\overline{D}_{théo} \text{ (m}^2\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$	$\overline{D}_{cal} \text{ (m}^2\cdot\text{h}^{-1}\text{)}$
Eau	$7,14 \times 10^{-6}$	$7,14 \times 10^{-6}$
Ordures ménagères pré-compostées et digérées	$7,94 \times 10^{-7}$	$3,98 \times 10^{-7}$
Ordures-ménagères triées à la source	$1,19 \times 10^{-6}$	$2,60 \times 10^{-7}$
Boues traitées par boue activée	$3,58 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-6}$

Il est évident que les calculs réalisés pour cette comparaison sont discutables étant donné la nature même du milieu, qui n'est pas un fluide à proprement parler étant donné l'existence de particules solides qui peuvent avoir des granulométries importantes, de l'ordre du centimètre. Cependant, il est important de noter que les propriétés rhéologiques du milieu aux fortes teneurs en matières sèches varient selon la même proportion avec le coefficient de diffusion observé. L'augmentation de la viscosité apparente pourrait donc être une explication logique des variations importantes du coefficient de diffusion.

6 Conclusion

Trois cellules de diffusion adaptées au matériau étudié ont été conçues et mises en place au laboratoire. Une étude préliminaire de détermination des constantes de cellule a montré que la surface de diffusion observée était largement supérieure à la surface réelle à cause de la géométrie du système mis en place. Par contre, les résultats obtenus sur matrice réelle ont montré une limitation importante de la diffusion dans ce milieu. L'utilisation de la pompe péristaltique a donc été nécessaire pour accélérer le phénomène de diffusion et nous a permis la réalisation de plusieurs séries de mesures. De plus l'écart type important sur les différents essais d'étalonnage nous pousse à conclure que les résultats obtenus n'ont pas pour objet d'avoir une valeur précise des coefficients de diffusion mais seulement un ordre de grandeur.

Les essais réalisés sur matrice réelle, à différentes teneurs en eau, ont clairement montré une forte limitation des phénomènes de diffusion, même à partir de teneurs en matières faibles (*i.e* 8 %). Ces résultats peuvent être reliés aux caractéristiques rhéologiques des milieux concernés. Les seules études rhéologiques de la littérature réalisées sur des milieux similaires, ont montré de fortes variations de la viscosité apparente de ces milieux avec la teneur en MS. La diffusion de solutés étant inversement proportionnelle à la viscosité du milieu, la modification des comportements rhéologiques peut expliquer la forte limitation des phénomènes diffusifs. Les études réalisées sur trois cellules différentes ont mis en avant des écarts-types importants (coefficients de variation de l'ordre de 30 %) ce qui tend à montrer l'influence de l'hétérogénéité du substrat sur le comportement diffusif. Néanmoins, la forte modification du coefficient de diffusion avec la teneur en eau est indiscutable.

Les conclusions de cette étude trouvent des répercussions importantes au niveau des réacteurs industriels travaillant en voie sèche. Tout d'abord, il indique qu'en absence de tout brassage de matière, comme cela est le cas dans certains réacteurs industriels, la limitation des phénomènes diffusifs va jouer un rôle important sur l'efficacité globale des procédés. En voie humide, il est admis que le brassage joue un rôle important dans l'efficacité du processus de dégradation. En voie sèche, l'influence du brassage semble donc être encore plus importante puisque, outre l'activité bactérienne qui est ralentie en l'absence de brassage, les solutés restent en quelque sorte piégés dans la matière, puisqu'ils ont un faible pouvoir de motion

vers les sites de dégradation (les deux phénomènes étant intimement liés). Il en découle que, dans le cas des réacteurs de digestion sèche, et en particulier dans le cas de la technologie VALORGA (pour laquelle le brassage est uniquement réalisé par injection de biogaz), il pourrait être intéressant d'adapter les conditions de brassage à la teneur en matière sèche interne des milieux de digestion afin d'améliorer l'efficacité globale des réacteurs. Ainsi, les fréquences d'agitations pourraient être rapprochées en cas d'une alimentation plus riche en matière sèche, ce qui pourrait améliorer les rendements de dégradation (pour un même temps de séjour) en augmentant la probabilité de contact (et donc la surface de contact) entre substrats solubles et sites de dégradation. Il est évident qu'une étude énergétique poussée est nécessaire afin de déterminer si l'énergie supplémentaire fournie par le surplus de biogaz créé permet de compenser l'énergie utilisée pour des cycles d'agitations rajoutés.

Aussi, à l'échelle microscopique, nous pouvons imaginer qu'il existe des zones particulières, appelés « clusters » (zones d'hydrolyse, acidogenèse ou acétogenèse) dans lesquelles certains solutés peuvent s'accumuler, créant ainsi des zones inhibées. Ces phénomènes pourraient être la cause de baisse globale de l'efficacité des réacteurs.

Les résultats obtenus sur la diffusion de matière dans les milieux de digestion amènent à penser qu'une étude poussée sur l'influence du brassage sur l'efficacité globale du processus de méthanisation serait nécessaire avec pour objectif l'amélioration des conditions de brassage de la matière pour améliorer la productivité et le rendement des digesteurs industriels.

Néanmoins, cette étude permet de mieux connaître les milieux de digestion par voie sèche et les phénomènes microscopiques qui s'y rapportent.

- Forte limitation du transfert de matière par diffusion à partir de 15 % MS.**
- Influence de l'hétérogénéité du matériau sur la diffusion.**
- Limitation de la diffusion probablement liée à l'augmentation de la viscosité des milieux avec la teneur en MS.**
- Nécessité d'une agitation adéquate pour accélérer le transport des solutés.**

DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE

IV DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE DIGESTION ANAEROBIE PAR VOIE SECHE

1 Introduction

La modélisation des procédés de digestion anaérobie, apparue à la fin des années 1990, constitue un axe de recherche important puisqu'il permet d'intégrer dans un même outil l'ensemble des connaissances acquises sur le fonctionnement bio-physico-chimique des milieux de digestion. L'aspect modélisation est un outil puissant de simulation dynamique des milieux de digestion qui peut être utilisé dans un large spectre d'applications :

- compréhension** de phénomènes complexes ;
- détermination** de certains paramètres cinétiques difficilement accessible par expérimentation ;
- prédiction** des cinétiques de dégradation, rendements, évolution dynamique des milieux ;
- comparaison** rapide de différents paramètres (charge organique, temps de séjour, substrat...)

Il existe plusieurs modèles décrivant les procédés de digestion anaérobie (<METHANE>, AM2, ADM1...etc.). Depuis sa mise en place en 2002, le modèle ADM1 est le modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la digestion anaérobie car il constitue un modèle cinétique complet, intégrant les phénomènes principaux entrant en jeu dans les milieux de digestion. Aussi, de nombreuses modifications ont été apportées au modèle de base afin d'affiner la modélisation de certains phénomènes (inhibitions, désintégration/hydrolyse, croissance bactérienne...). Cependant, ce modèle a été mis en place pour la modélisation des processus biochimiques de dégradation en voie humide. Les paramètres physiques, biologiques et cinétiques utilisés sont donc relatifs aux procédés de digestion humide et sont mal adaptés aux procédés fonctionnant par voie sèche. Il est donc nécessaire d'adapter ce modèle global à la digestion par voie sèche, cette technologie étant de plus en plus utilisée en milieu industriel. Le travail de modélisation des procédés de digestion anaérobie par voie sèche que nous avons réalisé se base sur le modèle ADM1. Les modifications apportées à ce modèle ainsi que les méthodes d'implémentation seront détaillées plus loin dans le manuscrit. Le travail réalisé comporte plusieurs niveaux :

- mise en place d'une structure globale du modèle (basée sur celle de l'ADM1)
- détermination de paramètres cinétiques biologiques adaptés à la digestion par voie sèche pour les étapes de dégradation retenues (fonctionnement « batch »)
- validation sur des essais « batch » en réacteur pilote
- simulation d'un réacteur pilote en fonctionnement continu

2 Description du modèle

Le modèle mis en place est basé sur le modèle ADM1. Le modèle ADM1 est un modèle biologique structuré qui décrit les mécanismes majeurs de conversion d'un substrat organique complexe en biogaz et sous-produits de dégradation (Batstone, *et al.*, 2002, Parker, 2005, Yasui, *et al.*, 2008). Dans le modèle ADM1, la conversion de la matière organique complexe s'effectue suivant le schéma suivant : les matériaux composites (substrats complexes) sont tout d'abord convertis en hydrates de carbones, protéines et lipides durant la phase de désintégration. Ces composés sont ensuite hydrolysés en sucres simples, acides aminés et acides gras à longue chaîne. La phase suivante d'acidogénèse convertit ces produits issus de

l'hydrolyse en acides gras, acide acétique, hydrogène et dioxyde de carbone par l'action de microorganismes fermentatifs. Les acides gras formés sont ensuite transformés en acétate durant la phase d'acétogénèse. Enfin, la phase de méthanogénèse transforme l'acétate (méthanogénèse acétoclastique) ainsi que l'hydrogène et le dioxyde de carbone (méthanogénèse hydrogénotrophe) en méthane et dioxyde de carbone. Le schéma des flux métaboliques utilisés dans l'ADM1 est synthétisé sur la Figure 31.

Les dégradations biologiques sont décrites par des équations de type Monod dans lesquelles l'utilisation des substrats est couplée à la croissance microbienne. Les phénomènes de croissance et de décroissance microbienne ainsi que de nombreux phénomènes d'inhibition sont pris en compte dans ce modèle.

Au total, ce sont 24 variables d'état et 19 réactions (4 réactions d'hydrolyse, 8 réactions d'utilisation de substrat et 7 réactions d'évolution des populations microbiennes) qui sont prises en compte dans ce modèle.

2.1 Principales modifications apportées au modèle ADM1

Dans le modèle que nous proposons, nous avons décidé de regrouper les phases de désintégration, hydrolyse et acidogénèse en une seule étape de production d'acides organiques, hydrogène et dioxyde de carbone à partir de la matière organique complexe. Cette étape, appelée *DHA*, sera modélisée par une cinétique du premier ordre et caractérisée par un seul paramètre cinétique apparenté à une constante d'hydrolyse. Ce regroupement est motivé par le fait que les ordures ménagères résiduelles et les biodéchets sont majoritairement composés de cellulose pour laquelle l'étape limitante de dégradation est l'hydrolyse. Les autres composés sont plus facilement hydrolysés en matière organique soluble. De plus, la phase d'acidogénèse est souvent considérée comme une étape cinétiquement si rapide que les composés issus de l'étape d'hydrolyse ne s'accumulent pas dans le système. L'hydrolyse est donc l'étape limitante de la biodégradation des composés particuliers.

La modélisation de l'étape d'hydrolyse peut être réalisée à l'aide de plusieurs modèles : premier ordre, premier ordre avec prise en compte de la biodégradabilité du substrat, second ordre, modèle de Contois, modèle réactionnel de surface, modèle à deux phases (qui considère la colonisation de surface et la biodégradation séparément). Généralement, la cinétique de premier ordre est la plus utilisée, même si elle est imprécise pour la modélisation de certains substrats (Vavilin, *et al.*, 2008). En effet, elle implique la connaissance d'un seul paramètre (à déterminer expérimentalement pour un substrat donné) alors que les autres modèles obligent la connaissance de plusieurs paramètres qui doivent être déterminés séparément pour chaque substrat (Myint et Nirmalakhandan, 2006). Les modèles plus complexes sont cependant plus aptes à décrire les données expérimentales, surtout dans le cas de charges organiques élevées ou fluctuantes (Vavilin, *et al.*, 2008). Néanmoins, le modèle d'ordre 1 reste satisfaisant pour la modélisation de la phase d'hydrolyse en digestion anaérobie. En outre, nous ne considérons pas l'étape d'homoacétogénèse.

Nous avons aussi décidé de considérer la population microbienne comme constante à l'intérieur des milieux de digestion. Ce choix est motivé par le fait qu'en digestion anaérobie, les charges appliquées sont faibles et la croissance microbienne minimale étant donné que moins de 10 % du substrat est transformé en biomasse (Batstone, *et al.*, 2002). De plus, dans les réacteurs industriels, une partie de la biomasse présente dans le digestat sortant est recyclée en tête de réacteur avec le déchet entrant. En fonctionnement continu, la quantité moyenne de biomasse présente dans le réacteur est donc sensiblement constante. Cette hypothèse est surtout utile pour la raison suivante : elle réduit la quantité de variables d'état et de paramètres cinétiques à introduire dans le modèle. En effet, il est très difficile, voire impossible, d'avoir accès à des densités de populations précises des différents groupes trophiques dans les milieux de digestion (*i.e.* les concentrations en acétogènes, méthanogènes et hydrogénotrophes). En conséquence, pour chaque substrat « *i* » utilisé, le taux maximal de

croissance (k_m) et la concentration en biomasse (X_i) ont été fusionnés en un unique paramètre « $k_m X_i$ ». Ce paramètre, appelé « vitesse maximale de consommation en substrat », représente l'activité des microorganismes dégradant le substrat « i ». L'hypothèse d'une population bactérienne constante est une hypothèse forte mais a été mise en place pour permettre l'identification des paramètres. Lors des essais batch réalisés pour le calage des paramètres du modèle, la quantité de substrat ajoutée est faible par rapport à la quantité de matière volatile présente dans le digestat, si bien que la croissance microbienne n'aurait de toute manière pas été détectable. Dans les essais réalisés en continu, l'hypothèse est validée par le recyclage de matière en entrée de réacteur.

Une dernière modification majeure apportée au modèle concerne les substrats qui entrent en compte dans le modèle. Comme nous le constatons sur la Figure 31, le modèle ADM1 prend en compte 14 substrats et produits : matière particulaire, hydrates de carbone, protéines, lipides, acides aminés, monosaccharides, acides gras à longues chaînes (AGLC), acétate, propionate, butyrate, valérate, hydrogène, méthane et dioxyde de carbone (plus la matière inerte et la matière soluble inerte qui ne sont cependant pas des variables d'état). Nous avons fortement réduit le nombre de ces substrats. Notre modèle intègre alors les composés suivants : matière particulaire dégradable, acétate, propionate, hydrogène, méthane et dioxyde de carbone, soit 6 substrats et produits de dégradation. Cette réduction des substrats a été possible notamment grâce au regroupement des étapes de désintégration, hydrolyse et acidogénèse qui permet de s'affranchir des hydrates de carbone, protéines, lipides, acides aminés, monosaccharides et AGLC (ces composés seront pris en compte indirectement dans la stœchiométrie de dégradation). De plus, l'étape d'acidogénèse forme théoriquement des acides gras volatils variés : acétate, propionate mais aussi valérate et butyrate (Batstone, *et al.*, 2002, Barnes et Keller, 2003, Parker, 2005, Yasui, *et al.*, 2008). Dans notre modèle, butyrate et valérate n'ont pas été inclus car plus de 90 % des AGV totaux sont constitués d'acétate et propionate en condition mésophile et le butyrate est souvent non détecté ou à des niveaux très faibles (Skiadas, *et al.*, 2000, Hu, *et al.*, 2005). Les flux métaboliques pris en compte dans notre modèle sont détaillés sur la Figure 32.

En résumé, trois principales modifications ont été apportées au modèle ADM1 pour répondre au mieux aux spécificités de la digestion anaérobie par voie sèche :

- regroupement des étapes de désintégration, hydrolyse et acidogénèse en une seule nommée DHA ;
- population microbienne considérée constante et décrite par le paramètre « $k_m X_i$ » ;
- diminution du nombre de substrats et produits, passant de 14 à 6.

2.2 Unités du modèle

Comme pour l'ADM1, l'unité utilisée dans notre modèle pour le bilan de matière est la DCO (Demande Chimique en Oxygène), unité bien adaptée à l'étude des processus anaérobies. La molarité est utilisée pour les composés qui ne possèdent pas de DCO comme le CO_2 dissous ou le bicarbonate HCO_3^- . Cependant, contrairement à l'ADM1 qui utilise une unité volumique (m^3), bien adaptée à l'étude en voie humide, nous n'utilisons pas cette unité mais une unité massique (kg) qui paraît plus adéquat pour l'étude des procédés dont la teneur en matériaux solides est élevée. Nous avons ainsi choisi d'exprimer les concentrations en fonction de la masse humide du milieu de digestion : $\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour le carbone inorganique. Les unités des paramètres utilisés dans le modèle sont synthétisées dans le Tableau 26.

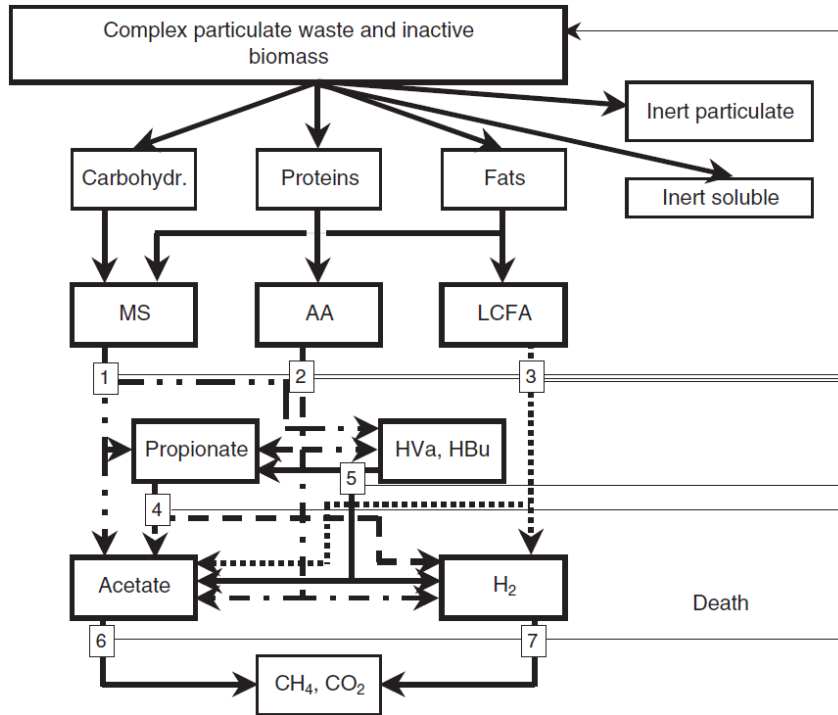


Figure 31 : Flux métabolique utilisé dans l'ADM1 (Batstone, *et al.*, 2002)

(1) acidogénèse depuis sucres simples, (2) acidogénèse depuis les acides aminés, (3) acidogénèse depuis les Acides Gras à Longues Chaînes, (4) acétogénèse depuis le propionate, (5) acétogénèse depuis le butyrate et le valérate, (6) méthanogénèse acétoclastique, (7) méthanogénèse hydrogénéotrophe.

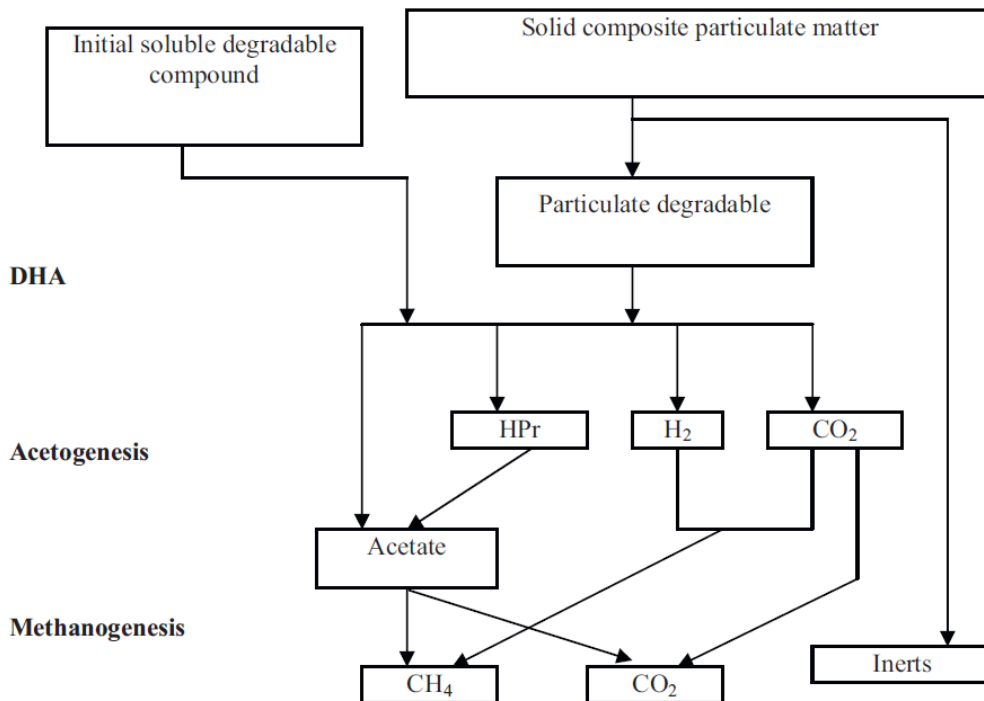


Figure 32 : Flux métaboliques utilisés dans notre modèle (Bollon, *et al.*, 2011).

Tableau 26 : Constantes et paramètres principaux du modèle

Stœchiométrie		Paramètres cinétiques et vitesses	
$\eta_{d,i}$	Coefficient stœchiométrique de formation du composé i depuis le matériau composite	k_{DHA}	Constante cinétique du premier ordre pour l'étape de DHA (j^{-1})
$\eta_{pro,i}$	Coefficient stœchiométrique de formation du composé i depuis le propionate	K_{S_i}	Constante de demi-saturation pour le composé i ($mg_{DCO}.kg^{-1}$)
Coefficients d'équilibres et constantes		ρ_j	Vitesse du processus j ($mg_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$)
$K_{a,i}$	Constantes de dissociation acido-basique ($mmol.l^{-1}$)	k_{LA}	Constante de transfert liquide-gaz (j^{-1})
$K_{H,i}$	Constante de Henry pour le composé i i ($mmol.l^{-1}.bar^{-1}$)	$k_m X_i$	Vitesse maximale de consommation du substrat i ($mg_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$)
MS	Taux de matière sèche ($kg_{sec}.kg^{-1}_{total}$)	Variables algébriques et dynamiques	
ε_g	Facteur de rétention gazeuse (V_{gas} / V_{total})	$P_{gaz,i}$	Pression partielle du composé gazeux i (bar)
R	Constante des gaz parfaits ($8.314 \cdot 10^{-5} bar.L.mmol^{-1}.K^{-1}$)	pH	$-\log_{10}[H^+]$
P_{atm}	Pression atmosphérique (1 bar)	X_i	Composé particulaire i ($mg_{DCO}.kg^{-1}$)
T	Température (K)	S_i	Composé soluble i ($mg_{DCO}.kg^{-1}$)
d	Densité	G_i	Composé gazeux i ($mg_{DCO}.L^{-1}_{gaz}$ ou $mmol.L^{-1}_{gaz}$ pour IC)
TH	Taux d'humidité (%)	G_i'	Composé gazeux i ($mmol.L^{-1}_{gaz}$)

2.3 Variables d'état

6 variables d'état (plus 3 variables additionnelles afférentes aux transferts liquides-gaz) sont incluses dans notre modèle. Ce nombre est fortement réduit par rapport à l'ADM1 (24 variables d'état) à cause des simplifications faites sur les expressions microbiennes (pas de croissance microbienne) et des modifications apportées sur les voies métaboliques de dégradation (voir Figure 32). Les variables d'état utilisées sont donc : la matière particulaire dégradable (X_d), le propionate total (S_{pro}), l'acétate total (S_{ac}), l'hydrogène soluble (S_{H_2}), le méthane soluble (S_{CH_4}) ainsi que le carbone inorganique soluble (S_{IC}). Les trois variables additionnelles permettent d'obtenir les concentrations en phase gazeuse de ces trois derniers composés.

2.4 Cinétiques

Les constantes et paramètres principaux du modèle sont synthétisés dans le Tableau 26. Les équations de vitesse sont détaillées dans le Tableau 27. Le carbone inorganique (IC), qui ne possède pas d'équivalent DCO, doit être implémenté en base molaire à l'aide d'un bilan carbone. Toutes les réactions introduisant le carbone inorganique sont alors modifiées. Par exemple, la dégradation de 1 g_{DCO} d'acétate produit 1/64 mole de carbone inorganique (1/64 mol de CO_2). Ce calcul, effectué sur tous les substrats disponibles (acétate, propionate et hydrogène), permet d'obtenir les cinétiques de formation/dégradation du carbone inorganique. Les équilibres acido-basiques sont aussi pris en compte dans notre modèle (comme dans l'ADM1) sous forme d'équations algébriques (voir la partie « III.3 -Intégration »).

2.5 Production de biogaz

Les produits de dégradation sont obtenus sous leur forme soluble. Les produits gazeux sont alors obtenus par transfert depuis la phase liquide jusqu'à la phase gazeuse. La production de biogaz (CH₄, CO₂ et H₂) est alors directement calculée à partir des concentrations dans la phase liquide par le biais d'équations dynamiques de transfert liquide-gaz comme suit :

$$\rho_{liq-gaz,i} = k_L a (S_i - K_{H,i} \cdot TH \cdot P_{gaz,i}) \quad (\text{Eq 12})$$

où $\rho_{liq-gaz,i}$ est la vitesse spécifique de transfert (mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹ ou mmol.kg⁻¹.j⁻¹ pour le IC), $k_L a$ est le coefficient global de transfert (j⁻¹), S_i est la concentration du composé i dans le liquide (mg_{DCO}.kg⁻¹ ou mmol.kg⁻¹ pour le IC), $K_{H,i}$ est la constante de Henry du gaz i (mmol.L⁻¹.bar⁻¹) et $P_{gaz,i}$ est la pression partielle du gaz i (bar). Le taux d'humidité, TH, (en kg ou litres d'eau par kg de milieu) est introduit afin d'obtenir l'unité appropriée pour $\rho_{liq-gaz,i}$ (*i.e* $K_{H,i}$ étant exprimé en mmol.L⁻¹.bar⁻¹, l'introduction du taux d'humidité permet de l'exprimer en mmol.kg⁻¹.bar⁻¹).

La résistance aux transferts de CH₄, CO₂ et H₂ est gouvernée par le film liquide et leurs diffusivités sont considérées comme étant similaire. Leurs coefficients de transfert liquide-gaz ($k_L a$) sont donc du même ordre de grandeur. La valeur de 0,19 h⁻¹ (4,56 j⁻¹) a été utilisée¹³ (Pauss, *et al.*, 1990, Smith et Stöckle, 2010).

L'expression de la pression partielle des gaz, $P_{gas,i}$, est traduite selon l'équation 13 :

$$P_{gas,i} = P_{atm} \frac{G'_i}{\sum_i G'_i} \quad (\text{Eq 13})$$

où G'_i est la concentration du composé i en phase gazeuse corrigée par l'équivalent DCO pour H₂ et CH₄ (mmol.L⁻¹_{gaz}) et P_{atm} la pression atmosphérique (1 bar)

L'expression ainsi complétée, il reste à introduire sur le bilan matière du biogaz un terme de sortie qui rende compte du soutirage du biogaz hors du système. Afin d'introduire ce terme, nous considérons que la quantité de biogaz qui entre en phase gazeuse depuis la phase liquide correspond à la quantité de biogaz qui sort du système. Il vient alors :

$$q_G = \frac{RT}{P_{atm}} m_d \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \quad (\text{Eq 14})$$

où q_G est le débit gazeux total sortant du système (L_{gaz}.j⁻¹), i représentent les composés gazeux (CH₄, CO₂ et H₂), $\rho'_{liq-gaz,i}$ correspond à $\rho_{liq-gaz,i}$ corrigé par l'équivalent DCO pour CH₄ et H₂ (mmol.kg⁻¹.j⁻¹) et m_d la masse de digestat dans le milieu (kg).

Il est alors possible d'effectuer le bilan sur la phase gazeuse par le biais d'un jeu d'équations différentielles. Cette opération sera détaillée dans la partie « III.3-Intégration ».

3 Intégration

La méthode d'implémentation dans le cas d'un fonctionnement séquentiel (batch) ou d'un fonctionnement continu est quasiment similaire mais comporte quelques modifications, en particulier en termes de flux de matières. En effet, alors que le modèle continu doit

¹³ Valeur du $k_L a$ d'une bulle de CO₂ en ascension libre dans une phase liquide uniforme en réacteur UBF dont les caractéristiques sont les suivantes : hauteur liquide : 66 cm, diamètre de la bulle à la surface : 0,38 cm, vitesse moyenne : 23,9 cm.s⁻¹, temps de contact moyen de la bulle : 3,35 s, aire interfaciale du réacteur 5,79 x 10⁻³ cm², pression partielle de CO₂ à la surface : 89 681 Pa,

obligatoirement simuler des alimentations et soutirages successifs, ce n'est pas le cas en fonctionnement séquentiel puisque le seul terme d'entrée du système se situe au début de la simulation, sous forme d'un terme représentant les conditions initiales. Par soucis de clarté, nous avons préféré séparer les méthodes d'implémentation des deux types de fonctionnements.

Tableau 27 : Matrice de Petersen pour les composés solubles (excepté le carbone inorganique).

Composante →	i	1	2	3	4	5	Vitesses, ρ_j ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)
j	Processus ↓	X_d	S_{pro}	S_{ac}	S_{H_2}	S_{CH_4}	
1	DHA des composites particulaires	-1	$\eta_{d,\text{pro}}$	$\eta_{d,\text{ac}}$	η_{d,H_2}		$k_{\text{DHA}} \cdot X_d$
2	Utilisation du propionate		-1	$\eta_{\text{pro},\text{ac}}$	$\eta_{\text{pro},\text{H}_2}$		$k_m X_{\text{pro}} \frac{S_{\text{pro}}}{K_{\text{spro}} + S_{\text{pro}}}$
3	Utilisation de l'acétate			-1		1	$k_m X_{\text{ac}} \frac{S_{\text{ac}}}{K_{\text{sac}} + S_{\text{ac}}}$
4	Utilisation de l'hydrogène				-1	1	$k_m X_{\text{H}_2} \frac{S_{\text{H}_2}}{K_{\text{sH}_2} + S_{\text{H}_2}}$
		Composite particulaire ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Propionate total ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Acétate total ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Hydrogène total ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Méthane total ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$)	

3.1 Implémentation en fonctionnement séquentiel

En considérant les modifications et les simplifications apportées, le modèle se présente sous la forme suivante :

- **6 équations différentielles** (variables d'état) pour les composés solides (X_i) et solubles (S_i)

$$\frac{dX_d}{dt} = -\rho_{X_d} \quad (\text{Eq 15})$$

$$\frac{dS_{\text{pro}}}{dt} = \eta_{d,\text{pro}} \rho_{X_d} - \rho_{S_{\text{pro}}} \quad (\text{Eq 16})$$

$$\frac{dS_{\text{ac}}}{dt} = \eta_{d,\text{ac}} \rho_{X_d} + \eta_{\text{pro},\text{ac}} \rho_{S_{\text{pro}}} - \rho_{S_{\text{ac}}} \quad (\text{Eq 17})$$

$$\frac{dS_{\text{H}_2}}{dt} = \eta_{d,\text{H}_2} \rho_{X_d} + \eta_{\text{pro},\text{H}_2} \rho_{S_{\text{pro}}} - \rho_{S_{\text{H}_2}} - \rho_{\text{liq-gaz},\text{H}_2} \quad (\text{Eq 18})$$

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \rho_{Sac} + \rho_{SH_2} - \rho_{liq_gaz,CH_4} \quad (\text{Eq 19})$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \eta_{d,IC} \rho_{Xd} + \eta_{pro,IC} \rho_{Spro} + \frac{1}{64} \rho_{Sac} - \frac{1}{64} \rho_{SH_2} - \rho_{liq_gaz,CO_2} \quad (\text{Eq 20})$$

- **3 équations dynamiques d'équilibres liquide-gaz** pour CH₄, CO₂ et H₂ couplées à des termes de débit sortant.

Le seul terme de création correspond à la quantité de biogaz issu de l'équation d'équilibre liquide-gaz, le terme de sortie correspond au soutirage hors du système. Il vient :

$$\frac{dG_i}{dt} = \rho_{liq-gaz,i} \cdot \frac{m_d}{V_{gaz}} - G_i \cdot \frac{q_G}{V_{gaz}}$$

Où G_i est la concentration en phase gazeuse du composé i exprimée en mg_{DCCO}.L_{gaz}⁻¹.

$$\text{Soit } \frac{dG_i}{dt} = \frac{m_d}{V_{gaz}} \left[\rho_{liq-gaz,i} - G_i \cdot \frac{RT}{P_{atm}} \cdot \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \right] \quad (\text{Eq 21})$$

Il est possible d'intégrer à cette expression un facteur de rétention gazeuse ε_g représentant le ratio du volume gazeux sur le volume total. Ce facteur permet d'exprimer les concentrations des espèces gazeuses par rapport au volume gazeux. Le facteur de rétention gazeuse est constant pour une géométrie de réacteur donnée. Il vient alors :

$$\frac{dG_i}{dt} = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \cdot d \cdot \left[\rho_{liq-gaz,i} - G_i \cdot \frac{RT}{P_{atm}} \cdot \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \right]$$

où d est la densité du digestat, fixée à 1,1 (masse volumique de 1,1 kg.L⁻¹).

Ce bilan, réalisé sur les 3 espèces gazeuses permet d'écrire les trois équations différentielles additionnelles sur la phase gazeuse :

$$\frac{dG_{CH_4}}{dt} = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \cdot d \cdot \left[\rho_{liq-gaz,CH_4} - G_{CH_4} \cdot \frac{RT}{P_{atm}} \cdot \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \right] \quad (\text{Eq 22})$$

$$\frac{dG_{H_2}}{dt} = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \cdot d \cdot \left[\rho_{liq-gaz,H_2} - G_{H_2} \cdot \frac{RT}{P_{atm}} \cdot \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \right] \quad (\text{Eq 23})$$

$$\frac{dG_{CO_2}}{dt} = \frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \cdot d \cdot \left[\rho_{liq-gaz,CO_2} - G_{CO_2} \cdot \frac{RT}{P_{atm}} \cdot \sum_i \rho'_{liq-gaz,i} \right] \quad (\text{Eq 24})$$

Nous avons alors introduit 3 équations supplémentaires qui font état du biogaz soutiré hors du réacteur (faisant intervenir uniquement les termes en **bleu** des équations 22, 23 et 24). Ceci a l'intérêt majeur de pouvoir connaître les volumes de biogaz présent dans et hors du réacteur.

La résolution mathématique de ce système d'équations est réalisée par l'appel à une fonction « ODE » (Ordinary Differential Equation) sous MATLAB. La simulation est réalisée sur une

durée équivalente à la durée des essais expérimentaux. Le programme ne fait donc appel qu'une seule fois à la fonction « ODE ».

-5 **équations algébriques** correspondant aux équilibres acido-basiques (OH^- , H^+ , acétate, propionate et carbone inorganique) réduites à une seule équation de résolution dynamique du pH (neutralité électrique du milieu de digestion).

Le calcul des 5 équations algébriques utilisées pour la détermination du pH s'effectue de manière similaire au calcul suivant (exemple de l'acétate).

Soit HAc/Ac^- un couple acide/base donné. Soient S_{HAc} et S_{Ac^-} les concentrations des formes acide et basique dans le milieu respectivement, $S_{\text{Ac},\text{total}}$ la concentration totale (forme acide + forme basique) de l'espèce et S_{H^+} la concentrations en ions H^+ dans le milieu. La constante de dissociation de ce couple est K_{a_Ac} . L'équilibre entre forme basique et forme acide peut être écrit sous forme :



La constante de dissociation associée au couple HAc/Ac^- dans cette réaction s'exprime comme suit :

$$K_{a_Ac} = \frac{S_{\text{Ac}^-} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{\text{HAc}}} \quad (\text{Eq 25})$$

$$\text{Or} \quad S_{\text{Ac},\text{total}} = S_{\text{Ac}^-} + S_{\text{HAc}} \quad \rightarrow \quad S_{\text{HAc}} = S_{\text{Ac},\text{total}} - S_{\text{Ac}^-}$$

L'équation 25 peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$K_{a_Ac} = \frac{S_{\text{Ac}^-} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{\text{Ac},\text{total}} - S_{\text{Ac}^-}}$$

En isolant S_{Ac^-} de cette expression, il vient :

$$S_{\text{Ac}^-} = \frac{K_{a_Ac} \cdot S_{\text{Ac},\text{total}}}{S_{\text{H}^+} + K_{a_Ac}}$$

Appliquée à l'ensemble des espèces acido-basiques intervenant dans le système, il vient :

$$S_{\text{Ac}^-} = \frac{K_{a_Ac} \cdot S_{\text{Ac},\text{total}}}{S_{\text{H}^+} + K_{a_Ac}} \quad \text{pour l'acétate}$$

$$S_{\text{Pro}^-} = \frac{K_{a_Pro} \cdot S_{\text{Pro},\text{total}}}{S_{\text{H}^+} + K_{a_Pro}} \quad \text{pour le propionate}$$

$$S_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{a_CO_2} \cdot S_{\text{IC},\text{total}}}{S_{\text{H}^+} + K_{a_CO_2}} \quad \text{pour le carbone inorganique.}$$

Pour les ions hydroxydes (OH^-), l'expression est la suivante :

$$S_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{S_{\text{H}^+}}$$

Avec K_w le produit ionique de l'eau.

Soient S_{C^+} et S_{A^-} les concentrations en cations et anions respectivement. L'équation d'électroneutralité du milieu s'écrit :

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0$$

Appliquée à notre système, cette équation s'écrit :

$$S_{Cat^+} + S_{H^+} - S_{An^-} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pro^-}}{112} - S_{OH^-} = 0 \quad (\text{Eq 26})$$

Avec S_{Cat^+} et S_{An^-} respectivement les concentrations des autres cations et anions présents dans le système. La prise en compte de ces concentrations est très difficile à paramétrer dans le modèle. Pour ce faire, le modèle calcule automatiquement une concentration globale en ions ($S_{ions} = S_{Cat^+} + S_{An^-}$) pour s'adapter au pH initial fixé en début de simulation. Cette concentration globale reste ensuite constante tout au long de la simulation.

La résolution de l'équation 26 permet au modèle de déterminer le pH interne du milieu à chaque pas de temps. L'équation de pH étant valable en milieu liquide, il est tout de même indispensable de corriger l'équation 26 avec le taux d'humidité. Finalement, l'équation de résolution du pH est la suivante :

$$S_{H^+} + S_{ions} - \frac{K_{a_{CO_2}} \cdot S_{IC,total}}{TH \cdot (K_{a_{CO_2}} + S_{H^+})} - \frac{K_{a_{Ac}} \cdot S_{Ac,total}}{64 \cdot TH \cdot (K_{a_{Ac}} + S_{H^+})} - \frac{K_{a_{Pro}} \cdot S_{Pro,total}}{112 \cdot TH \cdot (K_{a_{Pro}} + S_{H^+})} - \frac{K_w}{S_{H^+}} = 0$$

3.2 Implémentation en fonctionnement continu

L'implémentation dans le cadre continu est strictement identique à celle présentée pour le fonctionnement séquentiel en ce qui concerne les composés gazeux, c'est-à-dire pour les variables d'état G_{CO_2} , G_{CH_4} et G_{H_2} . En effet, la phase gazeuse ne subit aucune modification lors des séquences d'alimentation-soutirage. Les équations 22, 23 et 24 restent donc inchangées lors du passage en fonctionnement continu.

Par contre, la totalité des équations relatives aux composés présents en phase solide et liquide sont modifiées. Aux termes de formation/disparition des composés concernés détaillés dans les équations 15, 16, 17, 18, 19 et 20 s'ajoutent :

- un terme d'entrée (alimentation en substrat) ;
- un terme de sortie (soutirage du digestat).

Soit un système fonctionnant en régime continu et de masse constante m_{dig} . Soient Q_{in} et Q_{out} les débits massiques d'alimentation (en $kg \cdot j^{-1}$) et de soutirage respectivement ($Q_{in} = Q_{out} = Q$ puisque la masse du système reste constante). Soit $X_{d,in}$ la teneur du substrat d'entrée en matière composite dégradabile et $S_{i,in}$ la teneur du substrat d'entrée en composé i . L'équation de conservation de la masse, introduite dans les équations 15, 16, 17, 18, 19 et 20 aboutit à :

$$\frac{dX_d}{dt} = -\rho_{X_d} + \frac{Q \cdot X_{d,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot X_d}{m_{dig}}$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \eta_{d,pro} \rho_{X_d} - \rho_{S_{pro}} + \frac{Q \cdot S_{pro,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot S_{pro}}{m_{dig}}$$

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \eta_{d,ac} \rho_{X_d} + \eta_{pro,ac} \rho_{S_{pro}} - \rho_{S_{ac}} + \frac{Q \cdot S_{ac,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot S_{ac}}{m_{dig}}$$

$$\frac{dS_{H_2}}{dt} = \eta_{d,H_2} \rho_{X_d} + \eta_{pro,H_2} \rho_{S_{pro}} - \rho_{S_{H_2}} - \rho_{liq_gaz,H_2} + \frac{Q \cdot S_{H_2,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot S_{H_2}}{m_{dig}}$$

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \rho_{Sac} + \rho_{SH_2} - \rho_{liq_gaz,CH_4} + \frac{Q \cdot S_{CH_4,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot S_{CH_4}}{m_{dig}}$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \eta_{d,IC} \rho_{Xd} + \eta_{pro,IC} \rho_{Spro} + \frac{1}{64} \rho_{Sac} - \frac{1}{64} \rho_{SH_2} - \rho_{liq_gaz,CO_2} + \frac{Q \cdot S_{IC,in}}{m_{dig}} - \frac{Q \cdot S_{IC}}{m_{dig}}$$

Cette modification suffit à modéliser le comportement d'un réacteur qui est donc supposé infiniment agité.

Dans le cas des essais pilotes réalisés au laboratoire, les opérations d'alimentation/soutirage ont été effectuées uniquement les jours ouvrables de la semaine. En fonctionnement normal, le réacteur était alimenté 5 fois par semaine mais il est arrivé que le réacteur soit alimenté de manière moins stable, par exemple lors des semaines comportant des jours fériés. L'exercice le plus délicat consiste à modéliser le plus fidèlement possible ces fréquences d'alimentation.

Pour cela, nous rentrons dans le modèle une matrice « fréquence d'alimentation », nommée « *freq* » possédant $j = 7$ colonnes, dont chacune correspond à un jour de la semaine et z lignes, z correspondant au nombre de semaines de suivi du pilote. Les valeurs introduites dans la matrice sont 1 et 0. Le chiffre 1 signifie qu'il y a eu alimentation au jour défini et 0 signifie qu'il n'y a pas eu d'alimentation. La Figure 33 montre l'exemple d'une matrice d'alimentation écrite pour un suivi de 3 semaines en fréquence d'alimentation normale.

Une matrice « substrat », notée « *alim* » de 1 ligne et 6 colonnes (pour les 6 variables d'état affectées par les opérations d'alimentation) contient les teneurs en substrats d'alimentation pour les 6 variables concernées. La simulation des séquences d'alimentation/soutirage s'effectue à l'aide de ces deux matrices.

$$\begin{array}{c} \text{Lun} \text{ Mar} \text{ Mer} \text{ Jeu} \text{ Ven} \text{ Sam} \text{ Dim} \\ z=1 \\ z=2 \\ z=3 \end{array} \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \mathbf{freq}$$

Figure 33 : Exemple d'une matrice « fréquence d'alimentation » pour 3 semaines de suivi avec une fréquence d'alimentation normale (i.e. 5 fois par semaine).

$$\left[X_{d,alim} S_{pro,alim} S_{ac,alim} S_{H_2,alim} S_{CH_4,alim} S_{IC,alim} \right] = \mathbf{alim}$$

Figure 34 : Exemple d'une matrice « substrat ».

Les concentrations des 6 composés concernés par l'alimentation au jour j de la semaine z sont donc définies par :

$$A_d = \mathbf{alim} (1,1) * \mathbf{freq}(z,j)$$

$$A_{Pro} = \mathbf{alim} (1,2) * \mathbf{freq}(z,j)$$

$$A_{Ac} = \mathbf{alim} (1,3) * \mathbf{freq}(z,j)$$

$$A_{H_2} = \mathbf{alim} (1,4) * \mathbf{freq}(z,j)$$

$$A_{CH_4} = \text{alim} (1,5) * \text{freq}(z,j)$$

$$A_{IC} = \text{alim} (1,6) * \text{freq}(z,j)$$

Contrairement à la modélisation du fonctionnement séquentiel, il nous faut faire appel plusieurs fois à la fonction de résolution des équations différentielles « ODE » pour intégrer les séquences d'alimentation/soutirage. Cet enchaînement est réalisé techniquement par la mise en place de deux boucles « while » imbriquées : la première agit sur le nombre de semaine de fonctionnement (z), la seconde sur les jours de la semaine (j). Le schéma de principe du programme utilisé pour la modélisation du système continu est détaillé sur la Figure 35.

4 Caractérisation de la matière composite et aspects stœchiométriques

La connaissance des stœchiométries de dégradation de chaque substrat intervenant dans le processus de digestion anaérobie est primordiale pour la mise en place du modèle. La détermination de ces paramètres stœchiométriques est réalisée selon l'enchaînement suivant :

- connaissance fine du substrat utilisé à l'aide de mesures physico-chimiques (caractérisation poussée)
- expression de la DCO biodégradable et fractionnement de la matière organique biodégradable
- calcul des coefficients stœchiométriques

Le schéma mis en place pour cette détermination est détaillé sur la Figure 36.

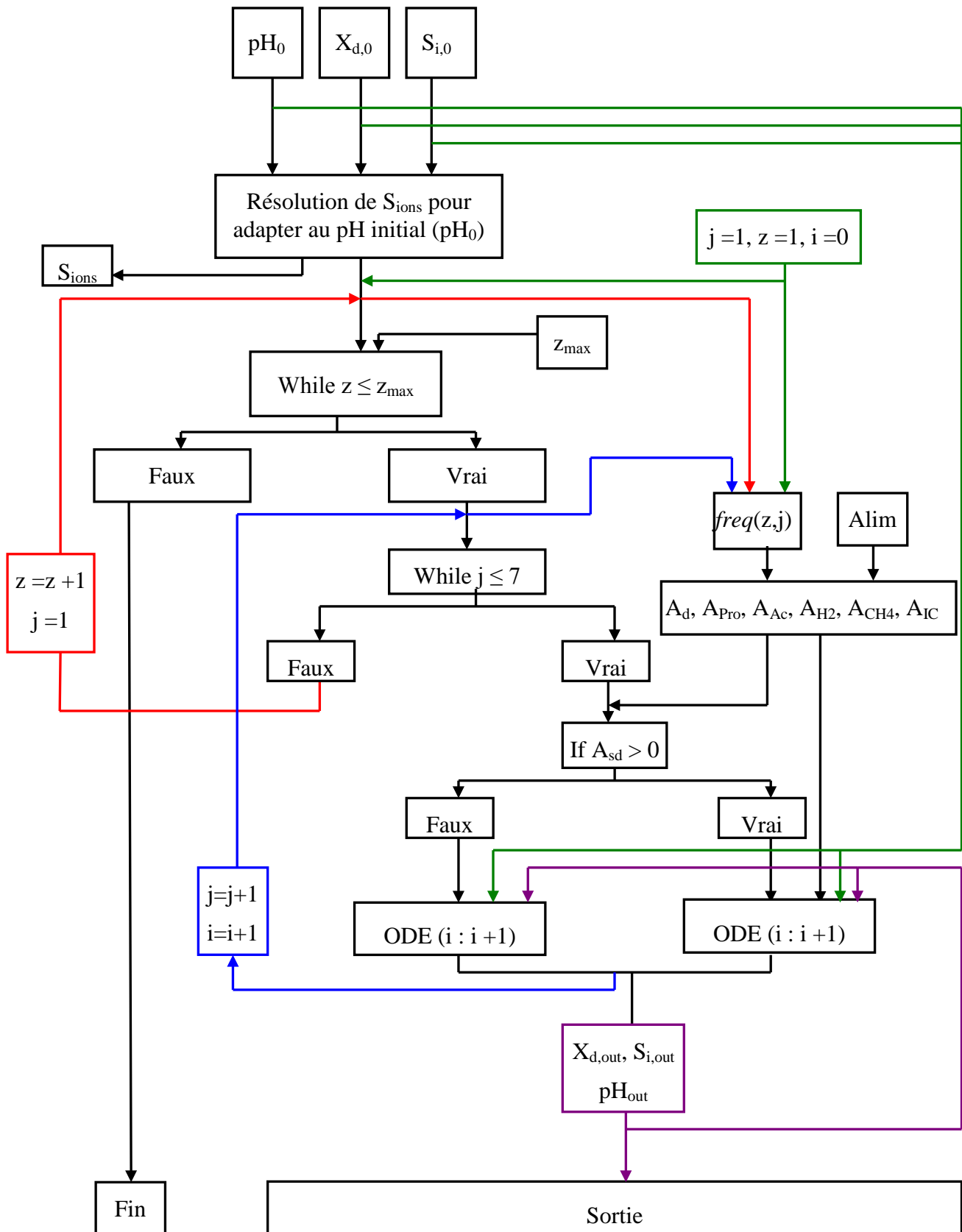
4.1 Caractérisation chimique du matériau composite étudié

Il nous faut connaître de manière précise la composition du matériau composite utilisé, en particulier la composition massique en termes de protéines, lipides et hydrates de carbone. Pour cela, une caractérisation physico-chimique complexe du déchet utilisé dans nos essais (batch et pilote) a été réalisée au LGCIE de l'INSA de Lyon dans le cadre du projet ANAMIX. Une partie de ces résultats est exposée dans le Tableau 28. La caractérisation complète est détaillée en Annexe 4

Les fractions solubles, cellulosiques, hémicellulosiques et résiduelles sont issues de la caractérisation d'après la méthode de Van Soest alors que les teneurs en protéines et lipides sont déterminées séparément (méthode Lowry et extraction Soxhlet respectivement). Cependant, la fraction biodégradable des hydrates de carbone ne peut pas être obtenue directement par exploitation des résultats donnés par la méthode de Van Soest. En effet, cette méthode ne permet pas de différencier les hydrates de carbone dégradables des hydrates de carbone non dégradables. Il est nécessaire de réaliser des étapes intermédiaires dont la première est la détermination des équivalents DCO de chaque fraction simple.

Tableau 28 : Caractérisation physico-chimique du gisement de déchet étudié

MS (%)	MV (% _{MS})	Soluble (% _{MV})	Cellulose (% _{MV})	Hémicellulose (% _{MV})	Résiduelle (% _{MV})	Protéines (% _{MV})	Lipides (% _{MV})
55,1	61,7	40,3	32,0	10,8	16,9	4,79	1,07



Remarque : Les instructions fléchées en vert (→) ne sont valides que lors du premier appel à ODE

Figure 35 : Schéma de principe du programme de résolution du système d'équations avec séquences d'alimentation/soutirage.

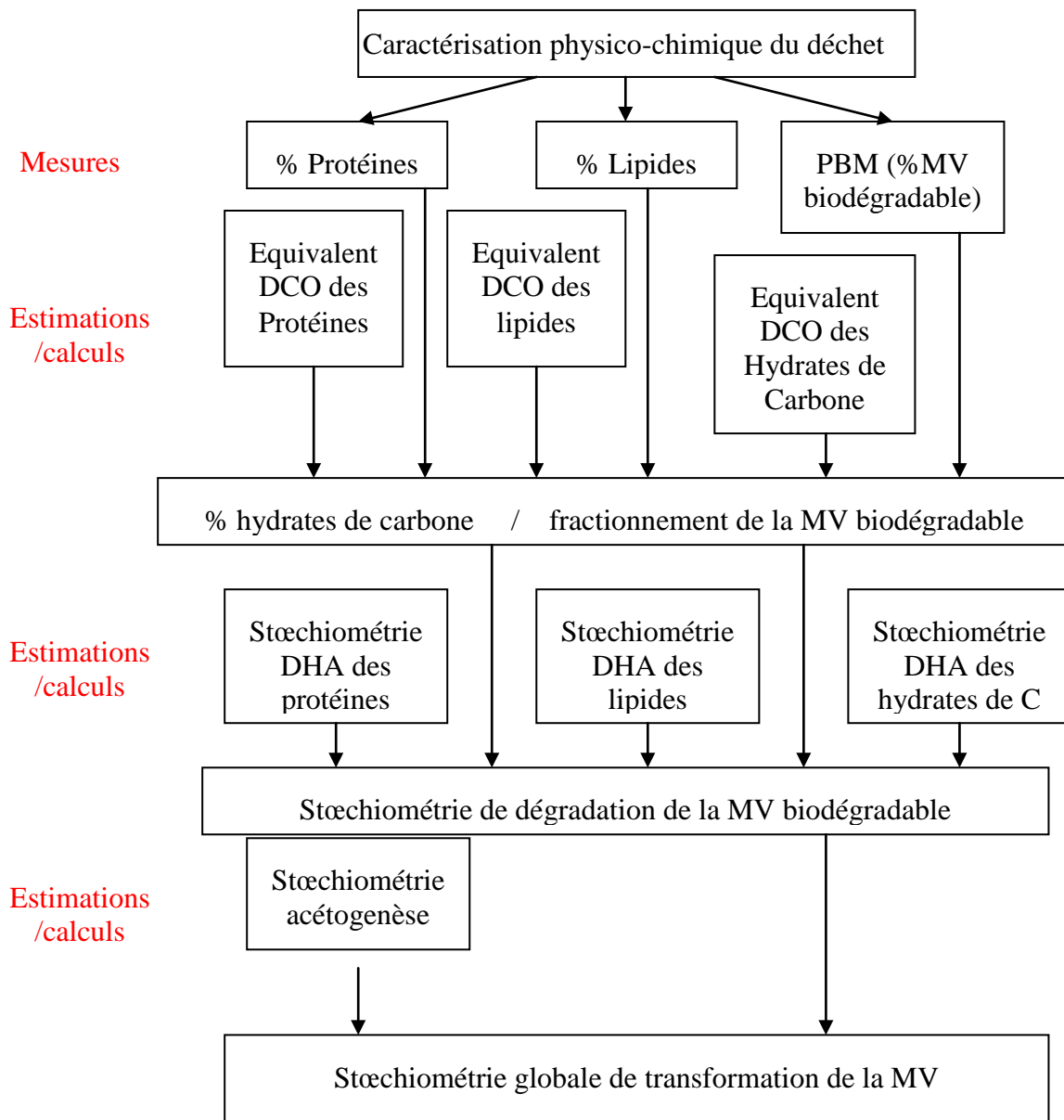


Figure 36 : Schéma de principe de détermination des coefficients stœchiométriques.

4.2 Equivalent DCO des fractions simples

La détermination de l'équivalent DCO de chaque fraction simple doit permettre de mettre en avant la fraction d'hydrates de carbones biodégradables du matériau mais aussi la stœchiométrie de dégradation de chaque fraction en termes de sous produits d'acidogénèse (puisque nous avons regroupé les phases de désintégration, hydrolyse et acidogénèse).

Les **hydrates de carbone (CH)** sont des molécules formées de n atomes de carbone, $2n$ atomes d'hydrogène et n atomes d'oxygène (C, H₂, O). Glucose, cellulose, hémicellulose, amidon font partie de cet ensemble. Etant donné que le ratio C/H/O reste constant dans l'ensemble de ces molécules, leur équivalent DCO est identique : **1,0667 g_{DCO}·g⁻¹**. Nous utiliserons cet équivalent DCO dans la suite du document pour déterminer la stœchiométrie de dégradation des hydrates de carbone.

En ce qui concerne **les protéines (P)**, ce sont des macromolécules composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liées entre elles par des liaisons peptidiques (chaînes polypeptidiques). Il est délicat de vouloir en déterminer leur équivalent DCO étant donné le

grand nombre de protéines susceptibles d'exister. Néanmoins, il est possible d'estimer cet équivalent DCO en utilisant l'équivalent DCO des acides aminés principaux entrant dans la composition des protéines. Les acides aminés concernés sont détaillés en Annexe 7. La valeur retenue pour l'équivalent DCO correspond à la valeur équivalente à un composé dont la formule moléculaire correspond à la somme des pourcentages molaires équivalents de chaque acide aminé dans la caséine. L'équivalent DCO obtenu est de **1,3093 g_{DCO}·g⁻¹**.

Pour **les lipides (Li)**, l'équivalent DCO pris en compte provient de valeurs expérimentales obtenues par le CEMAGREF sur la matière grasse extraite au chloroforme et au tétrachlorure de carbone à partir d'une centaine d'échantillons d'effluents domestiques et agro-alimentaires (Canler, 2001). La valeur retenue est de **2,3 g_{DCO}·g⁻¹**.

En connaissant les équivalents DCO des trois fractions considérées, il est maintenant possible de déterminer la fraction d'hydrates de carbones dégradables présents dans le matériau grâce à un bilan DCO réalisé sur le potentiel méthane du déchet.

En effet, nous connaissons le potentiel bio-méthanogène (PBM) du déchet utilisé, obtenu expérimentalement (caractéristiques détaillées en Annexe 4). Le potentiel bio-méthanogène constitue l'ensemble du méthane exprimé par la fraction biodégradable d'un substrat donné.

$$PBM = 207 \text{ NL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{MV}} = 0,5914 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{g}_{\text{MV}}^{-1}$$

Soient φ_{CH} , φ_{Li} et φ_{P} les fractions de matière volatile en hydrates de carbones biodégradable, lipides et protéines respectivement et DCO_{CH} , DCO_{Li} et DCO_{P} respectivement les équivalents DCO des hydrates de carbone, lipides et protéines déterminés ci-avant.

Le bilan DCO réalisé pour la dégradation de 1 gramme de MV est le suivant :

$$PBM \text{ (g}_{\text{DCO}} \cdot \text{g}_{\text{MV}}^{-1})} = \varphi_{\text{CH}} \cdot \text{DCO}_{\text{CH}} + \varphi_{\text{Li}} \cdot \text{DCO}_{\text{Li}} + \varphi_{\text{P}} \cdot \text{DCO}_{\text{P}}$$

$$\rightarrow \varphi_{\text{CH}} = \frac{PBM - \varphi_{\text{Li}} \cdot \text{DCO}_{\text{Li}} - \varphi_{\text{P}} \cdot \text{DCO}_{\text{P}}}{\text{DCO}_{\text{CH}}} = 0,4726$$

→ 47,3 % de la MV est composée d'hydrates de carbone biodégradables.

Le fractionnement de la MV est donné dans le Tableau 29. La première ligne du tableau détaille la fraction en hydrates de carbones, protéines et lipides biodégradables exprimés par rapport à la MV totale. Etant donné que notre modèle ne tient compte que de la fraction organique potentiellement biodégradable, nous considérons alors que la MV est constituée à 100 % de MV biodégradable. La seconde ligne du Tableau 29 représente alors les fractions en hydrates de carbones, protéines et lipides biodégradables exprimés par rapport à la MV biodégradable du substrat. C'est ce fractionnement qui sera pris en compte plus tard.

Tableau 29 : Fractionnement de la matière volatile du déchet.

	Protéines	Lipides	Hydrates de carbone	MV biodégradable
Fractions biodégradables exprimées sur la MV totale (% _{MVtotale})	4,79	1,07	47,26	53,12
Fractions biodégradables exprimées sur la MV biodégradable (% _{MVbiodégradable})	9,02	2,01	88,97	100

4.3 Stœchiométrie

4.3.1 Stœchiométrie de dégradation du matériau composite durant l'étape de DHA

Nous avons déterminé la composition de la matière volatile biodégradable du matériau composite. Ceci nous permet de donner la stœchiométrie de l'étape de DHA en termes de DCO comme suit. Soient $\eta_{d,i}$ (i correspondant aux hydrates de carbone, protéines et lipides) les coefficients stœchiométriques correspondant à l'hydrolyse du matériau composite biodégradable en composé i.

Soient φ_i les fractions de matière volatile biodégradable du matériau composite en composé i (cf Tableau 29, ligne « fractionnement modifié »), et DCO_i les équivalents DCO des composés i.

Soit DCO_{MVbio} l'équivalent DCO de la fraction biodégradable de la MV déterminé selon la relation suivante :

$$DCO_{MVbio} = \frac{PBM(g_{DCO} \cdot g_{MV}^{-1})}{\% \text{ biodégradable}} = \frac{0,5914}{0,5312} = 1,113 g_{DCO} \cdot g_{MVbiodégradable}^{-1}$$

Les coefficients stœchiométriques $\eta_{d,i}$ d'hydrolyse de la matière composite biodégradable (d) en composé i sont calculés selon la relation suivante:

$$\eta_{d,i} = \frac{\varphi_i \cdot DCO_i}{DCO_{MVbio}}$$

Ainsi, appliquées aux trois espèces considérées, il vient :

$\eta_{d,CH} = \mathbf{0,852}$ pour les hydrates de carbone

$\eta_{d,Li} = \mathbf{0,042}$ pour les lipides

$\eta_{d,P} = \mathbf{0,106}$ pour les protéines

Cette stœchiométrie qui intégrée dans le modèle.

4.3.2 Stœchiométrie de dégradation des produits d'hydrolyse

-Hydrates de carbone

Il existe trois voies principales de fermentation des monosaccharides ($C_6H_{12}O_6$) pour lesquelles les produits de dégradation sont différents (Batstone, *et al.*, 2002). Ces chemins métaboliques utilisés dans l'ADM1 sont résumés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Voies métaboliques principales de fermentation des monosaccharides implémentées dans l'ADM1.

Chemin	Produits	Réactions
1	Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
2	Acétate, propionate	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
3	Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$

Les fractions de monosaccharides qui sont dégradées suivant la première, seconde et troisième réactions peuvent être exprimées à l'aide de coefficients $\varphi_{1,Su}$, $\varphi_{2,Su}$ et $\varphi_{3,Su}$ respectivement, et pour lesquels :

$$\varphi_{1,Su} + \varphi_{2,Su} + \varphi_{3,Su} = 1$$

Etant donné que le butyrate n'est pas pris en compte dans notre modèle, l'expression ci-avant se réduit à :

$$\varphi_{1,Su} + \varphi_{2,Su} = 1$$

Ainsi, les coefficients stœchiométriques $\eta_{Su,ac}$, $\eta_{Su,pro}$ et η_{Su,H_2} de production d'acétate, propionate et hydrogène respectivement depuis le hydrates de carbone peuvent être calculés à l'aide de ces fractions et des équivalents DCO des produits concernés (Batstone, *et al.*, 2002). Il est alors possible de déterminer la stœchiométrie à l'aide d'un seul paramètre ($\varphi_{1,Su}$ ou $\varphi_{2,Su}$ au choix) qui devra être fixé lors du calage des paramètres.

En ce qui concerne le carbone inorganique, la méthode de calcul est similaire, à la différence près que le coefficient $\eta_{Su,IC}$ n'est pas exprimé en terme de DCO mais en $mol_{IC} \cdot g_{DCO}^{-1} Su$.

La méthode de calcul est la suivante :

Soit $DCO_{Su} = 1,0667 g_{DCO} \cdot g^{-1} Su$ l'équivalent DCO du glucose ($C_6H_{12}O_6$), et $M_{Su} = 180 g \cdot mol^{-1}$ sa masse molaire. Son équivalent DCO molaire $MDCO_{Su}$ est défini par :

$$MDCO_{Su} = M_{Su} \times DCO_{Su} = 192 g_{DCO} \cdot mol^{-1} Su$$

Dans la réaction 1, 1 mole de sucre produit 2 moles de CO_2 . La stœchiométrie de formation de CO_2 depuis le sucre selon le chemin de dégradation 1, $\eta_{1-Su,ac}$, est donc :

$$\eta_{1-Su,IC} = \frac{2}{192} mol_{IC} \cdot g_{DCO_{Su}}^{-1}$$

De même, dans la réaction 2, 3 moles de sucres produisent 2 moles de CO_2 . La stœchiométrie de formation de CO_2 depuis le sucre $\eta_{2-Su,ac}$ est donc :

$$\eta_{2-Su,IC} = \frac{2}{3 \times 192} = \frac{2}{576} mol_{IC} \cdot g_{DCO_{Su}}^{-1}$$

On a donc :

$$\eta_{Su,IC} = \eta_{1-Su,IC} \cdot \varphi_{1,Su} + \eta_{2-Su,IC} \cdot \varphi_{2,Su} = \eta_{1-Su,IC} \cdot \varphi_{1,Su} + \eta_{2-Su,IC} \cdot (1 - \varphi_{1,Su})$$

L'ensemble des coefficients sont récapitulés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Coefficients stœchiométriques de dégradation des hydrates de carbone.

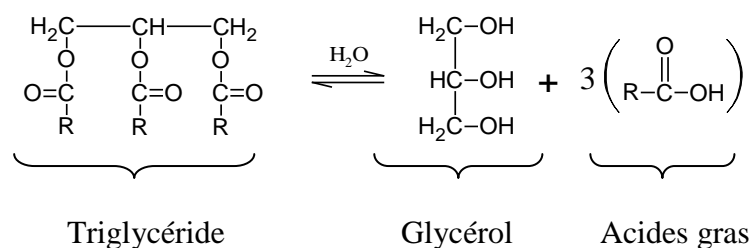
Produits	Coefficients (en termes de DCO sauf pour $\eta_{Su,IC}$)
Acétate	$\eta_{Su,ac} = 0,67 \varphi_{1,Su} + 0,22 \varphi_{2,Su} = 0,67 \varphi_{1,Su} + 0,22 (1 - \varphi_{1,Su}) = 0,22 + 0,45 \varphi_{1,Su}$
Propionate	$\eta_{Su,pro} = 0,78 \varphi_{2,Su} = 0,78 (1 - \varphi_{1,Su})$
H ₂	$\eta_{Su,H_2} = 0,33 \varphi_{1,Su}$
IC	$\eta_{Su,IC} = \frac{2}{192} \varphi_{1,Su} + \frac{2}{576} \varphi_{2,Su} = \frac{2}{192} \varphi_{1,Su} + \frac{2}{576} (1 - \varphi_{1,Su}) = \frac{1}{144} \varphi_{1,Su} + \frac{1}{288}$

-Lipides

Les lipides sont des esters composés d'alcools et d'acides gras. Les acides gras constitutifs des lipides peuvent présenter :

- entre 6 et 10 atomes de carbones (acides à courtes ou moyennes chaînes appelés acides butyreux) ;
- entre 12 et 22 atomes de carbones (AGLC, ce sont les acides gras proprement dit) ;
- plus de 22 atomes de carbone (acides gras à très longues chaînes appelés acides cireux).

L'étape d'hydrolyse de composés lipidiques a pour effet de relarguer les acides gras et alcools constitutifs de la molécule initiale (Canler, 2001). Les produits issus de l'étape suivante d'acidogénèse peuvent être simplifiés par l'acétate et l'hydrogène (Batstone, *et al.*, 2002). Les étapes d'hydrolyse/acidogénèse de composés lipidiques peuvent être synthétisées selon le schéma réactionnel suivant (exemple d'un triglycéride) :



La stœchiométrie des étapes d'hydrolyse/acidogénèse du triglycéride de palmitate est synthétisée sur le Tableau 32 (Batstone, *et al.*, 2002).

Tableau 32 : Coefficients stœchiométriques d'hydrolyse et acidogénèse du triglycéride de palmitate.

Etapes	Réactif	Produits	Coefficients (DCO)
Hydrolyse	Triglycéride de palmitate	AGLC	$\eta_{\text{Li,AGLC}} = 0,95$
		Glycérol	$\eta_{\text{Li,Su}} = 0,05$
Acidogénèse	AGLC	Acétate	$\eta_{\text{AGLC,ac}} = 0,7$
		Hydrogène	$\eta_{\text{AGLC,H}_2} = 0,3$

Nous considérons que le glycérol formé (gly) entre dans la fraction des hydrates de carbones après l'étape d'hydrolyse et qu'il sera dégradé selon leur stœchiométrie. Cette hypothèse ne reflète pas la réalité et le glycérol possède un équivalent DCO légèrement plus élevé que celui des hydrates de carbones ($DCO_{\text{gly}} = 1,217 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{g}^{-1}$). Cependant, tenter de déterminer une stœchiométrie de dégradation du glycérol serait délicat étant donné que ses chemins de dégradation sont différents en fonction des conditions opératoires - présence ou absence de sulfates, concentration- (Qatibi, *et al.*, 1991) et difficiles à appréhender (voir Annexe 8). Cette hypothèse entraîne des biais limités dans notre cas étant donné la faible teneur en lipides du

gisement utilisé et la faible stœchiométrie de formation du glycérol lors de l'hydrolyse des lipides.

-Protéines

La dégradation des protéines forme principalement acétate, propionate, butyrate, valérate, hydrogène et dioxyde de carbone. Comme cela était le cas pour la dégradation des lipides, nous ne tenons pas compte de la voie de dégradation des protéines en valérate et butyrate mais seulement les voies de dégradation en acétate, propionate, hydrogène et dioxyde de carbone. Pour la détermination de la stœchiométrie de la phase de DHA, nous considérons la caséine comme « substrat type ». Sa stœchiométrie de dégradation en composés i ($\eta_{ca,i}$) est détaillée dans le Tableau 33 (Batstone, *et al.*, 2002). Pour notre modèle, un simple produit en croix a été effectué à partir des valeurs de l'ADM1. Ce choix peut être discuté mais vue la faible valeur de la fraction protéique de notre déchet, l'incidence sur les résultats du modèle semble peu important.

Tableau 33 : Stœchiométrie de dégradation de la caséine (coefficients exprimés en DCO).

Source	Produits	Acétate	Propionate	Butyrate	Valérate	H ₂
		$\eta_{ca,ac}$	$\eta_{ca,pro}$	$\eta_{ca,but}$	$\eta_{ca,val}$	$\eta_{ca,H2}$
Caséine	ADM1	0,33	0,07	0,27	0,26	0,07
	Modèle	0,7	0,15			0,15

En ce qui concerne la stœchiométrie de formation du carbone inorganique à partir de protéines, la mise en place d'un bilan carbone est nécessaire. Pour cela, nous utilisons la formule moléculaire de l'acide aminé moyen, AA_m déterminé en Annexe 9 (cf C_{5,208}H_{9,91}O_{2,676}N_{1,199}S_{0,026}). Il correspond à un acide aminé moyen constitutif de la caséine. Les produits de dégradation de ce composé sont déterminés en utilisant les produits de dégradation de chaque acide aminé présentés en Annexe 9, pondérés par leur pourcentage molaire dans la molécule caséine.

Soit $M_{AAm} = 132,843 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de la molécule AA_m

Soit $DCO_{AAm} = 1,3093 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{g}^{-1}$, l'équivalent DCO du composé AA_m

L'équivalent DCO molaire $MDCO_{AAm}$ de ce composé est donc :

$$MDCO_{AAm} = M_{AAm} \times DCO_{AAm} = 132,843 \times 1,3093 = 173,931 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 mole d'AA_m dégradée forme 0,816 mole de carbone inorganique, c'est-à-dire que 173,931 g_{DCO} de cet acide aminé forment 0,816 mole de carbone inorganique.

La stœchiométrie de formation du carbone inorganique depuis l'AA_m, $\eta_{AAm,IC}$, est donc calculée comme suit :

$$\eta_{AAm,IC} = \frac{0,816}{173,931} = 4,692 \times 10^{-3} \text{ mol}_{IC} \cdot \text{g}_{DCO,AAm}^{-1}$$

4.3.3 Stœchiométrie de l'étape d'acétogénèse

Les simplifications apportées au modèle ADM1 nous amènent à ne considérer que le propionate comme AGV intermédiaire entre les composés issus de la phase de DHA et l'acétate. Il nous faut déterminer la stœchiométrie de dégradation du propionate en produits d'acétogénèse : acétate, hydrogène et carbone inorganique.

Soit la réaction suivante d'oxydation du propionate :



Soit M_i la masse molaire du composé i ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), DCO_i l'équivalent DCO du composé i ($\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{g}^{-1}$) et MDCO_i l'équivalent DCO molaire du composé i ($\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il y a conservation de la DCO durant la réaction d'oxydation du propionate, d'où :

$$\text{MDCO}_{\text{Prop}} \times \chi_{\text{Prop}} = \text{MDCO}_{\text{Ac}} \times \chi_{\text{Ac}} + 3 \text{MDCO}_{\text{H}_2} \times \chi_{\text{H}_2}$$

Avec χ_{Prop} , χ_{Ac} et χ_{H_2} les **coefficients stœchiométriques molaires** d'acétate, propionate et H_2 dans la réaction respectivement. L'eau ainsi que le dioxyde de carbone ne sont pas pris en compte étant donné que ces composés ne possèdent pas d'équivalent DCO. Les coefficients stœchiométriques $\eta_{\text{pro,Ac}}$ et $\eta_{\text{pro,H}_2}$ de formation d'acétate et d'hydrogène respectivement à partir de propionate sont définis comme suit :

$$\eta_{\text{Pro,Ac}} = \frac{\text{MDCO}_{\text{Ac}} \cdot \chi_{\text{Ac}}}{\text{MDCO}_{\text{Pro}} \cdot \chi_{\text{Pro}}} = 0,571 \text{g}_{\text{DCO,Ac}} \cdot \text{g}_{\text{DCO,pro}}^{-1}$$

et
$$\eta_{\text{Pro,H}_2} = \frac{\text{MDCO}_{\text{H}_2} \cdot \chi_{\text{H}_2}}{\text{MDCO}_{\text{Pro}} \cdot \chi_{\text{Pro}}} = 0,429 \text{g}_{\text{DCO,H}_2} \cdot \text{g}_{\text{DCO,pro}}^{-1}$$

Le coefficient stœchiométrique de formation de carbone inorganique $\eta_{\text{pro,IC}}$ depuis l'acétate est calculé de manière similaire :

$$\eta_{\text{Pro,IC}} = \frac{\chi_{\text{IC}}}{\text{MDCO}_{\text{Pro}} \cdot \chi_{\text{Pro}}} = 8,929 \times 10^{-3} \text{mol}_{\text{IC}} \cdot \text{g}_{\text{DCO,Pro}}^{-1}$$

Les coefficients de l'étape d'acétogénèse depuis le propionate sont récapitulés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Coefficients stœchiométriques de dégradation du propionate.

Source \ Produits	Acétate	H ₂	IC
	$\eta_{\text{pro,Ac}}$ ($\text{g}_{\text{DCO,Ac}} \cdot \text{g}_{\text{DCO,Pro}}^{-1}$)	$\eta_{\text{pro,H}_2}$ ($\text{g}_{\text{DCO,H}_2} \cdot \text{g}_{\text{DCO,Pro}}^{-1}$)	$\eta_{\text{pro,IC}}$ ($\text{mol}_{\text{IC}} \cdot \text{g}_{\text{DCO,Pro}}^{-1}$)
Propionate	0,571	0,429	$8,929 \times 10^{-3}$

La stœchiométrie globale des phases de DHA et d'acétogénèse est récapitulée sur la Figure 37.

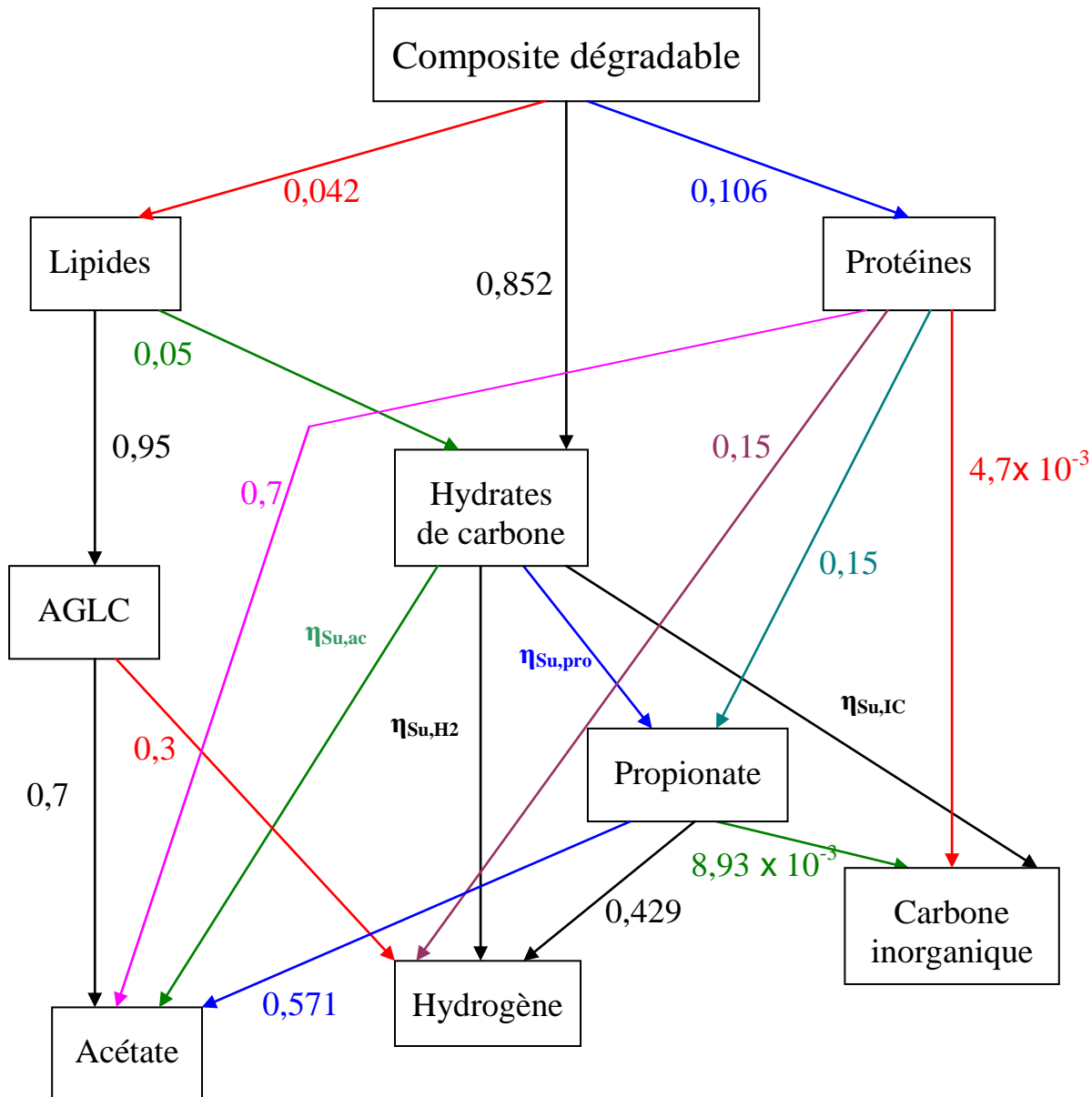


Figure 37 : Bilan stœchiométrique de dégradation des composés pris en compte dans le modèle.

(Coefficients exprimés en termes de DCO, sauf pour le carbone inorganique [$\text{mol}_{\text{IC}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}}^{-1} \text{substrat}$].)

5 Autres phénomènes d'inhibitions

Nous avons vu dans la partie « I.2.3-Les autres facteurs de la digestion anaérobie » qu'un certain nombre de phénomènes inhibitifs pouvaient impacter le processus de digestion anaérobie. Les plus importants sont les inhibitions par le pH, l'ammoniaque et l'hydrogène. Les relations mathématiques utilisées pour simuler ces phénomènes ont été présentées dans cette même partie.

Néanmoins, il existe d'autres phénomènes d'inhibitions suspectés pour la digestion anaérobie. Parmi eux, un phénomène souvent cité dans la littérature scientifique concerne l'inhibition de la dégradation de propionate (Fukuzaki, *et al.*, 1990, Van Lier, *et al.*, 1993, Lens, *et al.*, 1996, Mösche et Jördening, 1999). Elle peut être directement reliée aux paramètres précédemment cités (*i.e.* pH, pression partielle d'hydrogène, ammoniaque) mais elle peut avoir d'autres causes. Deux d'entre elles sont couramment évoquées :

-inhibition par le substrat (propionate), c'est-à-dire que la concentration en propionate peut directement inhiber sa cinétique de dégradation ;

-inhibition par le produit (acétate).

Concernant l'inhibition par l'acétate, une raison purement thermodynamique peut être avancée. L'enthalpie de réaction de formation d'acétate depuis le propionate étant positive, la réaction biologique ne peut se produire que si les produits de réaction sont consommés. Des concentrations trop importantes en acétate ou en hydrogène peuvent donc être une cause de l'inhibition de la dégradation du propionate. Cependant les causes et conséquences de ces inhibitions sont assez mal connues. Certains auteurs ont montré que l'ajout de propionate et d'acétate en quantité équivalente de substrat n'influçait pas la dégradation du propionate, dont la cinétique était similaire à des expériences dans lesquelles l'acétate était absent (Lens, *et al.*, 1996). D'autres ont plutôt démontré une tendance inverse. Par exemple, Fukuzaki a montré une diminution de 50 % de la consommation de propionate avec des boues qui avaient une teneur en acétate de $8,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($531 \text{ mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$) et un pH de 7 (Fukuzaki, *et al.*, 1990). Van Lier et ses collaborateurs ont démontré que la dégradation du propionate était sévèrement inhibée par l'ajout de 50 mmol.L^{-1} d'acétate ($3200 \text{ mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$) en entrée du réacteur. De plus, l'effet d'inhibition est resté le même quand la concentration en acétate est descendue en dessous du niveau de détection. La capacité de dégradation du propionate a ainsi diminué de 40 à 50 % pendant les ajouts d'acétate (Van Lier, *et al.*, 1993). Ces expériences ayant été conduites sur des boues (digestion liquide), il n'est pas possible d'extrapoler les concentrations inhibitrices à nos milieux de digestion secs. Cependant, il est fort probable que des phénomènes similaires apparaissent dans nos essais et il sera nécessaire de les conserver à l'esprit.

L'inhibition par le substrat est aussi très souvent citée en ce qui concerne le propionate (Barredo et Evison, 1991, Mösche et Jördening, 1999). Cependant les causes de ces inhibitions ne sont pas très bien définies. Certains auteurs ont prétendu que c'était la forme non dissociée (acide propionique) qui était responsable de cette inhibition, d'où une plus grande influence, pour une même concentration, à faible pH (Fukuzaki, *et al.*, 1990). Aucun de ces effets n'a été étudié en digestion sèche mais nous devons aussi garder à l'esprit qu'ils peuvent intervenir.

6 Paramètres d'entrée du modèle

La résolution du système d'équations nécessite l'introduction de différents paramètres qui sont appelés entrées du modèle. L'ensemble de ces entrées sont récapitulées ci-après :

-Les paramètres opératoires. Les paramètres opératoires tels que température et pression atmosphérique sont introduits en entrée du modèle. Sont aussi introduits les conditions propres à la géométrie du système ainsi qu'aux caractéristiques du milieu de digestion comme le taux de matière sèche, le facteur de rétention gazeuse, la densité du milieu ou la masse du milieu.

-Les conditions initiales : les concentrations initiales en matériau composite dégradé, propionate soluble, acétate soluble, et carbone inorganique soluble sont introduites comme conditions initiales des variables d'état. Dans le cas d'essais réalisés avec des substrats purs (acétate de sodium, propionate de sodium ou acétate de cellulose) ces conditions sont connues. Dans le cas d'essais réalisés sur déchet réel, ces conditions initiales sont déterminées à l'aide d'analyses biochimique fines du gisement. Dans tout les cas, les seules concentrations qui ne sont pas introduites en entrée sont les concentrations en méthane et hydrogène soluble ainsi que les concentrations en anions et cations qui sont déterminées automatiquement pour s'adapter au pH initial du milieu de digestion (voir partie « IV.3.1- Implémentation » pour plus de précisions).

-**Les coefficients stœchiométriques** dont la méthode de calcul ainsi que les valeurs numériques sont détaillées dans la partie «IV. 4.3-Stœchiométrie » sont aussi introduits en entrée. Bien que la stœchiométrie de dégradation des protéines, lipides et hydrates de carbones en composés d'acidogenèse ne soit jamais modifiée, leurs teneurs respectives dans le matériau composite dégradé (*i.e.* $\eta_{d,CH}$, $\eta_{d,L}$ et $\eta_{d,P}$) peuvent fluctuer en fonction du gisement utilisé.

-**Les paramètres cinétiques** : l'étape de DHA est caractérisée par une constante cinétique de premier ordre k_{DHA} . Les autres étapes de dégradation biochimiques de chaque composé « i » sont caractérisées par au moins deux paramètres $k_m X_i$ et K_{S_i} . Bien que ces paramètres aient été déterminés dans le cas de la digestion humide, dans l'ADM1 par exemple, il est impossible et même aberrant de les utiliser pour modéliser le fonctionnement par voie sèche étant donné les spécificités biologiques de cette technologie. L'objectif de ce travail est, en particulier, de déterminer ces paramètres cinétiques biologiques. La méthode de détermination de ces paramètres sera détaillée plus loin dans le document.

-**Les constantes d'équilibres et de transfert de matière.** Les paramètres relatifs aux transferts de matière sont introduits en temps que constantes ($K_{H,i}$, $k_{L,a}$). Les constantes de dissociations acido-basiques (pK_a) sont aussi introduites, pour la résolution du pH.

-**Le fonctionnement continu** fait intervenir des constantes et paramètres additionnels : une matrice « *freq* » [z :7] et une matrice « Alim » [1 :6] permettant de simuler les alimentations. m_{dig} , la masse de digestat dans le réacteur, Q, le débit d'alimentation et de soutirage ainsi que z, le nombre de semaines de suivi du réacteur sont aussi intégrés.

7 Sensibilité des différents paramètres

7.1 Introduction

Afin de pouvoir juger de l'influence des différents paramètres sur les simulations et de pouvoir discuter de leurs variations en fonction de la teneur en eau, il est indispensable de connaître la sensibilité du modèle vis-à-vis de ces paramètres. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs séries de simulations en faisant varier certains paramètres indépendamment. Étant donné que le but de cette manipulation n'est pas de déterminer des paramètres appliqués à telle ou telle application expérimentale, nous fixerons des valeurs arbitraires aux paramètres dont la sensibilité est étudiée.

Nous avons vu lors de l'état de l'art que la cinétique de dégradation de substrats simples (acétate, propionate et cellulose) pouvait être influencée par la teneur en matière sèche du milieu. Cette constatation nous pousse à suspecter les paramètres cinétiques biologiques K_s et $k_m X$ comme étant des paramètres d'influence dont la sensibilité doit être étudiée. D'un autre côté, les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la diffusion de composés solubles dans les milieux de digestion (Chapitre III) ont montré que cette diffusion était très fortement ralentie avec l'augmentation de la teneur en matière sèche (MS) dans la plage de MS étudiée (*i.e.* entre 8 et 30 %). Cette constatation faite sur les composés solubles nous pousse à penser que les échanges entre phase liquide et phase gazeuse sont aussi fortement réduits avec l'augmentation de la teneur en MS. En effet, si la mobilité des espèces dissoutes est réduite dans les milieux secs, la mobilité des espèces gazeuses, et les cinétiques des équilibres liquides-gaz ont de fortes chances de suivre la même tendance. L'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse s'effectuant par le biais de l'interface liquide/gaz et donc du coefficient de transfert liquide gaz $k_{L,a}$, nous suspectons fortement une importante diminution du $k_{L,a}$ en digestion sèche par rapport à la digestion humide. La sensibilité du modèle au $k_{L,a}$ sera étudiée dans un premier temps.

7.1.1 Sensibilité du coefficient de transfert k_{La}

Le k_{La} constitue le facteur le plus important lors de la simulation des transferts entre phases liquides et phases gazeuses. Bien que ce paramètre soit extrêmement difficile à déterminer expérimentalement dans les milieux de digestion (principalement à cause de l'hétérogénéité et de la difficulté technique de cette mesure à de tels milieux), sa prise en compte est déterminante pour le fonctionnement optimal du modèle. Pour des paramètres cinétiques biologiques donnés, la cinétique de transfert des composés gazeux depuis la phase liquide est principalement influencée par ce paramètre. La Figure 38 illustre l'influence du k_{La} sur la production de méthane (exemple de dégradation d'acétate avec des paramètres biologiques cinétiques fixés). Nous remarquons nettement sur cette figure l'existence de deux plages de k_{La} dans lesquelles les comportements sont bien distincts :

-dans la première plage, correspondant aux k_{La} supérieurs à 5 j^{-1} , nous sommes en présence de transferts de matière non limitants, c'est-à-dire que les composés gazeux solubles sont quasi-instantanément transférés en phase gazeuse. Dans cette plage de k_{La} , les transferts sont tellement rapides que les composés issus de la dégradation n'ont pas le temps de s'accumuler en phase liquide (nous détaillerons ce point plus loin dans le manuscrit).

-dans la seconde plage, correspondant aux k_{La} inférieurs à 5 j^{-1} , les transferts sont de plus en plus limités. Bien sûr, la cinétique de production de méthane par les méthanogènes est similaire dans tout les cas (puisque'il n'y a pas de formation d'hydrogène qui pourrait induire des inhibitions), mais le transfert du méthane vers la phase gazeuse est fortement retardé.

Nous mesurons alors l'importance capitale du k_{La} pour la modélisation du processus de méthanisation, notamment lorsque la production de biogaz est le principal outil de suivi.

Nous partagerons l'étude de la sensibilité des paramètres cinétiques en deux parties. Une partie dans laquelle le transfert liquide/gaz ne serait pas limitant en fixant le k_{La} à une valeur élevée (valeur de $4,56 \text{ j}^{-1}$ prise comme référence pour le k_{La} du CO_2 (Paus, *et al.*, 1990)) et une seconde partie dans laquelle le transfert serait cette fois-ci limitant en fixant le k_{La} à une valeur plus faible ($0,5 \text{ j}^{-1}$).

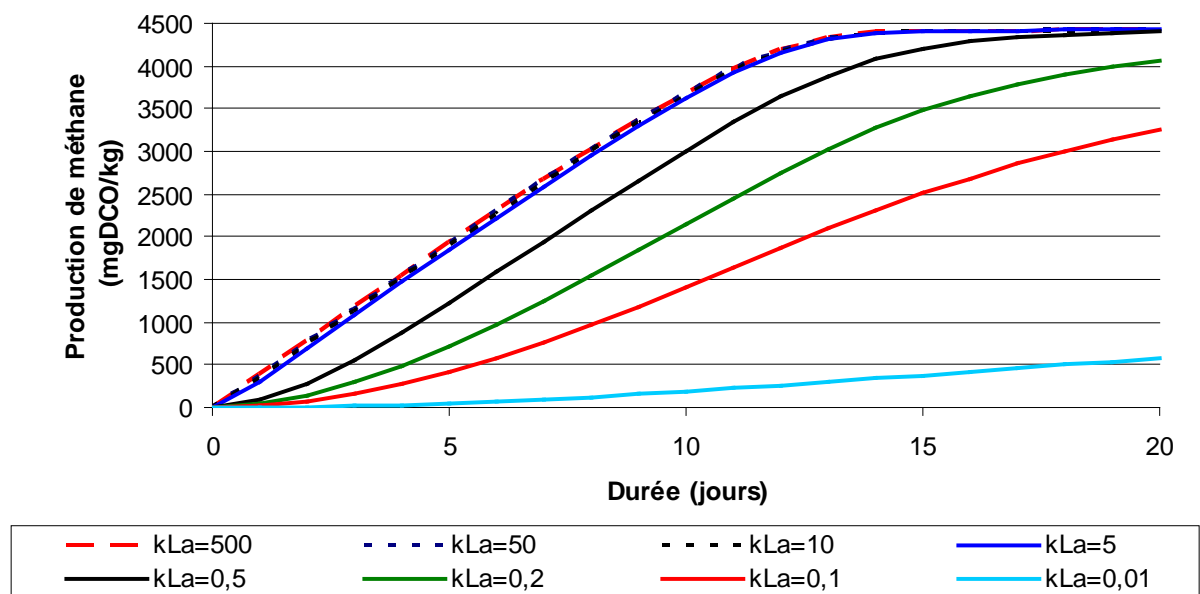


Figure 38 : Influence du k_{La} (en j^{-1}) sur la formation de méthane gazeux pour des paramètres biologiques fixés.

7.1.2 Sensibilité des paramètres cinétiques avec un k_{La} élevé

Le k_{La} a été fixé à une valeur élevée de $4,56 \text{ j}^{-1}$ pour cette première partie de l'étude de sensibilité. L'étude de la sensibilité portera uniquement sur les paramètres cinétiques liés à la méthanogenèse acétoclastique, c'est-à-dire sur le $K_{S_{ac}}$ et le $k_m X_{ac}$. En effet, l'acétate étant le dernier substrat intermédiaire de la digestion anaérobie avant la formation de méthane, l'influence de sa cinétique de dégradation sur la production de biogaz est directe. De plus, l'influence du k_{La} sur la cinétique de production de biogaz sera plus nettement visible. Les valeurs de $k_m X_{ac}$ et $K_{S_{ac}}$ retenus (arbitrairement) pour l'étude sont $420 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et $280 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivement.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 39, la sensibilité au paramètre $k_m X_{ac}$ est très importante : une variation de $\pm 10 \%$ de sa valeur affecte de manière très claire la cinétique globale de consommation du substrat. La valeur de k_{La} utilisée étant très élevée, le passage des composés depuis la phase liquide jusqu'à la phase gazeuse n'est pas limité. Ainsi, le $k_m X_{ac}$ influe directement sur la vitesse de production de méthane (pente dans la partie quasi-linéaire) comme l'illustre la Figure 39. La quasi-juxtaposition des courbes de dégradation d'acétate et de production de méthane gazeux observée sur la Figure 40 montre de manière claire que le méthane produit dans le milieu de digestion par dégradation de l'acétate est très rapidement transféré en méthane gazeux par le biais des équilibres liquide-gaz.

En revanche, nous remarquons que le modèle est beaucoup moins sensible à la valeur à demi-saturation en acétate ($K_{S_{ac}}$). La Figure 41 montre la différence causée par une variation de 50 % de la valeur du $K_{S_{ac}}$ sur la production de méthane. L'augmentation de cette valeur n'induit pas d'importantes variations de la cinétique globale de consommation en substrat, et donc de production de méthane. Néanmoins, ce paramètre affecte de manière plus importante la consommation de substrat durant la phase de ralentissement, c'est-à-dire lorsque la concentration en substrat se rapproche de la valeur du $K_{S_{ac}}$. Cette influence est visible sur la Figure 41 dans la zone entourée. Globalement, ce paramètre influence plus la durée pour laquelle le processus de dégradation est atteint que la cinétique initiale de dégradation, qui elle, est plus largement influencée par la valeur du $k_m X_{ac}$ (qui contient de manière implicite la vitesse maximale de consommation du substrat).

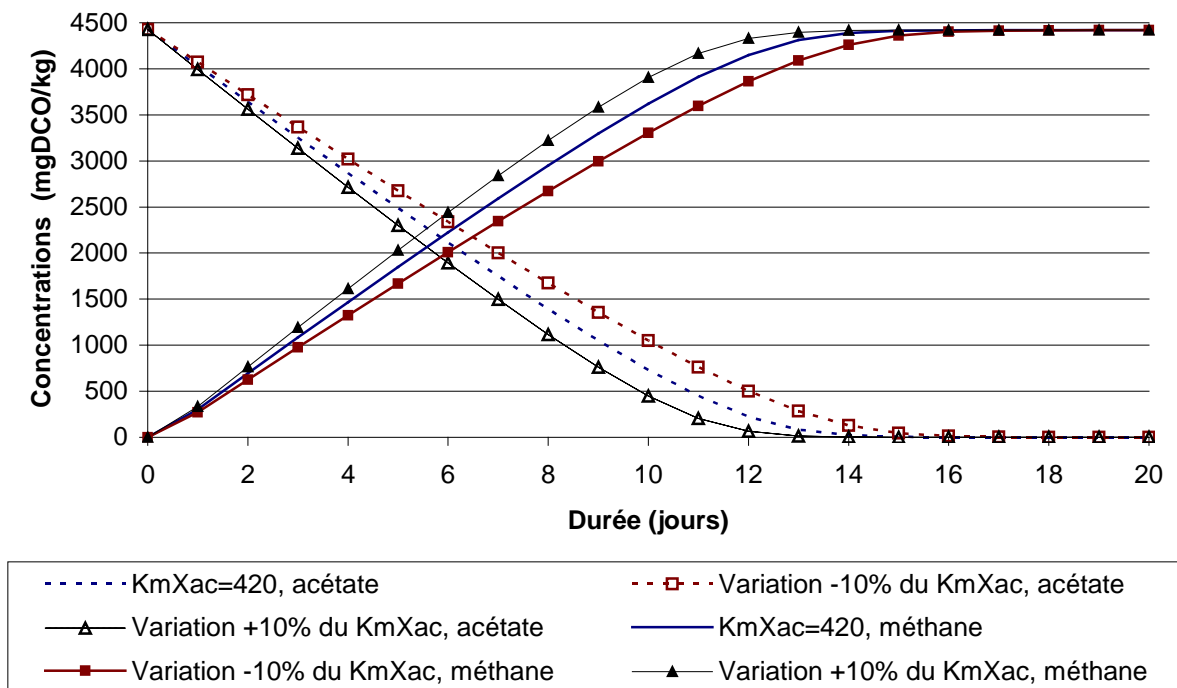


Figure 39 : Influence du $k_m X_{ac}$ sur la vitesse de consommation d'acétate et de production de méthane.

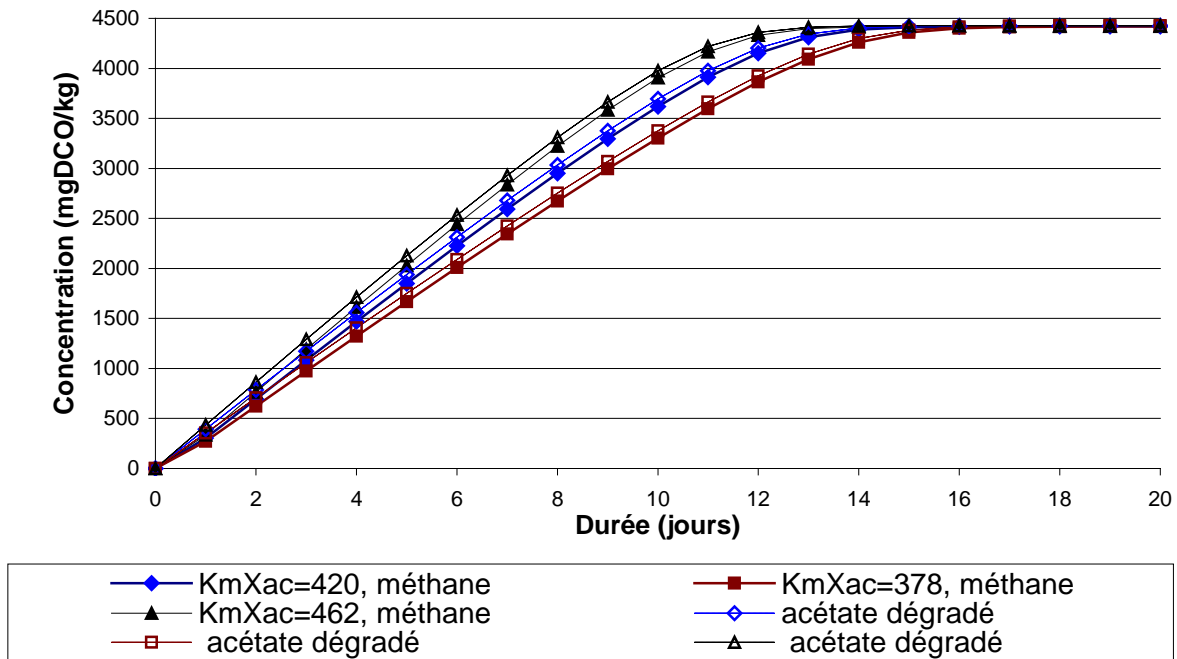


Figure 40 : Sensibilité du $k_m X_{ac}$ à fort k_{La} : comparaison entre méthane gazeux formé et acétate dégradé.

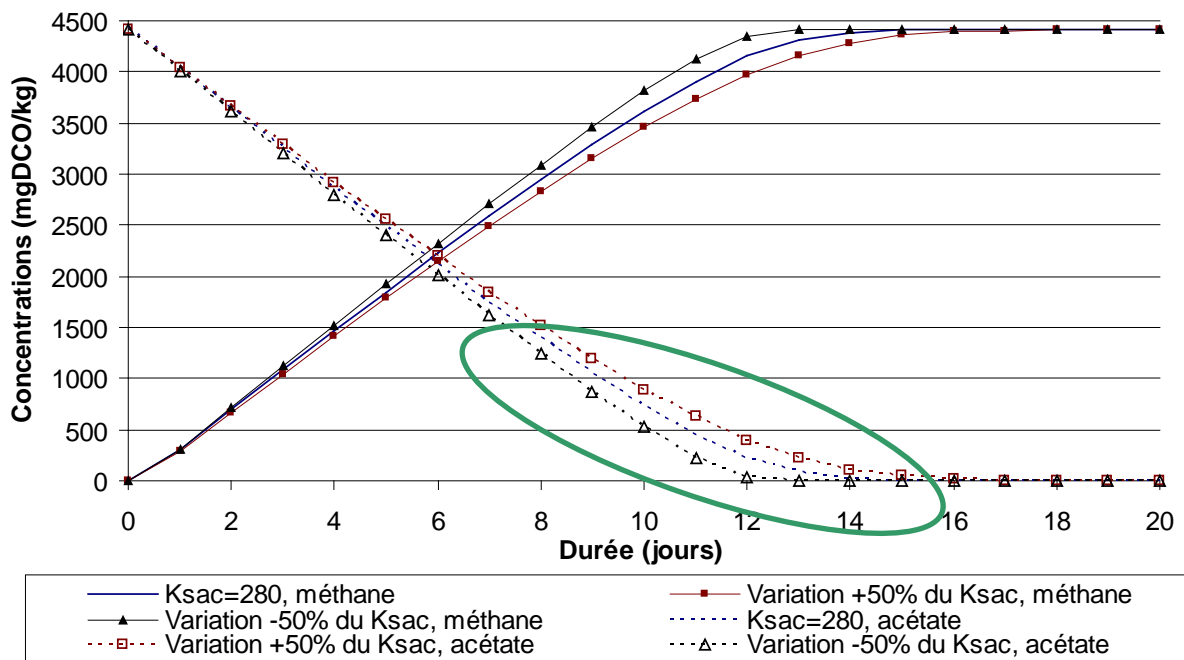


Figure 41 : Influence du K_{sac} sur la vitesse de production de méthane.

7.1.3 Sensibilité des paramètres cinétiques avec un k_{La} faible

Le k_{La} est cette fois fixé à une valeur beaucoup plus faible de $0,5 \text{ j}^{-1}$, ce qui reflète une limitation des échanges entre la phase liquide et la phase gazeuse. Comme dans l'étude de sensibilité précédente, seul l'acétate est considéré et l'étude de sensibilité porte sur le K_{sac} et le $k_m X_{ac}$.

Il est évident que les cinétiques de dégradation de l'acétate ne sont pas modifiées lors de la modification de la valeur du k_{La} . Les résultats d'évolution des concentrations en acétate illustrés sur la Figure 39 et la Figure 41 restent inchangés. Néanmoins, la baisse du k_{La} a une influence très importante sur l'évolution des composés gazeux (méthane et dioxyde de carbone en particulier) ainsi que de leurs formes dissoutes. La Figure 42 montre l'influence de la variation de 10 % du $k_m X_{ac}$ sur la production de méthane gazeux. Nous observons une importante influence de cette variation sur la cinétique de production de biogaz (comme nous l'avions déjà observé avec le k_{La} de $4,56 \text{ j}^{-1}$). Par contre, nous constatons que, pour des paramètres cinétiques biologiques constants, la forte baisse du k_{La} a eu pour effet de retarder la production de méthane gazeux (*i.e.* différence entre la courbe bleu pleine et la courbe bleue en pointillés). Alors que dans le cas d'un fort k_{La} , la courbe de production de méthane gazeux était très proche de la courbe de consommation d'acétate (à cause de la faible limitation du transfert de matière), nous constatons sur la Figure 43, que l'écart est bien plus important dans le cas d'un faible k_{La} , à cause cette fois-ci de la forte limitation des transferts de matière entre les phases liquide et gazeuse. Le modèle devrait donc prédire des concentrations en méthane dissous beaucoup plus importantes durant les premiers jours de simulation pour compenser la plus faible production en phase gazeuse.

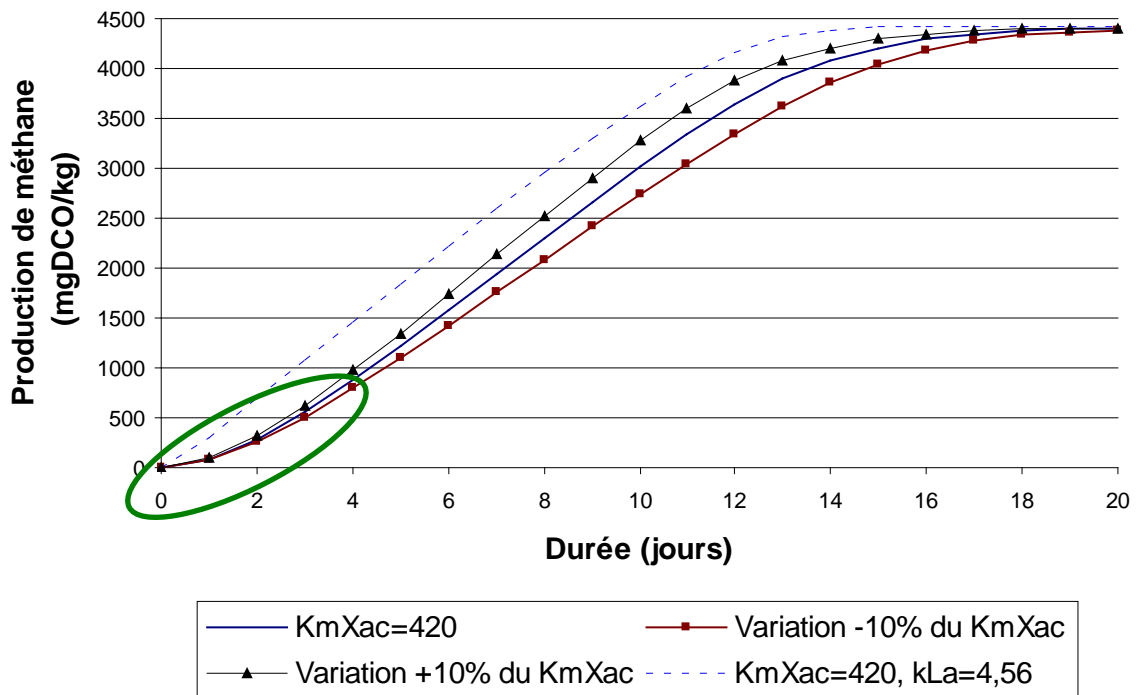


Figure 42 : Influence du $k_m X_{ac}$ sur la vitesse de production de méthane gazeux à faible k_{La} .

Ce phénomène est illustré sur la Figure 44. Nous remarquons sur cette figure une accumulation importante du méthane dissous durant les premiers jours de simulation. Ensuite, sa concentration reste sensiblement constante car sa production en phase liquide est compensée par le transfert de matière en phase gazeuse. Enfin, la concentration baisse progressivement une fois que la production en phase liquide ralentit (à partir du jour 10 de simulation) et devient inférieure à la vitesse de transfert liquide-gaz. Nous nous attendrions à ce que le méthane s'accumule de manière moins importante étant donné sa solubilité beaucoup plus faible, modélisée par la constante de Henry. En fait, c'est le k_{La} qui est responsable de ce phénomène et l'on observe une sursaturation du méthane en phase liquide,

phénomène déjà connu en digestion anaérobie (Pauss, *et al.*, 1990, Batstone, *et al.*, 2002). Le carbone inorganique dissous suit une tendance similaire.

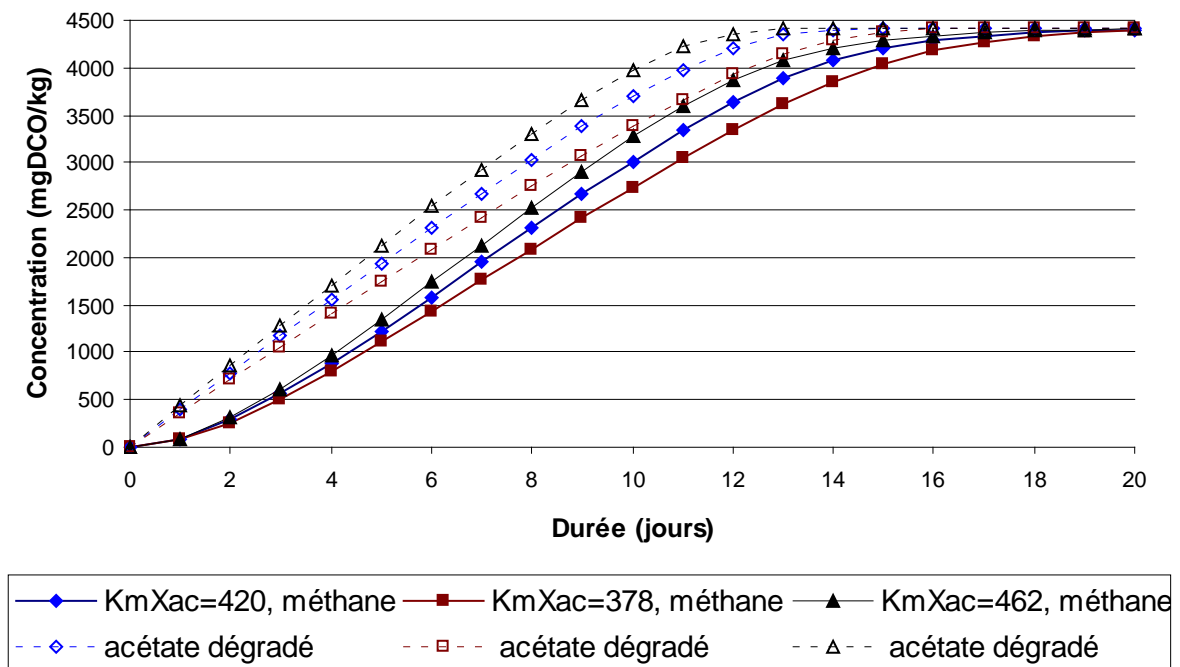


Figure 43 : Sensibilité du $k_m X_{ac}$ à faible $k_{L,a}$: comparaison entre méthane gazeux formé et acétate dégradé.

La baisse du $k_{L,a}$ affecte donc fortement les équilibres entre phase liquide et phase gazeuse. Nous observons sur la Figure 42 une augmentation progressive de la vitesse de production de méthane gazeux durant les trois premiers jours de simulation alors que dans le cas d'un $k_{L,a}$ élevé, avec une faible limitation des équilibres liquide/gaz, la production de méthane était quasi-linéaire lors des premiers jours de simulation (parties entourées sur le graphique).

En ce qui concerne le $K_{s_{ac}}$, sa variation influe peu sur la cinétique globale de dégradation et de production de biogaz (cf. Figure 45), phénomène déjà observé lorsque le transfert n'était pas limitant.

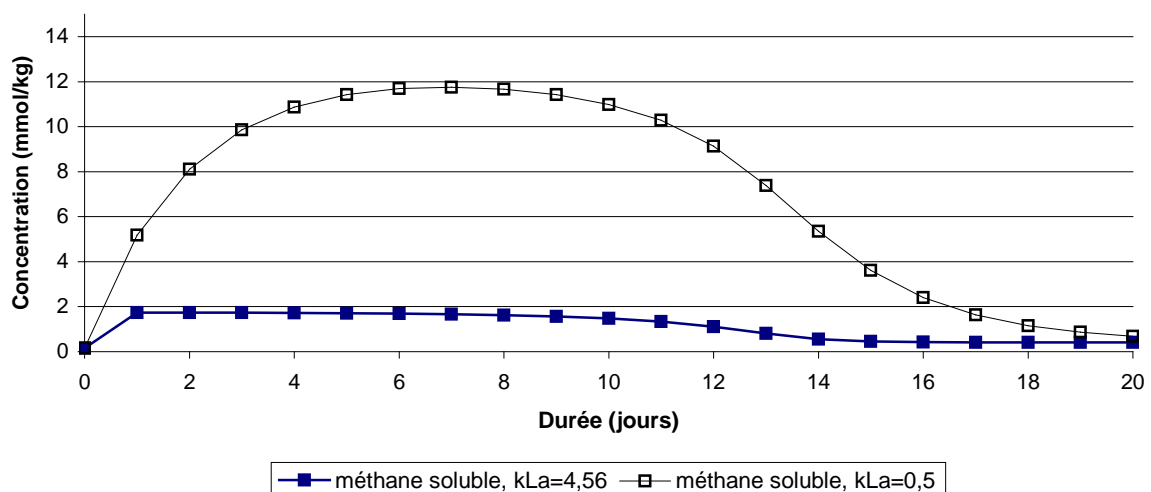


Figure 44 : Influence du $k_{L,a}$ sur la concentration en méthane dissous.

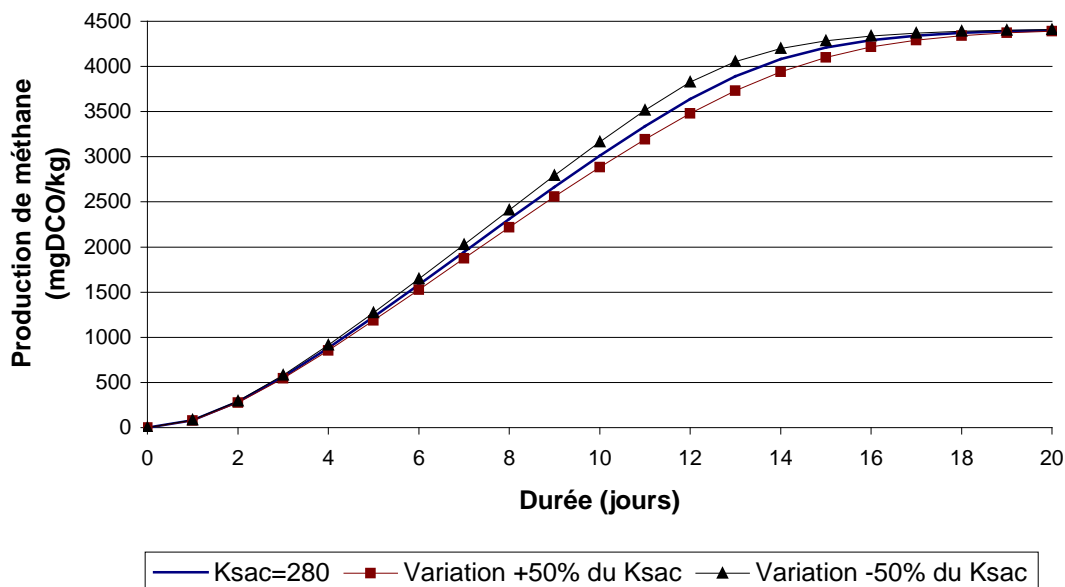


Figure 45 : Influence du K_{sac} sur la vitesse de production de méthane gazeux à faible k_{La} .

7.1.4 Conclusion

Les résultats de l'étude de sensibilité nous permettent de classer les paramètres selon leur importance dans la modélisation de la digestion anaérobie par voie sèche.

Tout d'abord, le k_{La} a une influence capitale en ce qui concerne la modélisation des composés gazeux. Le k_{La} doit être calibré le plus justement possible.

Le k_mX possède lui aussi une grande importance car il affecte les cinétiques globales de dégradation du substrat. Sa calibration est déterminante que ce soit pour la simulation des composés intermédiaires (acétate, propionate) mais aussi pour les composés gazeux. Sa variation, même minime, affecte de manière considérable les cinétiques de biodégradation.

Le K_s semble être moins important comparé au k_{La} et k_mX . Son influence est notable essentiellement en fin de réaction.

La méthode d'optimisation des paramètres peut donc se diviser en deux cas :

Premier cas : nous avons accès au suivi des composés intermédiaires (cf Figure 46) :

- optimisation des paramètres cinétiques k_mX sur la portion 2 de la courbe expérimentale de suivi des composés intermédiaires (acétate sur l'exemple) ;

- Optimisation si nécessaire de K_s sur la portion 3 de la courbe expérimentale de suivi des composés intermédiaires ;

- ajustement du k_{La} sur la portion 1 de la courbe expérimentale de suivi du méthane gazeux produit

Deuxième cas : seule la production de biogaz et de méthane est suivie. Dans ce cas, il est néanmoins possible de déterminer les paramètres cinétiques biologiques à partir de productions de méthane en suivant le cheminement suivant (cf Figure 47) :

- évaluer la valeur du k_{La} (si nécessaire sur les premiers points de la courbe expérimentale de production de méthane [cf portion 1])

- ajuster le k_mX sur la partie quasi-linéaire de la courbe expérimentale (cf portion 2)

- ajuster si nécessaire le K_s sur la portion 3.

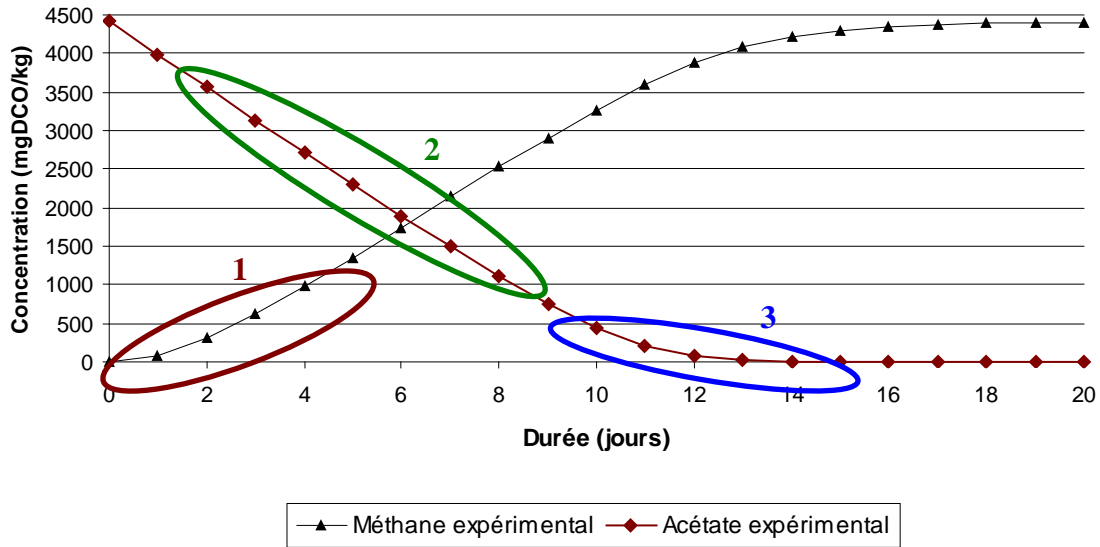


Figure 46 : Méthode d'optimisation des paramètres avec suivi des composés solubles.

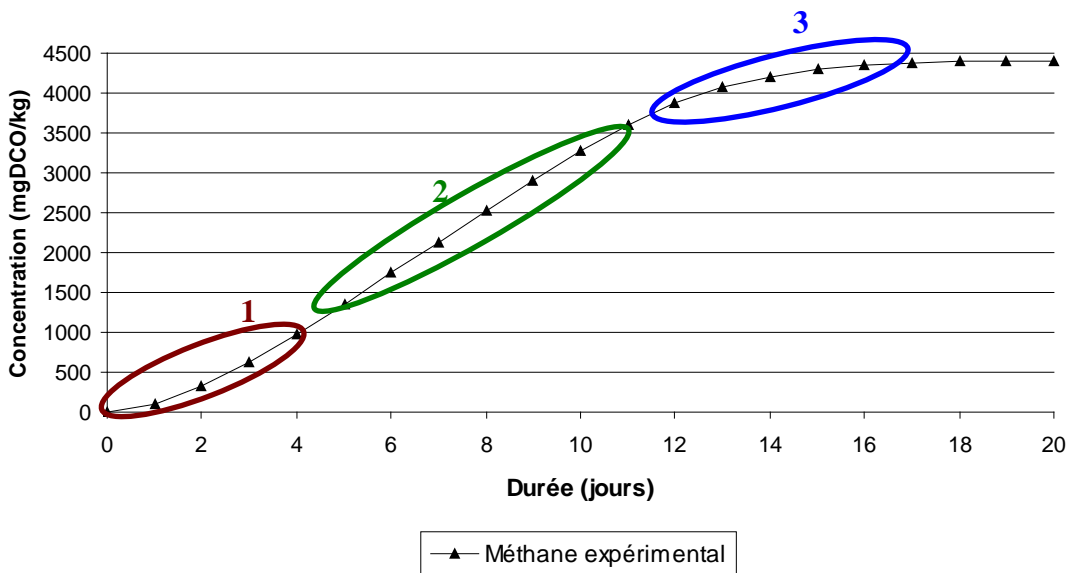


Figure 47 : Méthode d'optimisation des paramètres avec suivi du méthane gazeux.

Il est important de noter que l'ajustement par exemple du K_s à $k_m X$ fixé va modifier légèrement la pente de la courbe. Il est donc nécessaire de procéder par ajustement successifs de K_s et de $k_m X$. En réalité, lors de notre étude de l'impact de la teneur en eau sur les cinétiques microbiennes, nous avons décidé de conserver une constante à demi-saturation (K_s) constante tout au long de nos simulations. Cette valeur a été déterminée une première fois, puis nous l'avons conservée pour le reste des simulations.

MATERIEL ET METHODES

V. MATERIEL ET METHODES

Nous avons réalisé un grand nombre d'essais expérimentaux dans le but de caler les paramètres du modèle mis en place. Ces essais expérimentaux ont été réalisés à différentes échelles : bouteilles (0,5 L), mini-réacteurs (5 L) et réacteur pilote (50 L). Nous allons présenter dans cette partie les différents matériels et méthodes utilisés pour la mise en place et le suivi de ces essais expérimentaux.

1 Essais en bouteilles

Les essais sont réalisés dans une chambre thermostatée à $35 \pm 2^\circ\text{C}$ dans des bouteilles serties de 500 mL faisant office de réacteurs batch, contenant 200 g de milieu de digestion. Les bouteilles ne sont pas agitées.

Les substrats utilisés pour les différents essais sont :

- de l'acétate de sodium (CH_3COONa , $3\text{H}_2\text{O}$) utilisé pour l'étude des cinétiques liées à la phase de méthanogénèse ;

- du propionate de sodium anhydre ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$), utilisé pour l'étude des cinétiques liées à la phase d'acétogénèse acétoclastique ;

- de la cellulose microcristalline (Avicel®), utilisée pour l'étude des cinétiques liées aux phases de DHA.

Ces substrats sont rajoutés au milieu de digestion afin d'obtenir une concentration finale de $5 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$ (les quantités précises sont détaillées dans le Tableau 35). L'ajustement de la teneur en eau du milieu est réalisé grâce à une technique détaillée ci-après. Une solution de nutriments et d'éléments traces, dont la composition est détaillée en Annexe 6, est aussi ajoutée au milieu afin d'éviter toute carence du processus de digestion.

Chaque test a été réalisé en triplicat. Des échantillons blancs sont aussi préparés pour chaque teneur en eau afin de caractériser l'activité résiduelle du digestat. Ces blancs sont préparés de la même manière que les échantillons à la seule différence que le substrat n'a pas été ajouté au milieu. Au total, 24 échantillons ont été suivis avec 4 teneurs en eaux différentes : 65 %, 75 %, 80 % et 82 %.

1.1 Ajustement de la teneur en eau

Les caractéristiques du milieu de digestion utilisé sont détaillées en Annexe 5

Afin d'obtenir un milieu de digestion ayant une teneur en matière sèche désirée à partir du digestat, des opérations de préparation sont nécessaires. La technique opératoire d'ajustement de la teneur en eau consiste à mélanger des quantités précises de digestats frais et sec.

Ce digestat sec est obtenu par séchage complet de digestat frais à 105°C pendant 24 h (jusqu'à masse constante). Une procédure similaire a déjà été mise en place par Lay et ses collaborateurs (Lay, *et al.*, 1997) pour l'étude de l'influence de la teneur en eau sur la production de méthane lors de la digestion anaérobie de boues à fortes teneurs en matière sèche.

Les quantités de digestats frais et sec utilisées pour l'ajustement de la teneur en eau lors des essais seront détaillées plus loin dans le manuscrit.

1.2 Méthodes analytiques

La production de biogaz est déterminée par mesure de pression dans les bouteilles (méthode manométrique) à l'aide d'un manomètre Digitron™ 2085P équipée d'aiguilles BD Microbalance™ (0,3 x 13 mm).

La composition du biogaz est analysée par un micro-chromatographe Agilent™ équipé d'un détecteur à conductivité thermique (CPG-TCD), une colonne en U Poraplot (8m x 0.320 mm ID) pour la séparation et les mesure de CO₂ et H₂S et d'une colonne Molsieve 5 Å (10 m x PPU 3 m) pour la séparation et les mesures d'O₂, N₂ et CH₄. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium.

La production de biogaz et de méthane est exprimée dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) (0°C, 1 atm).

2 Essais en mini-réacteurs

Les essais en mini-réacteurs ont été utilisés pour permettre un prélèvement aisé des milieux de digestion dans le cadre du suivi des composés intermédiaires de la digestion anaérobie, en particulier l'acétate et le propionate. Ces essais en mini-réacteurs constituent l'échelle de laboratoire intermédiaire entre les essais en bouteille et les essais en réacteur pilote.

2.1 Mini-réacteurs

Trois réacteurs ont été conçus au laboratoire. Les réacteurs ont été fabriqués dans des tubes en PVC de 160 mm de diamètre afin d'obtenir un volume utile de 4 L. Le volume total des réacteurs est de 6 L pour pouvoir faire face au gonflement du digestat et laisser un espace pour le biogaz créé. Des vannes sont disposées à la base des réacteurs afin de pouvoir effectuer facilement les prélèvements de digestat. Enfin un réacteur blanc constitué d'une bouteille en verre de 2 L est préparé afin de quantifier l'activité endogène du digestat. Les trois réacteurs ainsi que le blanc sont placés dans une salle thermostatée à 35 °C (voir Figure 48).

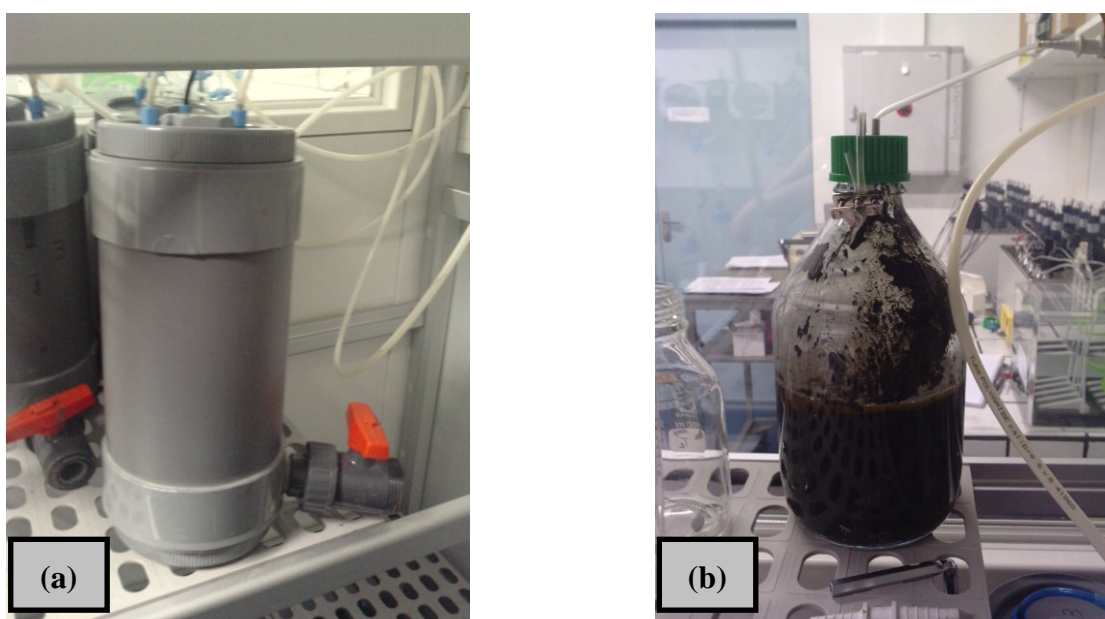


Figure 48 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude cinétique globale

(a) réacteur de suivi, (b) blanc

2.2 Milieu de digestion

Le digestat utilisé pour réaliser les expériences possède des caractéristiques très similaires à celui présenté en Annexe 5 puisqu'il provient du même digesteur industriel. Néanmoins ce digestat ne correspond pas au même « lot » puisqu'il n'a pas été prélevé au même moment de l'année. Il en résulte que la caractérisation bio-physico-chimique est légèrement différente. Il possède une teneur en matière sèche de 16,6 % ainsi qu'une teneur en matière volatile de 49,6 %_{MS}. Cependant le gisement de déchet duquel il est issu ainsi que les paramètres du digesteur industriel (temps de séjour, mélange...) restent similaires.

2.3 Prélèvements et analyses

Une masse d'environ 150 g de milieu est prélevée par la vanne située à la base des réacteurs. La préparation des échantillons ainsi que la détermination des concentrations en AGV sont réalisées selon le protocole présenté en Annexe 2. Le suivi de la production de biogaz est réalisé à l'aide d'un dispositif de mesure automatique (AMPTS) présenté en Annexe 10. La composition du biogaz est déterminée à l'aide du micro chromatographe en phase gazeuse précédemment présenté dans la partie « V.1.2-Méthodes analytiques ».

3 Essais en réacteur pilote

3.1 Description du pilote

Le pilote de laboratoire est un bioréacteur basé sur la technologie VALORGA. C'est une réplique, à échelle réduite, des méthaniseurs industriels utilisés pour le traitement par digestion anaérobie d'ordures ménagères résiduelles ou de biodéchets. Une représentation de la cuve du réacteur est illustrée sur la Figure 49. Il s'agit d'un cylindre de 490 mm de hauteur et d'un diamètre interne de 390 mm (volume total de 58,5 L, volume utile de 43 L). Il a été construit en plexiglas transparent afin de permettre la visibilité de l'intérieur de la cuve. La cuve est munie d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau chaude provenant d'un bain thermostaté: la température à l'intérieur de la cuve est ainsi maintenue à $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Deux particularités sont à noter dans la conception de cette cuve :

- La présence d'une paroi médiane verticale sur environ un peu plus de la moitié de son diamètre. Les orifices d'introduction et d'extraction de la matière sont situés de part et d'autre de cette paroi (sur le dessus pour l'alimentation, à la base pour la sortie). Cette paroi oblige ainsi la matière en fermentation à effectuer un cheminement circulaire pour le contourner et donc d'observer un temps de séjour minimal dans le réacteur.

- La présence de 14 injecteurs à la base du fermenteur. L'agitation pneumatique du réacteur par du biogaz sous pression se fera par ces injecteurs. Le cycle d'agitation est détaillé dans le paragraphe suivant.

Une photographie du réacteur pilote en charge est présentée sur la Figure 50.

3.2 Schéma de principe de l'installation

Le schéma de principe de l'installation est illustré sur la Figure 51. Le réacteur repose sur une balance qui permet de suivre l'évolution de la masse de matière au sein du réacteur au cours du temps. Le rôle des différents organes est détaillé dans le paragraphe suivant.

Deux types de séquence ont lieu durant le fonctionnement de l'installation.

-Séquence normale:

En fonctionnement normal, sans agitation, la vanne V1 est ouverte et la vanne V4 fermée, isolant ainsi tout le circuit lié à l'agitation. La production de biogaz est alors suivie quantitativement à l'aide d'un compteur à gaz (voir partie « V.3.4.1 Biogaz »)

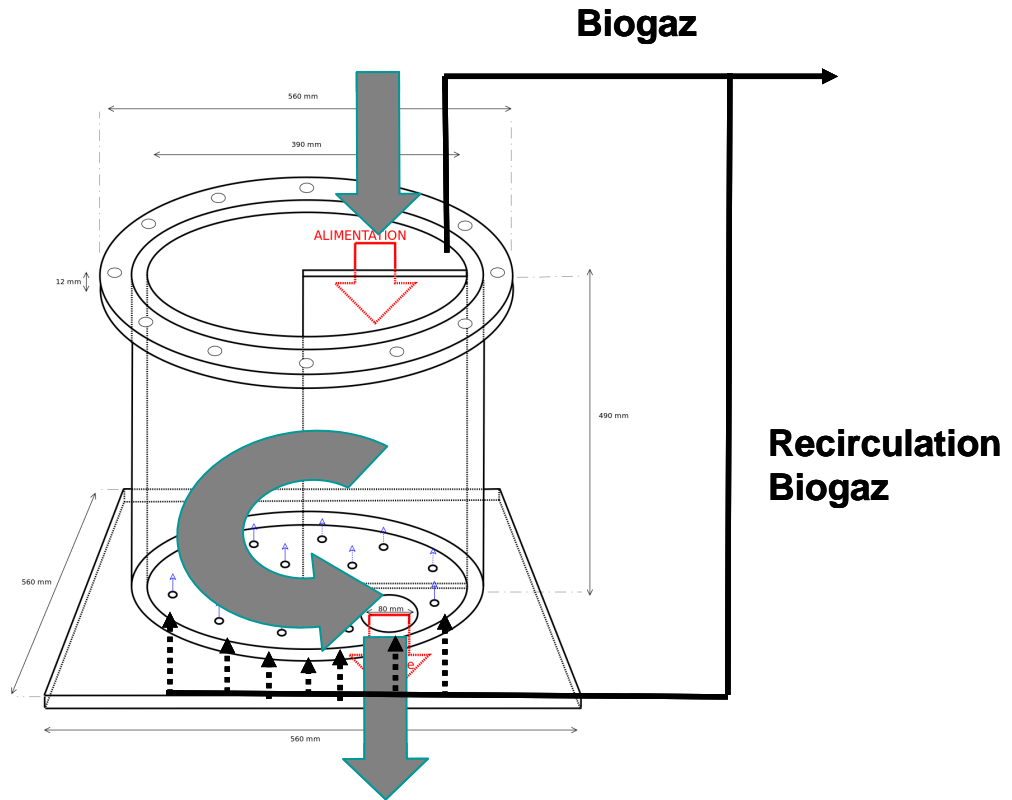


Figure 49 : Schéma de la cuve de digestion du pilote ANAMIX.



Figure 50 : Illustration du pilote ANAMIX en charge.

-Séquence agitation

Cette séquence est réalisée chaque demi-heure et est pilotée par un automate. Se déroulent successivement les étapes suivantes :

- Le compresseur se met en marche. Il permet de comprimer le biogaz contenu dans le gazomètre (réservoir souple d'un volume de 50 L contenant le biogaz à pression atmosphérique) dans un caisson en inox d'un volume de 10 L.
- Une fois la pression de consigne atteinte (ici 3 bar), la compression s'arrête. En sortie du caisson, un détendeur permet de détendre le biogaz à 1,2 bar en relatif.
- La fermeture de la vanne V1 et l'ouverture de la vanne V4 s'effectuent simultanément.
- La vanne V2 s'ouvre alors en même temps qu'une vanne pince-tuyau située sous un injecteur. L'ouverture se déroule durant une temporisation de 2 s, temps durant lequel le biogaz passe au travers du déchet puis retourne dans le gazomètre. Au bout de 2 s, les deux vannes se referment. Cette étape se répète successivement pour les 13 autres vannes pince tuyaux selon un ordre préétabli.
- Une fois le cycle d'agitation terminé la vanne V1 est à nouveau ouverte, la vanne V4 se referme et afin d'éviter de maintenir le gaz sous pression dans le caisson inox, la vanne V3 est ouverte. Cette dernière opération permet de remplir entièrement le gazomètre.

Ce brassage pneumatique permet à la fois d'évacuer le biogaz produit qui serait piégé dans le déchet, d'éviter la séparation des phases liquide et solide et de faire avancer le déchet introduit vers la sortie (une étude de traçage liquide et solide qui ne sera pas présentée dans ce document a ainsi été réalisée pour caractériser le mélange de ces deux phases dans le digesteur).

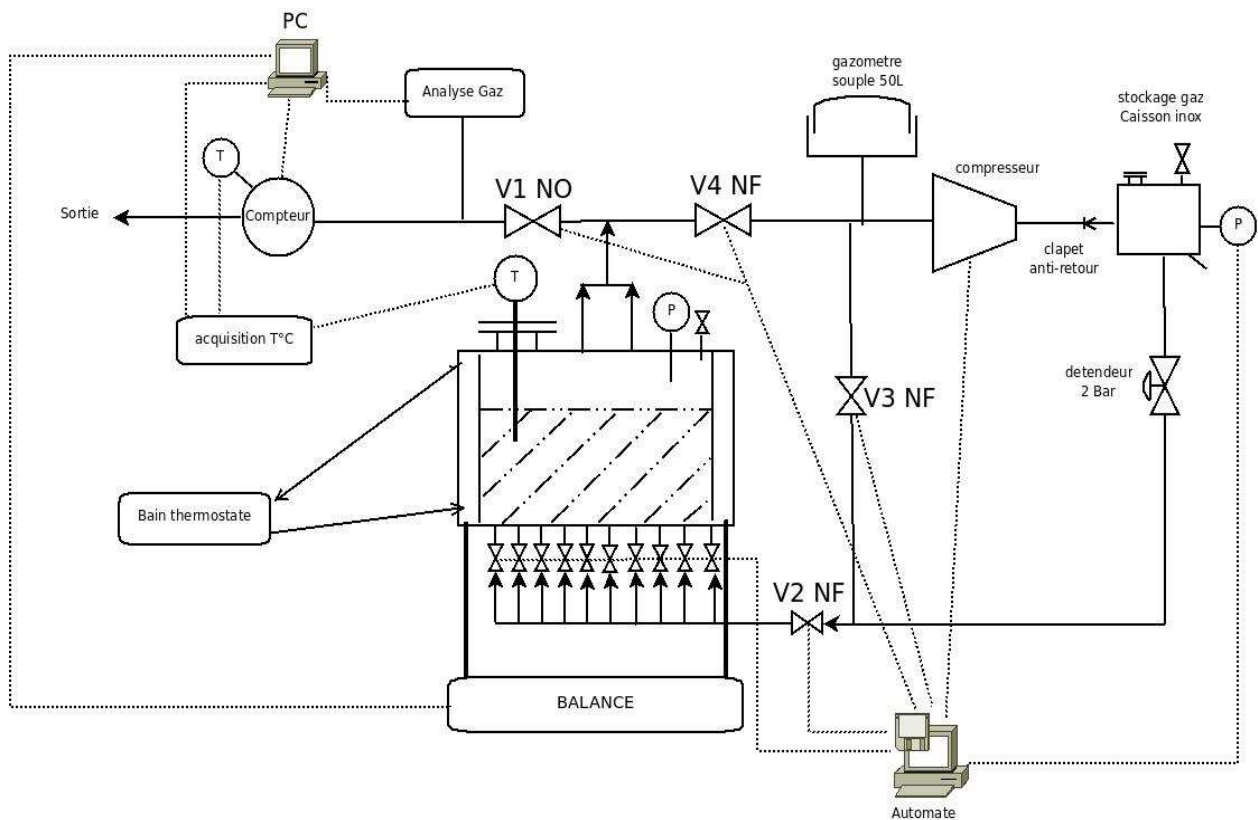


Figure 51 : Schéma de l'installation pilote.

3.3 Alimentation du réacteur pilote

3.3.1 Alimentation du réacteur pilote en mode de fonctionnement « batch »

Pour les essais batch, le couvercle en plexiglas du pilote est totalement enlevé. Le matériau d'alimentation préalablement pesé (substrat pur ou déchet) est introduit par le dessus et déposé sur le milieu de digestion. L'ensemble est alors minutieusement mélangé à l'aide d'un malaxeur hélicoïdal fixé à l'extrémité d'une perceuse électrique afin de disperser le matériau de manière homogène dans le milieu de digestion.

Une fois le milieu homogénéisé, le couvercle est reposé sur le sommet du digesteur et solidement fixé à l'aide d'écrous de fixation.

3.3.2 Alimentation du réacteur pilote en mode de fonctionnement continu

En fonctionnement normal, le réacteur est alimenté 5 fois par semaine, c'est-à-dire les jours ouvrables. Il est alimenté avec un mélange de déchet et de jus de presse, dont les caractéristiques sont présentées Annexe 4, en proportions variables afin d'obtenir la teneur en MS d'entrée désirée. Dans tout les cas, le réacteur, qui fonctionne à masse interne constante (43 kg après chaque alimentation), est toujours alimenté avec une masse « déchet + jus » de 3 kg. Ainsi, le temps de séjour hydraulique moyen dans le réacteur est toujours de 20 jours, quelle que soit la teneur en MS étudiée.

La technique d'alimentation en mode de fonctionnement continu est la suivante :

- soutirage** d'une quantité prédéfinie de milieu de digestion (Figure 52 [a]).
- pré-mélange** « déchet + jus + digestat à recycler » à l'extérieur du réacteur
- introduction** du mélange dans le réacteur par le sommet du réacteur (Figure 52 [b]).

NB : toutes les masses (milieu avant soutirage, digestat soutiré, milieu après alimentation, substrat dégradé) sont scrupuleusement reportées sur un fichier informatique afin de pouvoir réaliser l'exploitation des données.

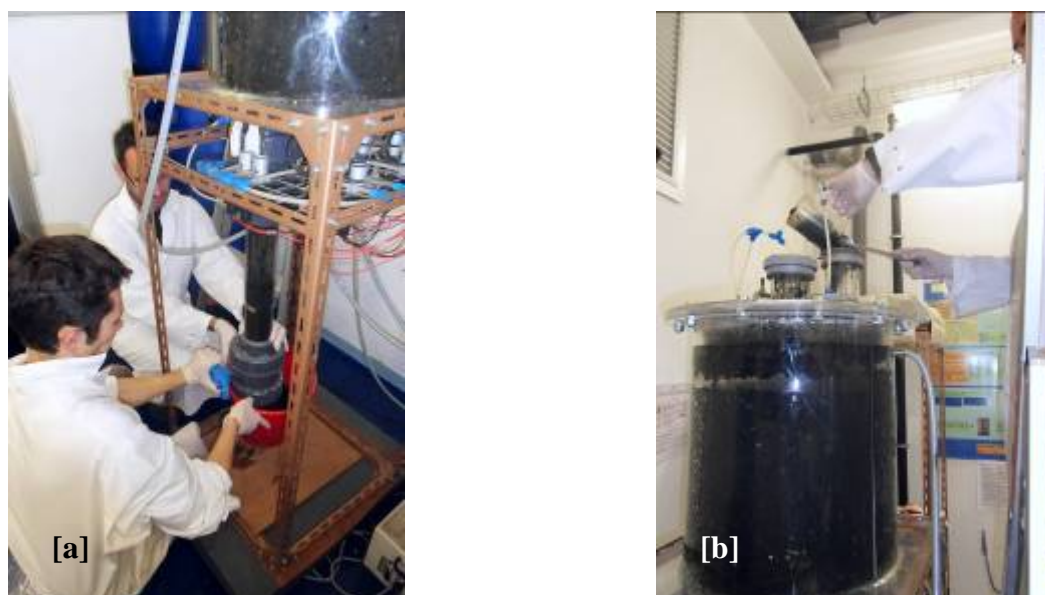


Figure 52 : Photographies des étapes d'alimentation du pilote.

[a] soutirage du digestat interne, [b] alimentation du réacteur en mélange « déchet + jus + digestat de recyclage »

3.4 Paramètres de suivi

3.4.1 Biogaz

Le pilote est relié à un compteur volumétrique à tambour pour gaz humide (compteur à roue à aube Ritter, modèle TG01, gamme 0,1 – 40 L/h). Le compteur est équipé d'un générateur d'impulsions permettant de récupérer les données sur ordinateur. Un relevé de biogaz produit est ainsi effectué toutes les heures. Le biogaz est également analysé quotidiennement. La teneur des majeurs (CH_4 , CO_2 et H_2S) est estimée par détection électrochimique avec un détecteur portable multigaz GeoTechnical, modèle GA2000+.

3.4.2 Digestat de sortie

Phase solide : des analyses de MS/MV sont effectuées régulièrement selon le protocole présenté en Annexe 11.

Phase liquide : des analyses multiples peuvent être réalisées sur la phase liquide en fonction des paramètres recherchés :

- le pH.
- La DCO (Demande Chimique en Oxygène) par la micro-méthode HACH.
- Les Acides Gras Volatils (AGV) par chromatographie en phase gazeuse (Annexe 2).

APPLICATION DU MODELE

VI APPLICATION DU MODELE

Nous avons réalisé de nombreuses séries de manipulations afin de caler et tester de modèle mis en place. Une grande partie de ces essais expérimentaux a été réalisés en mode de fonctionnement batch, que ce soit en bouteilles, mini réacteurs ou en réacteur pilote.

En premier lieu, nous allons présenter des essais batch en mini-réacteurs d'un volume de 4 L utiles. Cette configuration technique permet un prélèvement du milieu de digestion, et donc un suivi des composés intermédiaires. Ces essais permettent donc de déterminer les cinétiques de dégradation de l'acétate et du propionate à une teneur en MS donnée et d'avoir une estimation du k_{La} en mode non agité qui, comme nous l'avons vu, constitue un paramètre crucial pour la modélisation.

Ensuite, nous présenterons les résultats issus de la modélisation des expériences portant sur l'influence de la teneur en eau sur différentes étapes biochimiques de la digestion anaérobie (hydrolyse/acidogénèse, acétogénèse depuis le propionate et méthanogénèse acétoclastique) Ces essais expérimentaux ont été menés dans des bouteilles de laboratoire. Dans ces essais, seul le biogaz formé ainsi que sa composition ont été suivis. La seule connaissance de la production de méthane expérimentale servira de base à la détermination des paramètres.

Enfin, des essais ont été conduits sur le réacteur pilote de laboratoire de dimensions plus importantes. La présentation ainsi que la modélisation de ces essais en réacteur pilote feront l'objet d'une partie propre.

1 Etude cinétique globale de l'acétogénèse et de la méthanogénèse acétoclastique

Les résultats présentés ici sont issus d'une étude globale de digestion anaérobie de substrats simples (propionate et acétate), à une teneur en MS donnée (16,6 % MS). Cette étude reflète la réalité d'un digesteur anaérobie dans lequel plusieurs substrats sont simultanément présents et dégradés. L'avantage que présente la méthode utilisée est la possibilité de suivre l'évolution de la composition et de la production de biogaz mais aussi les composés solubles du milieu de digestion. Elle consiste donc en un suivi global des composés de la digestion anaérobie à l'échelle du laboratoire (4 L utiles).

1.1 Mode opératoire

Ces essais sont réalisés sur les mini-réacteurs de 5 L présentés dans la partie « V.2-Essais en mini-réacteurs ». Dans les trois réacteurs, une concentration massique en propionate est introduite initialement ($10 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$) par ajout de propionate de sodium. Des concentrations en acétate différentes sont introduites simultanément (respectivement 0, 1 et $5 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ pour les réacteurs appelés R1, R2 et R3) par ajout d'acétate de sodium (Tableau 35).

Tableau 35 : Conditions expérimentales des essais.

	Masse de digestat (kg)	Concentration en propionate ($\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ milieu)	Concentration d'acétate ($\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ milieu)
Réacteur 1 (R1)	4	10	0
Réacteur 2 (R2)	4	10	1
Réacteur 3 (R3)	4	10	5

L'AMPTS (utilisé pour le suivi du biogaz) étant un matériel nouveau pour notre laboratoire, les protocoles opératoires n'étaient pas établis précisément au lancement des essais (surtout pour adapter le dispositif de suivi du biogaz sur les réacteurs présentés) et nous avons rencontré quelques soucis techniques en ce qui concerne le suivi du biogaz (fuites, dépôts au fond des cuves, obturation des tubes de liaison). Le suivi du méthane ne sera donc pas présenté pour ces tests car il est entaché d'erreurs dues au matériel.

1.2 Résultats

Les résultats expérimentaux sont synthétisés sur la Figure 53, la Figure 54 et la Figure 55. Nous constatons globalement que l'évolution des concentrations en acétate et propionate sont tout à fait concordante avec le processus de méthanisation tel que nous l'avons décrit dans l'état de l'art. Sur R1, nous observons d'abord une dégradation du propionate suivie d'une production d'acétate dans le milieu (ce qui signifie que la vitesse de dégradation de l'acétate est inférieure sa vitesse de formation depuis le propionate, puisqu'il s'accumule dans le milieu). Un phénomène similaire est observé sur R2. Par contre, sur R3, l'acétate ne s'accumule pas initialement (il semble même se dégrader) mais s'accumule rapidement au bout du dixième jour. Il semblerait, au vu des courbes expérimentales que le propionate se dégrade moins rapidement sur R3 que sur R2 et R1.

1.3 Méthode d'estimation des paramètres

L'estimation des paramètres biologiques ($k_m X$, K_s) et physique ($k_L a$) est basée sur la méthode d'optimisation avec suivi des composés solubles présentée dans la partie « IV.7.1.4-Conclusion ». Il s'agit de déterminer les paramètres biologiques par rapport aux données expérimentales de suivi des composés solubles (acétate et propionate). La méthode de résolution numérique est basée sur la minimisation de la différence des écarts au carré entre valeurs expérimentales et valeurs simulées (méthode des moindres carrés). Une routine a été mise au point pour la réalisation de cette résolution.

Dans le cadre bien précis des essais expérimentaux réalisés, l'optimisation s'effectue tout d'abord sur les paramètres cinétiques relatifs à la dégradation du propionate ($k_m X_{pro}$, $K_{S_{pro}}$), puis sur les paramètres cinétiques relatifs à la dégradation de l'acétate ($k_m X_{ac}$, $K_{S_{ac}}$).

1.3.1 Modélisation sans inhibition

L'optimisation des paramètres cinétiques est réalisée sur les résultats du réacteur 1 (R1). Les deux autres essais expérimentaux permettront de valider les cinétiques ainsi déterminées.

Appliqués aux données expérimentales de R1, les paramètres optimaux sont :

$$-k_m X_{pro} = 1150 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$-K_{S_{pro}} = 600 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$-k_m X_{ac} = 400 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$-K_{S_{ac}} = 300 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Avec les paramètres ainsi définis, l'ensemble des simulations et des données expérimentales est illustré sur la Figure 53.

Nous constatons que le modèle surestime la vitesse de dégradation du propionate dans les premiers jours de simulation alors qu'il la sous-estime durant les derniers jours de dégradation (entre les jours 6 et 12). Cela peut être dû à la non prise en compte de la croissance microbienne mais aussi à d'autres effets couplés, comme de l'inhibition par exemple. La simulation des concentrations en acétate suit une tendance correcte par rapport aux essais expérimentaux même si l'on remarque que la concentration est largement sous-estimée autour

du pic de concentration obtenu expérimentalement (jour 8). Cette sous-estimation est expliquée par la sous-estimation de la vitesse de dégradation du propionate entre les jours 6 et 12. Nous ne présentons pas le suivi du méthane pour les raisons évoquées précédemment. Néanmoins, la valeur du k_{La} supposée se situe aux alentours de $0,4 \text{ j}^{-1}$ (transfert limitant).

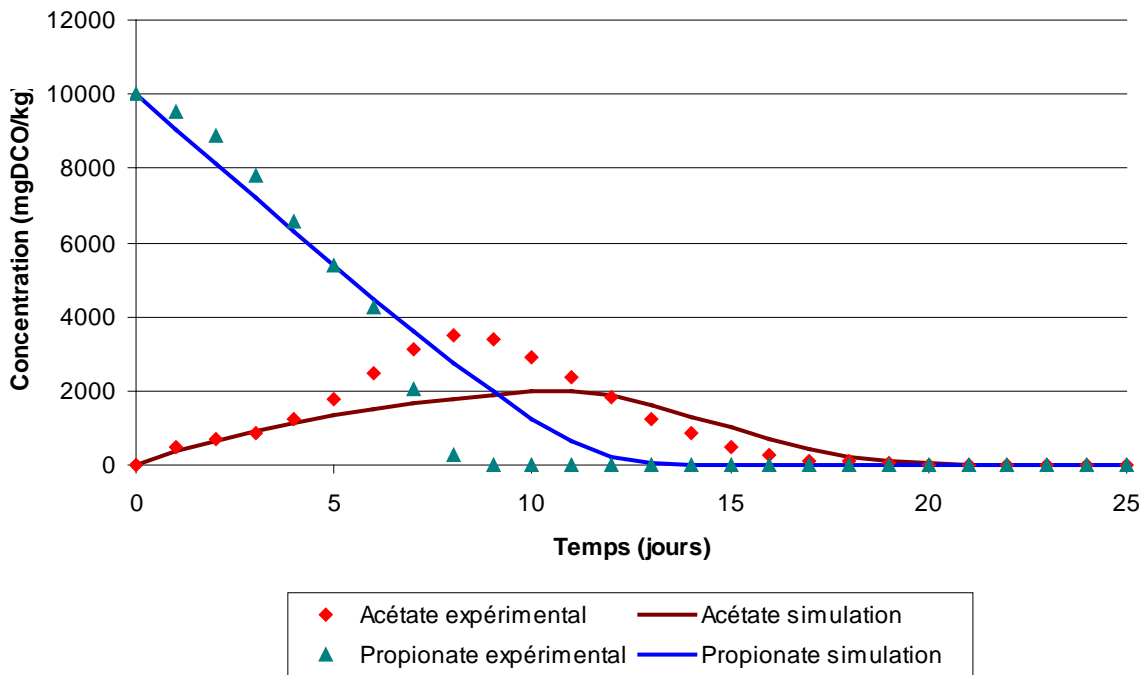


Figure 53 : Données expérimentales et simulations sur R1.

Si l'on désire maintenant appliquer les paramètres cinétiques déterminés sur R1 à R2 et R3, les courbes de simulations obtenues sont les suivantes (Figure 54 et Figure 55) :

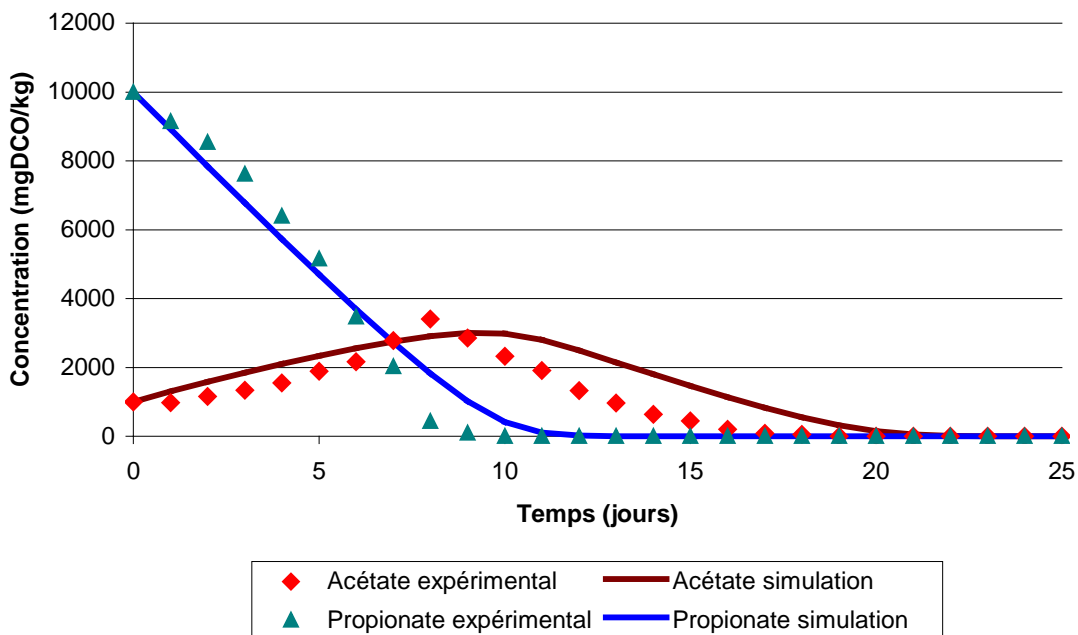


Figure 54 : Données expérimentales et simulations sur R2 avec les paramètres déterminés sur R1.

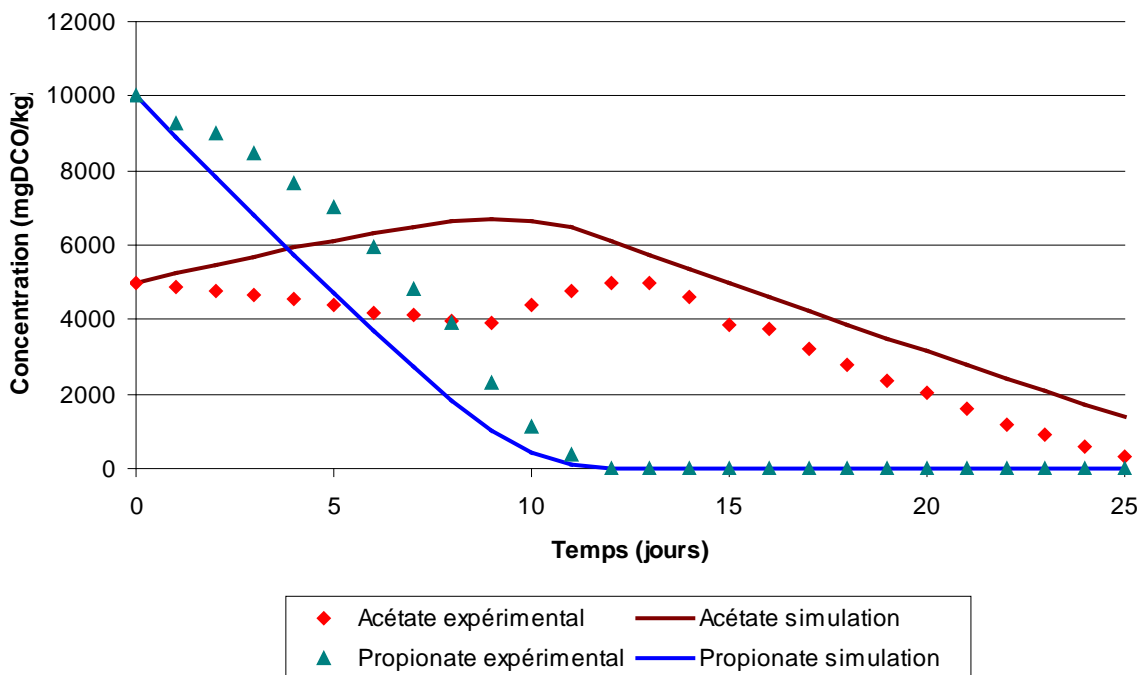


Figure 55 : Données expérimentales et simulations sur R3 avec les paramètres déterminés sur R1.

Un certain nombre de phénomènes sont nettement visibles sur ces deux simulations :

- Surestimation très marquée de la vitesse de dégradation du propionate lors des premiers jours de simulation (surtout sur R3) ;

- Sous-estimation très forte de la vitesse de dégradation de l'acétate sur l'ensemble de la simulation ;

Inversement, si l'on tente de calibrer les paramètres cinétiques sur les données expérimentales de R2 ou R3, la calibration ne fonctionne plus sur les autres essais expérimentaux.

En conclusion, le paramétrage effectué ainsi que l'implémentation du modèle lui-même ne permettent pas, dans l'état actuel, de simuler convenablement les essais expérimentaux.

Il manque au modèle la prise en compte d'un ou plusieurs phénomènes biologiques importants sans lesquels il est impossible de simuler de manière fidèle l'ensemble des essais expérimentaux. Afin de déterminer la nature exacte de ces phénomènes, il est important de revenir sur les données expérimentales obtenues sur R1, R2 et R3.

1.3.2 Détermination des phénomènes d'influence

La Figure 56 décrit l'évolution des concentrations en propionate dans les réacteurs au cours du temps.

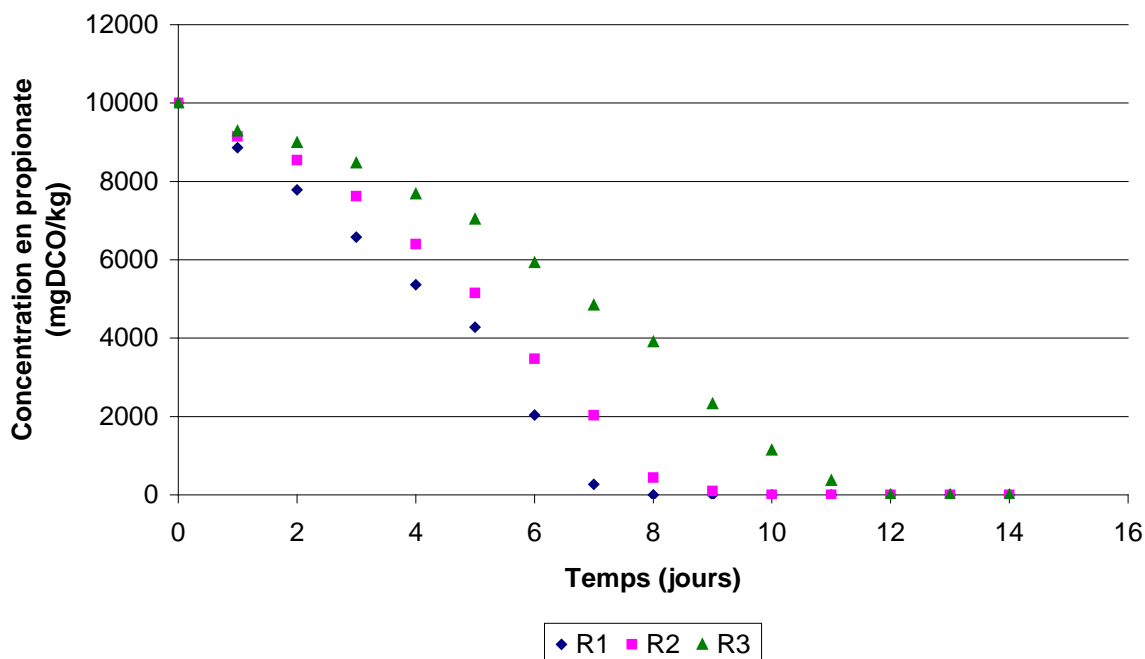


Figure 56 : Evolution des concentrations en propionate au cours du temps dans les 3 réacteurs.

Nous observons que la vitesse de dégradation du propionate varie entre les trois réacteurs. Afin de connaître la vitesse de dégradation du propionate à chaque instant, nous déterminons (sous Excel) une courbe de tendance pour chacune des trois courbes et déterminons la dérivée de cette courbe de tendance. Ensuite, nous traçons la vitesse de dégradation en fonction de la concentration en propionate. Les résultats sont illustrés sur la Figure 57.

Nous observons deux phénomènes :

- La vitesse de dégradation du propionate varie de manière importante en fonction de la concentration en propionate.

- La vitesse maximale de dégradation du propionate n'est pas la même dans les trois essais expérimentaux.

Nous pourrions penser que l'évolution de la vitesse de consommation du propionate est seulement due au phénomène de croissance bactérienne. Cela serait en accord avec le fait que la vitesse de dégradation du propionate est la plus importante aux faibles concentrations en propionate, c'est-à-dire, en fin de manipulation. En fait, pour modéliser une telle accélération de la vitesse sur R3 (pour lequel l'évolution est la moins importante) par de la croissance bactérienne seule, il faudrait partir d'une concentration en bactérie très faible (quelques milligrammes de DCO par kg) couplée à une croissance très rapide. Ceci n'est évidemment pas en accord avec les conditions expérimentales. La croissance bactérienne peut expliquer une accélération de la vitesse de dégradation du propionate mais n'explique pas à elle seule une telle évolution. En effet, comment expliquer dans ce cas la différence de vitesse entre les trois essais ?

Les deux possibilités qui s'offrent à nous sont :

- une inhibition par le substrat, qui expliquerait l'accélération de la cinétique de consommation du propionate au fil du temps (couplée à la croissance) puisque le substrat devient de moins en moins présent ;

-une inhibition par le produit (l'acétate) puisqu'il y a une forte différence de vitesse entre les trois essais, dont le seul paramètre différent dans les conditions opératoires était la concentration initiale en acétate.

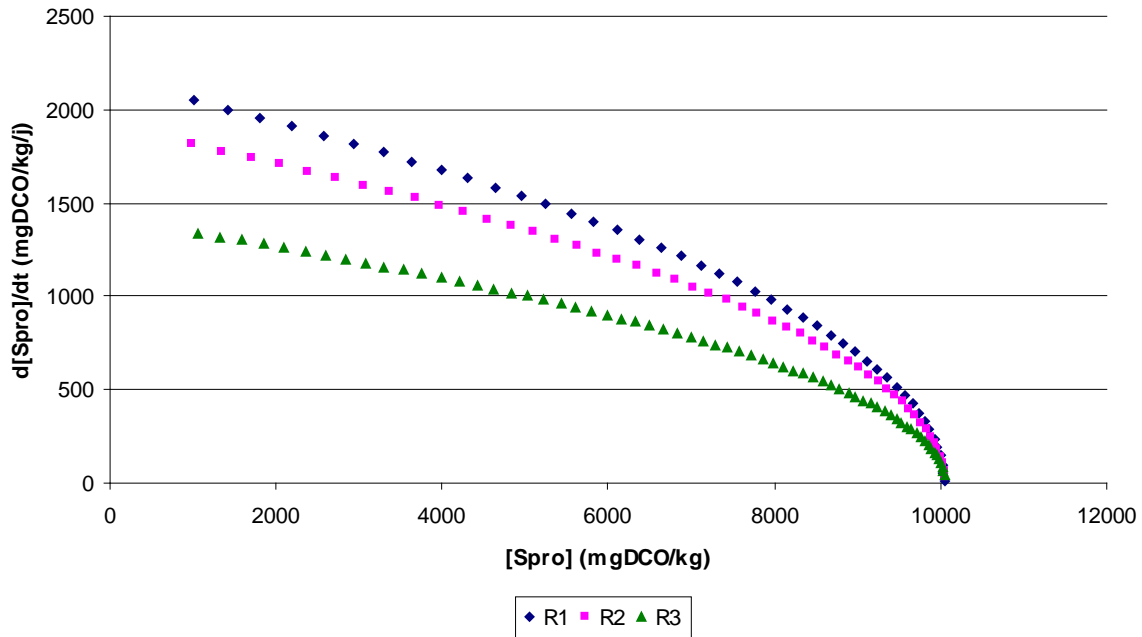


Figure 57 : Vitesse de dégradation du propionate en fonction de la concentration en propionate.

En conclusion, il semble clair qu'il y a une influence de trois phénomènes majeurs qui peuvent expliquer les résultats obtenus :

- croissance bactérienne ;
- inhibition par le substrat ;
- inhibition par le produit.

Etant donné que nous avons émis l'hypothèse d'une biomasse constante, hypothèse forte dans le cas d'essais « batch » mais naturelle dans le cas d'essais continus, excluons une prise en compte de la croissance.

Nous avons décidé d'implémenter les deux types d'inhibitions citées (substrat et produit) afin d'en mesurer l'effet sur notre modèle.

1.3.2.1 Inhibition par le substrat

Le type de formulation retenue pour simuler l'inhibition par le substrat consiste en une inhibition du second ordre par rapport au substrat (Fukuzaki, *et al.*, 1990). Avec ce type d'inhibition, la vitesse de dégradation du composé concerné est alors modifiée comme suit :

$$\rho_{pro} = \frac{k_m \cdot X \cdot S_{pro}}{K_s + S_{pro} + \frac{S_{pro}^2}{K_{I_pro}}}$$

où K_{I_pro} correspond à la constante d'inhibition du propionate (exprimée en $\text{mgDCO} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Afin de déterminer K_{I_pro} , il faut déterminer par calcul la concentration en propionate S_{pro_max} pour laquelle la vitesse est maximale. Cette vitesse maximale, $\rho_{pro,max}$ est atteinte lorsque :

$$\frac{d\rho_{pro}}{dS_{pro}} = 0$$

Soit

$$\frac{k_m X (K_s + S_{pro_max}^2 + \frac{S_{pro_max}^2}{K_{i_pro}}) - k_m \cdot X \cdot S_{pro_max} \cdot (1 + \frac{2S_{pro_max}}{K_{i_pro}})}{(K_s + S_{pro_max} + \frac{S_{pro_max}^2}{K_{i_pro}})^2} = 0$$

$$\rightarrow k_m \cdot X \cdot (K_s - \frac{S_{pro_max}^2}{K_{i_pro}}) = 0$$

$$\text{D'où } K_s = \frac{S_{pro_max}^2}{K_{i_pro}}$$

Et finalement

$$S_{pro_max} = \sqrt{Ks_{pro} \cdot K_{i_pro}}$$

Nous pouvons alors définir la vitesse maximale comme suit :

$$\rho_{pro,max} = \frac{k_m X_{pro} \cdot \sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}}{Ks_{pro} + \sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}} + \frac{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}{K_{i_pro}}} = \frac{k_m X_{pro} \cdot \sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}}{2Ks_{pro} + \sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}}$$

Nous pouvons calculer la valeur de la vitesse égale à la moitié de la vitesse maximale ($\rho_{pro,1/2}$)

$$\rho_{pro,1/2} = \frac{\rho_{max}}{2} = k_m X_{pro} \frac{\sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}}{4Ks_{pro} + 2\sqrt{K_{i_pro} \cdot Ks_{pro}}} = k_m X_{pro} \frac{S_{pro1/2}}{Ks_{pro} + S_{pro1/2} + \frac{S_{pro1/2}^2}{K_{i_pro}}}$$

avec $S_{pro,1/2}$ la concentration en propionate pour laquelle la vitesse est égale à la moitié de la vitesse maximale.

Pour les 3 essais R1, R2 et R3 nous avons respectivement $S_{pro,1/2} = 7790, 7780$ et $7816 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$. Nous prenons une valeur moyenne de $7800 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Il suffit de résoudre cette équation du second degré dans laquelle la seule inconnue est K_{i_pro} .

Les solutions sont :

$$\sqrt{K_{i_pro}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4S_{pro1/2} \sqrt{K_{i_pro} \cdot S_{pro1/2}}}{Ks_{pro} - S_{pro1/2}} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{4S_{pro1/2} \sqrt{Ks_{pro}}}{Ks_{pro} - S_{pro1/2}} \right)^2 - \left(\frac{4S_{pro1/2}^2}{Ks_{pro} - S_{pro1/2}} \right)}$$

Parmi les deux solutions, une seule est positive et sera retenue :

$$K_{i_pro} = 2814 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La valeur de la constante d'inhibition K_{i_pro} ainsi déterminée semble assez faible, ce qui indique que l'inhibition est observée pour des concentrations en propionate assez faibles. En

réalité, cette valeur étant calculée directement sur les résultats expérimentaux, elle est susceptible de prendre en compte intrinsèquement le phénomène de croissance microbienne qui n'est pas pris en compte dans notre modèle.

1.3.2.2 Inhibition par le produit

La formulation utilisée pour l'inhibition par le produit est une forme d'inhibition non compétitive de forme :

$$I = \frac{1}{1 + S_I / K_I}$$

Avec S_I la concentration en inhibiteur et K_I une constante d'inhibition. Par souci de clarté, la constante d'inhibition du propionate par l'acétate sera notée $K_{I_pro_ac}$. Cette constante d'inhibition est définie comme la concentration en inhibiteur (ici l'acétate) pour laquelle la vitesse de dégradation du composé concerné (ici le propionate) est égale à la moitié de la vitesse maximale.

Dans nos résultats expérimentaux, même si nous constatons que l'acétate joue un rôle inhibiteur dans la cinétique de consommation du propionate, son influence n'est pas immédiate. En effet, il n'y a pas de corrélation entre la vitesse maximale de consommation en propionate et la concentration en acétate. Par contre, nous constatons que la vitesse maximale est bien corrélée avec la teneur initiale en acétate dans le milieu, ce qui est visible sur la Figure 58. Ceci indique des « effets retardés » de la concentration en acétate sur la vitesse de consommation en propionate, sans doute via la croissance bactérienne. En effet, en partant d'une concentration faible en acétate, la croissance des acétogènes est rapide et leur population augmente, ce qui accélère la vitesse de dégradation du propionate (puisque'il n'y a pas encore d'effet inhibiteur de l'acétate). Lorsque la concentration en acétate augmente, l'effet inhibiteur n'est pas visible directement sur la vitesse de dégradation puisque la population en acétogènes est assez importante. La baisse d'activité due à l'augmentation de la concentration en acétate ne surviendra donc que de manière retardée. Par contre, si l'on part d'une concentration forte en acétate, l'effet est immédiat puisque la croissance des bactéries est directement inhibée. Il faudra attendre que la concentration en acétate baisse pour atteindre une croissance bactérienne suffisante qui permette l'accélération de la vitesse de consommation en propionate. Ce genre de phénomène avait déjà été observé par Van Lier et ses collaborateurs en UASB, qui ont observé que l'effet inhibiteur de l'acétate sur la dégradation du propionate persistait même après dégradation de l'acétate (Van Lier, *et al.*, 1993).

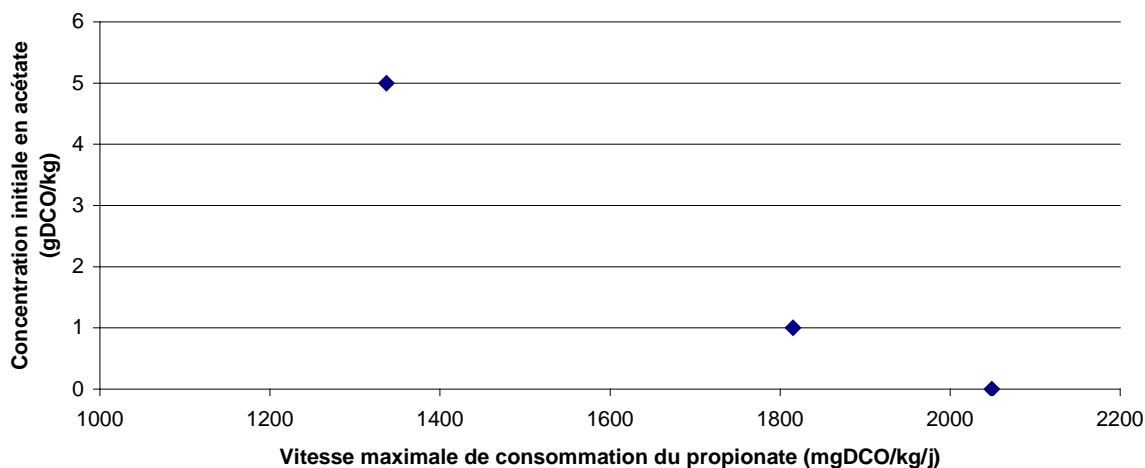


Figure 58 : Corrélation entre vitesse maximale de consommation en propionate et concentration initiale en acétate.

La modélisation de cet effet retard constitue un exercice extrêmement difficile étant donné la complexité des phénomènes qu'il induit. Par conséquent, nous modéliserons l'inhibition par l'acétate comme indiqué ci-dessus, en prenant la vitesse maximale de consommation en propionate comme étant la vitesse maximale obtenue sur R1, c'est-à-dire lorsque l'inhibition est la moins forte. Cette vitesse maximale est de $2050 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$.

Ceci nous permet de connaître la concentration en acétate pour laquelle cette vitesse est divisée par deux (régression linéaire sur la courbe de la Figure 58). Il vient :

$$K_{I_{\text{pro_ac}}} = 7120 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

1.3.3 Modélisation avec inhibitions

Nous utilisons les paramètres d'inhibitions calculés précédemment et insérons les équations d'inhibitions dans le modèle cinétique sur la vitesse de dégradation du propionate.

L'optimisation réalisée sur le réacteur R1 donne les solutions suivantes :

$$k_m X_{\text{ac}} = 480 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$K_{S_{\text{ac}}} = 300 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$k_m X_{\text{pro}} = 4000 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$K_{S_{\text{pro}}} = 600 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Les courbes expérimentales et simulées issues de la modélisation avec inhibition sur R1 sont illustrées sur la Figure 59.

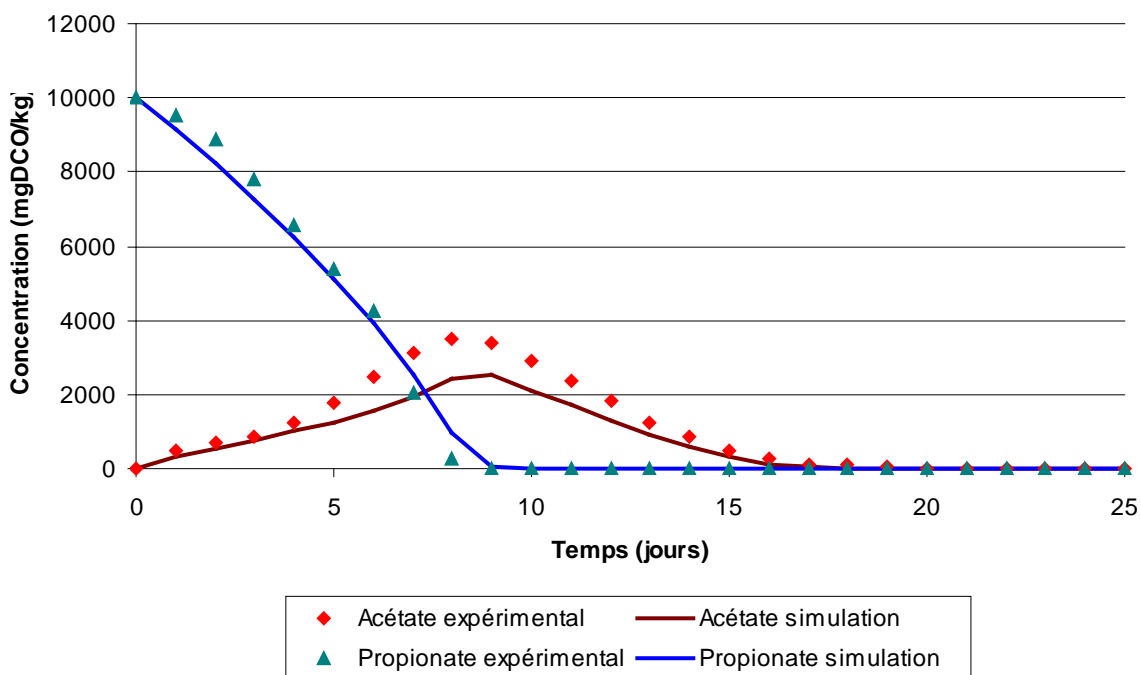


Figure 59 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R1.

Nous constatons plusieurs différences par rapport à la simulation réalisée sans inhibitions présentée sur la Figure 53.

Propionate : l'accélération de la vitesse de dégradation du propionate est cette fois prononcée grâce à l'introduction de l'inhibition par le substrat alors que cela n'était pas le cas du modèle sans inhibition pour lequel une pente constante était observée dans les premiers jours de simulation. La valeur du $k_m X_{\text{pro}}$ a dû être largement augmentée par rapport aux simulations

précédentes, à cause de la prise en compte de l'inhibition par le substrat, mais la simulation du propionate est beaucoup plus proche des points expérimentaux.

Acétate : l'amélioration de la simulation de la dégradation du propionate a permis une amélioration de la simulation de l'acétate. Dans les simulations réalisées sans inhibitions, aucune valeur de constantes cinétiques ne permettait d'obtenir une allure de courbe similaire à la courbe expérimentale et surtout un tel pic entre les jours 6 et 12, l'accélération de la vitesse de dégradation du propionate n'étant pas modélisée. La diminution du $k_m X_{ac}$, qu'il semblerait possible de réaliser pour augmenter encore la hauteur du pic, a en fait pour effet supplémentaire de décaler ce pic dans le sens du temps croissant. De plus, cela entraîne une vitesse de dégradation finale encore plus faible, ce qui n'est pas en accord avec les données expérimentales.

Enfin, nous observons que l'introduction de deux lois d'inhibition permet une nette amélioration des simulations sur R1, aussi bien au niveau de l'acétate que du propionate.

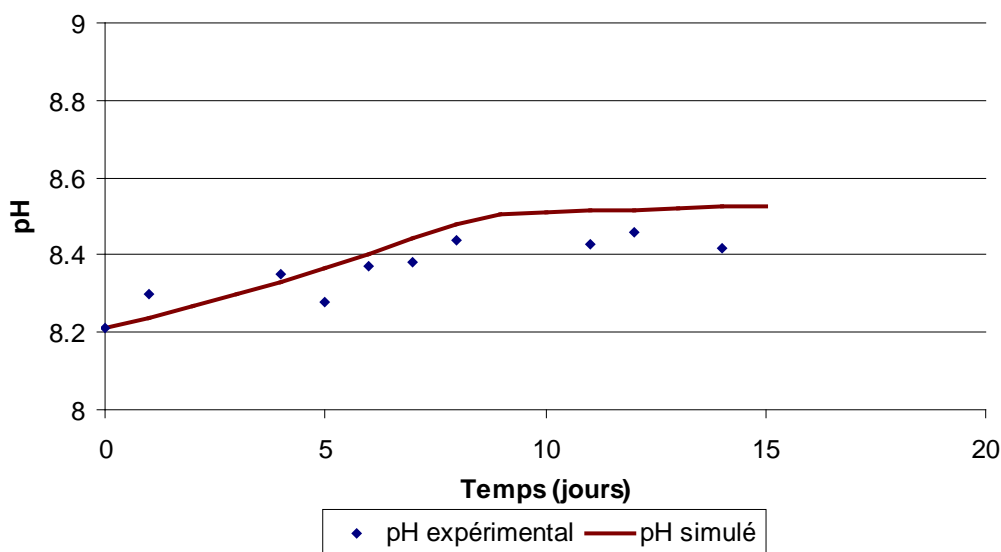


Figure 60 : pH expérimental et simulé sur R1.

En ce qui concerne le pH, nous observons sur la Figure 60 que la tendance de la simulation suit la tendance observée sur les mesures expérimentales.

Il nous faut maintenant vérifier si les paramètres fixés sur R1 sont susceptibles de prédire correctement l'évolution des composés suivis dans les réacteurs R2 et R3. La Figure 61 et la Figure 62 illustrent les simulations réalisées sur R2 et R3 avec conservation de tous les paramètres déterminés sur R1.

Il est évident que les paramètres obtenus sur R1 permettent des simulations beaucoup plus fidèles aux données expérimentales de R2 et R3 avec la prise en compte des inhibitions. Contrairement aux simulations réalisées sans inhibition, nous remarquons globalement une amélioration nette de la modélisation de l'acétate ainsi que du propionate. La courbe de simulation de l'acétate dans R3 est, en ce sens, assez étonnante. Néanmoins, cette simulation soulève un point important.

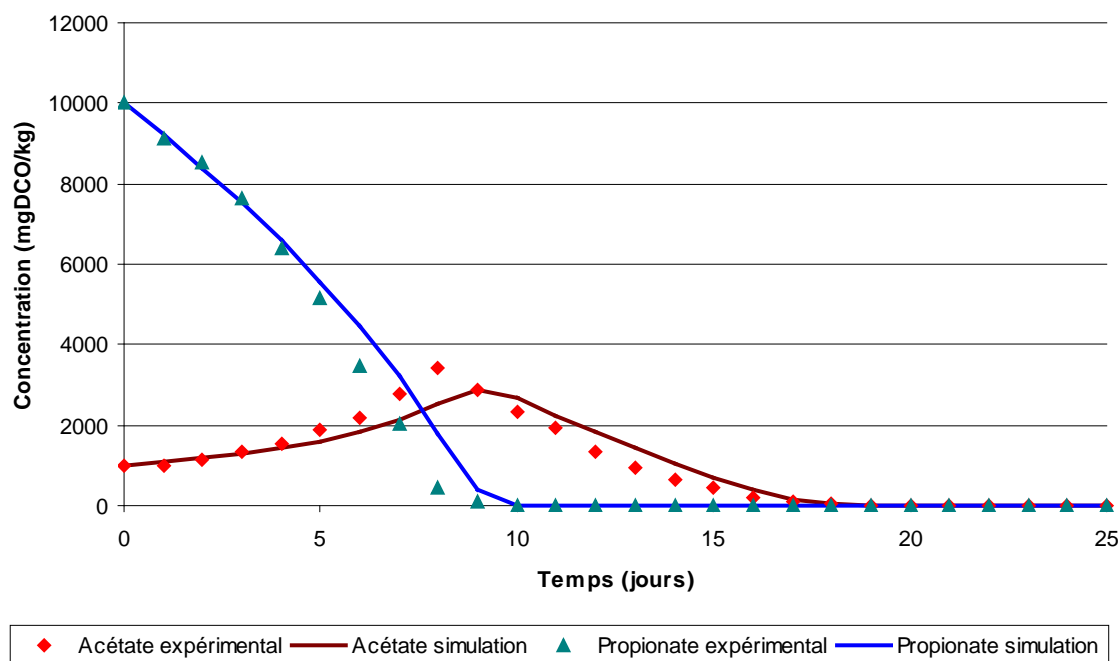


Figure 61 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R2.

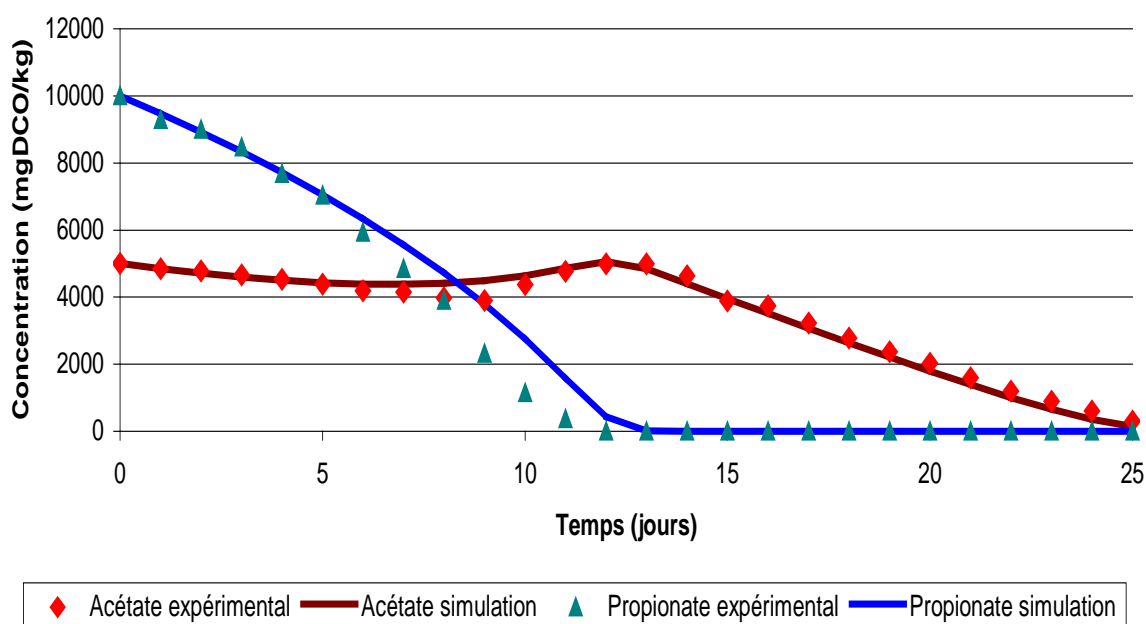


Figure 62 : Données expérimentales et simulations avec prise en compte des inhibitions sur R3.

Nous remarquons ainsi que la courbe de simulation des concentrations en propionate a tendance à s'écartier des points expérimentaux à partir du jour 6 sur tous les essais, avec une sous-estimation de la vitesse de dégradation du propionate, alors que la modélisation est fidèle dans les jours précédents. Ceci est sans doute dû à la croissance bactérienne qui n'est pas prise en compte *stricto sensu* dans notre modèle et qui permettrait l'accélération de la vitesse de dégradation des substrats. Les acétogènes ayant une croissance assez rapide, ce phénomène a une importance certaine pour le propionate et se remarque de manière évidente. Néanmoins, nous pouvons considérer que pour des durées d'essais batch de l'ordre de quelques jours avec une cinétique de dégradation rapide, ce phénomène n'est pas dramatique. En revanche, ce phénomène ne s'observe pas sur la dégradation de l'acétate étant donné que la croissance des

méthanogènes est beaucoup plus lente. La non prise en compte de la croissance microbienne a donc une influence certaine pour la simulation des essais batch, surtout pour la modélisation de la dégradation du propionate.

Il est évident que les paramètres obtenus sur R1 permettent des simulations beaucoup plus fidèles aux données expérimentales de R2 et R3 avec la prise en compte des inhibitions. Contrairement aux simulations réalisées sans inhibition, nous remarquons globalement une amélioration nette de la modélisation de l'acétate ainsi que du propionate. La courbe de simulation de l'acétate dans R3 est, en ce sens, assez étonnante. Néanmoins, cette simulation soulève un point important.

Nous remarquons ainsi que la courbe de simulation des concentrations en propionate a tendance à s'écarter des points expérimentaux à partir du jour 6 sur tous les essais, avec une sous-estimation de la vitesse de dégradation du propionate, alors que la modélisation est fidèle dans les jours précédents. Ceci est sans doute dû à la croissance bactérienne qui n'est pas prise en compte *stricto sensu* dans notre modèle et qui permettrait l'accélération de la vitesse de dégradation des substrats. Les acétogènes ayant une croissance assez rapide, ce phénomène a une importance certaine pour le propionate et se remarque de manière évidente. Néanmoins, nous pouvons considérer que pour des durées d'essais batch de l'ordre de quelques jours avec une cinétique de dégradation rapide, ce phénomène n'est pas dramatique. En revanche, ce phénomène ne s'observe pas sur la dégradation de l'acétate étant donné que la croissance des méthanogènes est beaucoup plus lente. La non prise en compte de la croissance microbienne a donc une influence certaine pour la simulation des essais batch, surtout pour la modélisation de la dégradation du propionate.

La simulation du pH sur R2 et R3 semble tout à fait acceptable et suit les tendances observées expérimentalement. Nous n'observons cependant pas les fluctuations rapides observées expérimentalement, et qui pourraient provenir d'incertitudes de mesures (préparation des échantillons, étalonnage) ou d'hétérogénéité des échantillons.

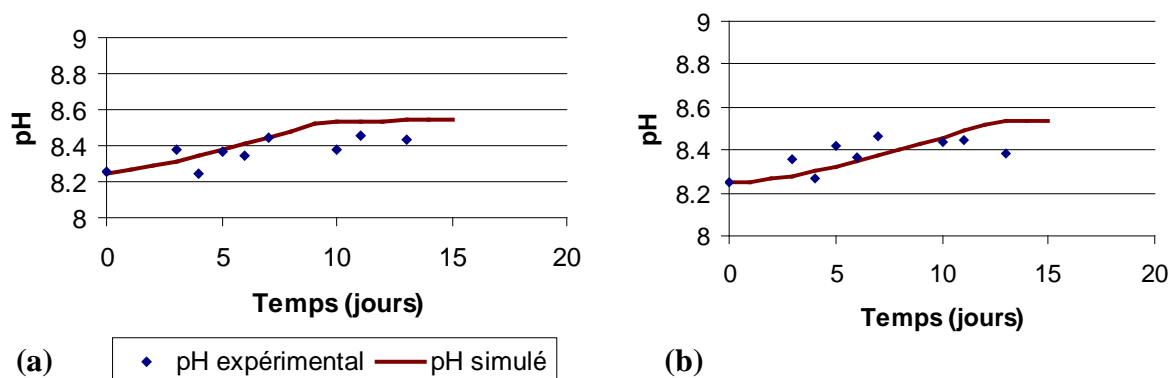


Figure 63 : pH expérimentaux et simulés : (a) = R1, (b) = R2.

Globalement, l'introduction des deux phénomènes inhibitifs a permis de simuler de manière assez fidèle les trois essais expérimentaux avec les mêmes paramètres cinétiques. La prise en compte de ces inhibitions a été motivée par l'analyse fine des résultats expérimentaux et semble cohérente à leur égard. Nous considérerons dorénavant la prise en compte de ces deux inhibitions dans le modèle. Les constantes d'inhibitions prises en compte seront celles qui ont été déterminées dans la partie « VI.1.3.2 Détermination des phénomènes d'influence », c'est-à-dire :

$$K_{I_pro} = 2800 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (\text{inhibition par le substrat})$$

$$K_{I_pro_ac} = 7100 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (\text{inhibition par le produit})$$

2 Etude cinétique en fonction de la teneur en eau

2.1 Introduction : contexte et objectifs

Travailler en voie sèche pose, comme nous l'avons évoqué dans l'état de l'art, de nombreuses interrogations au sujet des équilibres chimiques, de la rhéologie, des transferts de matière et du brassage dans les milieux de digestion. De plus, outre la modification des comportements physico-chimiques induite par la variation de la teneur en eau dans les milieux de digestion, cette variation va pouvoir influencer sur l'aspect biologique, en particulier sur les cinétiques bactériennes de dégradation. En effet, comme il a été présenté dans la partie « I.2.2.3-La teneur en eau », la présence d'eau est un facteur primordial pour la dégradation biologique et assure donc, plus généralement, l'efficacité des processus biologiques de dégradation.

Dans le cadre de la digestion anaérobie par voie sèche, la diminution de la teneur en eau nous amène donc logiquement à nous poser la question de l'influence que peut avoir la teneur en eau sur l'activité bactérienne. En effet, nous avons déjà observé lors des études de diffusion dans les milieux de digestion en fonction de la teneur en eau qu'elle avait une grande influence sur la mobilité des solutés dans les milieux de digestion. Nous avons montré que des teneurs en MS de plus de 15 % créaient de fortes limitations des phénomènes de diffusion dans les matériaux. Cette constatation nous amène donc à penser que le contact entre les microorganismes présents dans le milieu et les solutés solubilisés peut être limité dans les milieux à faible teneur en eau, et donc que la cinétique de dégradation peut en être affectée.

Cette partie a pour objectif de caractériser les vitesses de dégradations biologiques dans des milieux dans lesquels la teneur en eau est fortement réduite. Les résultats de cette étude doivent nous permettre de mettre en avant des paramètres cinétiques biologiques indispensables pour la mise au point d'un modèle biologique de simulation des procédés de méthanisation par voie sèche. Nous allons ainsi exposer les essais en laboratoire mis en place pour tenter de déterminer l'influence de la teneur en eau sur ces paramètres cinétiques biologiques.

Les différentes étapes de la digestion anaérobie mettent en jeu des flores bactériennes différentes, qui possèdent chacune des cinétiques de dégradation propres. Il est donc primordial que cette étude soit réalisée sur l'ensemble de la chaîne trophique, en particulier l'hydrolyse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Ces trois étapes ont été retenues pour la mise en place du modèle biologique. Nous avons donc mesuré l'influence de la teneur en eau sur l'activité méthanogène spécifique (AMS) à partir de substrats simples : acétate, propionate et cellulose. Ces essais ont été réalisés en conditions mésophiles (35°C).

Cette étude a été réalisée en lien avec Ronan Le-Hyarc, durant son projet de recherche effectué dans le cadre de son poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) réalisé au LGCIE dans le cadre du projet ANAMIX.

2.2 Essais préliminaires

Une étude préliminaire a été réalisée dans le but de définir la concentration en substrat appropriée à la réalisation de nos tests, et ce pour les trois substrats qui seront étudiés dans cette partie : acétate, propionate et cellulose. La concentration recherchée devait nous permettre de nous affranchir de certains phénomènes indésirables reconnus en digestion anaérobie :

- limitation de la dégradation à cause de phénomènes de transferts de matière lorsque la concentration en substrat n'est pas suffisante (Cho, *et al.*, 2005) ;

- phénomènes d'inhibitions rencontrés en présence de concentrations en AGV trop importantes (Gourdon et Vermande, 1987, Van Lier, *et al.*, 1993, Aguilar, *et al.*, 1995, Siegert et Banks, 2005, Wang, *et al.*, 2009).

Des essais préliminaires ont donc été réalisés à différentes concentrations en acétate, allant de 1 à 10 $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$.

Ces résultats ont montré que des concentrations trop faibles en substrat (1 et 2 $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$) n'étaient pas satisfaisantes pour puisque les productions de méthane correspondantes étaient proches des productions dues à l'activité endogène du digestat utilisé. Les résultats ont aussi montré que le potentiel maximal en méthane était atteint plus rapidement pour une concentration de 5 $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$ que pour une concentration de 10 $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$.

En se basant sur ces observations, il a été décidé de travailler sur une concentration de 5 $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{digestat}}$ pour l'étude de l'influence de la teneur en eau sur l'activité méthanogène spécifique.

2.3 Conditions opératoires

La méthode de suivi des essais expérimentaux ainsi que les milieux utilisés ont été détaillés dans la partie « V.1-Essais en bouteilles ».

Les quantités de digestat frais et sec introduits pour chacun des essais ainsi que les quantités de substrat ajoutées pour l'ajustement de la teneur en eau des différents essais sont détaillées dans le Tableau 36.

2.4 Modélisation

2.4.1 Introduction

L'étude cinétique réalisée sur la teneur en eau n'a pas permis de suivre les intermédiaires réactionnels. Les seules données expérimentales concernent le biogaz et le méthane gazeux, avec une précision bien supérieure à celle des essais précédents puisque la méthode utilisée est une méthode manométrique. Il est alors possible, en connaissant l'ordre de grandeur du $k_{\text{L}a}$ ($0,5 \text{ j}^{-1}$) d'utiliser des courbes de méthane produit pour estimer les paramètres biologiques, comme nous l'avons suggéré dans la partie « IV.7-Sensibilité des différents paramètres ». Cette valeur du $k_{\text{L}a}$ a été estimée grâce à un essai expérimental avec suivi d'acétate et propionate réalisés dans les mêmes conditions opératoires (même bouteilles). Cet essai n'est pas présenté ici car n'apporte pas plus de précisions que les essais expérimentaux présentés dans la partie précédente et n'a été réalisé qu'à une teneur en MS de 18 %. Nous exploitons d'abord les essais sur acétate pour caler les paramètres cinétiques de la méthanogenèse acétoclaste, puis ceux sur le propionate (acétogenèse), et enfin sur la cellulose (hydrolyse).

2.4.2 Exemple à 18 % de matière sèche

Les résultats expérimentaux et simulés sont récapitulés sur la Figure 64 et la Figure 65.

Les paramètres optimisés pour la modélisation de l'essai à 18 % MS sont les suivants :

$$-k_{\text{m}}X_{\text{ac}} = 500 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1};$$

$$-K_{\text{S}_{\text{ac}}} = 300 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1};$$

$$-k_{\text{L}a} = 0,5 \text{ j}^{-1}.$$

La simulation de production de méthane gazeux présentée sur la Figure 64 représente de manière assez fidèle les données expérimentales avec les paramètres cinétiques déterminés.

Tableau 36 : Quantités utilisées pour la mise en place des essais.

	Masse de digestat frais (g)	Masse de digestat sec (g)	Substrat rajouté (g)		
			Acetate	Propionate	Cellulose
Blanc – 65 % H ₂ O	158,2	41,8	-	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 65 % H ₂ O	158,2	41,8	2,13	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 65 % H ₂ O	158,2	41,8	-	0,86	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 65 % H ₂ O	158,2	41,8	-	-	0,84
Blanc – 75 % H ₂ O	182,5	17,5	-	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 75 % H ₂ O	182,5	17,5	2,13	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 75 % H ₂ O	182,5	17,5	-	0,86	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 75 % H ₂ O	182,5	17,5	-	-	0,84
Blanc – 80 % H ₂ O	194,6	5,4	-	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 80 % H ₂ O	194,6	5,4	2,13	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 80 % H ₂ O	194,6	5,4	-	0,86	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 80 % H ₂ O	194,6	5,4	-	-	0,84
Blanc – 82 % H ₂ O	200	-	-	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 82 % H ₂ O	200	-	2,13	-	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 82 % H ₂ O	200	-	-	0,86	-
5 gDCO.kg ⁻¹ – 82 % H ₂ O	200	-	-	-	0,84

Nous remarquons sur cette figure que la production de méthane gazeux est légèrement retardée par rapport à la dégradation de l'acétate. Ceci est dû à la limitation du transfert de matière modélisée par le biais du $k_{L,a}$. La Figure 65 montre l'effet de cette limitation de transfert de matière sur l'évolution du méthane en solution et du carbone inorganique dissous. Nous remarquons une forte augmentation du méthane soluble et du carbone inorganique dissous dans les premiers jours de simulation, puis une baisse progressive de ces concentrations par établissement des équilibres. La chute de pH observée dans les premiers jours de simulation semble être la conséquence de l'augmentation de carbone inorganique dissous en phase liquide qui n'est pas contrebalancée par la baisse de la concentration en acétate (qui devrait avoir comme conséquence la hausse du pH). Nous n'avons pas pu suivre le pH des essais expérimentaux à cause de la technique de suivi utilisée. La fluctuation de pH n'aurait sans doute pas été détectable puisque le milieu de digestion avait été tamponné lors des essais expérimentaux. La valeur du $k_m X_{ac}$ déterminé pour cet essai (*i.e.* 500 mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹) semble tout à fait cohérente avec celle obtenue lors des essais sur réacteur de laboratoire présentés dans la partie « VI.1.3.3-Modélisation avec inhibitions » (*i.e.* 480 mg_{DCO}.kg⁻¹.j⁻¹).

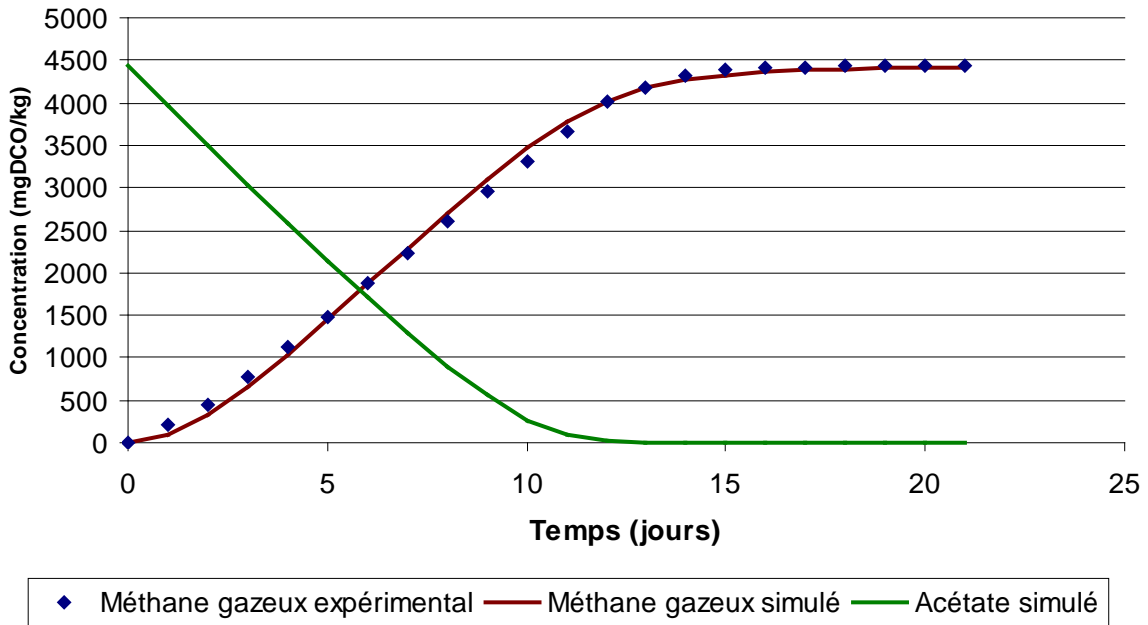


Figure 64 : Méthanogenèse acétoclastique à 18 % MS ; méthane et acétate.

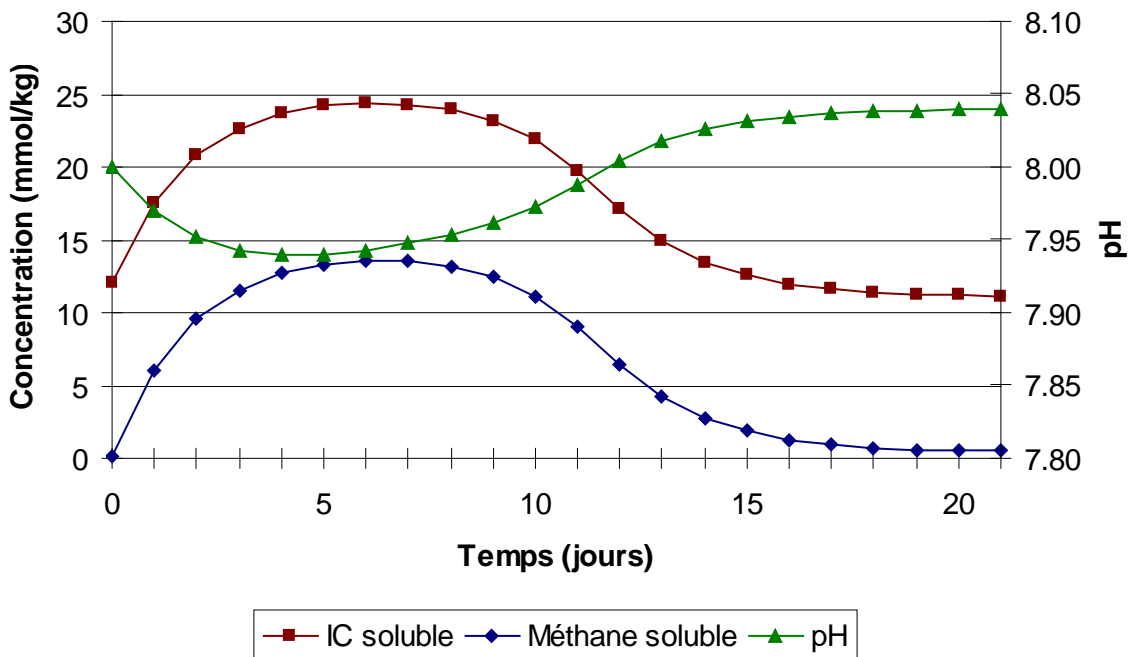


Figure 65 : Méthanogenèse acétoclastique à 18 % MS.

Finalement, nous constatons que la méthode d'optimisation utilisée semble efficace si le k_{La} est correctement estimé. Nous essaierons dans des essais expérimentaux complémentaires de déterminer si la valeur du k_{La} utilisée est bel et bien adéquate.

2.5 Effet de la teneur en eau sur les cinétiques de l'étape de méthanogénèse acétoclastique

2.5.1 Détermination du $k_L a$ en fonction de la teneur en eau

Les valeurs des $k_L a$ utilisées pour les autres teneurs en eau ont été estimées à l'aide de la relation d'Higbie à partir de la valeur de $k_L a$ connue à 18 % MS (*i.e.* $k_L a_{18\%MS} = 0,5 \text{ j}^{-1}$) et des diffusivités de l'iode observées dans les essais de diffusion selon la relation suivante :

$$k_L a_{(MS_2)} = k_L a_{(MS_1)} \cdot \sqrt{\frac{D_{MS_2}}{D_{MS_1}}}$$

où D_{MS_i} représente la diffusivité de l'iode à la teneur en MS i .

Nous considérons ainsi que comportement à la diffusion de l'iode en fonction de la teneur en MS est le même que celui des autres composés, aussi bien solubles que gazeux. Ces valeurs sont détaillées dans le Tableau 37.

2.5.2 Détermination du $k_m X$ en fonction de la teneur en eau

La présente partie est consacrée à l'étude cinétique de l'étape de méthanogénèse acétoclastique (formation de méthane depuis l'acétate), c'est-à-dire que les essais expérimentaux ont été réalisés avec de l'acétate comme substrat.

La valeur du K_s est fixée à $300 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$, quelle que soit la teneur en eau. En effet, comme cela a été démontré dans la partie « IV.7-Sensibilité des différents paramètres », l'influence du K_s sur les résultats de la modélisation est moins marquée que le $k_m X$. Ce choix de maintenir constant le K_s permet ainsi de ne faire varier qu'un seul paramètre.

Nous avons simulé l'ensemble des essais expérimentaux réalisés à différentes teneurs en matière sèche (18 %, 20 %, 25 % et 35 %). L'ensemble des résultats de simulations comparés aux résultats expérimentaux est détaillé sur la Figure 66.

Les résultats expérimentaux sont décrits de manière tout à fait correcte par notre modèle, hormis peut être pour une teneur en MS de 35 %, mais nous y reviendrons au paragraphe suivant.

Les résultats expérimentaux présentés dans la partie montrent clairement une accélération de la vitesse de production de méthane gazeux avec la teneur en MS entre 18 % et 25 % de MS, puis une chute très prononcée de cette vitesse pour l'essai à 35 % de MS. Cette tendance se traduit mathématiquement dans notre modèle sur les valeurs des $k_m X_{ac}$ déterminées par simulation pour chacun des essais expérimentaux. L'ensemble des valeurs est détaillé dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Valeurs des paramètres cinétiques et physiques utilisés pour la modélisation de l'étape de méthanogénèse acétoclastique.

	18 % MS	20 % MS	25 % MS	35 % MS	35 % MS
$k_m X_{ac} \text{ (mg}_{\text{DCO}}/\text{kg}/\text{j})$	480	530	680	280	310
$k_m X_{ac} \text{ (g}_{\text{DCO}}/\text{kg}_{\text{MV}}/\text{j})$	5,51	5,48	5,62	1,65	1,83
$k_L a \text{ calculé (j}^{-1}\text{)}$	0,5 (référence)	0,497	0,488	0,471	0,471
$k_L a \text{ utilisé (j}^{-1}\text{)}$	0,50	0,50	0,49	0,47	0,22

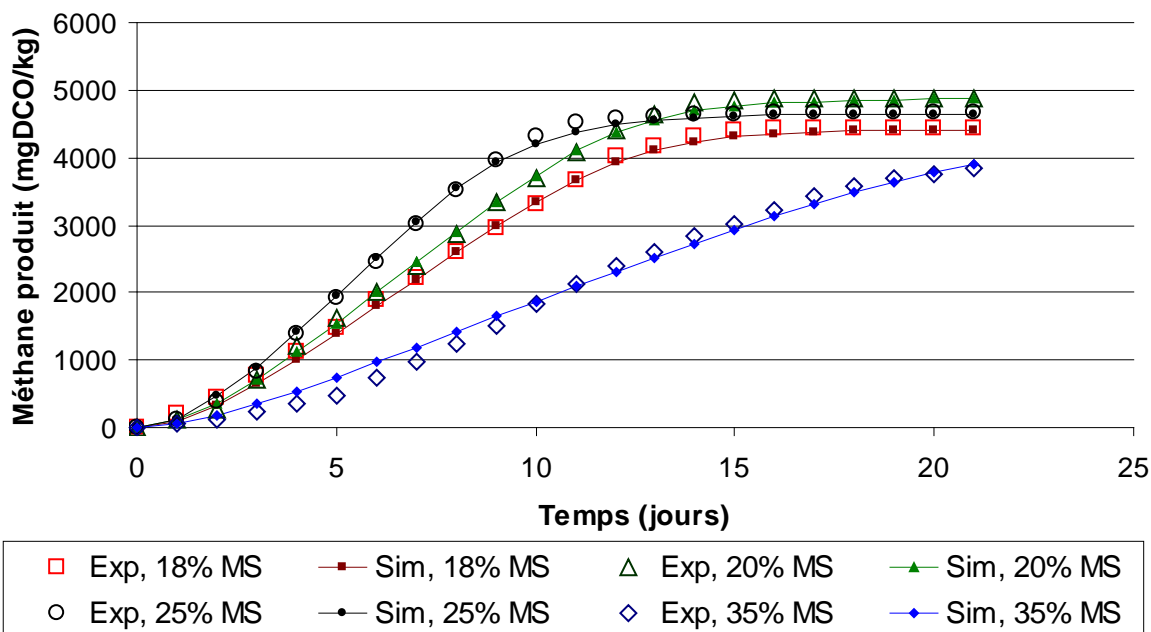


Figure 66 : Méthanogenèse acétoclastique : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différentes teneurs en MS.

Pour l'essai à 35 % MS, la valeur du k_{La} ($0,47 \text{ j}^{-1}$) déterminée à partir d'une extrapolation de la diffusivité à cette teneur en eau, (les essais de diffusion n'ayant pas été menés jusqu'à 35 % MS), ne permet pas une simulation correcte des premiers points expérimentaux (jusqu'au jour 10) comme nous le voyons sur la Figure 66.

Des essais réalisés au LBE de l'INRA de Narbonne semblent montrer qu'un taux de MS de 30 % constitue une limite physique au-delà de laquelle le comportement rhéologique des milieux de digestion est modifié (Garcia-Bernet, *et al.*, 2011). Les essais de diffusion ayant été menés sur une plage de MS inférieure à 30 %, le phénomène observé lors de l'étude du comportement rhéologique des milieux de digestion en fonction de la teneur en eau n'a donc pas pu être mis en évidence sur le comportement diffusif. Néanmoins, obtenir un k_{La} moins important à 35 % MS par rapport aux autres teneurs en MS étudiées ne semble pas aberrant.

Pour les simulations, nous avons donc décidé de déterminer le k_{La} optimal qui permette la meilleure simulation possible des données expérimentales. La valeur ainsi déterminée est de $0,22 \text{ j}^{-1}$. La comparaison entre les simulations à 35 % MS pour les deux valeurs de k_{La} est présentée sur la Figure 67.

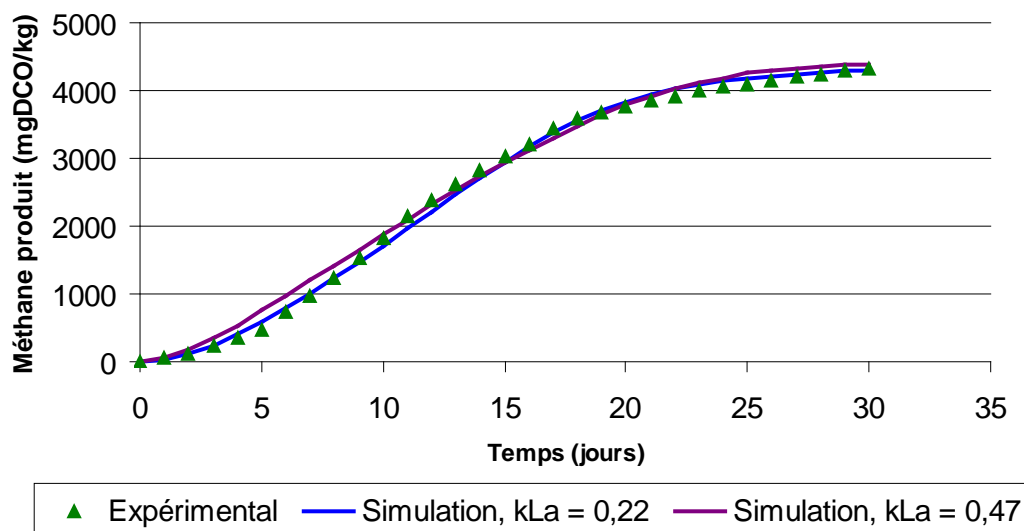


Figure 67 : Simulation des essais à 35 % MS à différent $k_L a$.

2.5.3 Discussion

L'activité globale du milieu utilisé semble augmenter avec l'augmentation de la teneur en MS (de 18 à 25 %) puis chuter brusquement entre 25 % et 35 % de MS comme l'indiquent les valeurs de $k_m X_{ac}$ déterminées par modélisation (ligne 1 du Tableau 37). En réalité, si l'on ramène cette valeur à la teneur en MV du milieu, nous remarquons que l'activité globale reste sensiblement constante entre 18 % et 25 % de MS pour chuter ensuite de manière importante à 35 % de MS (ligne 2 du Tableau 37). Nous pouvons donc penser que la réduction de la teneur en eau de 82 % à 75 % ne perturbe pas l'activité microbienne en termes de rendement de dégradation. Cependant, puisque la teneur en MV totale augmente avec la teneur en MS (pour une même masse de digestat), cette activité permet de dégrader plus rapidement une même quantité de substrat.

Il existe une plage de teneur en MS charnière située entre 25 % et 35 % de MS à partir de laquelle ce phénomène n'est plus vérifié. Cela pourrait être causé par la baisse d'accessibilité des substrats par les microorganismes. En effet, pour une telle teneur en MS, la limitation de diffusion des solutés pourrait expliquer qu'un substrat dissous mette plus de temps à rencontrer une cellule microbienne, d'où un ralentissement de la vitesse globale de dégradation. Ce phénomène avait été mis en évidence par Le-Hyari et ses collaborateurs et la baisse d'activité avait été supposée comme étant liée à une limitation de la diffusion de matière très importante entre 25 et 35 % MS (Le Hyari, *et al.*, 2011). Cet article est présenté en Annexe 12.

Cette plage charnière sur la teneur en MS semble également avoir un effet sur le $k_L a$. Sa valeur, dans nos conditions opératoires, est divisée par deux (de 0,47 à 0,22 j^{-1}) entre 25 et 35 % MS.

Il est aussi important de noter que pour la modélisation, la quantité de substrat introduite dans le modèle (conditions initiales) correspond à la quantité de DCO méthane produite lors des tests. C'est pour cela que les simulations n'atteignent jamais une production totale de 5000 $mg_{DCO}.kg^{-1}$. Le fait que les essais réalisés en laboratoire ne produisent pas 100 % de la DCO introduite en méthane gazeux peut s'expliquer par plusieurs phénomènes :

- méthane dissous en phase liquide
- croissance microbienne (utilisation du substrat non pas pour la production de méthane mais pour la croissance)

-incertitudes de mesures sur les mesures de biogaz (volume ou composition).

Compte tenu de ces incertitudes, la valeur réelle du $k_m X$ est susceptible d'être légèrement supérieure à la valeur déterminée ici (d'un ordre de 10 %).

Les résultats obtenus sur l'étape de méthanogenèse acétoclastique montrent surtout que l'activité bactérienne obtenue à 35 % MS est remarquablement faible par rapport aux résultats obtenus sur les autres gammes d'humidité. Cela indique la possible apparition de phénomènes de limitation des transferts de matière à une telle teneur en matière solide. Aussi, la Figure 69 montre qu'il existe un taux de MS optimum, situé probablement entre 25 et 35 % MS, et pour lequel l'activité des méthanogènes acétoclastes est maximale. Ces résultats sont extrêmement importants car ils soulignent la relation étroite entre la teneur en eau et la vitesse de dégradation.

L'étude cinétique a été réalisée sur l'étape biologique de méthanogenèse acétoclaste. Pour la mise en place d'un modèle global, il est nécessaire de réaliser un travail similaire sur les autres étapes biologiques, en particulier acétogenèse et hydrolyse/acidogenèse. L'étude de l'influence de la teneur en eau sur l'activité microbienne dans la phase d'acétogenèse fait l'objet de la partie suivante.

2.6 Effet de la teneur en eau sur les cinétiques de l'étape d'acétogenèse depuis le propionate

Après avoir caractérisé les paramètres cinétiques liés à l'étape de méthanogenèse acétoclastique, nous pouvons réaliser des essais similaires permettant de déterminer les cinétiques de l'étape d'acétogenèse. Pour cela, nous réalisons des essais expérimentaux similaires à la partie précédente dans lesquels du propionate de sodium a été utilisé comme substrat (Tableau 36). Etant donné que notre modèle ne prend en compte que le propionate et l'acétate comme AGV, la détermination de la cinétique de dégradation du propionate est suffisante pour simuler l'étape d'acétogenèse dans son ensemble.

Pour la modélisation, nous avons considéré la vitesse de dégradation de l'hydrogène comme étant cinétiquement non limitante et très rapide, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation dans le milieu et que l'hydrogène créé par dégradation du propionate est directement dégradé par les bactéries hydrogénotrophes. L'impossibilité de mesurer l'hydrogène gazeux au laboratoire ne nous aurait dans tout les cas pas permis d'accéder à une cinétique de dégradation. Les paramètres déterminés précédemment pour modéliser l'étape de méthanogenèse acétoclastique (*i.e.* k_{La} et de $k_m X_{ac}$) sont bien évidemment conservés.

Les données expérimentales de production de méthane gazeux pour les tests réalisés à différents taux de MS ainsi que les simulations sont illustrées sur la Figure 68. Les paramètres cinétiques biologiques déterminés sont détaillés dans le Tableau 38.

Nous observons donc une très bonne simulation des données expérimentales avec les paramètres optimisés. Néanmoins, nous constatons que le $k_m X_{pro}$ varie très rapidement, même pour des valeurs de teneurs en MS proches (*i.e.* 18 % et 20 %). Cette constatation pourrait s'expliquer par un phénomène en particulier : **l'inhibition par l'hydrogène**. Ce phénomène n'a pas été introduit dans notre modèle, du fait de l'impossibilité de mesurer expérimentalement l'hydrogène et donc, de remonter à des valeurs de facteurs d'inhibitions. Or nous avons vu que la diffusion de matière était fortement réduite dans les milieux de digestion secs non agités. Il est possible que de l'hydrogène s'accumule de manière locale dans le milieu de digestion à cause de limitation des transferts de l'hydrogène jusqu'aux sites de dégradation, créant ainsi un phénomène d'inhibition sur les acétogènes (voire sur les méthanogènes). Cela aurait pour effet de ralentir la vitesse globale de dégradation. Dans ce cas, le $k_m X_{pro}$ déterminé est susceptible de prendre en compte intrinsèquement le facteur d'inhibition par l'hydrogène.

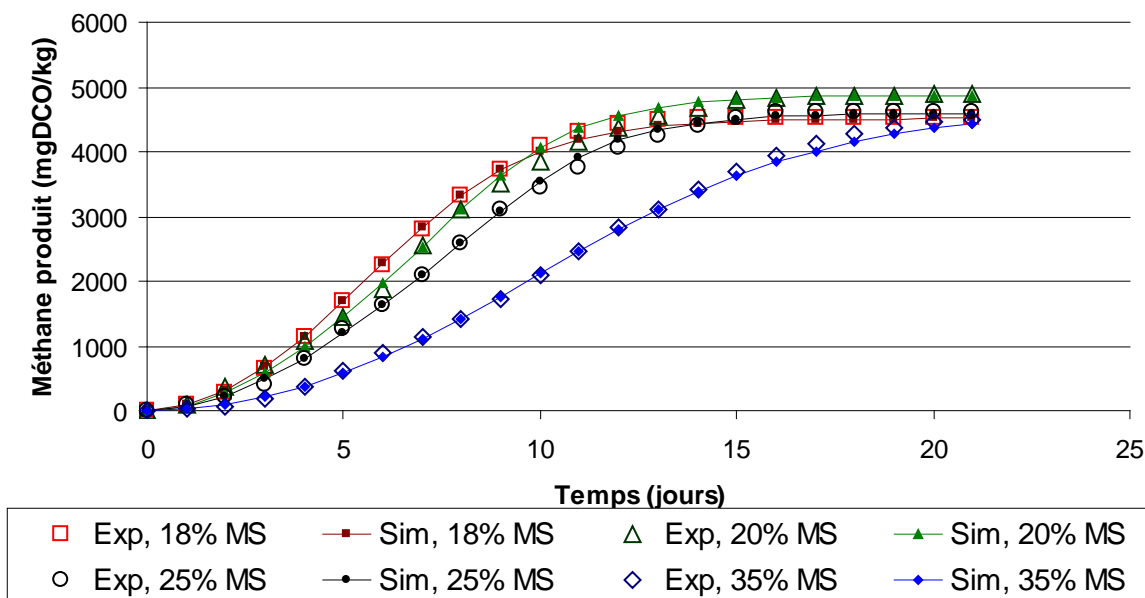


Figure 68 : Acétogenèse depuis le propionate : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différentes teneurs en MS

Tableau 38 : Valeurs des paramètres cinétiques et physiques utilisés pour la modélisation de l'étape d'acétogenèse depuis le propionate

	18 % MS	20 % MS	25 % MS	35 % MS
$k_m X_{ac}$ (mg _{DCO} /kg/j)	480	530	680	310
$k_m X_{pro}$ (mg _{DCO} /kg/j)	1700	1450	1150	1100
$k_m X_{pro}$ (g _{DCO} /kg _{MV} /j)	19,5	15,0	9,5	6,5
$K_{s_{ac}}$ (m _{DCO} /kg)	300	300	300	300
$K_{s_{pro}}$ (mg _{DCO} /kg _{MV} /j)	600	600	600	600
$k_L a$ utilisé (j ⁻¹)	0,50	0,50	0,49	0,22

Nous remarquons également que, contrairement à ce que nous avons observé lors de l'étude cinétique de la méthanogenèse acétoclastique en fonction de la teneur en eau, (cf. partie « VI.2.5-Effet de la teneur en eau »), le $k_m X_{pro}$ diminue avec l'augmentation de la MS. Ce phénomène se remarque aussi bien sur l'allure des courbes de production expérimentales (pentes maximales décroissantes avec l'augmentation de la teneur en MS) que sur les valeurs des $k_m X_{pro}$ déterminées.

Comme nous l'avons déjà remarqué sur l'étape de méthanogenèse acétoclastique, il est possible que les valeurs des vitesses de consommation de propionate soient légèrement sous-estimées d'un facteur de 10 %.

Nous remarquons également que le $k_m X_{pro}$ est relativement bas par rapport à celui qui avait été déterminé sur les essais en mini-réacteurs (partie « 1.3.3 Modélisation avec inhibitions »), avec une valeur de 4000 mg_{DCO}.kg⁻¹. Cette constatation nous pousse à penser que le digestat utilisé pour ces deux essais, provenant pourtant d'une même source, a pu évoluer dans le

temps en termes de population microbienne. Néanmoins, cette constatation faite sur les acétogènes dégradant le propionate n'est pas transposable aux méthanogènes acétoclastiques, puisque les valeurs de $k_m X_{ac}$ sont similaires (*i.e.* 480 mg_{DCO}.kg⁻¹ pour l'essai en mini-réacteur à 16,6 % MS et pour l'essai en bouteille à 18 % MS).

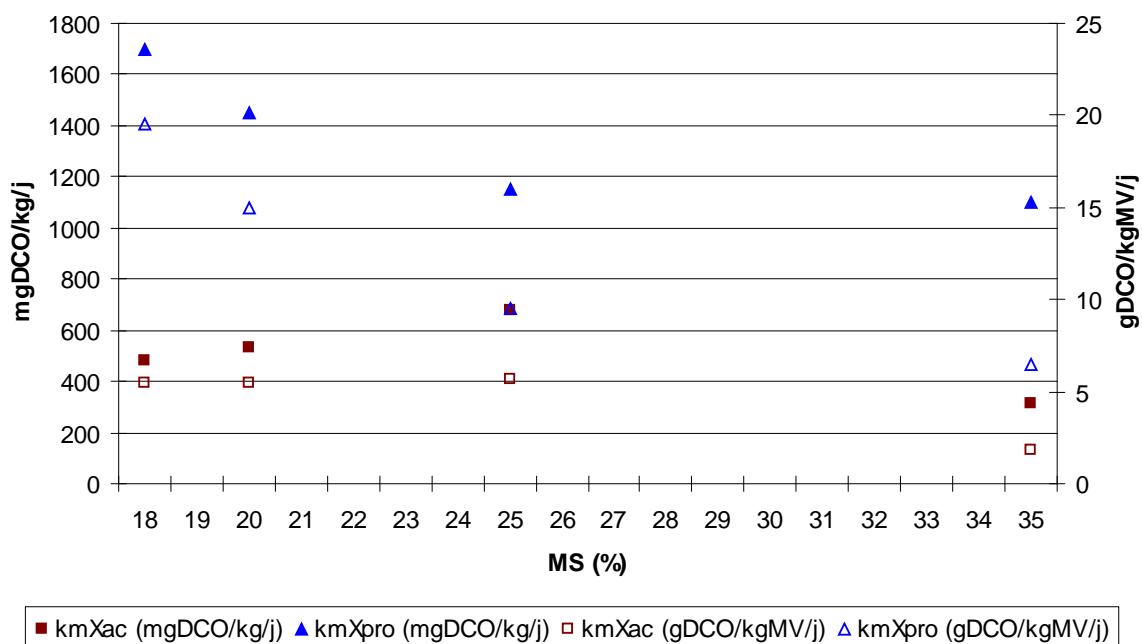


Figure 69 : Synthèse des valeurs de $k_m X$ déterminées dans les différentes conditions expérimentales.

Globalement, nous remarquons, comme cela était le cas lors de l'étude de la méthanogenèse acétoclastique, que la teneur en MS a un effet global sur la cinétique de dégradation des substrats (cf Figure 69), sans pouvoir distinguer si cet effet provient d'inhibitions (par l'hydrogène par exemple) ou simplement d'activités bactériennes pures. Pour la modélisation, nous considérerons que cet effet est entièrement retranscrit par l'activité microbienne, c'est-à-dire par le biais des valeurs de $k_m X_{pro}$ en fonction de la teneur en eau.

Ces résultats soulignent aussi le fait que l'acétogenèse depuis le propionate n'est pas l'étape limitante dans nos conditions expérimentales.

Pour résumer, cette série de manipulation nous montre l'influence négative de l'augmentation de la teneur en MS sur l'activité des acétogènes dégradant le propionate mais nous indique aussi que cette étape de dégradation ne semble pas être limitante par rapport à la méthanogenèse acétoclastique.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en eau sur les cinétiques de dégradation de l'acétate et du propionate. Les cinétiques microbiennes liées aux étapes d'acétogenèse depuis le propionate et de méthanogenèse acétoclastique sont donc connues ainsi que leur évolution avec la teneur en MS. Afin de compléter l'étude et de pouvoir mettre en place le modèle que nous avons développé dans sa totalité, il reste à caractériser les cinétiques de l'étape de DHA (Désintégration, Hydrolyse, Acidogenèse).

2.7 Etude cinétique de l'étape d'hydrolyse/acidogenèse

La dégradation anaérobie de molécules complexes passe par une première étape durant laquelle les polymères sont hydrolysés en monomères hydrosolubles puis par une étape d'acidogenèse durant laquelle les produits d'hydrolyse sont dégradés en AGV.

L'étude de la dégradation de molécules complexes constitue un exercice extrêmement difficile étant donné que leur hydrolyse va amener à la formation d'un grand nombre de composés dont la stœchiométrie de formation est très variable. Même dans le cas de composés simples, comme de la cellulose utilisée ici, plusieurs voies métaboliques de dégradation sont susceptibles de se produire, comme cela est décrit dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Produits d'hydrolyse/acidogenèse de la cellulose par différentes voies métaboliques (d'après Batstone, *et al.*, 2002)

Produits	Réactions
Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
Acétate, propionate	$3 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2O$
Butyrate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$

Outre la stœchiométrie de ces réactions qu'il est important de connaître, la détermination des cinétiques selon lesquelles ces réactions se produisent est aussi primordiale pour améliorer la connaissance du processus de méthanisation. Dans le cas de la digestion sèche, la teneur en eau du milieu de digestion va pouvoir avoir une influence sur ces cinétiques.

L'objectif principal de cette partie est de caractériser l'influence de la teneur en eau sur les cinétiques de l'étape de DHA, en particulier sur l'évolution de la constante d'hydrolyse. Pour cela, nous avons réalisé des essais expérimentaux similaires à ceux présentés précédemment, avec de la cellulose comme substrat (Tableau 36). Le choix d'utiliser un hydrate de carbone simple a été motivé par l'analyse des résultats de caractérisation du gisement de déchet étudié. En effet, cette caractérisation nous a montré que la MV biodégradable du déchet utilisé pour nos essais en réacteur pilote était constitué à près de 90 % d'hydrates de carbone (cf « IV.4.3-Stœchiométrie »). Si nous pouvons connaître la constante d'hydrolyse en fonction de la teneur en eau pour ce substrat simple, le modèle cinétique pourra être adapté à l'étude des « batch » réalisés sur déchet avec un minimum d'incertitude.

Pour la modélisation, nous considérerons que, pour chaque teneur en eau, le $k_m X_{ac}$, le $k_m X_{pro}$ ainsi que le $k_L a$ sont ceux qui ont été déterminés dans les parties précédentes. Les valeurs des constantes d'inhibition précédemment déterminées sont aussi conservées. Ainsi, les seuls paramètres qui seront susceptibles d'évoluer sont la constante de DHA, k_{DHA} , et le paramètre stœchiométrique $\varphi_{1,su}$ introduit dans la partie « IV.4.3-Stœchiométrie ».

2.7.1 Etude de sensibilité

Nous avons décidé de regrouper dans notre modèle les étapes de DHA en une seule étape de formation d'acides depuis le matériau composite biodégradable. La modélisation de cette étape s'effectue à l'aide d'une cinétique de premier ordre modélisée à l'aide d'une constante cinétique unique, k_{DHA} . La Figure 70 et la Figure 71 montrent l'influence de cette constante sur la cinétique de dégradation de 10 g de DCO de cellulose et sur la cinétique de formation du méthane gazeux et de l'acétate (tous les paramètres biologiques cinétiques et physiques sont fixés).

La constante k_{DHA} qui influence la vitesse de dégradation de la cellulose conditionne la vitesse de formation des composés intermédiaires comme l'acétate. Plus elle est élevée, plus la vitesse de formation d'acides dans le milieu est rapide et donc, pour des paramètres cinétiques biologiques constants, plus la concentration en acides intermédiaires est forte. L'influence de k_{DHA} est donc très prononcée en ce qui concerne les concentrations des composés

intermédiaires et du composé initial (ici la cellulose). Cependant, l'influence sur la formation de méthane est moins directe.

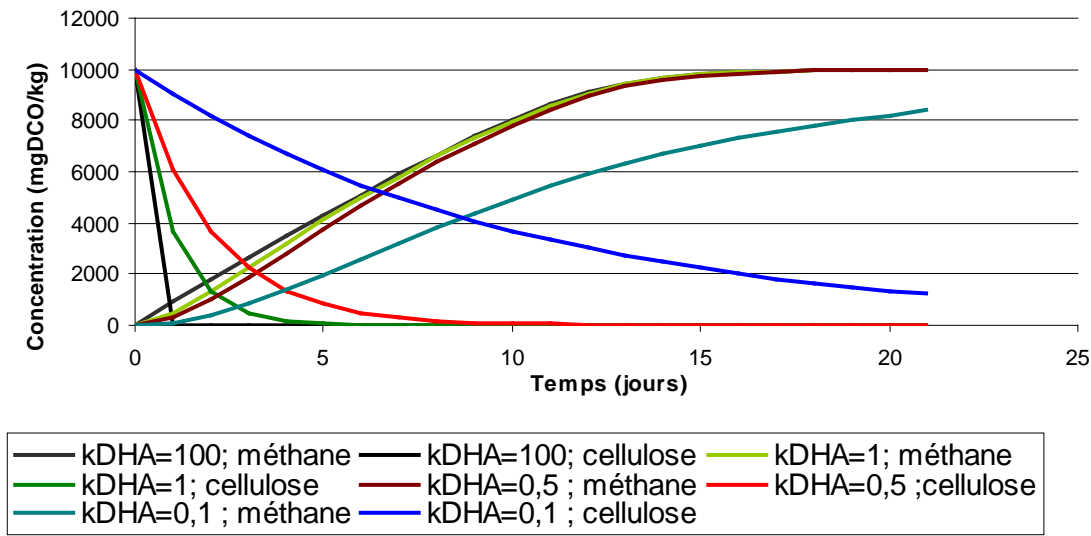


Figure 70 : Sensibilité du modèle à la constante du premier ordre k_{DHA} (exprimée en j^{-1}).

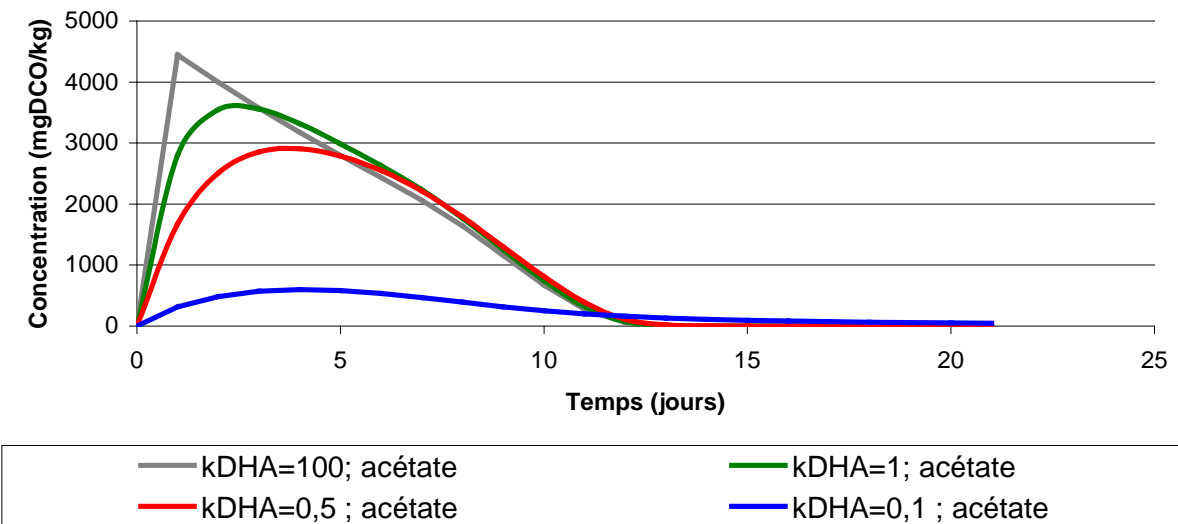


Figure 71 : Sensibilité du modèle à la constante k_{DHA} , influence sur l'acétate formé.

En effet, nous constatons sur la Figure 70 que les courbes de formation de méthane sont quasi-similaires pour les k_{DHA} de 100, 1 et $0,5 j^{-1}$ alors que la formation de méthane est largement retardée pour $k_{DHA} = 0,1 j^{-1}$. Ce phénomène est en fait lié à la cinétique de dégradation des acides intermédiaires. Pour les k_{DHA} de 100, 1 et $0,5 j^{-1}$, la cinétique biologique de dégradation de l'acétate est fortement limitante par rapport à la vitesse de DHA de la cellulose (*i.e.* de formation d'acétate). De ce fait, il y a une forte accumulation d'acides dans le milieu de digestion (comportement similaire pour le propionate) et une limitation de production de méthane gazeux par l'étape de méthanogenèse ou d'acétogenèse. A contrario, pour le k_{DHA} de $0,1 j^{-1}$, l'hydrolyse devient limitante : il n'y a donc pas d'accumulation d'acides en phase liquide. Cette constatation nous pousse à conclure sur plusieurs points :

-la détermination de la constante k_{DHA} peut être réalisée, dans le meilleur des cas à l'aide du suivi de la concentration du matériau composite dégradé, voire des concentrations en

acides intermédiaires (acétate et propionate) dès lors que l'on connaît précisément leur cinétique de dégradation.

-pour la détermination grâce à la seule production de méthane, il est impossible de déterminer la constante k_{DHA} dès lors que les cinétiques d'acétogénèse ou de méthanogénèse sont limitantes par rapport à la cinétique de l'étape de DHA. Dans ce cas, il est seulement possible de donner une « valeur limite basse » de la constante k_{DHA} .

2.7.2 Résultats et simulations

Les essais réalisés au laboratoire lors de la dégradation de cellulose ont seulement permis de suivre la production de méthane et de biogaz. Nous ne disposons pas du suivi des composés intermédiaires. Dès lors, la détermination de paramètres cinétiques liés à l'étape de DHA est assez complexe. Néanmoins, nous avons tenté de déterminer le paramètre k_{DHA} pour chaque teneur en MS en utilisant les paramètres cinétiques biologiques déterminés précédemment lors de l'étude des phases d'acétogénèse depuis le propionate et de méthanogénèse acétoclastique. Les résultats expérimentaux et simulés pour les différentes teneurs en MS étudiées sont illustrés sur la Figure 72.

Comme nous l'observons sur cette figure, la modélisation des données expérimentales est très difficile avec les deux seuls paramètres k_{DHA} et $\phi_{1,su}$ et les valeurs simulées sont assez éloignées des valeurs expérimentales. En réalité, il est impossible, avec les paramètres biologiques précédemment déterminés sur les étapes de méthanogénèse acétoclastique et d'acétogénèse depuis le propionate, de modéliser les essais réalisés sur cellulose en ne faisant varier que les paramètres k_{DHA} et $\phi_{1,su}$. La Figure 73 illustre l'exemple de l'effet de la variation de k_{DHA} sur la vitesse de production de méthane pour le test à 20 % MS. Nous remarquons que même avec l'introduction d'une constante k_{DHA} très élevée (*i.e.* une étape de DHA non limitante), la vitesse maximale de production de méthane simulée n'atteint jamais la vitesse maximale de production de méthane obtenue expérimentalement (les pentes simulées dans la partie quasi-linéaire sont toujours inférieures à la pente maximale expérimentale). Ce phénomène est visible pour les 4 teneurs en MS réalisées. Pour une étape de DHA limitante, la production de méthane devrait être inférieure à la vitesse obtenue lors des essais sur propionate et acétate alors que pour une étape de DHA non limitante, cette vitesse devrait être au maximum égale à la vitesse obtenue lors des essais réalisés sur acétate ou propionate.

Le phénomène observé nous pousse à conclure que c'est en réalité les vitesses de dégradation de l'acétate et/ou du propionate qui sont supérieures dans les essais réalisés sur cellulose par rapport aux essais réalisés sur acétate et propionate purs.

Ces résultats sont donc très surprenants car ils montrent que, pour un digestat donné, les cinétiques microbiennes ne sont pas seulement affectées par la teneur en eau mais que des phénomènes plus complexes comme l'adaptation au substrat d'alimentation sont aussi à prendre en compte.

Les essais réalisés sur cellulose ne nous permettent pas de conclure quant à l'effet de la teneur en eau sur la cinétique de l'étape de DHA. Il est même impossible de déterminer grâce à cet essai une valeur probable de la constante globale de premier ordre de l'étape de DHA puisque les valeurs de vitesses maximales de production de méthane obtenues lors de ces essais sur cellulose ne peuvent être atteintes avec les paramètres cinétiques déterminés précédemment.

Néanmoins, nous constatons globalement que les vitesses de production de méthane sont très similaires pour les teneurs en MS inférieures à 25 %, mais, comme dans le cas des essais précédents, le comportement à 35 % MS est nettement différent

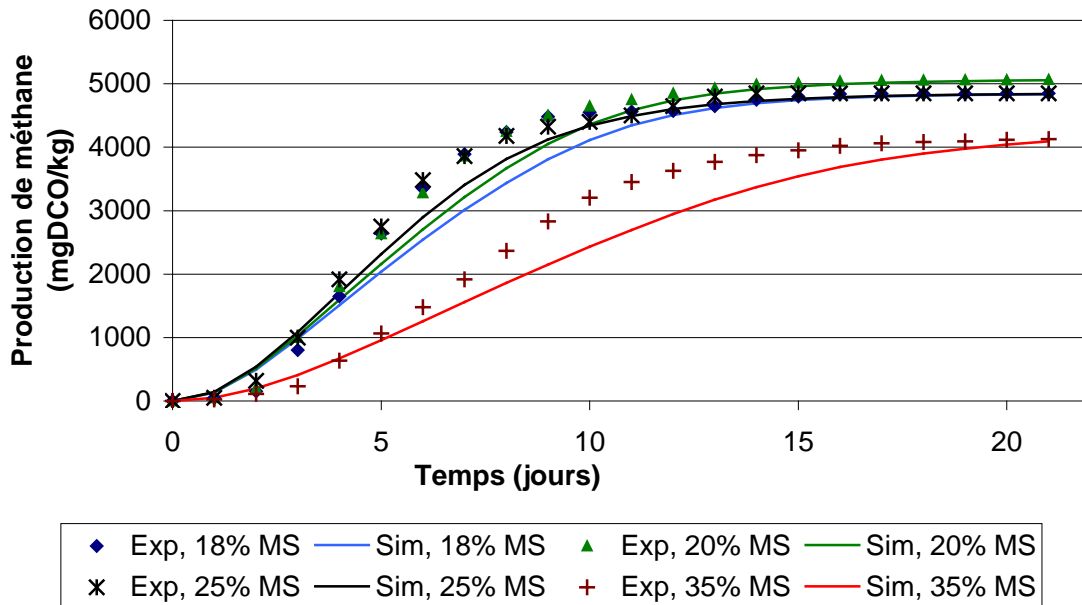


Figure 72 : Etape de DHA : productions de méthane expérimentale (Exp) et simulée (Sim) à différents teneurs en MS.

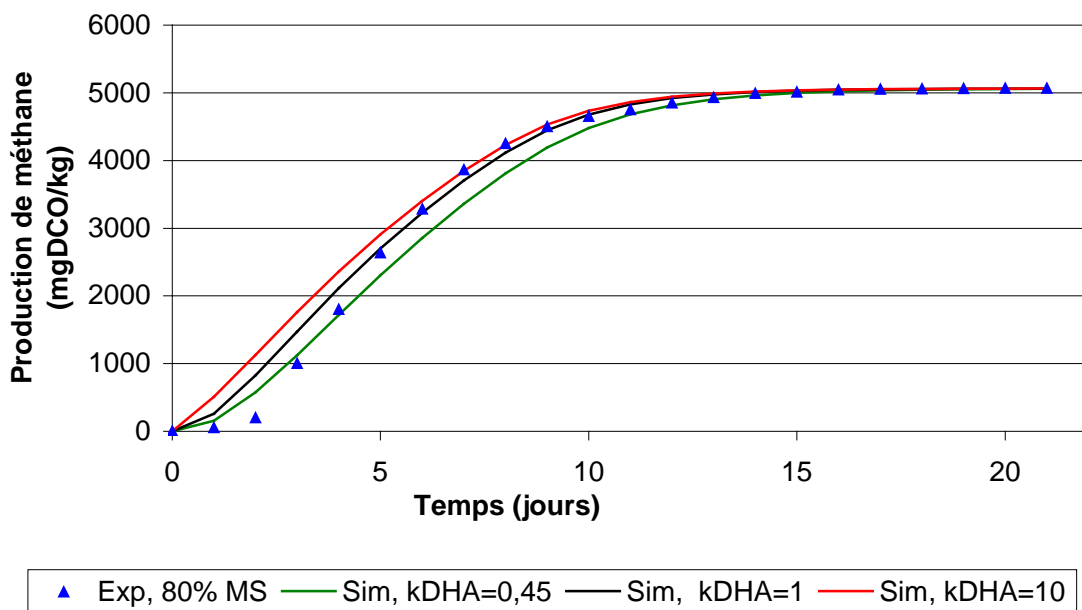


Figure 73 : Simulation de l'essai à 20 % MS pour différentes valeurs de k_{DHA} (exprimées en j^{-1}).

2.8 Conclusion

Les essais expérimentaux réalisés sur bouteilles « batch » ou petits pilotes nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- la mise en avant de limitations de transfert de matière entre phases liquide et phase gazeuse prise en compte dans le modèle cinétique par la forte diminution du k_{La} par rapport aux valeurs utilisées dans l'ADM1, pour toutes les teneurs en MS étudiées. Cette limitation avait déjà été démontrée en phase liquide lors de l'étude de diffusion réalisée dans une partie précédente.

- une influence des concentrations en propionate et acétate sur la cinétique de dégradation du propionate laissant présager des inhibitions par le substrat et le produit dans le

cas de l'acétogénèse à partir de propionate. Ces inhibitions ont été modélisées avec succès. Néanmoins, il semble clair que l'inhibition par le substrat modélisée tient compte de manière indirecte de la croissance bactérienne.

-une influence de la teneur en eau sur l'activité globale de la phase de méthanogénèse acétoclastique. Les effets semblent assez faibles dans une gamme de teneur en eau allant de 75 à 82 % avec une activité globale bactérienne sensiblement constante. Par contre, il existe un très fort ralentissement de l'activité bactérienne méthanogène entre 25 % et 35 % de MS. **L'augmentation de la teneur en MS a un effet mineur sur la cinétique de dégradation de l'acétate entre 18 et 25 % MS.**

-une influence assez marquée de la teneur en eau sur l'activité globale de la phase d'acétogénèse à partir de propionate. L'effet observé semble néanmoins tenir compte intrinsèquement d'une certaine forme d'inhibition comme par l'hydrogène par exemple. Néanmoins, les conclusions des essais réalisés sur propionate montrent que, contrairement à ce qui était visible pour les cinétiques de dégradation d'acétate, **l'augmentation de la teneur en MS provoque une diminution de l'activité globale de dégradation du propionate entre 18 et 35 % MS.**

-l'impossibilité de déterminer l'influence de la teneur en eau sur l'activité globale de l'étape de DHA à cause de la variation des vitesses de dégradations d'acétate et propionate par rapport aux essais réalisés sur les substrats purs.

Nous observons des tendances similaires pour les trois substrats étudiés : une chute importante de l'activité spécifique est observée alors que la teneur en eau passe de 82 % à 65 %. Ces résultats soulignent l'importance de l'eau pour les procédés de méthanisation mais aussi la complexité des interactions entre solides et liquides. L'eau peut en effet se trouver sous plusieurs états dans les matrices complexes comme l'indiquaient récemment Garcia-Bernet et ses collaborateurs (Garcia-Bernet, *et al.*, 2011). Les différents types d'eau se différencient par le type et l'intensité de leurs liaisons physiques avec les solides. Ces auteurs ont observé une transition de l'eau libre en eau liée pour un ratio massique (masse d'eau divisée par la masse sèche) compris entre 1,5 et 2,1 (ce qui correspond à un taux d'humidité compris entre 60 et 68 %). Cette plage de teneur en eau correspond aussi à une hausse dramatique des propriétés rhéologiques des matériaux (Garcia-Bernet, *et al.*, 2011). Les propriétés physiques du matériau « digestat » sont donc globalement modifiées dans cette plage de teneur en eau.

Dans notre cas, 65 % d'humidité constitue également une limite en-deçà de laquelle l'activité spécifique méthanogène converge, quel que soit le substrat utilisé, et constitue donc une limite apparente ; en extrapolant les tendances observées, il semblerait que l'activité biologique devient quasi-nulle aux alentours d'un taux de MS de 40 %.

3 Etude « batch » en réacteur pilote

Les expériences réalisées dans la partie précédente sur les bouteilles et mini-réacteurs ont permis de mettre en avant l'influence de la teneur en eau sur les cinétiques de dégradation de l'acétate et du propionate ainsi que certains phénomènes complexes (inhibitions, limitations des transferts de matière).

Nous avons décidé de réaliser un certain nombre de manipulations sur un réacteur pilote de géométrie plus importante : des essais « batch » ainsi que des essais en mode d'alimentation continue, afin de caractériser le fonctionnement d'un réacteur pilote et de le comparer aux réacteurs de plus petit volume.

3.1 Etude de la cinétique d'hydrolyse

Nous avons vu dans la partie « VI.2.7-Etude cinétique de l'étape d'hydrolyse/acidogenèse » que les essais en teneur en eau réalisés sur cellulose ne nous ont pas permis de déterminer les cinétiques liées à l'étape de DHA (Désintégration, Hydrolyse, Acidogenèse) pour une raison majeure : la modification des cinétiques microbiennes liées aux étapes de méthanogenèse acétoclastique et d'acétogenèse depuis le propionate par rapport aux essais réalisés sur substrats purs. Le modèle cinétique souffre donc d'un manque d'information concernant la phase initiale de DHA.

Nous avons donc voulu déterminer expérimentalement la cinétique de cette étape sur le réacteur pilote qui offre la possibilité d'effectuer des prélèvements de matière et donc, de suivre les composés intermédiaires.

3.1.1 Principe de la méthode

Le principe de l'étude de la cinétique d'hydrolyse repose sur un bilan DCO. En effet, la DCO hydrolysée se retrouve sous forme de DCO soluble, sous forme de biogaz ou sous forme de biomasse. Le suivi de ces fractions de la DCO permet de réaliser un bilan en termes de DCO. La DCO hydrolysée (DCO_{hydr}) à un instant t peut être exprimée comme la différence entre la DCO de la fraction non solubilisée (FNSOL) à l'origine (DCO_{FNSOL}^0) et la DCO de la fraction non solubilisée à l'instant t ($DCO_{FNSOL}(t)$) comme suit :

$$DCO_{hydr}(t) = DCO_{FNSOL}^0 - DCO_{FNSOL}(t) \quad (\text{Eq 27})$$

Or, la DCO totale est égale à la DCO des fractions solubilisée (FSOL) et non solubilisée initiales, soit :

$$DCO_{tot} = DCO_{FNSOL}^0 + DCO_{FSOL}^0 \quad (\text{Eq 28})$$

Et la DCO totale (DCO_{tot}) peut être exprimée comme la somme de la DCO provenant de la DCO non solubilisée, de la DCO solubilisée, du biogaz et de la biomasse comme suit :

$$DCO_{tot} = DCO_{FSOL}(t) + DCO_{FNSOL}(t) + DCO_{biogaz}(t) + DCO_{biom}(t) \quad (\text{Eq 29})$$

En injectant l'équation 29 dans l'équation 28, il vient :

$$DCO_{FNSOL}^0 = DCO_{FSOL}(t) + DCO_{FNSOL}(t) + DCO_{biogaz}(t) + DCO_{biom}(t) - DCO_{FSOL}^0 \quad (\text{Eq 30})$$

On obtient alors, en négligeant la DCO liée à la biomasse et en injectant l'équation 30 dans l'équation 27 :

$$DCO_{hydr}(t) = DCO_{FSOL}(t) - DCO_{FSOL}^0 + DCO_{biogaz}(t) \quad (\text{Eq 31})$$

La DCO du biogaz formé est calculée à l'aide de la production de méthane. La DCO de la fraction solubilisée initiale est déterminée par mesurage dans le mélange initial « digestat + déchet » alors que la DCO à l'instant t correspond à la DCO solubilisée mesurée lors des prélèvements effectués à l'instant t .

3.1.2 Conditions opératoires

La manipulation est réalisée dans le réacteur pilote dont le fonctionnement est détaillé dans la partie « V.3-Essais en réacteur pilote ». Cet essai a été réalisé avec le digestat présenté en Annexe 5, ayant subi une période d'alimentation en continu de 90 jours. Les caractéristiques du digestat ainsi que du déchet utilisé sont présentés dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans l'essai batch pilote d'hydrolyse

	Digestat	Déchet	Jus de presse	Mélange
MS (%)	34,8	57,9	1,9	32,1
MV (%_{MS})	21,9	53,9	44,9	28,7
DCO soluble initiale (mg_{DCO}.L⁻¹)				16050
Masse introduite (kg)	30,55	4,8	6,84	42,19

Le déchet et le jus de presse sont mélangés dans un seau puis introduits dans le réacteur pilote selon la procédure détaillée dans la partie « V.3-Essais en réacteur pilote ». Un échantillon de milieu de digestion est directement prélevé une fois le milieu homogénéisé afin de déterminer la DCO soluble initiale (résultat dans le Tableau 40).

Les paramètres suivis sont la production et la composition du biogaz ainsi que la DCO de la phase liquide. La DCO liquide est déterminée par la micro-méthode HACH.

Caractérisation mathématique de l'étape d'hydrolyse

L'étape d'hydrolyse étant modélisée selon une relation d'ordre 1, la quantité de DCO hydrolysée en fonction du temps s'obtient par la relation suivante :

$$DCO_{hydr}(t) = DCO_{max} (1 - \exp(-k_h \cdot t))$$

DCO_{max} correspond à la DCO hydrolysée lorsque $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire la DCO hydrolysée ultime. En réalité, nous observons expérimentalement un temps de latence durant lequel la quantité de DCO hydrolysée n'évolue pas. Nous intégrons donc ce temps de latence λ dans l'équation qui devient :

$$DCO_{hydr}(t) = DCO_{max} [1 - \exp(-k_h \cdot (t-\lambda))]$$

La résolution de cette équation est réalisée à l'aide du solveur Excel qui nous permet de déterminer les paramètres optimaux décrivant les points expérimentaux (minimisation de la différence entre points expérimentaux et simulés).

3.1.3 Résultats

Les résultats expérimentaux obtenus sont synthétisés sur la Figure 74 (points en bleu) représentant l'évolution de la quantité de DCO hydrolysée en fonction du temps selon l'équation 31.

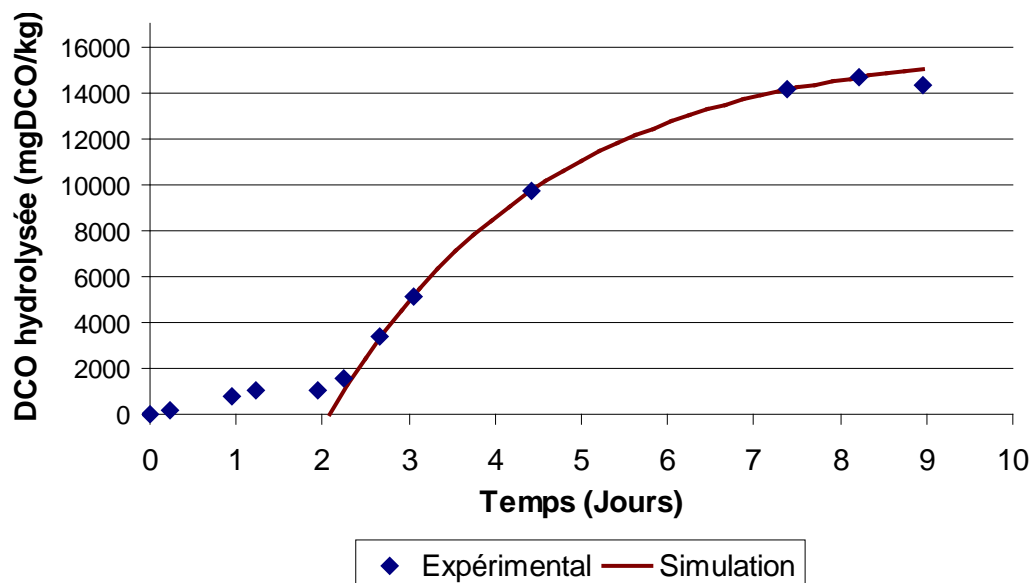


Figure 74 : Mesures expérimentales et simulations de la quantité de DCO hydrolysée au cours du temps.

Les résultats de simulation sont illustrés sur la Figure 74. Les paramètres déterminés par le solveur sont les suivants :

$$\lambda = 2,08 \text{ jours}$$

$$DCO_{max} = 16049 \text{ mg}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$k_h = 0,398 \text{ j}^{-1}$$

Les résultats obtenus expérimentalement suggèrent donc une constante d'hydrolyse de $0,4 \text{ j}^{-1}$. Le Tableau 41 détaille certaines valeurs de constante d'hydrolyse trouvées dans la littérature scientifique et issues d'une étude menée par Vavilin et ses collaborateurs (Vavilin, *et al.*, 2008).

Nous remarquons ainsi que la valeur de $0,4 \text{ j}^{-1}$ mise en avant dans notre étude est assez éloignée de la valeur reportée par ces auteurs (*i.e.* $0,1 \text{ j}^{-1}$) et se situe dans un ordre de grandeur plus proche de celle obtenue dans le cas des déchets alimentaires ($0,55 \text{ j}^{-1}$) et déchets de cuisine ($0,34 \text{ j}^{-1}$). Cette constatation est d'autant plus intrigante que les résultats de cette étude sont afférents à de la digestion anaérobie liquide. Nous nous attendrions à obtenir une constante d'hydrolyse supérieure à celle obtenue en voie sèche à cause de la forte teneur en eau en voie humide. Néanmoins, ce résultat pourrait s'expliquer de différentes manières :

- prétraitements poussés des déchets avant l'entrée dans le digesteur (notamment une pré-fermentation aérobie) qui peuvent permettre une solubilisation plus rapide des composés (hydrolyse amorcée lors des prétraitements) par modification de la structure des matériaux (Mosier, *et al.*, 2005, Hendriks et Zeeman, 2009).

- décongélation du déchet d'alimentation avant son introduction dans le pilote, ce qui peut aussi avoir pour effet de modifier les structures des matériaux et accélérer leur hydrolyse,

- concentration plus importante en bactéries hydrolytiques dans le cas de la voie sèche qui permet une hydrolyse plus rapide.

Néanmoins, ce ne sont que des suppositions que nous n'avons pu confirmer par expérimentation.

Tableau 41 : Constantes cinétiques du premier ordre pour différents substrats en voie liquide (Vavilin, 2008).

Substrat	$K_{hyd} (j^{-1})$	Température (°C)
Déchets de cuisine	0,34	35
Déchets verts	0,12	35
Ordures ménagères	0,1	35
Déchets alimentaires	0,55	35
Déchets municipaux	0,1	35
Papiers	0,036	35
Présente étude (OMR)	0,40	35

Nous avons donc pu déterminer la constante d'hydrolyse liée au digestat ainsi qu'au déchet étudié pour une seule teneur en MS de 32 %. Il serait intéressant dans le futur de pouvoir déterminer l'influence de la teneur en MS sur la cinétique d'hydrolyse en utilisant un même substrat et une même source d'inoculum.

La valeur de constante d'hydrolyse obtenue sera néanmoins utilisée en priorité dans les simulations futures.

3.2 Etude de la cinétique de dégradation d'un mélange d'acétate et de propionate

Dans la partie « VI.1-Etude cinétique globale de l'acétogénèse et de la méthanogénèse acétoclastique », nous avons caractérisé les cinétiques biologiques de dégradation d'un mélange d'acétate et de propionate à des concentrations en acétate différentes. Ces essais nous ont permis de mettre en avant plusieurs phénomènes : croissance microbienne, inhibition de la dégradation du propionate par le produit (acétate) et par le substrat (propionate). Nous avons voulu vérifier ces résultats dans le réacteur pilote. Le principe du test sur réacteur pilote consiste à mettre en œuvre l'essai que nous avons réalisé sur R3, c'est-à-dire un mélange de $10 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ de propionate avec $5 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'acétate.

Les caractéristiques du digestat utilisé lors de cet essai sont récapitulées dans le Tableau 42. Afin de réduire la teneur en MS du milieu de digestion à 24 % et de solubiliser l'acétate et le propionate avant leur introduction dans le pilote, l'acétate de sodium et le propionate de sodium ont été dissous dans du jus de presse avant introduction dans le pilote dans des proportions indiquées dans le Tableau 42 afin d'obtenir les concentrations finales désirées de $10 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ de propionate et de $5 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'acétate.

Les paramètres suivis lors de cet essai batch sont la concentration en AGV en phase liquide ainsi que la production et composition du biogaz.

Tableau 42 : Détail des caractéristiques des gisements utilisés pour le batch en mélange d'acétate et propionate

	Digestat pilote	Jus de presse	Acétate de sodium (3H ₂ O)	Propionate de sodium	Mélange
MS (%)	26,7	1,9			24,1
MV (% _{MS})	35,8	44,9			35,9
Masse introduite (kg)	34,0	3,46	0,214	0,33	38,0

3.2.1 Résultats

Les résultats de production de méthane ainsi que le suivi des concentrations en AGV sont présentés sur la Figure 77.

Les résultats obtenus pour les cinétiques de dégradations de l'acétate et du propionate sont assez surprenants. En effet, l'allure des courbes de concentrations en acétate et propionate en fonction du temps est assez différente de celle obtenue avec le mini réacteur R3, comme nous le constatons sur la Figure 75. Nous pourrions penser que cet effet est dû à la teneur en MS (*i.e.* 24 % pour la présente expérience contre 16 % lors de l'essai en mini réacteur) puisque nous avons vu que l'activité bactérienne globale était influencée par la teneur en MS. Malheureusement, l'effet observé évolue dans le sens contraire pour le propionate par rapport à ce que nous avons observé dans les essais où teneur en eau variait. Nous observons ainsi une augmentation forte de la cinétique de dégradation du propionate par rapport aux essais en mini-réacteurs alors que l'effet observé en teneur en eau indiquait une baisse de la cinétique de consommation de propionate avec l'augmentation de la MS. Des observations identiques peuvent être effectuées pour décrire le comportement de l'acétate.

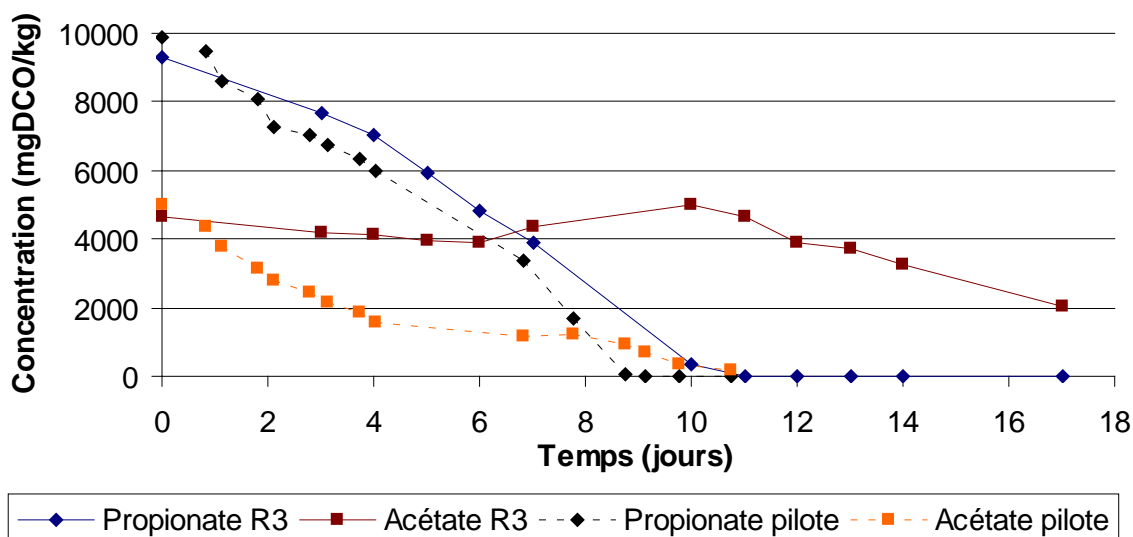


Figure 75 : Comparaison des concentrations en acétate et propionate entre l'essai en mini réacteur R3 et l'essai en réacteur pilote.

Nous avons tenté de modéliser cet essai expérimental en conservant les valeurs des paramètres cinétiques biologiques déterminés dans l'étude de teneur en eau, c'est-à-dire pour 24 % MS : $k_m X_{ac} = 650 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et $k_m X_{pro} = 1170 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (les résultats de l'étude

en mini-réacteurs ne peuvent être utilisés à cause de la différence de teneur en eau importante entre les deux expérimentations). Les résultats de cette simulation sont illustrés sur la Figure 76.

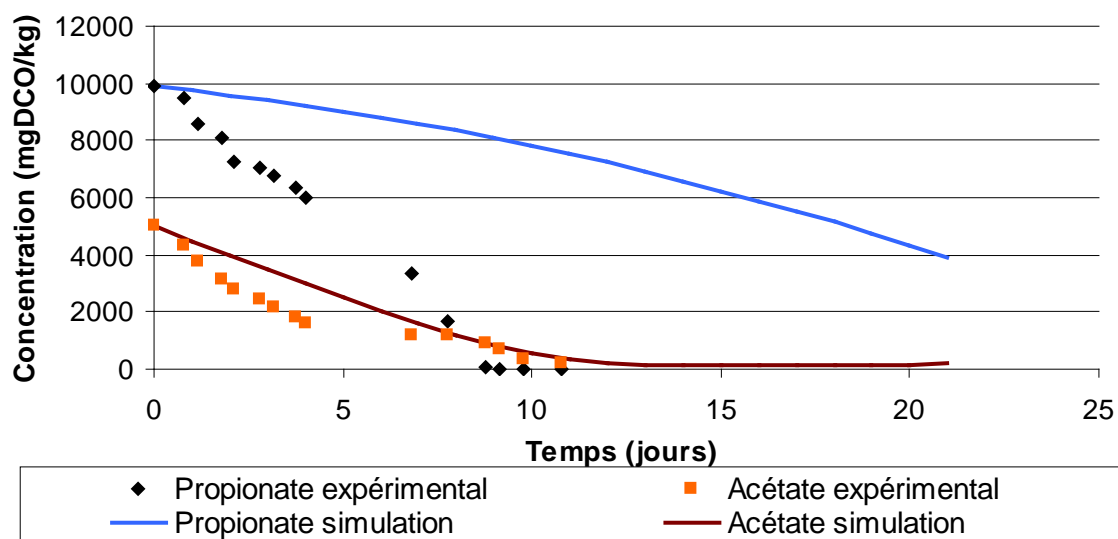


Figure 76 : Simulation avec les paramètres cinétiques issus de l'étude en teneur en eau de l'essai en mélange d'acétate et propionate réalisé sur le réacteur pilote.

Comme nous l'avons soupçonné, nous remarquons que les cinétiques réelles de dégradation de l'acétate et du propionate sont bien plus rapides que ne le prédit la simulation. Cela signifie que le comportement biologique du milieu de digestion présent dans le réacteur pilote est très différent de celui des essais en bouteilles. Si nous désirons modéliser cet essai expérimental, il nous faut obligatoirement prendre en compte des valeurs de paramètres cinétiques biologiques plus importantes et qui sont détaillées ci-dessous :

$$k_m X_{ac} = 1300 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$k_m X_{pro} = 4500 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

Les résultats de simulation avec ces paramètres sont illustrés sur la Figure 77.

Les valeurs affectées aux paramètres cinétiques biologiques doivent donc être largement augmentées par rapport à ceux observées lors de l'étude en teneur en eau pour modéliser les essais expérimentaux du pilote. Ce phénomène peut être expliqué par différents facteurs.

Tout d'abord, les niveaux d'activité des inocula de départ sont différents en raison de leur histoire, mais aussi de leur mode de prélèvement et de stockage avant l'essai. Le digestat utilisé ici est similaire à celui utilisé dans les essais en mini-réacteurs, hormis le fait que le présent est issu d'une période de fonctionnement en continu. Les paramètres cinétiques biologiques sont ainsi d'un ordre de grandeur similaire pour ces deux essais, comme nous pouvons le voir dans le Tableau 43. Néanmoins, même si les teneurs en MS sont différentes pour les deux essais (mini réacteurs et réacteur pilote), il est logique que le réacteur pilote soit plus « actif » puisque l'essai est réalisé à l'issue d'une période de fonctionnement de 90 jours.

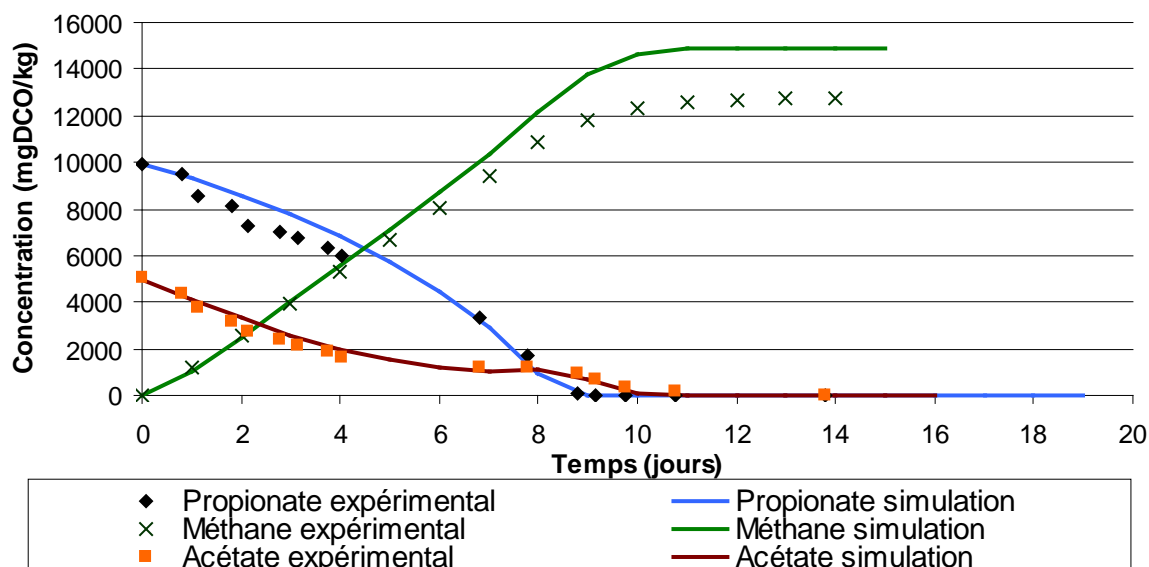


Figure 77 : Simulation avec les paramètres optimisés de l'essai en mélange d'acétate et propionate réalisé sur le réacteur pilote.

Tableau 43 : Comparaison des paramètres cinétiques.

	Etude en mini-réacteur	Etude en réacteur pilote	Etude en bouteilles (interpolation)
MS (%)	16,6	24,1	24
$k_m X_{ac}$ (mgDCO·kg ⁻¹ ·j ⁻¹)	460	1300	650
$k_m X_{pro}$ (mgDCO·kg ⁻¹ ·j ⁻¹)	4000	4500	1170
$k_L a$ (j ⁻¹)	0,38	3	0,5

Nous pouvons aussi suspecter un effet positif de l'agitation du réacteur pilote sur les cinétiques microbiennes. Comme nous l'avons introduit dans la partie « I.4.5.1-La convection », une agitation adéquate a un effet bénéfique sur l'activité bactérienne. Contrairement aux essais bouteilles qui n'étaient pas agités, la mise en place de la digestion anaérobie dans le pilote agité a donc pu permettre l'établissement de conditions opératoires plus propices à l'activité microbienne, d'où la modification des paramètres biologiques du modèle. Nous pouvons aussi suspecter un effet de l'agitation sur les inhibitions par le substrat et le produit mises en avant lors des essais en mini réacteurs. En effet, en réacteur non agité, il est possible que les substrats ou produits restent localisés autour des cellules bactériennes à cause de la limitation de la diffusion de matière mise en avant dans les milieux de digestion secs, accentuant ainsi les différents effets inhibitifs. En condition d'agitation, les molécules transitent plus facilement dans le milieu, ce qui peut avoir comme conséquence la dilution rapide des solutés dans l'ensemble du milieu de digestion, limitant ainsi l'accumulation autour des zones de dégradation et donc les effets inhibitifs. Il n'y a aucune raison que les phénomènes d'inhibitions mis en avant dans les mini-réacteurs ne soient plus présent. Néanmoins, leur expression dans le réacteur pilote est probablement différente en conditions d'agitation. La modélisation sans ces effets inhibitifs est possible mais ne permet pas des simulations aussi fidèles que celles qui sont présentées sur la Figure 77. Aussi, en introduisant les effets inhibitifs dans la partie « VI.1-Etude cinétique globale de l'acétogénèse et de la méthanogénèse acétoclastique », nous avons suspecté que l'inhibition par le substrat prenne

en compte les effets couplés de l'inhibition par le substrat, de la croissance microbienne ainsi qu'une forme d'inhibition par l'hydrogène. Il est alors tout à fait concevable que ces trois phénomènes soient affectés par l'agitation : croissance microbienne plus rapide, inhibitions par l'hydrogène et le propionate moins fortes grâce à la dilution dans l'ensemble du milieu et leur dégradation plus rapide. De ce fait, le paramètre « $k_m X_{pro}$ » doit être largement augmenté afin de retranscrire cet effet bénéfique global lié à l'agitation.

Cet effet bénéfique de l'agitation se retrouve aussi sur la vitesse de formation de méthane gazeux. Dans la modélisation présentée sur la Figure 77, la valeur du $k_L a$ utilisée est de 3 j^{-1} , ce qui retranscrit un mode de transfert de matière intermédiaire entre limitant et non limitant. La prise en compte d'un $k_L a$ limitant (valeur de $0,5 \text{ j}^{-1}$ observée dans les essais en mini-réacteurs) induit une forte limitation du transfert de matière et donc un retard important de la production de méthane gazeux non observé expérimentalement (cf Figure 78)

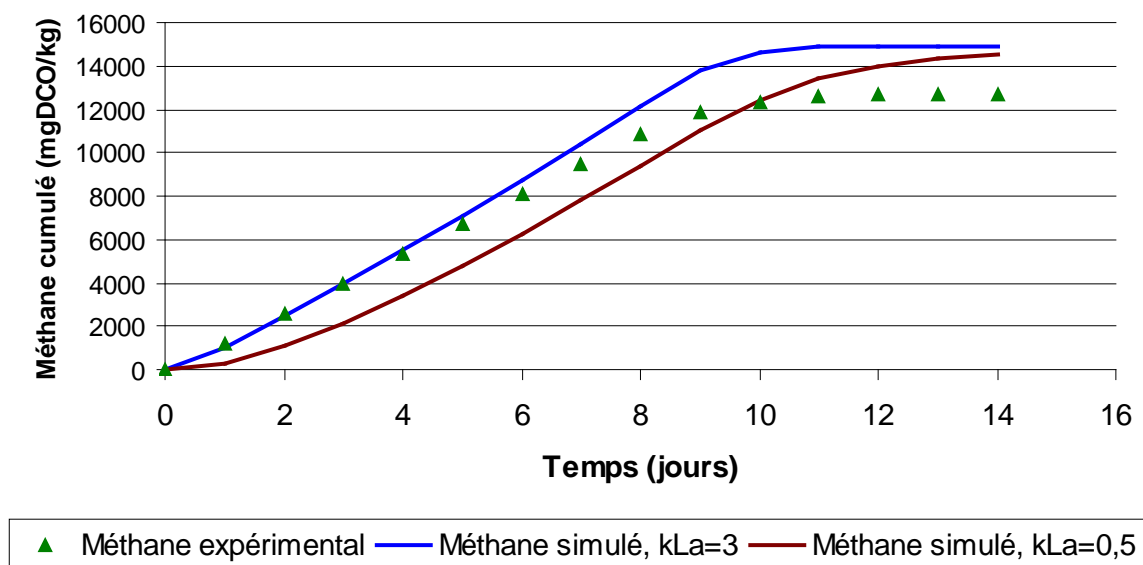


Figure 78 : Effet du $k_L a$ sur la simulation de méthane gazeux dans l'essai sur réacteur pilote ($k_L a$ en j^{-1}).

L'agitation du réacteur pilote permet donc d'accélérer les transferts de matière entre phase liquide et phase gazeuse et donc la production de méthane gazeux.

Cet essai sur réacteur pilote nous permet de mettre en avant certains phénomènes ;

- l'extrême difficulté de déterminer des paramètres biologiques communs aux essais à différentes échelles dans différents dispositifs à cause de la très forte variabilité des conditions microbiennes (population, distribution) ;

- la forte influence de l'agitation, que ce soit sur les cinétiques biologiques (même si dans notre cas il est difficile de découpler l'influence des conditions initiales bactériennes du milieu des effets de l'agitation), les inhibitions et les transferts de matière, en particulier sur le coefficient $k_L a$ de transfert liquide-gaz.

3.3 Etude de la cinétique de dégradation d'un déchet réel

Nous avons observé dans la partie précédente l'effet de l'utilisation d'un réacteur pilote agité sur l'ensemble des cinétiques microbiennes lors de l'utilisation d'acétate et propionate comme substrats principaux. Nous avons ensuite réalisé une manipulation similaire en utilisant un gisement de déchet d'ordures ménagères résiduelles comme substrat d'alimentation. L'objectif de cette manipulation est de déterminer les cinétiques globales de dégradation du déchet à une teneur en MS donnée.

Les caractéristiques du digestat lors du début de la manipulation sont récapitulées dans le Tableau 44. Les caractéristiques détaillées du déchet introduit sont présentées en Annexe 4. Les caractéristiques physiques de ce déchet et du jus de presse au moment des essais sont détaillées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Détail des caractéristiques des gisements utilisés pour le batch réalisé sur déchet.

	Digestat Pilote	Jus de presse	Déchet	Mélange
MS (%)	29,2	1,4	55,8	29,0
MV (% _{MS})	42,0	39,4	61,3	47,7
Masse introduite (kg)	31,02	7,08	7,08	45,18

3.3.1 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux principaux sont synthétisés sur la Figure 79.

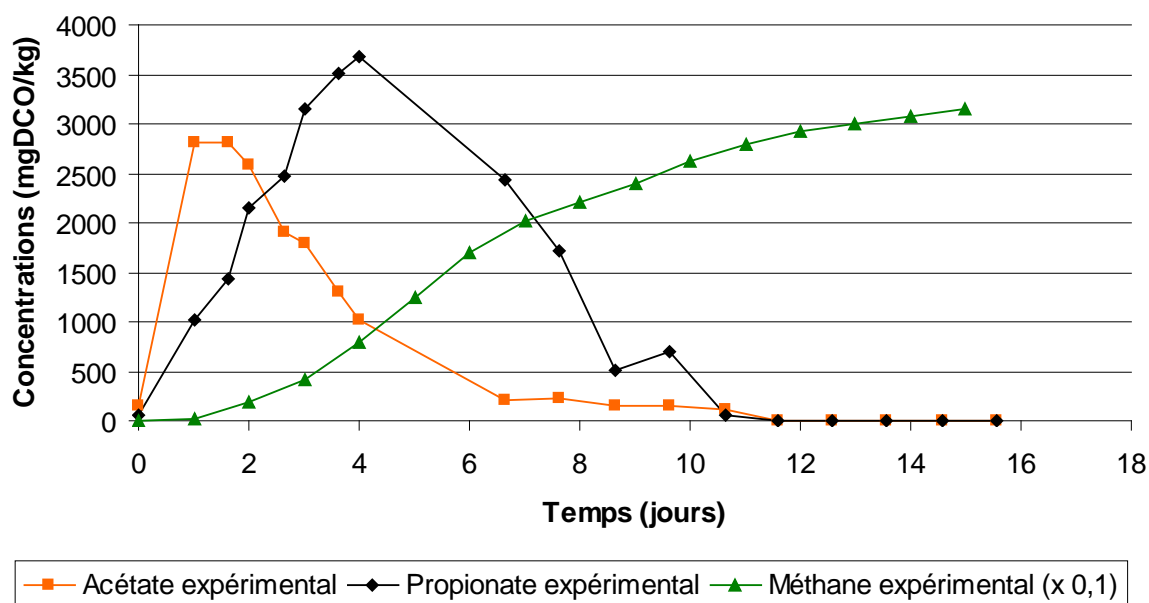


Figure 79 : Résultats expérimentaux de l'essai de digestion anaérobie de déchets à 30 % MS.

Les résultats expérimentaux illustrés sur la Figure 79 nous montrent plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la rapidité de la cinétique d'hydrolyse/acidogenèse puisque nous observons une production très rapide d'acétate et propionate en phase liquide dans les premiers jours de manipulation, ce qui semble en accord avec la valeur de constante d'hydrolyse de $0,4 \text{ j}^{-1}$ observée dans les essais d'hydrolyse. Par contre, le fait que l'acétate apparaisse beaucoup plus rapidement que le propionate est un phénomène atypique car nous nous attendrions, en toute rigueur, à une apparition simultanée de ces deux composés puisqu'ils proviennent de l'étape de DHA de composés similaires. Une explication possible est une cinétique initiale d'acétogenèse depuis le propionate rapide couplée à une cinétique initiale de méthanogenèse acétoclastique lente (car il y a très peu de méthane formé), ce qui conduirait à une formation plus importante d'acétate.

La concentration maximale en acétate est obtenue au premier jour de manipulation et la concentration maximale en propionate au bout du quatrième jour. L'acétate est dégradé très rapidement comme l'atteste la diminution rapide de sa concentration entre les jours 1 et 4. L'évolution des concentrations en propionate semble en outre être en accord avec le phénomène d'inhibition par le produit (l'acétate) observé dans les essais en mini-réacteurs puisque le propionate s'accumule alors que la concentration en acétate est forte (jour 1 à 4) et ne semble commencer à se dégrader que lorsque la concentration en acétate a chuté (jour 4). Les concentrations des autres AGV sont très faibles (courbes non présentées), avec un maximum pour le butyrate à $420 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$, ce qui correspond à 10 % de la DCO totale en AGV ce jour là (jour 1). Le reste du temps, la DCO « acétate + propionate » représente plus de 90 % de la DCO AGV totale (95 % à partir du jour 4). La non prise en compte des autres AGV dans le modèle peut donc se justifier même si elle induit inévitablement quelques incertitudes.

La production de méthane gazeux est par contre atypique par rapport à ce que nous avons observé dans l'essai précédent en mélange d'acétate et de propionate et dans lequel nous observions une production très rapide de méthane laissant présager une absence de limitation des transferts entre phase liquide et phase gazeuse. En effet, l'apparition de méthane gazeux semble ici retardée dans cet essai réalisé à 29 % MS. Nous verrons plus loin si la simulation du méthane produit exige, dans le cas présent, une augmentation du $k_{\text{L,A}}$, comme ce fut le cas pour la modélisation de l'essai précédent.

3.3.2 Modélisation, étude préliminaire

Pour la modélisation de cette manipulation, nous devons introduire en conditions initiales la quantité de DCO « composite » biodégradable fournie lors de l'introduction du déchet. Cette quantité est déterminée sur la base des calculs détaillée dans la partie « IV.4-Characterisation de la matière composite et aspects stœchiométriques ». Dans cette partie, nous avons vu que la fraction de MV biodégradable (T_{MVbio}) représente 53,1 % de la MV totale du déchet et que l'équivalent DCO de cette MV biodégradable était le suivant :

$$\text{DCO}_{\text{MVbio}} = 1,113 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{g}^{-1} \text{ MV biodégradable.}$$

Un simple calcul basé sur la connaissance de la MS et de la MV du déchet permet d'obtenir la quantité de DCO introduite sous forme de déchet :

$$\text{DCO}_{\text{dechet}} (\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}_{\text{milieu}}^{-1}) = \frac{m_{\text{dechet}} \times \text{MS}_{\text{dechet}} \times \text{MV}_{\text{dechet}} \times T_{\text{MVbio}} \times \text{DCO}_{\text{MVbio}} \times 10^6}{m_{\text{milieu}}}$$

où m_{dechet} est la masse de déchet introduite et m_{milieu} la masse finale du milieu de digestion après introduction du déchet et du jus de presse. Avec les valeurs numériques récapitulées ci-dessus ainsi que dans le Tableau 44, il vient:

$$\text{DCO}_{\text{dechet}} = \frac{7,08 \times 0,558 \times 0,613 \times 0,531 \times 1,113 \times 10^6}{45,18} = 31679 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}_{\text{milieu}}^{-1}$$

Un calcul similaire réalisé sur le jus de presse nous permet de déterminer la quantité de DCO biodégradable introduite sous forme de jus de presse. La MV du jus de presse introduit correspondant à 3 % de la MV du déchet introduit, sa non prise en compte dans les simulations induit néanmoins une erreur faible sur le bilan matière. Nous obtenons finalement pour nos conditions expérimentales :

$$\text{DCO}_{\text{jus}} = 960 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La DCO totale introduite correspond donc à la somme de la DCO introduite sous forme de déchet et sous forme de jus de presse soit $32\,640 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$

Pour cette simulation, nous considérerons que la valeur de la constante d'hydrolyse déterminée précédemment correspond à la constante de DHA du premier ordre, c'est-à-dire $k_{DHA}=0,4 \text{ j}^{-1}$, ce qui revient à considérer l'acidogénèse comme non limitante (hypothèse de départ de notre modélisation).

En ce qui concerne les coefficients stœchiométriques $\varphi_{1,su}$ et $\varphi_{2,su}$ que nous avons introduits dans la partie « IV.4.3.2-Stœchiométrie de dégradation des produits d'hydrolyse » et qu'il nous a été impossible de déterminer avec les tests en teneur en eau sur cellulose, nous pouvons désormais les estimer avec ce test. En effet, nous connaissons au premier jour de manipulation les concentrations des différents AGV, en particulier l'acétate et le propionate, qui nous intéressent pour le modèle. Nous considérons en outre que le propionate provient exclusivement de l'acidogénèse depuis les hydrates de carbones et les protéines. Par conséquent, il est possible de remonter aux coefficients $\varphi_{1,su}$ et $\varphi_{2,su}$ par l'application de quelques hypothèses :

-les vitesses d'hydrolyse des hydrates de carbones, des protéines et des lipides sont identiques ;

-le propionate créé entre le début de l'expérimentation et le jour 1 n'est pas encore dégradé en acétate et hydrogène (*i.e.* la totalité de l'acétate produit en phase liquide au jour 1 provient de l'acidogénèse depuis les protéines, hydrates de carbones et lipides et non de l'étape d'acétogénèse depuis le propionate). Le méthane formé au jour 1 provient alors de la dégradation de l'acétate et de l'hydrogène non issus de la dégradation du propionate ;

-l'hydrogène est dégradé très rapidement : sa concentration en phase liquide est considérée comme nulle. L'hydrogène est donc pris en compte indirectement par le méthane formé.

Nous considérons alors que la DCO totale formée (DCO_{tot}) par l'étape de DHA du matériau particulière se trouve uniquement sous forme d'acétate, de propionate et de méthane (qui tient compte de l'hydrogène) au jour 1. Nous pouvons réaliser un bilan DCO au jour 1 (j_1) sous la forme :

$$DCO_{tot}(j_1) = DCO_{pro}(j_1) + DCO_{ac}(j_1) + DCO_{CH_4}(j_1)$$

Soit

$$DCO_{pro}(j_1) = DCO_{tot}(j_1) - DCO_{ac}(j_1) - DCO_{CH_4}(j_1)$$

En considérant les hypothèses exposées ci-dessus, nous pouvons exprimer un coefficient stœchiométrique global de formation de propionate par l'étape de DHA du composé particulière, noté $\eta_{d,pro}$, sous la forme :

$$\eta_{d,pro} = \frac{DCO_{pro}(j_1)}{DCO_{tot}(j_1)} = 0,25$$

Le propionate n'étant formé que depuis les protéines et les hydrates de carbones, il vient (voir partie stœchiométrie pour plus de précisions) :

$$\eta_{d,pro} = \underbrace{0,106 \cdot 0,15}_{\text{Propionate depuis les protéines}} + \underbrace{[0,852 + (0,042 \cdot 0,05)]}_{\text{Propionate depuis les hydrates de carbone}} \cdot \eta_{Su,pro}$$

Avec $\eta_{Su,pro}$ la stœchiométrie de formation du propionate depuis les hydrates de carbone introduite dans la partie « IV.4.3.2-Stœchiométrie de dégradation des produits d'hydrolyse ».

$$\eta_{\text{Su,pro}} = 0,78 \cdot \varphi_{2,\text{su}}$$

D'où

$$\varphi_{2,\text{su}} = \frac{\eta_{\text{d,pro}} - 0,106 \cdot 0,15}{0,78 \times [0,852 + (0,042 \cdot 0,05)]} = 0,35$$

Notons que les paramètres tirés de l'ADM1 modifiés en fonction de nos hypothèses (butyrate non pris en compte) donnent une valeur de $\varphi_{2,\text{su}}$ égale à 0,4. Les résultats obtenus expérimentalement avec nos hypothèses se situent donc dans une plage assez proche des valeurs de la littérature (c'est ce que nous espérons déterminer). Nous utiliserons donc les résultats que nous avons calculés dans cette étude car les voies de dégradation des hydrates de carbones sont très sensibles au type de matériaux, types d'inoculum (population et distribution microbienne).

3.3.3 Modélisation

Les résultats des simulations réalisées avec les paramètres présentés ci-dessus sont illustrés sur la Figure 80 et la Figure 81.

Les paramètres qui ont été utilisés pour cette simulation sont les suivants :

$$k_m X_{\text{ac}} = 4500 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$k_m X_{\text{pro}} = 2200 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

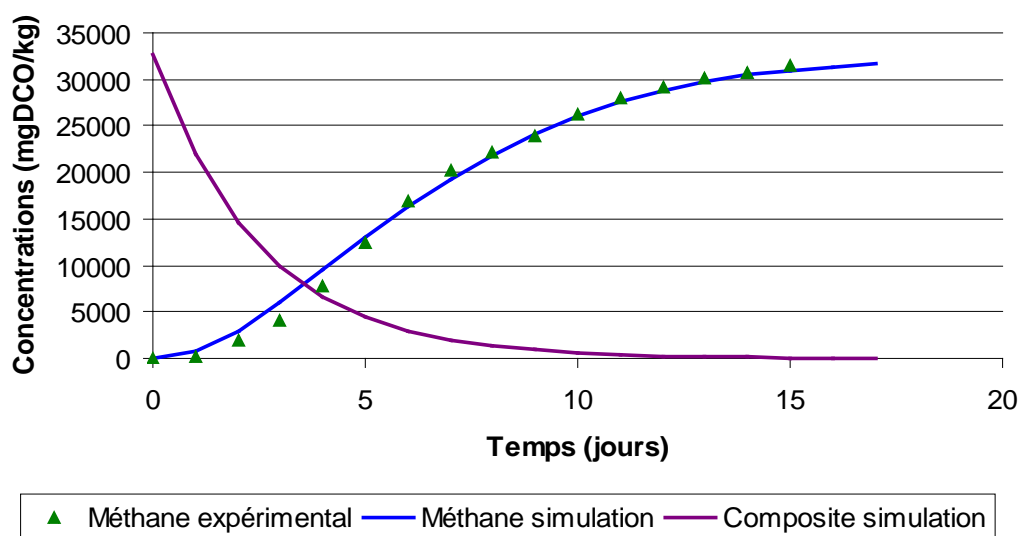


Figure 80 : Essai batch déchets à 29 % MS : méthane et matériau composite.

Nous constatons tout d'abord la forte variation des paramètres cinétiques par rapport à l'essai précédent en mélange d'acétate et de propionate. Néanmoins, nous constatons un phénomène que nous avons déjà mis en avant avec l'étude en teneur en eau : la vitesse globale de dégradation de l'acétate (par l'intermédiaire du $k_m X_{\text{ac}}$) est plus importante dans cette manipulation (29 % MS) qu'en mélange acétate et propionate (24 % MS) alors que nous constatons l'inverse en ce qui concerne la vitesse globale de dégradation du propionate (plus rapide à 24 % MS qu'à 29 % MS). Ceci confirme les tendances observées lors de l'étude sur la teneur en eau et peut valider, à plus grande échelle, les observations faites sur les bouteilles. Cependant, les valeurs des paramètres cinétiques déterminés ici sont quasiment 10 fois plus importants que ceux observés en bouteilles, ce qui souligne l'importance des conditions

opérateurs sur la cinétique bactérienne globale : l'agitation d'une part et l'activité initiale des inocula utilisés d'autre part.

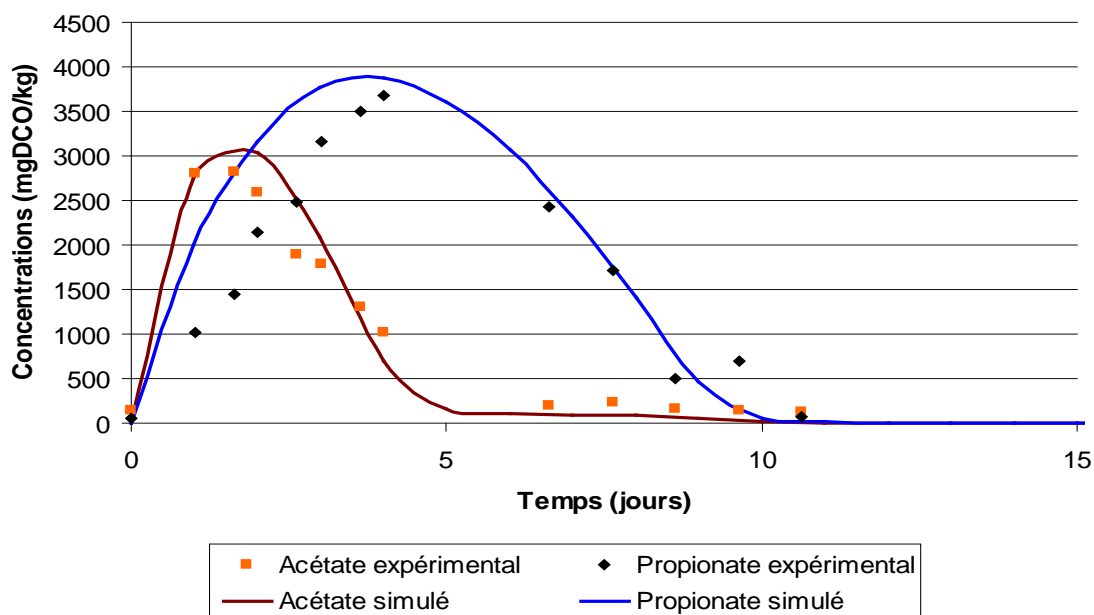


Figure 81 : Essai batch déchets à 29 % MS : acétate et propionate.

Nous remarquons en outre que le modèle a tendance à surestimer la vitesse de formation de propionate dans les premiers jours de simulation. Cette apparition retardée du propionate est très difficile à modéliser car nous n'avons pu déterminer les causes de ce phénomène. Néanmoins, la simulation dans l'ensemble paraît tout à fait acceptable au vu de la complexité du milieu de digestion, du substrat utilisé (loin d'être un substrat simple comme l'étaient l'acétate de sodium ou le propionate de sodium) ainsi que des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Les paramètres liés à la dégradation des hydrates de carbones aussi bien que les simplifications faites sur la cinétique de l'étape de DHA et la constante de premier ordre mise en avant pour cette étape semblent aussi justifiés. Bien sûr, ici encore, la prise en compte de croissance microbienne permettrait une simulation légèrement plus fidèle. Cependant la complexité des jeux de paramètres à utiliser fait qu'elle ne permet pas un questionnement pertinent sur l'influence de la teneur en eau. La prise en compte des inhibitions de la dégradation du propionate semblent également tout à fait justifiée, particulièrement en ce qui concerne l'inhibition par le produit qui paraît évidente aux vues de l'allure des courbes de suivi de l'acétate et du propionate.

Pour les simulations de production de méthane, le transfert entre phase liquide et gazeuse s'effectue avec à un k_{La} de $0,3 \text{ j}^{-1}$. Cette valeur semble faible au vu des conclusions que nous avons tirées de l'étude précédente, pour laquelle le transfert de matière n'était pas limitant. En réalité, cela revient à se poser la question de l'influence de la teneur en eau sur l'efficacité de l'agitation d'une part et sur la rhéologie des milieux de digestion d'autre part. Les effets bénéfiques de l'agitation sur l'accélération du transfert entre phase liquide et gazeuse ainsi que sur les cinétiques microbiennes ont été montrés à une teneur en MS de 24 %. Une telle agitation à une telle teneur en eau permet donc d'atteindre un k_{La} quasiment non limitant avec le mode d'agitation utilisé, alors que le transfert était fortement limité dans les essais en bouteille (*i.e.* $k_{La} = 0,49 \text{ j}^{-1}$ à 25 % MS en mode non agité). Malheureusement, aucun essai en bouteille n'a été réalisé à 30 % MS afin de pouvoir comparer sa valeur du k_{La} à celle obtenue sur le réacteur pilote. Cependant, la valeur de $0,3 \text{ j}^{-1}$ ne nous semble pas étonnante au vu du

fonctionnement du pilote à cette teneur en MS. En effet, des observations faites sur le milieu de digestion pendant les séquences d'agitation ont montré :

- une mobilité faible du milieu de digestion lors des séquences d'agitation, c'est à dire que le milieu de digestion restait « figé » lors des injections de biogaz au lieu d'être brassé de manière efficace comme cela fut le cas pour les autres teneurs en eau étudiées (18 % MS et 25 % MS) ;

- l'établissement de chemins préférentiels lors du passage du biogaz injecté limitant ainsi le mélange global du milieu de digestion alors que ce phénomène était nettement moins présent pour les autres teneurs en eau étudiées ;

- la présence de zones dans lesquelles le biogaz issu de la dégradation restait piégé (présence de bulles de biogaz dans le système) et qui subsistaient même pendant les injections de biogaz, limitant le dégagement gazeux dans le ciel du réacteur. L'agitation pour les autres teneurs en eau permettait la disparition rapide de ces zones gazeuses au sein du milieu ;

- la forte dilatation du milieu de digestion à cause de l'accumulation de biogaz en son sein, même après une séquence d'agitation.

Ces phénomènes mis en avant de manière visuelle nous permettent de concevoir la diminution du $k_L a$ exigé par la modélisation de cet essai à 29 % MS. Néanmoins, même si le transfert est limitant en mode d'agitation, nous pouvons penser que l'agitation a quand même un effet bénéfique sur les transferts. Il est aussi clair que cette agitation a un effet positif sur l'activité microbienne au vu des cinétiques de dégradation observées.

3.3.4 Conclusion

Les deux séries réalisées ont permis de mettre en avant un certain nombre de phénomènes :

- l'influence positive de l'agitation sur les cinétiques microbiennes ainsi que sur les transferts de matière à une teneur en MS de 24 % ;

- la limitation des transferts de matière à 29 % MS en mode agité. Ce phénomène a été fortement pressenti par les observations visuelles et confirmé par les cinétiques de production de biogaz comparées aux cinétiques de dégradation des substrats ;

- l'influence très probable des conditions opératoires, en particulier de l'inoculum initial, sur les cinétiques biologiques en comparaison des essais en réacteur pilote par rapport aux essais en bouteilles.

- l'influence de la teneur en MS sur les cinétiques microbiennes mise en avant lors des essais en bouteilles et confirmée par les essais sur réacteur pilote puisque nous observons une évolution similaire des $k_m X$ (baisse du $k_m X_{pro}$ et augmentation du $k_m X_{ac}$ avec l'augmentation de la teneur en MS).

Nous avons suspecté l'existence d'une teneur en MS « charnière » (située entre 25 et 35 % MS) pour laquelle les activités biologiques étaient fortement affectées en mode non agité. Nous pouvons affirmer que cette teneur en MS « charnière » est supérieure à 29 % MS dans le cas d'un mode agité puisque nous n'avons pas observé de baisse notable de l'activité globale lors de ce suivi, même s'il est vrai que l'activité globale de dégradation du propionate a fortement chuté entre 24 % MS et 29 % MS. Néanmoins, une teneur en MS de 29 % affecte de manière claire les transferts de matière (avec nos conditions d'agitation).

Il faut également noter que les simulations effectuées nous offrent des résultats satisfaisants. Cela nous permet de considérer nos hypothèses de modélisation comme adéquates dans un système dans lequel l'activité microbienne est déjà bien établie, puisque tout les batch pilotes ont été réalisés après 90 jours de suivi continu, c'est-à-dire lorsque l'activité globale du système est apparue comme étant assez stable pour stopper le suivi.

Les essais batch réalisés sur réacteur pilote n'ont pas pu, faute de temps et de ressources, être réalisés à plus grande échelle, c'est-à-dire sur des substrats plus diversifiés et des teneurs en MS plus étendues. En effet, nous avons privilégié le suivi en continu qui permet l'étude d'autres phénomènes (traçage, évolution temporelle des milieux de digestion, stabilité dans le temps...) mais qui doit être réalisé sur des périodes beaucoup plus longues (environ 90 jours à chaque fois). Il est donc clair que cette étude reste incomplète.

4 Etude du réacteur pilote en fonctionnement continu

4.1 Introduction

Un des objectifs principaux du projet ANAMIX consiste à comparer l'efficacité de la digestion anaérobie par voie sèche à différentes teneurs en MS. Pour cela, plusieurs campagnes de suivi ont été conduites en fonctionnement continu dans le réacteur pilote dont le fonctionnement a été détaillé précédemment. Trois teneurs en MS des déchets d'entrée ont ainsi été étudiées : 22 % MS, 26 % MS et 30 % MS. L'efficacité de la digestion en fonction de la teneur en MS du déchet entrant s'effectue par l'analyse de divers paramètres : rendement de dégradation (défini par l'abattement de MV), production de biogaz et de méthane, mais aussi sur la stabilité du processus global de digestion anaérobie (pH, AGV). Par ailleurs, nous avons réalisé des traçages sur les phases solide et liquide afin de mettre en évidence des lois de mélange pour ces compartiments. Cependant, ces essais (encore en cours) ne seront pas tous présentés dans ce document. Nous avons à notre disposition deux suivis en continu complets pour des teneurs en matières sèches des substrats d'entrée de 22 % et 30 %. L'objectif principal de cette partie est de présenter rapidement les méthodes utilisées pour ce suivi continu et de présenter quelques résultats expérimentaux. Ensuite, nous proposons de simuler ces deux essais expérimentaux à l'aide du modèle adapté au suivi en continu, modèle présenté dans la partie « IV.3.2-Implémentation en fonctionnement continu ».

4.2 Essais à 22 % MS en entrée

4.2.1 Mode opératoire

La manipulation est réalisée dans le réacteur pilote dont le fonctionnement est détaillé dans la partie « V.3-Essais en réacteur pilote ». Les seules différences entre le mode de fonctionnement continu et le fonctionnement séquentiel se situent au niveau de la technique d'alimentation ainsi que de la fréquence des analyses.

Le milieu de digestion présent dans le pilote initialement est présenté en Annexe 5. Le déchet utilisé ainsi que le jus de presse sont présentés en Annexe 4. Le déchet est identique à celui utilisé dans les autres essais (batch et continus). Néanmoins, ses caractéristiques physico-chimiques ont légèrement évolué malgré la congélation. Les caractéristiques du milieu de digestion ainsi que du déchet et du jus de presse au début de l'essai sont détaillées dans le Tableau 45.

L'alimentation moyenne en substrat est de $3 \text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ et la charge organique moyenne en fonctionnement normal (alimentation 5 fois par semaine) est de $5,7 \text{ kg}_{\text{MV}}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{reacteur}}\cdot\text{j}^{-1}$.

Le détail de la charge organique moyenne en entrée durant la durée totale du suivi (11 semaines) est détaillé sur la Figure 82. Elle est calculée comme la charge appliquée durant les jours d'alimentations et moyennée sur 7 jours (1 semaine).

Tableau 45 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans la campagne de suivi en continu à 22 % MS d'entrée.

	Digestat	Déchet	Jus de presse	Mélange (déchet + jus)
MS (%)	16,6	59,4	2,0	22,1
MV (% _{MS})	48,4	51,6	46,7	50,3
Masse pour réaliser le déchet d'entrée (kg)		1,05	1,95	3,0

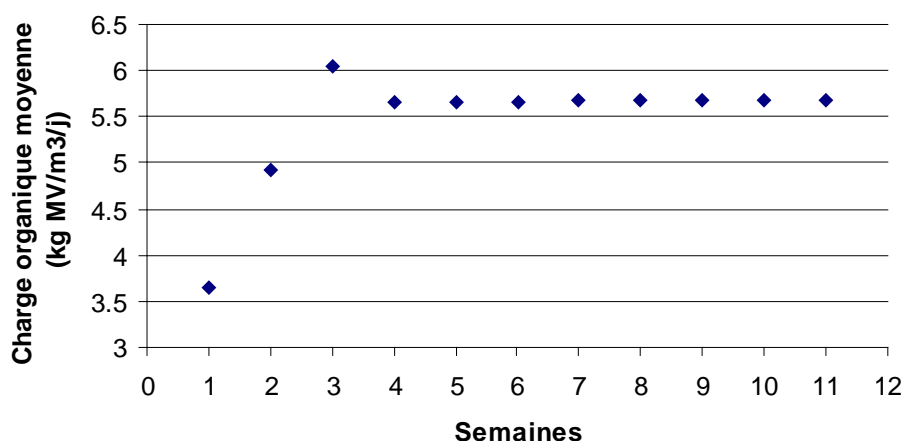


Figure 82 : Charge organique moyenne appliquée au réacteur pilote à 22 % MS d'entrée.

4.2.2 Résultats

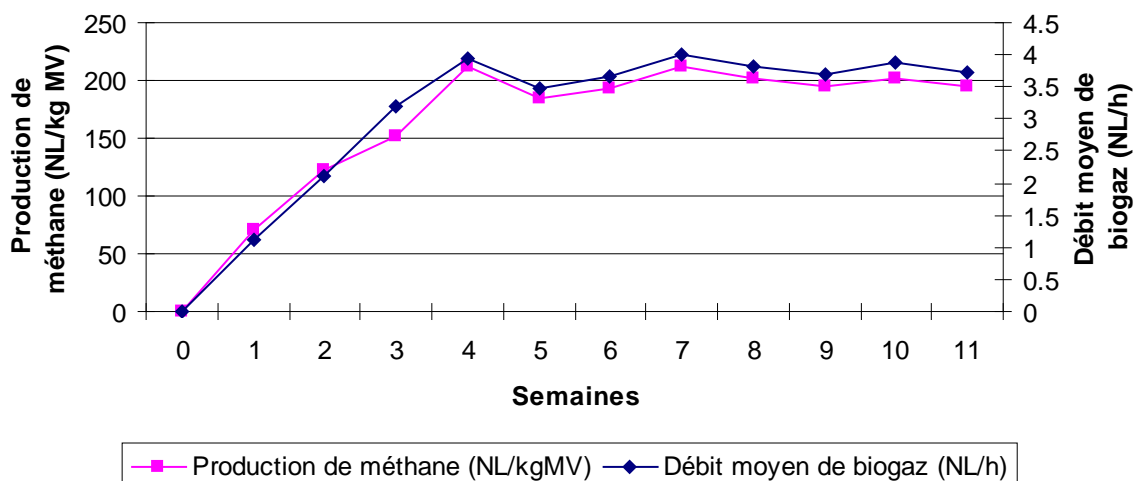


Figure 83 : Production moyenne de méthane issu du suivi pilote à 22 % MS d'entrée.

Nous remarquons sur la Figure 83 et la Figure 87 que la production de biogaz croît rapidement pendant les 4 premières semaines d'alimentation pour atteindre une valeur quasi-

constante proche de 4 NL.h^{-1} . La production de méthane suit la même tendance pour atteindre une valeur moyenne de $200 \text{ NL.kg}^{-1}_{\text{MV}}$ au bout de la semaine 4 et ce, jusqu'à la fin du suivi.

La Figure 84 illustre les concentrations en acétate et propionate déterminées expérimentalement. Dans cette étude, seul le butyrate et l'isobutyrate ont parfois été détectés mais leur concentration est le plus souvent négligeable. L'acétate et le propionate sont les deux AGV majeurs présents dans la quasi-totalité des mesures. Nous remarquons ainsi que les concentrations en acétate et propionate en phase liquide sont situées globalement entre 100 et $600 \text{ mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$ (hormis lors de la semaine 3). Aussi, La DCO AGV totale ne dépasse jamais $2 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ (cf Figure 85). Aussi, nous observons des fluctuations des concentrations en acétate et propionate, mais leurs amplitudes sont assez faibles, hormis lors de la semaine 3 durant laquelle nous avons observé un pic inexplicable d'acétate et de propionate. Ceci nous indique une stabilisation très rapide des concentrations des différents acides organiques. Le pH, dont la valeur moyenne est située aux alentours de 8, reste assez stable durant la durée du suivi. Ces observations nous indiquent un bon fonctionnement global du processus de digestion (dégradation efficace, absence d'inhibitions).

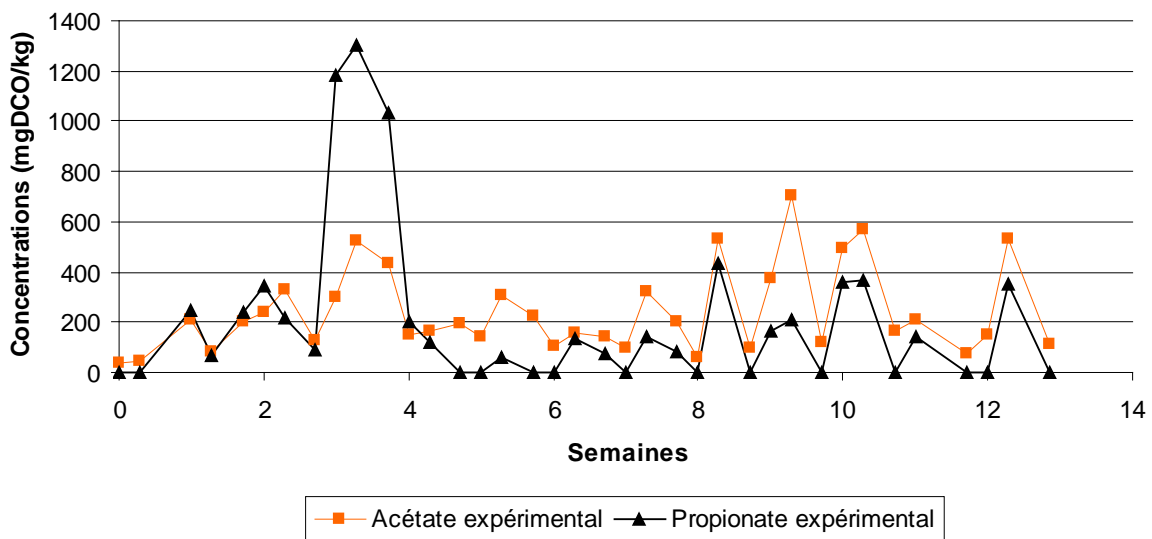


Figure 84 : Suivi des AGV principaux issus du suivi pilote en continu à 22 % MS d'entrée.

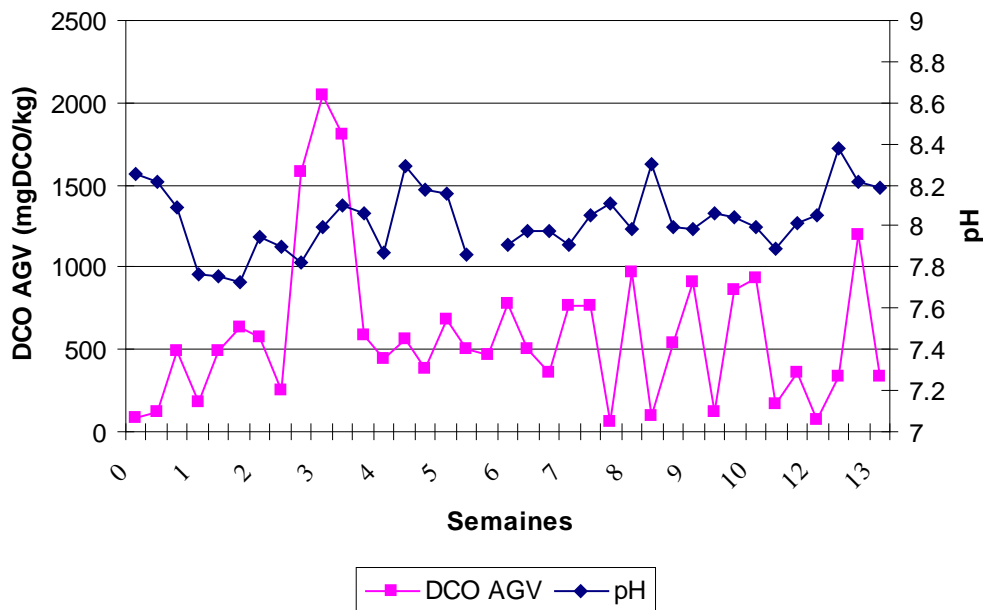


Figure 85 : Evolution de la DCO AGV totale et du pH issus du suivi pilote en continu à 22 % MS d'entrée.

L'observation des données expérimentales nous indique, aussi bien au niveau de la production d'AGV que de biogaz, une stabilisation du fonctionnement du pilote au bout de 4 semaines de fonctionnement.

4.2.3 Modélisation

La technique de modélisation du fonctionnement continu a été détaillée dans la partie « IV.3.2-Implémentation en fonctionnement continu ». Comme nous l'avons dit, le modèle mis en place considère le milieu de digestion comme étant totalement homogène, c'est-à-dire que le déchet introduit est considéré comme étant instantanément et totalement mélangé avec le digestat du système dès son introduction.

Le paramètre primordial à déterminer est, comme dans le cas du batch pilote sur déchet, la quantité de DCO introduite par l'alimentation en déchets. La méthode de détermination de cette quantité est similaire à celle présentée dans la partie « VI.3.3-Etude de la cinétique de dégradation d'un déchet réel ». Il vient alors :

$$DCO_{dechet} (mg_{DCO}.kg^{-1}_{milieu}) = \frac{m_{dechet} \times MS_{dechet} \times MV_{dechet} \times T_{MVbio} \times DCO_{MVbio} \times 10^6}{m_{introduit}}$$

Avec $m_{introduit}$, la masse globale de déchet introduit, c'est-à-dire 3 kg.

Un calcul similaire est réalisé sur le jus de presse, avec les mêmes hypothèses que précédemment. La DCO totale introduite est donc la somme des deux termes « déchets +jus ».

$$DCO_{dechets} = 63\,425 \text{ mg}_{DCO}.kg^{-1}_{dechet}$$

$$DCO_{jus} = 3\,589 \text{ mg}_{DCO}.kg^{-1}_{jus}$$

La DCO totale introduite correspond à la somme de ces deux termes:

$$DCO_{introduite} = 63\,425 + 3\,589 = 67\,013 \text{ mg}_{DCO}.kg^{-1}_{mélange}$$

Cette valeur sera utilisée dans le modèle comme la teneur en matériau composite dégradé entrant à chaque alimentation. L'intégration dans le modèle va induire la dilution de cette concentration dans toute la masse présente, c'est-à-dire 43 kg, puisque nous avons considéré que la masse du réacteur est constante.

La simulation est réalisée en considérant, comme nous l'avons énoncé dans nos hypothèses de modélisation, la biomasse constante, c'est-à-dire un $k_m X$ constant pour l'acétate, le propionate et l'hydrogène. Les paramètres du modèle ainsi que les résultats de simulation sont illustrés dans le Tableau 46, la Figure 86 et la Figure 87.

La détermination de ces paramètres est opérée par fixation des paramètres biologiques cinétiques sur les concentrations expérimentales en AGV alors que le k_{LA} est fixé à l'aide des points expérimentaux de production de méthane.

Tableau 46 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'essai continu à 22 % MS.

Paramètres	k_{LA} (j^{-1})	$k_m X_{ac}$ ($mg_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$)	$k_m X_{pro}$ ($mg_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$)	k_{DHA} (j^{-1})
Valeur	5	5000	4000	0,4

La Figure 86 montre que les vitesses initiales de dégradation de l'acétate et du propionate prises en compte par le modèle sont légèrement surestimées par rapport aux vitesses réelles

puisque avec les paramètres cinétiques moyens utilisés, nous ne pouvons simuler correctement les accumulations initialement observées. Cette sous-estimation de l'accumulation des AGV est observée pendant les 4 premières semaines de suivi. Ensuite, les concentrations simulées se situent dans les gammes de concentrations mesurées expérimentalement.

Cette sous-estimation initiale de l'accumulation en AGV peut s'expliquer par la mise en place de populations bactériennes adaptées pendant une période de 4 semaines. Néanmoins, même l'utilisation d'un modèle commun à croissance bactérienne ne permet pas de simuler une si forte accumulation d'acétate et propionate et n'est guère plus fidèle durant cette période.

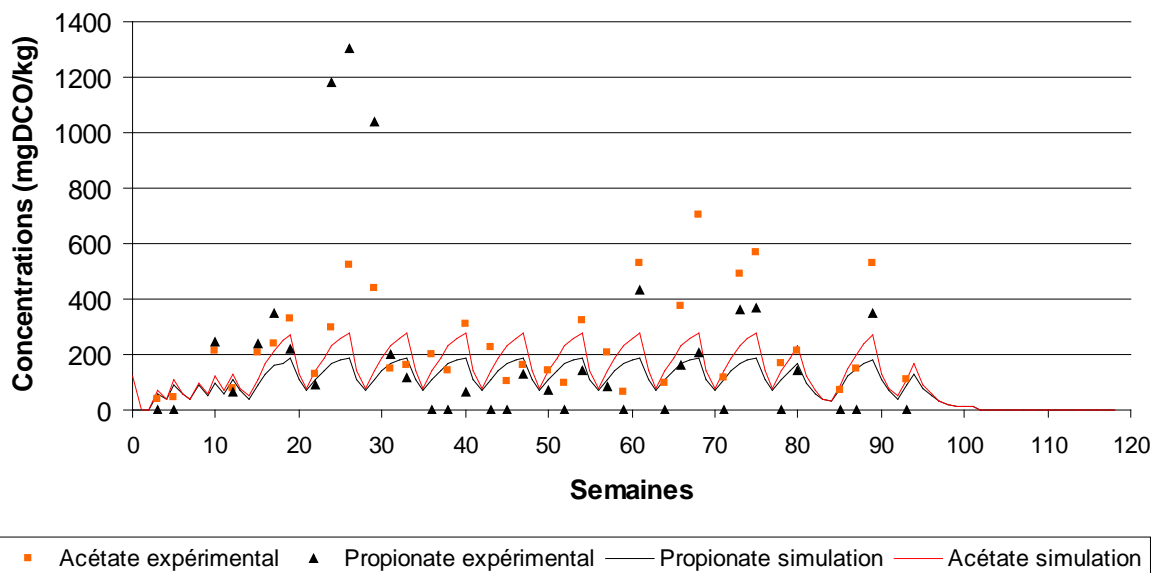


Figure 86 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 22 % MS.

Nous pouvons cependant considérer, dans la zone de fonctionnement stabilisé, que le modèle de simulation à biomasse constante est assez fidèle aux mesures expérimentales.

Finalement, le suivi des AGV nous montre trois phénomènes importants :

- la période qui précède la phase de stabilisation des concentrations en AGV est assez rapide ;

- la cinétique de dégradation est très rapide au vu des valeurs des paramètres cinétiques biologiques moyens utilisés ;

- l'hypothèse de biomasse constante semble pouvoir se justifier même pendant la période de stabilisation (évolution très faibles des populations bactériennes)

La production cumulée de méthane obtenue par simulation est présentée sur la Figure 87.

Le $k_L a$ utilisé correspond à un transfert de matière non limitant, comme cela avait déjà été observé lors du batch pilote réalisé à 24 % MS. Les observations faites sur le réacteur lors des essais en batch sont donc confirmées. Il existe ainsi, pour une teneur en MS globale du milieu de digestion proche de 20 %, une influence bénéfique de l'agitation sur le transfert de composés gazeux.

Nous remarquons ici que la production de méthane est très bien simulée durant les 7 premières semaines de suivi (40 j) puis une sous-estimation de la production dans les semaines suivantes. L'écart entre les valeurs de production cumulée de méthane expérimentale et simulée à 90 jours est inférieur à 5 %. Cette erreur pourrait être due à une

sous estimation de la DCO du déchet. Néanmoins, nous constatons globalement une très bonne simulation du méthane gazeux.

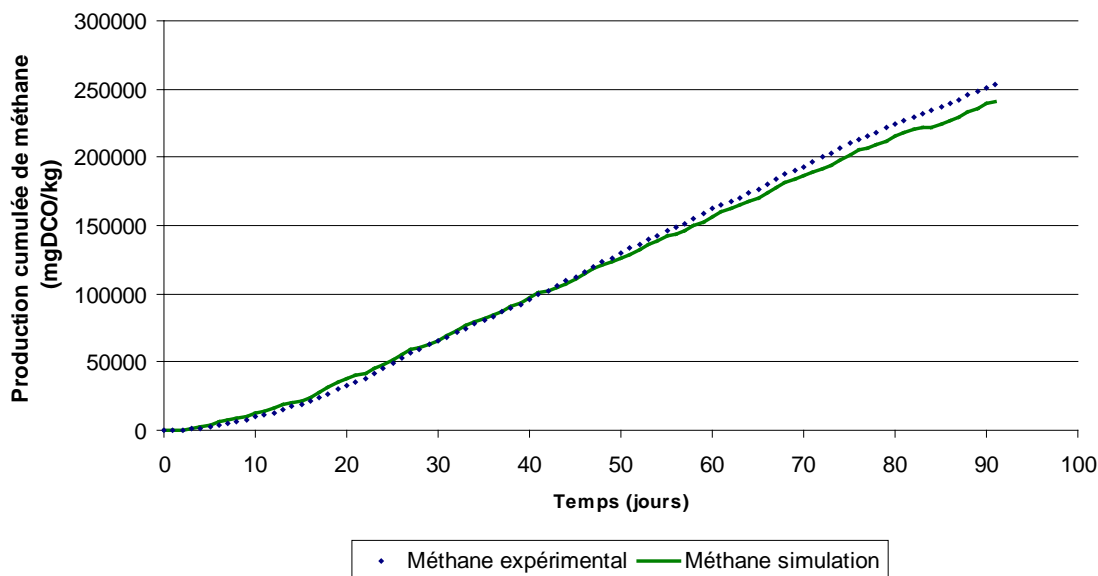


Figure 87 : Simulations et productions expérimentales de méthane pour l'essai continu à 22 % MS.

4.3 Essai à 30 % MS en entrée

4.3.1 Mode opératoire

Le milieu de digestion présent dans le pilote initialement est présenté en Annexe 5. Le déchet utilisé ainsi que le jus de presse sont présentés en Annexe 4. Le déchet est identique à celui utilisé dans les autres essais (batch et continu). Les caractéristiques du milieu de digestion ainsi que du déchet et du jus de presse au début de l'essai sont détaillées dans le Tableau 47.

L'alimentation moyenne en substrat est de $3 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$ et la charge organique moyenne en fonctionnement normal (alimentation 5 fois par semaine) est de $9,6 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$.

Nous n'avons en réalité pas alimenté le pilote 5 fois par semaine durant tout le suivi. Durant la première semaine, il n'a été alimenté que 3 fois pour ne pas appliquer une charge organique trop importante dès la première semaine. Plus tard, le hasard du calendrier a fait que certaines semaines, le pilote n'a été alimenté que 4 fois au lieu de 5 (jours fériés). Le détail de la charge organique moyenne durant la durée totale du suivi (11 semaines) est illustré sur la Figure 88.

Tableau 47 : Caractéristiques des matériaux utilisés dans la campagne de suivi en continu à 30 % MS en entrée.

	Digestat	Déchet	Jus de presse	Mélange (déchet + jus)
MS (%)	24,1	53,1	1,5	30,2
MV (% _{MS})	39,5	64	40,2	63,5
Masse pour réaliser le déchet d'entrée (kg)		1,67	1,33	3,0

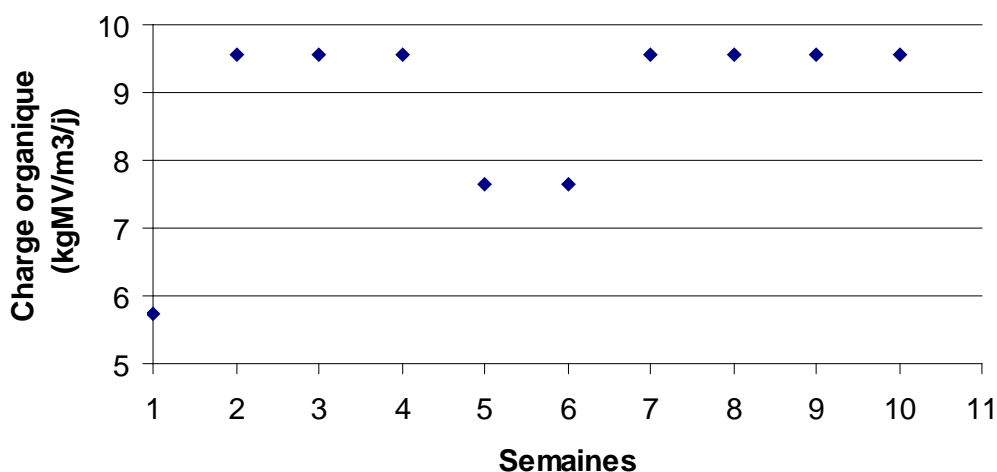


Figure 88 : Charge organique moyenne appliquée au réacteur pilote à 30 % MS d'entrée.

4.3.2 Résultats

Les résultats principaux issus de ce suivi en continu sont récapitulés sur les figures 89 à 91.

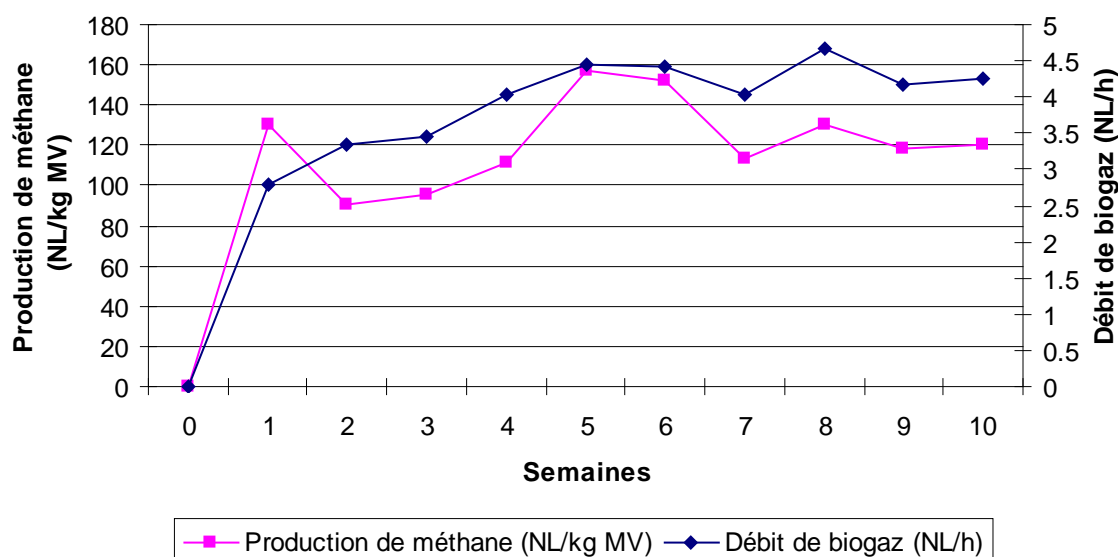


Figure 89 : Production moyenne de méthane issu du suivi pilote à 30 % MS d'entrée.

Nous observons sur la Figure 89 que la production de biogaz croît rapidement durant les 5 premières semaines. Au bout de ces 5 semaines, la production de biogaz atteint une valeur stable proche de 4 NL.h⁻¹. Si l'on rapporte la production de méthane à la quantité de MV introduite, nous remarquons une forte hausse pendant les semaines 5 et 6, durant lesquelles le pilote n'a été alimenté que 4 fois. Ce phénomène est en réalité lié à une dégradation plus poussée du déchet introduit. En effet, durant ces deux semaines, le temps moyen de passage du déchet dans le réacteur augmente ce qui induit une dégradation plus importante. Néanmoins, le débit global de production de méthane reste équivalent. La production de méthane nous indique aussi que le réacteur atteint un régime de fonctionnement stable au bout de 5 à 6 semaines d'alimentation avec, en alimentation normale, une production de méthane de l'ordre de 120 NL.kg⁻¹_{MV}. Ces premières semaines constituent donc une phase de mise en route et de stabilisation aux conditions opératoires (teneur en eau, charge organique, nature du

déchet). La production moyenne de méthane de cet essai après stabilisation est néanmoins nettement inférieure à celle que nous avons obtenue à 22 % MS (environ $200 \text{ NL.kg}^{-1}_{\text{MV}}$). Cette différence se répercute bien évidemment sur le rendement MV de la digestion, mais nous ne ferons pas ici l'analyse comparative des deux fonctionnements.

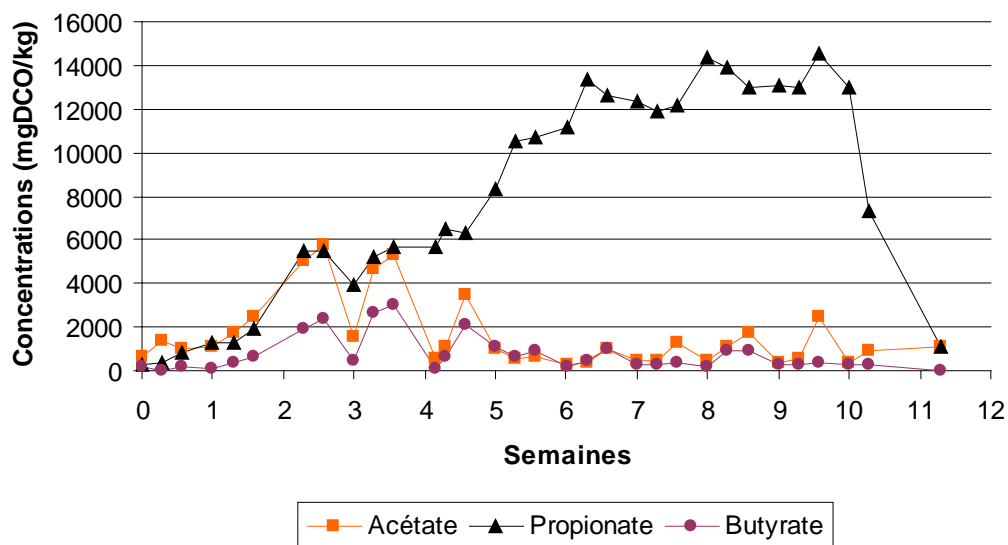


Figure 90 : Suivi des AGV principaux issus du suivi pilote en continu à 30 % MS d'entrée.

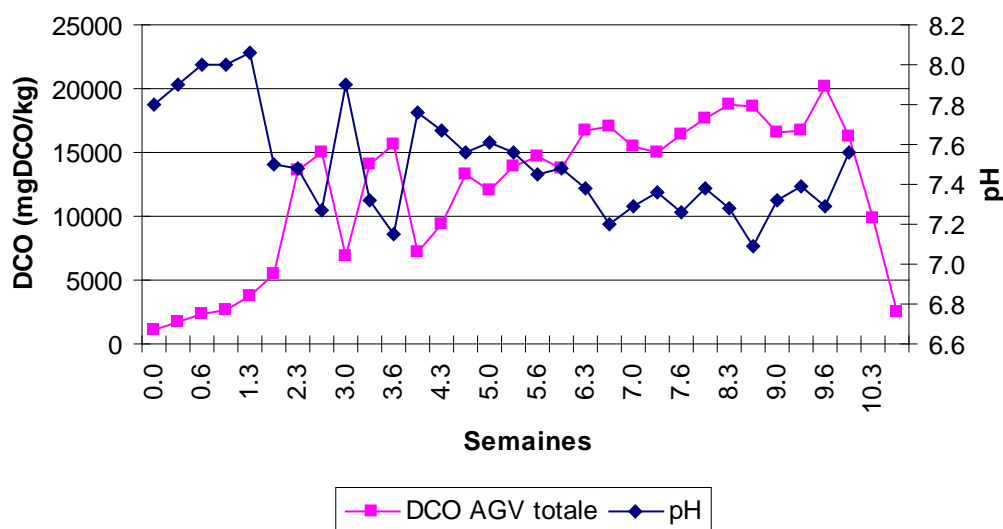


Figure 91 : Evolution de la DCO AGV totale et du pH issus du suivi pilote en continu à 30 % MS d'entrée.

Cette constatation, couplée à l'observation des concentrations des différents AGV, nous indique néanmoins que la biodégradation est nettement plus efficace à 22 % MS en entrée.

La Figure 90 nous montre l'évolution des principaux AGV produits, à savoir l'acétate, le propionate et le butyrate.

Nous observons une accumulation spectaculaire de propionate tout au long de la manipulation. La concentration finale en propionate atteint plus de $14 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ au bout de la onzième semaine de suivi. Néanmoins, alors que cette accumulation est très forte durant les 5 premières semaines de suivi, elle se ralentit à partir de la semaine 6, pour atteindre une concentration moyenne proche de $13 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ durant les 4 dernières semaines. L'acétate s'accumule quant à lui durant les quatre premières semaines de suivi avant de retomber à des

niveaux faibles, avec une concentration durant les dernières semaines comprise entre 1 et $2 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Le suivi des concentrations en AGV nous indique que le réacteur semble atteindre un régime stable au terme d'une période de 5 à 6 semaines puisque les concentrations des différents AGV sont stables à partir de ce moment, c'est-à-dire que les vitesses de formation des acides sont contrebalancées par leur vitesse de dégradation. Nous observons néanmoins une forte variation des concentrations des différents AGV sur une période hebdomadaire. En effet, les concentrations diminuent après les weekends, lorsque le pilote n'a pas été alimenté puis augmentent durant le reste de la semaine.

Nous observons également que la présence de butyrate est limitée : sa teneur correspond, au maximum, à 19 % de la DCO AGV totale durant la phase de stabilisation. Néanmoins, la valeur moyenne de la DCO butyrate représente 6 % de la DCO totale AGV après stabilisation. Les deux AGV prépondérants sont donc l'acétate et le propionate.

Parallèlement, nous constatons sur la Figure 91 que le pH du milieu de digestion demeure élevé, avec une valeur moyenne de 7,5 considéré comme non inhibitrice (voir partie « I.2.2.2- Le pH et l'alcalinité »). De plus, la production de méthane est toujours importante pendant toute la durée du suivi. Ceci indique que l'accumulation de propionate n'a pas d'effet inhibiteur irréversible sur le fonctionnement du pilote. Notre objectif étant de modéliser ce suivi en continu, nous ne pousserons pas l'exploitation des résultats plus loin. Néanmoins, deux phénomènes sont intéressants à constater :

-le ralentissement de l'accumulation de propionate est observé lorsque la concentration en acétate diminue (semaine 5), ce qui peut confirmer une forme d'inhibition de la dégradation du propionate par la présence d'acétate.

-le régime stabilisé du réacteur s'observe, au niveau des AGV comme au niveau de la production de méthane, au bout de la semaine 5.

4.3.3 Modélisation

La quantité de DCO introduite lors des alimentations est calculé selon la méthode détaillée dans la partie « VI.4.2.3-Modélisation ». Il vient alors :

$$DCO_{\text{déchets}} = 89\,075 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{déchet}}$$

$$DCO_{\text{jus}} = 1984 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{jus}}$$

La DCO totale introduite correspond à la somme de ces deux termes :

$$DCO_{\text{introduite}} = 89\,075 + 1984 = 91\,060 \text{ mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{mélange}}$$

Cette valeur sera entrée dans le modèle comme la teneur en matériau composite dégradable entrant à chaque alimentation.

La première série de simulation est réalisée en considérant, comme nous l'avons énoncé dans nos hypothèses de modélisation, la biomasse constante, c'est-à-dire un $k_m X$ constant pour l'acétate, le propionate et l'hydrogène. Les paramètres du modèle ainsi que les résultats de simulation sont illustrés dans le Tableau 48, la Figure 92 et la Figure 93

Tableau 48 : Paramètres utilisés pour la modélisation de l'essai continu à 30 % MS.

Paramètres	$k_{L,a}$ (j^{-1})	$k_m X_{\text{ac}}$ ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	$k_m X_{\text{pro}}$ ($\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	k_{DHA} (j^{-1})
Valeur	0,3	3000	1600	0,4

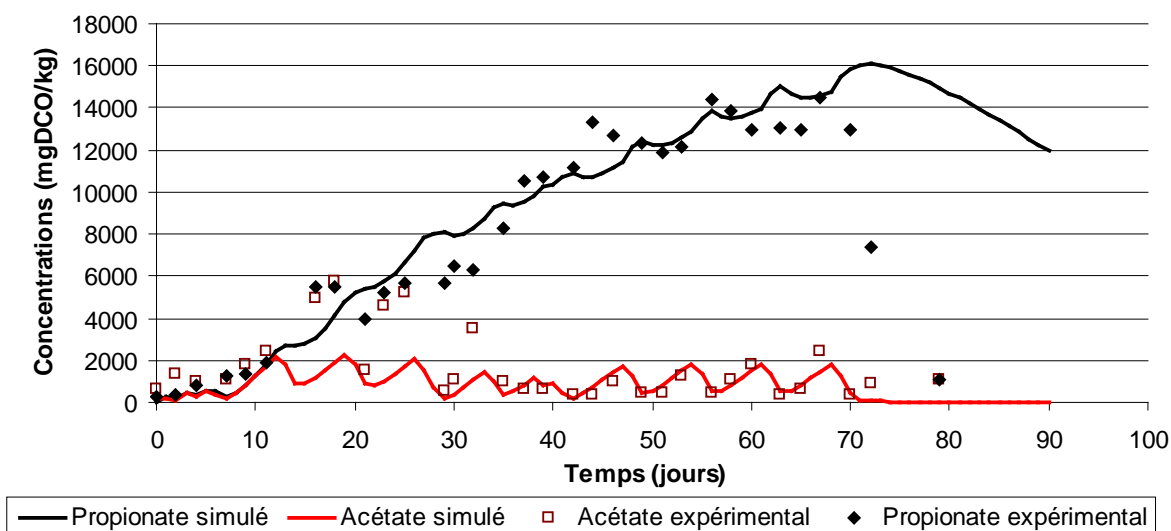


Figure 92 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 30 % MS.

La Figure 92 montre une représentation correcte des résultats expérimentaux par le modèle. Cependant, en regardant de plus près, nous remarquons que l'accumulation du propionate et surtout de l'acétate est sous-estimée par rapport aux vitesses réelles. Cela conduit à sous-estimer la concentration en acétate jusqu'au jour 30 environ. Néanmoins, à partir du jour 30, nous observons une très bonne simulation des mesures expérimentales avec le paramètre $k_m X_{ac}$ utilisé. Ce paramètre permet de simuler les hausses de concentration pendant la semaine et les baisses durant les weekends. Pour le propionate, le phénomène est plus complexe. Nous observons globalement une sous-estimation de l'accumulation pendant les 40 premiers jours, puis une surestimation pendant les 40 derniers jours. Durant la deuxième moitié de l'expérience, nous remarquons que le modèle prédit une accumulation croissante du propionate alors que nous avons vu expérimentalement que sa concentration avait tendance à se stabiliser à partir de la semaine 6. Cette sous estimation de la consommation se constate aussi à partir du jour 70, c'est-à-dire lorsque le milieu n'est plus alimenté en substrat. En effet, nous constatons que la dégradation du propionate simulée est moins rapide que la vitesse observée expérimentalement. De toute évidence, le paramètre $k_m X_{pro}$ utilisé (et considéré constant dans nos simulations) ne permet pas de refléter ce comportement.

Nous constatons également que les paramètres biologiques cinétiques utilisés dans cette partie sont assez éloignés de ceux que nous avons déterminés dans le batch pilote sur déchets. En effet, les paramètres cinétiques du batch pilote ont des valeurs supérieures à celles utilisées ici. Ce point est assez problématique étant donné que le milieu de digestion utilisé pour le batch est le milieu de digestion final de cet essai en continu. En toute rigueur, nous nous attendrions à ce que les paramètres utilisés pour le batch soient du même ordre de grandeur, voire légèrement inférieurs étant donné que le digestat a jeûné entre les deux essais. Nous verrons plus loin comment cela trouve un sens.

Cependant, la simulation présentée montre une représentation correcte de l'essai compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu (variation de la teneur en MS intrinsèque du milieu au cours des essais, etc...)

Il est intéressant de comparer les paramètres cinétiques biologiques moyens des deux essais en continu. Ainsi, les valeurs déterminées dans le cas présent sont nettement moins élevées que dans le cas d'une alimentation à 22 % MS. Pour la cinétique de dégradation du propionate, ce résultat confirme directement l'évolution observée dans les essais en teneur en eau, c'est-à-dire que la vitesse de dégradation du propionate diminue avec l'augmentation de la teneur en MS. Par contre, pour l'acétate, l'effet observé n'est pas directement comparable.

En effet, nous avons observé une augmentation de l'activité méthanogène entre 18 et 25 % MS, puis une brusque diminution entre 25 et 35 % MS. Or, en comparant les deux essais en réacteur pilote, nous observons une activité méthanogène acétoclastique plus importante à 22 % d'alimentation qu'à 30 % alors que la MS globale moyenne du milieu de digestion lors du suivi en continu se situe vers 19 % et 28 % (durant la phase de fonctionnement stabilisé) pour les deux essais respectivement. Cette baisse d'activité observée avec la MS la plus élevée ne peut être attribuée à une inhibition par le pH susceptible de se produire à 30 % MS puisque le pH a toujours été supérieur à 7 (pas d'inhibition à cette valeur de pH). Par contre, certains phénomènes pourraient expliquer ces observations :

- la baisse d'activité observée lors de l'étude en teneur en eau entre 25 et 35 % MS pourrait en réalité être atteinte vers une valeur proche de 25 % et diminuer ensuite très rapidement, ce qui confirmerait l'activité réduite observée lors de l'essai continu précédent par rapport à l'essai présent. N'ayant pas effectué de test à 30 % MS lors de l'étude en teneur en eau, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse ;

- la technique d'agitation utilisée semble beaucoup plus efficace pour des teneurs en MS du milieu de digestion inférieures à 25 % (cf partie « VI.3-Etude « batch » en réacteur pilote »). Or, nous savons que l'agitation a une influence positive sur les cinétiques biologiques. L'agitation étant efficace dans le cas présent, au vu du k_{La} utilisé, il est possible qu'elle soit en partie responsable de l'augmentation d'activité observée en réacteur pilote entre les deux essais (les essais en teneur en eau étaient réalisés sans agitation).

La Figure 93 montre que la production de méthane est, elle aussi, sous-estimée, à hauteur d'environ 16 % à la fin du suivi. Ce phénomène peut être expliqué d'une part par la sous-estimation des paramètres biologiques, la sous-estimation de la DCO introduite mais aussi par le transfert de matière. Le transfert de matière a été modélisé par un k_{La} de $0,3 \text{ j}^{-1}$, caractérisant une limitation par le transfert observées sur les batch pilote à 29 % MS. Cependant, nous avons vu dans l'étude batch en réacteur pilote qu'un taux de MS de 24 % semblait permettre un transfert de matière quasi non limitant, ce dernier le devenant au moins à partir de 30 % MS. Or, au début de notre essai en continu, le milieu de digestion possède une teneur en MS de 24 %, alors que sa teneur est proche de 29 % MS en fin de suivi. Il est alors tout à fait concevable que le k_{La} puisse évoluer tout au long du suivi pour passer d'une valeur élevée non limitante à une valeur plus faible en fin d'essai. En pratique, une limitation des transferts de matière vers la phase gazeuse induit une accumulation de gaz dans le milieu de digestion, ce qui a une conséquence non négligeable en fonctionnement continu. En effet, lors des séquences d'alimentation/soutirage, une partie du milieu de digestion est extraite du digesteur et le gaz qu'il contient n'est pas détecté en phase gazeuse. En fonctionnement batch, la limitation des transferts liquide-gaz ne fait que retarder la production de gaz.

La Figure 93 montre qu'il faut utiliser un k_{La} « moyen » de $0,8 \text{ j}^{-1}$ pour simuler correctement la production de méthane. Utiliser un k_{La} trop faible ou trop important a pour conséquence, sur le long terme, de sous estimer ou surestimer la production de méthane respectivement. La modélisation du processus de digestion anaérobie dans un milieu dont le comportement mécanique est si évolutif est soumise à des phénomènes beaucoup plus complexes que de la cinétique biologique pure.

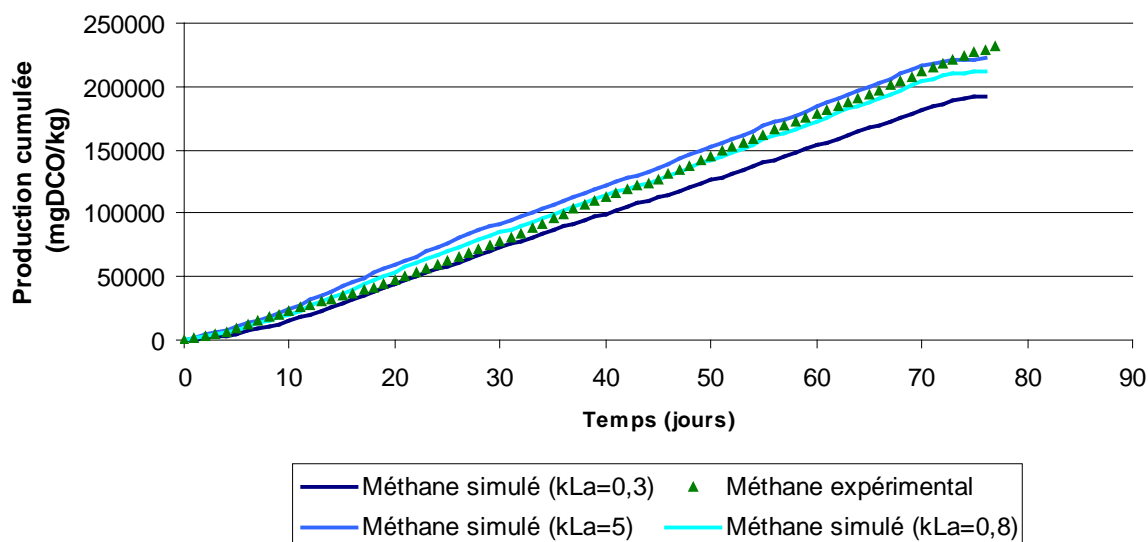


Figure 93 : Simulations et productions expérimentales de méthane pour l'essai continu à 30 % MS : influence du k_{La} (en j^{-1}).

Le suivi en continu du réacteur nous montre donc qu'il est très difficile de modéliser les cinétiques biochimiques de dégradation en voie sèche car un certain nombre de phénomènes biologiques et physiques entrent en jeu. Nous avons en outre remarqué que la stabilité du réacteur n'était atteinte qu'au bout de 5 à 6 semaines de suivi et que ce n'est qu'à partir de ce moment là qu'il semble possible de considérer la biomasse comme globalement constante. De plus, le transfert entre la phase liquide et la phase gazeuse évolue aussi en fonction de la teneur en MS du milieu de digestion, à cause du comportement rhéologique évolutif de ce milieu.

La modélisation à biomasse constante et à k_{La} fixé semble donc limitée pour pouvoir simuler convenablement un système à une telle teneur en MS, en particulier dans les premières semaines de suivi durant lesquelles la nature physique du milieu ainsi que la biomasse sont fortement évolutives.

4.3.4 Perspectives : Modélisation à biomasse évolutive

La modélisation à biomasse constante n'étant visiblement pas assez fidèle pour simuler un réacteur de digestion en fonctionnement continu lors de son démarrage. Nous avons ainsi remarqué qu'avant la phase de fonctionnement stabilisé, il y a une phase transitoire durant laquelle les cinétiques de dégradation sont fortement évolutives, ce qui laisse penser qu'il existe, dans le cas du fonctionnement d'un pilote dont la biomasse n'est pas du tout adaptée aux conditions opératoires, une période plus ou moins longue de mise en place de populations bactériennes adaptées aux conditions bio-physico-chimiques du milieu. Nous avons voulu voir si un tel phénomène permettait de simuler plus fidèlement l'essai en continu à 30 % MS d'entrée.

Nous considérons alors pour la modélisation que l'activité initiale du milieu est beaucoup plus faible que la valeur moyenne déterminée dans la simulation précédente, et qu'elle évolue dans le temps pour atteindre une valeur maximale pour laquelle le fonctionnement du pilote est stable, à la fin de la semaine 6. En pratique, cela revient à augmenter tout les jours les valeurs des $k_m X_{ac}$ et $k_m X_{pro}$ jusqu'à la semaine 6 à partir de laquelle les paramètres sont constants. Cette méthode ne reflète évidemment pas la réalité puisque nous considérons une variation linéaire des $k_m X$ dans le temps. La détermination des paramètres cinétiques initiaux et finaux est réalisée comme suit :

-les **paramètres finaux** ($k_m X_{ac,max}$ et $k_m X_{pro,max}$) sont déterminés par calage sur les points expérimentaux afférents aux dernières semaines de suivi (semaines 6 à 10) en cherchant un paramètre constant permettant la meilleure simulation possible.

-les **paramètres initiaux** ($k_m X_{ac,min}$ et $k_m X_{pro,min}$) ainsi que le pas journalier de $k_m X$ (notés « P_{ac} » et « P_{pro} » respectivement pour l'acétate et le propionate) sont déterminés simultanément. Ils doivent permettre une simulation fidèle des points expérimentaux et respecter la condition mathématique suivante (42 correspondant au nombre de jour avant le début d'une activité stable, c'est-à-dire 6 semaines) :

$$k_m X_{ac,max} \approx k_m X_{ac,min} + 42 \times P_{ac}$$

$$k_m X_{pro,max} \approx k_m X_{pro,min} + 42 \times P_{pro}$$

Le Tableau 49 détaille les paramètres déterminés pour une modélisation la plus fidèle possible. La Figure 94 illustre les résultats obtenus après paramétrage.

Tableau 49 : Paramètres associés à l'essai continu à 30 % MS à biomasse évolutive (paramètres exprimés en $mg_{DCO} \cdot kg^{-1} \cdot j^{-1}$).

Paramètres	$k_m X_{ac,min}$	P_{ac}	$k_m X_{ac,max}$	$k_m X_{pro,min}$	P_{pro}	$k_m X_{pro,max}$
Valeurs	1700	35	3100	1450	25	2500

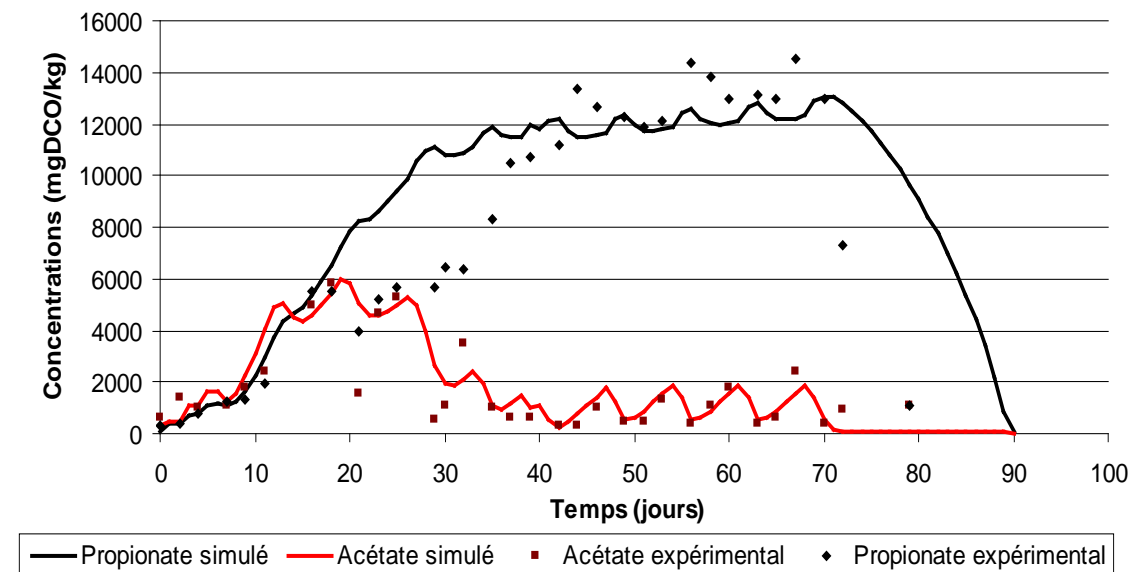


Figure 94 : Simulations et concentrations expérimentales en acétate et propionate pour l'essai continu à 30 % MS : condition de biomasse évolutive.

Comme nous le constatons sur la Figure 94, l'évolution des concentrations en acétate est modélisée de manière très fidèle. Contrairement à la précédente modélisation sans prise en compte de croissance initiale, nous observons une très bonne simulation de la hausse de la concentration en acétate durant les 35 premiers jours avec l'évolution de la biomasse. Ensuite, l'hypothèse de biomasse constante semble tout à fait justifiée et permet une bonne simulation des concentrations déterminées expérimentalement.

Pour le propionate, nous remarquons que la prise en compte d'une biomasse initiale faible a pour effet de détériorer la simulation entre les jours 10 et 30. Cet écart est attribué à

l'inhibition par l'acétate. En effet, le modèle tient compte de l'inhibition par l'acétate de manière instantanée, ce qui a pour effet immédiat un ralentissement de la vitesse de dégradation du propionate lorsque les concentrations en acétate sont importantes. En réalité, nous avons vu que cette inhibition est beaucoup plus complexe et qu'il existe un effet « retard » de l'inhibition du propionate par l'acétate (effet retardé que nous pouvons imaginer au vu des valeurs expérimentales). Or il est très difficile de modéliser un effet retardé comme celui-ci, notamment à cause de la difficulté de quantifier ce phénomène (délai de retard, effet d'une baisse de concentration immédiate...). Cette sous-estimation de la vitesse de dégradation du propionate entre les jours 15 et 30 est moins visible sur les simulations à biomasse constante étant donné que la valeur plus importante du $k_m X_{pro}$ moyen prise en compte dans ces simulations a pour effet de minimiser l'importance de l'inhibition. Ici, la valeur initiale faible du $k_m X_{pro}$ induit une forte influence de l'inhibition par l'acétate. Néanmoins, nous constatons que la prise en compte d'un $k_m X_{pro}$ beaucoup plus élevé dans la phase stable par rapport à la simulation réalisée à biomasse constante (i.e. $2500 \text{ mg}_{DCO} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) permet une amélioration nette de la simulation. Les concentrations en propionate simulées sont certes inférieures d'environ 7 % aux concentrations mesurées dans la partie de fonctionnement stable mais nous observons trois phénomènes importants avec la prise en compte de la biomasse évolutive :

- la simulation de la hausse initiale des concentrations en acétate dans la zone de fonctionnement initiale (alors que ce n'était pas le cas dans la simulation effectuée à biomasse constante) ;

- une stabilisation de la concentration en propionate après mise en place d'un mode de fonctionnement stable ;

- une baisse beaucoup plus rapide en propionate après la fin des alimentations, plus proche de la réalité (même si la cinétique de dégradation reste sous-estimée), ce qui laisse à penser que la vitesse finale déterminée ici est beaucoup plus proche de la vitesse réelle de dégradation du propionate dans le milieu de digestion.

En ce qui concerne le méthane, la courbe de production n'est pas présentée car elle ne subit pas de modifications majeures par rapport à l'essai réalisé sans croissance. Les conclusions tirées précédemment restent valides.

4.3.4.1 Conclusion

Les deux types de simulation ainsi que l'exploitation des données expérimentales de l'essai en continu à 30 % MS nous permettent de mettre en avant certaines conclusions :

- Le régime stabilisé du réacteur n'est obtenu qu'après 5 à 6 semaines de suivi.

- La simulation de cet essai nous pousse à utiliser un modèle à biomasse évolutive pour la simulation de l'état non stabilisé alors que **l'état stabilisé se modélise très bien avec un modèle à biomasse constante**. L'hypothèse de biomasse constante est tout à fait valide dès lors que le fonctionnement du système est stable.

- Les caractéristiques mécaniques du milieu de digestion évoluent au cours du temps avec la teneur en eau. Les transferts entre le milieu de digestion et la phase gazeuse sont alors perturbés par cette variation de teneur en eau et il est fort probable que le $k_L a$ global du système évolue au cours du temps.

- La production de biogaz peut être très bien simulée si l'on est capable de simuler l'évolution de la teneur en eau au sein du milieu de digestion ainsi que la valeur du $k_L a$ en fonction du milieu et de sa teneur en eau. Néanmoins, considérer une valeur moyenne de $k_L a$ comme nous l'avons fait semble être une solution convenable dans notre cas.

Aussi, étant donné que le taux de MS du milieu de digestion évolue au cours du temps, nous pouvons penser que les cinétiques globales de dégradation vont aussi évoluer. Ainsi, nous

pouvons penser que l'hypothèse de biomasse constante ne peut être valide qu'une fois le taux de matière sèche stable, les populations bactériennes étant adaptées à leur environnement.

4.3.5 Synthèse des essais en continu

Cette partie était consacrée à la modélisation des cinétiques biologiques dans un réacteur pilote de digestion anaérobie en mode d'alimentation continue. Deux essais expérimentaux ont été étudiés, le premier faisant état d'un milieu alimenté par un substrat entrant à 22 % MS, le second par le même substrat mais possédant une MS de 30 %. L'objectif de cette partie n'est en aucun cas d'effectuer une comparaison poussée entre le fonctionnement des deux essais et les efficacités de la digestion anaérobie en termes de rendements de dégradation ou de rendement méthane. En effet, cette comparaison fera l'objet d'un document propre une fois que le dernier essai en continu (alimentation à 26 % MS) sera terminé. Néanmoins, il est important d'exposer les points essentiels que nous avons pu dégager durant cette étude. Nous avons ainsi mis en évidence :

- l'existence d'une phase initiale de mise en route de la digestion anaérobie. Cette étape correspond à une adaptation du milieu de digestion aux paramètres opératoires (charge organique, teneur en eau, type de substrat d'alimentation). Cette phase est suivie d'une phase durant laquelle le fonctionnement du pilote est stable en termes d'activité biologique (production de méthane stable, concentration en AGV stables) ;

- la variabilité de la durée de cette étape avant stabilisation. En effet, les deux essais en continu étudiés montrent que la période avant stabilisation est plus longue d'environ 2 semaines dans le cas d'une alimentation à 30 % MS que dans le cas d'une alimentation à 22 % MS;

- la possibilité d'utiliser une hypothèse de biomasse constante dès lors que le fonctionnement stabilisé est atteint. L'utilisation d'un paramètre cinétique global « $k_m X$ » permet alors de comparer le fonctionnement biologique du milieu de digestion de manière directe ;

- des cinétiques de dégradation de l'acétate et du propionate plus rapides à 22 % MS d'entrée par rapport à l'essai à 30 % MS d'entrée. Les paramètres biologiques globaux utilisés en fonctionnement stabilisé (cf $k_m X_{ac,max}$ et $k_m X_{pro,max}$) sont alors beaucoup plus élevés en fonctionnement stabilisé, ce qui confirme dans un certain sens les résultats obtenus dans l'étude en teneur en eau ;

- l'amélioration des transferts entre le milieu de digestion et la phase gazeuse avec la diminution de la MS. Une teneur en MS de 22 % permet, dans les conditions d'agitation du pilote, d'obtenir un transfert non limitant alors que cela n'est pas le cas à 30 % MS d'entrée. Ceci confirme ainsi les résultats obtenus lors de l'étude batch réalisée sur pilote. Néanmoins, dans le cas d'un pilote alimenté de manière continue, l'évolution permanente de la MS interne du digesteur pose un problème au niveau de la détermination du k_{La} , en particulier si la variation de MS fait passer le k_{La} d'une gamme non limitante à une gamme limitante durant l'essai. Nous pensons que cela fut le cas du pilote à 30 % MS d'entrée, et nous avons été obligés de prendre en compte une valeur de k_{La} intermédiaire (i.e. $0,8 \text{ j}^{-1}$) pour simuler correctement la production de méthane.

L'ensemble des phénomènes importants mis en évidence lors de cette dernière étude ainsi que les principales différences entre les deux essais expérimentaux sont détaillés dans le Tableau 50. Il est nécessaire de disposer des résultats expérimentaux issus de l'essai à 26 % MS d'entrée, dont le suivi est toujours en cours, pour tirer des conclusions sur l'efficacité de la digestion anaérobie à des teneurs en MS élevées. Une comparaison biophysico-chimique poussée de l'efficacité du procédé de digestion sera alors réalisée. Néanmoins, les données expérimentales ainsi que les simulations réalisées sur les deux essais

dont nous disposons nous permettent de conclure que travailler à 30 % MS induit plusieurs inconvénients majeurs. Tout d'abord, une baisse des cinétiques globales de dégradation mais aussi une modification profonde du comportement mécanique des milieux qui peut avoir des conséquences désastreuses sur le fonctionnement des réacteurs.

Tableau 50 : Facteurs d'influence et principales différences entre les deux essais expérimentaux.

Paramètres	30 % MS entrée	22 % MS entrée
Charge organique appliquée (alimentation 5 jours/semaine)	9,6 kg _{MV} .m ⁻³ _{reacteur} .j ⁻¹	5,7 kg _{MV} .m ⁻³ _{reacteur} .j ⁻¹
Durée avant stabilisation	42 jours	28 jours
MS interne moyenne après stabilisation (%)	28,3	19
Production de méthane en fonctionnement stabilisé	0,12 Nm ³ .kg ⁻¹ _{MV introduite}	0,20 Nm ³ .kg ⁻¹ _{MV introduite}
Concentration moyenne en acétate en fonctionnement stabilisé	1000 mg _{DCO} .kg ⁻¹	250 mg _{DCO} .kg ⁻¹
Concentration moyenne en propionate en fonctionnement stabilisé	13 000 mg _{DCO} .kg ⁻¹	150 mg _{DCO} .kg ⁻¹
DCO maximale	20 090 mg _{DCO} .kg ⁻¹	2080 mg _{DCO} .kg ⁻¹
pH moyen	7,5	8,0
k_mX_{ac} en fonctionnement stabilisé	3100 mg _{DCO} .kg ⁻¹ .j ⁻¹	5000 mg _{DCO} .kg ⁻¹ .j ⁻¹
k_mX_{pro} en fonctionnement stabilisé	2500 mg _{DCO} .kg ⁻¹ .j ⁻¹	4000 mg _{DCO} .kg ⁻¹ .j ⁻¹
k_La	0,8 j ⁻¹	5 j ⁻¹
Transfert de masse milieu-gaz dans les conditions d'agitation	Intermédiaire due à l'évolution de la MS	Non limitant (MS < 22 %)

5 Bilan de la modélisation

Nous avons effectué de nombreuses séries d'essais expérimentaux, à des échelles différentes (bouteilles, mini-pilotes, réacteur pilote) et avec des conditions opératoires différentes. Nous avons ainsi observé une très forte variabilité des paramètres cinétiques biologiques et physico-chimiques dans les différentes configurations. Nous allons désormais dresser un bilan de ces paramètres et tenter de mettre en avant les paramètres d'influence de l'activité biologique.

L'ensemble des paramètres cinétiques biologiques obtenus dans nos essais expérimentaux est détaillé sur la Figure 95 et la Figure 96.

Nous remarquons tout d'abord la très grande différence existante entre les cinétiques de dégradation des essais réalisés en bouteilles (points en bordeaux) et des essais en réacteurs (points en bleu), aussi bien pour l'acétate que pour le propionate. Ceci souligne l'effet bénéfique de l'agitation sur les cinétiques biologiques de dégradation. Pour ce qui est de l'évolution de ces cinétiques en fonction de la teneur en MS du milieu, les résultats sur bouteilles et sur réacteur pilote semblent arriver à la même conclusion : l'augmentation de la teneur en MS a pour effet d'accélérer la cinétique de dégradation de l'acétate, du moins entre 15 et 30 % MS alors qu'elle a pour effet de diminuer la cinétique de dégradation du propionate.

Ces résultats sont assez surprenants mais peuvent néanmoins trouver des explications.

En ce qui concerne **le propionate**, la baisse d'activité avec l'augmentation de la teneur en MS peut s'expliquer avec l'évolution des propriétés physiques des milieux. En effet, nous avons vu dans le chapitre III que le coefficient de diffusion effective de l'iodure dans les milieux de digestion diminuait avec l'augmentation de la teneur en MS. Nous pouvons aisément imaginer que cette diffusivité influe sur les cinétiques de dégradation à cause de plusieurs phénomènes :

- baisse de l'accessibilité des substrats pour les bactéries à cause du ralentissement de la mobilité des substrats vers les sites de dégradation

- augmentation des phénomènes d'inhibition, en particulier par le produit (acétate, hydrogène) avec la MS puisque les inhibiteurs, à cause de leur faible mobilité dans le milieu, restent concentrés autour des sites de dégradation du propionate. Il est alors possible qu'il existe des zones (« clusters ») partiellement inhibées qui induisent un ralentissement global des cinétiques de dégradation.

Par contre, en ce qui concerne **l'acétate**, les phénomènes qui peuvent expliquer l'augmentation de la cinétique de dégradation avec la MS semblent plus complexes à mettre en avant. Il pourrait s'agir de phénomènes d'adaptations au milieu. Néanmoins, dans le cas des essais en continu, nous remarquons que les cinétiques, après adaptation, semblent concorder avec les observations faites sur le propionate, c'est-à-dire une baisse de l'activité biologique avec l'augmentation de la teneur en MS.

Ceci souligne aussi l'influence de la phase d'adaptation aux substrats et conditions opératoires sur l'activité biologique.

Nous avons aussi mis en avant, lors des essais réalisés à différentes teneurs en MS l'influence de l'agitation, de la géométrie des réacteurs ainsi que de la teneur en MS sur le transfert de matière entre le digestat et la phase gazeuse. Ce phénomène est illustré sur la Figure 97. Nous constatons en premier lieu que, pour une géométrie de réacteur donné, une influence négative de l'augmentation de la MS sur le k_{La} global du milieu. Dans les conditions de notre réacteur pilote agité, nous remarquons ainsi l'apparition d'une limitation du transfert de matière apparaissant entre 24 et 29 % MS. Dans le cas des essais en bouteilles, des MS « faibles » (*i.e.* 18 %) sont déjà synonymes de limitation de transfert de matière.

Ces résultats (diffusion, k_{La}) peuvent avoir des répercussions fortes pour la méthanisation par voie sèche.

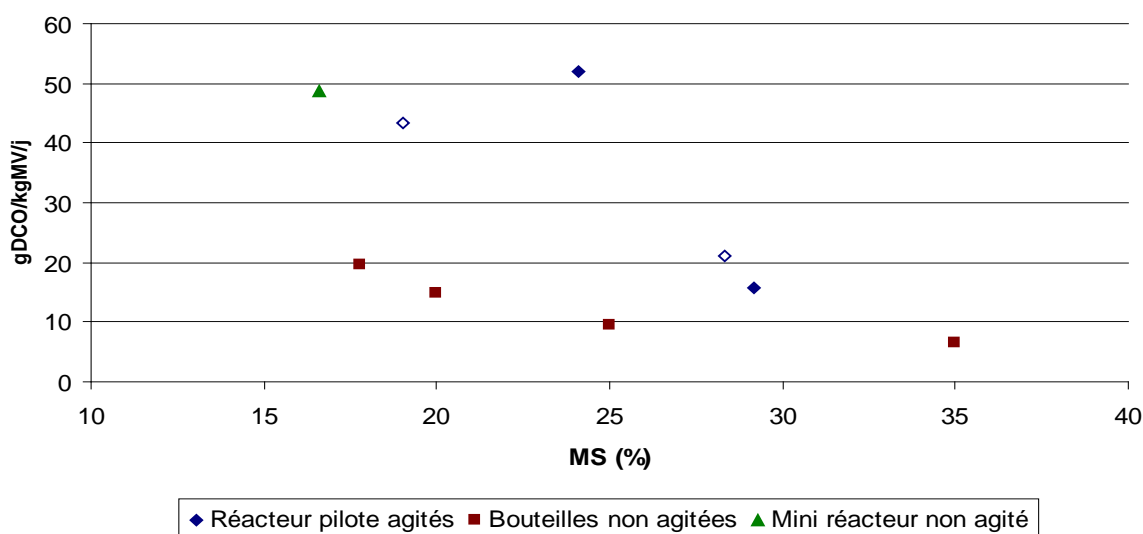


Figure 95 : Bilan des cinétiques biologiques de dégradation du propionate (losange vides : cas des cinétiques biologiques en alimentation continu après stabilisation).

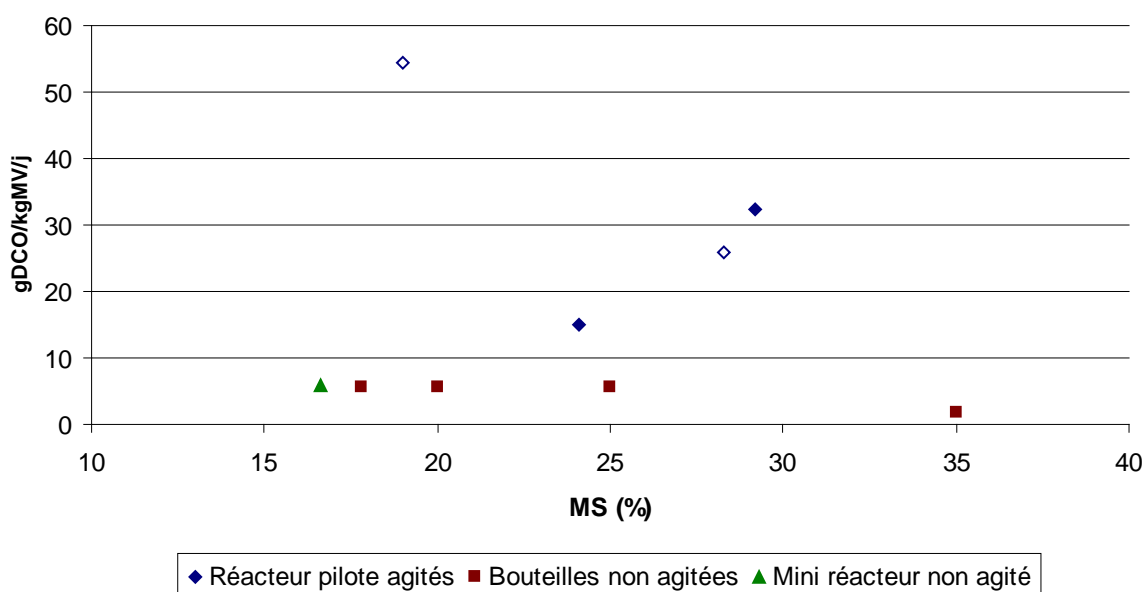


Figure 96 : Bilan des cinétiques biologiques de dégradation de l'acétate (losange vides : cas des cinétiques biologiques en alimentation continu après stabilisation).

A l'échelle industrielle l'agitation semble être un facteur encore plus important que pour la voie humide : elle permet d'une part d'accélérer les cinétiques biologiques en facilitant la dispersion des molécules formées dans chaque étape du processus de méthanisation, en évitant l'effet néfaste dû à la possible mise en place de zones localisées partiellement inhibées. D'autre part, l'agitation permet d'évacuer une plus grande quantité de biogaz.

Ces résultats peuvent permettre d'adapter les techniques d'agitation (puissance, fréquence) à la teneur en MS du milieu de digestion.

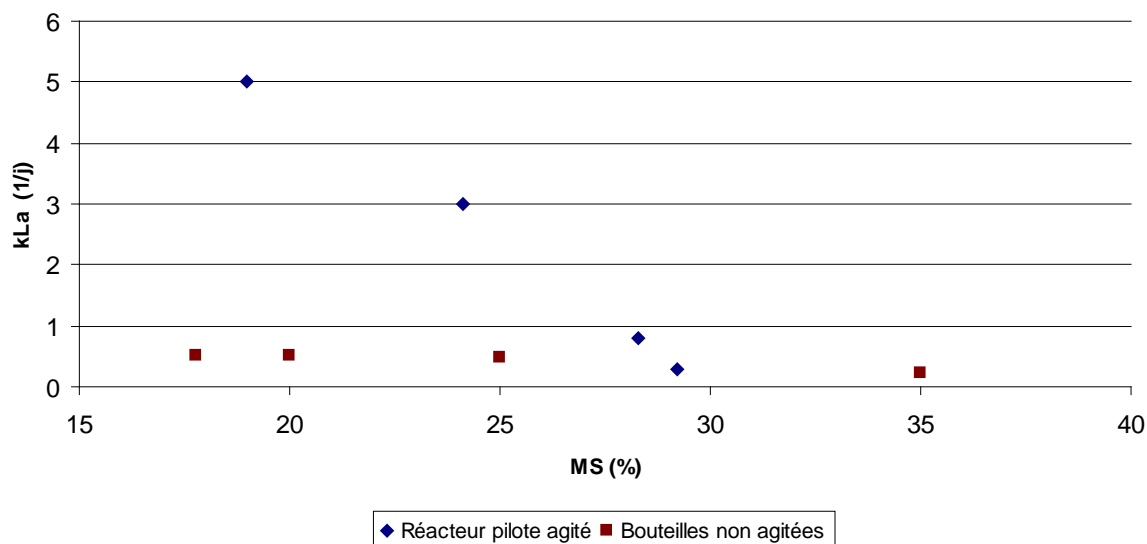


Figure 97 : Variation avec la MS du k_{La} utilisés pour la modélisation des différents essais sur réacteur pilote avec agitation.

A l'échelle du laboratoire, ces résultats peuvent avoir une répercussion notable, notamment en ce qui concerne les essais d'activité méthanogène spécifique (AMS). En effet, la production de méthane, dont le suivi permet de remonter à l'activité bactérienne, résulte en fait d'un effet couplé entre activité bactérienne (cinétique de dégradation) et transfert de matière. Nous avons pu mettre en avant cet effet lors de l'étude de sensibilité. Les cinétiques de dégradation, dans le cas du seul suivi du biogaz produit (et pas des intermédiaires réactionnels) ne peuvent être déterminées qu'avec la connaissance des phénomènes liés au transfert entre les différentes phases.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

1 Conclusion générale

Les procédés de digestion anaérobie par voie sèche sont de plus en plus utilisés à l'échelle industrielle car ils offrent des perspectives vastes et appropriées dans le cadre d'une gestion durable et écologique de déchets solides produits toujours plus massivement. Néanmoins, ces procédés souffrent d'un manque flagrant de connaissance, contrairement aux procédés fonctionnant par voie humide, qui eux, sont bien mieux compris et définis à tous les niveaux (chimique, physique et biologique).

L'étude bibliographique réalisée a permis de mettre en avant l'existence de nombreuses zones d'ombres en ce qui concerne le fonctionnement général de ces procédés pourtant majoritairement utilisés aujourd'hui.

L'objectif global de notre travail était d'approfondir les connaissances relatives aux procédés de digestion anaérobie par voie sèche, en se focalisant sur deux axes de recherche principaux :

- une étude fondamentale du comportement de la matière au sein des milieux de digestion (équilibres et transferts de la matière) ;

- la mise en place d'un modèle simplifié des processus biochimiques relatifs à la digestion anaérobie dans les milieux secs.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence durant nos recherches un certain nombre de phénomènes propres aux milieux de digestion secs, phénomènes qui peuvent avoir des répercussions dans le fonctionnement des installations industrielles.

1.1 Etude du comportement de la matière dans les milieux secs

La première partie de notre travail a porté sur l'étude du comportement de la matière dans les milieux de digestion par voie sèche, en particulier sur les phénomènes d'équilibres et sur la diffusion de certaines molécules.

L'étude des **équilibres**, en particulier des équilibres entre phase liquide et phase solide, avait pour objectif majeur de déterminer si la sorption d'AGV apparaissait dans des matrices riches en matériaux solides. L'étude de ce type de phénomène trouve des répercussions multiples aussi bien sur le fonctionnement biologique des réacteurs que sur les méthodes analytiques de caractérisation des milieux :

- disponibilités des substrats** à la biodégradation (la totalité des AGV est-elle présente en phase liquide, c'est-à-dire directement disponible à la biodégradation ou une partie se lie-t-elle aux composés solides, ralentissant leur disponibilité ?) ;

- représentativité des mesures** en phase liquide (la mesure des composés présents en phase liquide est-elle représentative de leur quantité totale ?). Cette problématique tend à valider les protocoles opératoires utilisés expérimentalement, notamment pour les mesures globales d'AGV.

Les résultats de cette partie montrent principalement que les phénomènes de sorption sur la phase solide sont faibles et les essais expérimentaux ont montré que la grande majorité des AGV étaient présents en phase liquide. Ceci indique tout d'abord que la grande majorité des AGV produits dans les milieux de digestion sont directement accessibles à la dégradation par les bactéries, sans devoir passer par des phénomènes complexes de désorption. Aussi, cela montre que **les protocoles expérimentaux utilisés pour la mesure globale des AGV (détermination des concentrations en phase liquide) permettent une estimation fidèle des concentrations totales en AGV dans les milieux de digestion.** Il en découle que les

hypothèses de modélisation selon lesquelles les AGV sont formés et présents en phase liquide sont par ailleurs validées.

L'étude de la **diffusion** de matière dans les milieux de digestion a aussi fait l'objet d'une attention particulière. L'objectif principal était de mettre en évidence l'influence de la teneur en matière sèche sur comportement diffusif des solutés dans les milieux de digestion. Cette étude trouve sa légitimité dans le fonctionnement général des réacteurs industriels, en particulier pour les réacteurs partiellement (VALORGA) ou non agités (DRANCO). Dans le procédé VALORGA par exemple, le milieu de digestion n'est agité localement que par intermittence. Il est alors légitime de se poser la question de l'importance du transfert de matière, totalement diffusif au sein du milieu entre ces séquences d'agitation.

Pour réaliser cette étude, une technique opératoire basée sur la méthode de la cellule de diffusion a été spécialement conçue pour l'étude des digestats. Etant donné l'impossibilité de suivre des solutés tels que les AGV dans un milieu de digestion, par définition bioactif, nous avons décidé d'utiliser l'iodure comme traceur en phase liquide.

Les résultats de cette étude ont montré une très forte limitation de la diffusion de matière, même pour des teneurs en MS de 8 %, avec un pallier de diffusion atteint entre 15 et 25 % MS. Ce comportement diffusif a pu être partiellement relié au comportement mécanique des milieux de digestion, en particulier à leur rhéologie. L'augmentation de la viscosité des milieux de digestion avec la teneur en MS induit la mise en place de conditions mécaniques pour lesquelles la mobilité de l'eau est fortement réduite.

Ces résultats trouvent leur importance au niveau du fonctionnement des réacteurs industriels. Ils montrent la nécessité de **techniques d'agitation appropriées** adaptées à la MS des milieux. En effet, une agitation adéquate permet d'éviter la mise en place au sein des milieux de digestion de zones localisées, partiellement ou totalement inhibées. Ces inhibitions localisées peuvent être directes (accumulation d'inhibiteurs comme l'hydrogène, l'ammoniaque ou les AGV) ou indirectes (baisse de pH due à l'accumulation d'AGV par exemple). A des taux de MS élevés, la dispersion des solutés localement produits, accélérée par l'agitation, induit l'accélération des cinétiques biologiques de dégradation et donc une plus grande efficacité globale des digesteurs.

1.2 Modélisation des procédés de digestion par voie sèche

La seconde partie de notre travail a été consacrée à la mise en place d'un modèle simplifié adapté aux procédés de digestion anaérobie par voie sèche. Ce modèle a été fortement influencé par le modèle ADM1, mis en place pour la modélisation des procédés en voie humide. Néanmoins, il a été :

- **simplifié** car la complexité des paramètres entrant en jeu dans le modèle ADM1 ne permettait pas, au vu de l'état actuel des connaissances sur la digestion sèche, de l'adapter à ce type de procédés ;

- **modifié** pour une transposition aux procédés par voie sèche.

Les principales modifications apportées au modèle ADM1 et hypothèses prises en compte sont les suivantes :

- **croissance bactérienne nulle**. Cette hypothèse se justifie notamment dans le cas de la modélisation des procédés fonctionnant en continu (population globalement constante dans le réacteur lorsque son fonctionnement est stable) ;

- regroupement des deux paramètres k_m (vitesse d'utilisation du substrat) et X (concentration bactérienne) en **un seul paramètre ($k_m X$)** traduisant l'activité bactérienne globale ;

-**regroupement des phases d'hydrolyse/désintégration/acidogénèse** en une seule phase nommée DHA modélisée par une cinétique de premier ordre ;

-prise en compte seulement de l'**acétate et du propionate** comme acides gras volatils.

De nombreux essais expérimentaux ont été mis en places pour la détermination des paramètres biologiques et physiques. Ces essais ont été menés à plusieurs échelles : bouteilles, mini-réacteur et réacteur pilote. L'exploitation de ces essais expérimentaux ainsi que leurs simulations avec le modèle mis en place a permis de dégager certains phénomènes physiques et biologiques.

Phénomènes physiques

- Existence d'une **forte limitation des transferts** entre la phase « digestat » et la phase gazeuse lors des essais où le **milieu est non agité**. Ce phénomène a été mis en avant par l'obligation d'utiliser un k_{La} faible (transfert limitant) pour simuler les essais expérimentaux, même pour des MS considérées comme faibles en digestion sèche (*i.e.* 18 % MS).

- **Influence forte de l'agitation sur le k_{La}** . Nous avons ainsi pu remarquer que l'agitation utilisée dans notre pilote de digestion permet d'accélérer le transfert entre le digestat et la phase gazeuse pour des MS inférieures à 24 %. Cependant, pour les MS de l'ordre de 30 %, le système d'agitation utilisé n'est plus suffisant pour modifier de manière importante la valeur du k_{La} global.

Ces observations, faites dans le cas des composés gazeux, sont en accord avec ce qui a été mis en avant en phase liquide, lors de l'étude de diffusion de solutés. Elles montrent que la consistance mécanique des milieux de digestion à forte teneur en MS limite le transfert de matière au sein, et entre les différents compartiments. Elles soulignent aussi l'influence bénéfique de l'agitation.

A l'**échelle industrielle**, ce phénomène a des répercussions non négligeables. Tout d'abord il indique qu'une agitation adéquate permet d'évacuer une plus grande partie du biogaz créé, ce qui est bénéfique économiquement. Aussi, le mode d'agitation utilisé (injection de biogaz) permet aussi d'accélérer le phénomène de « stripping » de composés considérés comme toxiques (H_2S , ammoniac), ce qui a pour effet une plus grande stabilité et efficacité des réacteurs industriels.

A l'**échelle du laboratoire**, ces observations sont primordiales pour l'exploitation d'essais d'activité méthanogène spécifiques. En effet, le seul suivi du biogaz ne permet pas, dans le cas d'une limitation des transferts gazeux, de déterminer les vitesses de dégradation des intermédiaires de la digestion anaérobie.

Phénomènes biologiques

-**Influence de la teneur en matière sèche sur l'activité bactérienne**. Les essais en bouteilles ont ainsi montré une activité biologique de l'étape de méthanogénèse très faiblement influencée par l'augmentation de la teneur en MS entre 18 et 25 % MS, puis une brusque chute de cette l'activité entre 25 et 35 % MS. Pour l'étape d'acétogénèse depuis le propionate, les essais en bouteilles ont montré une influence négative de l'augmentation de la MS sur l'activité biologique. Une chute notable de cette activité est toujours observée à 35 % MS.

-**Influence bénéfique de l'agitation sur l'activité microbienne** puisque, à MS donnée, les cinétiques biologiques observées dans le réacteur pilote agité ont systématiquement été supérieures aux activités observées lors des essais réalisés en bouteilles.

- Mise en évidence de phénomènes importants d'**inhibition par le substrat et par le produit** pour l'étape d'acétogenèse depuis le propionate pour des MS au moins supérieure à 17 % MS.

-Les étapes d'**hydrolyse, désintégration et acidogenèse** semblent **non limitantes** dans la gamme de MS étudiée. Les étapes limitantes semblent être l'acétogenèse depuis le propionate et la méthanogenèse acétoclastique (pas de conclusions sur l'étape de méthanogenèse hydrogénotrophe à cause de l'impossibilité de suivre l'hydrogène).

-L'hypothèse de ne considérer que l'acétate et le propionate comme intermédiaires AGV est validée puisque ces deux composés ont systématiquement été prépondérants (responsable de plus de 90 % de la DCO AGV dans la grande majorité des essais expérimentaux).

-Le regroupement des paramètres cinétiques biologiques en un seul paramètre ($k_m X$) **permet de comparer de manière directe** l'activité globale des milieux de digestion. De plus, l'hypothèse de biomasse constante semble totalement légitime en mode de fonctionnement continu, à partir du moment où le réacteur fonctionne en régime stabilisé.

Il est clair que le modèle mis en place est loin d'être parfait et que les hypothèses utilisées sont discutables. Néanmoins, son utilisation reste simple par rapport à un modèle comme l'ADM1, dont la complexité est telle qu'il est extrêmement difficile de l'utiliser sur un système pour lequel la plupart des paramètres sont inconnus (typiquement la voie sèche). De plus, il permet, avec un minimum de paramètres, de simuler de manière très convenable, un large panel de conditions opératoires.

2 Perspectives

L'objectif de ce travail était, de répondre à certains des questionnements légitimes sur des phénomènes bio-physico-chimiques apparaissant en voie sèche. Nous avons en partie réussi cette tâche puisque nous avons pu montrer des comportements jusqu'ici supposés de la matière, en particulier les échanges de matières au sein et entre les différentes phases.

Néanmoins, les résultats obtenus lors de notre étude ont soulevé un certain nombre d'autres points qu'il serait important de préciser dans le futur.

Tout d'abord, nous avons pu voir que des phénomènes d'inhibitions étaient susceptibles de se produire dans les milieux de digestion par voie sèche, phénomènes que nous n'avons pu approfondir, faute de moyens et de temps. **L'inhibition par l'hydrogène**, bien connue en voie humide, se pose bien évidemment dans le cas de la voie sèche. En effet, les phénomènes limitant de transfert de matière mis en évidence lors de notre étude, nous poussent à penser que ce type d'inhibition est fortement envisageable en digestion sèche. Cela pourrait en outre expliquer le ralentissement de l'activité acétogène depuis le propionate observée expérimentalement. Il est aussi envisageable d'étudier l'effet des conditions d'agitations sur les phénomènes d'inhibitions.

Aussi, nous avons vu qu'il existait une période d'adaptation de la microflore aux conditions opératoires. Il serait alors intéressant d'étudier ce phénomène sous différentes formes :

-évolution des cinétiques biologiques de dégradation en fonction de la teneur en eau dans des milieux après une longue période d'adaptation (MS stable) ;

-effet de la teneur en eau sur les populations microbiennes après une longue période d'adaptation ;

-évolution dynamique des populations bactériennes en fonction de la teneur en eau (croissance/mort/vitesse d'utilisation du substrat).

Il serait intéressant également de pouvoir pousser plus loin l'étude du comportement mécanique des milieux de digestion; notamment pouvoir **mesurer expérimentalement le $k_L a$** global de différents gaz dans ce type de milieu, étudier expérimentalement l'influence de la teneur en eau sur leur valeur et quantifier **l'effet de conditions d'agitations** différentes sur leur évolution. Cela pourrait en outre permettre de mettre au point des systèmes d'agitation vraiment adaptés aux procédés de digestion sèche à l'échelle industrielle afin d'améliorer aussi bien la stabilité que les performances des installations industrielles.

L'amélioration des techniques de pré-traitement dans le cadre de la voie sèche constitue aussi un axe de recherche important qui pourrait permettre non seulement l'efficacité accrue en termes de stabilité et de rendement biogaz mais aussi en termes de qualité des digestats industriels pour accroître les possibilités de valorisation matière.

Aussi, pour l'étude hydrodynamique liés à la **distribution des différentes phases** au sein des réacteurs, des traçages ont été réalisés à l'échelle pilote mais aussi à l'échelle industrielle. Il pourra être intéressant de voir comment et avec quelles modifications nous pourrions intégrer ces lois de traçage au modèle biologique, dans le but d'améliorer la modélisation de la technologie VALORGA. Par exemple, si le réacteur global peut être simulé par une cascade de « n » réacteurs en série, il sera nécessaire de déterminer si et comment les paramètres biologiques, en particuliers les $k_m X$ et k_{DHA} , évoluent dans les divers « réacteurs ».

Pour les aspects modélisation, il semble clair que tout approfondissement scientifique sur les aspects bio-physico-chimiques pourrait permettre d'améliorer les modèles de simulation adaptés à la voie sèche.

Nous pouvons néanmoins affirmer que le modèle que nous avons mis en place constitue une avancée puisqu'il nous a permis de mettre en avant certains comportements mécaniques et biologiques suspectés lors des essais expérimentaux. De plus, il ne constitue pas seulement un modèle explicatif, mais peut, en particulier grâce aux essais réalisés en réacteur pilote, être utilisé en temps que modèle prédictif. Il sera aussi intéressant de pouvoir modéliser les résultats obtenus avec d'autres conditions opératoires, comme un type de déchet différent par exemple (biodéchets) pour alimenter le modèle.

A l'issue de ce travail, nous sommes capables, sous condition de mise en place d'un certain nombre d'essais expérimentaux, de globalement **prédire**, pour un réacteur donné :

- les activités microbiennes ;
- l'évolution des concentrations en AGV et du pH dans le milieu ;
- la production de biogaz.

Nous pourrions alors réaliser, pour un gisement de déchets donné et en respectant certaines contraintes (dimensions, qualité du digestat de sortie...) le **dimensionnement** au sens large du terme (volume du digesteur, temps de séjour, MS...) d'une installation de digestion anaérobie par voie sèche capable de traiter ce gisement.

Dans le cadre précis de notre pilote de laboratoire, l'ensemble de ces paramètres pourront, dans un futur proche (nous attendons les données du dernier suivi en continu à 26 % MS), être prédits de manière fiable.

En dernier lieu, il est important de rappeler que, dans le cadre du projet ANAMIX, d'autres aspects fondamentaux ont aussi été étudiés. Ainsi, les aspects touchant à la microbiologie des milieux (types de populations, évolution dans le temps, adaptation), ainsi qu'à leur rhéologie font l'objet de recherches au LBE de l'INRA de Narbonne. Ces aspects, couplés à l'ensemble des résultats obtenus au LGCIE de l'INSA de Lyon, permettent une meilleure compréhension des phénomènes complexes relatifs à la digestion anaérobie par voie sèche.

Dans un avenir proche, tout ces résultats seront compilés, en particulier les résultats obtenus lors des suivis en réacteur pilotes, réalisés dans des conditions opératoires différentes (types

de déchets d'alimentation, MS des milieux) afin de dégager des tendances quant à l'efficacité des procédés secs. Tous ces efforts de recherche ne sont pas une finalité en soi, puisqu'il reste encore de nombreux axes d'études à explorer, mais ils contribuent indéniablement à l'approfondissement des connaissances sur ce procédé d'avenir en amenant sans cesse des questionnements nouveaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **ADEME**, (2009). Waste figures for france, ADEME: 24
2. **ADEME**, (2010). Les installations de traitement des ordures ménagères, ADEME
3. **Aguilar, A., casas, C. et Lema, J.M.**, (1995), Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Research* **29** (2): 505-509.
4. **Ahring, B.K., Sandberg, M. et Angelidaki, I.**, (1995), Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology* **43**: 559-565.
5. **Ahring, B.K. et Westermann, P.**, (1987), Thermophilic anaerobic degradation of butyrate by a butyrate-utilizing bacterium in coculture and triculture with methanogenic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **53** (2): 429-433.
6. **Ahring, B.K. et Westermann, P.**, (1988), Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic coculture. *Applied and Environmental Microbiology* **54** (10): 2393-2397.
7. **Aksu, Z. et Akpinar, D.**, (2001), Competitive biosorption of phenol and chromium(vi) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal* **7**: 183-193.
8. **Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E. et Jacobsen, O.S.**, (2009), The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil - comparing different soils and humic substances. *Environmental Pollution* **157** (10): 2865-2870.
9. **Angelidaki, I. et Ahring, B.K.**, (1992), Effects of long chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology* **37**: 808-812.
10. **Angelidaki, I. et Ahring, B.K.**, (2000), Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Science and Technology* **41** (3): 189-194.
11. **Angelidaki, I., Boe, K. et Ellegaard, L.**, (2005), Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plant. *Water Science and Technology* **52** (1/2): 189-194.
12. **Angelidaki, I. et Ellegaard, L.**, (2003), Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **109**: 95-105.
13. **Angelidaki, I. et Sanders, W.**, (2004), Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **3**: 117-129.
14. **Barnes, S.P. et Keller, J.**, (2003), Cellulosic waste degradation by rumen-enhanced anaerobic digestion. *Water Science and Technology* **48** (4): 155-162.
15. **Barredo, M.S. et Evison, L.M.**, (1991), Effect of propionate toxicity on methanogen-enriched sludge, methanobrevibacter smithii, and methanospirillum hungatii at different ph values. *Applied and Environmental Microbiology* **57** (6): 1764-1769.
16. **Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. et Vavilin, V.A.**, (2002), The iwa anaerobic digestion model n°1 (adm1). *Water Science and Technology* **45** (10): 65-73.

17. **Battistoni, P.**, (1997), Pre-treatment, measurement execution procedure and waste characteristics in the rheology of sewage sludges and the digested organic fraction of municipal solid wastes. *Water Science and Technology* **36** (11): 33-41.
18. **Battistoni, P., Fava, G., Stanzini, C., Cecchi, F. et Bassetti, A.**, (1993), Feed characteristics and digester operative conditions as parameters affecting the rheology of digested municipal solid wastes. *Water Science and Technology* **27** (2): 37-45.
19. **Battistoni, P., Pavan, P., Mata-Alvarez, J., Prisciandaro, M. et Cecchi, F.**, (2000), Rheology of sludge from double phase anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Water Science and Technology* **41** (3): 51-59.
20. **Bayard, R. et Gourdon, R.**, (2001). Traitement biologique des déchets. Techniques de l'ingénieur. **G2**: 22
21. **Benbelkacem, H., Bayard, R., Abdelhay, A., Zhang, Y. et Gourdon, R.**, (2010), Effect of leachate injection modes on municipal solid waste degradation in anaerobic bioreactor. *Bioresource Technology* **101**: 5206-5212.
22. **Bernet, N. et Buffière, P.**, (2008), Caractérisation de la mise en oeuvre de la méthanisation. La méthanisation. R. Moletta, Lavoisier TEC DOC.
23. **Bollon, J., Le Hyaric, R., Benbelkacem, H. et Buffière, P.**, (2011), Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: Focus on acetate degradation and moisture content. *Biochemical Engineering Journal* **56**: 212-218.
24. **Boone, D.R. et Bryant, M.P.**, (1980), Propionate-degrading bacterium, syntrophobacter wolinii sp. Nov. Gen. Nov., from methanogenic ecosystems. *Applied and Environmental Microbiology* **40** (3): 626-632.
25. **Boone, D.R. et Xun, L.**, (1987), Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Applied and Environmental Microbiology* **53** (7): 1589-1592.
26. **Boopathy, R.**, (1996), Isolation and characterization of a methanogenic bacterium from swine manure. *Bioresource Technology* **55** (3): 231-235.
27. **Borja, R., Sanchez, E. et Weiland, P.**, (1996), Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (uasb) reactors. *Process Biochemistry* **31** (5): 477-483.
28. **Borzacconi, L., Lopez, I. et Anido, C.**, (1997), Hydrolysis constant and vfa inhibition in acidogenic phase of msw anaerobic degradation. *Water Science and Technology* **36** (6/7): 479-484.
29. **Bouallagui, H., Torrijos, M., Godon, J.J., Moletta, R., Ben Cheikh, R., Touhami, Y., Delgenes, J.P. et Hamdi, M.**, (2004), Two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Bioreactor performance. *Biochemical Engineering Journal* **21**: 193-197.
30. **Braun, R.**, (2007), Anaerobic digestion: A multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. Improvement of crop plants for industrial end uses. P. Ranalli, Springer: 335-416.
31. **Buffière, P. et Frédéric, S.**, (2008), A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Science and Technology* **58** (9): 1783-1788.
32. **Buffière, P. et Frédéric, S.**, (2008), Les technologies de la méthanisation des résidus solides. *L'Eau, l'Industrie, les nuisances hors série*: 14-19.

33. **Buffière, P., Steyer, J.-P., Fonade, C. et Moletta, R.**, (1998), Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. *Water Research* **32** (3): 657-668.
34. **Buffière, P., Steyer, J.P., Fonade, C. et Moletta, R.**, (1995), Comprehensive modeling of methanogenic biofilms in fluidized bed systems: Mass transfer limitations and multisubstrate aspects. *Biotechnology and Bioengineering* **48** (6): 725-736.
35. **Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B. et Yenigün, O.**, (2005), Effect of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic reactors. *Process Biochemistry* **40**: 1285-1292.
36. **Canler, J.P.**, (2001). Performances des systèmes de traitement biologique aérobie des graisses : Graisses issues des dégraisseurs de stations d'épuration traitant des effluents à dominante domestique. Cemagref-Editions, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche: 64
37. **Cases, J.M., Villieras, F. et Michot, L.**, (2000), Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.
38. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **331** (12): 763-773.
39. **Cecchi, F., Pavan, P., Musacco, A., Mata-Alvarez, J. et Vallini, G.**, (1993), Digesting the organic fraction of municipal solid waste: Moving from mesophilic (37°C) to thermophilic (55°C) conditions. *Waste Management and Research* **11**: 403-414.
40. **Cecchi, F., Traverso, P.G., Mata-Alvarez, J., Clancy, J. et Zaror, C.**, (1988), State of the art of r&d in the anaerobic digestion process of municipal solid waste in europe. *Biomass* **16**: 257-284.
41. **Chalmin, P. et Gaillochet, C.**, (2009). Du rare à l'infini. Synthèse du panorama des déchets en 2009, Cyclope, Véolia: 27
42. **Chen, Y., Chen, J.J. et Creamer, K.S.**, (2008), Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* **99**: 4044-4064.
43. **Cho, Y.T., Young, J.C., Jordan, J.A. et Moon, H.M.**, (2005), Factors affecting measurement of specific methanogenic activity. *Water Science and Technology* **52** (1-2): 435-440.
44. **Cirne, D.G., Paloumet, X., Bjornsson, L., Alves, M.M. et Mattiasson, B.**, (2007), Anaerobic digestion of lipid-rich waste - effects of lipid concentration. *Renewable Energy* **32**: 965-975.
45. **Conrad, R. et Klose, M.**, (1999), Anaerobic conversion of carbon dioxide to methane, acetate and propionate on washed rice roots. *FEMS Microbiology Ecology* (30): 147-155.
46. **Couturier, C., Berger, S. et Meiffren, I.**, (2001). La digestion anaérobie des boues urbaines: État des lieux, état de l'art. Toulouse, Solagro / Agence de l'eau Adour Garonne: 36
47. **Davis, T.A., Volesky, B. et Mucci, A.**, (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* **37** (18): 4311-4330.
48. **De Baere, L.**, (2000), Anaerobic digestion of solid waste: State-of-the-art. *Water Science and Technology* **41** (3): 283-290.
49. **De Baere, L.**, (2006), Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future? *Water Science and Technology* **53** (8): 187-194.

50. **De Baere, L., Devocht, M., Van Assche, P. et Verstraete, W.**, (1984), Influence of high nacl and nh₄cl salt levels on methanogenic associations. *Water Research* **18** (5): 543-548.
51. **De Baere, L., Mattheeuws, B. et Velghe, F.**, (2010), State of the art of anaerobic digestion in europe. 12th International Congress on Anaerobic Digestion, Guadalajara, Mexico, IWA.
52. **Dong , L., Zhenhong, Y. et Yongming, S.**, (2010), Semi-dry mesophilic anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste (ws-ofmsw). *Bioresource Technology* **101**: 2722-2728.
53. **Eberl, H.J., Morgenroth, E., Noguera, D.R., Picioreanu, C., Rittmann, B.E., Van Loosdrecht, M.C.M. et Wanner, O.**, (2006). Mathematical modeling of biofilms. London, IWA Publishing. **TR 18**: 200
54. **Elefsiniotis, P., Wareham, D.G. et Oldham, W.K.**, (1996), Particulate organic carbon solubilization in an acid-phase upflow anaerobic sludge blanket system. *Environmental Science and Technology* **30**: 1508-1514.
55. **Fernandez, J., Perez, M. et Romero, L.I.**, (2008), Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (ofmsw). *Bioresource Technology* **99**: 6075-6080.
56. **Fezzani, B. et Ben Cheikh, R.**, (2008), Implementation of iwa anaerobic digestion model no. 1 (adm1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester. *Chemical Engineering Journal* **141**: 75-88.
57. **Forster-Carneiro, T., Perez, M. et Romero, L.I.**, (2008), Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance. *Bioresource Technology* **99**: 8181-8184.
58. **Forster-Carneiro, T., Perez, M. et Romero, L.I.**, (2008), Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresource Technology* **99**: 6994-7002.
59. **Fricke, K., Santen, H. et Wallmann, R.**, (2005), Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for msw treatment. *Waste Management* **25**: 799-810.
60. **Frigon, J.C. et Guiot, S.R.**, (1995), Impact of liquid-to-gas hydrogen mass transfer on substrate conversion efficiency of an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor. *Enzyme and Microbial Technology* **17**: 1080-1086.
61. **Fruteau de Laclos, H., Desbois, S. et Saint-Joly, C.**, (1997), Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Valorga full-scale plant in tilburg, the netherlands. *Water Science and Technology* **36** (6/7): 457-462.
62. **Fujishima, S., Miyahara, T. et Noike, T.**, (2000), Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: Ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production. *Water Science and Technology* **41** (3): 119-127.
63. **Fukuzaki, S., Nishio, N. et Nagai, S.**, (1990), Kinetics of the methanogenic fermentation of acetate. *Applied and Environmental Microbiology* **56** (10): 3158-3163.
64. **Fukuzaki, S., Nishio, N., Shobayashi, M. et Nagai, S.**, (1990), Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. *Applied and Environmental Microbiology* **56** (3): 719-723.
65. **Fyferling, M.**, (2007). Transfert d'oxygène en condition de culture microbienne intensive. Toulouse. **Docteur de l'université de Toulouse**: 244

66. **Gallert, C. et Winter, J.**, (1997), Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* **48**: 405-410.
67. **Garcia-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.P. et Escudé, R.**, (2011), Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal* **72**: 924-928.
68. **Garcia-Bernet, D., Loisel, D., Guizard, G., Buffière, P., Steyer, J.P. et Escudé, R.**, (2011), Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. *Waste Management* **31** (4): 631-635.
69. **Goel, R., Mino, T., Satoh, H. et Matsuo, T.**, (1998), Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activated sludge under different electron acceptor conditions. *Water Science and Technology* **37** (4/5): 335-343.
70. **Gourdon, R.**, (2002). Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables. RECORD: 153 p.n° 00-0118/1A
71. **Gourdon, R. et Vermande, P.**, (1987), Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass* **13** (1): 1-12.
72. **Guendouz, J.**, (2008). Contribution à la recherche d'outils pour l'étude et le suivi des réacteurs de méthanisation par voie sèche. Montpellier, Montpellier II. **Energétique et Génie des procédés**: 250
73. **Guendouz, J., Buffière, P., Cacho, J., Carrère, H. et Delgenes, J.P.**, (2008), High-solids anaerobic digestion: Comparison of three pilot scales. *Water Science and Technology* **58** (9): 1757-1763.
74. **Guo, X., Luo, L., Ma, Y. et Zhang, S.**, (2010), Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters. *Journal of Hazardous Materials* **173**: 130-136.
75. **Hawari, A.H. et Mulligan, C.N.**, (2006), Biosorption of lead(ii), cadmium(ii), copper(ii) and nickel(ii) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology* **97**: 692-700.
76. **Hawken, P., Lovins, A.B. et Lovins, L.H.**, (2010). Natural capitalism: The next industrial revolution. **2**: 432
77. **He, P.-J., Lü, F., Shao, L.-M., Pan, X.-J. et Lee, D.-C.**, (2006), Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic matter. *Biotechnology and Bioengineering* **93** (6): 1145-1151.
78. **Hendriks, A.T.W.M. et Zeeman, G.**, (2009), Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **100**: 10-18.
79. **Hirono, T., Nakashima, S. et Spiers, C.J.**, (2008), Measurements of ionic diffusivity in various rock samples: Low diffusivity through nanoscale pores. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science* **45**: 450-459.
80. **Hu, Z.-H., Yu, H. et Zhu, R.F.**, (2005), Influence of particle size and ph on anaerobic degradation of cellulose by ruminal microbes. *International Biodeterioration and Biodegradation* **55**: 233-238.
81. **Huilinir, C., Roa, E., Vargas, D., Roeckel, M. et Aspe, E.**, (2008), Kinetics of syntrophic acetogenesis in a saline medium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83**: 1433-1440.

82. **Hwu, C.-S., Tseng, S.-K., Yuan, C.-Y., Kulic, Z. et Lettinga, G.**, (1998), Biosorption of long-chain fatty acids in uasb treatment process. *Water Research* **32** (5): 1571-1579.
83. **Izumi, K., Okishio, Y.K., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S. et Toda, T.**, (2010), Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration and Biodegradation* **64**: 601-608.
84. **Jin, P., Bhattacharya, S.K., Williams, C.J. et Zhang, H.**, (1998), Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. *Water Research* **32** (4): 977-988.
85. **Kadam, P.C. et Boone, D.R.**, (1996), Influence of ph on ammonia accumulation and toxicity in halophilic, methylotrophic methanogens. *Applied and Environmental Microbiology* **62** (12): 4486-4492.
86. **Kaparaju, P., Buendia, I., Ellegaard, L. et Angeladiki, I.**, (2008), Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology* **99**: 4919-4928.
87. **Kapoor, A. et Viraraghavan, T.**, (1995), Fungal biosorption --an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review. *Bioresource Technology* **53** (3): 195-206.
88. **Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, K.T. et Al-Dahhan, M.H.**, (2005), Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing. *Water Research* **39**: 3597-3606.
89. **Kaspar, H.F. et Wuhrmann, K.**, (1978), Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Applied and Environmental Microbiology* **36** (1): 1-7.
90. **Kayhanian, M.**, (1994), Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **59**: 349-352.
91. **Kayhanian, M.**, (1999), Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environmental Technology* **20**: 355-365.
92. **Kim, I.S., Hwang, M.H., Jang, N.J., Hyun, S.H.S.H. et Lee, S.T.**, (2004), Effect of low ph on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy* **29** (11): 1133-1140.
93. **Kim, M., Ahn, Y.-H. et Speece, R.E.**, (2002), Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: Mesophilic vs. Thermophilic. *Water Research* **36**: 4369-4385.
94. **Koster, I.W. et Cramer, A.**, (1987), Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology* **53** (2): 403-409.
95. **Kotsyurbenko, O.R., Glagolev, M.V., Nozhevnikova, A.N. et Conrad, R.**, (2001), Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature. *FEMS Microbiology Ecology* **38**: 153-159.
96. **Krylova, N.I., Khabiboulline, R.E., Naumova, R.P. et Nagel, M.A.**, (1997), The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **70**: 99-105.
97. **Laakkonen, M., Moilanen, P., Alopaeus, V. et Aittamaa, J.**, (2007), Modelling local gas-liquid mass transfer in agitated vessels. *Chemical Engineering Research and Design* **85**: 665-675.

98. **Lalman, J.A. et Bagley, D.M.**, (2000), Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid. *Water Research* **34** (17): 4220-4228.
99. **Laubie, B., Buffière, P., Benbelkacem, H. et Bayard, R.**, (2011), Anaerobic digestion in dry conditions: Influence of the moisture content on the specific methanogenic activity. *Water Science and Technology* **IN PRESS**.
100. **Lay, J.J., Li, Y.Y. et Noike, T.**, (1997), Influences of ph and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research* **31** (6): 1518-1524.
101. **Lay, J.J., Li, Y.Y. et Noike, T.**, (1998), Developments of bacterial population and methanogenic activity in a laboratory scale landfill reactor. *Water Research* **32** (12): 3673-3679.
102. **Lay, J.J., Li, Y.Y. et Noike, T.**, (1998), The influence of ph and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion process. *Water Environment Research* **70** (5): 1075-1082.
103. **Le Hyaric, R., Chardin, C., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R. et Buffière, P.**, (2011), Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate. *Bioresource Technology* **102** (2): 822-827.
104. **Leighton, I.R. et Forster, C.F.**, (1997), The adsorption of heavy metals in an acidogenic thermophilic anaerobic reactor. *Water Research* **31** (12): 2969-2972.
105. **Lema, J.M., Mendez, R., Iza, J., Garcia, P. et Fernandez-Polanco, F.**, (1991), Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes. *Water Science and Technology* **24** (8): 79-86.
106. **Lens, P.N.L., O'Flaherty, V., Dijkema, C., Colleran, E. et Stams, A.J.M.**, (1996), Propionate degradation by mesophilic anaerobic degradation pathways and effects of other volatile fatty acids. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **82** (4): 387-391.
107. **Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G. et Steyer, J.-P.**, (2010), Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry* **45**: 431-440.
108. **Lide, D.R.**, (2001). Handbook of chemistry and physics D.R. Lide, CRC Press LLC. **82**
109. **Lin, C.Y. et Chen, C.C.**, (1999), Effect of heavy metals on the methanogenic uasb granule. *Water Research* **33** (2): 409-416.
110. **Liu, D., Liu, D., Zeng, R.J. et Angelidaki, I.**, (2006), Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research* **40**: 2230-2236.
111. **Liu, T. et Sung, S.**, (2002), Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. *Water Science and Technology* **10**: 113-120.
112. **Lü, F., Chen, M., He, P.-J. et Shao, L.-M.**, (2008), Effects of ammonia on acidogenesis of protein rich organic wastes. *Environmental Engineering Science* **25** (1): 114-122.
113. **Lu, F., He, P.J. et Shao, L.-M.**, (2006), Partial least square modeling of hydrolysis : Analyzing the impacts of ph and acetate. *Journal of environmental sciences* **18** (4): 805-809.
114. **Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M. et Sekine, M.**, (2007), Start-up performances of dry anaerobic mesophilic and thermophilic digestions of organic solid wastes. *Journal of environmental Sciences* **19**: 416-420.

115. **Lusk, P., Wheeler, P. et Rivard, C.**, (1996). Deploying anaerobic digesters: Current status and future possibilities, National renewable energy Laboratory
116. **Marchaim, U.**, (1992). Biogas processes for sustainable development. F.a.A. Organisation. Rome. **95**: 232
117. **Marchaim, U.**, (1994). Les procédés de production de biogaz pour le développement de technologies durables. I. 1014-4218, FAO. **95**
118. **Marti, N., Bouzas, A., Seco, A. et Ferrer, J.**, (2008), Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal* **141**: 67-74.
119. **Mata-Alvarez, J.**, (2003). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. London, IWA Publishing: 323
120. **Mata-Alvarez, J., Mace, S. et Llabres, P.**, (2000), Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* **74** (1): 3-16.
121. **McMahon, K.D., Stroot, P.G., Mackie, R.I. et Raskin, R.**, (2001), Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions ii: Microbial population dynamics. *Water Research* **35** (7): 1817-1827.
122. **Merkel, W. et Krauth, K.**, (1999), Mass transfer of carbon dioxide in anaerobic reactors under dynamic substrate loading conditions. *Water Research* **33** (9): 2011-2020.
123. **Mezzanotte, V., Bolzacchini, E., Orlandi, M., Rozzi, A. et Rullo, S.**, (2002), Anaerobic removal of linear alcohol ethoxylates. *Bioresource Technology* **82**: 151-156.
124. **Mills, R. et Kennedy, J.W.**, (1953), The self-diffusion coefficients of iodide, potassium and rubidium ions in aqueous solutions. *Journal of The American Chemical Society* **75** (22): 5696-5702.
125. **Moletta, R. et Cansell, F.**, (2003). Méthanisation des déchets organiques : Etude bibliographique, RECORD: 193
126. **Montero, B., Garcia-Morales, J.L., Sales, D. et Solera, R.**, (2008), Evolution of microorganisms in thermophilic dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **99**: 3233-3243.
127. **Mora-Naranjo, N., Alamar-Provecho, C., Meima, J., Haarstick, A. et Hempel, D.C.**, (2003), Experimental investigation and modelling of the effect of sulfate on anaerobic biodegradation processes in municipal solid waste. *Water Science and Technology* **48** (4): 221-227.
128. **Mora-Naranjo, N., Meima, J., Haarstick, A. et Hempel, D.C.**, (2004), Modelling and experimental investigation of environmental influences on the acetate and methane formation in solid waste. *Waste Management* **24**: 763-773.
129. **Mösche, M. et Jördening, H.J.**, (1999), Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Water Research* **33** (11): 2545-2554.
130. **Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Hotzapple, M. et Ladish, M.**, (2005), Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **96**: 673-686.
131. **Murto, M., Björnsson, L. et Mattiasson, B.**, (2004), Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *Journal of Environmental Management* **70**: 101-107.

132. **Myint, M. et Nirmalakhandan, N.**, (2006), Evaluation of first-order, second-order, and surface-limiting reactions in anaerobic hydrolysis of cattle manure. *Environmental Engineering Science* **23** (6): 970-980.
133. **Myint, M., Nirmalakhandan, N. et Speece, R.E.**, (2007), Anaerobic fermentation of cattle manure: Modelling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research* **41**: 323-332.
134. **Neves, L., Pereira, M.A., Mota, M. et Alves, M.M.**, (2009), Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. *Bioresource Technology* **100**: 91-96.
135. **Nie, Y., Liu, H., Du, G. et Chen, J.**, (2008), Acetate yield increased by gas circulation and fed batch fermentation in a novel syntrophic acetogenesis and homoacetogenesis coupling system. *Bioresource Technology* **99**: 2989-2995.
136. **Nielsen, H.B., Uellendahl, H. et Ahring, B.K.**, (2007), Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy* **31**: 820-830.
137. **Nozhevnikova, A.N., Rebak, S., Kotsyurbenko, O.R., Parshina, S.N., Holliger, C. et Lettinga, G.**, (2000), Anaerobic production and degradation of volatile fatty acids in low temperature environments. *Water Science and Technology* **41** (12): 39-46.
138. **Nozhevnikova, A.N., Zepp, K., Vazquez, F., Zehnder, A.J.B. et Holliger, C.**, (2003), Evidence for the existence of psychrophilic methanogenic communities in anoxic sediments of deep lakes. *Applied and Environmental Microbiology* **69** (3): 1832-1835.
139. **Oleszkiewicz, J.A. et Poggi-Varaldo, H.M.**, (1997), High-solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial waste. *Journal of Environmental Engineering* **123** (11): 1087-1092.
140. **Owens, J.M. et Chynoweth, D.**, (1993), Biochemical methane potential of msw components. *Water Science and Technology* **27** (2): 1-14.
141. **Parawira, W., Murto, M., Read, J.S. et Mattiasson, B.**, (2005), Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry* **40** (9): 2495-2952.
142. **Parker, W.J.**, (2005), Application of the adm1 model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **96**: 1832-1842.
143. **Parmar, A.S. et Muschol, M.**, (2009), Lysozyme as diffusion tracer for measuring aqueous solution viscosity. *Journal of Colloid and Interface Science* **339**: 243-248.
144. **Pauss, A., Andre, G., Perrier, M. et Guiot, S.R.**, (1990), Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. *Applied and Environmental Microbiology* **56** (6): 1636-1644.
145. **Pavlostathis, S.G. et Giraldo-Gomez, E.**, (1991), Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology* **24** (8): 35-59.
146. **Peres, C.S., Sanchez, C.R., Matumoto, C. et Schmidell, W.**, (1992), Anaerobic biodegradability of the organic components of municipal solid wastes (ofmsw). *Water Science and Technology* **25** (7): 285-293.
147. **Poggi-Varaldo, H.M. et Oleszkiewicz, J.A.**, (1992), Anaerobic co-composting of municipal solid waste and waste sludge at high total solid levels. *Environmental Technology* **13**: 409-421.

148. **Poggi-Varaldo, H.M., Rodriguez-Vazquez, R., Fernandez-Villagomez, G. et Esparza-Garcia, F.**, (1997), Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen. *Applied Microbiology and Biotechnology* **47**: 284-291.
149. **Pommier, S., Chenu, D., Quintard, M. et Lefebvre, X.**, (2007), A logistic model for the prediction of the influence of water on the solid waste methanization in landfills. *Biotechnology and Bioengineering* **97** (3): 473-482.
150. **Pommier, S., Manas Llamas, A. et Lefebvre, X.**, (2010), Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials. *Bioresource Technology* **101**: 463-468.
151. **Pullammanappallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G. et Svoronos, S.P.**, (2001), Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology* **78**: 165-169.
152. **Qatibi, A.I., Cayol, J.L. et Garcia, J.L.**, (1991), Glycerol and propanediols degradation by *desulfovibrio alcoholovorans* in pure culture in the presence of sulfate, or in syntrophic association with *methanospirillum hungatei*. *FEMS Microbiology Ecology* **85**: 233-240.
153. **Qu, X., Vavilin, V.A., Mazéas, L., Lemunier, M., Duquennoi, C., He, P.J. et T., B.**, (2009), Anaerobic biodegradation of cellulosic material: Batch experiments and modelling based on isotopic data and focusing on aceticlastic and non-aceticlastic methanogenesis. *Waste Management* **29**: 1828-1837.
154. **Robinson, R.A. et Stokes, R.H.**, (2002), The measurement of diffusion coefficients. Electrolyte solutions, second revised edition. Mineola, New York, DOVER PUBLICATION, INC: 253-283.
155. **Rouez, M.**, (2008). Dégradation anaérobie de déchets solides : Caractérisation, facteurs d'influence et modélisations. Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale. Lyon, Institut National des Sciences Appliquées **Docteur**: 259
156. **Salminen, E. et Rintala, J.**, (2002), Anaerobic digestion of organic solid poultryslaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology* **83**: 13-26.
157. **Sanders, W.**, (2001). Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates. Wageningen, Wageningen University: 101
158. **Sanders, W., Geerink, M., Zeeman, G. et Lettinga, G.**, (2000), Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology* **41** (3): 17-24.
159. **Savant, D.V., Shouche, Y.S., Prakash, S. et Ranade, D.R.**, (2002), Methanobrevibacter acididurans sp. Nov., a novel methanogen from a sour anaerobic digester. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **55** (4): 1081-1087.
160. **Schink, B.**, (1997), Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **61** (2): 262-280.
161. **Schwarzenbach, R., Gschwend, P. et Imboden, D.**, (2003), Sorption i : General introduction and sorption processes involving organic matter. Environmental organic chemistry. Hoboken, new Jersey, John Wiley and sons: 387-458.
162. **Shackelford, C.D.**, (1991), Laboratory diffusion esting for waste disposal-a review. *Journal of Contaminant Hydrology* **7**: 177-217.
163. **Shen, D.S., Liu, X.W. et He, Y.H.**, (2005), Studies on adsorption, desorption and biodegradation of pentachlorophenol by the anaerobic granular sludge in an upflow

- anaerobic sludge blanket (uasb) reactor. *Journal of Hazardous Materials* **B125**: 231-236.
164. **Shi, X., Ji, L. et Zhu, D.**, (2010), Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental Pollution* **158** (1): 319-324.
165. **Siegert, I. et Banks, C.J.**, (2005), The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochemistry* **40**: 3412-3418.
166. **Singh, N.B., Glicksman, M.E., Coriell, S.R., Duval, W.M.B., Santoro, G.J. et DeWitt, R.**, (1996), Measurement of diffusion coefficient using a diaphragm cell: Pbb2-agbr system. *Journal of Crystal Growth* **167**: 107-110.
167. **Siriwongrungson, V., Zeng, R.J. et Angelidaki, I.**, (2007), Homoacetogenesis as the alternative pathway for h₂ sink during thermophilic anaerobic degradation of butyrate under suppressed methanogenesis. *Water Research* **41**: 4204-4210.
168. **Skiadas, I.V., Gavala, H.N. et Lyberatos, G.**, (2000), Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (pabr) based on the retaining factor concept. *Water Research* **34** (15): 3725-2736.
169. **Smith, L.C., Elliot, D.J. et James, A.**, (1996), Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Research* **30** (12): 3061-3073.
170. **Smith, M.J., Flowers, T.H., Cowling, M.J. et Duncan, H.J.**, (2002), Method for the measurement of the diffusion coefficient of benzalkonium chloride. *Water Research* **36**: 1423-1428.
171. **Smith, S.A. et Stöckle, C.O.**, (2010), Self-consistent liquid-to-gas mass transfer calculations. *Bioresource Technology* **101**: 9361-6365.
172. **Sprott, G.D., Shaw, K.M. et Jarrell, K.F.**, (1984), Ammonia/potassium exchange in methanogenic bacteria. *The journal of Biological Chemistry* **20** (25): 12602-12608.
173. **Stams, A.J.M., Plugge, C.M., De Bok, F.A.M., Van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H. et Weijma, J.**, (2005), Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Science and Technology* **52** (1-2): 13-20.
174. **Stokes, R.H.**, (1950), An improved diaphragm-cell for diffusion studies, and some tests of the method. *Journal of American Chemical Society* **72**: 763-767.
175. **Strik, D.P.B.T.B., Dommanovich, A.M. et Holubar, P.**, (2006), A ph-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. *Process Biochemistry* **41**: 1235-1238.
176. **Stroot, P.G., McMahon, K.D., Mackie, R.I. et Raskin, R.**, (2001), Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions i: Digester performance. *Water Research* **35** (7): 1804-1816.
177. **Stumm, W.**, (1992). Chemistry of the solid-water interface. W. Stumm, Wiley-Interscience Publication: 428
178. **Suárez-Iglesias, O., Medina, I., Pizarro, C. et Bueno, J.L.**, (2007), On predicting self-diffusion coefficients from viscosity in gases and liquids. *Chemical engineering Science* **62**: 6499-6515.
179. **Ten Brummeler, E. et Koster, I.W.**, (1990), Enhancement of dry anaerobic batch digestion of the organic fraction of municipal solid waste by an aerobic pretreatment step. *Biological Wastes* **31**: 199-210.

180. **Tong, X., Smith, L.H. et McCarthy, P.L.**, (1990), Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass* **21**: 239-255.
181. **Ueno, Y., Sasaki, D., Fukui, H., Haruta, S., Ishii, M. et Igarashi, Y.**, Changes in bacterial community during fermentative hydrogen and acid production from organic waste by thermophilic anaerobic microflora. *Journal of applied Microbiology* **101** (2): 331-343.
182. **Valentini, A., Garuti, G., Rozzi, A. et Tilche, A.**, (1997), Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach. *Water Science and Technology* **36** (6/7): 239-246.
183. **Van Hullebusch, E.D., Gieteling, J., Zhang, M., Zandvoort, M.H., Van Daele, W., Defrancq, J. et lens, P.N.L.**, (2006), Cobalt sorption onto anaerobic granular sludge: Isotherm and spatial localization analysis. *Journal of Biotechnology* **121**: 227-240.
184. **Van Hullebusch, E.D., Peerbolte, A., Zandvoort, M.H. et Lens, P.N.L.**, (2005), Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: Isotherms and sequential extraction. *Chemosphere* **58**: 493-505.
185. **Van Langerak, E.P.A., Ramaekers, H., Wiechers, J., Veeken, A.H.M., Hamelers, H.V.M. et Lettinga, G.**, (1999), Impact of location of CaCO_3 precipitation on the development of intact anaerobic sludge. *Water Research* **34** (2): 437-446.
186. **Van Lier, J.B., Grolle, K.C.F., Frijters, C.T.M.J., Stams, A.J.M. et Leittiga, G.**, (1993), Effects of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. *Applied and Environmental Microbiology* **59** (4): 1003-1011.
187. **Van Rensburg, P., Musvoto, E.V., Wentzel, M.C. et Ekama, G.A.**, (2003), Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. *water Research* **37**: 3087-3097.
188. **Vavilin, V.A.**, (1996), A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* **56**: 229-237.
189. **Vavilin, V.A. et Angelidaki, I.**, (2004), Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2d distributed model. *Biotechnology and Bioengineering* **89** (1): 114-122.
190. **Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J. et Flotats, X.**, (2008), Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management* **28**: 939-951.
191. **Vavilin, V.A., Lokshina, L.Y., Jokela, J.P.Y. et Rintala, J.**, (2004), Modeling solid waste decomposition. *Bioresource Technology* **94**: 69-81.
192. **Vavilin, V.A., Schelkanov, M.Y., Lokshina, L.Y., Rytov, S.V., Jokela, J., Salminen, E. et Rintala, J.**, (2002), A comparative analysis of a balance between the rates of polymer hydrolysis and acetoclastic methanogenesis during anaerobic digestion of solid waste. *Water Science and Technology* **45** (10): 249-254.
193. **Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B. et Rytov, S.V.**, (1995), Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **52**: 25-32.
194. **Vaxelaire, J. et Cézac, P.**, (2004), Moisture distribution in activated sludges: A review. *Water Research* **38**: 2215-2230.
195. **Vedrenne, F.**, (2007). Etude des processus de dégradation anaérobie et de production de méthane au cours du stockage des lisiers. *Science de l'Environnement*. Rennes, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie. **Thèse de doctorat**: 210

196. **Veeken, A. et Hamelers, B.**, (1999), Effect of temperature on hydrolysis rate of selected biowaste components. *Bioresource Technology* **69**: 249-254.
197. **Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H. et Hamelers, B.**, (2000), Effect of ph and vfa on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering* **120** (12): 1076-1081.
198. **Voilquin, J.**, (1964). Les penseurs grecs avant socrate, de thalès de milet à prodicos. Paris, Garnier-frères: 253
199. **Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J. et Meng, L.**, (2009), Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass & Bioenergy* **33**: 848-853.
200. **Yasui, H., Goel, R., Li, Y.Y. et Noike, T.**, (2008), Modified adm1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis. *Water Research* **42**: 249-259.
201. **Yu, H.Q. et Fang, H.H.P.**, (2003), Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: Influence of ph and temperature. *Water Research* **37** (1): 55-66.
202. **Yu, Y., Park, B. et Hwang, S.**, (2004), Co-digestion of lignocellulosics with glucose using thermophilic acidogens. *Biochemical Engineering Journal* **18**: 225-229.
203. **Zayed, G. et Winter, J.**, (2000), Inhibition of methane production from whey by heavy metals - protective effect of sulfide. *Applied Microbiology and Biotechnology* **53**: 726-731.
204. **Zhang, B., He, P.-J., Lü, F., Shao, L.-M. et Wang, P.**, (2007), Extracellular enzyme activities during regulated hydrolysis of high-solid organic waste. *Water Research* **41**: 4468-4478.
205. **Zhang, X.C., Norton, D. et Nearing, M.A.**, (1997), Chemical transfer from soil solution to surface runoff. *Water resources research* **33** (4): 809-815.
206. **Zinder, S.H.**, (1993), Physiological ecology of methanogens. Methanogenesis : Ecology, physiology, biochemistry and genetic. J.G. Ferry, Chapman & Hall: 128-206.
207. **Zinder, S.H., Anguish, T. et Cardwell, S.C.**, (1984), Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58°C) anaerobic digester. *Applied and Environmental Microbiology* **47** (4): 808-813.

Sites web :

Valorga International : www.valorgainternational.fr

EUROSTAT 2008 : <http://europa.eu>

Legifrance : www.legifrance.gouv

ANNEXES

ANNEXES

Liste des Annexes

Annexe 1 : Protocole opératoire pour les tests de lixiviations.	260
Annexe 2 : Préparation des échantillons et analyse des AGV par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	261
Annexe 3 : Caractéristiques des déchets industriels rentrant dans la composition du digestat CH.....	266
Annexe 4 : Caractéristiques du déchet d'alimentation du pilote de digestion de laboratoire	267
Annexe 5 : Caractérisation du digestat industriel VALORGA (dVJ).	269
Annexe 6 : composition de la solution d'éléments traces rajoutés aux tests d'activité méthanogène spécifique	270
Annexe 7 : Caractéristiques des acides aminés.....	271
Annexe 8 : Chemins de dégradation du glycérol en conditions anaérobies (Qatibi, <i>et al.</i> , 1991).....	272
Annexe 9 : Produits de dégradation des acides aminés basés sur la réaction de Stickland	273
Annexe 10 : Présentation de l'AMPTS (Automatic Methane Potential Test System).....	274
Annexe 11 : Détermination de la Matière sèche (MS) et matière volatile (MV)	275
Annexe 12 : Le Hyaric., <i>et al</i> , 2011.	276

Annexe 1 : Protocole opératoire pour les tests de lixiviations.

Le protocole présenté ici est issu de la norme française NF EN 12457-4 « Caractérisation des déchets. - Lixiviation. - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. - Partie 4 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 L/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité) (indice de classement : X30-402-4) ».

Nous ne présentons ici que le mode opératoire de ce document.

Pour plus de précisions, se référer directement à la norme NF EN 12457-4.

Mode opératoire :

L'essai de conformité pour la lixiviation doit être réalisé à une température ambiante de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

-Placer la prise d'essai dans un flacon (en Polyéthylène haute densité dans notre cas, conformément au paragraphe 4.2.1 de la norme)

-Ajouter une quantité de lixiviat (eau) permettant d'obtenir un rapport liquide-solide (L/S) = $10 \text{ L.kg}^{-1} \pm 2 \%$ au cours de l'extraction¹⁴. Veuillez à ce que le liquide et le solide se mélangent bien

-Placer le flacon bouché dans un dispositif d'agitation (agitateur à retournement) à une vitesse de 9 tr.min^{-1} dans notre cas, comprise entre 5 et 10 tr.min^{-1})

-Agiter pendant $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$

Etape de séparation liquide-solide

-Laisser les solides en suspension décanter pendant $15 \text{ min} \pm 5 \text{ min}$

-Filtrer la quasi-totalité de l'éluat sur un filtre à membrane de $0,45 \mu\text{m}$ en utilisant un dispositif de filtration sous vide ou sous pression (centrifuger entre 3000 et 4000 tr.min^{-1} si nécessaire)

Remarques : quelques modifications ont pu être apportées à ce protocole à cause de la spécificité de notre matériau :



-ce protocole s'applique à des matériaux de granulométrie inférieure à 10 mm. Les matériaux doivent être broyés dans le cas contraire. Nous n'avons pas réalisé cette étape de broyage afin de ne pas modifier les caractéristiques structurales de notre matériau ;

- nous avons systématiquement centrifugé à 9000 tr.min^{-1} l'éluat afin de rendre la filtration possible.

¹⁴ Le ratio L/S de 10 n'a pas toujours été respecté notamment dans la partie portant sur l'influence de la teneur en MS sur la désorption d'AGV

Annexe 2 : Préparation des échantillons et analyse des AGV par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

RISQUES ET RECOMMANDATIONS:

	<p>Risque chimique : utilisation d'acide</p>	<p>Utilisation d'EPI adaptés (gants, blouse, lunette)</p> 
	<p>Risque de brûlure : four</p>	

1. Objet

Ce document décrit l'utilisation de l'appareil de Chromatographie en Phase Gazeuse couplé avec un Détecteur de Ionisation de Flamme (CPG-FID), la procédure à suivre pour analyser les Acides Gras Volatils (AGV ou Volatil Fatty Acids, VFA) dans une solution aqueuse. Les méthodes suivies ont été élaborées par le laboratoire et ne s'inspirent pas de procédures standards normalisées.

Les acides gras volatils les plus simples sont :

Produit	Formule	Poids Moléculaire (g/mol)
Acide acétique	CH ₃ COOH	60
Acide propionique	C ₂ H ₅ COOH	74
Acide butyrique	C ₃ H ₇ COOH	88
Acide iso-butyrique	C ₃ H ₇ COOH	88
Acide valérique	C ₄ H ₉ COOH	102
Acide iso-valérique	C ₄ H ₉ COOH	102
Acide 4méthylvalérique	C ₅ H ₁₁ COOH	116
Acide caproïque	C ₅ H ₁₁ COOH	116

Ces molécules organiques diffèrent par leur polarité et leur poids moléculaire.

L'acide formique et l'acide oxalique ne sont pas analysables par CPG-FID.

2. Principe et définition

2.1. Présentation

La méthode de CPG-FID permet de séparer les composés contenus dans un échantillon liquide par le jeu de leur configuration stérique et de leur polarité : les différentes molécules sont séparées dans une colonne chromatographique contenant une phase stationnaire et détectées dans une flamme air-H₂.

2.2. Principe général de la CPG-FID

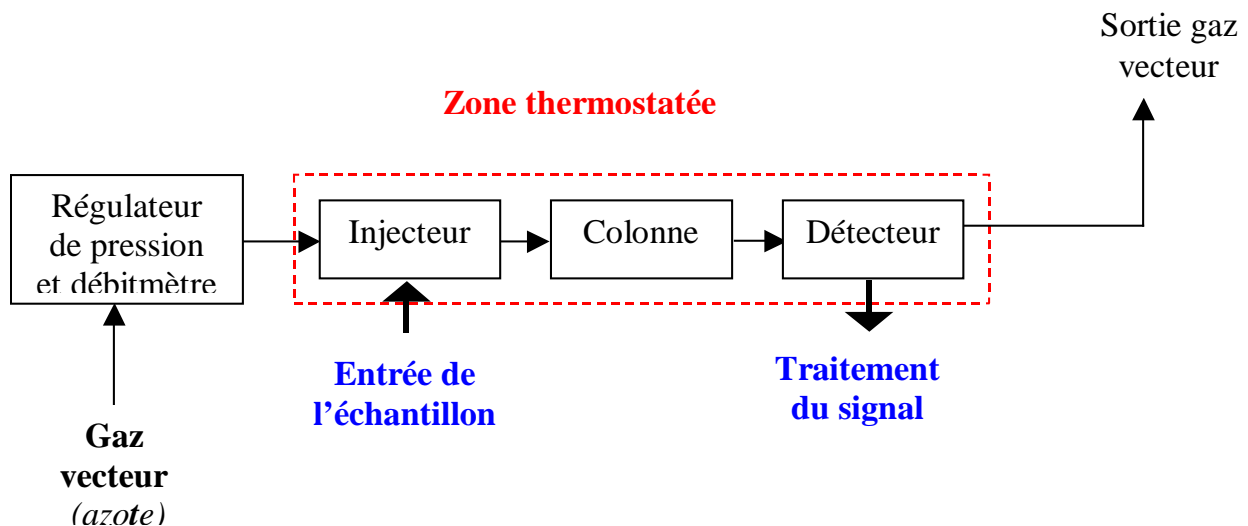
2.2.1. CPG

La chromatographie est basée sur le principe simple d'une séparation de substances par leur passage à travers un matériau sélectif.

Cette technique présente l'avantage d'utiliser de faibles quantités d'échantillons (μL). On peut réaliser des analyses qualitatives et quantitatives. Dans le cas de la CPG (ou CPV), la phase mobile est un gaz.

Un constituant est caractérisé par son temps de rétention (T_r) : temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui qui correspond au maximum du pic. Le constituant le moins retenu émerge de la colonne en premier.

Le dispositif de CPG est représenté schématiquement dans la figure suivante. Il comprend une colonne chromatographique (un tube rempli d'un produit appelé phase stationnaire) parcouru par un gaz appelé vecteur ou phase mobile (gaz inerte). La phase stationnaire peut être un adsorbant ou un support théoriquement inactif, recouvert d'un film de liquide à tension de vapeur négligeable à la température d'utilisation. Elle est généralement constituée de petits granules aussi homogènes que possible de 0,2 à 0,3 mm de diamètre. Lorsqu'on introduit un produit x quelconque (x = soluté dans un solvant) dans la phase vapeur en tête de colonne via un injecteur, le produit x est entraîné par le gaz porteur, et il s'établit en chaque point un équilibre entre la fraction de soluté, retenue par la phase fixe, et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le produit x va parcourir toute la longueur de la colonne en un temps qui sera fonction de son affinité (ou en fonction de son partage entre la phase mobile et la phase stationnaire).



L'injection des échantillons s'effectue généralement à l'aide d'une seringue de très faible volume (de l'ordre de 0,1 à 10 μL). L'injection s'effectue par l'intermédiaire de la chambre d'injection, généralement chauffée, et permettant ainsi la vaporisation de l'échantillon injecté lorsqu'il se trouve initialement à l'état liquide. La chambre d'injection est isolée de l'extérieur par une pastille d'élastomère à changer régulièrement après 100 piquages ; une fuite génère une baisse de la pression réglée en façade de la CPG.

2.2.2. Détecteur FID

Les AGV sont des molécules volatiles et facilement ionisables. Ainsi, on peut les analyser par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme. Ce détecteur présente l'avantage d'être sensible mais n'est pas universel : seule l'ionisation des molécules facilement ionisables a lieu. On l'utilise pour les molécules organiques.

3. Domaine d'application

Sur échantillon liquide, uniquement. Échantillons filtrés (ou centrifugé + filtrés) sur membrane de porosité de 0,45 µm.

Échantillon conservé dans des flacons en polypropylène ou en verre. Préparation de l'échantillon rapidement après prélèvement (sinon l'activité microorganique continue dans votre échantillon).

Conservation à 4°C.

4. Procédures

4.1. Appareillage

- **Matériel** : CPG-FID Shimadzu modèle **GC-2014**
- **Phase mobile** : H₂
- **Colonne pour AGV** : - colonne capillaire en silice fondue greffée dite HP-FFAP
 - T° d'utilisation : -60 à 240 °C
 - Longueur : 30 m
 - Diamètre intérieur : 0.25 mm, film : 0.25 µm
 - Marque : Agilent Réf : 19091F-433

Cette colonne permet la séparation d'acides non dérivés de C2 à C24.

- **Détecteur** : -ionisation de flamme (FID)
 - Composition de la flamme : hydrogène/air

4.2. Matériel et produits chimiques

-Gaz : H₂, air, produits par des générateurs de gaz.

-Produits chimiques :

AGV	Densité, pureté	Localisation
Acide acétique	D=1,05, 100 %	Salle 016, sous hotte
Acide propionique	D=0,995, 99 %	
Acide butyrique	D=0,957, 99 %	
Acide iso-butyrique	D=0,945, 99 %	
Acide valérique	D=0,939, 98 %	
Acide iso-valérique	D=0,94, 100 %	
Acide caproïque	D=0,927, 99 %	
4 Méthyl-valérique	D=0,92, 98-99 %	

- Matériels : - fioles jaugées de 500 mL, de 25 mL, 20 mL, 10 mL

- micropipettes de 10-100 μL , 0,5 à 5 mL
- centrifugeuse (9000 tr/min)
- pompe à vide
- appareillage Buchner
- filtres de porosité : 1,2 μm , 0,7 μm et 0.45 μm

4.3. Sécurité et élimination des déchets

Les AGV sont des acides très odorants et pouvant provoquer des brûlures. La préparation des étalons et des échantillons sous la hotte est obligatoire. Il est impératif de porter une blouse, des gants et des lunettes.

Les solutions préparées sont à pH 4-5 et sont peu concentrées, elles peuvent donc être évacuées dans l'évier sauf si les échantillons contiennent des polluants métalliques. Auquel cas, éliminer les solutions dans les bouteilles identifiées « polluants inorganiques ».

4.4. Mode opératoire

4.4.1. Préparation de l'échantillon d'AGV à analyser

1. Centrifuger votre échantillon pendant 20 minutes à 9000 tr/min
2. Filtrer l'échantillon sous vide dans la salle de filtration au sous-sol S16 en plaçant 3 filtres les uns sur les autres dans le Büchner : au fond le filtre à 0,45 μm en fibre de verre, au-dessus le filtre à 0,7 μm en fibre de verre et pour finir le filtre à 1,2 μm en fibre de verre. Seulement 1 à 2 ml d'échantillon sont filtrés par lot de 3 filtres. En fonction de la concentration en matière solide du milieu, la filtration est plus ou moins difficile et le volume filtré à chaque passage varie. Remplacer les filtres dès que la filtration devient trop difficile. 10 à 15 mL d'échantillon filtré sont suffisant pour effectuer les différentes dilutions.
3. Acidifier l'échantillon à l'aide l'acide ortho-phosphorique jusqu'à un pH de 3-4. L'acidification du milieu joue plusieurs rôles : elle permet la stabilisation de l'échantillon (s'il provient d'un milieu bioactif, l'acidification amène le pH à une valeur létale pour les bactéries), et permet de conserver le bon état de la phase stationnaire de la colonne.
 - a. Utiliser une balance de précision pour faire la tare d'un flacon d'échantillonnage.
 - b. Transvaser la totalité de l'échantillon filtré et noter sa masse (on considère une densité égale à 1).
 - c. Faire la tare puis ajouter **doucement** par ajout de 500 μL de l'acide orthophosphorique de façon à atteindre un pH d'environ 3-4 : pour environ 12 mL d'un lixiviat de boues de STEP à pH 8-9, il faut ajouter 1,5 mL environ d'acide orthophosphorique.
 - d. Noter la masse d'acide ajouté et déduire le volume ajouté (densité 1,69). La dilution exacte peut ainsi être calculée.
 - e. **A noter** : dès que le pH passe en-dessous de 6,5, du CO₂ gazeux est produit et fait mousser l'échantillon. Ajouter doucement l'acide et ne pas agiter la solution ! Bien souvent après 10 min, la mousse a disparu.
4. L'échantillon est ainsi stable et est prêt pour les dilutions.
5. Diluer cet échantillon afin d'avoir les AGV dans la gamme d'étalonnage et de pouvoir ajouter l'étalon interne : 2,5 ml de la solution à 1 g/L de A4MV (acide 4 méthyl-valérique) dans une fiole jaugée de 10 mL. Effectuer plusieurs dilutions de l'échantillon : 20, 10, 5, et $\frac{3}{4}$. Mettre au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. Agiter **doucement** en retournant doucement la fiole 2 à 3 fois.

6. Introduire chaque dilution dans un vial du passeur de la CPG identifié au nom de l'échantillon et la dilution précisée. Boucher le flacon. Celui-ci est stable plusieurs jours à 4°C dans l'attente de son analyse.

PS : l'acide 4 méthyl-valérique est utilisé comme étalon interne car il n'est pas présent dans les milieux de digestion anaérobie (non synthétisé pas les microorganismes). Il est introduit dans les échantillons par ajout d'une solution à 1g.L^{-1} pour obtenir une concentration finale de 250mg.L^{-1} (constante dans tous les échantillons).

4.4.2. Résultats d'analyse sur la CPG

Les différents AGV sont retenus par la colonne en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et en sortent au bout de temps variables. Ce temps de rétention varie en fonction du débit de gaz vecteur ainsi que du programme de température utilisé. Les paramètres utilisés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Volume injecté (μl)	0,2
Tinj, pression, total flow, septum purge, split ratio	220°C, 7,8 Psi, 24 mL/min, 3 ml/min, 20
Débit de colonne (ml/min)	1 mL/min
Programme de T	100 à 155°C (5°C/min) puis 1 min à 155°C
Tdét, débit H₂, debit air, make up (N₂)	220°C, 30 mL/min, 300 ml/min, nul
Signal source	Front signal (FID), 50 Hz/0,004 min

Le temps d'analyse est de 12 minutes.

Avec cette méthode d'analyse, le temps de rétention des différents pics est les suivant :

Identification des pics

AGV	t_R (min)
Acide acétique	3.94
Acide propionique	4.97
Acide iso-butyrique	5.347
Acide butyrique	6.264
Acide iso-valérique	6.91
Acide valérique	8.09
Acide 4-méthyl-valérique	9.24
Acide caproïque	10.02

Annexe 3 : Caractéristiques des déchets industriels rentrant dans la composition du digestat CH

Les déchets traités dans ce méthaniseur industriel et rentrant en la composition du digestat CH sont représentatifs de biodéchets d'hiver.

La granulométrie des déchets est détaillée sur la Figure 98, et ont une composition moyenne présentée sur la Figure 99.

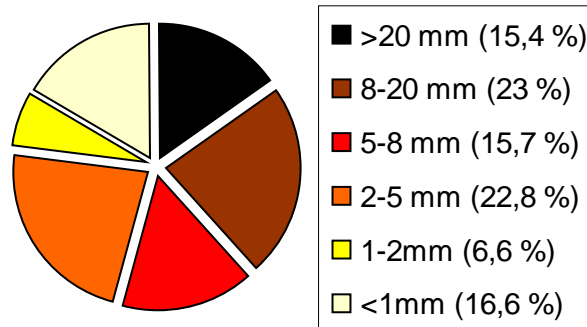


Figure 98 : Répartition granulométrique des déchets entrants dans l'installation VALORGA d'où provient le digestat CH.

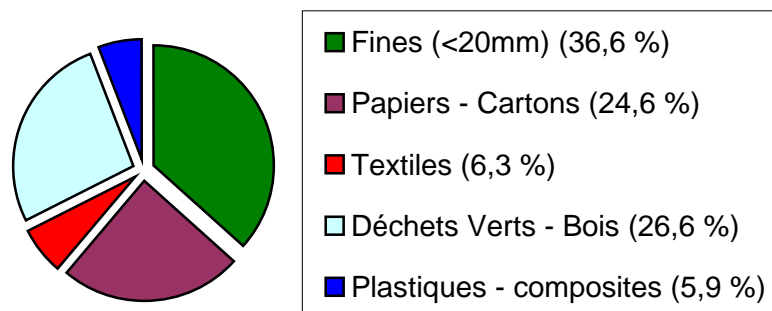


Figure 99 : Composition moyennes des déchets entrants dans l'installation VALORGA d'où provient le digestat CH.

Annexe 4 : Caractéristiques du déchet d'alimentation du pilote de digestion de laboratoire

Les déchets traités sont des ordures ménagères résiduelles ayant subi diverses étapes de pré-traitements.

Tout d'abord, le gisement est prétraité dans un tube rotatif dans lequel il réside entre 2 à 3 jours. Durant cette opération, se produisent une réduction granulométrique des particules ainsi qu'une pré-fermentation aérobie. En sortie de ce tube rotatif, le gisement est acheminé vers une chaîne de tri qui comprend un crible rotatif (30 mm), une séparation magnétique. Leurs caractéristiques principales sont détaillées ci-dessous.

A leur arrivée au laboratoire, les déchets ont été broyés à 10 mm puis stockés au congélateur.

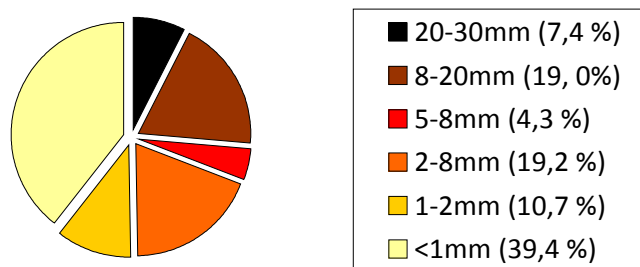


Figure 100 : Répartition granulométrique de la MS du déchet

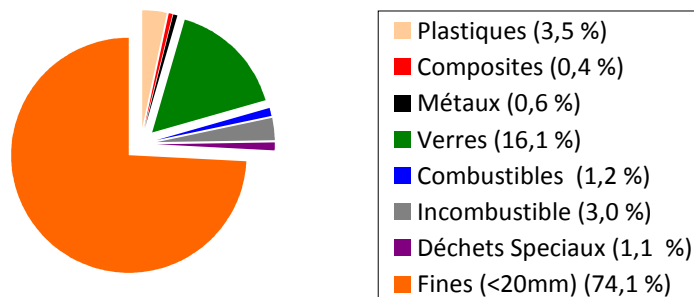


Figure 101 : Partitionnement de la MS du déchet.

Tableau 51 : Caractérisation chimique du déchet.

Analyse globale					
MS (%)	MV (% _{MS})	DCO solide (gO ₂ .kg ⁻¹ _{MS})	MOO (% _{MS})	COT (% _{MS})	N-NTK (% _{MS})
55,1	61,7	881 ± 10	25,18 ± 6,55	38,37 ± 7,18	0,92 ± 0,01
Comportement à la lixiviation (24 H, L/S de 10)			Matière organique		
pH	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	DCO _{soluble} (gO ₂ .kg ⁻¹ _{MS})	DCO _{soluble} (% _{DCO})	Protéines (% _{MV})	Lipides (% _{MV})
6,9	4456	108,3 ± 2,5	1,29 ± 0,3	4,79	1,07

Composition Van Sæst					
Fraction soluble (% _{MV})		Hémicellulose (% _{MV})		Cellulose (% _{MV})	
40,29		10,79		32,01	
Biodégradabilité anaérobie				Biodégradabilité aérobie	
PB (NL _{biogaz} .kg ⁻¹ _{MS})	PB (NL _{biogaz} .kg ⁻¹ _{MV})	PBM (NL _{CH₄} .kg ⁻¹ _{MS})	PBM (NL _{CH₄} .kg ⁻¹ _{MV})	DBO ₂₈ (gO ₂ .kg ⁻¹ _{MS})	Biodégradabilité aérobie (%)
212 ± 15	317 ± 23	138 ± 4	207 ± 6	752 ± 2	85,4

Annexe 5 : Caractérisation du digestat industriel VALORGA (dVJ).

Le milieu de digestion provient d'un réacteur industriel fonctionnant en régime mésophile et traitant des ordures ménagères résiduelles.

Le gisement de déchet traité est constitué d'ordures ménagères résiduelles et a subi un certain nombre de prétraitements, plus poussés que dans le cas du gisement présenté en Annexe 4

Tout d'abord, le gisement d'ordures ménagères est prétraité dans un tube rotatif dans lequel il réside entre 2 à 3 jours. Durant cette opération, se produisent une réduction granulométrique des particules ainsi qu'une pré-fermentation aérobie. En sortie de ce tube rotatif, le gisement est acheminé vers une chaîne de tri qui comprend un crible rotatif (30 mm), une séparation magnétique, un crible fin (12 mm) et un séparateur balistique (extraction des matériaux à forte densité comme le verre et les minéraux et à faible densité comme les plastiques). Le gisement final qui est acheminé vers l'unité de digestion anaérobie est alors assez homogène, composé de particules fines (< 12 mm) à très forte teneur en matière organique. Ce gisement de déchets possède en moyenne une teneur en matière sèche de 45 % et une teneur en matière volatile de 70 %.

Après digestion (temps de séjour compris entre 21 et 28 jours), le résidu de digestion (digestat) possède un taux de matière sèche de 17,8 % ainsi qu'un taux de matière volatile de 48,4 %_{MS}. Néanmoins, ces caractéristiques ont pu évoluer au cours du temps et seront détaillées lors de chaque utilisation. Sa densité est de 1,1 kg.L⁻¹.

Le digestat est stocké en chambre froide. Avant les tests de digestion réalisés au laboratoire, le digestat est entreposé pendant quelques jours dans une salle thermostatée à 35°C dans le but de dégrader la matière organique résiduelle et de limiter l'activité endogène du milieu.

Annexe 6 : composition de la solution d'éléments traces rajoutés aux tests d'activité méthanogène spécifique

Tableau 52 : Composition de la solution d'éléments traces.

Nutriments	Concentration (g.L ⁻¹)	Eléments trace	Concentration (g.L ⁻¹)
NH ₄ Cl	26,6	FeCl ₂ , 4 H ₂ O	2
KH ₂ PO ₄	10	CoCl ₂	0,27
MgCl ₂ , 6 H ₂ O	6	MnCl ₂ , 6 H ₂ O	0,12
CaCl ₂	2,27	NiCl ₂ , 6 H ₂ O	0,1
		ZnCl ₂	0,05
		H ₃ BO ₃	0,05
		CuCl ₂ , 2 H ₂ O	0,04

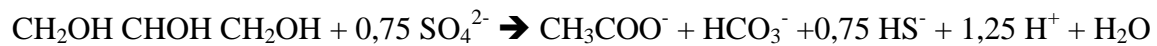
Annexe 7 : Caractéristiques des acides aminés

Tableau 53 : Caractéristique des acides aminés.

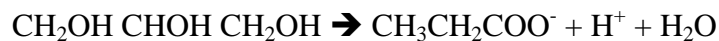
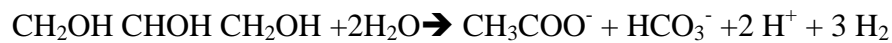
Acide aminé « i »	Formule moléculaire « F _m i »	Equivalent DCO (g _{DCO} ·g ⁻¹)	Caséine (% molaire) « τ _i »
Arginine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	1,0115	2,80
Histidine	C ₆ H ₉ O ₂ N ₃	1,0323	2,60
lysine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	1,5342	6,40
Tyrosine	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	1,6796	4,30
Tryptophane	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ N	1,8252	0,80
Phénylalanine	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	1,9394	4,00
Cystéine	C ₃ H ₆ O ₂ NS	0,600	0,10
Méthionine	C ₅ H ₁₁ O ₂ N _S	1,1812	2,50
Thréonine	C ₄ H ₉ O ₃ N ₄	1,0756	3,90
Serine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N	0,7619	7,60
Leucine/Isoleucine	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	1,8321	14,20
valine	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	1,6410	6,70
Glutamine	C ₅ H ₉ O ₄ N	0,9796	19,20
Aspartate	C ₄ H ₇ O ₄ N	0,7218	6,40
Glycine	C ₂ H ₅ O ₂ N	0,6400	3,00
Alanine	C ₃ H ₇ O ₂ N	1,0787	4,00
Proline	C ₅ H ₉ O ₂ N	1,5304	11,40
Acide aminé équivalent (équivalent caséine)	$\sum_i F_m i \cdot \tau_i =$ C _{5,208} H _{9,91} O _{2,676} N _{1,199} S _{0,026}	1,3093	

Annexe 8 : Chemins de dégradation du glycérol en conditions anaérobies (Qatibi, *et al.*, 1991)

En **présence de sulfates**, la stœchiométrie de dégradation anaérobie du glycérol peut être approximée par la relation suivante :



En **absence de sulfates**, la stœchiométrie de dégradation anaérobie du glycérol peut être approximée par les équations suivantes :



Annexe 9 : Produits de dégradation des acides aminés basés sur la réaction de Stickland ¹⁵

Tableau 54 : Produits de dégradation des acides aminés basés sur la réaction de Stickland.

Acide aminé « i »	Formule moléculaire « F _m i »	Produits de réaction (mol)								Caséine (% molaire) « τ _i »
		HAc	HPr	HBut	HVa	IN	IC	Autre	H ₂	
Arginine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	0,5	0,5	0	0,5	4	1	0	-1	2,8
Histidine	C ₆ H ₉ O ₂ N ₃	1	0	0,5	0	3	1	1	0	2,6
lysine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	1	0	1	0	2	0	0	0	6,4
Tyrosine	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	1	0	0	0	1	1	0,882	1	4,3
Tryptopha-ne	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ N	0	0	0	0	1	1	1,471	2	0,8
Phénylala- nine	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	0	0	0	0	1	1	1,176	2	4,0
Cystéine	C ₃ H ₆ O ₂ NS	1	0	0	0	1	1	0	0,5	0,1
Méthionine	C ₅ H ₁₁ O ₂ N ₅	0	1	0	0	1	1	0	1	2,5
Thréonine	C ₄ H ₉ O ₃ N ₄	1	0	0,5	0	1	0	0	-1	3,9
Serine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N	1	0	0	0	1	1	0	1	7,6
(Iso) Leucine	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	0	0	0	1	1	1	0	2	14,2
valine	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	0	0	1	0	1	1	0	2	6,7
Glutamine	C ₅ H ₉ O ₄ N	1	0	0,5	0	1	1	0	0	19,2
Aspartate	C ₄ H ₇ O ₄ N	1	0	0	0	1	2	0	2	6,4
Glycine	C ₂ H ₅ O ₂ N	1	0	0	0	1	0	0	-1	3,0
Alanine	C ₃ H ₇ O ₂ N	1	0	0	0	1	1	0	2	4,0
Proline	C ₅ H ₉ O ₂ N	0,5	0,5	0	0,5	1	0	0	-1	11,4
Acide aminé équivalent (équivalent caséine)	$\sum_i F_m i \cdot \tau_i =$ C _{5,208} H _{9,91} O _{2,676} N _{1,199} S _{0,026}	0,646	0,096	0,260	0,213	1,199	0,816	0,123	0,656	100

¹⁵ Il existe deux chemins réactionnel de fermentation des acides aminés : la réaction de Stickland (*i.e* fermentation par couple d'acides aminés oxydant/réducteur) et la fermentation d'acides aminés seul avec de l'hydrogène ou du CO₂ comme accepteur d'électrons externe. Néanmoins la réaction de Stickland est beaucoup plus rapide que la fermentation non couplée. En présence de plusieurs acides aminés, 90% de la fermentation est réalisée selon la réaction de Stickland.

Annexe 10 : Présentation de l'AMPTS (Automatic Methane Potential Test System)

L'organe central de mesure de l'AMPTS est constitué d'une cuve remplie d'eau qui peut analyser plusieurs voies en parallèle. Au fond de cette cuve sont disposés des clapets qui vont se remplir de biogaz produit par les réacteurs. Cette cuve est reliée à un ordinateur qui enregistre le volume de biogaz créé,

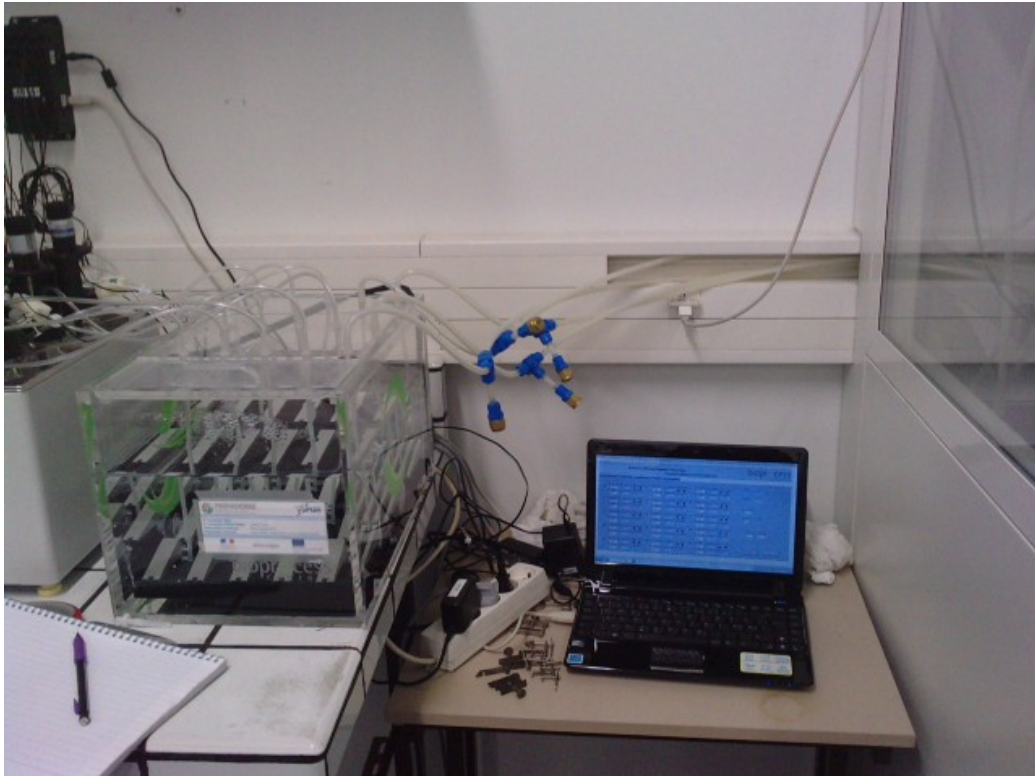


Figure 102 : Photographie du système de mesures du biogaz par AMPTS

Le biogaz créé circule dans le tuyau de connexion reliant le réacteur à la cuve de l'AMPTS. Quand le volume de biogaz arrivé à l'AMPTS correspond à un volume prédéfini, le clapet concerné se soulève, libère le biogaz créé et enregistre une impulsion dans le système de données sur l'ordinateur. Une impulsion correspond à un volume de biogaz prédéfini grâce à un étalonnage et ce volume de biogaz est directement enregistrée sur un fichier, Le fichier en format Microsoft Excel qu'il est possible de récupérer à la fin de l'expérience permet de connaître le volume de biogaz cumulé créé en fonction du temps exprimé en jours,

Il est possible de prélever un petit volume de biogaz pour en déterminer la composition en venant « piquer » avec l'aiguille du Micro Gas Chromatograph un septum placé entre les réacteurs et la cuve de l'AMPTS (organes en doré sur la Figure 102)

Annexe 11 : Détermination de la Matière sèche (MS) et matière volatile (MV)

La teneur en **Matière Sèche** (ou siccité) est déterminée par évaporation de l'eau présente dans l'échantillon,

Une masse M1 d'échantillon est pesée dans un creuset un porcelaine puis placé dans l'étuve à $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, jusqu'à masse constante selon la norme NF ISO 11465 (24 H sont suffisant pour des masses d'échantillons de l'ordre de la centaine de grammes),

Après refroidissement dans un dessiccateur, l'échantillon, de masse M2 est pesé, Le taux de matière sèche est obtenu comme suit :

$$MS(\%) = 100 \times \frac{M2}{M1}$$

La teneur en Matière Volatile correspond à la matière détruite par calcination de la matière sèche dans un four à moufle pendant au minimum 4H, selon la méthode normalisée de mesure de la perte au feu NT U 44-160, Elle s'exprime en pourcentage de la MS,

La masse M2 d'échantillon est placée dans un four à moufle pendant au minimum 4H (jusqu'à masse constante), Après refroidissement dans un dessiccateur, l'échantillon, de masse M3 est pesé, Le taux de matière volatile est déterminé comme suit :

$$MV(\%_{MS}) = 100 \times \frac{M2 - M3}{M2}$$

La matière minérale (MM), correspond aux cendres résiduelles après calcination,

$$MM(\%_{MS}) = 100 \times \frac{M3}{M2}$$

La MV est couramment assimilée à la matière organique.

Annexe 12 : Le Hyaric., *et al*, 2011.

Bioresource Technology 102 (2011) 822–827



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate

Ronan Le Hyaric^a, Caroline Chardin^a, Hassen Benbelkacem^a, Julien Bollon^a, Rémy Bayard^a, Renaud Escudie^b, Pierre Buffière^{a,*}

^a Université de Lyon, INSA-Lyon, LGCIE, 20 av. A. Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France

^b INRA, UR050, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Avenue des étangs, F-11100 Narbonne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2010

Received in revised form 30 August 2010

Accepted 31 August 2010

Available online 6 September 2010

Keywords:

Anaerobic digestion
Moisture content
Propionate
Specific methanogenic activity (SMA)
Dry processes

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity (SMA) of a fresh dry mesophilic digestate from a municipal solid waste digester plant. For this purpose, SMA tests were performed under mesophilic conditions into glass bottles of 500 mL volume used as batch reactors, during a period of 20–25 days. Propionate was used as substrate at concentrations ranging from 1 to 10 gCOD/kg. Four moisture contents were studied: 65%, 75%, 80% and 82%. Experimental results showed that propionate concentration and moisture content strongly influenced the SMA. The highest SMA was observed at a substrate concentration of 10 gCOD/kg (11.3 mgCOD gVS⁻¹ d⁻¹ for the second dose of propionate) and at a moisture content of 82% (7.8 mgCOD gVS⁻¹ d⁻¹ for the second dose of propionate, at a concentration of 5 gCOD/kg). SMA was found to decrease linearly when decreasing the moisture content.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The main ways of disposal for municipal solid wastes (MSW) in France are incineration and landfilling (ADEME, 2009). However, reduction of biodegradable wastes disposed into landfill, required by the European regulation (landfill directive 1999/31/EC), promotes the development of biological processes for the treatment of MSW. The anaerobic digestion, which consists in the decomposition of organic matter by micro-organisms in an oxygen free environment, is considered as a good alternative given that it produces biogas (and in particular methane) suitable for energy production and generates a digested residue (or digestate) that can be used as a fertilizer.

Contrary to sludge from wastewater treatment plants which is typically treated in low-solids (or wet) digesters, dry digestion processes, with total solid (TS) content ranging from 20% to 40%, are commonly used for the treatment of MSW (De Baere, 2006). However, high-solids reactors are more difficult to start up and control (Nopharatama et al., 1998). Mechanical structure of the digestion medium is still poorly known and industrial processes need improvements to increase reliability and decrease overall costs.

At the industrial scale, the moisture content of the reactor is adjusted by addition of fresh water and/or recycled liquid from liquid–solid separator (typically press filter) used for the post-treatment of the digestate. Operators have to adapt the amount of liquid added according to mechanical, rheological and biological parameters.

Parameters such as pH, moisture content or substrate concentration have been considered as important factors affecting the efficiency of the anaerobic digestion (Lay et al., 1997; Fernandez et al., 2010). Waste biodegradation in landfills is highly affected by water content, highlighted by the positive effect of leachate injection which increases biological reactions (Benbelkacem et al., 2010; Lay et al., 1998; Pommier et al., 2007). Indeed, water is essential to anaerobic digestion process because it dissolves nutrients and substrates and promotes diffusion of them through the porous medium to bacterial sites (Lay et al., 1997; Mora-Naranjo et al., 2004; Pommier et al., 2007).

The measurement of specific methanogenic activity (SMA), corresponding to the maximum methane production rate, can be used to assess the biomass activity in a reactor and to determine the potential loading rate capacity of anaerobic reactors (Ince et al., 1995). SMA tests are also used to detect unstable and toxic conditions (Nopharatama et al., 1998; Cho et al., 2005). The activity of microbial groups involved in anaerobic digestion process can be

* Corresponding author. Tel.: +33 472 438 478; fax: +33 472 438 717.
E-mail address: pierre.buffiere@insa-lyon.fr (P. Buffière).