



HAL
open science

**Conception de réacteurs de laboratoire et
développement d'approches numériques pour
l'optimisation du procédé de méthanisation en voie
solide et discontinu : plans d'expériences mixtes et
bootstrapping, modélisation couplée hydrodynamique et
biochimique**

Arnaud Coutu

► **To cite this version:**

Arnaud Coutu. Conception de réacteurs de laboratoire et développement d'approches numériques pour l'optimisation du procédé de méthanisation en voie solide et discontinu : plans d'expériences mixtes et bootstrapping, modélisation couplée hydrodynamique et biochimique. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2616 . tel-03420307

HAL Id: tel-03420307

<https://theses.hal.science/tel-03420307>

Submitted on 9 Nov 2021

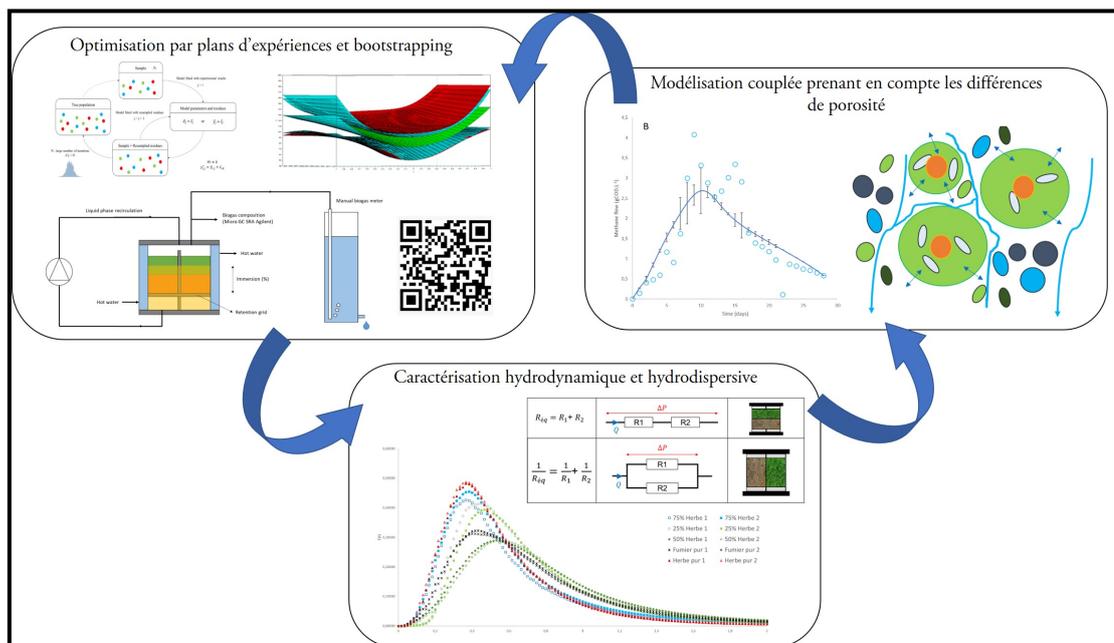
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Arnaud COUTU**

Conception de réacteurs de laboratoire et développement d'approches numériques pour l'optimisation du procédé de méthanisation en voie solide et discontinu : plans d'expériences mixtes et bootstrapping, modélisation couplée hydrodynamique et biochimique

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 5 juillet 2021

Spécialité : Génie des Procédés : Transformations intégrées de la matière renouvelable (EA-4297)

D2616

**Conception de réacteurs de laboratoire et
développement d'approches numériques pour
l'optimisation du procédé de méthanisation en voie
solide et discontinu : plans d'expériences mixtes et
bootstrapping, modélisation couplée
hydrodynamique et biochimique**

soutenue le 5 juillet 2021 devant le jury composé de :

Mme Isabelle Pezron (présidente)

M. Pierre Buffière (rapporteur)

M. Denis Dochain (rapporteur)

M. Fabrice Béline

Mme Sophie Laruelle

M. André Pauss (directeur de thèse)

M. Thierry Ribeiro (directeur de thèse)

Dans la vie rien n'est à craindre, tout est à comprendre

Marie Curie

La valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir

Albert Einstein

Notre vie vaut ce qu'elle nous a coûté d'efforts

François Mauriac

A ma mère

Abstract

This work aims to provide innovative solutions and perspectives to the current research work on solid state anaerobic digestion, using digital tools. The deliverables of this study are organized into a “digital toolbox” for engineers and researchers. Like the worker’s toolbox, this solution consists of several sections representing the three main digital applications for anaerobic digestion: optimization, hydrodynamics and modeling. Each part is linked with others to build a systemic approach identifying exchanges between them in order to form a complete solution exceeding the sum of its parts. This work was carried out around two substrates: straw cattle manure and damp grass. It was however designed to be transposed to any substrates.

The first step in this work was the reactors and gas counters conception to perform each of these steps at lower cost. This equipment was computer-aided designed after the characteristics were determined by calculation. The second step was to determine a different approach from experimental designs to increase the optimization efficiency using this tool. This method allows to optimize both the composition of each substrate and the different operating parameters values in a single experimental design combining factor design and mix design. The bootstrapping tool is also used to minimize the number of experiments while maintaining the results significance. In this study, the two substrates composition and two operating parameters were studied to maximize methane yield. The two substrates were cattle manure and damp grass, and the two studied parameters were immersion of the substrates and recirculation frequency of the liquid phase. The percolation is also a study subject: what is the purpose of optimizing the operating parameters if the liquid phase cannot percolate within the solid part? Therefore, the third step of this work is to study the liquid phase flow within the solid part under codigestion conditions according to its composition and stratification. This step allows to provide the flow characteristic parameter to propose a new stratification approach and to highlight the codigestion effect on the microporosity and macroporosity evolution. Finally, the microporosity and macroporosity evolution impact on biology was modeled in a single substrate model to provide an understanding tool and a first work step on a prediction tool integrating these phenomena.

The whole study allows to optimize the operating parameters, to ensure the functional aspect of an experiment and bring forward an understanding model of porosities evolution. It is not a definitive solution but a solution to substantiate, just as the toolbox is continuously renewed in innovative and more efficient tools.

Résumé

Ce travail de thèse a pour ambition d'apporter des solutions et des perspectives innovantes aux travaux de recherche actuels sur la méthanisation en voie solide, en s'appuyant sur les outils numériques. Les livrables de cette thèse s'organisent en « boîte à outils numériques » pour l'ingénieur, le chercheur et l'exploitant d'installation. Tout comme la boîte à outils de l'ouvrier, ils se structurent en plusieurs parties représentant les trois principales applications du numérique pour la méthanisation : l'optimisation, la caractérisation hydrodynamique et la modélisation. Le lien entre ces parties s'articule naturellement autour d'une approche systémique identifiant les échanges entre chacune de ces parties afin d'en former une solution complète dépassant leur somme. Ce travail a été réalisé autour de deux substrats : le fumier bovin pailleux et la tonte d'herbe, mais a été réalisé dans un esprit de transposition à tout autre substrat.

La première étape de ce travail a été la conception des réacteurs et compteurs de gaz permettant de réaliser chacune des parties ultérieures à moindre coût. Ce matériel a été conçu par ordinateur après avoir déterminé les caractéristiques nécessaires par le calcul. La seconde étape a été d'utiliser une approche différente des plans d'expériences afin d'accroître l'efficacité des optimisations réalisées à l'aide de cet outil. Cette approche permet d'optimiser à la fois la composition de chaque substrat et la valeur de différents paramètres opératoires en un seul plan d'expériences combinant plans factoriels et plans de mélanges. L'outil du Bootstrapping a été également utilisé afin de minimiser les expériences réalisées en conservant la même significativité des résultats obtenus. Dans cette étude, la composition de deux substrats et deux paramètres opératoires ont été étudiés pour maximiser la production de méthane : la composition en fumier bovin et en tonte d'herbe, l'immersion du massif solide et la fréquence de recirculation de la phase liquide. La problématique de percolation est également un sujet d'étude : à quoi cela sert-il d'optimiser les paramètres opératoires si la phase liquide ne peut percoler au sein du massif solide ? La troisième étape de ce travail réside dans l'étude de l'écoulement de la phase liquide au sein d'un massif en conditions de codigestion en fonction de sa composition et de sa stratification. Cette étape permet de fournir des paramètres caractéristiques de l'écoulement, de proposer une nouvelle approche de la stratification et de mettre en évidence l'effet de la codigestion sur l'évolution des microporosités et macroporosités. Enfin, l'impact de l'évolution des microporosités et macroporosités sur la biologie a été injecté dans un modèle à un seul substrat afin de fournir un outil de compréhension du phénomène et un premier pas vers la prédiction du phénomène.

L'ensemble de cette démarche permet donc d'optimiser les paramètres opératoires, de s'assurer de l'aspect fonctionnel d'une expérience et de proposer un modèle de compréhension globalisant les connaissances. Ce n'est pas une solution définitive mais une solution à étayer, tout comme la boîte à outils se renouvelle en outils toujours plus performants.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du programme de recherche MOCOPEE et soutenus par le financement du fond européen de développement régional FEDER.

Je tiens en tout premier lieu à remercier toutes les personnes qui ont rendu possible cette thèse. En premier lieu Thierry RIBEIRO et André PAUSS pour en avoir assuré la direction et m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien ce travail. Nous avons vécu des hauts et des bas, mais vous avez été bien plus que des directeurs de thèse. Je me souviendrai toujours des blagues de Thierry, des rushs de dernière minute, des corrections minute d'André, parfois des discussions dures mais nécessaires et surtout de l'esprit humain de l'équipe. Cela me fait très plaisir de continuer un bout de chemin avec vous après la thèse et de pouvoir vous appeler « collègues et amis ».

Merci à Vincent ROCHER, Sabrina GUERIN et Sam AZIMI pour leur intérêt tout au long de ces trois ans. Cela me faisait toujours plaisir de vous revoir notamment aux comités de pilotage et surtout autour des petits fours des séminaires MOCOPEE ! J'espère que nous continuerons à collaborer autour de sujets toujours plus intéressants. Merci à Laura ANDRE pour m'avoir accueilli, encadré et formé de manière rigoureuse sur la plateforme dédiée à la méthanisation, et pour son caractère qui m'a poussé à défendre mes idées. Avec le temps, j'ai pu trouver dans ce travail de recherche et d'enseignements un équilibre et j'ai appris à mieux me connaître et à me renforcer. Je remercie les rapporteurs de ce travail Denis DOCHAIN et Pierre BUFFIERE ainsi que les examinateurs Sophie LARUELLE, Isabelle PEZRON et Fabrice BELINE pour avoir accepté de s'intéresser à mes travaux.

En dehors des aspects administratifs, je veux remercier en particulier Stéphane MOTTELET, sans qui la majorité des travaux issus de ce doctorat n'auraient jamais vu le jour, et grâce à qui j'ai trouvé une vocation pour les mathématiques numériques, vocation que je pratique aujourd'hui à temps complet. Merci pour toutes ces connaissances que tu partages et pour tous ces moments où ton assurance sur des sujets pointus est déconcertante ! Je souhaite également remercier Manuel HERNANDEZ et Maël MERCIER-HUAT, les deux autres doctorants avec qui j'ai partagé ces trois ans intenses, pour leur amitié, pour leur soutien et leur aide, et pour toutes ces discussions scientifiques autour d'une bière ou d'un café, toujours plus intéressantes avec les années. L'équipe que j'ai connue au quotidien m'a permis de beaucoup apprendre sur moi-même et vos amitiés me sont aujourd'hui très précieuses.

Merci à l'ensemble des doctorants et enseignant-chercheurs qui ont apporté leur contribution à ces travaux, notamment Denis DOCHAIN pour son expertise sur l'identification et la modélisation de la méthanisation, Edvina LAMY pour m'avoir aiguillé sur les modèles hydrodynamiques et sur la mise en œuvre expérimentale des expériences liées aux traçages et Franco OTAOLA pour son aide sur la conception et l'impression 3D de réacteurs. Merci à Pauline LOUIS et Joseph FAYOLLE pour leurs relectures de mes travaux en anglais.

Un grand merci également à tous les chercheurs et enseignants qui m'ont ouvert leur porte pour avoir des discussions scientifiques intéressantes ayant fait avancer mon raisonnement : Nathalie ROBERT et Jean-Claude LAGUERRE sur les plans d'expériences, François-Xavier JOANNY et Lyes LAKHAL sur les connaissances numériques, François BUCHE sur l'impression 3D pour l'alimentaire et ses connaissances en biochimie et Delphine MAREK sur la chimie organique et la pédagogie, François-Xavier DE LUCA pour la démarche qualité et la pédagogie, Vincent HARDY pour sa gentillesse inébranlable, Fares CHARBEL, Robert RALAINIRINA et Victor ACHA pour leur sympathie. Merci Nathalie et Stéphanie pour m'avoir permis de réaliser mes premiers enseignements en école d'ingénieurs, j'y ai trouvé ma vocation ! Merci aux secrétariats de l'UTC et d'UniLaSalle Beauvais et en particulier à Véronique DESSAUX et Céline MAUHIN pour leurs patiences et pour avoir été aussi arrangeantes pendant ces 3 ans malgré toutes ces démarches de dernière minute et ce manque de tête ! Merci à toute l'équipe du GéoLab, en particulier Isabelle FAROUT, Julien DUQUENNOY et Laurent OUALLET pour m'avoir fait suffisamment confiance pour m'accorder un poste d'enseignant-chercheur en mathématiques numériques 4 mois avant la fin théorique de ma thèse, poste dans lequel je m'épanouie depuis septembre 2020.

Merci infiniment à celle qui partage ma vie pour m'avoir supporté pendant ces trois ans avec des hauts et des bas, et pour avoir supporté le rythme et l'implication qu'un doctorat nécessite. Merci à mes amis et ma famille pour votre soutien et vos encouragements, votre écoute et votre réconfort. Merci à mes grands-parents pour leur fierté et leur soutien indéfectible en toute circonstance, à Sylvio DUJANY, mon pépé, qui a construit les pièces de bois nécessaires au bon fonctionnement de mes expériences. Pépé tu es bien plus qu'un grand-père pour moi, tu as su me donner la fierté d'être un Homme. Merci à ma mère qui a toujours été présente surtout dans les moments difficiles. Merci à ma belle-mère qui a su remplacer de son mieux un père absent. Cette expérience de doctorat a été une véritable aventure personnelle et professionnelle que je n'aurais peut-être pas le courage de recommencer, mais que je ne regrette pour rien au monde.

Liste des publications et communications

Article dans une revue nationale à comité de lecture

Coutu, A., André, L., Mottelet, S., Azimi, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T. 2020. Conception de réacteurs et compteurs de gaz innovants pour la méthanisation en voie sèche à l'échelle laboratoire. *Techniques Sciences Méthodes*. 9, 71–82. <https://doi.org/10.36904/tsm/202009071>

Article dans une revue internationale à comité de lecture

Honvault, N., Houben, D., Firmin, S., Megloulou, H., Laruelle, F., Fontaine, J., Sahraoui, A.L.-H., Coutu, A., Lambers, H., Faucon, M.-P., n.d. Interactions between belowground traits and rhizosphere fungal and bacterial communities for phosphorus acquisition. *Functional Ecology* n/a. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.13823>

Silva, R.O., Torres, C.M., Bonfim-Rocha, L., Lima, O.C.M., Coutu, A., Jiménez, L., Jorge, L.M.M., 2018. Multi-objective optimization of an industrial ethanol distillation system for vinasse reduction – A case study. *Journal of Cleaner Production* 183, 956–963. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.179>

➤ Articles en cours de soumission

Coutu, A., Mottelet, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T. 2021. Methane yield optimization using mix response design and bootstrapping: application to dry anaerobic co-digestion process of cattle manure and damp grass. Soumis à publication dans *Bioresource Technology Reports*.

Coutu, A., Hernandez-Shek M.A., Mottelet, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. A coupling model for dry anaerobic digestion in batch reactors considering physical structure changes. Soumis à publication dans *Bioresource Technology Reports*.

➤ Articles en cours de rédaction

Coutu, A., André, L., Mottelet, S., Azimi, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. Design of innovative reactors and gas counters for dry anaerobic digestion study at laboratory scale.

Coutu, A., Lamy, E., André, L., Azimi, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. Stratification optimization in the solid-state anaerobic digestion of cattle manure and roadside grass.

Hernandez-Shek M.A., Coutu A., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T., 2021. Development and simulation of a pilot plug flow reactor (0.5 m³) for the optimization of the continuous dry anaerobic digestion of agricultural solid biomass.

Communications dans un congrès international avec comité de lecture

Coutu A., André L., Rocher V., Guérin S., Azimi S., Pauss A., Ribeiro T., 2019. Codigestion anaérobie en voie sèche : modélisation et optimisation des paramètres opératoires, validation du modèle par « bootstrapping ». In "6^{ème} Edition Wallonie/Nord de France de la Journée des Jeunes Chercheurs. Vers la conception de procédés éco-innovants". Mons, Belgique. 7 novembre.

Poster : Coutu, A., Mottelet, S., André, L., Lamy, E., Guérin, S., Azimi, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2019. A new simplified dry anaerobic digestion model, considering modified AM2 and MIM hydrodynamics models. 16th World Congress on Anaerobic Digestion. Delft, The Netherlands, 23-27th June.

Communications dans un congrès national avec comité de lecture

Coutu A., Mottelet, S., André L., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A., Ribeiro T., 2020. Méthode innovante pour l'optimisation des paramètres opératoires de la co-digestion anaérobie : application en voie sèche. Congrès Intechem Process, 11 février.

Poster : Coutu A., André L., Rocher V., Guérin S., Azimi S., Pauss A., Ribeiro T., 2018. Conception d'un outil de suivi des potentiels de méthanisation en phase sèche. Journées des Jeunes Chercheurs, UGéPE_Nord de France-GEPROC, Villeneuve d'Ascq, 20-21 novembre.

Poster : Coutu A., André L., Mottelet S., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A. and Ribeiro T., 2019. Optimisation des paramètres opératoires de la codigestion anaérobie en voie sèche, par utilisation de plans optimaux et validation du modèle par « bootstrapping ». 17^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Nantes, France, 15-17 octobre.

Poster : Coutu A., André L., Mottelet, S., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A., Ribeiro T., 2020. Optimisation des paramètres opératoires de la codigestion anaérobie en voie sèche et validation du modèle par « bootstrapping ». JRI Biogaz Innovation. France. 10 septembre.

Communications dans un congrès national sans comité de lecture

Coutu A., Mottelet, S., André L., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A., Ribeiro T., 2019. Méthanisation en voie sèche de biodéchets - Optimisation des conditions d'alimentation et tests en batch. Séminaire Mocopée. 19 novembre.

Coutu A., Mottelet, S., André L., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A., Ribeiro T., 2020. Une boîte à outils numériques pour la méthanisation en voie sèche : approche systémique par expérimentation et modélisation. Journée InnEAUvation, 17 novembre.

Poster : Coutu A., André L., Rocher V., Guérin S., Azimi S., Pauss A. and Ribeiro T., 2018. Approche systématique par modélisation et expérimentation des paramètres d'optimisation de la méthanisation en voie sèche. Séminaire Mocopée. Colombes, France, 4 décembre.

Poster : Coutu A., Mottelet, S., André L., Guérin S., Azimi S., Rocher V., Pauss A., Ribeiro T., 2019. Méthanisation en voie sèche de biodéchets - Optimisation des conditions d'alimentation et tests en batch. Séminaire Mocopée. Colombes, France. 19 novembre.

Table des matière

Introduction	16
Cadre et objectif	16
Contexte	18
Chapitre I : Bilan des connaissances	19
1. Nomenclature	20
2. Le principe de méthanisation	22
2.1. Histoire de la méthanisation.....	22
2.2. Diversité des secteurs et des substrats méthanisables.....	24
2.3. Intérêt environnemental et valorisation des produits	25
2.4. Procédés utilisés pour la méthanisation	28
2.4.1. Fonctionnement des digesteurs.....	29
2.4.2. Digestions à une ou deux étapes.....	29
2.4.3. Température de fonctionnement.....	30
2.5. Le processus de méthanisation.....	30
2.5.1. Les étapes biologiques de la méthanisation	30
2.5.1.1. Hydrolyse.....	30
2.5.1.2. Acidogenèse	31
2.5.1.3. Acétogenèse.....	31
2.5.1.4. Méthanogenèse	32
2.5.2. Les paramètres influents de la méthanisation	33
2.5.2.1. Température.....	33
2.5.2.2. pH et alcalinité.....	35
2.5.2.3. 2.5.2.3. Le rapport FOS/TAC.....	36
2.5.2.4. 2.5.2.4. Teneur en eau	36
2.5.2.5. 2.5.2.5. Le rapport I/S.....	37
2.5.2.6. 2.5.2.6. Le rapport C/N.....	37
2.5.2.7. 2.5.2.7. La teneur en fibres lignocellulosiques.....	37
2.5.3. Les inhibitions possibles	38
2.5.3.1. Les acides gras volatils (AGV)	38
2.5.3.2. L'azote ammoniacal.....	39
2.5.3.3. Les autres inhibiteurs	40
3. La méthanisation en voie solide	42
3.1. Définition et différence avec la méthanisation liquide	42
3.2. Avantages et Inconvénients	42

3.3.	Digesteurs de méthanisation en voie solide	43
3.3.1.	Procédés de méthanisation en voie solide continus	44
3.3.2.	Procédés de méthanisation en voie solide discontinue	51
3.4.	Prétraitements	53
3.5.	Verrous technologiques propres à la méthanisation en voie solide	53
3.5.1.	Codigestion et inhibitions	53
3.5.2.	Transferts hydriques et hydrodynamique	54
3.5.3.	Autres verrous technologiques	55
4.	La modélisation du procédé de méthanisation	58
4.1.	La cinétique biologique utilisée	58
4.1.1.	La cinétique d'ordre 1	58
4.1.2.	Les modèles cinétiques sans inhibition	61
4.1.3.	Les modèles cinétiques avec inhibition	62
4.2.	Les équilibres physico-chimiques	63
4.2.1.	Les équilibres liquide-gaz	64
4.2.2.	Les équilibres liquide-solide	66
4.2.3.	Autres équilibres	67
4.3.	Les modèles à approche théorique	68
4.3.1.	Le modèle ADM1	68
4.3.1.1.	Principe du modèle	68
4.3.1.2.	Autres modèles simplifiés	70
4.3.1.3.	Modifications de l'ADM1	72
4.3.2.	Les modèles prenant en compte l'hétérogénéité des systèmes de la méthanisation en voie solide	73
4.3.2.1.	Les transports de matière propres à la méthanisation en voie solide	73
4.3.2.2.	Le modèle à deux particules	73
4.3.2.3.	Le modèle à front de réaction	74
4.3.2.4.	Le modèle distribué	75
4.3.2.5.	Le modèle spatio-temporel	76
4.4.	Les modèles à approche empirique	77
4.4.1.	Le modèle logistique	77
4.4.2.	Le modèle de cinétique général	78
4.5.	Les modèles à approche stochastique	80
4.5.1.	Les modèles à régression linéaire multiple	80
4.5.2.	Les modèles à réseaux de neurones	82
5.	Objectif de la thèse et stratégie développée	84

Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	86
1. Nomenclature	86
2. Méthodologie des plans d'expériences.....	87
2.1. Définitions.....	87
2.2. Choix du plan d'expériences et du modèle utilisés.....	89
2.2.1. Les plans de degré 1	89
2.2.2. Les plans de degré 2	91
2.2.3. Les plans de mélange	92
2.3. Analyse des résultats et validation du modèle	94
3. Substrats et <i>inoculum</i> utilisés	96
4. Caractérisations physico-chimiques	97
4.1. Mesure en matière sèche et en matière organique	97
4.2. Mesure du FOS/TAC	97
4.3. Mesure du pH.....	97
4.4. Détermination du potentiel méthanogène (BMP)	97
4.5. Mesure de la porosité sèche et de la porosité apparente	98
5. Conception des réacteurs et compteurs de gaz à échelle laboratoire	99
5.1. Élaboration du cahier des charges.....	99
5.2. Conception et usinage des réacteurs et compteurs de gaz	101
5.3. Méthodologie expérimentale de validation.....	106
5.4. Caractéristiques des substrats et de l' <i>inoculum</i> employés pour la validation	108
5.5. Validation et discussion des réacteurs et compteurs de gaz.....	109
5.5.1. Résultats de l'étude de répétabilité et des bilans de masse	109
5.5.2. Performances des réacteurs utilisés	112
5.5.3. Résultats des expériences de traçage	112
5.6. Conclusion	113
Chapitre III : Optimisation de la production de méthane d'un procédé de méthanisation en voie solide par utilisation de plans d'expériences mixtes et bootstrapping	114
1. Nomenclature	115
2. Introduction	116
3. Materials and methods	118
3.1. Characteristics of substrates and inoculum used	118
3.2. Experimental set-up	119
3.3. Response surface methodology.....	121
3.4. Repeatability analysis	125

4.	Results and discussion.....	128
4.1.	Batch reactor performance	128
4.2.	Statistical analysis of the results	130
4.3.	Optimization of methane yield.....	133
4.4.	Repeatability study.....	135
4.4.1.	Coefficients confidence intervals	135
4.4.2.	Methane yield confidence intervals	137
5.	Conclusion.....	138
Chapitre IV : Caractérisation des défauts d'écoulement au sein du massif solide et optimisation de la stratification par un modèle de résistances équivalentes.		139
1.	Nomenclature	139
2.	Introduction	140
3.	Matériel et méthodes	140
3.1.	Substrats et <i>inoculum</i> utilisés.....	140
3.2.	Mise en place expérimentale.....	141
3.2.1.	Digestion anaérobie à échelle laboratoire	141
3.2.2.	Expériences de traçage et détermination des pertes de charge.....	143
3.3.	Caractérisation de la résistance hydraulique par analogie	145
3.4.	Caractérisation de l'écoulement par distribution des temps de séjours	147
3.5.	Modélisation des porosités observées	150
4.	Résultats et discussions	151
4.1.	Performance de la digestion anaérobie	151
4.2.	Caractérisation des résistances hydrauliques	152
4.3.	Élution du traceur en conditions saturées	155
4.3.1.	Courbes d'élution avant méthanisation.....	155
4.3.2.	Courbes d'élution au cours de la méthanisation.....	157
4.3.3.	Effet de la stratification sur la distribution des temps de séjour	159
4.4.	Modélisation du massif solide par représentation de réacteurs idéaux et réels ...	162
4.5.	Modélisation des paramètres hydrodispersifs	164
5.	Conclusions	166
Chapitre V : Création d'un modèle biologique pour la méthanisation en voie solide prenant en compte les différences de porosité au sein du massif solide		167
1.	Nomenclature	168
2.	Introduction	169
3.	Materials and Methods	171
3.1.	Mathematical model implementation.....	171

3.1.1.	Anaerobic digestion model and reaction kinetics	171
3.1.2.	Hydrodynamics model.....	172
3.1.3.	Model used	174
3.1.4.	Differential equations system	176
3.2.	Computational aspects	178
3.2.1.	Model calibration and validation	178
3.2.2.	Initialization	179
3.2.3.	Model verification	180
3.2.4.	Sensibility analysis	180
3.3.	Characteristics of substrate and inoculum used	181
3.4.	Hydrodynamic parameters used	181
3.5.	Experimental set-up	183
4.	Results and discussion.....	184
4.1.	Reactor performance	184
4.2.	Model calibration	185
4.3.	Model validation	186
4.4.	Sensibility analysis.....	187
4.5.	Hydrodynamics behavior of solutes.....	189
5.	Conclusion.....	190
	Conclusion générale et perspectives.....	191
	Références bibliographiques	196

Liste des tableaux

Tableau I : Résumé des avantages et inconvénients de la méthanisation comme solution de traitement des déchets (Guendouz et al., 2008 et Bollon, 2012).....	27
Tableau II : Avantages et Inconvénients de la méthanisation en voie humide et en voie solide (Rocamora <i>et al.</i> , 2020 ; André <i>et al.</i> ,2018).....	43
Tableau III : Cinétiques de dégradation d'ordre 1	60
Tableau IV : Paramètres étudiés par utilisation de modèles de régression linéaire multiple...	82
Tableau V : Formules statistiques utilisées pour la validation des résultats	96
Tableau VI : Contraintes de conception et solutions apportées	100
Tableau VII : Caractéristiques du montage.....	102
Tableau VIII : Caractéristiques de l'inoculum et du substrat	108
Tableau IX : Bilan matière sur les réacteurs tests	110
Tableau X : Caractéristiques chimiques de l'inoculum et des substrats utilisés.....	141
Tableau XI : Lois de Kirchoff pour les massifs solides	147
Tableau XII : Mesures de pertes de charge et calcul de la perméabilité d'après la loi de Darcy	153
Table 1: Chemical characteristics of inoculum and initial substrates used.....	119
Table 2: Field of study for optimization of methane yield.....	123
Table 3: Mix response design data for runs 1 & 2	124
Table 4: Repeatability analysis	126
Table 5: Analysis of variance on the final model (95 % confidence level)	131
Table 6: Analysis of variance on the regressors (95 % confidence level)	132
Table 7: Analysis of variance and bootstrapping on the coefficient's confidence intervals (90 % confidence level).....	136
Table 8: Peterson matrix of the simplified AM2 model.....	172
Table 9 : Peterson matrix of the model used.....	175
Table 10 : Initialization values for kinetic parameters	179
Table 11 : Chemical characteristics of inoculum and initial substrate used	181
Table 12 : Hydrodynamic parameters	182
Table 13 : LBR performances	185
Table 14 : Kinetic parameters estimation.....	186

Liste des figures

Figure 1: les 4 grands axes du programme MOCOPEE.....	18
Figure 2 : intérêts de la méthanisation (grdf.fr)	28
Figure 3 : Schéma global de la cinétique biologique de méthanisation	33
Figure 4 : Activité méthanogène en fonction de la température (Marchaim et al., 1992)	34
Figure 5 : Schéma du digesteur VALORGA (www.valorgainternational.fr)	45
Figure 6 : Schéma de l'installation ARKOMETHA (arkolia-energies.com)	46
Figure 7 : Photographie du procédé DRANCO (www.ows.be).....	47
Figure 8 : Schéma du composé KOMPOGAS (hz-inova.com)	48
Figure 9 : Schéma de la solution KOM+PRESS (hz-inova.com)	48
Figure 10 : Schéma du digesteur INEVAL (ineval.fr) ; Ineval, GAEC La Lougnolle Auzanneau	49
Figure 11 : Procédé Eisenmann, l'agitation et l'alimentation sont continues (eisenmann.com)	50
Figure 12 : Schéma de l'installation EASYMETHA (easymetha.com)	51
Figure 13 : GAEC du Bois Joly (sources : ARIA Energies, APESA)	51
Figure 14 : Digesteur de type garage (bioenergie-promotion.fr)	52
Figure 15 : Schéma des verrous technologiques présents dans la méthanisation en voie solide (André et al., 2018)	57
Figure 16 : Modèle ADM1 selon Batstone et al., 2002.....	69
Figure 17: Illustration des modèles de régression multilinéaire et de réseaux de neurones (Xu et al., 2015).....	83
Figure 18 : Représentation des points expérimentaux d'un plan factoriel à 2 facteurs (Goupy, 2006).....	90
Figure 19 : Représentation d'un plan composite à deux facteurs	92
Figure 20 : Plan de mélange en réseaux pour un mélange de 3 constituants	93
Figure 21 : Plan de mélange centré augmenté pour un mélange de 3 constituants	93
Figure 22 : Plan centré augmenté pour un mélange de 3 constituants	94
Figure 23 : AMPTS (<i>Source : bioprocesscontrol.com</i>)	98
Figure 24 : Schémas de conception réalisés en CAO et photographies des réacteurs et bouteilles de Mariotte	104
Figure 25 : Schéma global de mise en place de l'expérience de suivi de production de méthane	107
Figure 26: Production de biogaz de chaque réacteur test au cours du temps.....	110
Figure 27: Production de méthane de chaque réacteur test au cours du temps	111
Figure 28: Courbe d'élution du traceur au sein du massif solide pour la détermination du temps de séjour moyen	113
Figure 29 : Schematic representation of the lab scale experimentation set up.....	120
Figure 30 : Global schema of bootstrapping method	128
Figure 31: TS and VS content for solid and liquid phases for A : Run1, B : Run 2	129
Figure 32 : 3 (a, b): Coefficients impact on the methane yield for each run of experiments. 132	
Figure 33 : (a-f): Predicted methane yield for Run 1, according to the recirculation frequency and the immersion for a fixed composition.....	134
Figure 34 : (a, b) : Predicted methane yield for Run 2, according to the recirculation frequency and the damp grass composition	134

Figure 35 : Predicted methane yield confidence intervals for the second run (Methane production: green, ANOVA : blue, bootstrapping : red), depending on recirculation frequency and damp grass composition	137
Figure 36 Représentation schématique de la mise en œuvre expérimentale	142
Figure 37 : Mise en place expérimentale des expériences de traçage	144
Figure 38 : Correction de la conductivité	145
Figure 39 : Modélisation de l'écoulement par un réacteur piston à dispersion axiale et une cascade de réacteurs parfaitement agités continus	149
Figure 40 : Production cumulée de biogaz des essais de traçage	152
Figure 41 : Correspondance de la résistance hydraulique expérimentale à t=0 jours	154
Figure 42 : évolution des pertes de charge au sein des massifs solides au cours de la méthanisation	154
Figure 43 : Courbes d'élution pour chaque mélange à différents instants de la méthanisation : A : tout mélange confondu avant méthanisation. B : mélanges à 25%, 50% et 75% en herbe pendant la méthanisation. C : mélanges à 25%, 50% et 75% en herbe après méthanisation.	155
Figure 44 : Courbes d'élutions de chaque composition au cours du temps, A : mélange à 25% en Herbe. B : mélange à 50% en Herbe. C : mélange à 75% en Herbe. D : Comparaison des courbes d'élution avant méthanisation pour deux mélanges à 50% en Herbe en série et en parallèle	158
Figure 45 : Temps de séjours moyens déterminés pour chaque expérience	160
Figure 46 : Retard du traceur au cours du temps pour chaque essai	160
Figure 47 : Indice CP/VM au cours du temps pour chaque essai	162
Figure 48 : Élution comparée entre la courbe expérimentale et les simulations réalisées pour un réacteur piston à dispersion axiale et une cascade de réacteurs parfaitement agités continus.	163
Figure 49 : nombre de réacteurs parfaitement agités continus équivalents pour chaque élution	164
Figure 50 : Teneur en eau immobile représentant la microporosité obtenue pour chaque expérience par Hydrus 1D	165
Figure 51: Coefficient d'échange entre phases obtenue pour chaque expérience par Hydrus 1D	165
Figure 52 : Hydrodynamic parameters time dependency	183
Figure 53 : Schematic representation of the experimentation set up	184
Figure 54 : LBR performance A : methane yield, B : FOS concentration, C : methane flow for each LBR	185
Figure 55 Validation step on A: methane yield, B : methane flow and C : FOS accumulation	187
Figure 56 : Kinetic parameters sensibility for each state variable observed	188
Figure 57 : Absolute sensibility of kinetic parameters as a function of time for A: CH ₄ , B: CH ₄ flow and C: FOS	189
Figure 58 : Solutes concentrations inside mobile (A) and immobile (B) regions	189

Introduction

Cadre et objectif

Après la mise en évidence de la diminution d’ozone en Antarctique appelé « trou dans la couche d’ozone », la problématique de préservation de l’environnement a peu à peu pris place dans la politique mondiale. L’année 1971 voit naître l’organisation Greenpeace, organisation militante écologiste au Canada, en même temps que le ministère de la protection de la nature et de l’environnement en France, attribué à Robert Poujade. En 1972, le premier sommet de la Terre a lieu à Stockholm, le programme des Nations unies pour l’environnement (PNUE) et la journée mondiale de l’environnement voient le jour suivi en 1974 de la déclaration de Cocoyoc listant les facteurs provoquant la détérioration de l’environnement et le premier parti écologiste en France avec comme candidat aux élections présidentielles René Dumont.

La réglementation a bien évolué durant ces 30 dernières années, répondant à de nouveaux enjeux pour le développement durable et la préservation de notre environnement. Le second sommet de la Terre à Rio en 1992 voit naître la convention sur la diversité biologique et la COP (Conferences of the Parties). Cette convention introduit l’agenda 21, premier plan d’action signé par 182 chefs d’état formulant des recommandations dans différents domaines, dont la pollution, la gestion des ressources en eau et de l’assainissement et la gestion des déchets. La conférence de Kyoto en 1997 sur le changement climatique aboutit à la naissance du protocole de Kyoto en 2005 sur la réduction de 5% des gaz à effet de serre de chaque état signataire entre 2008 et 2012 afin de revenir au même niveau qu’en 1990. En France, la Charte de l’Environnement intègre en 2005 le droit français, instaurant le principe de précaution, le principe de prévention et le principe de pollueur-payeur. En 2009, la conférence de Copenhague sur le climat voit naître l’accord de Copenhague, qui prolonge l’accord de Kyoto avec comme objectif de limiter à 2°C le réchauffement climatique. La conférence de Paris sur le climat en 2015 conclu lors de la COP21, premier accord universel sur le climat, a pour ambition de réduire le réchauffement climatique à 1,5°C d’ici 2100. En France, la loi de transition énergétique pour la croissance verte en France du 17 août 2015 fixe l’objectif de réduction de 40% de ses émissions par rapport à 1990 à l’horizon 2030. La loi définit également d’autres objectifs avec notamment la réduction de la consommation énergétique de 50% en 2050 par rapport à 2012 avec une échéance à 20% en 2030, et une augmentation des énergies renouvelables à 23% de la consommation totale brute en 2020 et 32% en 2030, ce qui devra représenter 40% de la

production d'électricité et 38% de la consommation en chaleur. En 2014, les énergies renouvelables représentaient 14,6% de la consommation totale.

Pour atteindre ces objectifs, un outil de pilotage national, la programmation pluriannuelle de l'énergie, a été mis en place. Concernant la méthanisation, elle pose pour objectifs 8 TWh de production en 2023 et 12 TWh en 2030 en France contre 5,5 TWh en 2016, avec une réduction des coûts de 95€/MWh à 67 €/MWh en 2023 puis 60€/MWh en 2028. Ces objectifs de plus en plus ambitieux engendrent des exigences et incitations de plus en plus fortes sur les agglomérations françaises, sur la recherche et les industries.

D'autre part, la « révolution numérique », comme les révolutions industrielles avant elle, est une rupture avec le passé, induisant une transformation économique, politique et sociale de notre société. Le numérique représente le traitement de données informatiques à l'aide de systèmes électroniques construits sur des fonctions logiques. Depuis 1980, la révolution numérique suit son cours avec l'industrialisation de processeurs et permet de gagner toujours plus en productivité et en efficacité. Synonyme d'innovation et de futur, le numérique au sens large s'inscrit dans les technologies de demain : optimisation, modélisation, jumeau numérique, usine 4.0, réalité virtuelle, drones, etc. L'objectif de ce travail est donc d'utiliser l'outil numérique pour construire une boîte à outils numériques au service de l'innovation pour la méthanisation en voie solide.

Contexte

Ce travail de thèse a été cofinancé par l'Union Européenne grâce aux fonds FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) et par le programme de recherche MOCOPEE (Modélisation, Contrôle et Optimisation des Procédés d'Épuration des Eaux). L'Union Européenne accompagne, à travers ces financements, des projets locaux et concrets pour améliorer le quotidien de chacun.

Le programme de recherche MOCOPEE constitue un partenariat entre scientifiques, partenaires industriels et acteurs opérationnels autour des domaines du traitement des eaux usées urbaines. Le secteur de l'épuration est un secteur dynamique et évolutif auquel il faut s'adapter pour palier aux enjeux industriels et environnementaux de demain. MOCOPEE est un programme ayant pour but d'exploiter les ressources nécessaires avec sobriété et performance, de favoriser les cycles courts et valoriser au mieux la matière et l'énergie. Le programme MOCOPEE est né en 2014 et ce travail de thèse s'inscrit dans la seconde phase du programme engagée en 2018.

Quatre axes majeurs constituent le programme (Figure 1). Ce travail s'inscrit dans le 4^{ème} axe « Concepts innovants, recherche amont et valorisation des ressources », avec comme objectif la récupération et la valorisation de la matière au sein des stations d'épuration.

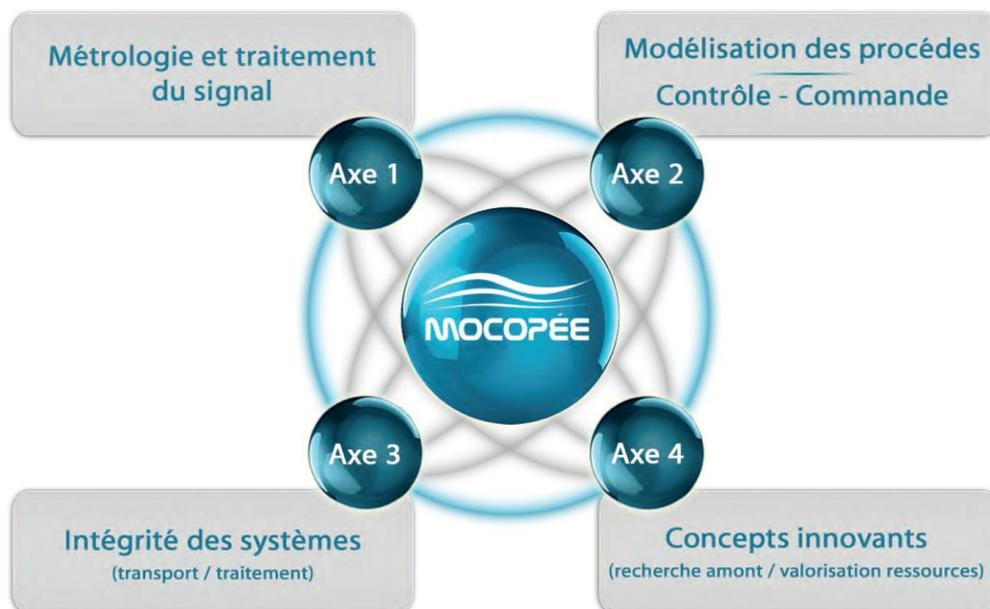


Figure 1: les 4 grands axes du programme MOCOPEE

Chapitre I : Bilan des connaissances

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie, est un processus naturel durant lequel de la matière organique est dégradée en absence d'oxygène par un consortium microbien en un biogaz riche en méthane et un résidu appelé digestat. Le biogaz peut être utilisé pour la production d'électricité et/ou de chaleur, de production de carburant ou injecté dans le réseau de gaz naturel après épuration. Ce procédé offre de nombreux avantages : production de gaz « vert », une énergie renouvelable non fossile et réduction des gaz à effet de serre, valorisation des déchets méthanisables, production d'un engrais naturel à partir du digestat. Au niveau économique, la méthanisation permet de créer des emplois locaux non délocalisables, de favoriser le maintien d'une agriculture française et de proposer une alternative écologique aux carburants traditionnels. Les quatre secteurs les plus favorables au développement de ce procédé sont le secteur agricole, le secteur industriel, le secteur des boues urbaines et celui des déchets ménagers (Thual *et al.*, 2013).

La méthanisation est divisée en deux voies de traitement : la méthanisation en voie liquide ou en voie solide. La méthanisation en voie solide est définie comme celle traitant des matières caractérisées par un taux de matière sèche supérieur à 15 % massiques. Cette dernière existe depuis plus de 20 ans à travers différents procédés (Li *et al.*, 2011) et induit ses propres avantages, inconvénients et verrous technologiques. L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'utilisation de nouveaux outils et méthodologies expérimentales afin d'optimiser la production de biogaz du procédé de méthanisation en voie solide. Pour cela, une connaissance du phénomène de méthanisation et des différents outils et méthodes mis en œuvre est requise. Ces connaissances font l'objet du présent état de l'art.

Une première partie est dédiée à l'origine de la méthanisation, le processus et le contexte de la méthanisation en France. Une seconde partie est dédiée à l'utilisation des plans d'expériences pour optimiser la production de méthane d'un procédé de méthanisation. Une dernière partie concerne les différents modèles utilisés pour simuler le procédé de méthanisation en voie solide.

1. Nomenclature

BMP Potentiel méthanogène	v_{max} Taux maximum de production de méthane
AGV Acides Gras Volatils	t_{lag} Temps d'acclimatation de la biomasse
FOS Concentration en acides gras volatils	μ Taux de croissance
TAC Alcalinité du milieu	μ_{max} Taux de croissance maximal
C fraction en carbone	μ_i^A Potentiel chimique du composant i dans la phase A
N fraction en azote	μ_i^{A*} Potentiel chimique du composant i pur dans la phase A
MS Matière sèche	K_S Constante de demi-saturation
MO Matière organique	K_C Constante cinétique de Contois
MB Matière brute	K_I Constante d'inhibition
GNV Gaz naturel pour véhicule	K_H Constante de Henry
CIVE Cultures intermédiaires à vocation énergétique	G Enthalpie libre
FFOM fractions fermentescibles des ordures ménagères	G Concentration en produits gazeux
AGLC Acides gras à longue chaîne (LCFA en anglais)	H Entropie
DCO Demande Chimique en Oxygène	T Température
v Vitesse de dégradation de l'espèce i à la concentration C_i	V Volume
θ Coefficient stoechiométrique associé à l'espèce i	P Pression
k Constante liée à la vitesse de réaction	P_i Pression partielle du composant i
C_i Concentration de l'espèce i	$P_{gaz,i}$ Pression partielle du composé i dans la phase gaz
b_i Ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce i	X Concentration en biomasse
n_i Quantité de matière de l'espèce i à la température T	X Substrat solide
C_0 Concentration initiale de l'espèce considérée	B Concentration en micro-organismes
t Temps	γ Fraction de méthane dans le biogaz
V_{CH_4} Volume de méthane cumulé	f_i^A Fugacité du composant i au sein de la phase A
$V_{CH_4,max}$ Potentiel de production de méthane	γ_i^L Coefficient d'activité du composé i dans la phase L
ρ Rendement final	ϕ_i^V Coefficient de fugacité du composé i dans la phase V
S Concentration en matière organique	$v_{i,T}$ Vitesse du transfert liquide-gaz
S_0 Concentration en matière organique initiale	k_L Coefficient de transfert liquide-gaz
K_h Constante d'hydrolyse	a Surface spécifique

S_{C^+} Concentration en cations	a_2 Fraction de biomasse emporté par convection liquide
S_{A^-} Concentration en anions	τ Fonction des teneurs en eau
$\varphi_{T,i}$ Taux de transfert massique spécifique à l'espèce i à la température T	ω Teneur en eau
r_D Vitesse de diffusion	ω_R Teneur en eau maximale
D_e Coefficient de diffusion	ω_{min} Teneur en eau minimale
S_G Concentration interne en soluté dans les germes	X Concentration en carbone organique dans le substrat solide
S_D Concentration interne en soluté dans les déchets	Δ Constante stoechiométrique
L_G^2 Diamètre au carré des germes	ω_0 Teneur en eau initiale
L_D^2 Diamètre au carré des déchets	X_{NB} Concentration en substrats non dégradables
α Fraction de biomasse emportée par convection liquide	θ Fonction de dégradation
D_S Coefficient de diffusion	$Y_{G/X}$ Rendement de méthane produit
q Vitesse darcienne	G Quantité totale de méthane produite
ρ_{max} Constante de Monod	h Concentration maximale en micro-organismes
K_S Constante de Monod	a_i Coefficients de chaque variable x_i , aussi appelées régresseurs
$g(S)$ Fonction d'inhibition liée à l'acidogénèse	a_{ii} Coefficient quadratique du facteur x_i^2
$f(S)$ Fonction d'inhibition liée à l'hydrolyse	a_{ij} Impact de l'interaction des paramètres i et j
a_1 Fraction de substrat emporté par convection liquide	x_i Facteurs d'étude

2. Le principe de méthanisation

2.1. Histoire de la méthanisation

La découverte de la méthanisation remonte à 1776. Alessandro VOLTA, physicien et chimiste lombard, intrigué par les gaz inflammables des marais proches de sa maison, préleva des capsules de miasmes et parvint à en extraire la fraction inflammable représentée par le méthane. Il mena alors de multiples expériences afin de déterminer le protocole d'ignition de la fraction inflammable et il établit le lien entre putréfaction des plantes et production de gaz inflammable. Quelques années plus tard, en 1787, Antoine LAVOISIER donne au méthane le nom de *gaz hidrogenium carbonatrum*. La méthanisation est également naturellement présente dans le tube digestif de certains insectes et ruminants comme les termites et les vaches ([Moletta, 2015](#)).

En 1808 débutent les premières méthanisations agricoles avec le chercheur britannique Humphrey Davy par la démonstration de production de méthane par la décomposition de lisier de canard. En 1868, l'agronome Jules Reiset détecte le dégagement d'un gaz combustible en étudiant le comportement de l'azote dans les fumiers. En 1876, Herter démontre que la digestion anaérobie des boues de station d'épuration s'effectue dans des proportions stœchiométriques. En 1897, le premier digesteur anaérobie est construit près de Bombay, à Matunga en Inde par les Anglais, soit plus de 100 ans après sa découverte ([connaissancedesenergies.org](#)). De nouvelles utilisations du méthane se développent ainsi, notamment pour éclairer les rues du Royaume-Uni. En 1884, l'expérience de Ulysse Gayon, élève de Pasteur, permet de quantifier une quantité produite de 100 L de gaz inflammable pour un mètre cube de fumier chauffé à 35 °C. Ce n'est qu'en 1892 que la fraction inflammable du gaz issu de la digestion anaérobie est définitivement nommée méthane à l'issue d'un congrès international de nomenclature chimique à Genève ([Congrès de nomenclature chimique de Genève de 1892](#)). Les travaux menés successivement par Bunsen (1856), Hoppe-Steyler (1886) et Omelianskii (1900) ont permis de déterminer le schéma réactionnel de la méthanisation comme une succession d'étapes permettant d'obtenir des acides gras volatils, puis des alcools avant de devenir du méthane. Söhngen (1906) réalise dans sa thèse un bilan des connaissances acquises sur la microbiologie de la méthanisation. Enfin, Buswell conçoit la description fondamentale des différentes étapes de la digestion anaérobie en 1920.

L'intérêt pour la méthanisation revient d'actualité entre les deux guerres mondiales, essentiellement aux États-Unis et au Royaume-Uni pour palier au manque de carburant. De

nombreux digesteurs voient le jour dans les années 1930-1940, essentiellement couplés avec les stations d'épuration des eaux usées pour méthaniser les boues. Dans les années 1940-1950, quelques unités produisent du gaz de fumier dans les fermes agricoles en manque d'énergie. Le premier choc pétrolier de 1973 amplifie cette tendance avec une flambée de près de 20 % des cours du pétrole. La méthanisation connaît alors son premier véritable essor. Elle met aussi en valeur l'utilisation du digestat issu de la méthanisation comme un engrais à forte valeur nutritionnelle (Daniel *et al.*, 2015). Les chocs pétroliers de 1979, puis celui plus récent de 2008 ont provoqué de plus en plus d'intérêt pour les sources d'énergies alternatives. De plus, les années 2000 amènent avec elles une montée en puissance de la problématique environnementale.

Les premières installations modernes se font en France au début des années 2000, en Alsace et en Bretagne. Un tarif d'achat pour l'électricité produite est mis en place en 2002 pour la cogénération avec production de chaleur. Ce tarif est réévalué en 2006 puis en 2011, car jugé trop faible. La première injection de biométhane dans le réseau de gaz naturel de GRDF est réalisée en 2011. En 2012, 241 sites de valorisation de biogaz sous forme d'électricité, de chaleur ou par injection directe sont recensés, puis 848 en 2014 dont 578 en France (Douard, 2015). En 2015, les tarifs d'achat de l'électricité impactent fortement l'équilibre économique des unités. La loi de transition énergétique de 2015 fixe un objectif de 10 % de la consommation nationale de gaz issus de la méthanisation pour 2030, ce qui représente 8 TWh en 2023 puis 12 TWh en 2030. Début 2019, le programme de programmation pluriannuelle de l'énergie 2019-2023, document stratégique de pilotage de la transition énergétique, tend à viser la neutralité carbone en 2050 en France avec un objectif de 40 % du mix des énergies renouvelables en 2030. Ce document crée de nombreuses inquiétudes en ce qui concerne la réduction des coûts et des objectifs relativement ambitieux pour 2030. La production d'énergie renouvelable et le traitement des déchets sont au cœur de la politique actuelle et la filière de la méthanisation est vouée à s'accroître de manière conséquente. Toutefois les objectifs fixés à l'échelle nationale nécessitent une optimisation et un perfectionnement du procédé lui permettant de faire face aux échéances qui lui sont imposées.

2.2. Diversité des secteurs et des substrats méthanisables

La méthanisation est un procédé pouvant s'appliquer à toute matière de nature organique qui n'est pas trop ligneuse. Les substrats qui sont méthanisés aujourd'hui sont :

- Les effluents d'élevage tels que fumiers et lisiers
- Les résidus de culture et cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE)
- Les boues issues d'industries non alimentaires et d'épuration des eaux usées
- Les biodéchets tels que les déchets de restauration et les déchets issus de l'industrie agroalimentaire : rejets d'abattoirs, graisses, fruits et légumes, etc.
- Les déchets verts non lignocellulosiques tels que les déchets de tonte
- Les ordures ménagères de nature organique (FFOM)

Ces substrats montrent la diversité des secteurs dans lesquels la méthanisation est utilisée. Chaque substrat est caractérisé par son potentiel méthanogène (BMP) correspondant au volume maximal de méthane produit par unité de masse organique du substrat considéré lors du processus de méthanisation. Le BMP dépend directement de la quantité de matière organique présente au sein du substrat considéré. L'objectif de cette mesure est de quantifier la production de méthane potentielle pour dimensionner l'installation expérimentale, principalement le compteur de biogaz et le réacteur (Ribeiro *et al.*, 2020). Le BMP repose sur la prédiction théorique de l'équation de Buswell (1933) permettant de calculer la production théorique de méthane si tout le substrat a été dégradé (Lesteur *et al.*, 2010). La méthode standard pour déterminer le BMP consiste à mettre le substrat à dégrader en présence d'un *inoculum* à une température fixée et en absence d'oxygène. Le ratio *inoculum*/substrat (S/I) est de l'ordre de 3 en matière organique (MO). Le potentiel méthane diffère grandement en fonction des substrats utilisés, du taux en matière sèche, de la saisonnalité, *etc.* Ainsi, du fumier avec un taux de matière sèche inférieur à 18% donne un BMP de $240 \text{ Nm}^3\text{CH}_4 \cdot \text{T}_{\text{MO}}^{-1}$ contre $203 \text{ Nm}^3\text{CH}_4 \cdot \text{T}_{\text{MO}}^{-1}$ pour du fumier avec un taux de matière sèche supérieur à 25% (Degueurce *et al.*, 2016a). De plus, le BMP dépend directement de la composition chimique du substrat et de la biodégradabilité de celui-ci. Le BMP des lipides est deux à trois fois supérieur à celui des sucres et protéines. Ainsi de manière générale, plus un substrat est riche en lipides et plus son BMP est élevé. La structure globale et locale du substrat peut également limiter l'accessibilité aux micro-organismes et donc diminuer d'autant la biodégradabilité du substrat. Plusieurs méthodes de détermination du BMP ont été mises en place. C'est notamment le cas de l'AMPTS (Automatic Methane Potential Test System) permettant de déterminer le BMP d'échantillons

de manière automatisée. Les échantillons sont de petit volume (inférieur à 400 mL), les tests doivent donc être réalisés en triplicats avec un coefficient de variation inférieur à 15% pour être valides.

2.3. Intérêt environnemental et valorisation des produits

La méthanisation est un procédé qui s'intègre parfaitement dans la politique environnementale actuelle. Le processus permet de traiter des déchets organiques et donc de diminuer la quantité de déchets à traiter par d'autres filières. Cela permet notamment de traiter des déchets organiques gras ou très humides, généralement non compostables en l'état. Le grand intérêt de la méthanisation est de fournir deux produits valorisables : le biogaz et le digestat.

Le biogaz est constitué majoritairement de méthane (CH_4), partie inflammable et source d'énergie. Le biogaz est également constitué de dioxyde de carbone (CO_2), et de résidus de composés indésirables (principalement H_2S , H_2O). Le biogaz doit être épuré de ces molécules indésirables, car ces composés entraînent une corrosion des procédés de valorisation. Le biogaz peut être valorisé de différentes manières, en fonction des débouchés et infrastructures en place :

- Dans un moteur de cogénération afin de produire simultanément de l'électricité et de la chaleur avec un rendement brut global de 80 %. En France, le biogaz converti en électricité provient pour 54 % des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND), pour 5 % des stations d'épuration et pour 41 % des réacteurs agricoles en 2019 (EBA, 2019).
- Par injection dans le réseau de gaz naturel avec un rendement brut global de 98 %. En France, le biogaz injecté dans les réseaux provient pour 6 % des ISDND, pour 8 % des stations d'épuration et pour 86 % des réacteurs agricoles.
- Dans une chaudière à gaz afin de produire de la chaleur à utiliser sur place. Cette valorisation peut être utilisée pour diminuer les consommations d'énergie liées au chauffage des locaux et des méthaniseurs.
- En tant que gaz naturel pour véhicule (bioGNV). La filière des biocarburants est en hausse constante ces 5 dernières années et représente en février 2020 une flotte de 21500 véhicules et en France dont 3000 bus (Torregrossa, 2020).

En ce qui concerne l'injection de biogaz dans les réseaux de gaz naturel et l'utilisation de GNV, le biogaz doit être épuré, c'est-à-dire que le CO_2 est également éliminé pour obtenir un biogaz riche à 97 % au minimum en méthane. Ce biogaz épuré est appelé biométhane.

Le digestat quant à lui représente les matières résiduelles au procédé de méthanisation. Il est composé de matières organiques, de minéraux dissous, d'eau ainsi que des éventuels composants indésirables non méthanisables tels que les plastiques et métaux lourds. Le digestat est riche en azote, phosphore et potassium et l'azote est généralement en partie sous forme ammoniacale dans la phase liquide du digestat. Le digestat peut être stocké, subir une séparation solide-liquide, un séchage ou un post-traitement avant de retourner au sol comme engrais naturel. Plusieurs post-traitements existent, notamment pour transformer le digestat solide en copeaux plus faciles à épandre et moins volumineux (Bakx *et al.*, 2009). L'utilité de ces post-traitements est :

- La réduction des coûts de stockage, d'épandage et des coûts de transport
- L'amélioration de la qualité fertilisante pour concurrencer les engrais chimiques

Une fois la séparation liquide solide effectuée, la phase solide du digestat peut être épandue, séchée ou bien compostée. La phase liquide peut être épandue, filtrée, subir un traitement biologique ou bien une nouvelle séparation telle qu'un stripping pour évacuer les gaz dissous, une précipitation ou une évaporation pour maîtriser la concentration de la phase liquide.

Par rapport aux autres filières de traitement des déchets, la méthanisation offre donc de nombreux avantages : par rapport au compostage, elle permet de récupérer le potentiel énergétique de la matière traitée tout en conservant le potentiel fertilisant du digestat (Couturier *et al.*, 2001). Les digesteurs anaérobies peuvent aussi devenir autosuffisants en chaleur grâce à la production de biogaz alors que la demande énergétique des procédés aérobies nécessite des opérations comme le brassage ou l'injection d'oxygène qui nécessitent de l'énergie extérieure (Fricke *et al.*, 2005). La méthanisation permet également une suppression des odeurs du biogaz par combustion des composés odorants et une meilleure dégradation des composés organiques volatils. Par rapport à l'incinération, la méthanisation permet de produire de l'énergie supplémentaire avec la production du biogaz au lieu d'uniquement valoriser la chaleur de combustion. Elle permet également d'éviter les rejets de fumée dans l'atmosphère et de dégager beaucoup moins de CO₂ grâce à l'effet « puits de carbone ». L'ensemble des avantages et contraintes est synthétisé dans le Tableau I (Guendouz *et al.*, 2008 et Bollon, 2012). Un schéma des avantages de la méthanisation est représenté en Figure 2. Les avantages de la méthanisation en font un procédé d'intérêt pour répondre aux grands enjeux environnementaux actuels (Whitaker, 2017).

Tableau I : Résumé des avantages et inconvénients de la méthanisation comme solution de traitement des déchets (Guendouz et al., 2008 et Bollon, 2012).

Impacts	Avantages	Inconvénients
Impacts environnementaux		
Emprise au sol	Réduite par rapport au compostage	
Recyclage	Oui par amendement organique	Collecte séparative ou tri poussé
Odeurs	Maîtrisées	Traitement de l'air si nécessaire
Pollution des sols	Restauration de la teneur en humus	Veiller à la teneur en contaminants
Pollution des eaux	Faible consommation d'eau	
Réduction des émissions de gaz à effet de serre	Substitution à une énergie fossile et effet de stockage de carbone	Le biogaz doit être valorisé
Production des résidus	Faible	Collecte séparative en amont doit être correctement valorisée
Émissions gazeuses	Excellente qualité de la combustion du méthane et absence d'émissions d'aérosols	
Rejets visibles	Aucune fumée	
Transport de déchets	Distances courtes	Nécessite une taille minimale
Bruit	Faible	
Impacts énergétiques		
Consommation	Faible consommation	
Production d'énergie	Oui	Le bilan énergétique dépend des usages de l'énergie
Gisement potentiel en France	Centaines de milliers de tonnes équivalents pétrole	
Impacts économiques		
Coût de la collecte	Faible avec une desserte fréquente	Élevé si collecte spécifique
Nécessité de tri	Réduit dans le cas d'une collecte séparative des déchets organiques	Tri mécanique en usine complexe en absence de collecte séparative

Coût du traitement	Inférieur à celui de l'incinération et équivalent à la fourchette haute des coûts des compostages	Le coût total dépend du coût de la collecte et la quantité de déchets sauvé de l'incinération est supérieure à celui du compostage
Investissements spécifiques	Plus faible que pour l'incinération	Plus élevé que le compostage
Coût d'exploitation	Modéré	
Valorisation organique	Opportunité pour la commercialisation	Prix de vente nul en première approche
Valorisation du biogaz		Dépend du tarif d'achat de l'énergie, nécessite des mesures spécifiques en faveur des énergies renouvelables et des déchets

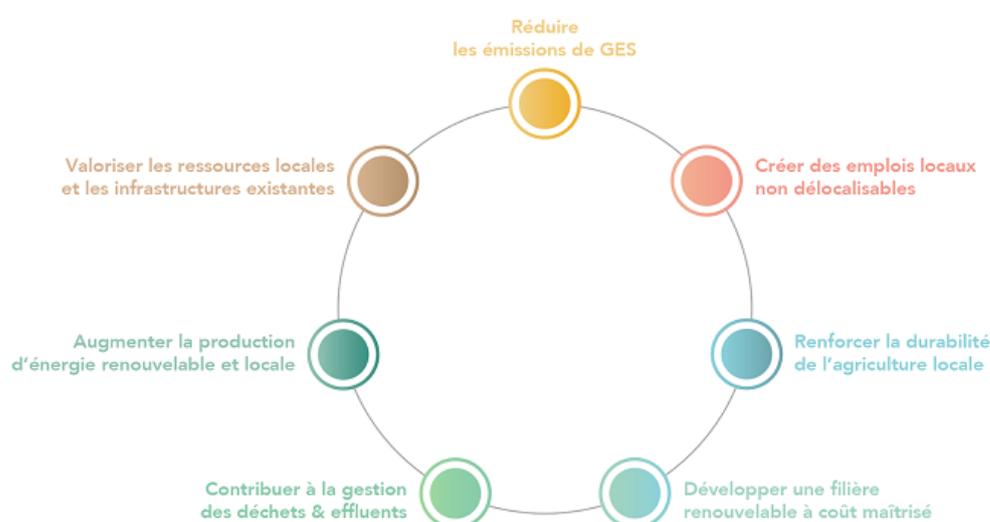


Figure 2 : intérêts de la méthanisation (grdf.fr)

2.4. Procédés utilisés pour la méthanisation

Le procédé utilisé pour la méthanisation est appelé un digesteur, en référence à la digestion anaérobie. Il peut également porter le nom de réacteur ou méthaniseur. Il s'agit d'une cuve étanche au gaz, dans laquelle le processus de méthanisation se réalise. Le biogaz est généralement récupéré en haut de cuve et un système d'agitation est mis en place pour assurer une homogénéisation du contenu de la cuve, une mise en contact de la matière organique dégradable avec les micro-organismes et pour éviter une accumulation de biogaz au sein du réacteur.

2.4.1. Fonctionnement des digesteurs

L'efficacité d'un digesteur est directement liée à son mode de fonctionnement et sa géométrie. Il existe de nombreuses technologies de digesteurs, chacun ayant sa propre forme. Ces différentes formes seront explicitées dans la partie 3.3 pour la méthanisation en voie solide. Il existe deux grandes catégories de digesteurs : les digesteurs horizontaux et verticaux. Le digestat est souvent partiellement soutiré à la base du digesteur et réinjecté avec les substrats entrants afin d'ensemencer le déchet à traiter et améliorer sa dégradation. Trois modes de fonctionnement existent :

- Continu : c'est le mode de fonctionnement le plus utilisé en industrie. Le digesteur est alimenté en substrat et soutiré en digestat de façon permanente. Cela permet de conserver un volume et une production de biogaz constante au cours du temps
- Discontinu : le substrat est injecté dans le digesteur en une seule fois. Une fois la méthanisation terminée, le digestat est vidé et le réacteur est de nouveau rempli.
- Semi-continu : il s'agit d'un fonctionnement hybride entre les deux derniers modes de fonctionnement. Dans ce cas, il y a une alternance entre les remplissages et les soutirages au sein du digesteur. Ce fonctionnement est davantage utilisé pour la méthanisation à petite échelle.

Il existe donc deux modes de fonctionnement : le réacteur agité et le réacteur piston. Le réacteur agité est un digesteur continu ou discontinu dont le brassage permet d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel. Le réacteur piston est un digesteur continu sous forme de colonne au sein de laquelle la matière se déplace par tranche de l'alimentation au soutirage sans agitation. La dégradation de la matière organique se fait donc tout au long de la colonne. Il existe des technologies qui mêlent ces deux modes de brassage explicitées dans la partie 3.3.

2.4.2. Digestions à une ou deux étapes

La digestion anaérobie ou méthanisation peut se réaliser en une seule étape. Dans ce cas, les 4 étapes de la méthanisation : hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse sont réalisées dans un seul digesteur. La majorité des digesteurs industriels fonctionnent selon ce principe, soit 90% en 2010 (Baere, *et al.*, 2010). Dans les procédés à deux étapes, le schéma réactionnel est séparé en deux : l'hydrolyse et l'acidogénèse se produisent dans un digesteur puis l'acétogénèse et la méthanogénèse s'effectuent dans un autre digesteur. Ce concept a été développé pour pallier aux problèmes d'inhibitions par la production trop importante d'AGV lors de la dégradation de certains substrats, et diminuer le temps total de méthanisation. Bien

que ce concept semble plus intéressant, cette technologie entraîne un surcoût et une plus grande complexité de maîtrise de l'ensemble de l'installation. Enfin, les digesteurs à une étape supportent de plus grandes fluctuations d'alimentation en substrats.

2.4.3. Température de fonctionnement

La méthanisation peut être menée dans différentes gammes de températures : en conditions psychrophiles, mésophiles ou thermophiles. Chacune de ces gammes des températures induit une population de micro-organismes différente et donc une production en biogaz différente pour un même substrat (Kim *et al.*, 2006 ; Chae *et al.*, 2008 ; Khalid *et al.*, 2011).

En conditions psychrophiles, la température est inférieure à 20°C, mais la production de méthane est réduite de quasiment 20% par rapport aux conditions mésophiles (Chae *et al.*, 2008). Les conditions thermophiles correspondent à une température de fonctionnement comprise entre 50°C et 70°C. Les conditions thermophiles permettent généralement une meilleure production de méthane avec l'augmentation de la température, qui a aussi pour effet d'hydrolyser plus rapidement la matière organique. Toutefois cela représente une plus forte dépense énergétique, et la forte température peut mener à une production d'ammoniac plus importante provoquant des inhibitions. La section 2.5.2 résume les interactions entre température, pH et inhibitions possibles.

2.5. Le processus de méthanisation

2.5.1. Les étapes biologiques de la méthanisation

2.5.1.1. Hydrolyse

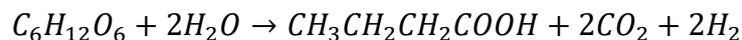
Le premier processus biochimique de la méthanisation est l'hydrolyse. Durant cette étape, les macromolécules contenues dans le substrat (majoritairement les lipides, protéines et glucides) sont hydrolysées en monomères et oligomères hydrosolubles à l'aide d'enzymes sécrétées par des micro-organismes hydrolytiques (Goel *et al.*, 1998 ; Sanders *et al.*, 2000 ; Zhang *et al.*, 2007). En fonction du substrat traité, les monomères obtenus peuvent varier. Cette première étape est souvent considérée comme étant l'étape limitante de la méthanisation pour des substrats lignocellulosiques (Vavilin *et al.*, 1996 ; Batstone *et al.*, 2002 ; Myint *et al.*, 2007 ; Zhang *et al.*, 2007 ; Amani *et al.*, 2010 ; Ge *et al.*, 2016).

Les protéines sont converties en acides aminés (Batstone *et al.*, 2002), en polypeptides et ammoniums (Sanders *et al.*, 2001). Les lipides sont convertis en acides gras à longues chaînes et en glycérol (Batstone, *et al.*, 2002 ; Cirne, *et al.*, 2007). Les hydrates de carbone de type

cellulose et hémicellulose sont convertis en monosaccharides de type glucose, galactose et fructose (Tong *et al.*, 1990). La lignine est partiellement hydrolysable en différents composés aromatiques pouvant être utilisés par certains micro-organismes, mais elle est considérée comme quasiment non biodégradable en conditions anaérobies (Peres *et al.*, 1992).

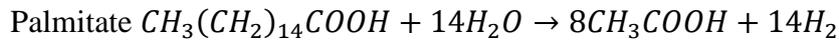
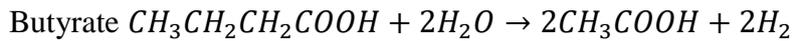
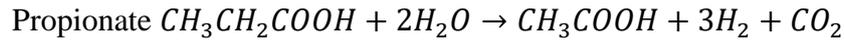
2.5.1.2. Acidogenèse

La seconde étape du processus de méthanisation est l'acidogenèse. Les bactéries responsables de cette étape sont les bactéries acidogènes. Durant cette étape, les produits de l'hydrolyse sont transformés en acides gras volatils (AGV), en alcools (éthanol et propanol), en dioxyde de carbone et partiellement en hydrogène. Plusieurs voies de dégradation existent lors de cette étape, comme la dégradation des monosaccharides (Batstone *et al.*, 2002). Les acides gras produits à l'issue de cette étape peuvent être accepteurs ou donneurs d'électrons (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991). D'autres composés peuvent être produits par la dégradation des sucres tels que du lactate et des alcools lorsque le pH devient acide. Les bactéries responsables de l'acidogenèse sont des bactéries dont le développement est rapide en comparaison avec celles responsables des étapes suivantes. Elles tolèrent des pH relativement bas allant jusque 5 (Bayard et Gourdon, 2001) et sont moins sélectives par rapport au substrat que les bactéries méthanogènes (Yu *et al.*, 2004). Le taux de croissance de ces bactéries est 30 à 40 fois plus rapide que les méthanogènes. Ces acides vont ensuite être transformés durant l'étape d'acétogenèse.



2.5.1.3. Acétogenèse

L'étape d'acétogenèse est l'étape de formation de l'acétate à partir des produits des deux précédentes étapes. Les bactéries acétogènes sont sensibles au pH, elles sont anaérobies strictes et possèdent une croissance lente en comparaison avec les autres étapes biochimiques (Zinder, 1993). Durant cette étape, les acides issus de l'acidogenèse nécessitent des accepteurs d'électrons, rôle que remplit l'hydrogène (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991 ; Batstone, *et al.*, 2002).



Ces réactions sont thermodynamiquement défavorables et ne peuvent se produire qu'à une pression partielle en hydrogène très faible et une concentration en produits très faible ([Batstone et al., 2002](#) ; [Siriwongrungson et al., 2007](#)). L'hydrogène doit donc être consommé afin que la réaction d'oxydation des AGV soit thermodynamiquement possible.

2.5.1.4. Méthanogenèse

La dernière étape du processus de digestion anaérobie est la méthanogenèse. Deux voies métaboliques sont possibles pour produire le méthane : la méthanogenèse acétoclastique (a) et la méthanogenèse hydrogénoclastique (b) :



La méthanogenèse acétoclastique produit environ 70% du méthane total ([Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991](#)). Deux voies métaboliques existent selon les archées concernées : lors de l'acétogénèse, certaines bactéries consomment des acides gras volatils et produisent du H_2 , c'est ce que l'on appelle l'homoacétogénèse. D'autres archées consomment du dioxyde de carbone et de l'hydrogène lors de la méthanogenèse : c'est la méthanogenèse hydrogénoclastique ([Batstone et al., 2002](#)). La méthanogenèse hydrogénotrophe permet de réduire la pression en H_2 , et est donc nécessaire au bon fonctionnement du processus de méthanisation. Cela permet d'assurer le bon déroulement de l'acétogénèse car selon le principe de Le Chatelier, une trop forte pression d'hydrogène freine voire stoppe la réaction d'acétogénèse, ce qui a pour effet une accumulation d'acides gras volatils et un risque d'inhibition par acidose. Les micro-organismes responsables de l'étape de méthanogenèse sont les archées. Ce sont des microorganismes ayant des caractéristiques métaboliques et une structure membranaire différente des bactéries procaryotes. Les archées sont caractérisées par un développement lent et une forte sensibilité au pH ([Bayard et Gourdon, 2001](#)). Un pH idéal est compris entre 6,5 et 8.5 pour cette étape afin d'éviter toute inhibition ([Moletta, 2015](#)). L'ensemble de ces étapes est schématisé en Figure 3.

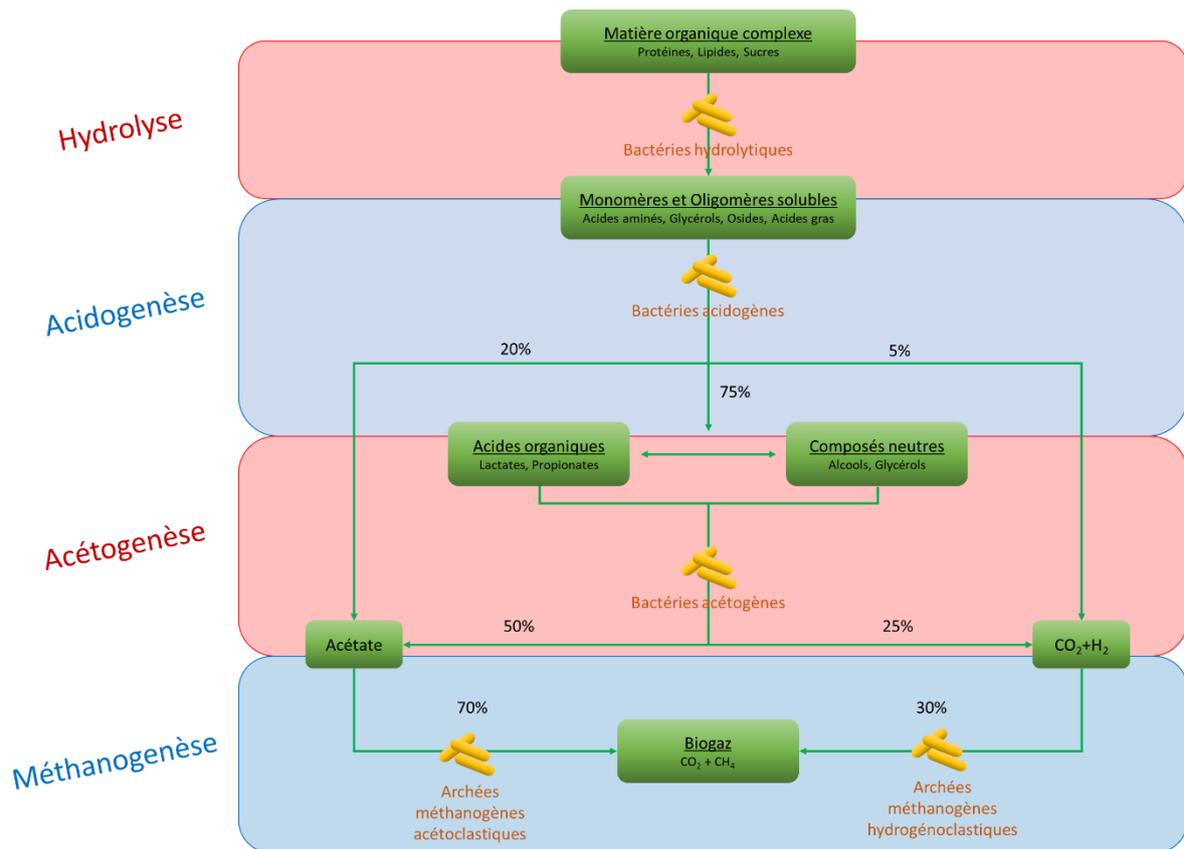


Figure 3 : Schéma global de la cinétique biologique de méthanisation

2.5.2. Les paramètres influents de la méthanisation

Plusieurs paramètres physiques influent directement sur le phénomène de méthanisation. Connaître l'impact de ces paramètres sur le phénomène permet de mieux le contrôler, voire de l'optimiser.

2.5.2.1. Température

La méthanisation étant un phénomène biologique, la température est donc un paramètre crucial pour le bon déroulement du processus. Trois plages de températures sont utilisées : psychrophile (entre 4°C et 15°C), mésophile (entre 20°C et 40°C), thermophile (entre 45°C et 70°C) (El-Mashad *et al.*, 2004 ; Batstone, *et al.*, 2002). Les flores bactériennes se développant à chaque palier de températures sont différentes. Les conditions psychrophiles entraînent des grands besoins d'inoculations et des cinétiques très lentes de production de méthane, ce pourquoi peu d'études existent sur cette plage de températures (Dev *et al.*, 2019 ; Saady *et al.*, 2016). Les températures opératoires les plus classiquement utilisées sont 35°C et 55°C même si les conditions mésophiles sont d'avantage étudiées de par leur besoin réduit en chauffage et

la stabilité du processus (Riggio *et al.*, 2017). La Figure 4 illustre l'effet de la température sur le taux de croissance des bactéries méthanogènes (Marchaim *et al.*, 1992). Malgré une stabilité moindre et des risques d'inhibition par l'ammonium plus grands, la dégradation thermophile permet une cinétique de dégradation plus rapide.

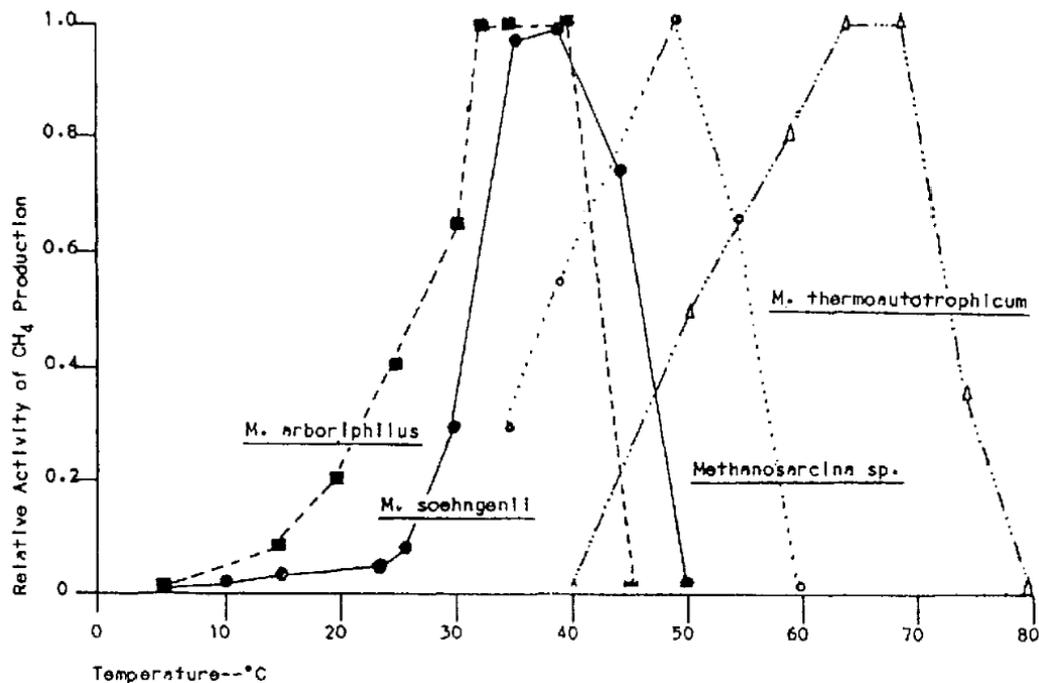


Figure 4 : Activité méthanogène en fonction de la température (Marchaim *et al.*, 1992)

Faire varier la température induit une modification des conditions thermodynamiques. Cela a pour effet de modifier les voies métaboliques et peut provoquer la mort des bactéries à cause de phénomènes de lyse cellulaire. Cela influence également sur l'activité enzymatique, modifiant la vitesse d'hydrolyse (Veeken et Hamelers, 1999 ; Mata-Alvarez *et al.*, 2005). L'augmentation de la température affecte directement les vitesses de dégradation de la matière organique suivant la loi d'Arrhenius : augmenter la température en amont de l'optimum implique une augmentation des vitesses de dégradation. Augmenter la température en aval de l'optimum induit une baisse des vitesses de dégradation due à l'augmentation de l'énergie nécessaire à la maintenance cellulaire et au renouvellement cellulaire. La température a un impact sur les cinétiques biologiques, mais également sur les équilibres chimiques entre les espèces présentes dans le milieu, et sur les équilibres entre phases. Enfin, la méthanisation est un procédé globalement endothermique nécessitant un apport de chaleur pour se dérouler dans les

meilleures conditions possibles. Une variation de température soudaine ou répétée due à une panne ou un dysfonctionnement peut provoquer une perte irrémédiable de la production de méthane ainsi que des impacts à plus long terme sur la communauté microbienne (Batstone, *et al.*, 2002).

2.5.2.2. pH et alcalinité

Tout comme la température, le pH joue un rôle conséquent dans le bon déroulement du processus de méthanisation. Il impacte particulièrement les équilibres chimiques dans les différentes étapes de la méthanisation. La complexité du processus de méthanisation rend la prévision du pH difficile à réaliser (Mata-Alvarez *et al.*, 2005). Toutefois il est facile de contrôler ce paramètre en agissant dessus par ajout d'espèces chimiques ayant un rôle tampon. Les AGV, ions ammonium et les bicarbonates permettent ainsi d'agir sur le pH. Chacune de ces espèces prédomine dans différentes plages de pH allant de 5 à 8. Le pH peut également altérer le bon fonctionnement des micro-organismes, majoritairement sensibles au pH. En effet, chaque micro-organisme possède un domaine de fonctionnement optimal, généralement proche du pH neutre. Les bactéries hydrolytiques sont peu affectées par les variations de pH (Veeken *et al.*, 2000), tout comme les bactéries acidogènes. Par contre les bactéries acétogènes et les archaea méthanogènes sont beaucoup plus sensibles aux variations de pH (Bayard et Gourdon, 2001). De plus, le pH peut avoir des effets indirects sur les micro-organismes : le pH influe sur les équilibres ammoniac-ammonium et sur les concentrations en AGV, ce qui peut provoquer une augmentation de la toxicité des micro-organismes (Borja *et al.*, 1996) ayant pour effet de ralentir les cinétiques du processus. Le pH peut avoir des effets sur chaque étape du processus de méthanisation :

- Hydrolyse : un faible pH peut provoquer une concentration d'AGV provoquant un ralentissement de l'hydrolyse sur certains substrats tels que les déchets particuliers et les ordures ménagères (Veeken *et al.*, 2000 ; Elefsiniotis *et al.*, 1996). Il est aussi possible de booster l'hydrolyse en agissant sur le pH : le pH optimal est compris entre 5,5 et 6,5 (Kothari *et al.*, 2014). Les boues primaires par exemple ont un pH optimal à 6,5 (Sanders, *et al.*, 2000).
- Acidogénèse et Acétogénèse : un pH optimal peut exister en fonction des substrats utilisés même si globalement le pH optimal de l'étape d'acidogénèse est compris entre 5,5 et 6,5 (Kothari *et al.*, 2014) : la gélatine possède un pH optimal de 5,9 à 6 (Yu et Fang, 2003), le butyrate et le propionate ont des pH optimaux de 4,5 à 5 et 5 à 6

respectivement pendant l'étape d'acétogénèse (Kim *et al.*, 2004). Un pH neutre est favorable à l'étape d'acétogénèse (Xu *et al.*, 2015).

- Méthanogénèse : La dernière étape de méthanisation possède également des pH optimaux pour éviter les inhibitions et assurer une production optimale de méthane. Ces valeurs sont entre 5,5 et 7,5 (Kothari *et al.*, 2014 ; Guendouz *et al.*, 2008 ; Savant *et al.*, 2004 ; Boopathy *et al.*, 1996).

Le pH est souvent ajusté par l'ajout de composés externes comme le bicarbonate de sodium (Amani *et al.*, 2010) et dépend de la capacité tampon du milieu. Le carbonate, le phosphate, l'ammonium et les acides gras volatils participent en particulier à la capacité tampon du milieu (Sun *et al.*, 2016), mais les composés les plus influents sur l'alcalinité restent les carbonates et l'ammoniac. Ces derniers apparaissent lors du traitement de substrats riches en composés azotés.

2.5.2.3. 2.5.2.3. Le rapport FOS/TAC

Les acides gras volatils ou AGV (également dénommés FOS en allemand pour Flüchtige Organische Säuren) majoritairement présents dans le processus de méthanisation sont l'acide acétique, l'acide butyrique et l'acide propionique (Riggio *et al.*, 2017). L'acide acétique est directement converti en méthane durant le processus de méthanisation tandis que les autres acides sont d'abord transformés (Lu *et al.*, 2008). Les AGV sont donc indispensables au bon déroulement du processus de méthanisation. Toutefois, une trop grande concentration d'AGV entraîne une inhibition du procédé appelée acidose. Une proportion maîtrisée entre l'alcalinité et la concentration d'AGV doit donc être maîtrisée pour éviter toute inhibition (Zeshan *et al.*, 2012). Ce rapport est communément représenté par l'indice FOS/TAC pour représenter le rapport entre les acides gras volatils et la capacité tampon du milieu. Il est recommandé que cet indice soit compris entre 0,3 et 0,4 pour garantir une production optimale de méthane (Mézes *et al.*, 2011).

2.5.2.4. 2.5.2.4. Teneur en eau

L'eau est un facteur non négligeable dans le processus de méthanisation. C'est un élément vital à la survie des micro-organismes qui ne représente pas moins de 80% de leur masse cellulaire. C'est aussi la molécule permettant la solubilité le transport des matières organiques vers les micro-organismes, elle assure donc le lien entre micro-organisme et matière. Les phénomènes de transports assurent cette mise en contact : la diffusion permet de transporter les solutés du milieu poreux initial vers les micro-organismes (Mora-Naranjo *et al.*, 2004 ; Pommier *et al.*,

2007) et la convection permet d'homogénéiser la phase liquide et ainsi équilibrer les apports en nutriments entre les micro-organismes. C'est aussi un réactif et un produit dans différentes réactions lors des différentes étapes du processus. Il a donc un rôle dans la vitesse des différentes réactions et son rôle est d'autant plus important qu'il s'agit d'un réactif nécessaire au procédé de méthanisation.

Le seuil d'humidité minimale pour le processus de méthanisation est de 13% en masse d'eau par rapport à la masse sèche du substrat (Pommier *et al.*, 2007). L'humidité a un fort impact sur les différentes étapes de méthanisation. Ainsi, la vitesse de consommation du propionate est divisée par 3,5 en conditions thermophiles lorsque le taux d'humidité diminue de 82% à 65%, tout comme l'acétate (Le Hyaric *et al.*, 2011). La teneur en eau est donc un paramètre à ne pas négliger pour assurer le bon fonctionnement d'un procédé de méthanisation.

2.5.2.5. 2.5.2.5. Le rapport I/S

L'*inoculum* est la source de microorganismes du processus de méthanisation. Inoculer un milieu, c'est fournir au procédé un apport en microorganismes, en nutriments et en eau. Les caractéristiques de l'*inoculum* sont des facteurs clés influençant directement l'efficacité du processus (Degueurce *et al.*, 2016). Ainsi, un inoculum déjà acclimaté aux conditions expérimentales permettra un démarrage plus stable et plus rapide du processus (Motte *et al.*, 2013). Enfin, la teneur en matière organique et la capacité tampon sont également des facteurs importants au sein de l'*inoculum*. Le rapport entre la quantité totale de matière organique apportée par l'*inoculum* et celle apportée par le ou les substrats, noté I/S, impacte ainsi directement la stabilité et l'efficacité de la production de méthane (Degueurce *et al.*, 2016).

2.5.2.6. 2.5.2.6. Le rapport C/N

La mesure du rapport Carbone / Azote ou C/N des intrants a également un impact sur la méthanisation : un substrat possédant un rapport C/N inférieur à 20 sera facilement dégradé, tandis qu'un substrat ayant un rapport C/N supérieur à 30 entraîne une consommation trop rapide de l'azote par les méthanogènes et donc un rendement en méthane plus faible (Hernandez-Shek *et al.*, 2016).

2.5.2.7. 2.5.2.7. La teneur en fibres lignocellulosiques

La dégradabilité d'un substrat d'origine agricole est très liée à sa composition en fibres lignocellulosiques : lignine, cellulose et hémicellulose. Si la teneur en lignine est trop forte, la structure interne du substrat ne sera pas accessible aux microorganismes et donc non dégradée.

La teneur en fibres est également ce qui fait que l'hydrolyse est l'étape limitante pour la dégradation des substrats agricoles (Yang *et al.*, 2015). Le prétraitement peut être une solution à une forte teneur en fibre, notamment altérant la structure de la lignine et en augmentant la surface spécifique de réaction (Zhang *et al.*, 2014). Cette solution est toutefois peu utilisée en dehors du broyage mécanique à cause du coût que cela entraîne.

2.5.3. Les inhibitions possibles

2.5.3.1. Les acides gras volatils (AGV)

Les acides gras volatils représentent une grande famille de molécules : les acides formiques, acétiques, propioniques, butyriques, isobutyriques, valériques, isovalériques, caproïques et isocaproïques. Ces molécules sont des acides organiques à courtes chaînes avec un squelette allant jusque 6 atomes de carbone. Les AGV sont produits lors de l'étape d'acidogenèse et consommés lors des étapes d'acétogenèse et méthanogenèse. Leur concentration est directement liée au pH (Fukuzaki *et al.*, 1990, Veecken *et al.*, 2000, Hu *et al.*, 2005) qui entraîne une augmentation des concentrations des acides non dissociés lorsque sa valeur décroît.

Pour que la méthanisation se déroule de manière optimale, il est nécessaire d'éviter les accumulations d'AGV, donc que leur vitesse de consommation soit la même que leur vitesse de production. Il existe certaines conditions opératoires qui peuvent perturber cet équilibre, tel que la présence de toxines (Ahring *et al.*, 1995 ; Pullammanappallil *et al.*, 2001) ou une surcharge de matière organique hydrolysée (Ahring *et al.*, 1995 ; Borzacconi *et al.*, 1997 ; Pullammanappallil *et al.*, 2001). Une trop forte accumulation d'AGV peut provoquer un fort ralentissement des cinétiques réactionnelles à chaque étape du processus, et donc impacter directement la production de méthane : il s'agit d'une inhibition appelée acidose (Gourdon et Vermande, 1987 ; Ahring et Westermann, 1988). Durant l'étape d'hydrolyse, l'inhibition de l'activité biologique se produit si la concentration en AGV devient suffisamment forte et l'inhibition limite à 60% de l'hydrolyse des hydrates de carbone pour une concentration donnée (Lu *et al.*, 2006, Siegert et Banks, 2005). Durant l'étape d'acidogenèse, l'activité biologique se réduit à partir d'une certaine concentration d'AGV (Aguilar *et al.*, 1995). Enfin pour les étapes d'acétogenèse et de méthanogenèse, une concentration trop forte d'AGV provoque l'inhibition des phénomènes de dégradation des acides, réduit la croissance cellulaire voire provoque la décroissance de la population d'archaea (Barredo et Evison, 1991 ; Vedrenne *et al.*, 2007 ; Wang *et al.*, 2009 ; Nielsen *et al.*, 2007).

Selon l'acclimatation des micro-organismes, le processus de méthanisation peut présenter une meilleure résistance à l'accumulation d'AGV. De plus, le type de substrat et de technologie utilisée pour le digesteur peut aussi limiter les risques d'inhibition, assurant une meilleure stabilité du processus de méthanisation (Vedrenne *et al.*, 2007 ; Aguilar *et al.*, 1995). Ainsi, la concentration en AGV est un bon indicateur de l'état de santé du procédé (Nielsen *et al.*, 2007). Les principaux indicateurs utilisés sont l'acétate et le propionate (Kaspar et Wuhrmann, 1978 ; Gourdon et Vermande, 1987 ; Ahring et Westermann, 1988 ; Fukuzaki *et al.*, 1990 ; Van Lier *et al.*, 1993), car il semblerait que le propionate soit l'AGV le plus toxique pour le phénomène de méthanisation (Barredo et Evison, 1991) et que les autres AGV soient dépendant de chaque substrat et de chaque technologie (Ahring et Westermann, 1987).

2.5.3.2. L'azote ammoniacal

La minéralisation de la matière organique provoque la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal. Il s'agit d'un processus appelé ammonification. Lorsqu'il n'est pas consommé par les micro-organismes, ce dernier s'accumule dans le milieu réactionnel sous la forme de molécules d'ammoniac (NH_3) et d'ions ammonium (NH_4^+) en équilibre acido-basique. L'azote ammoniacal a plusieurs sources lors du processus de méthanisation : les acides aminés provenant de l'étape d'hydrolyse sont transformés en partie en azote ammoniacal. La mort des micro-organismes provoque une lyse cellulaire qui produit également cet azote ammoniacal. Enfin sa dernière source est l'hydrolyse de certains substrats comme l'urée. La présence d'azote ammoniacal est nécessaire à la croissance des micro-organismes, mais il n'a aucune autre utilité dans le processus de méthanisation, car il n'intervient pas dans le schéma réactionnel. Au-delà d'une certaine concentration, sa présence est toxique pour le processus de méthanisation (Borja *et al.*, 1996 ; Fujishima *et al.*, 2000 ; Calli *et al.*, 2005 ; Strik *et al.*, 2006 ; Lü *et al.*, 2008). Sa formation est favorisée à des températures plus hautes, typiques du régime thermophile (Lide *et al.*, 2001). Bien que l'azote ammoniacal soit nécessaire à la croissance des micro-organismes, certains d'entre eux sont beaucoup plus sensibles à un excès de concentration d'azote que d'autres (Chen *et al.*, 2008, Borja *et al.*, 1996). Les méthanogènes acétotrophes sont les plus sensibles, mais les concentrations d'inhibition dépendent des substrats, de l'acclimatation des bactéries et des conditions opératoires (Chen *et al.*, 2008). L'inhibition par l'ammoniac est l'une des principales causes de perturbation du procédé (Angelidaki *et al.*, 2005).

Enfin, les inhibitions sont liées entre elles : le pH modifie les équilibres chimiques tels que celui de l'équilibre ammoniac-ammonium et la concentration en AGV. Ainsi, si le pH est trop bas, la concentration en AGV peut provoquer une forte inhibition du processus de méthanisation allant jusqu'à l'arrêt complet du procédé (Kayhanian *et al.*, 1999). À l'inverse, un pH trop haut peut provoquer une inhibition due à une trop forte concentration en azote ammoniacal. Ces interactions sont complexes et représentatives de la complexité du phénomène de méthanisation.

2.5.3.3. Les autres inhibiteurs

Les inhibitions dues à la concentration en AGV et en ammoniac sont les plus connues et les plus susceptibles de perturber le processus de méthanisation. Toutefois il existe également d'autres inhibiteurs pouvant affecter le procédé.

- Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est une molécule produite lors du processus de méthanisation et provenant des substrats contenant du soufre. Cette molécule présente une forte toxicité pour les méthanogènes (Mora-Naranjo *et al.*, 2003). Elle peut également affecter la production de méthane en favorisant la consommation de l'hydrogène des bactéries sulfatoréductrices en compétition avec les méthanogènes (Stams *et al.*, 2005).
- Si la pression partielle en hydrogène augmente, la biomasse acétogène peut être inhibée, comme explicité précédemment dans la partie 2.5.2.2. La pression partielle idéale en hydrogène est comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻⁵ (Ahring et Westermann, 1988) et inférieure à 10⁻⁴ atmosphères pour éviter tout risque d'inhibition (Gourdon *et al.*, 2002 ; Ahring et Westermann, 1988). Selon le substrat considéré, la température de fonctionnement et l'acclimatation des micro-organismes, la pression partielle maximale supportée peut varier d'un procédé à un autre (Ahring et Westermann, 1988). Si la pression partielle en hydrogène devient trop forte, ce phénomène d'inhibition peut être réversible, ce qui n'est pas le cas d'une inhibition aux AGV.

Les métaux lourds peuvent provoquer des inhibitions du processus de méthanisation à des concentrations très faibles, de l'ordre de 1 mg.L⁻¹ (Mata-Alvarez *et al.*, 2005). Les plus toxiques sont le cuivre et le chrome (Zayed et Winter, 2000). Chaque population bactérienne présente une sensibilité différente aux métaux lourds. Ainsi les bactéries acidogènes sont plus sensibles à la présence de métaux lourds dans le milieu réactionnel.

L'acclimatation des micro-organismes est donc une étape importante en cas de présence de métaux lourds pour améliorer la résistance de la biomasse (Zayed et Winter, 2000).

- Les acides gras à longue chaîne sont produits lors de l'hydrolyse de lipides, généralement lorsque le substrat contient des graisses (Neves *et al.*, 2009). Ces acides peuvent causer des inhibitions à de très faibles concentrations (Koster et Cramer, 1987) en endommageant la structure des cellules constitutives de la biomasse par sorption (Salminen et Rintala, 2002).
- La présence de minéraux est indispensable à la croissance des biomasses. Toutefois, lorsque leur concentration devient trop forte ils deviennent toxiques pour les micro-organismes. Le calcium, le sodium, le potassium et le magnésium ont ainsi un impact positif sur la méthanisation dans des concentrations de l'ordre de 10^2 mg.L⁻¹ et un impact négatif lorsque cette concentration dépasse 10^3 mg.L⁻¹. Les alkyl-benzènes, composés halogénés, nitrobenzènes, phénols, alcanes, composés aliphatiques halogénés, alcools, alcools halogénés, éthers, cétones, acrylates, acides carboxyliques, amines, nitriles, amides, pyridines ainsi que les détergents et surfactants peuvent aussi provoquer des inhibitions du processus de méthanisation en fonction de leur concentration, de la température, du pH et de l'acclimatation de la biomasse (Chen *et al.*, 2008).

3. La méthanisation en voie solide

3.1. Définition et différence avec la méthanisation liquide

La principale différence entre méthanisation en voie solide et voie humide est la teneur en eau du milieu réactionnel : la méthanisation en voie solide correspond à un taux en matière sèche supérieur à 15% (De Baere *et al.*, 2010). La teneur en eau est un paramètre influent sur le phénomène de méthanisation qui a été abordé dans la partie 2.5.2.4 : il agit directement sur la cinétique du processus en assurant la mise en contact des réactifs et des produits de chaque étape du schéma réactionnel. De plus, l'humidité peut impacter les propriétés mécaniques du substrat et ainsi modifier les propriétés rhéologiques de ce dernier ou bien la viscosité du milieu réactionnel si ce dernier est liquide. Le procédé de méthanisation en voie solide est le plus adapté pour la digestion des déchets solides ayant un fort taux de matière sèche (Rocamora *et al.*, 2020 ; André *et al.*, 2018).

La méthanisation en voie solide a connu un intérêt croissant depuis les années 1980, à partir desquelles il a été démontré que les procédés de digestion anaérobie en voie solide avaient le potentiel de produire au moins autant de méthane que les procédés en voie humide classique tout en diminuant fortement le besoin en eau (Oleszkiewicz et Poggi-Varaldo, 1997).

3.2. Avantages et Inconvénients

La méthanisation en voie solide amène un certain nombre d'avantages et présente certains inconvénients par rapport à la voie humide. Ces points ont été résumés dans le Tableau II (Rocamora *et al.*, 2020 ; André *et al.*, 2018) :

Tableau II : Avantages et Inconvénients de la méthanisation en voie humide et en voie solide
(Rocamora *et al.*, 2020 ; André *et al.*,2018)

	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Taille réduite du réacteur	Substrat hétérogène
	Charge organique applicable potentiellement plus importante	Agitation difficile
	Economie de l'eau utilisée	Transferts de matière et de chaleur complexes
	Pas de séparation de phase	Pompes plus robustes et plus chères pour transporter le digestat et les substrats
	Post-traitement plus facile	
Voie humide	Substrat homogène	Taille des digesteurs importante
	Transfert de matière et de chaleur optimisé	Utilisation importante d'eau
	Temps de séjour réduit	Équipements de recirculation importants
	Facilité de pompage et d'agitation	Post-traitements avec déshydratation du digestat plus chers
	Moins de risques d'inhibitions par effet de dilution	Phénomènes de flottation et de sédimentation
		Prétraitement plus poussé donc plus cher

3.3. Digesteurs de méthanisation en voie solide

Le fonctionnement global des digesteurs de méthanisation en voie solide est le même que pour la voie humide, mais possède quelques particularités : les prétraitements et post-traitements, la géométrie des réacteurs et la méthode d'agitation sont différents. Les technologies utilisées pour la méthanisation en voie solide peuvent être continues ou discontinues. Les procédés continus nécessitent un équipement plus important pour brasser le milieu réactionnel et un prétraitement par broyage est souvent indispensable. Toutefois, ces procédés permettent de traiter de grands volumes de déchets et produire bien plus de méthane. Ces technologies sont plus matures, en forme de colonnes, horizontales ou verticales, généralement en acier. Les procédés discontinus permettent de traiter plus facilement les intrants non méthanisables et nécessitent de charger et

décharger le digesteur à chaque méthanisation. La mise en parallèle de plusieurs digesteurs est donc vitale pour avoir une production en biogaz constante au cours du temps. C'est pourquoi les digesteurs continus seront explicités par la suite en fonction de chaque technologie, alors que les procédés discontinus seront présentés par catégories.

3.3.1. Procédés de méthanisation en voie solide continu

Le digesteur VALORGA :

Il s'agit d'un procédé continu de traitement des déchets organiques prétraités provenant des déchets ménagers. Le digesteur est cylindrique vertical et les déchets triés sont acheminés et extraits à la base du réacteur, de part et d'autre d'une paroi par un système piston. La paroi permet ainsi de forcer les déchets en cours de fermentation à réaliser un certain temps de séjour sans être immédiatement extraits après introduction. L'agitation consiste en un système pneumatique breveté par l'entreprise VALORGA : le biogaz récupéré en tête du digesteur est réinjecté à la base du digesteur sous pression à travers plusieurs centaines d'injecteurs. Ce biogaz tourne en circuit fermé. L'avantage d'un tel système est d'assurer une disponibilité optimale du substrat et l'absence de décantation des particules lourdes. L'agitation pneumatique permet d'éviter d'utiliser des agitateurs mécaniques qui pourraient casser ou se bloquer. Enfin, la conception d'un tel digesteur permet d'assurer l'hygiénisation du digestat obtenu en évitant que les déchets ressortent trop vite du digesteur. Ce type de digesteur permet de traiter ayant une teneur en matière sèche allant jusque 30% pour un temps de séjour allant de 18 à 22 jours. Le rendement d'une telle installation est compris entre 0,21 et 0,30 Nm³CH₄.kgMO⁻¹ (Karthikeyan et Visvanathan, 2013). Le digesteur est représenté en Figure 5.

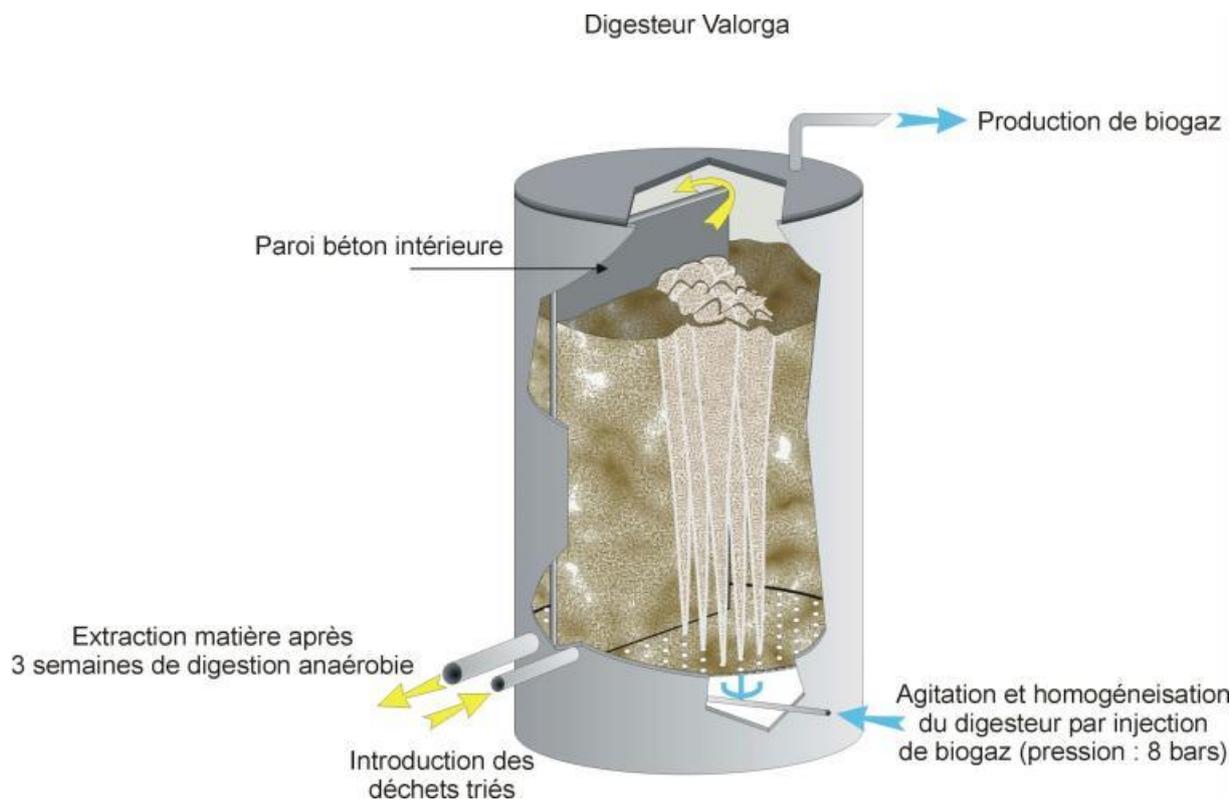


Figure 5 : Schéma du digesteur VALORGA (www.valorgainternational.fr)

La première installation industrielle VALORGA (France) a été construite à Amiens en 1988 et pouvait traiter 55 000 tonnes d'ordures ménagères représentant l'ensemble des ordures ménagères de la ville. En 2020, 17 installations étaient implantées en Europe et 2 en Chine, capitalisant le traitement d'un million de tonnes de déchets par an. Les procédés installés traitent entre 10 000 et 200 000 tonnes de déchets par an (www.valorgainternational.fr).

Le procédé ARKOMETHA :

Il s'agit d'un procédé biphasique permettant de séparer les étapes d'hydrolyse et de méthanogenèse pour optimiser les conditions de dégradation de la matière organique. La matière avance par écoulement piston pour éviter les mélanges entre les flores bactériennes et optimiser l'équilibre biologique. Une agitation séquentielle est assurée par injection de biogaz par des cheminées. Cela permet comme précédemment de ne pas utiliser des agitateurs mécaniques et donc d'éviter les risques de casse ou de panne. Le réacteur est représenté en Figure 6. Le temps de séjour au sein du réacteur est de l'ordre de 13 à 20 jours et le réacteur est conçu pour des taux de matière sèche au sein des substrats de l'ordre de 20% à 30%. Le temps

de séjour du substrat est réparti en 2 jours pour l'insertion de la matière et l'hydrolyse, et de 13 à 20 jours pour l'étape de méthanogenèse. Le régime peut être mésophile ou thermophile en fonction de l'acclimatation des bactéries concernées (<https://arkolia-energies.com/methanisation>). Le procédé est commercialisé par la société Arkolia (France) et il s'agit également d'un procédé breveté. La mise en service du premier méthaniseur Arkometha a été réalisée en 2016 en Vendée.

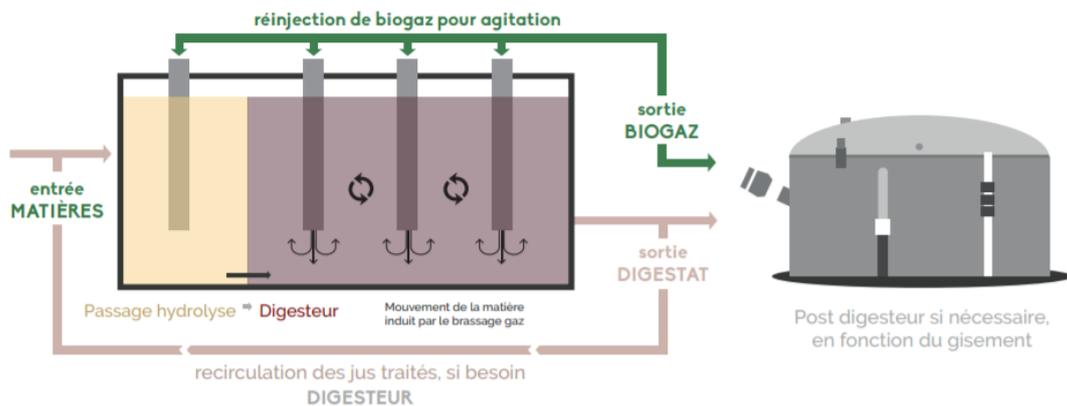


Figure 6 : Schéma de l'installation ARKOMETHA (arkolia-energies.com)

Le procédé DRANCO :

Le procédé DRANCO est également un digesteur continu utilisé dans le traitement des déchets organiques dérivés des déchets ménagers. Il est développé par OWS (Organic Waste Systems, Belgique) et traite des déchets organiques à fort taux de matière sèche en régime thermophile. Le digesteur est de forme cylindrique, conique à la base du digesteur et conçu verticalement. Les déchets organiques provenant des déchets ménagers prétraités sont injectés en tête de digesteur et avancent par gravité jusqu'à la base du digesteur. Le digestat est ensuite extrait à la base du digesteur pour être valorisé. Une fraction du digestat est recirculée en tête de réacteur. Le biogaz est extrait en tête de digesteur. La température interne est assurée par injection de vapeur chaude dans les matières entrantes (De Baere *et al.*, 1992). Ce type de procédés peut assurer le traitement de déchets ayant un taux en matière sèche jusque 40% ce qui permet une forte productivité en méthane. La forme conique à la base du digesteur permet l'extraction du digestat au point le plus bas. Il n'y a pas d'accumulation possible au sein du réacteur et l'encombrement au sol est réduit. L'absence d'agitateur mécanique permet d'éviter les casses et pannes, la recirculation du digestat assurant le brassage continu de la matière. Ce genre de digesteurs traitent jusque 60 000 tonnes de déchets ménagers par an. Le premier procédé

DRANCO a été construit en 2006 à Nüstedt en Allemagne pour la digestion solide continue destinée à transformer des cultures énergétiques en méthane. Le procédé est représenté en Figure 7. (https://www.ows.be/fr/household_waste/dranco) en 2011, 26 unités de méthanisation sont présentes en Europe et 3 en Asie pour traiter des quantités de déchets entre 10 000 tonnes par an et 360 000 tonnes par an (Li *et al.*, 2011). Le rendement de ces installations est compris entre 0,21 et 0,30 Nm³CH₄.kgMO⁻¹. (Karthikeyan et Visvanathan, 2013). Une variante du procédé nommé DRANCO-FARM est également proposée par OWS et traite les substrats purement organiques comme les cultures énergétiques, les résidus de culture et les déchets industriels.



Figure 7 : Photographie du procédé DRANCO (www.ows.be)

Le procédé KOMPOGAS :

Ce procédé breveté est basé sur le principe d'un réacteur cylindrique piston horizontal. Le procédé fonctionne en régime thermophile à 55°C avec une humidité de 75% et un temps de séjour de 14 jours. Un agitateur à mouvement lent conçu selon une structure particulière permet l'homogénéisation de la matière et évite la sédimentation des matières lourdes. Le digesteur supporte un taux de matière sèche de 23% et traite principalement des déchets ménagers et agroalimentaires. Le réacteur est schématisé en Figure 8. La capacité de stockage du fermenteur représente entre 1300 m³ et 1500 m³ pour un temps de séjour de 20 jours et il existe plus de 75 installations Kompogas dans le monde en 2020 avec une capacité de 50 000 à 203 000 tonnes par an de déchets traités. (<https://www.hz-inova.com>). Le rendement de ces digesteurs est compris entre 0,39 et 0,58 Nm³CH₄.kgMO⁻¹ (Karthikeyan et Visvanathan, 2013). Le procédé a vu le jour dans les années 1980 et a été commercialisé par Vinci Environnement (France). Une variante du procédé Kompogas appelé KOM+PRESS (Figure 9) fonctionne avec une vis double palier avec spires hélicoïdales.

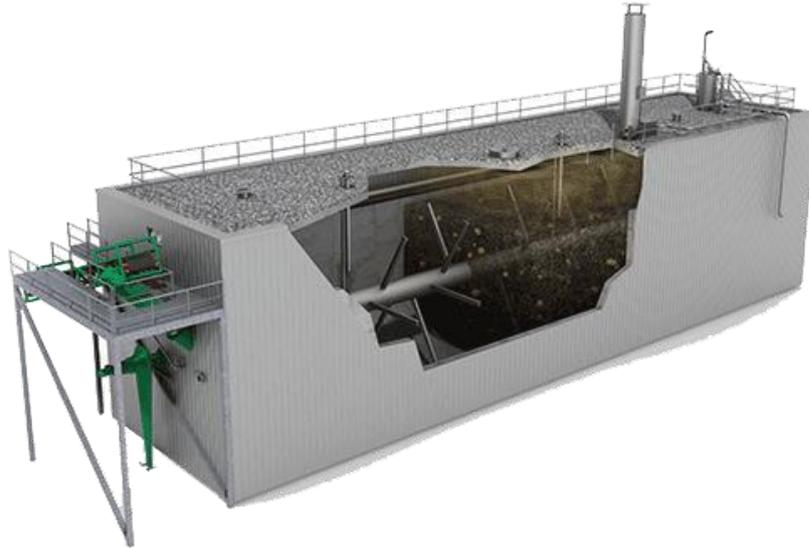


Figure 8 : Schéma du composé KOMPOGAS (hz-inova.com)



Figure 9 : Schéma de la solution KOM+PRESS (hz-inova.com)

Le procédé LARAN :

Ce procédé permet de méthaniser les cultures énergétiques et biodéchets en régime mésophile ou thermophile. Un prétraitement par compostage est requis pour les substrats à traiter. Il s'agit d'un digesteur horizontal à section rectangulaire et à flux séquentiel de matière. Un agitateur mécanique est présent au sein du digesteur pour assurer un brassage de la matière. Ces digesteurs sont proposés en gamme standardisée pour des volumes allant de 540 m³ à 2200 m³. Le procédé permet de traiter des substrats avec une matière sèche allant de 15% à 45% et est commercialisé par la société STRABAG (Autriche) ([Buchner et al., 2008](#)).

Le procédé INEVAL :

Ce sont des digesteurs piston cylindriques et horizontaux dont le système de brassage possède un chauffage intégré. Les substrats doivent être broyés en entrée du digesteur et le régime de digestion est thermophile. Ce procédé est commercialisé par Inneval (France) et est conçu pour assurer la méthanisation de substrat ayant un taux de matière sèche compris entre 20% et 35% (<http://www.ineval.fr/technologie>). Les déchets alimentaires peuvent être traités à un régime de 2000 repas par jour et sont méthanisés en 20 jours avec une consommation électrique de 3 à 5 kWh.tonne⁻¹ traitée. Le procédé est représenté en Figure 10.

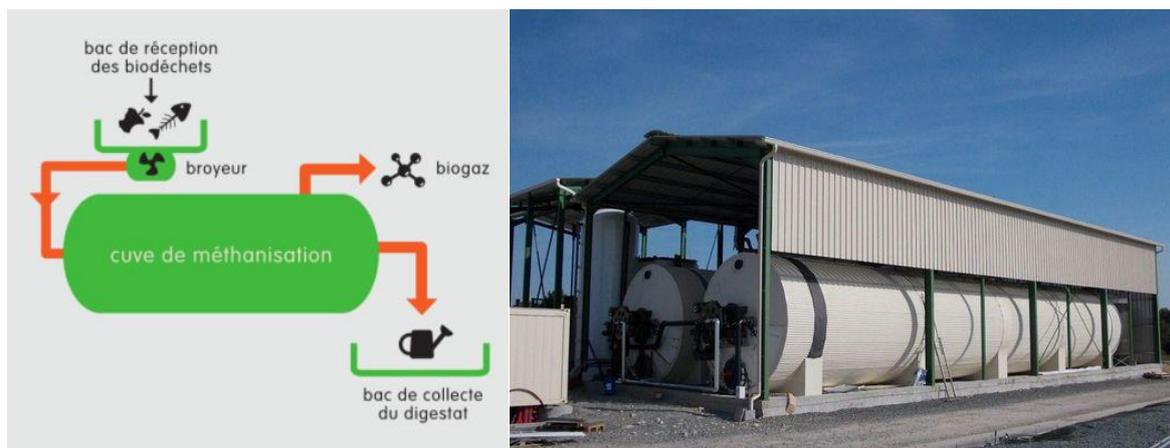


Figure 10 : Schéma du digesteur INEVAL (ineval.fr) ; Ineval, GAEC La Lougnolle
Auzanneau

Le procédé EISENMANN :

Ce procédé est composé d'un digesteur piston horizontal continu comprenant un agitateur et possède une capacité de 270 à 400 m³. La chauffe est assurée à travers les parois du digesteur et une vis de distribution alimente le digesteur en substrats. Le substrat est ensuite pompé et envoyé vers un second digesteur vertical. Le régime de fonctionnement du réacteur est mésophile. En 2016, 70 unités étaient en fonctionnement ([Schlüter et al., 2016](#)). Ce procédé est commercialisé par la société Eisenmann (Allemagne).

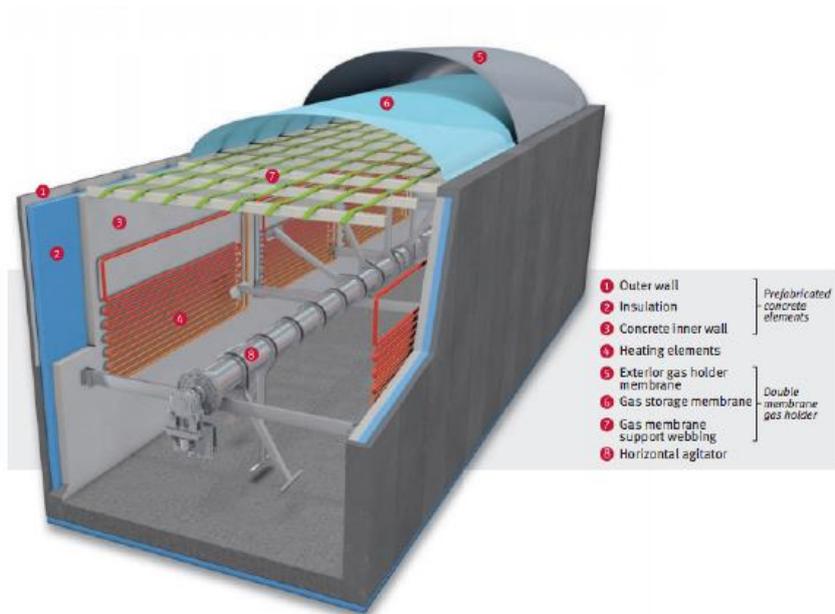


Figure 11 : Procédé Eisenmann, l'agitation et l'alimentation sont continues (eisenmann.com)

Le procédé TRANSPAILLE :

Dans ce procédé, les substrats sont immergés dans une phase liquide recirculée. Un échangeur de chaleur interne permet d'assurer la chauffe du digesteur, mais les volumes de substrats traités sont très faibles, de l'ordre de 20 à 100 m³. Ce procédé a été distribué par le Centre de coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD, France) (Forest et Farinet, 1987).

Le procédé EASYMETHA :

Un procédé continu de type piston en couloir est en cours de développement depuis 2015. L'entreprise Easymetha (France) dispose de brevets (Peultier *et al.*, 2013) et un premier réacteur est en cours d'installation à Talmas (France). Un pilote a été développé à UniLaSalle Beauvais et un doctorat a été mené ces trois dernières années pour le dimensionnement du digesteur. Les substrats cibles sont les sous-produits agricoles et l'alimentation est effectuée à l'aide d'un piston mécanique. Le temps de séjour est de 2 mois puis le digestat est mis en compostage avant d'être épandu (<http://easymetha.com>). Le procédé est représenté en Figure 12.

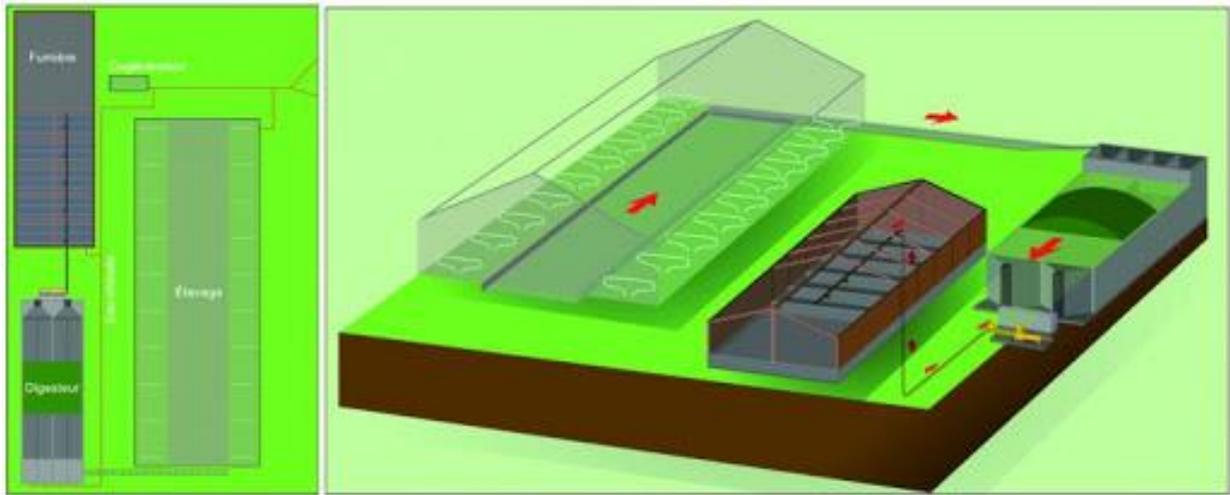


Figure 12 : Schéma de l'installation EASYMETHA (easymetha.com)

3.3.2. Procédés de méthanisation en voie solide discontinue

- Les procédés de type silo

Les procédés de type silo sont des digesteurs en forme de silos horizontaux recouverts d'une bâche. La phase liquide est recirculée à l'intérieur du procédé. Les silos peuvent être enterrés ou semi enterrés et le régime de fonctionnement est généralement mésophile. Le chauffage est effectué par le fond du réacteur et le temps de séjour est généralement autour de 30 jours. Il faut plusieurs digesteurs pour pouvoir assurer un turn-over des remplissages et vidanges des réacteurs afin d'assurer une production en méthane continue (Brosset *et al.*, 2015). Une photographie de réacteurs de type silos est présentée en Figure 13.



Figure 13 : GAEC du Bois Joly (sources : ARIA Energies, APESA)

- Les procédés de type containers et garages

Les procédés de type container ou garage sont des digesteurs sont des constructions étanches possédant une ouverture latérale permettant le chargement et le déchargement de la matière organique (Figure 14). Une phase liquide riche en micro-organismes est recirculée par aspersion et le biogaz est collecté. Plusieurs procédés de ce type existent, avec différents prétraitements : précompostage ou injection d'air. De nombreux procédés existent et certains ont été brevetés avec cette technologie (Lutz and Liebeneiner, 2013 ; Christensen *et al.*, 2013 ; Lespinard *et al.*, 2013). Le temps de séjour peut aller de 20 à 70 jours et les taux en matière sèche des substrats traités peuvent atteindre 60%.



Figure 14 : Digesteur de type garage (bioenergie-promotion.fr)

- Les procédés de type sac

Les digesteurs sacs sont des trous creusés dans le sol et recouverts d'un film de polyéthylène. Il s'agit d'une technologie très sommaire et utilisée dans les pays en voie de développement pour traiter les déchets organiques afin d'éviter la pollution des eaux et des sols. La production de biogaz provenant de ces méthaniseurs peut être utilisée pour assurer le chauffage d'une habitation ou bien l'alimentation de gaz de chauffe pour de faibles besoins tels que cuisiner. Il s'agit de digesteurs possédant des volumes très faibles allant jusque 7,5 m³ et fonctionnant à des températures basses (régime mésophile ou psychrophile) (Garfi *et al.*, 2011 ; Ferrer *et al.*, 2011 ; An *et al.*, 1997).

3.4. Prétraitements

La méthanisation en voie solide peut nécessiter un prétraitement de la matière notamment à cause de la forte hétérogénéité des substrats et la proportion en matières non dégradables au sein du déchet collecté. Ces phénomènes peuvent endommager les composants du digesteur et réduire le volume utile. Des stratégies de prétraitement sont donc nécessaires afin de trier le déchet à traiter et de le préparer au processus de méthanisation. Il existe plusieurs sortes de prétraitements : les traitements mécaniques tels que le déchiquetage ou le mélange (Coarita Fernandez *et al.*, 2020a ; Coarita Fernandez *et al.*, 2020b), thermiques ou biologiques. Les traitements mécaniques peuvent se faire par cribles, tamis, trommel ou broyage et permettent de séparer la matière organique des impuretés et réduisent la taille des particules, ce qui permet d'améliorer l'efficacité de la méthanisation (Izumi, *et al.*, 2010 ; Pommier *et al.*, 2010). Les traitements biologiques consistent en une préaération de la matière organique permettant d'éliminer la fraction rapidement dégradable des substrats et ainsi de minimiser les risques d'inhibition par accumulation d'AGV (partie 2.5.3.1) (Izumi, *et al.*, 2010). Les traitements thermiques sont moins utilisés et permettent de dégrader la structure de la matière organique. Toutefois, ceux-ci sont moins utilisés, car ils représentent un coût énergétique élevé. L'efficacité du prétraitement dépend du gisement traité. Pour les traitements mécaniques, une taille des particules trop faible peut entraîner une hydrolyse et une acidification trop rapides, entraînant des risques d'inhibition (Izumi *et al.*, 2010).

3.5. Verrous technologiques propres à la méthanisation en voie solide

La méthanisation en voie solide présente de nombreux avantages, mais les verrous technologiques et scientifiques limitent le développement du potentiel de cette solution. Les gisements de déchets organiques méthanisables possédant un fort taux de matière sèche se font pourtant de plus en plus nombreux et le contexte politique et environnemental actuel favorise le développement des énergies renouvelables. Des états de l'art présents dans la littérature résument bien ces différentes problématiques (André *et al.*, 2018 ; Rocamora *et al.*, 2020).

3.5.1. Codigestion et inhibitions

La partie 2.5.3 présente l'ensemble des inhibitions connues du phénomène de méthanisation. Ces phénomènes peuvent se présenter lors de l'expérience de méthanisation de manière locale lorsque le massif solide est hétérogène et complexe. La gestion des inhibitions est donc un point fondamental concernant la stabilité du procédé de méthanisation en voie solide (Chen *et al.*, 2008 ; Karthikeyan et Visvanathan, 2013 ; Fagbohunge *et al.*, 2015). Les inhibitions sont

généralement accentuées par la proportion de déchets solides utilisés et leur constitution en matière organique. Un manque de connaissances existe sur la gestion des proportions de substrats à utiliser pour éviter ces phénomènes d'inhibition tout en maximisant la production de biogaz.

Plusieurs facteurs entrent en jeu comme la nature du substrat traité et les caractéristiques de l'inoculum utilisé (Karthikeyan and Visvanathan, 2013 ; Ge *et al.*, 2016). Certaines méthodes existent comme le SEBAC (SEquential Batch Anaerobic Composting) dont le principe repose sur un partage de la phase liquide entre plusieurs digesteurs contenant de la matière fraîche et de la matière stabilisée (Foster-Carneiro *et al.*, 2004). Or il manque également des connaissances quant à la maîtrise de cette pratique.

La répartition locale du pH, de l'humidité, des AGV et des micro-organismes montre la présence de zones de dégradation et d'inhibitions locales. Une étude existe également concernant la stratification des substrats en alternance de couches de déchets dégradables et non dégradables pour mieux maîtriser ces phénomènes d'inhibition (Foster-Carneiro *et al.*, 2004), mais il y a un manque de connaissances sur la répartition spatiale des substrats pour minimiser ces phénomènes d'inhibition.

3.5.2. Transferts hydriques et hydrodynamique

La percolation de la phase liquide à travers le massif solide est un principe simple, mais il est complexe d'assurer la mise en contact homogène du liquide avec la phase solide. En effet, plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans un massif hétérogène : les différences de porosité, la compression du massif, la perméabilité et la rhéologie de la phase liquide. Une étude a été menée sur ces points (Shewani *et al.*, 2015) proposant une méthodologie pour déterminer les paramètres hydrodynamiques au sein du massif solide et la simulation CFD a permis de prédire la distribution dans la phase liquide. Il y a aussi d'autres paramètres pouvant être affectés par l'état du massif solide pendant la méthanisation en voie solide. La rhéologie est amenée à évoluer notamment par l'apparition de biofilms pouvant bloquer des pores et modifier considérablement la perméabilité du milieu (Buffière *et al.*, 1998). Les connaissances sur ces différents aspects est encore limitée et nécessite d'être complétées.

Des méthodes de traçage tirées de l'hydrogéologie ont également été développées pour caractériser la distribution des temps de séjour sur des réacteurs batch à échelle semi-pilote (André *et al.*, 2015). Par simulation et identification de paramètres, il est donc possible de remonter aux constantes hydrodynamiques. Ce travail effectué en amont et en aval du processus

de méthanisation permet de quantifier le changement des paramètres hydrodynamiques tout au long de la méthanisation. La relation entre la teneur en eau et l'activité méthanogène a été explicitée en 2.5.2.4 et détaillée par une relation linéaire dans l'article de [Le Hyaric et al. \(2012\)](#). Il existe toutefois des manques de connaissances sur le comportement des transferts hydriques tout au long de la méthanisation, et sur l'impact de ces transferts sur la cinétique biologique.

3.5.3. Autres verrous technologiques

L'ensemble des verrous technologies est répertorié en Figure 15. D'autres problématiques toutes aussi importantes restent à explorer :

- La détermination du potentiel méthanogène d'un substrat (BMP) est difficile, car il doit être représentatif d'un substrat complexe et hétérogène. Certaines méthodes d'échantillonnage sont efficaces pour obtenir un échantillon représentatif ([Gy et al., 1988](#)). Il y a également une absence d'harmonisation des protocoles de détermination des BMP. Un essai interlaboratoire a récemment montré un coefficient de variation de 4% en moyenne sur la répétabilité et 6% sur la reproductibilité du BMP d'un même substrat dans un même laboratoire et 18% pour la reproductibilité entre laboratoires en prenant en compte 11 laboratoires français différents après harmonisation du protocole ([Ribeiro et al., 2020](#)). D'autres essais ont également montré que la standardisation des protocoles de détermination du BMP est nécessaire et exige un contrôle avec un BMP connu pour vérifier la configuration expérimentale mise en place ([Koch et al., 2020](#)). La standardisation des protocoles de BMP est une problématique existante depuis un certain nombre d'années à travers les normes DIN 38414 TL8 (1985), ASTM D 5210 (1992), ASTM D 5511 (1994), ISO 11734 (1995), ISO 14853 (1998), et ISO 15985 (2004), et la formulation plus précise des paramètres importants a été proposée en 2016 afin de diminuer la trop grande liberté d'interprétation et de proposer une harmonisation des protocoles utilisés ([Holliger et al., 2016](#)).
- De plus, l'*inoculum* utilisé peut avoir un impact spécifique sur la dégradation du substrat considéré et donc sur la production de méthane associée ([Li et al., 2011](#), [Raposo et al., 2011](#)) mais certains travaux ont montré que l'origine de l'inoculum n'affecte pas le BMP ([Hafner et al., 2020](#) ; [Koch et al., 2017](#)).

- Le prétraitement de la matière présente de nombreuses technologies développées, mais de nouvelles techniques sont nécessaires pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement.
- Les réacteurs discontinus nécessitent une optimisation de la gestion des remplissages et vidanges.
- Il existe un manque d'outils de suivi du procédé de méthanisation en voie solide afin d'anticiper les phénomènes d'inhibition et les problèmes de percolation. Actuellement, seuls quelques paramètres sont suivis (production de biogaz, composition du biogaz, pH et concentration en AGV et en azote dans le milieu liquide).
- La rhéologie est également un paramètre peu étudié dans la littérature concernant la méthanisation en voie solide. La taille des particules du substrat à dégrader influence les caractéristiques rhéologiques au sein du réacteur ([Garcia-Bernet et al., 2011](#)).
- L'impact de la méthanisation en voie solide sur la cinétique biologique et la dynamique des populations bactériennes est également peu étudié par rapport à la voie humide ([Amani et al., 2010](#) ; [Khalid et al., 2011](#) ; [Li et al., 2011](#) ; [Ge et al., 2016](#)). Les travaux effectués dans la littérature sur le suivi des populations microbiennes en voie liquide sont nombreux, mais manquants dans le cas de la méthanisation en voie solide ([Williams et al., 2013](#) ; [Guo et al., 2014](#) ; [Town et al., 2014](#)).

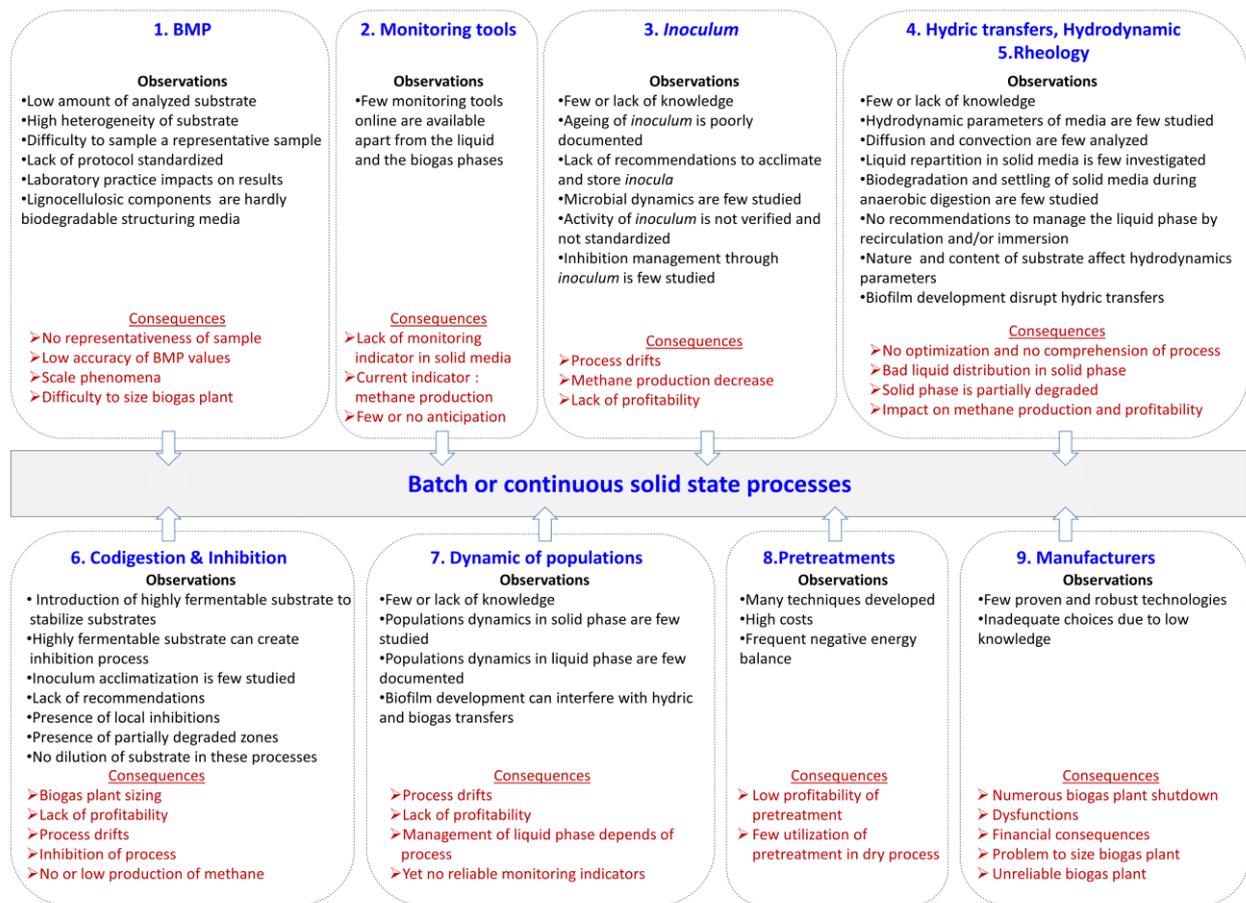


Figure 15 : Schéma des verrous technologiques présents dans la méthanisation en voie solide
(André *et al.*, 2018)

4. La modélisation du procédé de méthanisation

La modélisation du phénomène de méthanisation représente ici les méthodes permettant de représenter l'évolution temporelle et spatiale des composés intervenant dans le processus de méthanisation. Il existe différentes méthodes d'approche pour modéliser ce processus et l'objectif de cette partie est de décrire les modèles utilisés.

4.1. La cinétique biologique utilisée

Les différentes réactions chimiques et biologiques intervenant au sein du processus de méthanisation sont maintenant bien connues et ont été détaillées en partie 1.5.1. La cinétique de ces réactions peut prendre plusieurs formes en fonction des hypothèses expérimentales faites et de la complexité du modèle. Les cinétiques réactionnelles les plus utilisées dans la littérature sont détaillées dans cette partie.

4.1.1. La cinétique d'ordre 1

Il s'agit de la cinétique la plus simple à mettre en œuvre. Elle permet de représenter l'évolution d'un ou plusieurs substrats dans un milieu considéré homogène à partir de la relation suivante :

$$v = \vartheta \frac{dC}{dt} = \vartheta k \prod_i (C_i^{b_i}) \quad (1)$$

Avec v ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) la vitesse de dégradation de l'espèce i à la concentration C_i (kg.m^{-3}), b_i est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce i , ϑ est le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i et k est une constante liée à la vitesse de réaction (s^{-1}). Dans le cas où une seule espèce consommée est considérée, la résolution de l'équation différentielle ordinaire donne la forme de l'évolution de la concentration de l'espèce i en fonction du temps :

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

Où $C(t)$ (kg.m^{-3}) est la concentration de l'espèce considérée, C_0 (kg.m^{-3}) la concentration initiale de l'espèce au temps $t=0$ s. Dans ce cas, la constante k peut être définie par rapport au temps de demi-réaction (s) tel que :

$$k = \frac{\ln 2}{t} \quad (3)$$

La concentration de l'espèce i est décrite ici comme une décroissance exponentielle. Si on considère que l'espèce considérée est un substrat dégradé en méthane, cette formule est donc

applicable à la méthanisation : la production de méthane est directement donnée par la formule suivante.

$$V_{CH_4} = \rho S_0 (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Avec V_{CH_4} le volume cumulé de méthane produit (m^3), S_0 la concentration en matière organique initiale ($kg.m^{-3}$) et ρ le rendement final. Ces modèles simplifiés sont très utilisés pour la modélisation du processus de méthanisation, notamment pour prédire rapidement la production de méthane (Kouas, 2018 ; Dennehy *et al.*, 2016 ; Kafle et Kim, 2011 ; El-Mashad et Zhang, 2010), ou pour modéliser l'étape d'hydrolyse. Ce sont des modèles faciles à mettre en œuvre, possédant peu de paramètres cinétiques à déterminer. Ils sont appliqués lors des tests de potentiel méthanogène (BMP) pour déterminer rapidement la cinétique de production de méthane. Toutefois, ces modèles ne prennent pas en compte la physique de dégradation des bactéries ni les autres facteurs physico-chimiques du processus. Les modèles issus de la littérature sont récapitulés Tableau III.

L'hydrolyse est la première étape du processus de méthanisation. C'est une étape biochimique réalisée à partir d'enzymes provenant de certaines familles de bactéries. Les micro-organismes n'interviennent donc pas directement et les cinétiques du premier ordre conviennent donc pour modéliser cette étape (Mora-Naranjo *et al.*, 2004 ; Vavilin *et al.*, 2002 ; Batstone *et al.*, 2002). Les enzymes sont supposées en large excès par rapport au substrat hydrolysable. La forme que prend la cinétique d'hydrolyse est donc un ordre 1 :

$$\frac{dS}{dt} = -K_h S \quad (5)$$

Avec la concentration en substrat hydrolysable ($kg.m^{-3}$) et k_h la constante d'hydrolyse (s^{-1}). La vitesse d'hydrolyse dépend donc uniquement de la quantité de substrat hydrolysable restante. Evidemment, chaque substrat présente une constante d'hydrolyse différente. Les constantes d'hydrolyse présentes dans la littérature sont très variables, mais sont globalement comprises entre 2.10^{-5} et $2.88 j^{-1}$ (Mora-Naranjo *et al.*, 2004 ; Batstone *et al.*, 2002 ; Veeken et Hamelers, 1999). Des modèles d'ordre 1 plus élaborés existent dans la littérature comme le modèle de Gompertz et le modèle à deux constantes (dual pooled first order kinetic model), permettant une modélisation plus fine, notamment pour les expériences comprenant plusieurs substrats ou une teneur élevée en acides gras volatils (AGV) (Dennehy *et al.*, 2016 ; Xie *et al.*, 2011 ; Rao *et al.*, 2000). Le modèle de Gompertz est un modèle d'ordre 1 qui considère le temps

d'acclimatation de la biomasse et la vitesse de croissance de la biomasse (Velázquez-Martí *et al.*, 2019). Il a été conçu pour représenter l'évolution de la concentration en micro-organismes dans un procédé de fermentation et peut donc être utilisé pour toutes les étapes du processus de méthanisation. Il est toutefois nécessaire de déterminer trois constantes pour l'utiliser et ce modèle ne prend pas en compte une vitesse de dégradation maximum du substrat, contrairement à la cinétique de Monod présentée plus loin. Un comparatif de ces modèles a montré que l'utilisation de la cinétique d'ordre 1 pour l'étape d'hydrolyse n'induisait pas de perte d'informations trop grande par rapport aux autres modèles (Vavilin *et al.*, 1996), mais peut être imprécise pour la modélisation de la dégradation de certains substrats (Vavilin *et al.*, 2008).

Tableau III : Cinétiques de dégradation d'ordre 1

Modèle cinétique	Expression mathématique	Références
Ordre 1	$V_{CH_4} = \rho S_0(1 - e^{-kt})$	(Dennehy <i>et al.</i> , 2016) (6)
Modèle de Gompertz	$V_{CH_4} = V_{CH_4,max} e^{\left(-e^{\frac{v_{max}e}{-V_{CH_4,max}}(t_{lag}-t)+1}\right)}$	(Velázquez-Martí <i>et al.</i> , 2019) (7)
Dual pooled model	$V_{CH_4} = V_{CH_4,max}[(1 - \alpha e^{-kft}) - (1 - \alpha)e^{-kLt}]$	(Dennehy <i>et al.</i> , 2016) (8)

Où $V_{CH_4,max}$ (m^3) représente le potentiel de production de méthane, v_{max} représente le taux maximum de production du méthane ($m^3 \cdot s^{-1}$) et t_{lag} représente le temps d'acclimatation de la biomasse (s). Certains auteurs ont montré qu'il était toutefois possible d'affiner la modélisation de l'hydrolyse en prenant en compte la concentration des bactéries hydrolytiques (Valentini *et al.*, 1997). Pour les autres étapes biochimiques de la méthanisation, il est souligné dans la littérature que ces étapes sont biologiques car elles comprennent des voies de métabolisation. Il

est donc nécessaire de prendre en compte la croissance biologique dans la cinétique réactionnelle. Les modèles d'ordre 1 ne prennent pas en compte la variation de la cinétique réactionnelle en fonction de la saturation en substrat. Il est donc nécessaire de prendre en compte d'autres modèles présentés ci-après.

4.1.2. Les modèles cinétiques sans inhibition

En-dehors de l'hydrolyse, les étapes biochimiques de la méthanisation sont des processus métaboliques dans lesquels les substrats sont consommés par des micro-organismes. Ces biocinétiques sont représentées par trois étapes : la consommation par le micro-organisme, la croissance et la décroissance (ou mort bactérienne). Le modèle de Monod permet de prendre en compte une vitesse de croissance de la biomasse en fonction de la concentration en substrat tout en considérant le substrat comme une espèce limitante. Le modèle est composé d'un taux de croissance maximum et une constante de saturation caractéristiques des micro-organismes concernés tel que :

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S} \quad (9)$$

Où μ représente le taux de croissance ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), μ_{max} ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) représente le taux de croissance maximal et K_S représente la constante de demi-saturation ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$). C'est le modèle classiquement utilisé pour les différentes étapes du processus de méthanisation lorsque les phénomènes d'inhibition ne sont pas apparents. Appliqué à l'ensemble du processus, cette équation permet de décrire l'ensemble des dégradations effectuées par les micro-organismes et de connaître l'évolution de la concentration en substrats, en micro-organismes et en produits.

Il existe également un modèle dérivant du modèle de Monod et prenant en compte de manière explicite la concentration en biomasse : le modèle de Contois. Certains travaux le suggèrent d'ailleurs pour l'étape d'hydrolyse ([Carrera-Chapela et al., 2016](#)) car il permet une meilleure correspondance aux données expérimentales, ce qui est cohérent car il possède plus de paramètres à déterminer, ce qui entraîne une plus grande flexibilité mais une identification plus complexe. Le modèle de Contois est le suivant :

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_C X + S} \quad (10)$$

Où X représente la concentration en biomasse (kg.m^{-3}) et K_C la constante cinétique de Contois ([Karim et al., 2007](#)).

4.1.3. Les modèles cinétiques avec inhibition

Il est possible d'affiner la modélisation des différentes étapes du processus en prenant en compte les phénomènes d'inhibition. Trois méthodes existent pour prendre en compte ces inhibitions : les lois de type Monod avec ajustement de la cinétique, utilisation de coefficients d'inhibition (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991) et lois empiriques. Les coefficients d'inhibition sont généralement la méthode utilisée bien que certaines inhibitions soient également étudiées avec les autres méthodes. On distingue également trois expressions des phénomènes d'inhibition : les inhibitions compétitives, non-compétitives et incompétitives. Pour les inhibitions non-compétitives, les sites de fixation du substrat sont distincts de ceux de l'inhibiteur. Les inhibiteurs n'ont donc pas de structure homologue avec le substrat. Il s'agit de l'inhibition la plus utilisée pour modéliser le processus de méthanisation (Batstone *et al.*, 2002) car elle permet de prendre facilement en considération plusieurs inhibitions différentes de manière simultanée en multipliant la vitesse de réaction par des fonctions d'inhibition adimensionnelles. Dans le cas des inhibitions induites par la valeur du pH, des fonctions empiriques sont souvent utilisées pour prendre en compte les inhibitions par pH trop bas et trop haut. Pour les inhibitions incompétitives, un complexe se forme entre l'enzyme et le substrat puis l'inhibiteur se fixe à ce complexe. Les phénomènes d'inhibition sont généralement pris en compte dans l'étape de méthanogenèse mais des travaux ont également pris en compte ces phénomènes dans l'étape d'hydrolyse (Qu *et al.*, 2009, Vavilin *et al.*, 2003).

Le modèle cinétique le plus répandu des lois de type Monod avec ajustement de la cinétique prenant en compte les inhibitions est le modèle d'Haldane, qui prend en compte un terme d'inhibition par les réactifs :

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (11)$$

Avec K_I la constante d'inhibition associée ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Différentes variantes de ce modèle existent comme les modèles d'Andrews et Noak et celui de Webb (Velázquez-Martí *et al.*, 2019), permettant de prendre en compte le phénomène d'inhibition par une expression mathématique légèrement différente. Les phénomènes d'inhibition ont également été introduits dans des modèles d'ordre 1 tels que les modèles d'Aiba ou de Teissier (Velázquez-Martí *et al.*, 2019) par injection d'une constante d'inhibition.

4.2. Les équilibres physico-chimiques

Plusieurs équilibres physico-chimiques existent au sein du procédé de méthanisation. Il existe des équilibres entre les phases tout au long du processus de dégradation, ainsi que des équilibres chimiques entre les différentes espèces présentes.

Pour bien comprendre le principe des équilibres physico-chimiques, il est nécessaire de revoir quelques notions de thermochimie. L'enthalpie libre est une grandeur extensive qui assure les échanges entre les différentes phases d'un mélange, comme la pression assure le débit d'un fluide ou la température assure le flux de chaleur. Elle représente donc une fonction potentielle intégrant le milieu extérieur et est la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques. L'expression de l'enthalpie libre est la suivante :

$$G = H - TS \quad (12)$$

Où G est l'enthalpie libre (J), T la température (K), S ($J.K^{-1}$) l'entropie et H (J) l'enthalpie. La différentielle de G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

Avec μ_i ($J.mol^{-1}$) le potentiel chimique et n_i la quantité de matière de l'espèce i à température, pression et concentration des autres espèces constants. Le potentiel chimique d'une espèce i correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique dont la cause est la variation de la concentration de cette espèce dans le système. Son expression est donnée ici :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j,j \neq i}} \quad (14)$$

A température et pression constante et pour une aire interfaciale fixée, le bilan matière permet d'assurer que la quantité de matière perdue dans une phase correspond à la quantité de matière gagnée par l'autre phase. Les transferts chimiques étant indépendants, l'équilibre entre deux phases A et B est donc exprimé par l'égalité des potentiels chimiques :

$$dG_{T,P} = 0 \Leftrightarrow dG_{T,P}^A + dG_{T,P}^B = 0 \Leftrightarrow \sum_i \mu_i^A dn_i^A + \sum_i \mu_i^B dn_i^B = 0 \quad (14)$$

$$dn_i^A = -dn_i^B \quad (15)$$

$$\mu_i^A + \mu_i^B = 0 \quad (16)$$

Cette relation permet de traduire l'équilibre entre deux phases et est la source de toutes les équations d'équilibres physico-chimiques entre phases. Le potentiel chimique s'écrit, quelque soit la phase à une température et une pression donnée :

$$\mu_i^A(P, T) = \mu_i^{A*}(P, T) + RT \ln\left(\frac{f_i^A}{P}\right) \quad (17)$$

Avec P la pression du système (Pa), R la constante des gaz parfaits et T la température (K). f_i^A représente la fugacité du composant i au sein de la phase A. Donc l'égalité des potentiels chimiques revient à l'égalité des fugacités. En fonction de l'approche utilisée ($\gamma - \phi$ ou $\phi - \phi$), il est alors possible de déterminer les équations d'équilibre entre phases en fonction des hypothèses faites. Toutefois l'utilisation de la thermochimie dans le domaine de la méthanisation est souvent limitée à des échanges simplifiés entre phases et est uniquement appliquée aux équilibres liquide-gaz, l'étape d'hydrolyse produisant des monomères directement sous leur forme soluble.

4.2.1. Les équilibres liquide-gaz

Les phénomènes d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse sont présents au sein du procédé de méthanisation, en particulier lors des étapes de production de CO₂ et de CH₄. En réalisant une approche $\gamma - \phi$ sur l'équilibre chimique entre la phase liquide considérée solution idéale et la phase gazeuse, on obtient :

$$f_i^L = f_i^V \quad (18)$$

L'égalité des fugacités permet d'introduire un coefficient de fugacité pour la phase gazeuse ϕ_i^V et un coefficient d'activité pour la phase liquide γ_i^L . On obtient alors :

$$S_i^L \gamma_i^L f_i^{L,*} = S_i^V \phi_i^V P \quad (19)$$

Avec $f_i^{L,*}$ et $f_i^{V,*}$ les fugacités des corps purs. En exprimant un coefficient K_H tel que :

$$K_H = \frac{S_i^V}{S_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{L,*}}{\phi_i^V P} \quad (20)$$

En supposant le mélange liquide comme un mélange idéal, on obtient la loi de Henry. Ces phénomènes respectent bien les hypothèses de la loi de Henry : faible concentration des espèces en phase liquide et pression inférieure à 10 bars. La loi de Henry est décrite par l'équation suivante :

$$P_{gaz,i} = PS_i^V = K_H S_i^L \quad (21)$$

Où K_H est la constante de Henry ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$), $P_{gaz,i}$ est la pression partielle de l'espèce i dans la phase gazeuse (Pa) et S_i^L la concentration de l'espèce i dans la phase liquide (mol.m^{-3}). La loi de Henry représente ainsi l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse dans un état stationnaire. Pour décrire les phénomènes de transfert entre les phases liquide et gazeuse, la théorie du double film de Whitman (1924) est la plus communément utilisée. Les hypothèses faites sont de considérer uniquement le phénomène de diffusion moléculaire en régime stationnaire et lorsque le temps de contact entre les phases est supérieur au temps nécessaire pour atteindre un profil de concentration stationnaire. L'expression de la vitesse de transfert s'écrit alors :

$$v_{i,T} = k_L a (S_i^L - K_H P_{gaz,i}) \quad (22)$$

Avec $v_{i,T}$ la vitesse du transfert liquide-gaz ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), k_L le coefficient de transfert (m.s^{-1}), a la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), S_i^L la concentration en espèce i dans la phase liquide (mol.m^{-3}) et $P_{gaz,i}$ la pression partielle du composé i dans la phase gaz (Pa). Généralement le coefficient $k_L a$ est considéré comme une unique constante à cause des difficultés à déterminer la surface spécifique a et dissocier les deux constantes. En effet, de nombreux paramètres sont à prendre en compte comme la géométrie du réacteur et les propriétés physiques des phases (Fyferling *et al.*, 2007 ; Batstone *et al.*, 2002). Ces phénomènes jouent un rôle très important dans la méthanisation car le méthane et le dioxyde de carbone sont d'abord produits dans la phase liquide avant d'aller dans la phase gazeuse (Batstone *et al.*, 2002) :

- Le transfert de matière liquide-gaz influence directement la concentration en CO_2 dans le milieu liquide et donc le pH du milieu par le pouvoir tampon lié aux carbonates (Smith *et Stöckle*, 2010). Il influence également
- Les composés peu solubles (CH_4 , H_2) peuvent atteindre une concentration de 80 fois celle de l'équilibre thermodynamique (Pauss *et al.*, 1990).

Toutefois, des études ont montré qu'une surpression pouvait être bénéfique au processus de méthanisation, notamment pour palier à la toxicité liée à l'ammoniac : la concentration en CO₂ dans la phase liquide peut diminuer le pH par effet tampon (Vavilin *et al.*, 1995).

4.2.2. Les équilibres liquide-solide

Les interactions liquide-solide sont nombreuses dans le processus de méthanisation et sont divisés en deux catégories : la sorption et la précipitation. L'hydrolyse n'est pas prise en compte puisqu'on considère la production de monomères issue de l'hydrolyse directement sous forme de solutés et non sous forme solide.

L'adsorption est le processus selon lequel les molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides. Les causes de cette fixation sont des réactions de surface de nature physique (capillarité ou répulsion hydrophobe), chimique (réaction chimique de surface) ou électrique (interactions électrostatiques ou de polarisation) (Guo *et al.*, 2010 ; Shi *et al.*, 2010 ; Albers *et al.*, 2009). Le phénomène inverse est la désorption et peut également se produire dans le processus de méthanisation. Il existe des liens entre la baisse de la concentration de certains composants aromatiques comme l'acide humique avec la teneur en matière organique de la phase solide, mais la multitude de substances mises en jeu rend la caractérisation de ces phénomènes difficile (Shi *et al.*, 2010 ; Albers *et al.*, 2009). Dans les procédés de méthanisation, la teneur en substrats lignocellulosiques donne une indication quant au phénomène d'adsorption des molécules organiques hydrophobes de par le caractère polaire de la lignine (Davis *et al.*, 2003). Cela signifie que la lignine contribue à isoler des composés potentiellement toxiques pour le processus de méthanisation. Peu d'études ont été effectuées à ce sujet (Bollon, 2012) contrairement à la biosorption, qui est le phénomène représentant la formation de liaisons entre la biomasse morte et les métaux lourds présents dans le milieu de digestion (Davis *et al.*, 2003). Ces mécanismes sont liés aux polymères extracellulaires produits par les bactéries et des études ont été menées sur la biosorption de différents métaux lourds (Shen *et al.*, 2005 ; Hawari *et Mulligan*, 2006). Ces phénomènes de sorption représentent donc un intérêt pour la méthanisation car dans de justes proportions, ils permettent d'éviter les inhibitions par concentration de métaux lourds (Zayed *et Winter*, 2000).

La précipitation est un phénomène provenant de la complexation des ions en forme neutre inorganique (Bollon, 2012) : les carbonates de calcium, le phosphate de calcium, les précipités sulfato-métalliques et les complexes phospho-magnésiens sont les plus couramment rencontrés dans le procédé de méthanisation (Murto *et al.*, 2004). La précipitation amène divers

problèmes : elle réduit le volume utile des digesteurs, réduit l'activité microbienne par cimentation de la biomasse et impacte le débit de production du biogaz et du digestat (Van Rensburg *et al.*, 2003 ; Van Langerak *et al.*, 1999). La formation des précipités est liée au pH, à la concentration en minéraux solubles et à la température du procédé, il est donc nécessaire de bien maîtriser ces paramètres pour éviter les impacts négatifs du phénomène de précipitation (Batstone *et al.*, 2002). Des études physico-chimiques pourraient permettre une meilleure maîtrise de ces phénomènes.

4.2.3. Autres équilibres

En dehors des équilibres liquide-vapeur et liquide solide, les équilibres solide-vapeur sont très peu pris en considération. Il n'existe en effet aucune interaction de nature chimique entre ces phases prise communément en compte dans le processus de méthanisation. Par contre, la matrice solide peut emprisonner une fraction du biogaz produit en fonction de sa porosité. Ces phénomènes physiques sont complexes à prendre en compte, surtout pour une matrice solide complexe et hétérogène comme un massif solide de méthanisation.

Des équilibres acides-bases peuvent également intervenir dans le processus de méthanisation. La température et le pH ont un impact direct sur ces équilibres et ceux-ci ont un effet sur les phénomènes d'inhibition, le pouvoir tampon du milieu et la précipitation de certaines espèces (Batstone *et al.*, 2002). En effet, les phénomènes d'inhibition sont directement liés aux équilibres acides bases par l'impact du pH. Certains couples acido-basiques ont un effet tampon dans des gammes de pH spécifiques. Les couples concernés sont $AGVH/AGV^-$, H_2CO_3/HCO_3^- et NH_4^+/NH_3 (Mata-Alvarez *et al.*, 2003).

4.3. Les modèles à approche théorique

Avec le développement de l'outil informatique, les premières modélisations du phénomène de méthanisation ont vu le jour à la fin des années 1990. La modélisation est un outil fondamental car il permet d'intégrer les connaissances physico-chimiques et biologiques du processus ainsi que les connaissances sur le digesteur utilisé et d'exploiter ces connaissances pour :

- **Déterminer** des paramètres propres à l'expérience et peu ou pas accessibles par l'expérience
- Mieux **comprendre** le phénomène modélisé
- **Prédire** la production de méthane, les cinétiques de dégradation et l'évolution des populations microbiologiques
- **Comparer** différentes expériences rapidement sur des paramètres précis

Les différents modèles utilisés pour la méthanisation sont présentés successivement dans cette partie.

4.3.1. Le modèle ADM1

Le modèle ADM1 (Anaerobic Digestion Model N°1) a été mis en place en 2002 et représente le modèle le plus utilisé dans le domaine de la méthanisation ([Batstone et al., 2002](#)). Il a été développé par l'IWA Anaerobic Digestion Modeling Task Group (groupe établi en 1997 au huitième congrès de la digestion anaérobie à Sendai au Japon). Il permet de prendre en compte l'ensemble des cinétiques connues du processus et intègre les phénomènes physico-chimiques principaux. Certaines variantes de l'ADM1 ont été développées par la suite pour simplifier le processus et réduire le nombre de paramètres à déterminer ou pour mieux rendre compte de certains phénomènes (modification de la cinétique d'hydrolyse, ajout de certaines inhibitions ou modification de la croissance des micro-organismes).

4.3.1.1. Principe du modèle

Le modèle ADM1 considère la matière organique initiale convertie en protéines, lipides et carbohydrates dans une première étape de désintégration. Ces molécules sont ensuite hydrolysées en acides aminés, sucres et acides gras à longue chaîne (AGLC/LCFA en anglais) puis les produits issus de l'hydrolyse sont transformés en AGV et hydrogène lors de l'étape d'acidogénèse. Les AGV et AGLC sont ensuite transformés en acétate et l'hydrogène en méthane et dioxyde de carbone lors des étapes de méthanogénèse acétoclastique et hydrogénotrophe. Les équations physico-chimiques prennent en compte l'association et la

dissociation des ions et les transferts liquide-vapeur. Au total, 19 réactions sont prises en compte avec 32 variables d'état différentes dont la concentration est suivie en DCO (demande chimique en oxygène). L'ensemble est détaillé dans le schéma Figure 16. L'ensemble des réactions peut être divisé en deux ensembles : les réactions biochimiques et les réactions physico-chimiques.

- Les réactions biochimiques sont catalysées par des enzymes intra et extracellulaires et ont lieu selon le matériel organique disponible. La désintégration de composites en constituants particulaires et l'hydrolyse de ces derniers en monomères est extracellulaire alors que la dégradation du matériel soluble est réalisée de manière intracellulaire et a pour conséquence la croissance de la biomasse.
- Les réactions physico-chimiques ne sont pas biologiques et prennent en compte les associations et dissociations ioniques ainsi que les transferts liquide-vapeur. Les phénomènes de précipitation ne sont pas pris en compte dans l'ADM1.

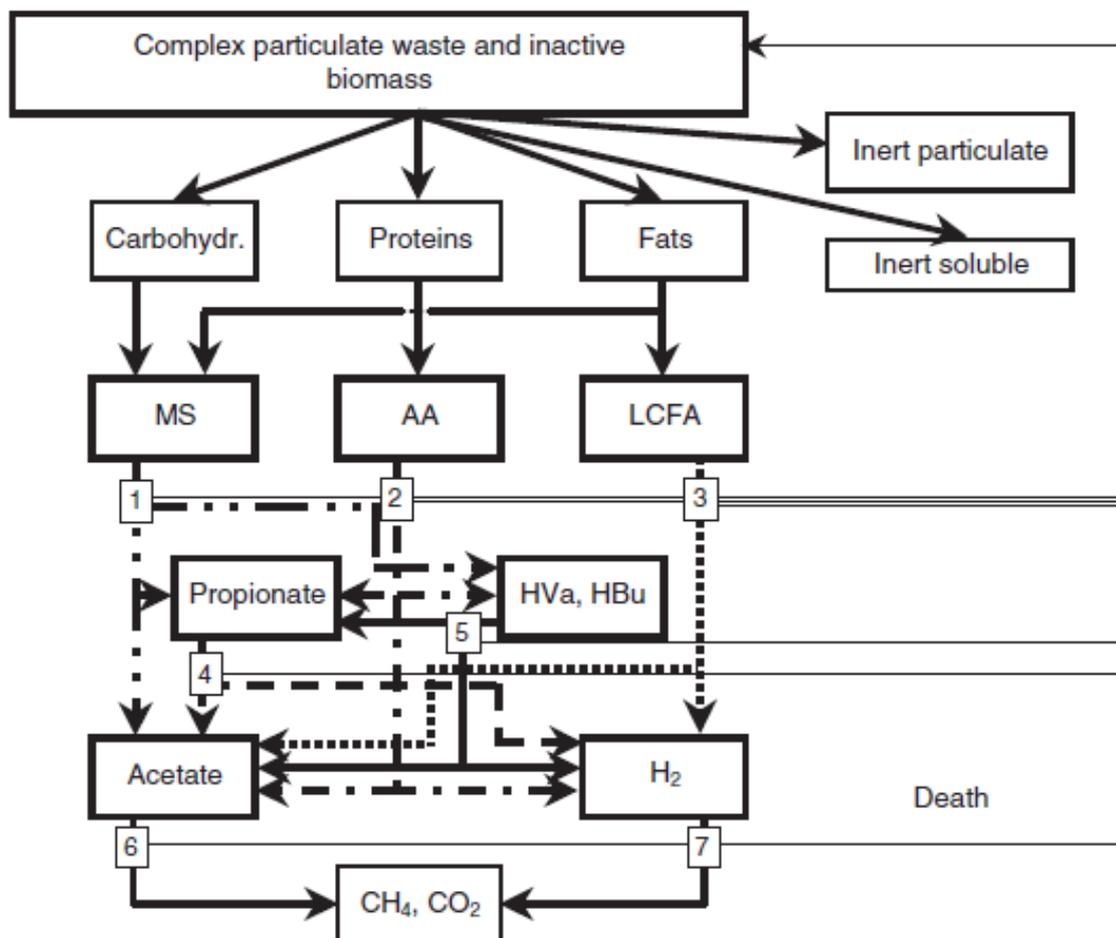


Figure 16 : Modèle ADM1 selon Batstone et al., 2002.

Les indices correspondent à [1] Acidogénèse des sucres, [2] Acidogénèse des acides aminés, [3] Acidogénèse des AGLC, [4] Acidogénèse du propionate, [5] Acidogénèse du butyrate et valérate, [6] Méthanogénèse acétoclastique, [7] Méthanogénèse hydrogenotrophe. L'ensemble des cinétiques biologiques sont représentées par des cinétiques de Monod et l'hydrolyse est représentée par une cinétique du premier ordre.

Les inhibitions sont également prises en compte dans le modèle pour considérer l'influence du pH, de l'hydrogène, de l'ammoniaque et de l'azote inorganique. La détermination du pH se réalise par la résolution de l'équilibre des charges entre les cations et les anions :

$$\sum S_{C^+} = \sum S_{A^-} \quad (23)$$

En prenant en compte les couples acide/base et les constantes d'acidité associées, on obtient la formule du pH :

$$pH = -\log(H^+)$$

Les équilibres liquide-gaz sont pris en compte dans le modèle. L'équilibre présenté dans la partie 4.2.1 est mis en œuvre en utilisant la loi de Henry :

$$K_H P_i = S_i \quad (24)$$

Ainsi, le taux de transfert massique spécifique à chaque espèce i ($\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est représenté par la relation :

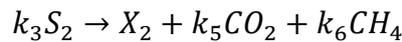
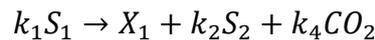
$$\varphi_{T,i} = k_L a (S_i - K_H P_i) \quad (25)$$

4.3.1.2. Autres modèles simplifiés

Utiliser un modèle simplifié n'est pas un objectif en soit, mais permet de réduire le nombre d'équations à résoudre ainsi que le nombre de variables d'état. En effet, l'utilisation d'un modèle complexe tel que l'ADM1 peut entraîner des problèmes sur la détermination des paramètres du modèle, sur la manipulation des équations du modèle et sur l'identification et la représentativité des paramètres obtenus. Trois familles de modèles simplifiés existent : les réductions par association de variables, les réductions par réalisations équilibrées et les réductions par homotopie. La méthode de réduction par homotopie a été développée par [Wasynczuk et De Carlo \(1981\)](#) et a pour concept la transformation continue à partir d'un système initial avec des variables couplées vers un système final avec des variables découplées.

Une matrice appelée matrice d'homotopie permet de découpler ces variables. Cette méthode permet de réduire le modèle de l'ADM1, toutefois elle peut présenter des contradictions sur la dynamique de certains états et ainsi induire en erreur. C'est donc une technique nécessitant une vérification *a posteriori* de la qualité des résultats obtenus. Cette méthode n'est donc pas suffisamment robuste pour réduire le modèle ADM1. La réduction par réalisations équilibrées est basée sur les travaux de Moore (1981) et provient de la difficulté à atteindre certains états exigeant une grande quantité d'énergie pour être atteints. Ainsi, des modèles d'ordre réduit peuvent être développés en éliminant les états difficiles à observer. Cette méthode permet d'obtenir une bonne approximation du modèle original. Toutefois le modèle obtenu est linéaire, il ne conserve donc pas la non-linéarité du modèle d'origine. Enfin, la méthode de l'association de variables permet d'établir un compromis entre complexité du modèle et correspondance avec l'expérimentation (Hassam, 2015).

Les modèles réduits à association de variable les plus utilisés sont les modèles AM2 et AM2HN. La structure établie en bilan matière permet de conserver la non-linéarité du modèle initial et les variables conservent un sens physique. Le modèle AM2 a été développé dans le cadre du projet communautaire européen Advanced Monitoring and Control system for anaerobic processes (AMOCO, ERB-FAIR-CT96-1198). Ce modèle considère uniquement 2 populations bactériennes : la biomasse acidogène X_1 dégradant le substrat S_1 en AGV(S_2) et la biomasse méthanogène X_2 consommant les AGV et produisant le CH_4 et le CO_2 . Les réactions sont donc les suivantes :



La première réaction a une vitesse de réaction μ_1 et la seconde μ_2 ($kg_{DCO}.m^{-3}.s^{-1}$). Les coefficients k sont les coefficients stœchiométriques homogènes à des coefficients de rendement. Les cinétiques propres à la biomasse acidogène sont des cinétiques de Monod et celles propres à la biomasse méthanogène suivent une cinétique d'Haldane détaillés en 0 :

$$\mu_1 = \mu_{1,max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} \quad (26)$$

$$\mu_2 = \mu_{2,max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_I}} \quad (27)$$

Avec $\mu_{1,max}$ le taux de croissance maximum de X_1 sur S_1 , K_{S1} la constante de demi-saturation associée à S_1 , $\mu_{2,max}$ le taux de croissance maximum de X_2 sur S_2 , K_{S2} la constante de demi-saturation associée à S_2 , et K_I la constante d'inhibition associée à la consommation de S_2 . Les équations différentielles dépendent alors du digesteur et des conditions de fonctionnement. Un paramètre de rétention de la biomasse a également été utilisé dans la littérature (Bernard *et al.*, 2001 ; Sbarciog *et al.*, 2010 ; Benyahia *et al.*, 2012). Concernant l'équilibre des espèces inorganiques, le carbone inorganique est supposé composé de CO_2 dissout et de bicarbonate. L'alcalinité totale est définie comme la somme des acides dissociés (bicarbonate et AGV). Ce modèle a été développé pour les procédés d'eaux usées industrielles et doit donc être adapté pour la dégradation de substrats plus complexes.

Le modèle AM2HN est un AM2 modifié prenant en compte les processus d'hydrolyse et de libération de l'azote ammoniacal. Ainsi, des substrats particuliers représentant les composites, glucides, protéines et lipides sont pris en compte. La dynamique de libération de l'azote a également été incluse dans l'équation de l'alcalinité (Hassam, 2015).

4.3.1.3. Modifications de l'ADM1

De nombreux travaux ont été réalisés sur la modification du modèle ADM1 afin d'y inclure les connaissances acquises depuis sa création en 2002 (Batstone *et al.*, 2002). Ces modifications peuvent inclure une modification de la diversité microbienne (Ramirez *et al.*, 2009), une cinétique différente pour certaines étapes cinétiques comme l'hydrolyse (Vavilin *et al.*, 2001) ou bien l'ajout d'extensions pour prendre en compte d'autres réactions comme la réduction des sulfates (Federovich *et al.*, 2003). Généralement les extensions les plus utilisées sont les suivantes :

- L'utilisation du taux de matière organique (MO) comme unité de concentration à la place de la demande chimique en oxygène (DCO) (Lubken *et al.*, 2007). En effet, la MO est l'unité de référence la plus utilisée pour caractériser le potentiel méthanogène des substrats agricoles.
- La considération de deux substrats dégradés en conditions de codigestion : Le modèle peut considérer deux substrats par le biais de deux cinétiques d'ordre 1 pour l'étape d'hydrolyse. Ici, l'avantage principal est d'avoir une cinétique ne dépendant que de la nature et la composition de chaque substrat (Esposito *et al.*, 2008).

- L'utilisation d'une fonction non compétitive a été utilisée dans le facteur d'inhibition des étapes méthanogènes pour représenter l'inhibition par forte concentration d'AGV (Boubaker et Ridha, 2008).
- La diversité microbienne a été développée en considérant un nombre d'espèces arbitraire ayant la même fonction et en utilisant un mécanisme stochastique pour déterminer les paramètres microbiens (Ramirez et Steyer, 2008). Ce travail a été étendu à diverses espèces pour chaque réaction décrivant la diversité au sein d'un même groupe de micro-organismes (Ramirez *et al.*, 2009).
- Les étapes de désintégration et d'hydrolyse ont été caractérisées différemment pour créer un modèle adapté à la digestion de boues activées en conditions thermophiles (Ramirez *et al.*, 2009).

4.3.2. Les modèles prenant en compte l'hétérogénéité des systèmes de la méthanisation en voie solide

Il est difficile de transposer la cinétique microbienne utilisée pour la méthanisation en voie humide à la méthanisation en voie solide. En effet, la faible teneur en eau libre au sein des digesteurs (Hernández-Shek *et al.*, 2020) et le manque de connaissances sur la mobilité des espèces microbiennes ainsi que sur leur mode d'action dans ce milieu limite le développement de modèles propres à ce phénomène (Bollon *et al.*, 2011). Les phénomènes liés à l'hydrodynamique influencent les cinétiques réactionnelles en impactant les transferts de matière et la percolation au sein du massif solide (Hmissi, 2018). La prise en compte de tels transferts dans une approche de modélisation théorique est détaillée ici.

4.3.2.1. Les transports de matière propres à la méthanisation en voie solide

4.3.2.2. Le modèle à deux particules

Le modèle à deux particules (« two-particle model ») est un modèle proposé par Kalyuzhnyi (2000) et prend en compte l'hétérogénéité propre à la digestion anaérobie en voie solide. Deux types de particules au sein du massif sont pris en compte, appelés respectivement le germe « seed » et le déchet « waste ». Les germes sont des particules présentant une faible biodégradabilité, mais une activité méthanogénique forte et les déchets présentent une forte biodégradabilité et une activité méthanogénique faible. Ces particules sont supposées homogènes en leur sein et fixées les unes aux autres. Les étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse

ont lieu dans les particules déchets et fournissent les AGV aux germes par un phénomène de diffusion. La recirculation de la phase liquide n'est pas prise en compte dans ce modèle, mais il s'agit du premier modèle à prendre en compte les phénomènes de diffusion dans un modèle de méthanisation en voie solide. La diffusion suit la loi de Fick et la vitesse de diffusion suit la loi suivante :

$$r_D = \frac{2D_e(S_G - S_D)}{L_G^2 - L_D^2} \quad (28)$$

Où r_D représente la vitesse de diffusion d'un soluté ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), D_e représente le coefficient de diffusion dans le milieu ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et L_G^2 et L_D^2 sont respectivement les diamètres au carré respectifs des germes et des déchets (m^2). S_G et S_D représentent les concentrations internes en soluté dans les particules de germes et de déchets (Xu *et al.*, 2015). Les conclusions obtenues sur ce modèle ont été que les deux facteurs les plus importants sur la stabilité du procédé sont la biodégradabilité des substrats et les phénomènes de transport. Une résistance aux phénomènes de diffusion est considérée bénéfique dans le cas d'un risque d'inhibition par concentration d'AGV dans les particules dites de germes, et sur la base des simulations effectuées, les auteurs ont prédit qu'une augmentation de 10% de la biodégradabilité peut provoquer un saut de pH induisant des risques d'acidification du milieu (Kalyuzhnyi *et al.*, 2000). Toutefois, cette étude est qualitative et n'a jamais été validée expérimentalement.

4.3.2.3. Le modèle à front de réaction

Le modèle du front de réaction a été proposé par Martin (2001) et propose un modèle proche du modèle à deux particules. Le modèle du front de réaction considère une séparation spatiale entre les zones à activité acidogène et les zones à activité méthanogène. La différence avec le modèle à deux particules est la considération d'une zone particule germe hétérogène composée de différentes couches appelé front de réaction et d'une zone acidogène de dégradation du déchet solide. Dans la zone acidogène, le substrat solide est rapidement hydrolysé et les monomères obtenus sont rapidement transformés en AGV induisant un pH bas. A l'interface entre la zone acidogène la particule germe se trouve plusieurs zones. La première est une zone acétogène, dans laquelle les AGV sont transformés en acétate, puis une seconde zone d'interface est appelée zone tampon, dans laquelle se situe la zone méthanogène (Martin *et al.*, 1999) où l'acétate est converti en méthane. Les solutés sont supposés respecter la loi de Fick pour les phénomènes de diffusion et le transfert de matière entre les zones peut impacter la

production de méthane (Martin *et al.*, 2003). Plusieurs hypothèses ont été faites pour calculer la production de méthane dans les réacteurs en suivant ce modèle :

- Les particules germe sont initialement distribuées de manière homogène avant le début de la réaction
- Le diamètre initial d'une particule germe est proche de 0
- L'épaisseur du front de réaction est constante
- Les phénomènes de transport au sein du front de réaction sont à vitesse constante
- La vitesse de réaction globale est proportionnelle au volume total des front de réactions considérés dans le réacteur.

Ainsi en fonction du diamètre des particules germe, la surface de contact avec la zone acidogène et donc la vitesse de production du méthane augmente puis diminue avec le temps (Martin, 2000). A partir de ce modèle, Martin (2003) déduit que la distribution initiale des particules germe a un fort impact sur la cinétique du procédé dans ce modèle et qu'il est possible d'introduire des particules germes « idéales » juste assez grandes pour comprendre une zone tampon dans le front de réaction permettant une résistance à l'inhibition par acidification du milieu. Cette épaisseur de front de réaction a été estimée à 7 cm pour que les micro-organismes présents dans la zone méthanogène survivent et produisent du méthane de manière optimale.

4.3.2.4. Le modèle distribué

D'après les différents modèles présentés, un modèle distribué à une dimension a été développé en considérant les transferts par diffusion et par convection au sein de la phase liquide (Vavilin *et al.*, 2002). Ce modèle suppose donc l'homogénéité selon la section du réacteur utilisé et une variation considérée uniquement le long du réacteur. Ce modèle utilise donc un système d'équations différentielles partielles incluant les variations spatiales et temporelles pour prendre en compte les phénomènes de transport et les cinétiques biologiques du procédé.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_H X f(S) \quad (29)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} - q \frac{\partial S}{\partial z} + k_H X f(S) - \rho_{max} \frac{SB}{K_S + S} g(S) \quad (30)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} - q\alpha \frac{\partial B}{\partial z} + Y_B \rho_{max} \frac{SB}{K_S + S} g(S) - k_d B \quad (31)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \gamma \left(1 - \frac{Y_B}{S}\right) \rho_{max} \frac{SB}{K_S + S} g(S) \quad (32)$$

Avec X, S, B et G (kg.m⁻³) respectivement le substrat solide, le substrat soluble, les micro-organismes et les produits gazeux. γ représente la fraction de méthane dans le biogaz et α représente la fraction de biomasse emportée par la convection liquide. D_S représente le coefficient de diffusion (m².s⁻¹) et q la vitesse darcienne (m.s⁻¹). Les termes ρ_{max} et K_S sont les constantes liées à la cinétique de Monod décrites en 4.1.2. $g(S)$ et $f(S)$ sont respectivement les fonction d'inhibition liées à l'acétogénèse et à l'hydrolyse. Evidemment, d'autres études ont été menées avec le modèle distribué en utilisant des cinétiques biologiques différentes comme le modèle de Contois pour l'hydrolyse ou encore en divisant le substrat solide en plusieurs espèces avec des cinétiques d'hydrolyse différentes (Vavilin *et al.*, 2003 ; Vavilin *et al.*, 2007). La prise en compte des phénomènes de transport par un modèle distribué est donc une approche complète permettant une adaptabilité des cinétiques biologiques et une modification du modèle en fonction des hypothèses de travail.

4.3.2.5. Le modèle spatio-temporel

Le modèle spatio-temporel a été développé pour prendre en considération la distribution hétérogène de la cinétique biologique et de la répartition dans l'espace des substrats. (Eberl *et al.*, 2003). En étendant l'utilisation du modèle distribué à la 3D, Ce modèle inclue les phénomènes de transport de la matière, et permet de montrer comment la distribution spatiale affecte la dégradation de la matière, en particulier pour la méthanisation en voie solide. Les équations de ce modèle sont donc très proches du modèle distribué :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_X \Delta X - a_1 q \nabla X - b_1 f(S) X \quad (33)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_S \Delta S - q \nabla S + k_2 X f(S) - b_3 g(S) B \quad (34)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \Delta B - a_2 q \nabla B + b_4 g(S) B - b_5 B \quad (35)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_G \Delta G - q \nabla G + b_6 g(S) B \quad (36)$$

Avec a_1 et a_2 sont les fractions de substrat et de biomasse emportés par la convection liquide, et les b_i sont les termes réactionnels utilisés ici comme des constantes à déterminer pour simplifier le modèle (Eberl *et al.*, 2005). Il existe d'autres modèles développés à partir des modèles présentés, comme le modèle de limite de diffusion (Xu *et al.*, 2014) prenant en compte l'effet de la proportion de matière sèche sur la méthanisation. Mais comme pour l'ADM1, les principaux modèles théoriques sont ceux cités précédemment.

4.4. Les modèles à approche empirique

La plupart des modèles utilisés dans la méthanisation en voie solide proposent des approches théoriques. L'avantage de ces méthodes est d'accroître la compréhension du phénomène et de permettre une prédiction simple de la dégradation des substrats. Les désavantages sont de présenter une certaine complexité, qui peut limiter l'identification des paramètres cinétiques du modèle et s'éloigner de la réalité expérimentale (Pommier *et al.*, 2007). Afin de prédire la production de méthane de manière plus simple, certains modèles utilisent une approche empirique décrit dans cette partie.

4.4.1. Le modèle logistique

Le modèle logistique a pour but de proposer un modèle simplifié pour diminuer le nombre de paramètres et les rendre plus facilement identifiables. Ce modèle introduit plusieurs hypothèses qui sont les suivantes :

- Seule la concentration de la biomasse induit la production de méthane
- La croissance de la biomasse est limitée par des facteurs comme la vitesse d'hydrolyse et la disponibilité du substrat
- Les inhibitions et la mort des micro-organismes ne sont pas pris en compte
- La proportion de liquide adsorbé sur le substrat solide et présent dans les capillaires n'est pas accessible aux micro-organismes et aux solutés

Le modèle obtenu est le suivant :

$$\frac{dB}{dt} = \mu_{max}B \left(1 - \frac{X_0^{max} - X}{X_0} \right) \quad (37)$$

Avec B la concentration en biomasse et X la concentration en substrat solide ($\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3}$), μ_{max} étant la vitesse maximale de croissance et ainsi le seul paramètre d modèle à déterminer (s^{-1}). Dans ce modèle, l'eau est supposée adsorbée sur la matrice solide et les capillaires sont des

zones non disponibles pour le transport des solutés et des micro-organismes. Deux paramètres sont supposés corrélés à la concentration en micro-organismes : la vitesse maximale de croissance μ_{max} et la quantité initiale de matière organique disponible X_0 . La teneur en eau ω est prise en compte de manière empirique :

$$\mu_{max} = \tau \mu_{max}^R \quad (38)$$

$$\tau = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_R - \omega_{min}} \quad (39)$$

Où τ est une fonction dans laquelle ω_0 représente la teneur initiale en eau, ω_R la teneur en eau maximale et ω_{min} la teneur en eau minimale pour assurer l'initialisation de la bioconversion. Ces équations suggèrent que si la teneur en eau atteint la teneur en eau maximale admissible, tout le substrat X_0 est disponible pour la méthanisation. En dessous, la production en méthane n'atteindra pas son optimum (Pommier *et al.*, 2007).

4.4.2. Le modèle de cinétique général

Un modèle a été conçu par Fernández *et al.*, (2010) et développé par Fdez-Güelfo *et al.*, (2012). Ce modèle, appelé modèle de cinétique général, consiste en une simplification de la loi de vitesse des réactions :



Où X (kg.m^{-3}) est la concentration en carbone organique dans le substrat solide, B (kg.m^{-3}) est la concentration en micro-organismes et Δ est une constante stœchiométrique. Les équations propres à l'évolution des variables d'état sont donc :

$$\frac{dB}{dt} = (\Delta - 1)kXB \quad (41)$$

$$-\frac{dX}{dt} = kXB \quad (42)$$

Avec k la constante de vitesse de réaction associée au processus (kg.m^{-3}). En considérant la concentration initiale en substrat X_0 , la concentration en substrat non-dégradable X_{NB} , la vitesse maximale de croissance μ_{max} et h la concentration maximale en micro-organismes, la dernière équation peut également s'écrire :

$$-\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{(h - X)(X - X_{NB})}{(X_0 - X_{NB})} \quad (43)$$

Les concentrations sont ici exprimées en kgDCO.m⁻³. L'association de la vitesse de dégradation du substrat t de la vitesse de production du méthane donne l'équation :

$$G = Y_{G/X} \left(\frac{e^{\theta t} - 1}{\frac{1}{h - X_0} + \frac{e^{\theta t}}{X_0 - X_{NB}}} \right) \quad (44)$$

$$\text{Avec } \theta = \mu_{max} \frac{h - X_{NB}}{X_0 - X_{NB}} \quad (45)$$

G représente ici la quantité totale de méthane produite et $Y_{G/X}$ le rendement de méthane produit par unité de substrat consommé (m³CH₄.kgDCO⁻¹). Ce modèle a été utilisé pour étudier l'impact du taux de matière sèche sur le procédé de méthanisation en voie solide. [Fernández et al., \(2010\)](#) a trouvé une vitesse de dégradation maximale presque deux fois supérieure à 20 % de matière sèche qu'à 30 %. Ces constatations sont similaires à celles faites dans la littérature sur l'impact du taux de matière sèche sur la production de méthane ([Abbassi-Guendouz et al., 2012](#) ; [Liotta et al., 2015](#)). La cinétique de ce modèle a ensuite été modifiée par [Fdez-Güelfo et al., \(2012\)](#) pour l'adapter à des conditions thermophiliques avec validation sur deux types de substrats et quatre types d'alimentations différentes. Plus généralement, les modèles empiriques reposent sur des modifications de l'équation de Gompertz et de l'équation logistique, qui sont les deux modèles empiriques fréquemment utilisés ([Wang et al., 2013](#) ; [Altas et al., 2009](#) ; [Mu et al., 2007](#)). Ces deux modèles permettent d'obtenir certains paramètres représentatifs comme le temps de latence, aussi appelé « lag phase » ou la vitesse maximale de dégradation. Le modèle de Gompertz modifié semble avoir une meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux que les autres modèles empiriques, mais il existe peu de comparaisons sur la modélisation de la méthanisation en voie solide ([Wang et al., 2013](#) ; [Altas et al., 2009](#) ; [Zwietering et al., 1990](#)).

4.5. Les modèles à approche stochastique

L'approche stochastique ou statistique est une approche à mi-chemin entre l'approche empirique et l'approche théorique. Ces méthodes sont utilisées essentiellement dans des problématiques d'optimisation et de prédiction de la production de méthane dans un domaine d'étude fixé. En comparaison avec les autres types de modèles, une forte connaissance du processus étudié n'est pas nécessaire et ce genre de modèle est relativement facile à mettre en place, à comprendre et à exploiter (Raposo *et al.*, 2011 ; Angelidaki *et al.*, 2009).

Seules quelques variables d'état présentent un intérêt significatif lorsque le processus de méthanisation est bien contrôlé, et les outils de régression linéaire simple peuvent être utilisés pour approximer l'effet d'une variable d'état sur une réponse (production de méthane, dégradation du substrat ou autre). Ce genre de corrélations a déjà été faite dans la littérature pour montrer la relation entre la composition en lignine du substrat et la production en méthane d'un procédé (Liew *et al.*, 2012 ; Brown *et al.*, 2012) ou la relation entre l'activité enzymatique de la biomasse avec le rendement en méthane (Liew *et al.*, 2012). Toutefois, il s'agit de modèles qui possèdent de nombreux défauts :

- Le modèle procure une faible compréhension du procédé étudié
- La corrélation entre la réponse et les paramètres étudiés est très mauvaise dans le cas d'un procédé non parfaitement contrôlé car le phénomène de méthanisation est complexe, ce qui est le cas dans la plupart des expériences d'intérêt
- Les résultats ne sont pas transposables à d'autres conditions opératoires

Il existe d'autres modèles statistiques plus élaborés permettant de répondre à la problématique d'optimisation et de prédiction. Ceux-ci sont peu exploités pour le procédé de méthanisation en voie solide et sont les modèles à régression linéaire multiple et les modèle d'apprentissage présentés ci-après.

4.5.1. Les modèles à régression linéaire multiple

Dans les modèles de régression linéaire multiple, chaque paramètre étudié i est représenté dans le modèle par une variable x_i et un coefficient a_i . La réponse observée y est généralement la production de méthane. La valeur du coefficient permet de donner une tendance de la variable observée à favoriser l'augmentation ou la diminution de la réponse. La régression va

généralement jusqu'aux termes d'ordre 2, les termes d'ordre supérieur n'ayant plus de sens physique. L'expression générale de ce modèle est la suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k a_{ij} x_i x_j \quad (46)$$

Les a_i représentent les coefficients de chaque variable x_i , aussi appelée facteur. Le a_0 représente la valeur de réponse dans les conditions moyennes du domaine d'étude des différentes variables. a_{ii} représente le coefficient quadratique du facteur quadratique x_i^2 et a_{ij} représente l'impact de l'interaction des paramètres i et j . Ces modèles sont utilisés dans les méthodologies de plans d'expériences pour la représentation de la surface de réponse. Cette méthodologie et les conclusions obtenues seront présentées dans le Chapitre II, partie 1. Ces modèles ont été utilisés dans le cadre de la méthanisation pour évaluer l'impact de nombreux paramètres sur la production de méthane. Les études réalisées sur le procédé de méthanisation et utilisant la méthodologie des plans d'expériences se sont multipliées ces dernières années, permettant une meilleure connaissance des conditions optimales de fonctionnement du processus de méthanisation. Les paramètres étudiés sont notamment :

- Les conditions optimales de prétraitement sur l'efficacité de la méthanisation ([Jin et al., 2018](#) ; [Jackowiak et al., 2011](#)),
- Les conditions optimales de recirculation de la phase liquide en conditions de méthanisation en voie solide ([Degueurce et al., 2016](#)),
- La détermination des valeurs optimales du ratio carbone/azote ([Kainthola et al., 2020](#)),
- La détermination du pH optimal ([Mortezaei et al., 2018](#)),
- La détermination des conditions optimales d'inoculation de la biomasse ([Kumar et al., 2020](#) ; [Lee et al., 2020](#) ; [Kainthola et al., 2019](#) ; [Jiménez et al., 2014](#)).

Il existe également des études plus complexes comme l'optimisation de la géométrie du digesteur pour maximiser la production de méthane ([Leonzio et al., 2019](#)). Les facteurs peuvent également être liés entre eux par des contraintes telles que la contrainte fondamentale des mélanges. Cela permet d'optimiser la production de méthane du procédé en agissant sur la composition d'un mélange. De tels travaux ont été menés sur la méthanisation ([Kashi et al., 2017](#) ; [Wang et al., 2011](#) ; [Rao et al., 2011](#)) en prenant en considération jusqu'à 3 substrats différents. La limitation d'un tel plan d'expériences est le nombre croissant d'expériences

nécessaires pour chaque substrat supplémentaire. Les différents paramètres étudiés sont illustrés sur le Tableau IV.

Tableau IV : Paramètres étudiés par utilisation de modèles de régression linéaire multiple

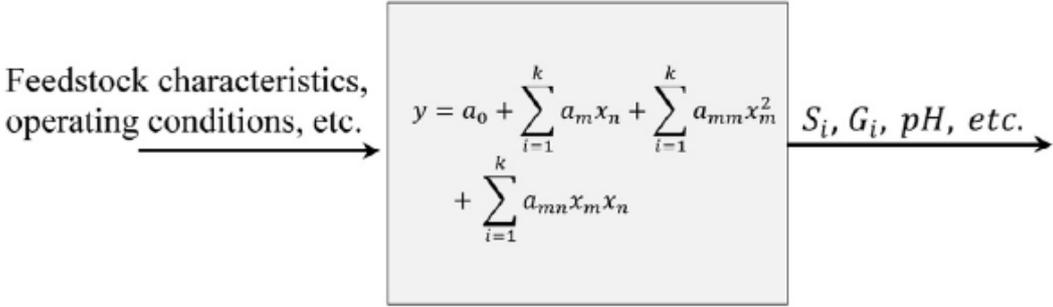
Paramètre étudiée	Références
Prétraitement	Jin et al., 2018,
Conditions de recirculation liquide	Degueurce et al., 2016
Ratio carbone/azote	Kainthola et al., 2020
pH	Mortezaei et al., 2018
Inoculation de la biomasse	Kumar et al., 2020, Lee et al., 2020,
Géométrie du réacteur	Leonzio et al., 2019
Composition des substrats	Kashi et al., 2017, Wang et al., 2011,

D'autres réponses peuvent être étudiées, comme la production d'AGV, ou le pH. Certaines études sont multi-réponses et permettent par la suite d'optimiser une fonction objectif combinant habilement ces différentes réponses ([Motte et al., 2013](#)). La régression multilinéaire s'est montrée être un outil très utile pour prédire la production de méthane de différents substrats ([Strömberg et al., 2015](#) ; [Angelidaki et al., 2009](#)). C'est également un outil peu coûteux à mettre en place en termes de temps et de technique. Il s'agit alors de la stratégie idéale pour « dégrossir » les paramètres d'intérêts afin de déterminer les variables significatives à étudier.

4.5.2. Les modèles à réseaux de neurones

Les réseaux de neurones font partie des méthodes d'apprentissage probabilistes bayésiennes et tirent leur nom du fonctionnement des neurones biologiques dont ils sont inspirés. Le principe des réseaux de neurones est d'enrichir un modèle de pensée permettant ici de modéliser avec un haut niveau d'abstraction les transformations non-linéaires par la prise en compte d'un grand nombre d'expériences. Des travaux ont été menés sur la méthanisation en utilisant ces outils : [Xu et al. \(2014\)](#) ont construit 3 modèles de réseaux de neurones artificiels en utilisant un ensemble de variables communément utilisées et ont observé de meilleures corrélations avec les réseaux de neurones qu'avec les méthodes de régression multilinéaires. La différence entre ces deux modèles est illustrée Figure 17 ([Xu et al., 2015](#)). L'utilisation de variables non-

significatives peut toutefois poser un problème de surcorrélacion et ainsi présenter des résultats satisfaisants alors que la validation de ces résultats ne sera pas garantie (Mahanty *et al.*, 2013).



Assumptions:

- Linear relationship between SS-AD parameters with digester output

(a)

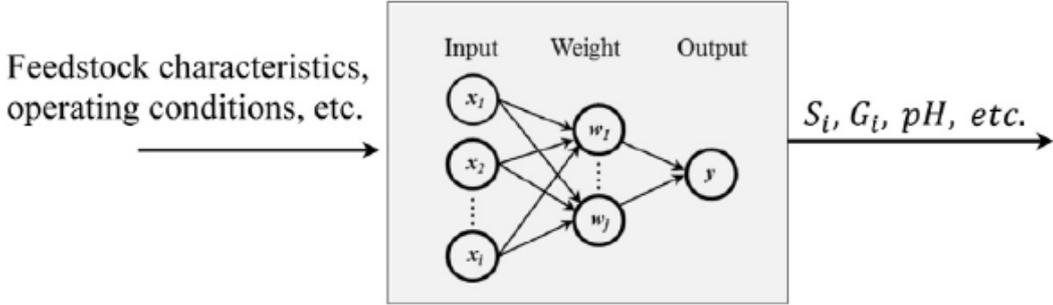


Figure 17: Illustration des modèles de régression multilinéaire et de réseaux de neurones (Xu *et al.*, 2015)

5. Objectif de la thèse et stratégie développée

La France a montré une réelle intention de développer le secteur de la méthanisation, notamment au travers de la loi de transition énergétique pour la croissance verte. Cette loi donne pour objectif national une consommation énergétique totale réduite de 20% en 2030 puis de 50% en 2050 par rapport à 2012. La stratégie française pour le climat est représentée à travers la programmation pluriannuelle de l'énergie (PPE). Celui-ci établit les priorités d'action du gouvernement sur les 10 années à venir en matière d'énergie. L'actuel PPE couvre donc les périodes 2019-2023 et 2024-2028. Concernant la méthanisation, l'objectif fixé par le PPE est de 6 TWh de production en 2023 et 14 TWh en 2028 en France. Les coûts de productions sont également prévus à la baisse avec une réduction de 95€/MWh à 67 €/MWh en 2023 puis 60 €/MWh en 2028. Il faut donc produire plus et moins cher, la méthanisation étant un procédé complexe possédant de nombreux verrous technologiques. La problématique environnementale actuelle nécessite de multiplier le nombre d'unités en fonctionnement et d'optimiser celles déjà existantes. L'utilisation de l'outil numérique est donc incontournable pour développer les connaissances acquises sur le procédé de méthanisation ainsi que pour accompagner cette optimisation.

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence le rôle de la modélisation pour optimiser les conditions opératoires du procédé de méthanisation ainsi que pour prédire la production de méthane finale. La méthanisation en voie solide présente un fort potentiel pour accompagner cette transition énergétique de par son économie en eau et en taille, son prétraitement moins cher et son post-traitement plus facile. Toutefois, ce procédé possède de fortes contraintes opératoires s'incluant dans un ensemble de verrous technologiques à étudier pour développer au mieux cette solution. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les verrous technologiques propres à la méthanisation en voie sèche à travers différents outils numériques afin de minimiser son coût, d'optimiser son fonctionnement et de prédire sa production de méthane. Cette étude en différents axes se fera donc par une approche systémique : le chapitre 2 sera dédié aux matériels et méthodes employés dont le développement de solutions de conception à échelle laboratoire rapides et économiques. Le chapitre 3 sera dédié à l'étude d'une méthodologie innovante d'optimisation de la production de méthane par utilisation de plans d'expériences mixtes minimisée en temps et en nombre d'expériences par une méthode numérique : le Bootstrap. Le chapitre 4 sera dédié à une étude hydrodynamique sur les caractéristiques de l'écoulement pouvant influencer la percolation de la phase liquide au sein du massif solide. Cette étude sera menée en conditions de codigestion et sous-divisée en trois

sections : une caractérisation de la stratification par une méthode de résistances équivalentes, une distribution des temps de séjours et une modélisation des paramètres hydrodispersifs. Enfin le chapitre 5 sera dédié à la prise en compte des paramètres hydrodispersifs et notamment les différences de porosités au sein du massif solide dans un modèle de prédiction simplifié associant hydrodynamique et cinétique biologique. L'ensemble de ces travaux permet de réaliser une analyse complète du procédé de méthanisation afin d'anticiper les éventuels défauts physiques et biologiques ainsi que d'optimiser la production finale en méthane.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

1. Nomenclature

y	Réponse d'un plan d'expériences	x	Valeur de la matrice X pour l'essai concerné
a_i	Coefficients de chaque variable x_i , aussi appelées régresseurs	α	Risque de première espèce
a_{ii}	Coefficient quadratique du facteur x_i^2	t	Nombre de Student
a_{ij}	Impact de l'interaction des paramètres i et j	ρ	Masse volumique apparente
x_i	Facteurs d'étude	ρ_s	Masse volumique sèche
X	Matrice d'Hadamard	Q_E	Quantité de chaleur totale échangée
n	Nombre de facteurs à étudier	K	Coefficient d'échange de chaleur global
SCE_R	Somme des carrés d'écarts résiduelle	S	Surface d'échange
SCE_E	Somme des carrés d'écarts expérimentale	$\Delta T_{réac}$	Ecart de température entre l'eau de chauffe et le cœur du réacteur
SCE_A	Somme des carrés d'écarts d'ajustement du modèle	m	Masse de l'eau
y_{ik}	Valeur mesurée au point i et à la répétition k	$C_{p,eau}$	Capacité thermique massique de l'eau
\bar{y}_i	Moyenne arithmétique des valeurs obtenues au point i	ΔT_{eau}	Variation de température de l'eau de chauffe
n_0	Le nombre de répétitions réalisées au centre du domaine	Q	Débit de l'eau
n	Le nombre de répétitions réalisées sur les r autres points	v	Vitesse du fluide
y_{0k}	Valeur obtenue au point central pour la répétition k	V	Volume
\bar{y}_0	Moyenne des valeurs obtenues au point central.	g	Constante gravitationnelle (=9,81 m.s ⁻²)
dl_E	Degré de liberté pour l'erreur expérimentale	P	Pression
dl_A	Degré de liberté pour l'erreur d'ajustement au modèle	z	Altitude
dl_R	Degré de liberté résiduel	H	Hauteur totale entre la surface libre de l'eau et la sortie d'eau
CM_E	Carré moyen expérimental	S_{max}	Surface maximale de sortie d'eau
CM_A	Carré moyen d'ajustement au modèle	A	Densité d'énergie de surface du liquide
CM_R	Carré moyen résiduel	μ_0	Moment d'ordre 0
F	Nombre de Fisher	$C(t)$	Concentration en traceur au cours du temps
σ_r^2	Variance résiduelle	C_0	Concentration initiale en traceur
σ_{y_i}	Ecart type au point i	μ_1	Moment d'ordre 1
\hat{y}_i	Réponse estimée au point i	F	Débit molaire
		R	Constante des gaz parfaits
		T	Température
		M	Masse molaire

2. Méthodologie des plans d'expériences

Comment organiser ses expériences de manière optimale, en minimisant le temps d'expérimentation et le nombre d'essais tout en conservant les bonnes informations ? C'est la problématique principale formulée par l'étude des plans d'expériences. Il s'agit de méthodes utilisées dans de nombreux domaines industriels et domaines de recherche afin de minimiser les coûts tout en optimisant l'efficacité de l'étude. Cette science organisationnelle, pourtant capitale dans toute étude expérimentale, est pourtant relativement récente et remonte au début du vingtième siècle (Fisher, 1935). Le gros avantage des plans d'expériences est d'être un outil mathématique universel s'adaptant à un vaste champ d'applications, telles que les applications liées à la chimie analytique. Les plans d'expériences proposent des méthodes rigoureuses trois à quatre fois moins gourmandes en essais que les démarches habituelles d'expérimentation et contiennent également des outils d'analyse permettant d'assurer des conclusions précises et sûres (Goupy, 2006) s'appuyant sur les outils de modélisation multi-linéaire détaillés dans la partie 4.5.1. D'abord utilisée dans les domaines de l'agronomie, cette méthode s'est développée par la suite dans les autres domaines de recherche et sont particulièrement utilisés dans les domaines liés à la qualité depuis la fin des années 1980 (Goupy, 2006). La méthodologie des plans d'expériences est appliquée depuis quelques années à la méthanisation et en particulier à la méthanisation en voie solide, faisant l'objet de publications pertinentes, notamment sur l'optimisation et les inhibitions du processus ainsi que sur la composition optimale de substrats en conditions de codigestion. Toutefois le nombre de travaux utilisant cette méthode reste limité dans le domaine de la méthanisation alors que son potentiel d'applications est vaste. L'objectif de cette partie est de détailler la méthode d'utilisation des plans d'expériences utilisée pour l'optimisation des paramètres opératoires et des compositions en substrats du chapitre 3.

2.1. Définitions

La première étape cruciale de toute méthodologie est de préciser la terminologie utilisée pour chaque terme puis de définir avec rigueur quelle variable expérimentale correspond à quel terme utilisé. Les notations utilisées dans cette partie sont inspirées de la norme AFNOR X06-080 ainsi que de la littérature (Goupy, 2006 ; Goupy *et al.*, 2007 ; Goupy, 2012). Trois principaux termes sont utilisés : les facteurs, les niveaux et les réponses :

- Les facteurs x_i sont les variables sur lesquelles l'expérimentateur agit. Les facteurs peuvent être des variables continues ou discontinues. Les variables continues sont quantitatives et peuvent être la température, le pH, *etc...* Les variables discontinues

peuvent être des variables quantitatives (appelées variables discrètes) ou des variables qualitatives. Une variable discrète est par exemple un nombre de personnes ou un numéro d'étage. Une variable qualitative discontinue est par exemple une liste d'objets, de couleurs ou de noms. Il est possible de réaliser des études avec différents types de facteurs différents.

- Les niveaux sont les valeurs que peuvent prendre chaque facteur. Les variations des facteurs sont toujours limitées par deux bornes appelées niveau haut (+) et niveau bas (-) généralement égales à -1 et +1.
- Les réponses y_i sont les grandeurs auxquelles s'intéresse l'expérimentateur. Ces grandeurs sont subies et leurs variations sont supposées causées par les facteurs.

Le phénomène étudié pour une réponse unique et n facteurs peut donc être écrit sous forme mathématique :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Il est donc important de réaliser une étape d'état de l'art afin de déterminer si l'étude envisagée n'existe pas déjà et quels niveaux haut et bas appliquer à chaque facteur pour obtenir une étude pertinente. Les études réalisées sur le procédé de méthanisation et utilisant la méthodologie des plans d'expériences se sont multipliés ces dernières années, permettant une meilleure connaissance des conditions optimales de fonctionnement du processus de méthanisation. Les paramètres étudiés sont notamment les conditions optimales de prétraitement sur l'efficacité de la méthanisation (Jin *et al.*, 2018 ; Jackowiak *et al.*, 2011), les conditions optimales de recirculation de la phase liquide en conditions de méthanisation en voie solide (Degueurce *et al.*, 2016), la détermination des valeurs optimales du ratio carbone/azote (Kainthola *et al.*, 2020), du pH (Mortezaei *et al.*, 2018) ou encore des conditions d'inoculation de la biomasse (Kumar *et al.*, 2020 ; Lee *et al.*, 2020 ; Kainthola *et al.*, 2019 ; Jiménez *et al.*, 2014). Il existe également des études plus complexes comme l'optimisation de la géométrie du digesteur pour maximiser la production de méthane (Leonzio *et al.*, 2019). Les facteurs peuvent également être liés entre eux par des contraintes telles que la contrainte fondamentale des mélanges. Cela permet d'optimiser la composition d'un mélange. De tels travaux ont été menés sur la méthanisation (Kashi *et al.*, 2017 ; Wang *et al.*, 2011 ; Rao *et al.*, 2011) et la méthodologie est explicitée dans la partie 2.3.5. Une fois les facteurs bien définis avec les niveaux hauts et bas

et la (ou les) réponse(s) identifiée(s), le domaine expérimental ou domaine d'étude doit être défini. La première chose à faire est de normaliser les unités de mesure de chaque facteur entre -1 et +1. Cela permet de normaliser les impacts de chaque facteur étudié sur les réponses afin de pouvoir analyser les résultats obtenus à posteriori. Il faut ensuite identifier l'ensemble des contraintes de l'étude à mener sur les valeurs des différents facteurs. L'ensemble de ces renseignements permet de fixer un domaine d'étude. En connaissant les facteurs et les réponses de l'étude ainsi que le domaine d'étude, il ne reste plus qu'à choisir un plan d'expériences adapté avant de lancer les essais. Il est également essentiel de bien connaître les erreurs systématiques liées à l'expérience pour pouvoir s'en affranchir. Ces erreurs sont déterminées par des tests appropriés sur le matériel utilisé.

2.2. Choix du plan d'expériences et du modèle utilisés

Le plan d'expériences est choisi selon l'objectif de l'étude, le nombre d'expériences disponibles et le domaine d'étude. Les différents plans utilisés fréquemment dans la littérature sont présentés ici ainsi que leurs caractéristiques. Il est courant de réaliser un premier plan d'expériences simple qui pourra être complété par des essais supplémentaires si les premiers résultats obtenus mettent en valeur une zone expérimentale d'intérêt ou bien si la significativité des résultats ne permet pas de conclusion fiable. En fonction du modèle mathématique utilisé, il se peut également que le nombre d'essais soit insuffisant pour permettre une identification correcte des paramètres du modèle. Le modèle de régression multilinéaire utilisé est lié au nombre d'expériences disponibles. Il existe trois types de modèles couramment utilisés : les plans de degré 1, les plans de degré 2 et les plans de mélange.

2.2.1. Les plans de degré 1

Les plans de degré 1 utilisent un modèle à k facteurs prenant chacun 2 niveaux. Ce modèle prend en compte les interactions entre les différents facteurs 2 à 2, 3 à 3, etc...et s'écrit dans sa forme générale :

$$y = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} a_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j,m \\ i \neq j \neq m}} a_{ijm} x_i x_j x_m + \dots \quad (47)$$

Avec k facteurs, x_i représentant les valeurs normalisées de chaque facteur et a_i les régresseurs associés. a_{ij} représentent les régresseurs des interactions entre les facteurs i et j. Ce type de plans nécessite un nombre d'expériences égal à 2^k . Ainsi une étude sur 2 facteurs représente 4

expériences, 3 facteurs 8 expériences, etc... Une fois les niveaux des facteurs normalisés, on peut alors mettre ce système sous forme matricielle $aX=y$. Le vecteur des régresseurs a peut alors être déterminé à partir du vecteur des réponses y et de la matrice X lorsque le nombre d'inconnues est égale au nombre d'équations par la relation :

$$a = \frac{1}{n} {}^t X y \quad (48)$$

Si cela n'est pas le cas, les régresseurs sont généralement déterminés par la méthode des moindres carrés. La valeur des régresseurs permet de quantifier l'effet du facteur associé à chaque régresseur sur la réponse ainsi que l'impact des différentes interactions entre facteurs sur la réponse. Le a_0 représente uniquement la réponse moyenne obtenue au centre du domaine d'étude (lorsque toutes les valeurs des x sont nulles). Les plans de degré 1 les plus simples et les plus communément utilisés sont les plans factoriels complets car ils constituent tous les débuts d'étude (Goupy, 2006). En l'absence de toute information sur la réponse, la loi d'évolution de la réponse est donnée à priori en fonction des facteurs. Les points expérimentaux sont idéalement situés aux sommets du domaine d'étude comme représenté sur la Figure 18.

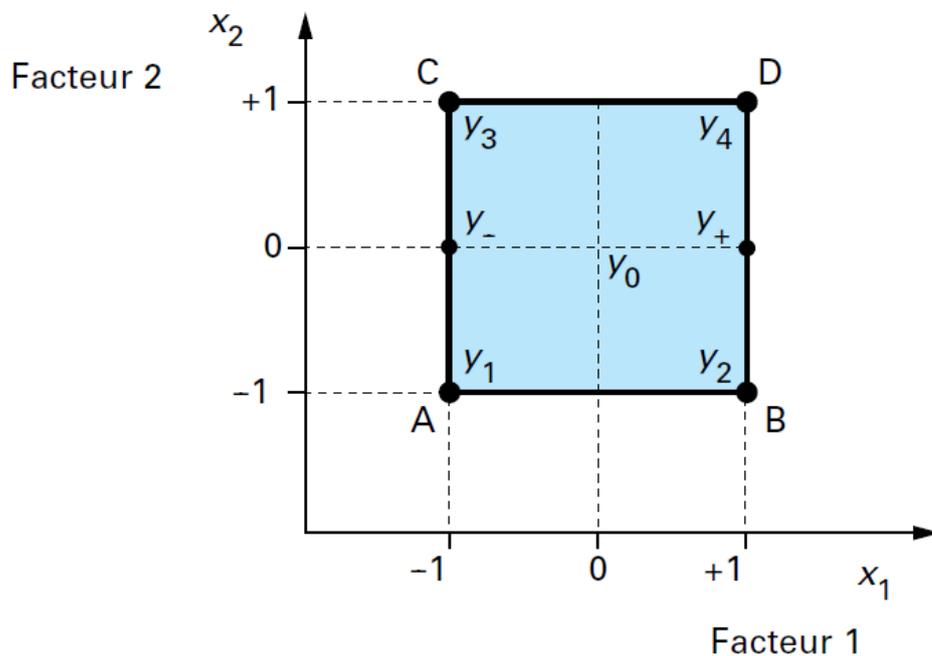


Figure 18 : Représentation des points expérimentaux d'un plan factoriel à 2 facteurs (Goupy, 2006)

Pour l'étude de 2 facteurs, le système donne donc :

$$\begin{matrix} \text{essai 1} \\ \text{essai 2} \\ \text{essai 3} \\ \text{essai 4} \end{matrix} \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix}$$

L'écriture matricielle est couramment utilisée lorsque le nombre de facteurs dépasse 2. Il existe également d'autres plans factoriels appelés plans factoriels fractionnaires permettant de diminuer le nombre d'expériences en utilisant la théorie des alias. Cette dernière consiste à regrouper les régresseurs entre eux en contrastes ou alias. Les alias sont alors déterminés puis interprétés pour remonter aux régresseurs initiaux. Toutefois cette méthode est limitée dans son utilisation car si les interactions ne sont pas négligeables entre les facteurs, les régresseurs ne sont plus identifiables. D'autres plans du premier degré existent tels que le plan de Rechtschaffner (Denn, 1969) ou celui de Plackett et Burman (Massart *et al.*, 1978) qui sont des plans fractionnaires simplifiés. Enfin, des plans contenant plus de régresseurs que d'essais existent et sont appelés plans sursaturés (Beveridge *et al.*, 1970) et sont utilisés lorsque de nombreux facteurs sont à examiner et que peu d'entre eux ont un impact sur la réponse.

2.2.2. Les plans de degré 2

Les plans de degré 2 ont des modèles mathématiques proches des plans factoriels complets : un effet quadratique des facteurs est ajouté. Le modèle utilisé est de la forme :

$$y = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} a_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j,m \\ i \neq j \neq m}} a_{ijm} x_i x_j x_m + \dots + \sum_i a_{ii} x_i^2 \quad (49)$$

Il existe plusieurs types de plans de second degré possédant chacun leurs avantages et inconvénients. Les plus connus sont les plans composites, les plans de Doehlert et les plans de Box-Behnken. Le plan composite est composé en trois parties. Un plan factoriel complet à deux niveaux, un ou plusieurs points au centre du domaine d'étude et des points axiaux formant le « plan en étoile ». Ces derniers sont situés sur les axes de chaque facteur et à même distance du centre du domaine d'étude que les points composant le plan factoriel. L'avantage d'un tel plan est de pouvoir reprendre facilement un plan factoriel dont les résultats ne sont pas retenus. C'est donc un plan parfaitement adapté à l'acquisition progressive des données. Un plan composite est représenté Figure 19.

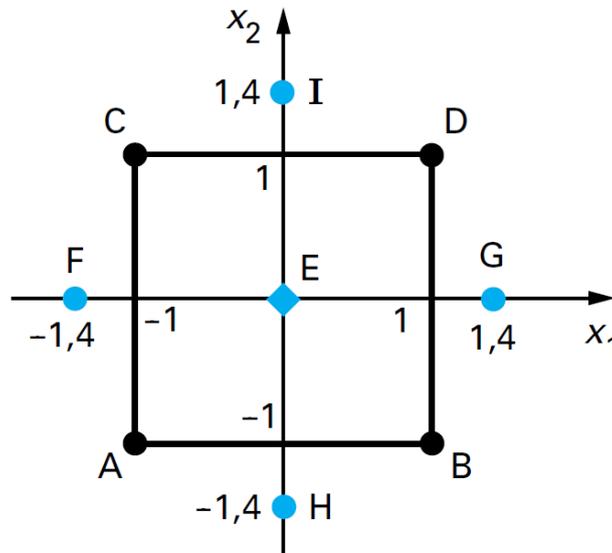


Figure 19 : Représentation d'un plan composite à deux facteurs

Il existe également d'autres plans de second degré tels que les plans hybrides (Walters *et al.*, 1985) ou les plans gigognes (Goupy, 2006) qui sont des plans de Doehlert améliorés. Les plans de degré 2 permettent de rajouter un terme quadratique et compléter les résultats obtenus par un plan de degré 1 lorsque l'analyse des résultats obtenus est insatisfaisante. Toutefois ces plans ne couvrent pas toutes les utilisations des plans d'expériences. Il reste une dernière famille de plans d'expériences couramment utilisée dans le cas où les facteurs de l'étude représentent des compositions : les plans de mélange.

2.2.3. Les plans de mélange

Les plans de mélange sont des plans d'expériences pour lesquels les facteurs sont les compositions de chaque constituant d'un mélange. La différence avec les plans précédents est la prise en compte de la contrainte fondamentale des mélanges :

$$\sum_i x_i = 1 \quad (50)$$

Ainsi le terme constant a_0 et les termes quadratiques disparaissent du modèle utilisé :

$$y = \sum_i a_i x_i + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} a_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j,m \\ i \neq j \neq m}} a_{ijm} x_i x_j x_m + \dots \quad (51)$$

Les plans de mélanges classiques se répartissent en trois catégories : les plans en réseaux, les plans de mélange centrés et les plans de mélange centrés augmentés (Goupy, 2006). Les plans

en réseaux ne contiennent que les points expérimentaux correspondant aux composants purs, mais peut être enrichi de points intermédiaires pour créer un réseau. Une représentation pour un mélange à 3 constituants est donnée Figure 20.

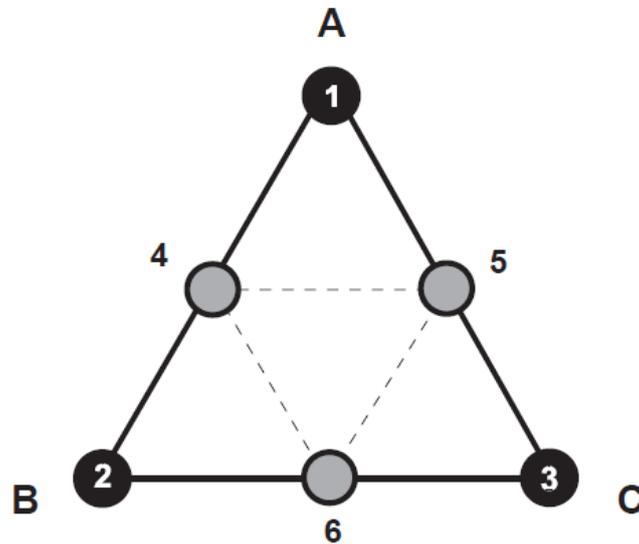


Figure 20 : Plan de mélange en réseaux pour un mélange de 3 constituants

Les plans de mélange centrés se distinguent par la présence d'un point expérimental au centre du domaine d'étude. Il est constitué des mélanges purs, du point central et des mélanges 50% à deux constituants. Ce plan est représenté Figure 21.

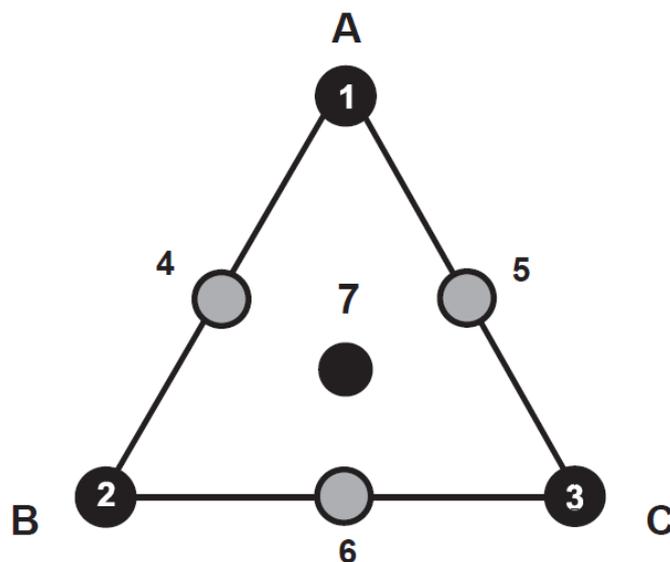


Figure 21 : Plan de mélange centré augmenté pour un mélange de 3 constituants

Les plans centrés augmentés sont des plans de mélange centrés dont les centres de gravité de chaque sous-partie sont ajoutés. Une représentation est faite Figure 22.

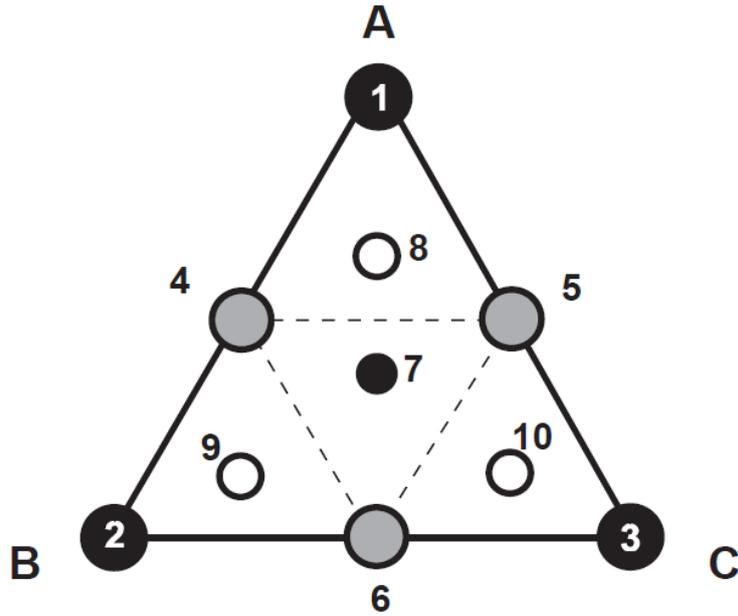


Figure 22 : Plan centré augmenté pour un mélange de 3 constituants

2.3. Analyse des résultats et validation du modèle

Une fois créé, le modèle peut être utilisé pour trouver un optimum. Toutefois, la validité du modèle doit être vérifiée afin de déterminer les intervalles de confiance de celui-ci. L'erreur d'un modèle provient de deux sources d'erreurs : les erreurs expérimentales et les erreurs d'ajustement du modèle.

$$SCE_R = SCE_E + SCE_A \quad (52)$$

La somme de ces deux composantes forme l'erreur résiduelle du modèle. La somme de carrés d'écart expérimentale SCE_E est d'abord calculée :

$$SCE_E = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^r (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{k=1}^{n_0} (y_{0k} - \bar{y}_0)^2 \quad (53)$$

Avec n_0 le nombre de répétitions réalisées au centre du domaine et n le nombre de répétitions réalisées sur les r autres points, y_{ik} la valeur mesurée pour la répétition k au point i , \bar{y}_i La moyenne arithmétique des valeurs obtenues au point i , y_{0k} la valeur obtenue au point central pour la répétition k et \bar{y}_0 la moyenne des valeurs obtenues au point central. Dans le cas où les répétitions ne sont réalisées qu'au point central, ce qui est le cas dans la plupart des travaux réalisés en plans d'expériences, alors on obtient la formule suivante :

$$SCE_E = \sum_{k=1}^{n_0} (y_{0k} - \bar{y}_0)^2 \quad (54)$$

Le calcul du degré de liberté permet d'obtenir la caractérisation de l'erreur expérimentale par calcul du carré moyen.

$$dl_E = (n_0 - 1) \quad (55)$$

$$CM_E = \frac{SCE_E}{dl_E} \quad (56)$$

Le même travail est alors effectué sur la somme de carrés d'écarts résiduelle :

$$SCE_R = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^r (y_{ik} - \bar{y}_{..})^2 \quad (57)$$

Avec $\bar{y}_{..}$ la moyenne arithmétique de l'ensemble des valeurs mesurées. Le degré de liberté résiduel est la somme du degré de liberté expérimentale et du degré de liberté d'ajustement. Il se calcule comme étant la différence entre le nombre total de mesures expérimentales $N = nr + n_0$ et le nombre de paramètres P étudiés dans le modèle. La somme de carrés d'écarts d'ajustement et le degré de liberté d'ajustement sont alors déterminés par différence. Ces différents calculs permettent de réaliser un test de Fisher afin de valider ou non la validité du modèle par comparaison des variances estimées, en considérant une erreur de première espèce α comprise entre 0 et 1. Si la valeur de F calculée est inférieure à la valeur fournie dans les abaques, alors le modèle déterminé est valide. Cela se traduit par une erreur d'ajustement du modèle inférieure à l'erreur expérimentale. L'ensemble des formules est résumé dans le Tableau V.

Tableau V : Formules statistiques utilisées pour la validation des résultats

	Degré de liberté	Somme des carrés d'écart	Carré moyen	
Erreur d'ajustement	$dl_A = dl_R - dl_E$	$SCE_A = SCE_R - SCE_E$	$CM_A = \frac{SCE_A}{dl_A}$	(1,2,3)
Erreur expérimentale	$dl_E = (n_0 - 1)$	$SCE_E = \sum_{k=1}^{n_0} (y_{0k} - \bar{y}_0)^2$	$CM_E = \frac{SCE_E}{dl_E}$	(4,5,6)
Erreur résiduelle	$dl_R = (n - P)$	$SCE_R = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^r (y_{ik} - \bar{y}_{..})^2$	$F = \frac{CM_A}{CM_E}$	(7,8,9)

Enfin, l'intervalle de confiance du modèle est fourni par le calcul de la variance résiduelle σ_r^2 et d'une fonction de répartition de la distribution de Student t. L'écart type σ_{y_i} est alors déterminé pour chaque point expérimental à partir de la matrice X du plan d'expériences et de la valeur x de la matrice X de chaque essai concerné.

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \hat{y}_i \quad (58)$$

$$\sigma_{y_i} = \sqrt{\sigma_r^2 x' (X'X)^{-1} x} \quad (59)$$

$$\hat{y}_i - t_{(1-\frac{\alpha}{2}; dl_R)} \sigma_{y_i} < y_i < \hat{y}_i + t_{(1-\frac{\alpha}{2}; dl_R)} \sigma_{y_i} \quad (60)$$

3. Substrats et *inocula* utilisés

Les expériences réalisées au sein de cette étude ont été menées sur deux substrats d'origine agricole : du fumier bovin pailleux et de la tonte d'herbe. Le fumier bovin utilisé a été prélevé dans les litières de la ferme de l'Institut Polytechnique UniLaSalle de Beauvais (France). La litière était constituée de paille de blé et l'ensemble des expériences ont été réalisées sans aucun

prétraitement. L'*inoculum* utilisé est le lisier bovin, soit la partie liquide des déjections bovines, récupérée dans la cuve à lisier. Celui-ci a également été prélevé à la ferme de l'Institut Polytechnique UniLaSalle de Beauvais. Enfin, la tonte d'herbe a été prélevée dans un jardin particulier aux Clayes-sous-Bois (France) en période automnale et a été congelée afin de pouvoir manipuler en hiver et de ne pas subir les effets de la saisonnalité sur les caractéristiques du substrat.

4. Caractérisations physico-chimiques

Plusieurs caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur les substrats, l'*inoculum* et le digestat en fin de méthanisation. Elles sont listées ici.

4.1. Mesure en matière sèche et en matière organique

La mesure du taux de matière sèche (MS) est réalisée par pesées successives d'échantillons avant et après passage à l'étuve à 105°C pendant 24h (APHA, 2017). La matière brute étant composée d'eau et de matière sèche, la différence de pesée permettra d'obtenir le taux de matière sèche restant dans l'échantillon après évaporation de l'eau contenue dedans. La détermination du taux de matière organique va ensuite être réalisée par différences de pesées d'un échantillon séché et broyé avant et après passage à l'étuve à 550°C pendant 2h. La matière sèche étant constituée de matière organique et de matière minérale, la fraction organique va être éliminée et pourra donc être déterminée.

4.2. Mesure du FOS/TAC

La mesure du rapport FOS/TAC a été réalisée par titrage automatique : le pH de 20 mL d'échantillon est abaissé à pH = 5 à l'aide d'acide sulfurique puis à pH = 4,4 afin d'obtenir la concentration en AGV et la capacité tampon TAC dans l'échantillon (Nordmann, 1977).

4.3. Mesure du pH

Le pH est mesuré à l'aide d'une sonde pH-métrique avec homogénéisation de la solution. La sonde pH-métrique est calibrée à chaque utilisation à l'aide de deux solutions tampon de pH = 4 et pH = 7.

4.4. Détermination du potentiel méthanogène (BMP)

Le potentiel méthane ou BMP a été mesuré avant chaque expérience à l'aide du système AMPTS. Les échantillons testés ont été comparés, en triplicats, à un triplicat de flacon témoin avec *inoculum* seul, ainsi qu'un triplicat d'*inoculum* et de cellulose de quantité égale en masse

organique. L'agitation est automatisée et le chauffage assuré par un bain marie à 37°C. Le biogaz produit passe par un scrubber de soude afin d'être débarrassé du dioxyde de carbone avant d'être mesuré en volume par ouverture d'un clapet lorsque le volume est suffisant. La production est donc mesurée en nombre d'ouverture de clapets et une formule interne normalise cette production. Le BMP est obtenu en équivalent de normaux litres de méthane par kilogramme de matière organique.



Figure 23 : AMPTS (Source : bioprocesscontrol.com)

4.5. Mesure de la porosité sèche et de la porosité apparente

La mesure de la porosité est propre à la compaction du massif considéré et donc propre à chaque expérience. La compaction entraîne une matrice solide différente et donc un écoulement liquide à travers cette matrice différent. Maîtriser la porosité du massif solide étudié est donc fondamentale pour assurer une bonne percolation de la phase liquide au sein de la matrice solide et donc une méthanisation sans encombre. La mesure de la porosité s'effectue en remplissant un volume cylindrique de 15 cm de diamètre sur 8 cm de haut avec un échantillon brut. La masse du cylindre seul et du cylindre rempli est mesurée. Enfin, la colonne cylindrique est remplie d'eau et pesée. Le taux de matière sèche de l'échantillon étant préalablement mesuré, ces différentes mesures permettent de déterminer la porosité apparente et la porosité sèche de l'échantillon par la formule :

$$\rho = \frac{MB}{V} \quad (61)$$

$$\rho_s = \frac{MS}{V} \quad (62)$$

Avec MB et MS les masses de l'échantillon brut et de l'échantillon sec (kg), V le volume de l'échantillon (L) et ρ et ρ_s les masses volumiques apparente et sèche (en kg.L^{-1} et $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{L}^{-1}$).

5. Conception des réacteurs et compteurs de gaz à échelle laboratoire

Cette partie fait l'objet d'une publication dans la revue Technique Science Méthodes (TSM) et a été retranscrite ici avec leur aimable autorisation. L'ensemble de ce travail nécessite un matériel adapté à l'étude de la méthanisation en voie sèche, permettant avant tout de pouvoir utiliser les substrats solides complexes (compacité, état fibreux, granulométrie grossière) en leur état originel en s'affranchissant de tout prétraitement préalable, de faire varier les conditions de recirculation de la phase liquide, l'immersion du massif solide, ainsi que d'effectuer des expériences de traçage tout en conservant les caractéristiques réelles des substrats étudiés. En fonction du paramètre opératoire étudié dans la littérature, différents réacteurs sont utilisés, avec des tailles allant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote (Degueurce *et al.*, 2016 ; André *et al.*, 2019). Il n'existe pas à ce jour de technologie permettant d'effectuer des essais en laboratoire concernant l'ensemble de ces paramètres pour la digestion anaérobie en voie sèche, dans des dimensions laboratoires pour un coût d'investissement faible. De plus, afin de pouvoir réaliser une étude de comparaison en voie sèche des différents paramètres opératoires critiques, il est nécessaire de pouvoir effectuer un grand nombre d'essais, de pouvoir adapter les conditions de composition, d'immersion et de recirculation de chaque expérience ainsi que de pouvoir caractériser l'écoulement au sein du massif de chaque expérience. L'ensemble répondant à une optimisation en termes de place et de budget. L'objectif de ce travail est donc de proposer un ensemble adaptable et réutilisable de réacteurs abordables. Ces réacteurs permettront de mettre en œuvre les substrats étudiés dans leurs conditions d'exploitation réelles et, en travaillant à échelle intermédiaire entre l'échelle laboratoire et l'échelle semi-pilote, permettront l'étude des paramètres opératoires décisifs de la méthanisation en voie sèche.

5.1. Élaboration du cahier des charges

La gestion de ce projet a conduit à un ensemble d'étapes avant d'atteindre sa forme définitive. La première étape correspondant à la phase de génération d'idées/ « brainstorming », a eu pour but de dénombrer, de répertorier et de classer l'ensemble des contraintes à prendre en compte dans la création des réacteurs et des compteurs de biogaz ainsi que les solutions associées. La priorité a été donnée aux solutions aisées à mettre en œuvre. En s'appuyant sur la littérature scientifique (Guendouz *et al.*, 2010 ; Degueurce *et al.*, 2016 ; André *et al.*, 2019), les contraintes à associer au réacteur furent simples à dénombrer : une immersion du massif solide et des contraintes de recirculation réglables, une température maîtrisée au sein du réacteur, un réacteur transparent et adaptable à une expérience de suivi de production de méthane ou à une expérience

de traçage. Les solutions retenues ont été d'utiliser un ensemble de grilles de rétention adaptables pour régler l'immersion, un système de recirculation externe par pompe péristaltique permettant d'adapter le nombre de pompes disponibles au nombre de réacteurs utilisés. Une double enveloppe avec un montage de recirculation de l'eau chaude en série par l'utilisation de thermoplongeurs est également utilisée. Le réacteur est entièrement démontable, constitué de plexiglas (PMMA) et polychlorure de vinyle (PVC), avec utilisation de disques de polystyrène extrudé (PSE) permettant d'adapter les entrée et sortie du réacteur à la nature de l'expérience. Concernant les compteurs de biogaz, les contraintes ont été d'utiliser un système mécanique à moindre coût permettant de compter le volume de biogaz produit en fonction du temps et d'assurer une autonomie du système de 3 jours afin de tenir un week-end entier sans intervention. La solution a été d'exploiter le principe du vase de Mariotte, relevant de la statique des fluides, et d'avoir une réserve d'eau suffisante pour pouvoir, par différence de niveau d'eau, compter le volume de biogaz produit. L'ensemble de ces solutions sont récapitulées dans le Tableau VI.

Tableau VI : Contraintes de conception et solutions apportées

Contraintes	Solutions
Recirculation des réacteurs adaptable au nombre de pompes	Tuyau de recirculation externe avec utilisation de pompes péristaltiques déplaçables
Immersion ajustable	Grilles de rétention du massif solide ajustables
Température maîtrisée	Système de chauffe en série de 5 réacteurs avec utilisation de thermoplongeurs
Adaptation aux substrats hétérogènes et complexes	Réacteurs entièrement démontables
Réacteurs adaptés aux expériences de traçage	Axe central démontable et disques de polystyrène extrudé (PSE) ajustant la hauteur du massif
Comptage de gaz manuel autonome pendant 3 jours	Compteurs de gaz manuels gradués utilisant le principe du vase de Mariotte
Transparence des parois du réacteur	Utilisation de matériaux transparents

5.2. Conception et usinage des réacteurs et compteurs de gaz

Une fois l'ensemble des solutions techniques définies, la seconde étape est la conception du produit. L'ensemble des caractéristiques du montage est déterminé par une justification rigoureuse. Le montage est alors conçu par modélisation numérique à l'aide du logiciel AutoCAD2019® puis un prototype est construit et testé afin de valider son bon fonctionnement, selon des objectifs d'optimisation de place et de coûts. L'ensemble des réacteurs et des bouteilles de comptage de gaz, appelés bouteilles de Mariotte, sont construits en PMMA. Ce matériau a été choisi, car il est l'optimal entre les caractéristiques physiques nécessaires et le prix d'usinage du matériau. En effet, le PMMA présente une résistance thermique suffisante aux expériences de méthanisation mésophiles (entre 35 et 40 °C) et sa transparence permet de voir l'évolution du massif solide au cours de la méthanisation. Les réacteurs sont de volume intermédiaire entre l'échelle laboratoire et semi-pilote, permettant un compromis entre l'étude des substrats dans leurs conditions réelles et la place allouée. Les réacteurs sont cylindriques à double enveloppe afin d'homogénéiser au maximum la chaleur échangée entre l'eau de recirculation et l'intérieur du réacteur. Le volume interne des réacteurs a été déterminé en utilisant des dimensions standardisées : un diamètre de 150 mm pour une hauteur de 150 mm soit un volume total de 2,65 L. Un axe central en PMMA, de 10 mm de diamètre et dévissable, permet de fixer, à l'aide de bagues en polyéthylène (PE), des grilles de rétention en acier inoxydable garantissant l'ajustement de l'immersion. Un filetage de 0,635 cm (1/4 pouce) a été réalisé en tête de réacteur afin d'y récupérer le biogaz et l'envoyer dans la bouteille de Mariotte associée. Un filetage de 1,27 cm (1/2 pouce) a été réalisé en tête et en pied de réacteur afin d'y fixer un tuyau assurant, à l'aide d'une pompe péristaltique, la recirculation de l'inoculum au sein du réacteur. L'ensemble des caractéristiques est listé dans le Tableau VII.

Tableau VII : Caractéristiques du montage

Réacteurs	
Matériau	Parois en plexiglas (PMMA) et couvercles en polychlorure de vinyle (PVC)
Diamètre interne (cm)	15
Hauteur (cm)	15
Epaisseur de la double enveloppe (cm)	4
Dimensions de l'axe central (cm)	15 cm de hauteur, 1 cm de diamètre
Matériau des grilles de rétention	Acier inoxydable
Compteurs de gaz : bouteilles de Mariotte	
Largeur (cm)	10
Hauteur (cm)	50
Volume total (L)	5
Graduations (mL)	20
Différence de hauteur entre l'injection de biogaz et la sortie d'eau (cm)	1

L'épaisseur de la double enveloppe a également été dimensionnée afin de permettre une chauffe uniforme pour 5 réacteurs en série pour un seul thermosiphon. Pour cela, l'épaisseur de la double-enveloppe a été fixée arbitrairement pour déterminer une valeur de vitesse utile de l'eau de chauffe et donc un compromis entre un échange de chaleur efficace et une taille de réacteur plus importante. L'épaisseur de la double enveloppe représente ainsi 4 cm d'épaisseur sur l'ensemble du réacteur. Des expériences de vérification de ces paramètres ont été effectuées. Tout d'abord, la vérification de l'écart de la température de l'eau de chauffe entre l'injection et le retour d'eau du thermoplongeur. Un écart de 0,2 °C a été mesuré sur quatre réacteurs, ce qui a été considéré comme négligeable. Ensuite, la différence de température entre l'eau de chauffe et l'intérieur du réacteur a été mesurée : pour une température d'entrée de 44 °C, la température

au cœur du réacteur est de 38 °C à régime permanent, 6 h après la mise en route du thermoplongeur. L'écart de température entre le réacteur et l'eau de chauffe est donc de 6 °C. Ces données permettent de valider le circuit de chauffe des réacteurs par double enveloppe. De plus, il est alors possible d'estimer le coefficient d'échange de chaleur global K ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$). Par définition, l'échange de chaleur entre l'eau de chauffe et le réacteur se note :

$$Q_E = KS\Delta T_{\text{réac}} \quad (63)$$

Avec Q_E la quantité de chaleur totale échangée ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$), S la surface d'échange (m^2), et $\Delta T_{\text{réac}}$ (K) la différence de température entre l'eau de chauffe et l'intérieur du réacteur. Or la quantité de chaleur dépend directement du débit $Q = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de l'eau de chauffe et de la perte de température de celle-ci ΔT_{eau} (K), soit :

$$Q_E = \frac{dm}{dt} C_{p,\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} = \rho Q C_{p,\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}} \quad (64)$$

Avec $\frac{dm}{dt}$ le débit massique de l'eau ($\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$), $C_{p,\text{eau}}$ la capacité thermique massique de l'eau ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), et ρ la masse volumique de l'eau de chauffe ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). En injectant l'équation (64) dans la (63) et en négligeant les pertes thermiques, l'équation (65) est obtenue :

$$K = \frac{\rho Q C_{p,\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}}{S \Delta T_{\text{réac}}} \quad (65)$$

Le coefficient d'échange de chaleur global est donc de $326 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. L'épaisseur des parois de plexiglas étant standard, de 0,5 cm, et le coefficient de conductivité thermique associé étant de $0,18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'étanchéité a été testée de même pour chaque réacteur. Les couvercles du réacteur sont vissés sur le corps de celui-ci et un ensemble de 2 joints toriques concentriques assure l'étanchéité de chaque couvercle. La pression au sein du réacteur est alors imposée à 15 mbar et celle-ci est suivie dans le temps sur 15 minutes. Le réacteur est considéré comme étanche si la pression ne varie pas. Concernant les bouteilles de Mariotte, le volume de chaque bouteille est de 5 L, permettant d'assurer une autonomie de 2 jours pour une référence de production moyenne de 250 g de fumier bovin frais : la littérature fournit des données de potentiel de production dépendant de la fraction de matière organique (MO), entre 114 $\text{NL}\cdot\text{kg}_{\text{MO}}^{-1}$ et 215 $\text{NL}\cdot\text{kg}_{\text{MO}}^{-1}$ (Hall *et al.*, 1985 ; Degueurce *et al.*, 2016 ; Riggio *et al.*, 2017) et une moyenne de 152 $\text{NL}\cdot\text{kg}_{\text{MO}}^{-1}$ par jour, ce qui représente 2,0 NL par jour. Elles sont de forme parallélépipédique afin de diminuer la place nécessaire et gravées avec une graduation d'une précision de 20 mL. Leur principe d'utilisation repose sur un comptage de gaz par différence

de volume utilisant la statique des fluides. La viscosité de l'eau contenue dans les bouteilles est négligée pour utiliser directement l'équation d'Euler :

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} + \rho(v \cdot \nabla)v = \rho g - \nabla P \quad (66)$$

Dans cette équation, ρ représente la masse volumique du fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), V le volume du fluide (m^3), v la vitesse du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), g la constante gravitationnelle ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$) et P la pression exercée (en Pa). En régime stationnaire et en intégrant cette précédente équation sur une même ligne de courant, l'équation d'Euler devient le théorème de Bernoulli représentant la conservation de l'énergie totale :

$$P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z = \text{constante} \quad (67)$$

Avec z la hauteur considérée (en m). Si l'hypothèse que dans notre bouteille, la section d'écoulement de l'eau est négligeable devant la surface libre de l'eau est faite, donc $S \gg s$ et cela abouti à la relation de Torricelli :

$$Q = s\sqrt{2g\Delta H} \quad (18)$$

Avec H la hauteur entre la surface libre de l'eau et la sortie d'eau (Figure 24).

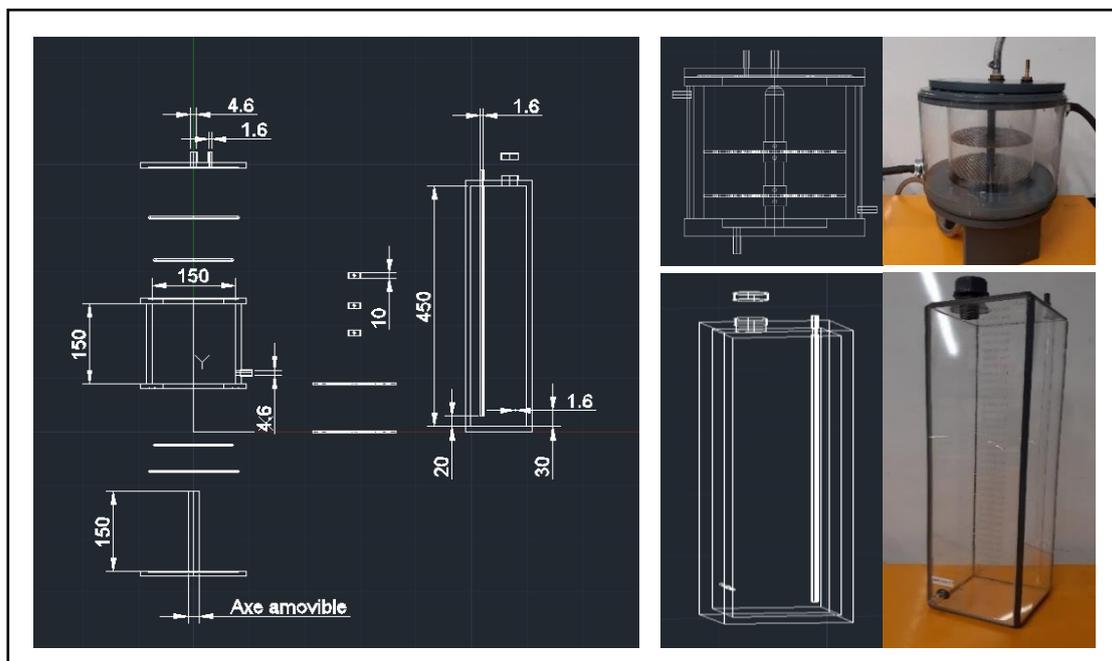


Figure 24 : Schémas de conception réalisés en CAO et photographies des réacteurs et bouteilles de Mariotte

Le débit dépend donc directement de la hauteur d'eau dans le cas de la vidange d'un réservoir. Dans le cas des bouteilles de Mariotte, l'arrivée de biogaz est à une hauteur fixée tandis que le reste de la bouteille est étanche. Cela impose une différence de hauteur entre l'entrée de biogaz et la sortie d'eau constante, et donc un débit d'écoulement constant. De plus, le niveau d'injection du biogaz étant inférieur de 1 cm à celui de la sortie d'eau, l'eau ne s'écoule que si du biogaz est injecté dans la bouteille et cela impose une surpression de 5 mbar au sein du réacteur. La solution des bouteilles de Mariotte a donc un double avantage : compter le volume de biogaz produit tout en assurant une surpression constante au sein du réacteur. Si jamais la pression devient trop forte dans le réacteur, les bouteilles de Mariotte jouent aussi un rôle de soupape de sécurité. Enfin, la section de sortie de l'eau doit être inférieure à une dimension limite au-dessus de laquelle l'air extérieur entre dans la bouteille et entraîne l'écoulement de l'eau. Cette section limite représente l'équilibre entre la tension superficielle de l'eau et la pression atmosphérique. La relation (69), obtenue à partir du théorème de Bernoulli, représente cet équilibre :

$$s_{max} = \frac{4\pi A^2}{(\rho g H - P)^2} \quad (69)$$

Où A représente la densité d'énergie de surface du liquide, $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ pour l'eau à 20°C . Les réalisations par conception assistée par ordinateur jusqu'au modèle final du montage sont illustrées en Figure 24. Les bouteilles de Mariotte ont alors été testées en vérifiant le maintien de la tension superficielle de la sortie d'eau, et l'équivalence entre le volume de gaz injecté et le volume d'eau éjecté.

Une fois les technologies du réacteur et du compteur de gaz validées, un comparatif a été effectué sur les coûts et la place allouée à un ensemble de 16 réacteurs et leurs bouteilles de Mariotte associées. Ce montage comprend également une pompe péristaltique à double tête de recirculation, 3 thermoplongeurs assurant la chauffe des réacteurs et la tuyauterie associée. Le coût d'investissement (ou de fabrication et investissement) hors taxe de l'installation revient à environ 16 000 € soit 1 000 € HT par voie tout équipée constituée d'un réacteur et d'un compteur de gaz associé. L'ensemble du montage est disposé sur une étagère de 1,20 m de large sur 0,50 m d'épaisseur, pour laquelle une tablette a été renforcée pour assurer une résistance suffisante à la charge massique appliquée avec l'ensemble des 15 compteurs de gaz (15 x 5 L soit 75 L). Cette approche est très concurrentielle en termes de prix avec ce qui existe sur le marché concernant les appareils ou dispositifs expérimentaux proposés sur le marché concernant les systèmes de production et de mesure de biogaz à l'échelle laboratoire. Cela est

majoritairement dû à une utilisation des dimensions standards pour la conception du matériel, et l'utilisation de matériel à utilisation manuelle. La consommation énergétique du procédé est très faible, car le procédé étant constitué uniquement d'une pompe et de réacteurs batch, les seules consommations sont de nature électrique et concernent la pompe (dont la consommation dépend de l'usage) et le chauffage de l'eau par les thermoplongeurs. Ainsi, un montage bien isolé thermiquement ne consomme que très peu d'énergie.

5.3. Méthodologie expérimentale de validation

Trois expériences pour tester et valider le système développé ont été menées : une première avec le premier prototype construit afin de valider la construction de plusieurs réacteurs et compteurs de biogaz ; une seconde pour vérifier la répétabilité des résultats et relier les bilans de masse associés. La troisième et dernière expérience a été menée pour valider l'utilisation de ces réacteurs pour déterminer la distribution des temps de séjour. Les montages expérimentaux sont illustrés en Figure 25. La première expérience menée sur le prototype a permis de vérifier et valider le bon fonctionnement du système développé, ainsi que de fournir la liste des modifications à réaliser pour améliorer/perfectionner le système final. Ces améliorations sont de privilégier les doubles enveloppes aux bains-marie pour un gain de place et une facilité d'utilisation pour un grand nombre de réacteurs, utiliser des axes centraux amovibles pour les réacteurs pour adapter les réacteurs à une expérience de suivi de production comme une expérience de détermination des temps de séjour, et confirmer les diamètres des tuyaux utilisés et le sens des graduations pour les bouteilles de Mariotte. La seconde expérience consiste à lancer plusieurs réacteurs en parallèle dans des conditions opératoires similaires. Les conditions choisies sont une immersion du massif solide à 50 %, une recirculation de l'inoculum à 0,64 L.min⁻¹, une minute par jour. Le massif solide est composé d'un mélange constitué à 30 % en matière organique (MO) de tonte d'herbe et 70 % en matière organique de fumier bovin, ce qui représente 86 % massiques de fumier bovin pour 14 % de tonte d'herbe, afin de pouvoir par la suite comparer les résultats obtenus à la littérature ([André et al., 2019](#)). L'inoculum représente 1 litre ce qui donne un ratio I/S de 0,56. Cinq réacteurs ont été lancés en parallèle pour déterminer la répétabilité de la production de méthane et le respect du bilan de masse.

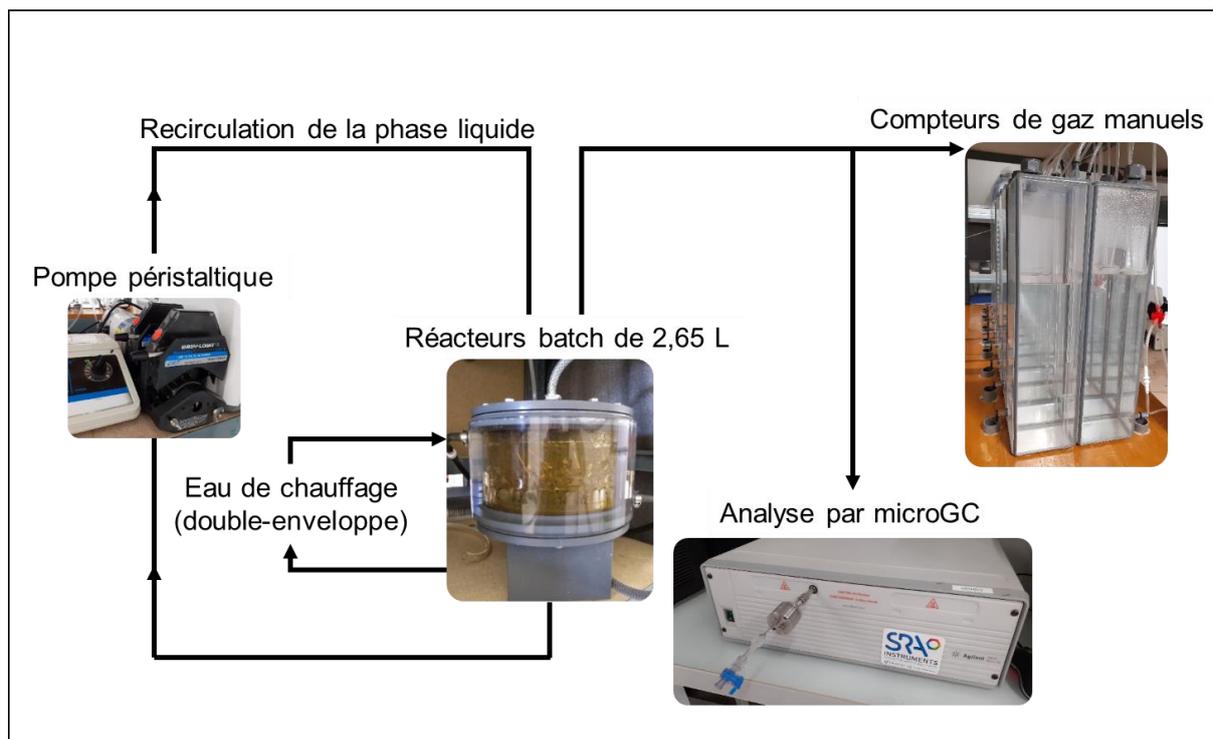


Figure 25 : Schéma global de mise en place de l'expérience de suivi de production de méthane

La dernière expérience a été mise en œuvre en enlevant l'axe central amovible et en ajoutant les disques de PSE afin d'adapter le montage aux expériences de traçage. Le réacteur est alors considéré comme une colonne d'étude. Le protocole suivi est tiré de la littérature ([André et al., 2015](#)). Une fois le massif solide mis en place et la colonne fermée, elle est alors saturée avec de l'eau de lavage de bas en haut en utilisant une pompe péristaltique (Masterflex, USA) à une vitesse darcienne de $1,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de chasser les bulles d'air présentes et de respecter la vitesse de pores du massif. La vitesse darcienne est déterminée par un calcul de la perméabilité du substrat utilisé. Toutefois pour cette expérience, la valeur de la vitesse darcienne a été tirée de la littérature ([André et al., 2015](#)). Un conductimètre (Mettler Toledo, Suisse) permet de mesurer la conductivité du liquide en sortie du dispositif expérimental mis en place de manière continue. L'eau de réseau est alors utilisée afin de laver le massif solide à un débit de $0,82 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant une durée de 30 minutes, pour lui retirer tous les ions provoquant un biais sur la mesure de conductivité. Un traceur adapté aux substrats étudiés (inerte et non absorbable) est utilisé lorsque la conductivité de l'eau de lavage devient fixe (environ $690 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le traceur utilisé est du chlorure de sodium (NaCl) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ représentant une conductivité de $11560 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le NaCl est utilisé, car il est considéré usuellement dans la littérature ([André et al., 2015](#)). Toutefois d'autres traceurs sont susceptibles d'être utilisés pour le fumier, tel que le

bromure de potassium (KBr) (Woodman *et al.*, 2015). Un volume de traceur de 450 mL est ensuite injecté pendant 33 secondes, selon le protocole mis au point, validé et habituellement mis en œuvre dans des expériences réalisées antérieurement au laboratoire. De l'eau de lavage est ensuite utilisée pour rincer la colonne et la conductivité du liquide en sortie et le volume injecté sont alors respectivement comptabilisé et mesuré jusqu'à ce que la valeur de conductivité après lavage revienne à sa valeur initiale au début de l'expérience. Les relevés de mesure de conductivité et de volume injecté permettent de déterminer la distribution des temps de séjour. La détermination des moments d'ordre zéro et d'ordre 1 permet d'estimer le bilan matière du traceur et le temps de séjour moyen du traceur et donc de l'inoculum au sein du massif. Les équations des moments sont données par (70).

$$\mu_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_0} dt, \mu_1 = \int_0^{+\infty} t \frac{C(t)}{C_0} dt \quad (70)$$

5.4. Caractéristiques des substrats et de l'inoculum employés pour la validation

Les caractéristiques des substrats et de l'inoculum sont répertoriées dans le Tableau VIII.

Tableau VIII : Caractéristiques de l'inoculum et du substrat

Données	Lisier bovin	Fumier bovin	Tonte d'herbe
Matière sèche (%MS)	2,8 ± 0,1	14,8 ± 0,1	42,2 ± 0,9
Matière organique (%MO_{MS})	62,4 ± 0,3	86,4 ± 0,2	71,7 ± 0,3
pH	8,0 ± 0,1	8,7 ± 0,1	5,8 ± 0,1

L'inoculum choisi est le lisier bovin. Le fumier bovin et la tonte d'herbe ont été choisis comme substrats du fait de leur taux de matière sèche, qui en font de parfaits candidats de la méthanisation en voie sèche. Le lisier bovin et le fumier bovin proviennent de la ferme du bois, de l'institut UniLasalle à Beauvais (60). La tonte d'herbe provient d'un jardin domestique en région parisienne (78). De plus, ces substrats sont représentatifs des problèmes liés à la méthanisation en voie sèche : risque d'inhibition lors de l'étape d'acidification et problèmes de percolation de la phase liquide (Degueurce *et al.*, 2016 ; André *et al.*, 2019). Le pourcentage massique de matière sèche (MS) et de matière organique (MO) a donc été déterminé sur les

substrats et l'inoculum étudiés. Pour cela, des échantillons ont été placés à 105 °C pendant 12 h pour obtenir le pourcentage total de masse sèche, puis à 500 °C pendant 4 h pour obtenir le pourcentage total de matière organique (APHA, 1998 ; AFNOR NF U44-160, 1985). Le pH des substrats et de l'inoculum a également été mesuré ainsi que la détermination de la teneur en acides gras volatils (FOS ou AGV en français) et la capacité tampon du lisier (TAC) à travers la mesure du FOS/TAC afin de connaître le risque d'acidification du procédé. La détermination du FOS/TAC est effectuée à l'aide du titrage de l'inoculum par de l'acide sulfurique après centrifugation. Enfin, l'intérêt de la conception de ces réacteurs est de pouvoir étudier la digestion d'un mélange de plusieurs substrats dans leurs conditions réelles d'utilisation, car il est rare qu'une unité de méthanisation ne traite qu'un seul substrat. Les tests de répétabilité ont donc été effectués à une composition donnée de tonte d'herbe et de fumier bovin. Cette composition a été déterminée d'après la littérature (André et al., 2019) pour obtenir un compromis entre le risque d'acidification de la tonte d'herbe et le pouvoir tampon du fumier bovin, soit 30 % en matière organique de tonte d'herbe pour 70 % en matière organique pour le fumier bovin.

5.5. Validation et discussion des réacteurs et compteurs de gaz

5.5.1. Résultats de l'étude de répétabilité et des bilans de masse

L'étude de répétabilité a été menée sur quatre réacteurs dans des conditions similaires de mise en œuvre. Chaque réacteur a ainsi été relié à une bouteille de Mariotte permettant de compter le volume de biogaz produit en fonction du temps (Figure 26). Chaque jour, le volume produit est relevé par lecture différentielle, et l'ensemble des bouteilles de Mariotte est rempli de nouveau. En parallèle de cela, un prélèvement de biogaz d'un volume de 10 mL est récupéré chaque jour et analysé par chromatographie en phase gaz (microGC, SRA Agilent). La composition et le volume de production permettant de remonter à la quantité de méthane produit en fonction du temps. Enfin, un thermomètre externe permet, à partir de la température de stockage du biogaz, de normaliser la production de méthane. Une pompe péristaltique permet une recirculation journalière d'un volume représentant 2/3 de l'inoculum présent d'après Degueurce et al. (2016), soit 0,64 L par jour. La production cumulée de méthane est alors suivie sur une période de 36 jours, jusqu'à ce que la production quotidienne de méthane atteigne une variation inférieure à 1 % du volume déjà produit pour chaque réacteur comme recommandé par Holliger et al. (2016). Les courbes associées sont représentées en Figure 26 pour la production de biogaz et en Figure 27 pour la production de méthane. Un calcul du coefficient de variation pour l'ensemble des points obtenus est effectué. L'évolution de la variation de

production entre les réacteurs permet de voir une forte hétérogénéité en début d'expérience, probablement liée à la sensibilité de production de si faibles volumes de substrats. La production de méthane se stabilise rapidement par la suite et les résultats s'homogénéisent rapidement. Un écart subsiste entre les réacteurs représentant une variation moyenne de 4,75 % de méthane produit.

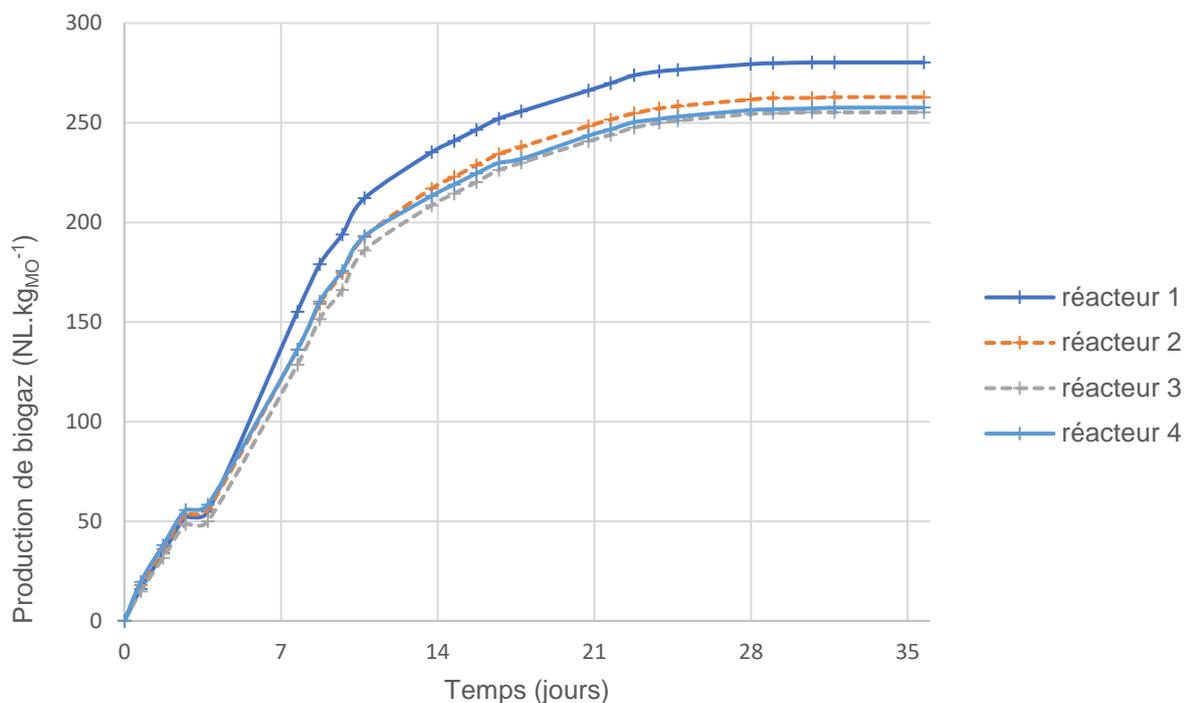


Figure 26: Production de biogaz de chaque réacteur test au cours du temps

Tableau IX : Bilan matière sur les réacteurs tests

Réacteur	Phase liquide (inoculum) avant digestion anaérobie (g)	Phase solide (substrat) avant digestion anaérobie(g)	Phase liquide après digestion anaérobie (g)	Phase solide après digestion anaérobie (g)	Biogaz total produit pendant la digestion anaérobie (g)	Ecart bilan matière (%)
1	1019	202	1034	162	3	1,80
2	1019	202	1018	185	3	1,23
3	1019	202	1016	163	3	3,19
4	1019	202	1034	162	3	1,80

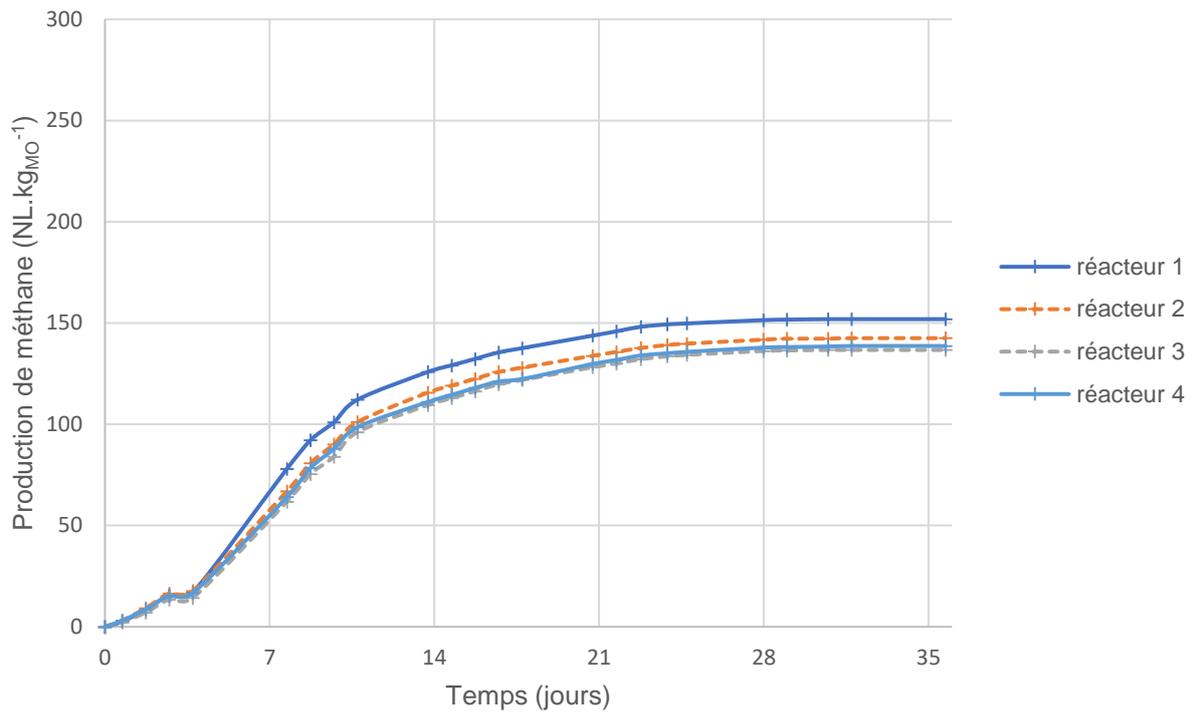


Figure 27: Production de méthane de chaque réacteur test au cours du temps

Afin d'être le plus précis possible, les bilans de masse ont été effectués en prenant en compte la fraction de biogaz produit, ainsi l'équation des bilans de masse est la suivante :

$$(\text{Substrats} + \text{Inoculum})_{\text{initial}} = (\text{Substrats} + \text{Inoculum})_{\text{final}} + \text{Biogaz produit} \quad (71)$$

Afin d'obtenir la masse de biogaz produit totale, la loi des gaz parfaits a été intégrée sur l'ensemble de la période de production. Le développement est représenté ci-après :

$$PQ(t) = F(t)RT(t) \quad (72)$$

Avec P la pression du gaz (Pa), Q le débit volumique du gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), F le débit molaire du gaz ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température (K). En décomposant le débit molaire en un débit massique dm/dt divisé par une masse molaire M ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), l'équation (71) devient (72). La masse de biogaz produite sur l'ensemble des 36 jours est alors déterminée entre le temps initial t_0 et le temps final t_f d'expérience.

$$\int_{m_0}^{m_f} dm = \frac{P}{R} \int_{t_0}^{t_f} \frac{M(t)Q(t)}{T(t)} dt \quad (73)$$

Effectué sur l'ensemble des réacteurs, le bilan de masse fournit les résultats du tableau 4. Les écarts obtenus vont de 1,23 % à 3,19 %. Ces résultats sont tout à fait convenables comparés à

la littérature (Cresson *et al.*, 2015). Ces écarts sont probablement dus aux erreurs expérimentales de mesure.

5.5.2. Performances des réacteurs utilisés

Après 36 jours de méthanisation, la production totale de méthane pour chaque réacteur a atteint entre 6,37 et 7,08 normaux litres ce qui représente entre 137 et 152 NL.kg_{MO}⁻¹ (Figure 27). Ces résultats sont cohérents avec les chiffres fournis par littérature (André *et al.*, 2019 ; ADEME, 2013). Enfin, le pH a été mesuré en début et fin d'expérimentation. Le pH en début d'expérience est de $8,0 \pm 0,1$ dans l'inoculum et de $7,9 \pm 0,1$ en fin d'expérience. Le pH de la tonte d'herbe en début d'expérience était de $5,8 \pm 0,1$ et celui du fumier bovin de $8,7 \pm 0,1$. La tonte d'herbe présente un pH pouvant entraîner des inhibitions. La présence d'un palier de production le troisième de l'expérience est remarquable : il s'agit de l'étape d'acidification séparant les deux pics de production de méthane. Seul le méthane, le dioxyde de carbone, le dihydrogène et l'azote ont été pris en compte, les autres composés étant supposés en quantités négligeables. L'azote est présent en début de méthanisation puis s'estompe, chassé par la production de biogaz. Le même phénomène se réalise pour le dihydrogène. Il faut attendre entre 3 et 4 jours pour éliminer tout l'azote au sein du réacteur. Une petite fraction subsiste lors des prises de mesure de la composition : elle est due au protocole de prélèvement du biogaz. En effet, le biogaz est prélevé à la seringue en sortie du réacteur pour être ensuite injecté dans la chromatographie en phase gaz (microGC, SRA Agilent). Ceci induit un court instant où, par dépression, l'air peut pénétrer en très faible quantité dans la seringue et induire une erreur expérimentale. Or l'air étant composé à 78 % d'azote, les résultats permettent de considérer cette quantité négligeable devant le reste de l'échantillon : environ 1,28 % d'impuretés.

5.5.3. Résultats des expériences de traçage

La détermination du temps de séjour de la phase liquide au sein du massif solide est déterminée par des expériences de traçage. Ces expériences donnent des courbes d'élution reliant le rapport entre la conductivité mesurée C , le temps d'expérience et la conductivité du traceur utilisé C_0 , en fonction du rapport entre le volume de rinçage utilisé et le volume total utilisé (Figure 28). Le calcul de la surface sous la courbe permet de déterminer les moments d'ordre zéro et d'ordre un, permettant d'accéder au temps de séjour moyen du réacteur pour un massif solide donné ainsi que de vérifier la conservation du bilan matière sur le traceur. Les résultats sont obtenus sur un massif de fumier bovin frais à une porosité imposée de 93 %, déterminée expérimentalement au préalable. Le temps de séjour moyen obtenu est de 39 secondes pour un bilan matière respecté à 91,3 % sur le traceur. Ces résultats confirment que même pour un

massif solide tassé comprenant des problèmes de percolation, les dimensions du réacteur permettent des caractérisations de la percolation du massif solide rapides et reproductibles.

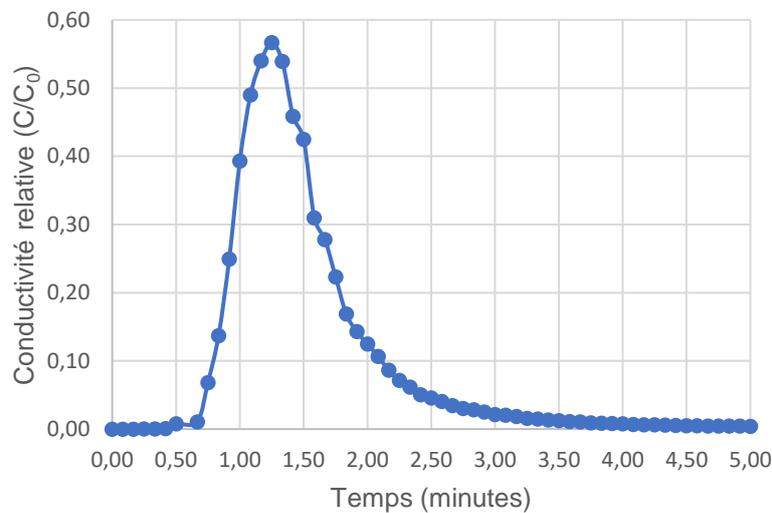


Figure 28: Courbe d'élution du traceur au sein du massif solide pour la détermination du temps de séjour moyen

5.6. Conclusion

L'ensemble de la démarche proposée a permis de concevoir et de fabriquer un ensemble de réacteurs et compteurs de gaz pour l'étude de la méthanisation en voie sèche à l'échelle laboratoire, conservant les conditions réelles d'utilisation des substrats. Les paramètres physiques clés de la méthanisation en voie sèche, que sont les caractéristiques de recirculation et d'immersion sont réglables. Il est également possible d'effectuer des expériences de traçage afin d'étudier les caractéristiques de l'écoulement de l'inoculum au sein du massif solide. Les tests de répétabilité ont présenté des résultats intéressants avec une erreur expérimentale de 4,75 %. Le bilan matière a été respecté avec un écart maximum de 3,5 %, fortement lié à l'erreur expérimentale. Le montage constitué des réacteurs et des bouteilles de Mariotte constitue un ensemble permettant de réaliser des études fiables sur la méthanisation en voie sèche à petite échelle, respectant un optimum de place et de budget tout en conservant les propriétés des substrats intacts. Il permet également de faire varier l'immersion et d'agir sur la recirculation de l'inoculum, et d'étudier la distribution des temps de séjour au sein du massif. Cet ensemble est donc pratique pour des études portant sur l'optimisation des compositions ou des paramètres opératoires, ainsi que pour des études liées à l'hydrodynamique au sein du massif solide.

Chapitre III : Optimisation de la production de méthane d'un procédé de méthanisation en voie solide par utilisation de plans d'expériences mixtes et bootstrapping

Les travaux mentionnés dans ce chapitre font l'objet d'une publication soumise sous forme d'article scientifique à Bioresource Technology Reports : Methane yield optimization using mix response design and bootstrapping : application to dry anaerobic co-digestion process of cattle manure and damp grass. Le texte en anglais est repris ci-dessous au format manuscrit.

Résumé :

Une optimisation des paramètres opératoires de méthanisation en voie solide et de la composition en substrats a été réalisée simultanément afin de diminuer significativement le nombre d'expériences nécessaires à une étude de maximisation de production de méthane. Les paramètres opératoires étudiés sont le taux d'immersion du massif solide et la fréquence de recirculation de la phase liquide. Les substrats étudiés sont un mélange de fumier bovin et de tonte d'herbe. Pour cette étude, 15 réacteurs batch à échelle laboratoire ont été lancés en deux sets d'expériences suivant une méthodologie de plan d'expérience mixte entre plan factoriel et plan de mélange. Une méthode numérique appelée bootstrapping a été utilisée pour vérifier la significativité des résultats sans répétitions. Ce résultat a été comparé à une analyse de variance (ANOVA) réalisée sur 5 expériences lancées en parallèle dans les mêmes conditions opératoires afin de confirmer l'utilité du bootstrapping pour les plans d'expériences utilisés. Les résultats obtenus ont montré une forte influence de chaque paramètre opératoire sur la production de méthane avec une variabilité de plus de 50% en volume normalisé de production. Les valeurs optimales des paramètres opératoires dépendent de la composition en substrats testée. Si la tonte d'herbe est en quantité suffisante, l'impact du taux d'immersion devient insignifiant sur la production de méthane contrairement à la fréquence de recirculation. En étudiant ces substrats, la production optimale de méthane est obtenue pour un mélange composé à 50% en matière organique de fumier bovin et 50% de tonte d'herbe avec un taux de recirculation journalier et un taux d'immersion de 100%. L'intérêt du bootstrapping a été validé avec une erreur relative à l'analyse de variance inférieure à 3%.

Mots clés :

Optimisation, Plans d'expériences, Bootstrapping

Points d'intérêts :

- La production optimale de méthane dépend du domaine d'étude étudié
- Les plans d'expériences mixtes diminuent le temps d'étude et le nombre d'expériences nécessaires
- Le Bootstrap est une méthode numérique permettant de diminuer le nombre d'expériences tout en conservant la significativité des résultats

1. Nomenclature

AD Anaerobic digestion	δ_i Factorial design factor for the parameter i
SSAD Solid-state Anaerobic digestion	SCE_R Residual sum squares error
TS Total Solid content	SCE_E Experimental sum squares error
RSM Response Surface Methodology	SCE_A Adjustment sum squares error
FD Factorial design	dl_E Experimental degree of freedom
SRD Surface response design	dl_A Adjustment degree of freedom
F/M Food on Microbe ratio	dl_R Residual degree of freedom
MD Mixture design	y_{ik} Experimental methane yield obtained
ANOVA Analysis of Variance	\hat{y}_i Predicted methane yield
DG Damp Grass	\bar{y}_i Mean experimental methane yield
CM Cattle manure	F F-value
VS Volatile solid content	n_0 Number of experiments at center
FOS Total volatile fatty acid content	n Number of experiments
TAC Buffer capacity	CM_E Experimental mean square
LBR Leach bed reactors	CM_A Adjustment mean square
γ_i Mixture design factors for the component i	CM_R Residual mean square
β_i Model coefficient representing the influence of each component on the methane yield	σ_r^2 Residual variance
Y_{CH_4} Methane yield	σ_{y_i} Experimental standard deviation
$\alpha_{i,j}$ Model regressor for component i and factor j	α First species risk
	t t-value

2. Introduction

The share of renewable energy in the European Union in gross final energy consumption reached 18 % in 2018, twice the share of 2004, which was 8.5 %. The European Union's target is to reach 20 % of its energy from renewable sources by 2020 and 32 % by 2030. 12 countries have already reached a share equal or above their 2020 binding targets but many countries have to increase their contribution, such as France's share from 16.6 % to 23 % (Eurostat, 2020). Anaerobic digestion (AD) of organic wastes is part of this hundle. It is a biological process which consists of biodegradation of one or several organic substrates by a microbial consortium to produce biogas. This biogas is mainly composed of methane (50 - 70 %) and carbon dioxide (30 - 50 %), but also contains hydrogen sulfide and sometimes water or nitrogen. This biomethane can be valorized by injection or by cogeneration of heat and electricity. In Europe, more than 18 200 units were recorded at the end of 2018. Electricity generated by cogeneration from biogas reached 63.5 TWh and the biomethane injected into the natural gas network represented 22.78 TWh (EBA, 2019). The enthusiasm for this process is explained by its many advantages: production of renewable and profitable energy through the fermentable waste treatment, which permits a double valorization of organic matter and energy (Kamali *et al.*, 2016) and a reduction in greenhouse gas emissions by substituting fossil fuels and chemical fertilizers. Two types of AD process exist, depending on the total solid content (TS): the liquid AD and the solid-state anaerobic digestion (SSAD). The SSAD is defined by a solid content higher than 15 % and is more appropriate for degradation of substrates with varying composition and high solid content (Rocamora *et al.*, 2020 ; André *et al.*, 2018 ; Degueurce *et al.*, 2016). There are other advantages for SSAD which include a reduced need for water, a higher production rate (Brummeler *et al.*, 2000) and the absence of mixing mobile parts. This process has increased in recent years, but SSAD is less widespread compared to liquid AD due to the lack of knowledge and the operational complexity to sustain a stable production (Rocamora *et al.*, 2020). In fact, the scientific and technological hurdles of the SSAD are numerous as non-representativeness of samples, biological process drifts, lack of monitoring indicators in solid media, no hydrodynamic optimization, no comprehension of the process, nor inhibitions of the process (André *et al.*, 2018 ; André *et al.*, 2019).

Some of these obstacles as inhibition phenomena and hydrodynamic comprehension can be studied using response surface methodology (RSM). This statistical method allows to describe and explain the effect of several independent variables on responses with multiple linear regression rules. The ultimate goal can be the determination of variables impact on the response

or the optimization of the response (Goupy & Creighton, 2007 ; Goupy, 2012). Three types of RSM exist: the factorial designs (FD), the surface response designs and the mixture designs (MD). Factorial designs allow studying SSAD parameters impact on one or several chosen responses with a very simple first order polynomial model. The full and fractional factorial designs are the most common factorial designs used. The surface response designs (SRD) are more complex polynomial models with larger order and the most used are central composites, Box-Behnken and Doehlert designs. A couple of papers on the AD phenomenon use this tool in literature, like the impact of pretreatment (Jin *et al.*, 2018 ; Jackowiak *et al.*, 2011), recirculation parameters on the SSAD (Degueurce *et al.*, 2016), the average velocity optimization on account reactor configuration parameters (Leonzio *et al.*, 2019), the methane yield optimization regarding the Carbon to Nitrogen ratio (C/N), Food to Microbe ratio (F/M) and pH (Kainthola *et al.*, 2020 ; Kainthola *et al.*, 2019 ; Mortezaei *et al.*, 2018) on different reactors or other parameters (Jiménez *et al.*, 2014 ; Kumar *et al.*, 2020 ; Lee *et al.*, 2020). The mixture designs (MD) work in the same way as FD and SRD but consider compositions respecting the mixture properties. The main goal of MD in the AD process is to study the substrate composition. Some papers use this last tool in AD process (Kashi *et al.*, 2017 ; Wang *et al.*, 2013 ; Bassard, 2015 ; Rakotoniaina, 2012 ; Rao *et al.*, 2011). These RSM studies are very interesting and allow deepening AD knowledge. Although a parameter optimization is only valuable for a specific substrate composition and a composition optimization is only valuable for a specific set of parameters. Some adaptations of factorial design are done in the literature (Wang *et al.*, 2013) to consider mixture composition and operational parameters at the same time but there is no study about a mix design between these two solutions. Moreover, these methods require a compromise between minimizing the number of experiments and to obtain results significance. To determine experimental repeatability, several reactors must be monitored under the same conditions and the results must be processed by an analysis of variance (ANOVA). The number of runs depends on the type of design used and the number of parameters studied. No information is available in the literature concerning the number of experiments reduction by alternative methods as numerical methods. The bootstrapping is a method which had been invented by Bradley Efron (Efron, 1979 ; Efron & Tibshirani, 1986) and involves determining the significance of the model coefficients and response by resampling residues and redefine the model coefficients from a large number of iterations. A parametric bootstrapping method had already been used to successfully estimate the distribution of the anaerobic digestion kinetic parameter estimators (Ruiz *et al.*, 2005) but there is still no RSM applications.

The aim of this work is to propose a new surface response methodology, a mix design combining the response surface design and the mixture design. Such an approach is not described in the literature for AD but the concept has already been mentioned in in (Goupy & Creighton, 2007) for other science domains. This study has been conducted on two substrates and two key parameters of the SSAD to maintain time and cost constraints on batch reactors. The substrates used were cattle manure and damp grass. In fact, grass is a substrate with risk of inhibition by acidosis as cattle manure may offset this effect. The chosen parameters have also been selected for their impact on the acidosis and these parameters are immersion rate and recirculation frequency. The chosen SRD is a full-factorial design and the chosen MD is a simplex-centroid design. Finally, the number of experiments has been reduced to a numerical residue simulation operating by iterative resampling: the bootstrapping.

3. Materials and methods

3.1. Characteristics of substrates and inoculum used

Cattle manure (CM) was sampled from the farm of the UniLaSalle Polytechnic Institute (Beauvais, France). CM has been sampled for each set of experiments to maintain its raw properties and avoid any preliminary treatment. The liquid part of the manure or liquid bovin manure (LBM) was used as *inoculum* to bring the microbial consortium. Damp grass (DG) was mowed from household gardens in Les Clayes-sous-Bois (France) in September 2019 and has been batched and frozen to be used at each set of experiments and not to be dependent on seasons. Two sets of experiments were conducted in October 2019 and January 2020. Because of the seasonality, climatic conditions variations and the substrate perishability, the physicochemical analysis were made for each data set.

For all experiments, all analyses were carried out in triplicate. The total solid content (TS) and the volatile solid (VS) of the *inoculum*, CM and DG were determined by a drying at 105°C for 24h and a second drying at 550°C for 2h (APHA, 1998). The pH of the *inoculum* has been determined using a pH meter (Mettler Toledo, Switzerland). The total volatile fatty acid content (FOS) and the buffer capacity (TAC) were determined by two titration using sulfuric acid. The first acidification at pH = 5.0 provides the TAC and the second one at pH = 4.4 provides the FOS. An automatic titrator (Mettler Toledo, Switzerland) has been used to realize these analyses. These tests were done at the beginning of each set of experiments and the results are presented in Table 1. The FOS/TAC value is an indicator to recognize stable AD operation or acidosis risks, where an excessive accumulation of acids leads to AD inhibition (Mcghee, 1968 ; Nordmann, 1977 ; Voß *et al.*, 2009).

Table 1: Chemical characteristics of inoculum and initial substrates used

		TS	VS	pH	FOS	TAC	BMP
	Unit	%	% _{TS}	-	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	NL.kgvs ⁻¹
	Standard error	± 0.03	± 0.01	± 0.01	± 5.5	± 62	-
Run 1	Initial CM	22.0	87.7	7.51	-	-	142.92 ± 12.42
	Initial DG	42.2	71.7	5.81	-	-	240.39 ± 8.95
	Initial LM	1.61	62.7	7.92	96.81	3460	10.42 ± 0.01
Run 2	Initial CM	18.5	87.6	7.46	-	-	142.68 ± 16.93
	Initial DG	42.2	71.7	5.82	-	-	240.39 ± 8.95
	Initial LM	1.80	46.3	8.77	1021.21	7081	10.42 ± 0.01

3.2. Experimental set-up

For this study, one of the fixed objectives was to denature substrates the less possible. This means that no grinding is done on substrates and the CM is not frozen but sampled and analyzed for each experiment. Thus, used reactors must respect space and cost constraints but it must be sufficiently large for samples studied. Moreover, constraints must be respected: the experimental parameters tested must be adjustable. Fifteen leach bed reactors (LBR) made of Plexiglas with a total volume of 2.65 L were used enabling a compromise between lab scale and substrate representativeness. These reactors were divided into two parts: the upper part containing the solid phase and the bottom part holding the liquid phase. These parts were separated by a perforated grid with a pore size of 5 mm diameter. The grid height was adjustable along a central axis of 10 mm diameter by a manual tightening ring screwed, allowing imposing the immersion rate. A manual peristaltic pump was used on each LBR at constant flow speed

range and allowed to adjust the recirculation frequency depending on the experiment. Thus, the liquid phase was spread out across the top of the solid phase in the LBR upper part and percolated to drop back into the bottom part. According to the experiment, recirculation frequency was between once a day and once a week. The top of the reactor was directly connected with manual biogas counters. These bottles were graduated and operated according to the Mariotte's law through volume displacement, allowing to measure the cumulative biogas production each day. A temperature reading allowed to convert this volume into a normalized quantity. Biogas composition was analyzed five times a week by a gas chromatography (MicroGC, SRA Agilent 3000A) to determine the biogas composition on every reactor (weekends excepted) to measure methane, carbon dioxide, nitrogen and hydrogen production rates. The system is represented Figure 29.

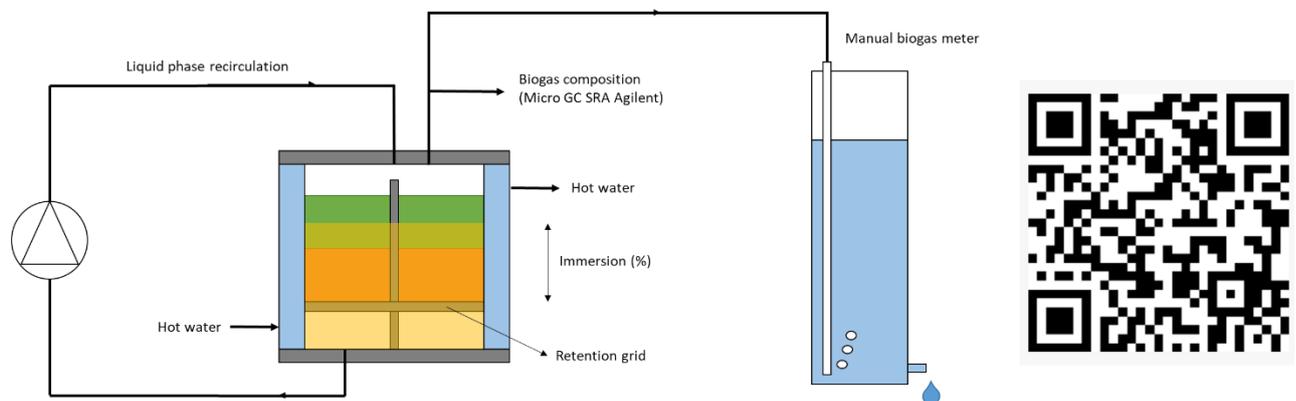


Figure 29 : Schematic representation of the lab scale experimentation set up

At the beginning of the experiment, all the introduced *inoculum* was recirculated once. For every other recirculation, the spread volume was 0.62 L, representing arbitrarily 2:3 of the total liquid volume. The spreading period was 1 min, because $0.62 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ is the minimal flow to insure a good liquid distribution over the whole surface of the solid matter. Every reactor was filled with the same volatile solid content. The chosen quantity of substrates inserted in each reactor contained the same volatile solid content than 250 g of cattle manure for the first and second run and 300 g of cattle manure for the third run. This was done to have a sufficient percolation. Previous investigations on the LBR permitted to determine this reference (data not shown). DG was introduced on CM, imposing a two-storey solid matter. This successive stratification was chosen to reduce the contact between grass and liquid phase and thus acidosis risks (André et al., 2019). At the end of each run of experiments, mass balances were calculated on each reactor according to the following equation:

$$m_{inoculum}^{initial} + m_{CM}^{initial} + m_{DG}^{initial} = m_{solid}^{final} + m_{liquid}^{final} + m_{biogas}^{final} \quad (74)$$

where $m_{inoculum}^{initial}$ is the inoculum weight (g), $m_{CM}^{initial}$ the cattle manure weight (g) and $m_{DG}^{initial}$ the damp grass weight (g) (at the beginning of the experiment). m_{solid}^{final} is the final solid phase weight (g), m_{liquid}^{final} the final liquid phase weight (g) and m_{biogas}^{final} the total biogas produced (g). The ideal gas law was used to obtain the biogas mass flow expression. Then biogas flow was normalized and integrated throughout the experiment to obtain the total mass produced (g). The following equations describe this method:

$$PQ(t)M(t) = m(t)RT(t) \quad (75)$$

$$\int_{m_0}^{m_f} dm = \frac{P}{R} \int_{t_0}^{t_f} \frac{M(t)Q(t)}{T(t)} dt \quad (76)$$

3.3. Response surface methodology

A mix design was chosen to optimize the response variable. This RSM was composed by coupling a response surface design and a mixture design. The first hypothesis made was the proportionality of the responses on the mixture composition. Concerning MD, a simplex-centroid design was used to determine the effect of mixture composition of the studied response. For this study, the response was the total methane yield Y_{CH_4} (NL.kgvs⁻¹). The mixture factors γ_i were quoted as the ratio between the volatile solid content of the component i and the total volatile solid content (% VS_i.VS⁻¹). This unit ensures to obtain comparable results between experimentations and not to be dependent on experimental conditions as component density or moisture. The sum of the percentage of n compositions must respect the mixture constraint:

$$\sum_i^n \gamma_i = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n = 1 \quad (77)$$

For this study, the mixture was only composed of two components. As a consequence, the chosen mathematical equation to predict the methane yield was the most developed one: the

quadratic form. The coefficients of the model β_i represent the influence of each component of the methane yield (NL.kgvs⁻¹).

$$Y_{CH_4} = \sum_i \beta_i \gamma_i + \sum_{i,j} \beta_{i,j} \gamma_i \gamma_j = \beta_1 \gamma_1 + \beta_2 \gamma_2 + \beta_{1,2} \gamma_1 \gamma_2 \quad (78)$$

There is no constant or quadratic term in this equation due to the mixture constraint. In fact, 1 is equivalent to the sum of the mixture percentage. Therefore, the constant and the quadratic terms disappear and the following equations are similar (Goupy, 2012).

$$Y_{CH_4} = \beta_0 + \beta_1 \gamma_1 + \beta_2 \gamma_2 + \beta_{1,2} \gamma_1 \gamma_2 + \beta_{1,1} \gamma_1^2 + \beta_{2,2} \gamma_2^2 \quad (79)$$

$$\beta_0 = \beta_0(\gamma_1 + \gamma_2); \quad \gamma_1 + \gamma_2 = 1 \quad (80)$$

$$Y_{CH_4} = (\beta_0 + \beta_1) \gamma_1 + (\beta_0 + \beta_2) \gamma_2 + (\beta_0 + \beta_{1,2}) \gamma_1 \gamma_2 + \beta_{1,1} \gamma_1 (1 - \gamma_2) + \beta_{2,2} \gamma_2 (1 - \gamma_1) \quad (81)$$

$$Y_{CH_4} = \beta'_1 \gamma_1 + \beta'_2 \gamma_2 + \beta'_{1,2} \gamma_1 \gamma_2 \quad (82)$$

Concerning SRD, a full-factorial design plan was chosen to study the process factors. This design is deliberately very simple to minimize the coefficients of the model, thus the number of experiments needed. If this model is not robust enough, there is still a possibility to complete the design with four complementary points to obtain a central composite design. The SRD mathematical model used is a polynomial first-degree model with interaction. Each MD coefficient is expressed by the SRD model. The two process factors studied are the initial immersion rate of the solid bed into the liquid phase (%immersion) and the recirculation frequency (j⁻¹). This last equation is adapted for two factors and injected into the mixture design. The final equation is the model used.

$$\beta_i = \alpha_{i,0} + \sum_j \alpha_{i,j} \delta_j + \sum_{j,k} \alpha_{i,jk} \delta_j \delta_k \quad (83)$$

$$\beta_i = \alpha_{i,0} + \alpha_{i,1} \delta_1 + \alpha_{i,2} \delta_2 + \alpha_{i,12} \delta_1 \delta_2 \quad (84)$$

$$\begin{aligned}
Y_{CH_4} = & (\alpha_{1,0} + \alpha_{1,1}\delta_1 + \alpha_{1,2}\delta_2 + \alpha_{1,12}\delta_1\delta_2)\gamma_1 & (85) \\
& + (\alpha_{2,0} + \alpha_{2,1}\delta_1 + \alpha_{2,2}\delta_2 + \alpha_{2,12}\delta_1\delta_2)\gamma_2 \\
& + (\alpha_{3,0} + \alpha_{3,1}\delta_1 + \alpha_{3,2}\delta_2 + \alpha_{3,12}\delta_1\delta_2)\gamma_1\gamma_2
\end{aligned}$$

This design permits a better flexibility than classical designs and considers the interactions between SSAD process parameters variations and composition variations on the methane yield. Process factor values must be normalized between -1 and +1 to compare the effects of process factors with each other. The field of study is detailed Table 2.

Table 2: Field of study for optimization of methane yield

Variable		Run 1		Run 2	
		min	max	min	max
δ_1	Immersion rate (%)	0	100	0	100
δ_2	Recirculation frequency (d ⁻¹)	1:3	1	1:7	5:7
γ_1	DG (% VS _i .VS ⁻¹)	15	45	15	85
γ_2	CM (% VS _i .VS ⁻¹)	55	55	15	85

Each run is achieved with 15 LBR experiments. Five replications of the center point were done to estimate the experimental error and confirm the model significance. They are included into the first run to compare the bootstrapping method with the statistical method. For the second run, only the bootstrapping will be used to determine the confidence interval of methane yield. All the results are summarized in the Table 3.

Table 3: Mix response design data for runs 1 & 2

experiment	Standardized factor values		Compositions		Compositions		Methane yield	Methane yield
	δ_1	δ_2	Run 1		Run 2		Run 1	Run 2
			γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	(NL.kgvs ⁻¹)	(NL.kgvs ⁻¹)
R ₁	+1	-1	0.55	0.45	0.15	0.85	144.77	120.51
R ₂	+1	-1	0.70	0.30	0.5	0.5	154.86	85.41
R ₃	+1	-1	0.85	0.15	0.85	0.15	150.11	97.51
R ₄	+1	+1	0.55	0.45	0.15	0.85	148.28	126.01
R ₅	+1	+1	0.70	0.30	0.5	0.5	152.97	124.04
R ₆	+1	+1	0.85	0.15	0.85	0.15	143.42	130.04
R ₇	-1	-1	0.55	0.45	0.15	0.85	95.72	119.80
R ₈	-1	-1	0.70	0.30	0.5	0.5	121.27	47.63
R ₉	-1	-1	0.85	0.15	0.85	0.15	123.72	109.45
R ₁₀	-1	+1	0.55	0.45	0.15	0.85	129.99	111.42
R ₁₁	-1	+1	0.70	0.30	0.5	0.5	133.70	123.07
R ₁₂	-1	+1	0.85	0.15	0.85	0.15	144.56	88.00
R ₁₃	0	0	0.55	0.45	0.15	0.85	158.91	137.63
R ₁₄	0	0	0.70	0.30	0.5	0.5	147.8	87.19
R ₁₅	0	0	0.85	0.15	0.85	0.15	140.98	123.03
R ₁₆	0	0	0.70	0.30	-	-	151.93	-
R ₁₇	0	0	0.70	0.30	-	-	142.52	-
R ₁₈	0	0	0.70	0.30	-	-	136.70	-
R ₁₉	0	0	0.70	0.30	-	-	124.00	-
R ₂₀	0	0	0.70	0.30	-	-	138.66	-

The statistical analysis was established by a Fisher test for the model with a 95 % confidence level and a Student test for the coefficients value with a 90 % confidence level. The analysis was done with the data analysis tool from Excel, allowing to determine the coefficients value and confidence intervals associated. The adequacy of the model was checked by adjusted regression coefficients (R_{adj}^2). Some assumptions were made on the model residues: variance is equal for all residues, each residue is independent, normally distributed, and the statistical average of residues is zero. These postulates were proved by plotting a residual plot and a residual normality plot. The regression models were determined by analysis of variance (ANOVA) (Miller, 1974 ; O'Connor, 1991) and a regressor selection was done (Lind & Ljung, 2005). When a regressor p-value was lower than 0.10, this regressor was removed from the model and the incoming model was compared with the previous one. Residue assumptions were retested until every final model. After this selection, only 4 to 5 parameters among 12 were maintained for each run. This observation resulted from the high confidence level established. The results obtained are presented in Table 7 and Table 8. Only 14 experiments were used to realize the analysis on each run because some LBR presented recirculation failures and values were rejected. These LBR were the experiments R_{15} and R_{19} for the first run and R_{13} for the second one.

3.4. Repeatability analysis

Residual error includes model adjustment error and experimental error. To identify each error and verify the model significance, sum squares and degrees of freedom were calculated. Dedicated experiments R_{16} to R_{20} were launched during the first run of experiments. These reactors were loaded with the same substrate's mixture and in the same operating conditions (Table 3). The experimental sum square was obtained by following the final methane yield obtained y_{0k} for these k reactors and was compared to the mean \bar{y}_0 of these 5 experiments: SCE_E . This is how experimental variability was determined.

Once the model is fitted with experimental points (R_1 to R_{15} , R_{13} excluded), the difference between experimental methane yield y_{ik} and predicted methane yield \hat{y}_i was done by the residual sum squares calculation SCE_R . The difference between these two calculations allowed determining the adjustment error SCE_A . The results are given in Table 4. The total number of experiments N_{exp} was 18 because two experiments were deleted before (R_{13} and R_{19}) and P is the standardized regressor number, which value was 5 after regressor selection. Then the

residual and experimental degrees of freedom dl_R and dl_E were obtained and thus adjustment degree of freedom dl_A .

$$SCE_R = \sum_{i,k} (y_{ik} - \hat{y}_i)^2, SCE_A = \sum_{i,k} (\bar{y}_{ik} - \hat{y}_i)^2, SCE_E = \sum_{k=1}^{n_0} (y_{0k} - \bar{y}_0)^2 \quad (86)$$

$$SCE_A = SCE_R - SCE_E \quad (87)$$

$$dl_R = dl_E + dl_A = N_{exp} - P, dl_E = n_0 - 1 \quad (88)$$

Table 4: Repeatability analysis

Regression	DF	Sum of squares	Mean squares	F-value	Critical F-value
Run 1					
Residual	13	571.15	43.93	1.38	0.27
Experimental	4	139.04	34.76	-	-
Adjustment	9	432.12	48.01	-	-

All these calculations allow determining an F-value for the model significance and allow creating the confidence interval for each value included in the field of study. The variance is given by the residual mean square σ_r and the matrix X, sized (14x5), represents the standardized regressors for every experiment of the mix design used. Experiments R₁₆ to R₂₀ are not present into the matrix X to be compared with the bootstrapping method. The following equations allow to determine the real confidence interval with a confidence level of 95 %.

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{SCE_R}{dl_R}}, \sigma_{y_p}^2 = \sigma_r^2 x'(X'X)^{-1}x \quad (89)$$

$$\hat{y}_p - t_{(1-\frac{\alpha}{2}; dl_R)} \hat{\sigma}_{y_p} < y_p < \hat{y}_p + t_{(1-\frac{\alpha}{2}; dl_R)} \hat{\sigma}_{y_p} \quad (90)$$

In numerical statistics, bootstrapping is a resampling method that operates by random sampling with replacement. The main idea is to model the inference of samples by resampling data and performing conclusions about a sample from resampled results. In inferential statistical analysis, the real population is unknown but using bootstrapping, the population is the sample and is known. The original data set is resampled and create a new sample from the original. The process is repeated during a large number of iterations N and each resampled result provides an estimate of the real population. This method was published by [Efron \(1979\)](#) and was inspired by the jackknife method ([Miller, 1974](#)). It is a very practical tool concerning the determination of samples accuracy and allows obtaining confidence intervals and estimating properties. The main advantage of this tool is the implementation simplicity to determine complex parameters and also helps to check the results stability. This method is more accurate than the standard confidence intervals obtained using classic assumptions of inferential statistics and allows to reduce the number of experiments. By contrast, the resampled results depend on the sample representativeness. Concerning this work, bootstrapping is used for building new samples to offset the limited number of experiments and to assess the significance of experimental results.

Bootstrapping was used on two major points of this study: the confidence intervals of model coefficients and the confidence interval of predicted methane yield. The approach used was the residual resampling. For the first point, the supposed model was fitted with experimental data and fitted parameters and residues were retained. Then, randomly resampled residues were added to the fitted response in order to create a new sample. The model was fitted again with experimental data including the resampled results and all samples and new samples were retained. These last two steps were repeated in a large number of times to approach the empiric probability distribution. For the second point, once the model was fitted with experimental data, the sample residues were resampled over the full field of study. In addition to this attention point, the operating method was the same. The residues were studentized to consider the standard deviation difference between residues. The complete method is sketched Figure 30. Every calculation and plot was programmed with Scilab 6.0.0.

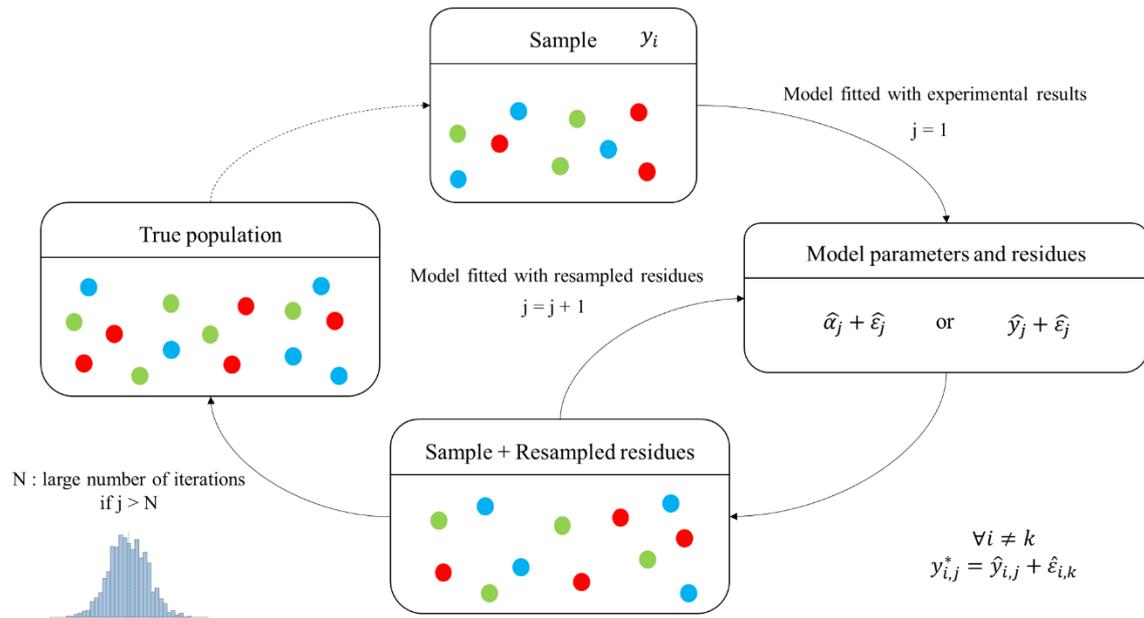


Figure 30 : Global schema of bootstrapping method

4. Results and discussion

4.1. Batch reactor performance

For the first run of experiments with the damp grass composition lower than 45% VS, the immersion rate and the recirculation frequency became higher as well as the methane yield. The difference between immersion rates was clearly visible in the LBR when the immersion rate was high, the methane yield was higher. However, the recirculation frequency induced different compartments depending on the immersion rate and the mixture composition. For the second run, when the damp grass composition was higher than 50% VS, two main optimal methane yield zones appeared: when the immersion rate was low and the recirculation frequency was high and vice versa. Moreover, when the damp grass composition was higher than 50% VS, it was very difficult to construe the biogas flow and methane curve shapes. This is a typical example justifying the use of response surface methodology. Three experiments were removed from these two runs because there was some experimental bias like recirculation blockages or sealing problems: R13 for each run of experiments and R19.

For each run of experiments, mass balances were calculated on each reactor. Biogas flow has been normalized and included in the mass balance to obtain the total mass produced (g). The minimum and maximum differences are 0.20 % and 8.66 %. LBR are therefore representing mass balance between 91.34 % and 99.80 %, attesting the absence of biogas leakage or reactor failures. This difference may be explained by the mass losses during the reactors emptying and mass weighing. Depending on experimental conditions, the VS removal ranged from 63% to

87% for the first run and from 62.9% to 83.5% for the second run, attesting a great biodegradation of substrates by the microbial consortium. These results are illustrated Figure 31. This conclusion is echoed by the methane yield observed. These consumptions represent between 51% and 95% of the BMP for the first run and between 20% and 57% for the second run. These results show that the experimental conditions are not optimal, probably due to the substrates accessibility. Generally, the experiments with a low recirculation frequency and with more damp grass produce less biogas. Some experimental parameters could explain this phenomenon as preferential path and dead zones during percolation of the liquid phase. Moreover, the pH value is considerably higher than the beginning of experiments, between 7.79 and 8.05, indicating a good balance between produced and consumed volatile fatty acids (VFA). For the first run, the FOS/TAC ratio is between 0.098 and 0.128 and between 0.112 and 0.296 for the second run. This result suggests an impact of damp grass on FOS concentration and buffer capacity.

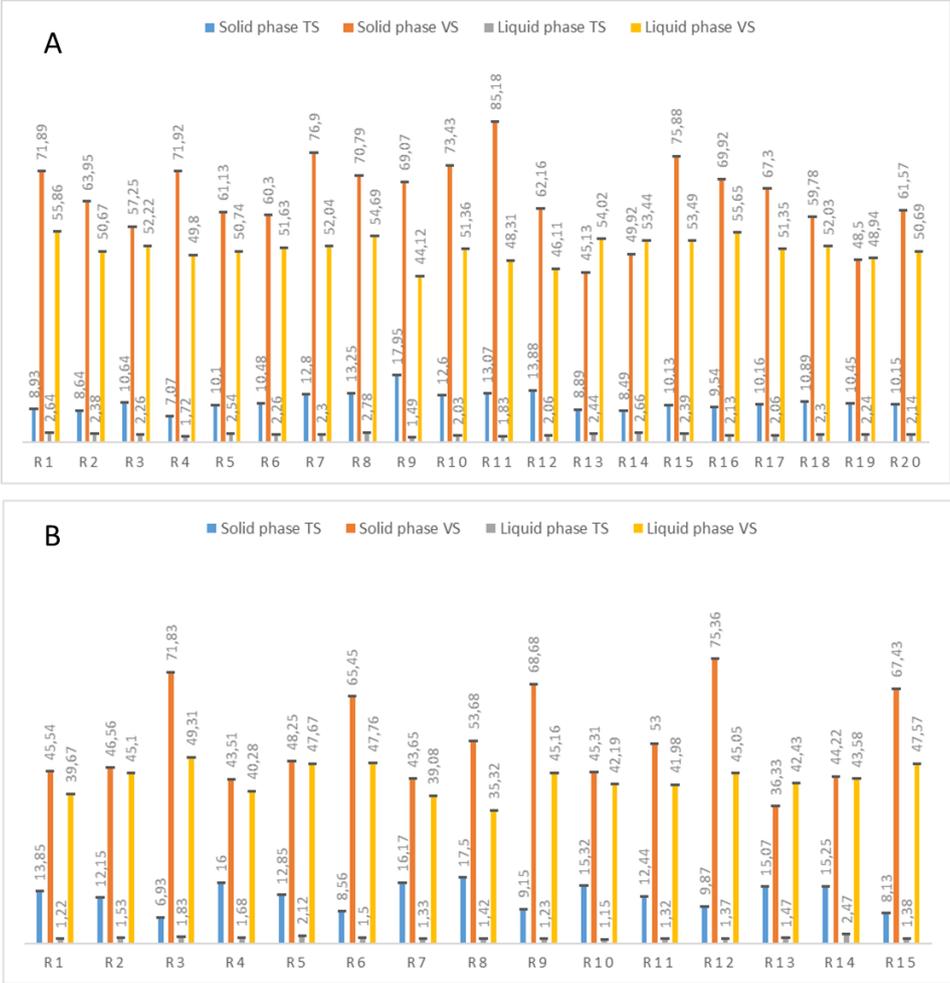


Figure 31: TS and VS content for solid and liquid phases for A : Run1, B : Run 2

4.2. Statistical analysis of the results

Table 5 gives the final model of methane yield coefficients after regressors selection (after removing all nonsignificant regressors, with a p-value > 0.1). Two models had been determined according to the run of the experiment, therefore according to experimental conditions. This model presents an adjusted R^2 of 88 ± 1 %, which attesting a great accuracy to describe the reality. The residual variability could be explained by the uncertainty of measurement and by the impact of external parameters variations which were not considered for this study. But these results still remain good results in terms of accuracy. The model p-value is very low, proving the model significance.

Table 6 provides the regressors value. Each run of experiments presents different models and thus different regressors according to the experimental conditions. In fact, the significant coefficients are not the same depending on the inhibition phenomenon, the substrate mixture, the *inoculum*/substrate ratio and the recirculation frequency. A positive sign of the coefficient means that the coefficient has a favorable impact on the methane yield. Therefore, the cattle manure γ_1 and damp grass γ_2 presence are beneficial to the methane production. The immersion δ_1 and the recirculation frequency δ_2 are beneficial to the methane yield when associated with the substrates mixture, according to the interaction results $\delta_1\gamma_1\gamma_2$ and $\delta_2\gamma_1\gamma_2$. In contrast, when the damp grass composition is higher (during run 2), the interaction coefficient between substrates $\gamma_1\gamma_2$ is negative. This means that a high composition rate of damp grass induced a negative impact on the methane yield, probably due to inhibition phenomenon. Finally, an interaction coefficient between process parameters and cattle manure composition $\delta_1 \delta_2 \gamma_1$ is negative in the first run of experiments. This could be explained by the substrate's stratification, inducting that cattle manure is easier to be submerged than damp grass. As the damp grass has a higher methanogenic power, the process parameters may not improve the methane yield of a mixture with a low damp grass composition. All these impacts are represented in Figure 32..

Table 5: Analysis of variance on the final model (95 % confidence level)

Regression	DF	Sum of squares	Mean squares	F-value	p-value
Run 1					
Model	5	2.70.10 ⁵	5.39.10 ⁴	1421.22	1.44.10 ⁻¹¹
Residual	9	3.41.10 ²	3.79.10 ¹	-	-
Total	14	2.70.10 ⁵	-	-	-
R ²	-	0.999	-	-	-
R _{adj} ²	-	0.887	-	-	-
Standard error	-	6.16	-	-	-
Run 2					
Model	4	1.63.10 ⁵	4.08.10 ⁴	134.29	5.13.10 ⁻⁸
Residual	10	3.04.10 ³	3.04.10 ²	-	-
Total	14	1.66.10 ⁵	-	-	-
R ²	-	0.981	-	-	-
R _{adj} ²	-	0.876	-	-	-
Standard error	-	17.42	-	-	-

Table 6: Analysis of variance on the regressors (95 % confidence level)

Regressor	Coefficient value	Standard error	p-value	Lower boundary	Upper boundary
Run 1					
γ_1	147.95	4.90	$7.35 \cdot 10^{-11}$	140.06	155.84
γ_2	113.59	9.91	$1.13 \cdot 10^{-6}$	95.43	131.75
$\delta_1 \delta_2 \gamma_1$	-8.31	2.50	$8.95 \cdot 10^{-3}$	-12.89	-3.72
$\delta_1 \gamma_1 \gamma_2$	63.69	8.83	$5.02 \cdot 10^{-5}$	47.50	79.88
$\delta_2 \gamma_1 \gamma_2$	27.48	8.83	$1.25 \cdot 10^{-2}$	11.29	43.67
Run 2					
γ_1	129.41	15.99	$1.06 \cdot 10^{-5}$	100.43	158.39
γ_2	143.45	17.32	$8.67 \cdot 10^{-6}$	112.07	174.84
$\gamma_1 \gamma_2$	-171.86	79.52	$5.60 \cdot 10^{-2}$	-315.98	-27.73
$\delta_2 \gamma_1 \gamma_2$	77.79	28.27	$2.04 \cdot 10^{-2}$	26.56	129.02

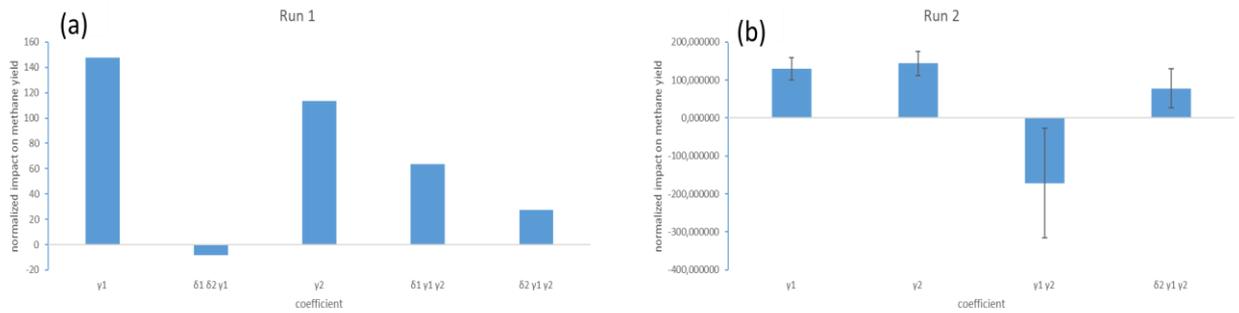


Figure 32 : 3 (a, b): Coefficients impact on the methane yield for each run of experiments

The residues of each model had been plotted and all the postulates may be graphically verified. There is still a slight difference of residual variability between the experimental values and models and a few points which present fractiles slightly apart the normality line. This is why all the residues had been normalized by dividing residues by the residual standard deviation. This point will also be considered when the bootstrapping is used.

4.3. Optimization of methane yield

The regression model obtained and the coefficients value are attained as follow:

$$Y_{CH_4,Run1} = (\alpha_{1,0} + \alpha_{1,12}\delta_1\delta_2)\gamma_1 + \alpha_{2,0}\gamma_2 + (\alpha_{3,1}\delta_1 + \alpha_{3,2}\delta_2)\gamma_1\gamma_2 \quad (91)$$

$$Y_{CH_4,Run2} = \alpha_{1,0}\gamma_1 + \alpha_{2,0}\gamma_2 + \alpha_{3,0}\gamma_1\gamma_2 + \alpha_{3,2}\delta_2\gamma_1\gamma_2 \quad (92)$$

$$Y_{CH_4,Run1} = (147.95 - 8.31\delta_1\delta_2)\gamma_1 + 113.59\gamma_2 + (63.69\delta_1 + 27.48\delta_2)\gamma_1\gamma_2 \quad (93)$$

$$Y_{CH_4,Run2} = 129.41\gamma_1 + 143.45\gamma_2 - 171.86\gamma_1\gamma_2 + 77.79\delta_2\gamma_1\gamma_2 \quad (94)$$

These equations were numerically solved in order to find the optimum coefficient values to maximize the methane yield. The maximal production value obtained for each run is respectively 156.19 NL.kgvs⁻¹ and 143.45 NL.kgvs⁻¹. This difference is due to the *inoculum* properties and the differences between recirculation frequencies; thus this value could not be compared. Therefore, the methane yield compartment can be analyzed and compared. These conclusions are consistent with the result found in the literature (André *et al.*, 2019 ; Feng *et al.*, 2017) considering the *inoculum*, cattle manure and damp grass TS, VS and composition differences. The response surface obtained for the first run is illustrated in Figure 33. The predicted methane yield depends on the process parameters and mixture parameters. In this way, when the cattle manure composition increase (figures from the top to the bottom), the predicted methane yield observed depending on the immersion rate and the recirculation frequency. These observations indicate a rise of the methane yield when the damp grass and process parameters rise until damp grass composition reaches 45 %_{VS}. If extrapolation is done, beyond 70 %_{VS} of damp grass, the predicted methane yield curve has a significantly different behavior. This probably represents the impact of contact period between liquid phase and substrates. Concerning the second run of experiments, the immersion rate had not been effectively brought into focus. predicted methane yield is not depending on this parameter. In this way, methane yield can be based only on damp grass composition and recirculation

frequency as illustrated Figure 34. A red area means a higher methane yield and a blue area means a lower methane yield. The methane yield surfaces are on the right and methane yield isovalues are represented on the left. The predicted methane yield curve has a different behavior than the first experiment. This is probably because the high damp grass percentage induced inhibitions, potentially acidosis, that were not present during the first set of experiments and induce a different behavior.

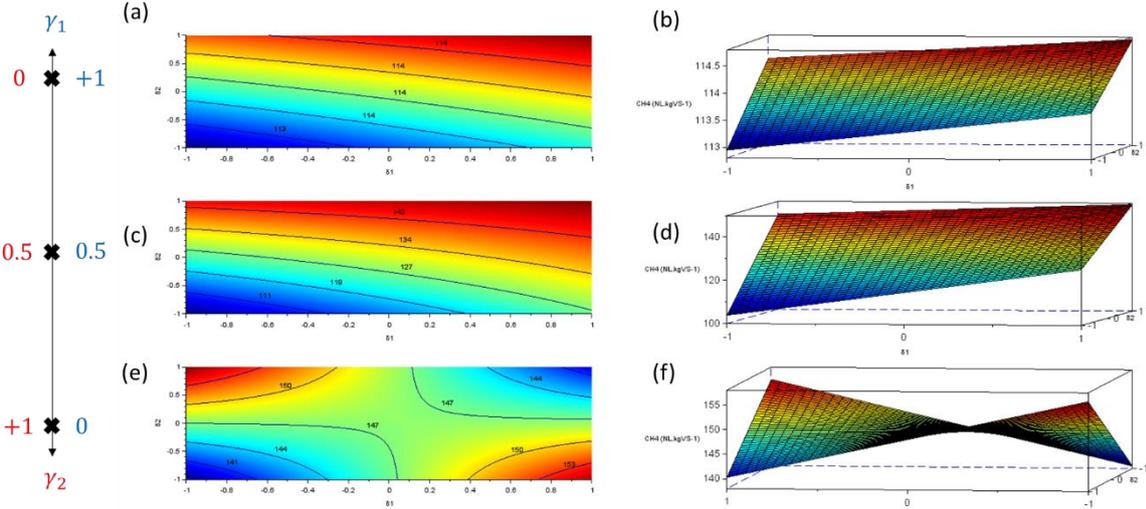


Figure 33 : (a-f): Predicted methane yield for Run 1, according to the recirculation frequency and the immersion for a fixed composition

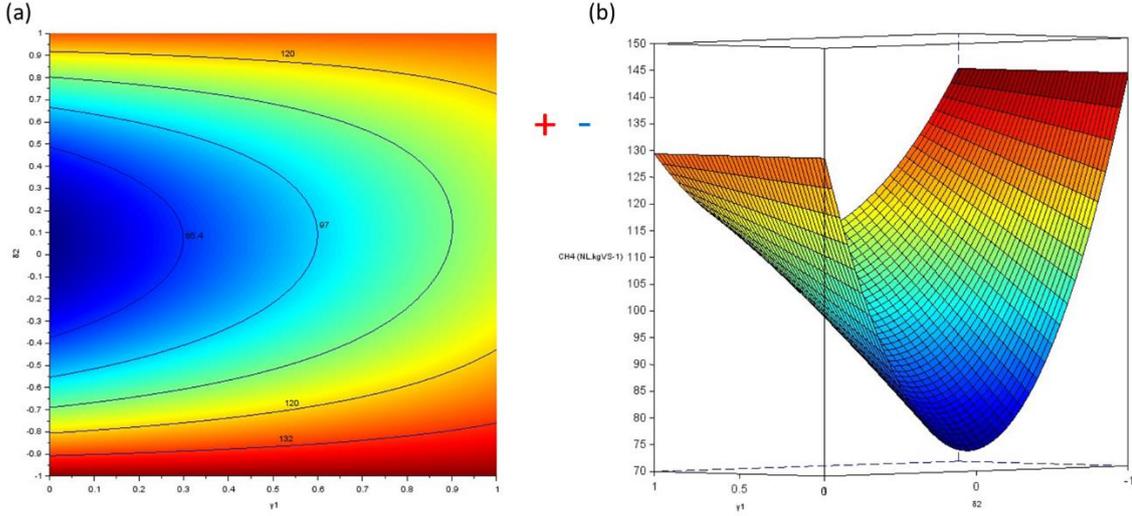


Figure 34 : (a, b) : Predicted methane yield for Run 2, according to the recirculation frequency and the damp grass composition

In these different experimental conditions, the same conclusion is done: in the mixture considered, when the damp grass composition is upper than 70 % vs, inhibitions by acidosis could appear. In this case, immersion rate and recirculation frequency can limit this phenomenon. This study highlighted that two process behaviors permit controlling acidosis risks: high immersion rates and low recirculation frequency, or low immersion rates and high recirculation frequency. This could be explained by an equilibrium between foster the contact period between microbial consortium and the higher biodegradable DG substrate and limiting the acidosis risks.

4.4. Repeatability study

Once the predicted methane yield had been optimized and the response surface modeled, it is very important to determine the prediction accuracy to know how these experiments are repeatable. For this, two main tools had been used: the classical analysis of variance and the bootstrapping. ANOVA needs to respect some postulates done on the model residues: variance is equal for all residues, each residue is independent, normally distributed, and the statistical average of residues is zero. The postulate acceptance causes low bias and need a sufficient number of experiments to be correctly verified. The confidence intervals had been determined and the bootstrapping tool had been applied to the experimental results concerning two main points: the confidence intervals on the model coefficients determination and the confidence intervals on the predicted methane produced.

4.4.1. Coefficients confidence intervals

Concerning the model coefficients, the bootstrapping had been used 200 times with 2000 iterations to approach the real population. This represents 400,000 confidence interval simulations of each coefficient or between 1,600,000 and 2,000,000 calculations. The results are shown Table 7 and are very interesting. Beyond 100 uses of the bootstrapping tool, the simulations stay in the same domain. When the simulations are over, the maximum upper confidence interval and the minimum lower confidence interval are retained and compared with the ANOVA confidence intervals. The results obtained provide the same confidence intervals with a maximal error of 2.9 %. This error could be explained by the absence of postulates and the residual variability awareness by the studentized residues. In this study, residue postulates were verified and enough experimental data were used to obtain a robust analysis of variance. But for other design experimentations where there is a lack of samples, bootstrapping could be

a solution to determine the repeatability of the model and may be useful to decrease the necessary number of experiments without losing accuracy.

Table 7: Analysis of variance and bootstrapping on the coefficient's confidence intervals (90 % confidence level)

Regressor	Coefficien t value	Lower ANOVA	Upper ANOVA	Lower Bootstrapping	Upper Bootstrapping	Relative error (%)
Run 1						
γ_1	147.95	140.06	155.84	140.03	155.51	1.91
γ_2	113.59	95.43	131.75	95.15	131.19	0.76
$\delta_1 \delta_2 \gamma_1$	-8.31	-12.89	-3.72	-12.76	-3.85	2.90
$\delta_1 \gamma_1 \gamma_2$	63.69	47.50	79.88	47.76	79.91	0.74
$\delta_2 \gamma_1 \gamma_2$	27.48	11.29	43.67	11.43	43.46	1.07
Run 2						
γ_1	129.41	100.43	158.39	98.13	157.26	2.01
γ_2	143.45	112.07	174.84	110.31	173.38	0.47
$\gamma_1 \gamma_2$	-171.86	-315.98	-27.73	-323.06	-30.90	1.36
$\delta_2 \gamma_1 \gamma_2$	77.79	26.56	129.02	25.24	130.54	2.77

4.4.2. Methane yield confidence intervals

The same study has been done on the confidence intervals of predicted methane yield. The confidence intervals on the first run have been determined for a damp grass composition between 0.15 and 0.45. The extrapolation has been done for a damp grass composition between 0.45 and 0.85. The same work has been done for the second run of experiments for a damp grass composition between 0.15 and 0.85. The confidence intervals provided by the ANOVA method and by the bootstrapping method are still comparable. Results are illustrated in Figure 35 for the second run. The green surface represents the predicted methane yield. The blue surface represents the ANOVA confidence intervals and the red surfaces represent the bootstrapping confidence intervals. It can be noticed that bootstrapping provides higher confidence intervals than ANOVA. It could be explained by the consideration of residue variability. Bootstrapping is a method that analyzes and reproduces a global error between experimental points and predicted points, containing experimental errors and adjustment errors. This is why experimental repetitions are not necessary to determine confidence intervals. The predicted methane surface has a very simple shape, due to the predicted methane yield non-dependency with the recirculation frequency. The ANOVA confidence intervals are represented in blue and bootstrapping intervals are represented in red. This is why the response surface had also been studied depending on the damp grass composition and the recirculation frequency.

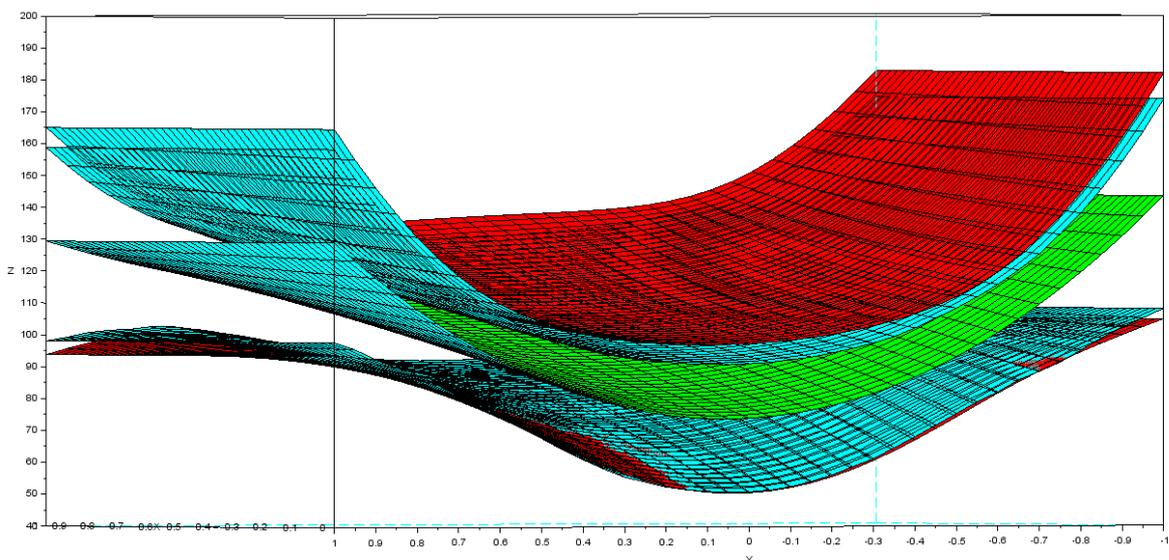


Figure 35 : Predicted methane yield confidence intervals for the second run (Methane production: green, ANOVA : blue, bootstrapping : red), depending on recirculation frequency and damp grass composition

Figure 35 provides a response surface shape close to the studies already present in the literature (Degueurce *et al.*, 2016) and highlights the significance of recirculation frequency on the methane yield. Moreover, for each experiment, bootstrapping provides larger confidence intervals. This difference is probably due to the absence of study hypotheses, confirming its use. The larger intervals allow a reduced risk of experimental errors and adjustment errors.

5. Conclusion

The results suggested that interactions between process parameters and mixture parameters are significant and plays an important role in methane production. The maximum methane yield conditions were obtained for a low immersion rate and a high recirculation frequency or a high immersion rate and a low recirculation frequency when the damp grass composition is lower than 45% VS. When the damp grass composition is higher than 45% VS, the immersion rate is not significant and the maximum methane yield conditions are a high damp grass composition and a low recirculation frequency. That is why the use of mix response designs is relevant for optimizing methane yield of anaerobic digestion and provide a better understanding of the impacts of each parameter. A regressor selection may be applied to spotlight the more relevant regressors to obtain the best fitting with experimental data. Then the repeatability could be studied with numerical tools as bootstrapping for greater accuracy and minimizing the number of experiments. This work proposes an optimal method in terms of time and accuracy to realize response surface studies. However, it is only a first step and it is possible to go far beyond these results, notably using more complex mixtures, more process parameters and different response designs.

Chapitre IV : Caractérisation des défauts d'écoulement au sein du massif solide et optimisation de la stratification par un modèle de résistances équivalentes.

Les travaux mentionnés dans ce chapitre font l'objet d'une publication en cours de rédaction : Stratification optimization in the solid-state anaerobic digestion of cattle manure and roadside grass. Le texte en français est repris ci-dessous au format manuscrit

1. Nomenclature

BMP Potentiel méthanogène	L Longueur du massif solide
AGV Acides Gras Volatils	μ_N Moment d'ordre N
FOS Concentration en acides gras volatils	BM Bilan matière
TAC Alcalinité du milieu	δt durée d'injection du traceur
C fraction en carbone	τ Temps de séjour expérimental
N fraction en azote	τ_G Temps de séjour géométrique
MS Matière sèche	E Fonction de transfert
MO Matière organique	N Nombre de réacteurs en cascade
MB Matière brute	Pe Critère de Peclet
V Volume	q Vitesse darcienne
P Pression	D Diamètre de la section
F Débit molaire	σ Variance de la distribution des temps de séjour
R Constante des gaz parfaits ou résistance hydraulique ou facteur de retard	θ_m Porosité de la phase mobile (macroporosité)
T Température	θ_{im} Porosité de la phase immobile (microporosité)
M Masse molaire	C_m Concentration du traceur en phase mobile
C Concentration	C_{im} Concentration du traceur en phase immobile
C_0 Concentration initiale	z Altitude
Q Débit volumique	α Coefficient d'échange entre les deux phases
S Section du massif solide	ΔP Pertes de charge au sein du massif solide
μ Viscosité dynamique du liquide	CP Chemins préférentiels
K Perméabilité	VM Volumes morts

2. Introduction

La Méthanisation est une méthode simple pour convertir les déchets organiques en énergie. Le procédé est biologique, mais des phénomènes physiques ont également un impact sur son bon fonctionnement, en particulier pour la méthanisation en voie sèche. L'évolution de la porosité des massifs est un phénomène physique dû à la dégradation des substrats pendant la méthanisation. La porosité peut entraîner des problèmes de percolation, ainsi que des défauts d'écoulement tels que des chemins préférentiels ou bien des zones mortes, dans lesquelles l'absence de percolât entraîne une dégradation partielle des substrats et donc une perte de rendement. Cette variation des caractéristiques du massif solide au cours du temps a déjà été observée (Meng *et al.*, 2019) et étudiée expérimentalement pour optimiser son impact sur la stratégie de recirculation (Pezzola *et al.*, 2017 ; Degueurce *et al.*, 2016). Ce phénomène peut être modélisé par une évolution de la macroporosité et de la microporosité au cours de la dégradation (Shewani *et al.*, 2015 ; André *et al.*, 2015). Toutefois, peu de travaux ont été réalisés sur l'évolution de la porosité du massif solide au cours du temps avec plusieurs substrats et aucun ne le modélise mathématiquement. L'ambition de ce chapitre est donc de mener une étude relative à l'évolution de la porosité au sein d'une codigestion de fumier bovin et de tonte d'herbe et de proposer un modèle d'influence de la stratification du massif solide pour minimiser les défauts d'écoulement. Différents outils mathématiques utilisés en hydrodynamique des sols ont été employés dans le domaine de la méthanisation pour répondre à ce besoin (Lamy, 2009).

3. Matériel et méthodes

3.1. Substrats et *inoculum* utilisés

Deux substrats ont été utilisés pour ces expériences : du fumier bovin et de la tonte d'herbe. Le fumier a été échantillonné dans la ferme de l'institut Polytechnique UniLaSalle (Beauvais, France). Pour chaque expérience, les propriétés macroscopiques des substrats ont été maintenues et aucun prétraitement n'a été réalisé. La tonte d'herbe a été tondu aux Clayes-sous-Bois (France) en septembre 2019 et a été congelée pour éviter les variations de propriétés dues à la saisonnalité (variation des conditions climatiques et périssabilité). Les expériences menées ont eu lieu en Juin 2020. L'*inoculum* utilisé, qui apporte le consortium microbien, est du lisier bovin provenant de la même ferme. Pour chaque expérience, toutes les analyses ont été réalisées en duplicat. Le taux de matière sèche et le taux de matière volatile ont été mesurés sur le lisier bovin, le fumier bovin et sur la tonte d'herbe. Le pH du lisier a été déterminé en

utilisant un pH-mètre (Mettler Toledo, Suisse). La concentration en acides gras volatils et la capacité tampon ont été mesurées sur le lisier bovin également. Tous les résultats sont présentés dans le Tableau X.

Tableau X : Caractéristiques chimiques de l'inoculum et des substrats utilisés

	TS	VS	pH	FOS	TAC	BMP
Unité	%	% _{TS}	-	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	NL.kgvs ⁻¹
Erreur type	± 0.03	± 0.04	± 0.01	± 187	± 1632	-
Fumier bovin	19.35	84.01	7.46	-	-	142.92 ± 12.42
Tonte d'herbe	52.13	61.30	5.82	-	-	240.39 ± 8.95
Lisier bovin	2.30	49.86	8.14	1993	10079	10.42 ± 0.01

3.2. Mise en place expérimentale

3.2.1. Digestion anaérobie à échelle laboratoire

Les substrats sont utilisés sans aucun prétraitement pour être le moins transformés possible. Les réacteurs Batch utilisés pour cette étude sont les mêmes que ceux présentés dans la partie II pour travailler à l'échelle laboratoire et être en mesure de réaliser un grand nombre d'expériences en simultané. Les traçages effectués sur ces réacteurs sont également bien plus courts (de l'ordre de l'heure pour un réacteur colonne de 2,65 L contre une journée complète pour un réacteur de 60 L). Des disques en polystyrène extrudé ont été utilisés pour ajuster la hauteur expérimentale à 8 cm et le volume utile à 1,41 L. Les substrats sont entièrement immergés dans le lisier bovin durant l'expérience et une grille en acier inoxydable, dont les trous font 5 mm de diamètre, est placée au-dessous du massif solide étudié pour éviter tout risque de colmatage avec la pompe. Une pompe péristaltique est utilisée sur chaque réacteur à débit constant de 1,62 L.min⁻¹. La phase liquide est ainsi pompée en pied de réacteur pour venir arroser de manière homogène le dessus du massif solide une fois par jour, 5 fois par semaine pour chaque réacteur. Le haut du réacteur est directement connecté aux compteurs de gaz

manuels présentés en partie II, afin de relever la production hebdomadaire de biogaz. Une prise de température en parallèle permet de convertir ce volume en un volume normalisé. A chaque fois que le volume de biogaz est relevé, il est également analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gaz (MicroGC, SRA Agilent 3000A) afin de déterminer la composition du biogaz au sein de chaque réacteur en méthane, dioxyde de carbone, dihydrogène et azote. Le montage réalisé est représenté Figure 36.

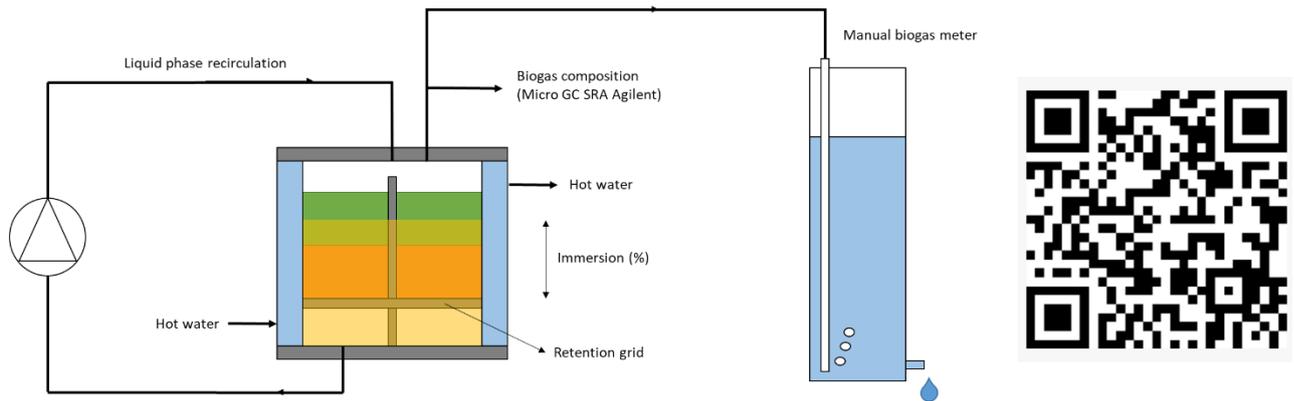


Figure 36 Représentation schématique de la mise en œuvre expérimentale

Neuf réacteurs ont été utilisés pour l'expérience de méthanisation, avec dans chacun 200 g de substrats solides, ce qui assure la conservation de la même masse volumique du massif pour chaque réacteur et une bonne percolation à l'intérieur du massif solide. Les compositions en substrats sont différentes pour chaque réacteur : 3 réacteurs ont été chargés avec 25 % de tonte d'herbe et 75% de fumier bovin, 3 avec 50% de tonte d'herbe et 0% de fumier, et enfin 3 avec 75% de tonte d'herbe et 25% de fumier ; les pourcentages sont exprimés en masse. 1 L de lisier bovin est alors ajouté dans chaque réacteur afin d'apporter le consortium microbien. Lorsque l'expérience commence, la phase liquide est recirculée totalement une fois. Pour chaque autre recirculation, le volume recirculé est de 0,62 L représentant arbitrairement les 2/3 du volume liquide total. Pour chaque réacteur, la tonte d'herbe a été disposée au-dessus du fumier bovin, imposant une stratification à deux étages. Cette stratification successive a été choisie pour étudier l'évolution de la résistance hydraulique en fonction du temps et pour éviter un phénomène d'acidose en cours de méthanisation ([André et al., 2019](#)). Les bilans matières ont été calculés en utilisant l'équation suivante :

$$m_{inoculum}^{initial} + m_{fumier}^{initial} + m_{herbe}^{initial} = m_{solide}^{final} + m_{liquide}^{final} + m_{biogaz}^{final} \quad (95)$$

Où $m_{inoculum}^{initial}$ représente la masse initiale de lisier bovin (g), $m_{fumier}^{initial}$ et $m_{herbe}^{initial}$ représentent respectivement les masses initiales de fumier bovin et d'herbe introduits en début d'expérience (g), m_{solide}^{final} représente la masse de solide récupérée en fin de méthanisation, $m_{liquide}^{final}$ la masse finale de liquide et m_{biogaz}^{final} la masse équivalente de biogaz récupéré tout au long de l'expérience (g). Le même bilan matière a été réalisé sur la matière volatile. La loi des gaz parfaits a été utilisée pour obtenir l'expression du débit massique du biogaz produit. Le débit de biogaz a alors été normalisé et intégré sur la durée de l'expérience pour obtenir la masse totale de biogaz produite. Les équations suivantes explicitent la méthode :

$$PQ(t)M(t) = m(t)RT(t) \quad (96)$$

$$\int_{m_0}^{m_f} dm = \frac{P}{R} \int_{t_0}^{t_f} \frac{M(t)Q(t)}{T(t)} dt \quad (97)$$

Où P représente la pression totale du biogaz (Pa), Q(t) le débit total de biogaz en fonction du temps ($m^3.s^{-1}$), M la masse molaire du biogaz ($kg.mol^{-1}$), m la masse du biogaz (kg), t la température (K) et r la constante des gaz parfaits. La masse molaire a été déterminée en utilisant la composition du biogaz et la masse molaire de chaque constituant.

3.2.2. Expériences de traçage et détermination des pertes de charge

Les réacteurs batch ont été modifiés pour être utilisés comme des colonnes de traçages tout au long de la méthanisation. Cela est possible grâce à la forme cylindrique du réacteur. Le traceur utilisé pour les expériences de traçage ne doit pas être absorbé ou adsorbé par les substrats durant les expériences de traçage. De plus, le traceur doit être facile à détecter. Des expériences préliminaires ont ainsi permis de montrer que le chlorure de sodium n'est pas un traceur adapté lorsque l'herbe est un composant du massif solide. Dans la littérature, le bromure de potassium est fréquemment utilisé pour les expériences de traçage, notamment pour des essais en hydrodynamique des sols. [Woodman et al. \(2015\)](#) a notamment montré que le bromure de potassium est le traceur qui se conserve le mieux lors d'essais sur des déchets ménagers. Ainsi

plusieurs tests ont été réalisés afin de vérifier la conservation du KBr lors d'expériences de traçage sur des massifs constitués d'herbe.

Avant de réaliser les expériences de traçage, il est nécessaire de saturer la colonne en eau en utilisant une pompe péristaltique (Masterflex, USA) à un débit de $1,62 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce débit est celui utilisé pour recirculer la phase liquide et les tests antérieurs ont montré que ce débit permettait d'obtenir des courbes d'élutions représentatives et répétables. La conductivité est continuellement mesurée en sortie de colonne (en tête de colonne) avec un conductimètre (Mettler Toledo, Switzerland) et les pertes de charge sont mesurées à l'aide d'un baromètre à mercure. L'eau de lavage circule alors à travers la colonne et le massif solide jusqu'à ce que la conductivité devienne stable (entre $660 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $705 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le traceur est une solution de KBr à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondant à une conductivité de $13\,368 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 22°C . Une fois la conductivité stable, le traceur est alors injecté pendant 16 s à un débit constant de $1,62 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui correspond à un volume de 0,40 L. On injecte alors de l'eau de rinçage pour éluer le traceur jusqu'à retrouver la conductivité initiale. Le conductimètre est relié à un ordinateur et la conductivité est enregistrée chaque seconde à l'aide d'un data logger RS232 et d'un logiciel d'acquisition (eltima Software 2.7). La conductivité est alors convertie en conductivité relative C/C_0 où C représente la concentration du traceur et C_0 représente la concentration initiale du traceur. La mise en place des expériences de traçage est représentée Figure 37.

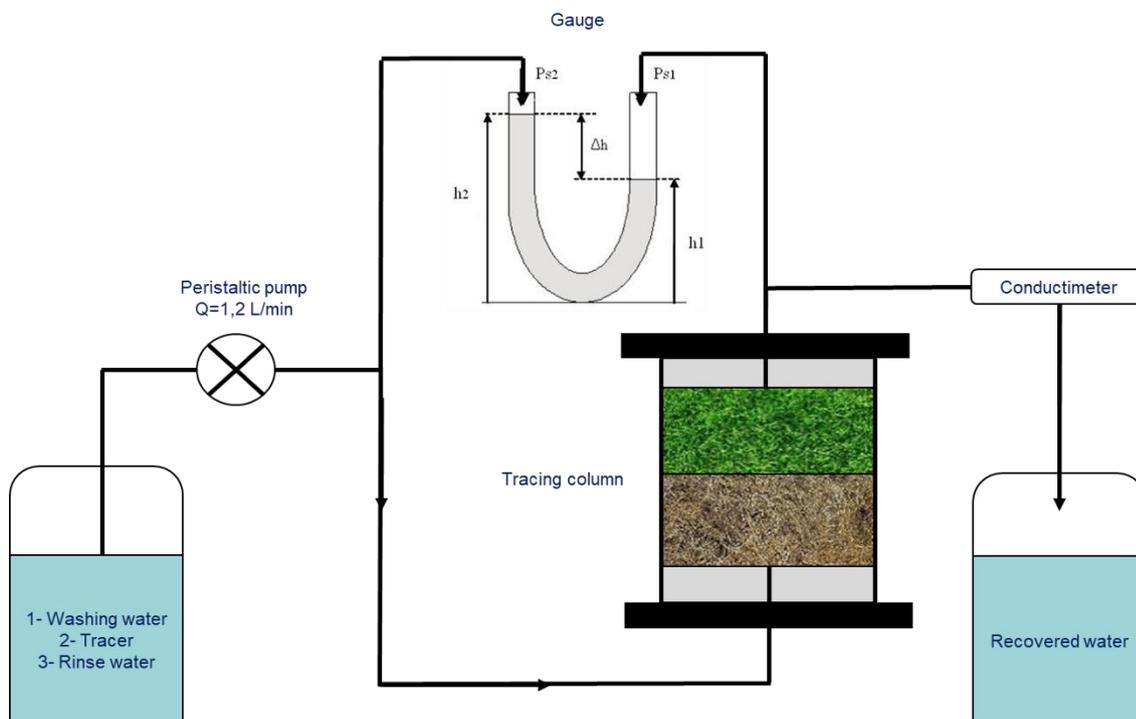


Figure 37 : Mise en place expérimentale des expériences de traçage

Les concentrations relatives obtenues sont alors tracées graphiquement comme fonctions dépendantes du temps. Les expériences sont réalisées avant méthanisation, 15 jours après le début de la méthanisation et à la fin de la méthanisation pour les mélanges à 25%, 50% et 75% d'herbe. Des expériences supplémentaires ont été réalisées avant méthanisation sur du fumier bovin pur, de la tonte d'herbe pure, sur un mélange à 50% d'herbe rempli en stratification « parallèle » et sur le réacteur vide. Enfin, la conductivité dépendant de la température, une corrélation linéaire a donc été réalisée pour corriger la conductivité mesurée en fonction de la température. Cette correction est exprimée dans l'équation (98). Un test a été effectué avec une solution de KBr à 0,1 mol.L⁻¹ en laboratoire afin de corroborer cette équation. Les résultats obtenus sont représentés Figure 38.

$$C = \frac{C_0}{\left(1 + \frac{1,9}{100}\right)(25 - T)} \quad (98)$$

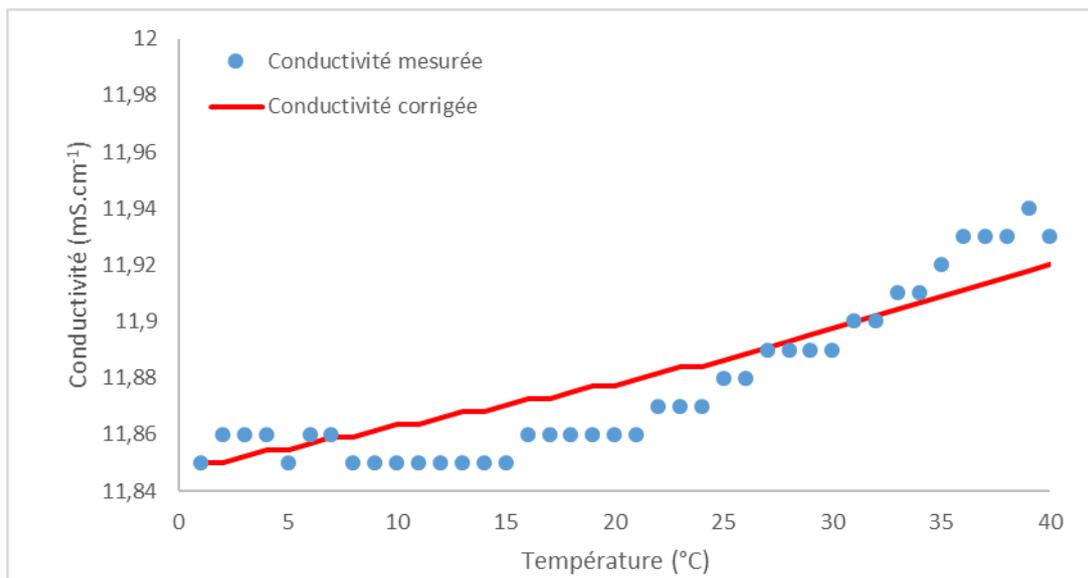


Figure 38 : Correction de la conductivité

3.3. Caractérisation de la résistance hydraulique par analogie

La méthode proposée est très simple : l'analogie de la résistance hydraulique se fait par rapport à la résistance électrique. Ainsi, la loi d'Ohm peut être exprimée en termes hydrauliques avec une relation entre pertes de charges et débit. Tout comme la cause du passage du courant est la différence de potentiels électriques, la cause du débit est la différence de pression :

$$\Delta P = RQ$$

(99)

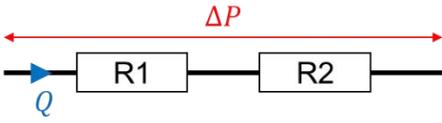
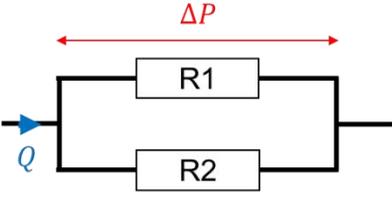
Où Q représente le débit de la phase liquide ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), ΔP représente les pertes de charge (Pa), et R représente la résistance hydraulique ($\text{Pa} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$). Cette relation est bien connue et l'analogie avec la loi d'Ohm est essentiellement utilisée en thermique et en mécanique des fluides afin de modéliser des situations expérimentales complexes à l'aide de résistances électriques et donc sans engager de moyens importants. Cette méthode existe déjà notamment en hydrodynamique des sols, où la matrice solide est davantage étudiée en termes de conductivité hydraulique équivalente (Miyasaky *et al.*, 1993). La loi de Darcy permet ainsi une relation entre le gradient de pression et le débit en utilisant un paramètre caractéristique du massif solide : la perméabilité K (m^2). La loi de Darcy s'écrit :

$$Q = \frac{SK}{\mu L} \Delta P$$

(100)

Avec S la section du massif solide (m^2), et μ la viscosité dynamique du liquide percolant à travers le massif ($\text{Pa} \cdot \text{s}$). En connaissant les dimensions du massif solide, et en mesurant les pertes de charge à débit constant, il est alors possible de mesurer la résistance hydraulique et la perméabilité du massif solide. Avec une comparaison entre les différents massifs testés à densité équivalente, ces valeurs permettent de déterminer la résistance hydraulique de chaque massif en fonction du temps et de la stratification réalisée et ainsi de vérifier l'analogie réalisée. L'analogie ainsi vérifiée permet alors de prédire la résistance hydraulique d'un massif solide et d'anticiper les éventuels problèmes de percolation. Pour vérifier cette hypothèse, le mélange 50% de tonte d'herbe et 50% de fumier bovin a été disposé en parallèle pour comparer sa perte de charge avec la stratification en série (Tableau XI).

Tableau XI : Lois de Kirchoff pour les massifs solides

$R_{\acute{e}q} = R_1 + R_2$		
$\frac{1}{R_{\acute{e}q}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$		

3.4. Caractérisation de l'écoulement par distribution des temps de séjours

La distribution des temps de séjour (DTS) pour les réacteurs parfaitement agités continus (CSTR) permet de construire les courbes d'élution discrètes, rendues continues par interpolation cubique entre les points expérimentaux. Ces courbes servent à la détermination des moments. Le moment d'ordre N est exprimé :

$$\mu_N = \int_{t_0}^{+\infty} t^N \frac{C(t)}{C_0} dt \quad (101)$$

Le rapport entre le moment d'ordre 1 et le moment d'ordre 0 représente le centre de gravité de la courbe d'élution, soit le temps de séjour moyen du traceur. Le moment d'ordre 0 permet de calculer l'intégrale sous la courbe normalisée $E(t) = C/C_0$ et représente le bilan matière du traceur (Schweich et Sardin, 1986). $E(t)$ représente la fonction de distribution des temps de séjour, soit la quantité de traceur pour lequel le temps de séjour varie entre t et $t+dt$. Ce bilan matière correspond donc au rapport entre la quantité de traceur récupéré en sortie et la quantité de traceur injecté en entrée. Pour minimiser le biais expérimental, le traceur est injecté selon une injection échelon, autrement appelée fonction d'Heavyside. Ainsi le bilan matière s'exprime comme le rapport entre le moment d'ordre 0 et la durée d'injection du traceur :

$$BM = \frac{\mu_0}{\delta t} \quad (102)$$

Plusieurs outils sont alors utilisés pour caractériser le massif à l'aide de la courbe d'élution correspondante :

- Calcul du facteur de retard R : le temps de séjour moyen τ (min) peut être comparé au temps de séjour géométrique τ_G . Le facteur de retard est alors le rapport entre ces deux temps de séjour :

$$\tau_G = \frac{V}{Q} \quad (103)$$

$$R = \frac{\tau}{\tau_G} \quad (104)$$

- Le facteur de retard est égal à 1 lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre le traceur et la matrice solide. Ce facteur est supérieur à 1 lorsqu'il y a interactions avec la matrice solide, notamment lorsqu'il y a présence de volumes morts. Toutefois il est aussi possible d'avoir un facteur de retard inférieur à 1 dans certains cas de composés anioniques en raison d'un phénomène d'exclusion ou bien s'il existe une quantité non négligeable de chemins préférentiels.
- Modélisation approchée de l'écoulement par une cascade de réacteurs parfaitement agités continus : à partir de la courbe d'élution expérimentale, une courbe d'élution équivalente à une série de réacteur idéaux est simulée à partir du bilan matière de chaque réacteur. Une fonction de transfert est alors obtenue et comparée à la courbe d'élution initiale :

$$E(t) = \left(\frac{N}{\tau}\right)^N \cdot t^{N-1} \cdot \frac{e\left(\frac{-Nt}{\tau}\right)}{(N-1)!} \quad (105)$$

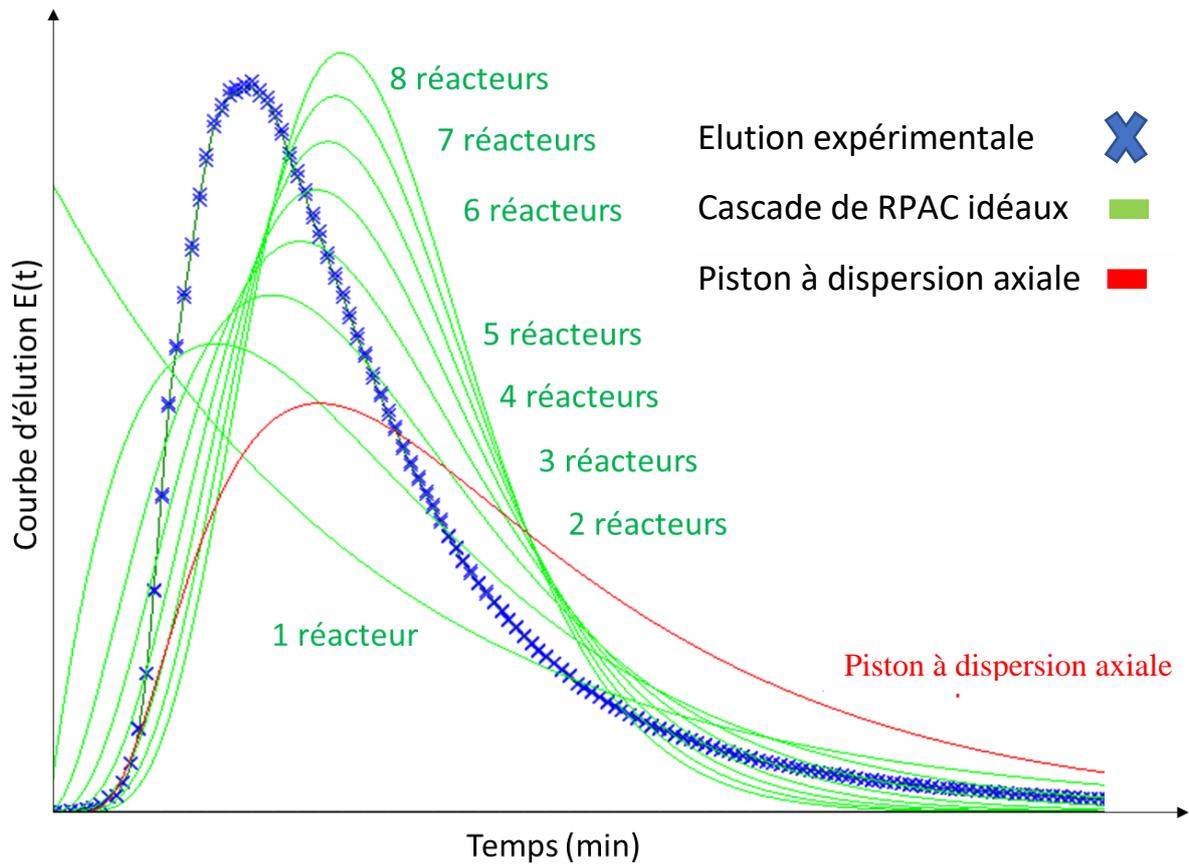


Figure 39 : Modélisation de l'écoulement par un réacteur piston à dispersion axiale et une cascade de réacteurs parfaitement agités continus

Dans cette expression, N représente le nombre de réacteurs idéaux en cascade, τ le temps de séjour moyen et t le temps (min). Cette modélisation permet de comparer l'expérience à l'idéalité afin de quantifier un « nombre d'étages » homogènes représentés par un nombre de réacteurs idéaux en cascade au sein du réacteur et donc une discrétisation logique en tranches si l'expérience doit être modélisée par un système d'équations différentielles partielles (EDP).

Les zones mortes et chemins préférentiels seront également comparés entre chaque expérience par calcul de différence d'intégrale en amont et en aval du temps de séjour moyen sur la courbe d'élution normalisée. Enfin, une comparaison sera effectuée sur un modèle de réacteur piston à dispersion axiale. Pour cela, le critère de Peclet a été déterminé afin de prendre en compte la dissymétrie de la distribution de temps de séjours. La valeur de ce critère a été relié aux valeurs des moments :

$$Pe = \frac{qL}{D} = 2 \left(\frac{\tau}{\sigma} \right)^2 \quad (106)$$

$$E(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{Pe}{\pi \tau t} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{Pe(\tau-t)^2}{4\tau t} \right)} \quad (107)$$

Avec $\sigma = \mu_2 - \mu_1^2$. L'hypothèse a été faite que le transport convectif est dominant sur le transport diffusif afin de simplifier l'expression du nombre de Peclet et de la fonction de transfert associée.

3.5. Modélisation des porosités observées

Une fois la distribution des temps de séjours réalisée et la perméabilité déterminée, le transfert de soluté est modélisé avec le modèle de transfert MIM pour déterminer les paramètres hydrodispersifs de l'écoulement en conceptualisant les différentes microporosités et macroporosités pour chaque réacteur. Ce modèle considère le transport des solutés par convection et dispersion au sein d'une phase mobile et la diffusion des solutés entre une phase mobile et une phase immobile. Tous les phénomènes de transport sont uniquement considérés dans la phase mobile. Le modèle est représenté en (11) (Van Genuchten et Wieranga, 1976) :

$$\begin{cases} \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} - \alpha (C_m - C_{im}) \\ \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \end{cases} \quad (108)$$

Dans ce modèle, D_m représente le coefficient de dispersion ($m^2 \cdot \text{min}^{-1}$), C_m and C_{im} représentent les concentrations en soluté dans les phases mobiles et immobiles ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), q est la vitesse darcienne ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) et α le coefficient d'échange de soluté entre les zones mobiles et immobiles (min^{-1}). Les courbes d'élution modélisées sont ajustées à la courbe d'élution expérimentale afin de déterminer les paramètres hydrodispersifs ($\theta_m, \theta_{im}, \alpha, D_m$). Ce modèle est résolu analytiquement à l'aide du logiciel Hydrus 1D (Simunek *et al.*, 2008, Toride *et al.*, 1993). Ce logiciel utilise un algorithme de Levenberg-Marquardt pour déterminer la solution analytique. Les paramètres d'entrée sont la porosité totale, la hauteur du massif solide, la fraction totale en eau et la durée d'injection du traceur. Les sorties identifiées sont ici la porosité de la région immobile θ_{im} et le coefficient d'échange α .

4. Résultats et discussions

4.1. Performance de la digestion anaérobie

Les différents traçages ont été réalisés avant méthanisation, au bout de 15 jours et en fin de méthanisation. Au cours du processus de méthanisation, les répliquats ont le même comportement même si l'utilisation de bouteilles de Mariotte pour la mesure de la production de biogaz induit une incertitude dans les mesures (de l'ordre de 20 mL par prise de mesure). Plus le massif solide a une forte composition en tonte d'herbe et plus la production de méthane est élevée, ce qui est logique car le BMP réalisé sur les substrats purs a montré un potentiel méthanogène supérieur pour la tonte d'herbe. Pour réaliser les expériences de traçage, le bilan matière n'a pu être calculé qu'en fin d'expérience sur les réacteurs dédiés aux analyses. Les bilans obtenus oscillent entre 96,11% et 98,56%, ce qui assure l'absence de fuites au niveau du réacteur. Cette différence peut être expliquée par les pertes de matière lors du vidage des réacteurs et les incertitudes de pesée. Concernant le bilan en matière volatile, celui-ci fluctue entre 88,27% et 91,08%. Cette différence est probablement due aux mêmes facteurs que pour le bilan matière global, ainsi qu'à l'imprécision des mesures réalisées sur les bouteilles de Mariotte, entraînant une erreur supplémentaire de mesure du volume de biogaz. Cette erreur est négligeable pour le bilan matière, mais pas pour le bilan sur la matière organique. Selon les expériences menées, la consommation de matière organique au niveau de la phase solide représente entre 54,9% et 69,3% de dégradation des substrats, attestant d'une dégradation présente, mais incomplète des substrats. Ces conclusions sont soulignées par la comparaison entre la production cumulée de méthane et le BMP effectué : entre 32% et 34% du BMP est atteint pour chaque expérience. Les courbes représentant la production cumulée de biogaz sont représentées Figure 40. Enfin, le pH en fin d'expérience est entre 7,87 et 7,97, indiquant un bon équilibre entre production et consommation d'AGV au cours de la méthanisation.

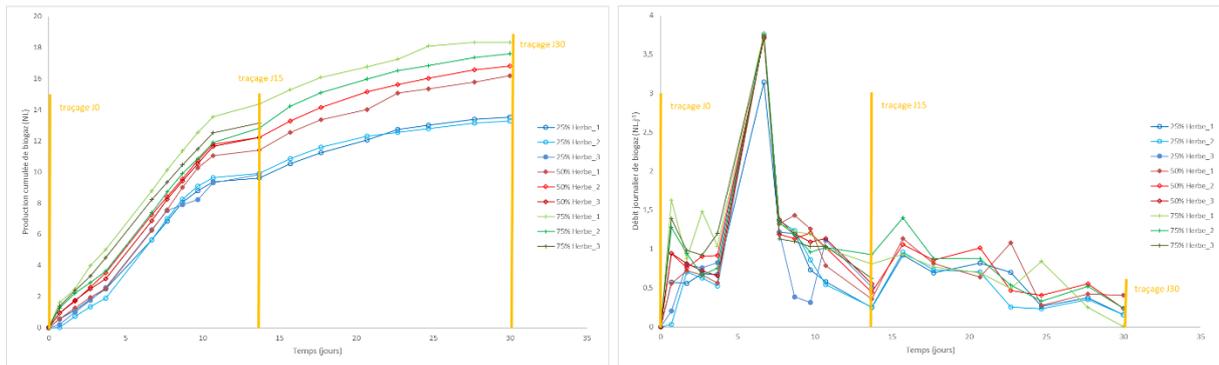


Figure 40 : Production cumulée de biogaz des essais de traçage

Ces chiffres de dégradation relativement faibles montrent l'impact de la stratification du massif et des difficultés de percolation sur la production de méthane. Environ les deux tiers de la matière organique des substrats ne sont donc pas accessibles. Cela peut s'expliquer par la présence de chemins préférentiels et de zones mortes au sein du massif solide, ce qui justifie le besoin d'étudier ce phénomène par une distribution de temps de séjour.

4.2. Caractérisation des résistances hydrauliques

Les pertes de charge ont été mesurées initialement sur les substrats purs ainsi que sur les mélanges à 25% en herbe, 50% en herbe, 75% en herbe et 50% en herbe avec stratification en parallèle. La viscosité considérée pour le liquide est celle de l'eau soit 1.10^{-3} Pa.s. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau XII. Les pertes de charges ont un comportement identique quelque soit la composition du massif : les pertes de charges augmentent sur les 15 premiers jours, puis s'effondrent en fin de méthanisation. Inversement, plus les pertes de charges sont grandes, plus la perméabilité est faible, ce qui est parfaitement cohérent. Ce comportement traduit bien ce qui est observable par ailleurs dans la littérature ([André et al., 2015](#)) : lorsque les substrats sont dégradés, la perméabilité s'effondre, augmentant ainsi les pertes de charges : le massif se tasse. En fin de méthanisation, la rétractation du massif permet à la phase liquide de passer sur les côtés du massif solide. Ainsi les pertes de charge s'effondrent et la perméabilité augmente artificiellement.

Tableau XII : Mesures de pertes de charge et calcul de la perméabilité d'après la loi de Darcy

Expérience	Pertes de charge (mmHg)			Perméabilité (D)		
	0	15	30	0	15	30
Réacteur vide	55					
Fumier pur	68			72.7		
25% Herbe	70	80	65	63.0	37.8	94.5
50% Herbe	71	80	67	59.1	37.8	78.8
75% Herbe	73	81	74	52.5	36.4	49.8
Herbe pure	76			45.0		
50% parallèle	65			94.5		

L'analogie des résistances équivalentes permet de prédire la résistance hydraulique des différents massifs à $t=0$ en prenant comme référence les massifs de substrats purs. La validation de cette méthode est présentée en Figure 41. Ces résultats sont très satisfaisants malgré l'erreur expérimentale due à un baromètre à mercure induisant une incertitude un peu élevée. Concernant l'évolution des pertes de charges au sein du massif solide, plus la proportion de fumier est importante au sein du massif solide et plus elles sont brutales. Cela se traduit par une concavité plus forte de la courbe représentant les pertes de charges en fonction du temps :

$$\begin{aligned}
 25\% \text{ Herbe} \quad \Delta P(\text{mmHg}) &= -0.0333t^2 + 1.0333t + 18 \\
 50\% \text{ Herbe} \quad \Delta P(\text{mmHg}) &= -0.0489t^2 + 1.3333t + 16 \\
 75\% \text{ Herbe} \quad \Delta P(\text{mmHg}) &= -0.0556t^2 + 1.5000t + 15
 \end{aligned}
 \tag{109}$$

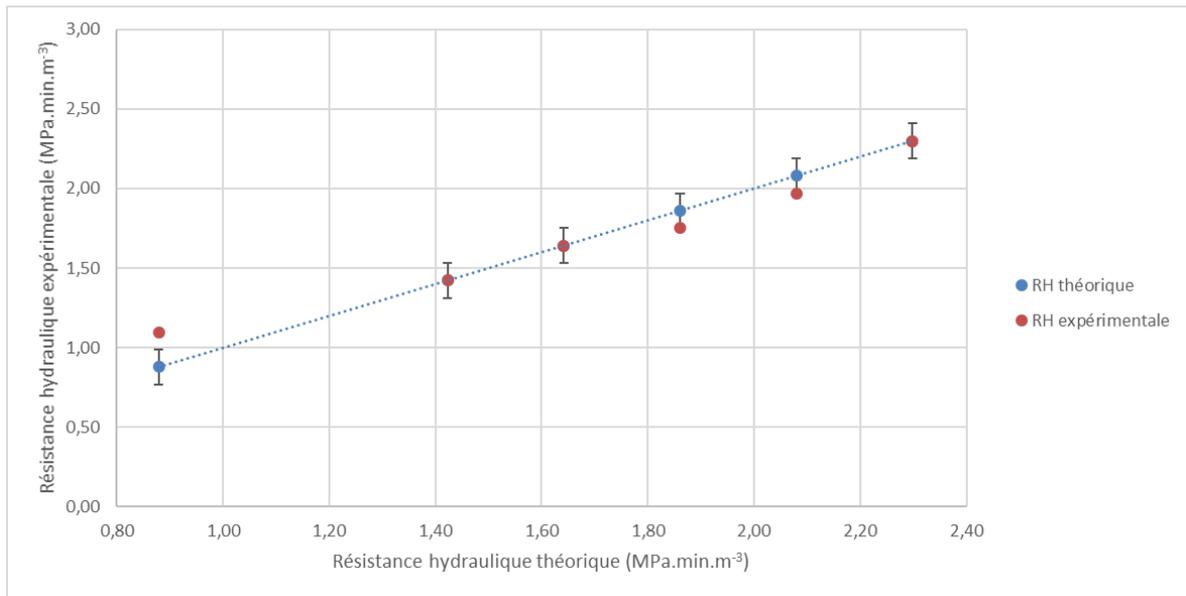


Figure 41 : Correspondance de la résistance hydraulique expérimentale à t=0 jours

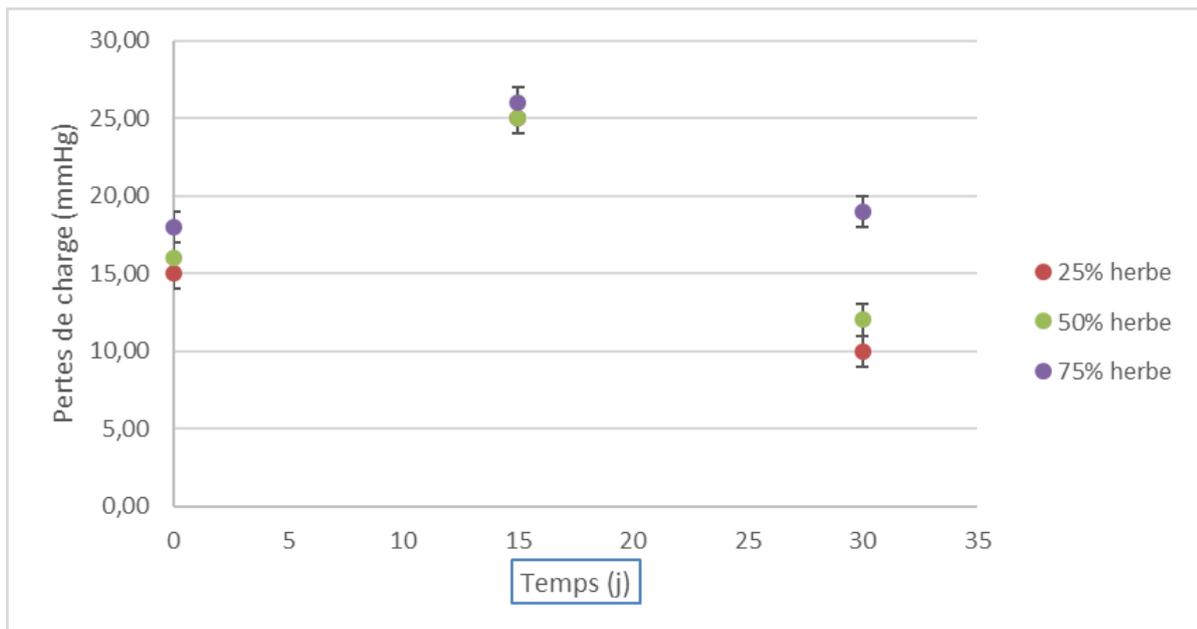


Figure 42 : évolution des pertes de charge au sein des massifs solides au cours de la méthanisation

4.3. Éluion du traceur en conditions saturées

4.3.1. Courbes d'éluion avant méthanisation

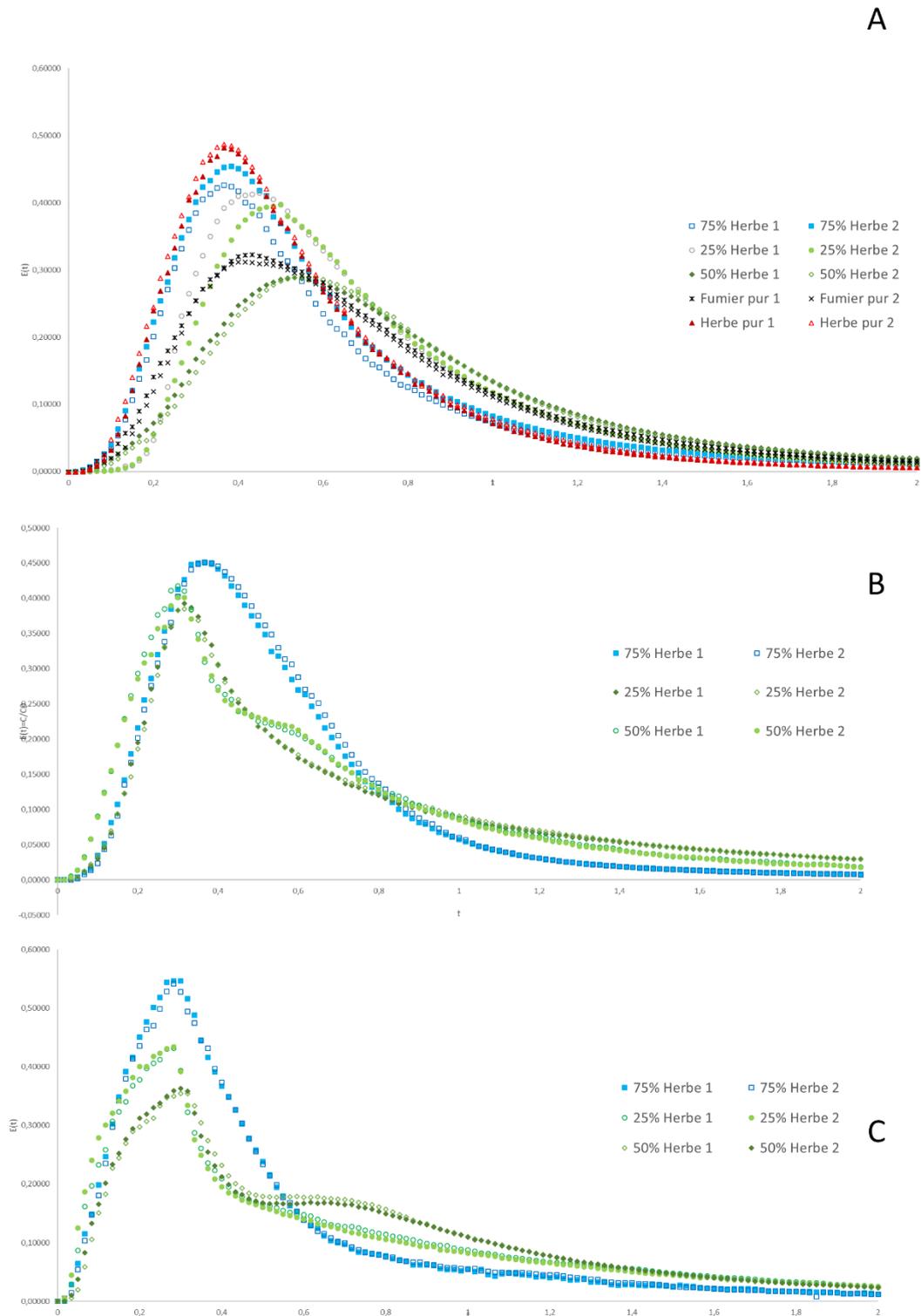


Figure 43 : Courbes d'éluion pour chaque mélange à différents instants de la méthanisation :
A : tout mélange confondu avant méthanisation. B : mélanges à 25%, 50% et 75% en herbe pendant la méthanisation. C : mélanges à 25%, 50% et 75% en herbe après méthanisation.

Les courbes d'élution et leur étude à travers la distribution de temps de séjour fournissent de nombreuses informations concernant les caractéristiques de la percolation de la phase liquide au sein du massif solide et plus globalement des informations sur la recirculation du procédé de méthanisation étudié. Plus la courbe d'élution est symétrique de part et d'autre du maximum de concentration en traceur relevé et plus l'écoulement est homogène (Sardin *et al.*, 1991). Ce comportement est généralement observable pour des matrices solides homogènes telles que les sables utilisés en hydrodynamique des sols (Lamy, 2009). A l'inverse, plus la courbe d'élution est hétérogène dans le temps et plus l'écoulement du traceur au sein du massif solide est hétérogène. Ainsi, si la partie croissante de la courbe est plus raide que la partie décroissante, des chemins préférentiels se sont créés au sein de la matrice solide. Inversement, plus la partie décroissante de la courbe d'élution est étalée dans le temps et plus la présence de volumes morts est importante. Ces phénomènes sont les témoins d'écoulements hétérogènes au sein de la colonne d'essais.

Avant méthanisation, les courbes d'élution des différentes compositions donnent des résultats très intéressants sur la Figure 43 A. Tout d'abord, les bilans matières sur le traceur sont tous bien respectés (entre 89,8% et 99,7%). Les variations dans les bilans matières sont dues à des zones de rétention au sein de la matrice solide dans lesquels le traceur reste piégé. A densité équivalente, le massif composé uniquement d'herbe donne une courbe d'élution bien moins étalée dans le temps que celui composé uniquement de fumier. Cela se traduit par un écoulement plus rapide dans le massif composé d'herbe et un phénomène de dispersion plus faible que dans le massif composé uniquement de fumier. Le mélange composé à 25% d'herbe et 75% de fumier ainsi que celui composé à 75% d'herbe et 25% de fumier montre que plus la composition en herbe évolue et plus l'écoulement observé se rapproche de celui observé pour le massif composé d'herbe pure : le phénomène de dispersion diminue et l'écoulement est plus rapide. Toutefois, l'observation pour le massif composé à 50% en herbe et 50% en fumier présente un comportement tout à fait différent. L'écoulement est soudain bien plus lent et bien plus dispersé que pour tous les autres massifs observés. Les observations réalisées pendant et après la méthanisation mettent en avant le même phénomène. Il semble alors que lorsque les compositions sont suffisamment importantes pour créer un régime d'écoulement différent dans chaque strate, l'écoulement du traceur sur l'ensemble du massif devienne alors hétérogène, entraînant une chute de la vitesse d'écoulement et une hausse non négligeable des phénomènes de dispersion.

4.3.2. Courbes d'élution au cours de la méthanisation

De même, durant le processus de méthanisation, les courbes d'élutions présentent un pic de concentration apparaissant de plus en plus tôt et les courbes d'élutions sont de moins en moins étalées dans le temps. Cela signifie que l'écoulement est de plus en plus rapide au sein du massif solide et que les phénomènes de dispersion au sein du massif solide s'amenuisent. Cette conclusion est en accord avec les observations de [André *et al.* \(2015\)](#) : plus le massif solide est dégradé, et plus il se tasse. La macroporosité s'amenuise alors au profit de la microporosité, expliquant la perte de dispersivité du traceur et l'apparition de chemins préférentiels sur les côtés du massif solide dus à sa rétractation. Un second phénomène se manifeste lorsque les compositions en chacun des substrats utilisés sont suffisantes lors d'une codigestion : la courbe d'élution devient bimodale (Figure 44). Ces courbes témoignent d'une contribution au transfert de deux zones d'écoulement distinctes. La séparation entre les deux strates solides de substrats différents provoque probablement une rupture des chemins préférentiels ayant pour effet une homogénéisation locale de l'écoulement induisant directement une modification de la courbe d'élution.

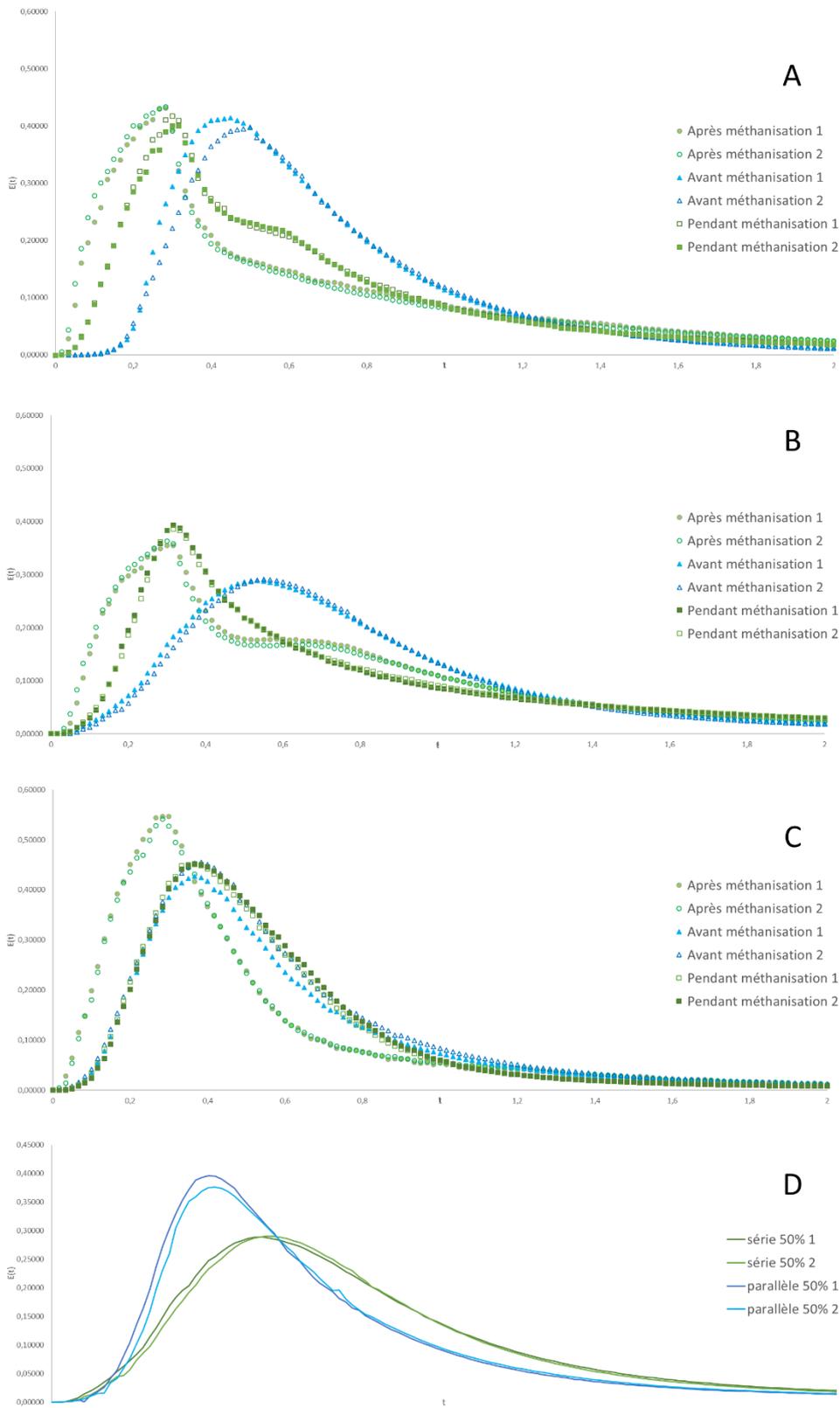


Figure 44 : Courbes d'élutions de chaque composition au cours du temps, A : mélange à 25% en Herbe. B : mélange à 50% en Herbe. C : mélange à 75% en Herbe. D : Comparaison des courbes d'élution avant méthanisation pour deux mélanges à 50% en Herbe en série et en parallèle.

Une dernière expérience de traçage a été menée avant méthanisation sur le mélange à 50 % de fumier et 50 % d'herbe avec deux stratifications différentes : une stratification « en série » et une stratification « en parallèle » comme présentées dans la partie 3.3. Les courbes d'élutions obtenues sont représentées sur la Figure 44 D. Le massif disposé en stratification parallèle présente des chemins préférentiels bien plus marqués et bien moins de dispersion du traceur au sein de la matrice solide. Cela montre l'importance de la stratification et son impact direct sur la percolation au sein du massif solide. En disposant les composés en parallèle, la zone d'homogénéisation des chemins préférentiels disparaît, et un écoulement préférentiel se fait alors dans la section du massif ayant la plus forte macroporosité.

4.3.3. Effet de la stratification sur la distribution des temps de séjour

L'ensemble des expériences présentées précédemment ont été étudiées en suivant la méthodologie de distribution des temps de séjour. Le calcul des moments permet de calculer un temps de séjour moyen et le retard observé pour chaque essai. Le temps de séjour moyen est tout d'abord déterminé et comparé au temps de séjour géométrique pour déterminer un facteur de retard pour chaque expérience. Les temps de séjour obtenus sont représentés en Figure 45 et les retards en Figure 46. On remarque tout d'abord que les retards sont tous supérieurs à 1, ce qui est cohérent : le temps de séjour moyen mesuré est supérieur au temps de séjour géométrique car l'écoulement n'est pas parfait. Les résultats obtenus corroborent les observations précédentes : entre deux mélanges de fumier et d'herbe avant méthanisation et à même densité, la présence de fumier entraîne moins de chemins préférentiels et plus de dispersivité que l'herbe. Ainsi, plus la composition en fumier est importante et plus le temps de séjour ainsi que le retard observé est long. Toutefois, lorsque les proportions entre les deux substrats sont suffisantes, c'est-à-dire proches de 50%, et plus le temps de séjour et le retard augmentent significativement. Pendant le processus de méthanisation, l'observation réalisée en début de méthanisation s'inverse : plus la composition en substrats est significative (proche de 50%) et plus le temps de séjour et le retard observé sont courts. L'évolution de l'écoulement du traceur au sein du massif par rapport au temps est due à la dégradation du massif solide. La modification de la matrice solide induit une modification des chemins préférentiels et des volumes morts présents au sein du massif solide. Il y a également une cinétique de dégradation différente pour les deux substrats entraînant une évolution différente des caractéristiques d'écoulement au cours de la méthanisation. Les résultats obtenus présentent une augmentation de la proportion des volumes morts par rapport aux chemins préférentiels plus forte pour les

compositions significatives. En fin de méthanisation, le phénomène de rétractation du massif suggéré par [André et al. \(2015\)](#) peut se traduire ici par une évolution des proportions des chemins préférentiels et volumes morts aboutissant au même comportement que celui observé avant méthanisation : lorsque la composition des différents substrats est significative, des chemins préférentiels se forment autour du massif et les volumes morts s'intensifient au sein du massif.

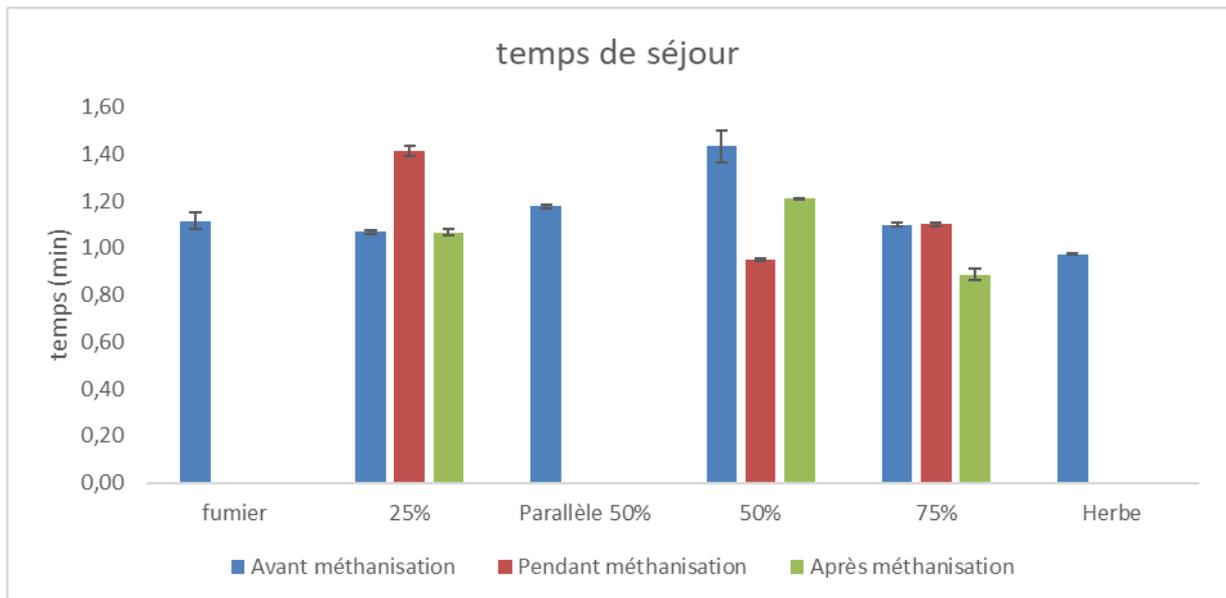


Figure 45 : Temps de séjours moyens déterminés pour chaque expérience

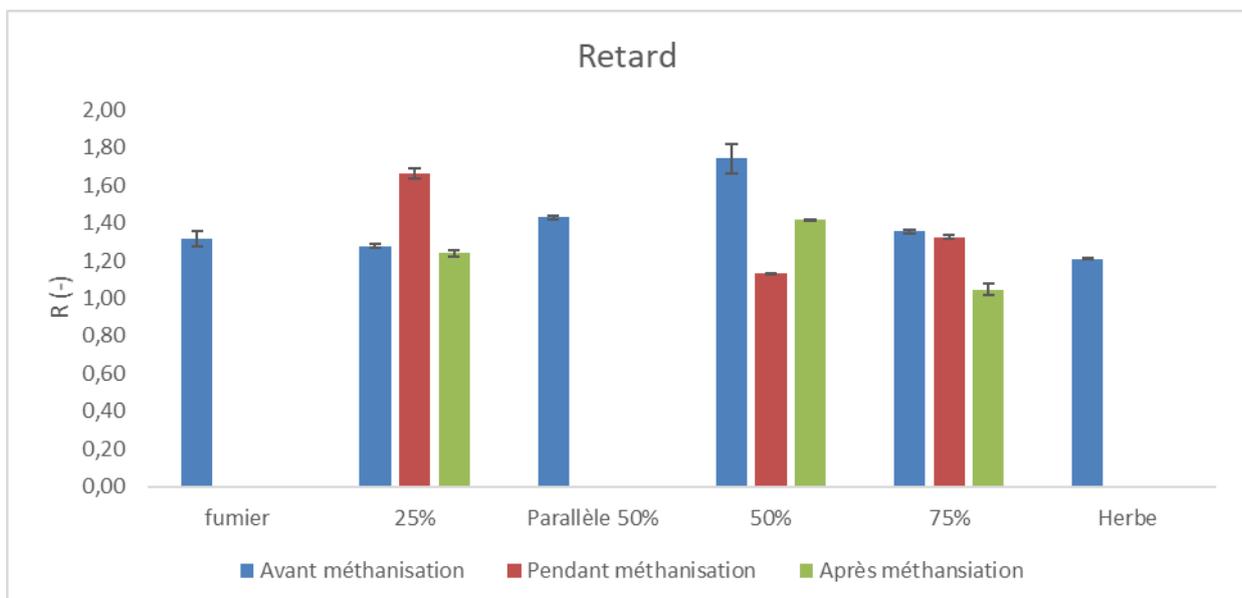


Figure 46 : Retard du traceur au cours du temps pour chaque essai

Un dernier indice a été calculé à partir des courbes d'élution permettant l'évaluation quantitative du rapport entre les chemins préférentiels et les volumes morts de chaque expérience. **Cet indice a été imaginé durant l'exploitation des résultats et est proposé en perspective de ces travaux, il n'a pas été décrit dans la littérature.** Le CP (pour Chemins Préférentiels) représente l'intégrale de la courbe d'élution en amont du temps de séjour moyen. Il permet d'obtenir une valeur normalisée adimensionnelle et donc comparable entre les différentes expériences. Le même principe est appliqué pour le VM (pour Volumes Morts) représentant le calcul de l'intégrale de la courbe d'élution en aval du temps de séjour moyen. L'indice CP/VM fournit donc une donnée quantitative simple à appréhender, normalisée, adimensionnelle et comparable entre chaque expérience. Cet indice est représenté Figure 47 pour chaque expérience. La proportion de chemins préférentiels par rapport aux volumes morts est plus forte sur le fumier pur que sur la tonte d'herbe pure avant méthanisation, ce qui se reflète sur les mesures des temps de séjour moyen et de retard. Plus la composition en substrats se rapproche de 50% de chaque substrat, et plus la proportion en chemins préférentiels est forte en comparaison à celle des volumes morts. Lors de la méthanisation, ce rapport tend à s'équilibrer entre les différentes compositions, probablement à cause de l'homogénéisation du massif. En fin de méthanisation, le comportement observé s'inverse : plus la proportion en herbe est forte, et plus le rapport CP/VM est fort. Cela peut s'expliquer par une densité plus forte de l'herbe par rapport au fumier, qui entraîne une compaction plus forte du digestat en fin de méthanisation par rapport aux massifs plus riches en fumier. Enfin pour l'expérience avec une composition à 50% en herbe et 50% en fumier, le calcul de l'indice CP/VM a été réalisé sur deux stratifications différentes avant méthanisation. Les deux massifs ont été disposés en série et en parallèle. Les résultats montrent une diminution de la proportion des chemins préférentiels lors d'une stratification en parallèle et une augmentation de la proportion en volumes morts. Ce résultat est en corrélation avec les observations réalisées sur le calcul des résistances hydrauliques avec une résistance moindre dans le cas de la disposition en parallèle. Ainsi, la résistance hydraulique au sein des massifs de méthanisation en voie solide pourrait être due à la proportion en chemins préférentiels et volumes morts au sein de la matrice solide, ce qui ferait l'analogie avec le principe des résistances équivalentes. Cet indice fournit donc des résultats plus explicites que les informations de retard et de temps de séjour moyen qui peuvent servir l'exploitant sur les caractéristiques de la stratification utilisée. De plus, les informations

obtenues peuvent être directement comparées à la littérature de par leur caractère adimensionnel.

Une étude approfondie doit être menée sur ces résultats afin de valider la pertinence de l'utilisation de l'indice CP/VM.

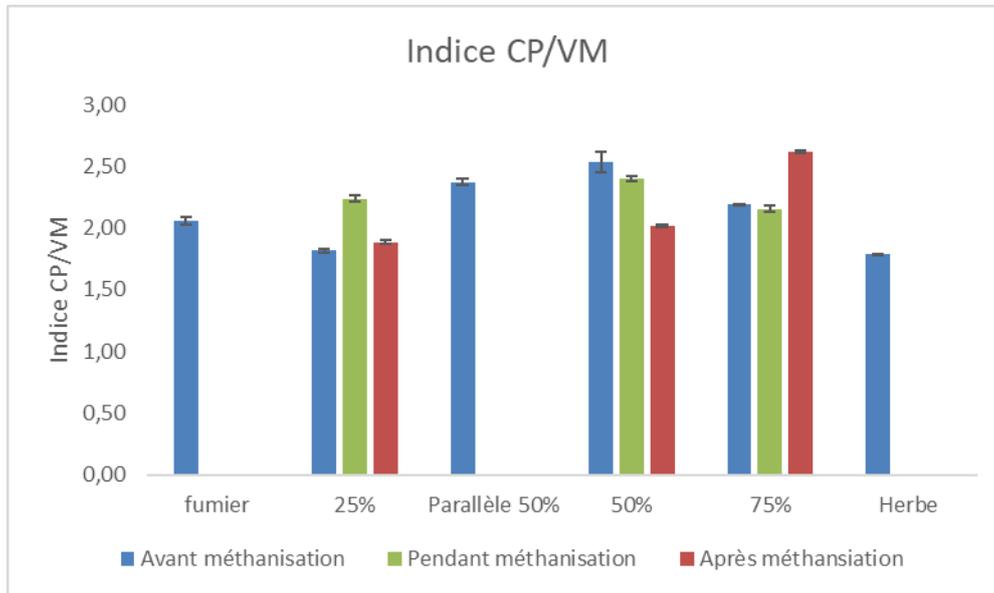


Figure 47 : Indice CP/VM au cours du temps pour chaque essai

4.4. Modélisation du massif solide par représentation de réacteurs idéaux et réels

Les temps de séjour moyens et les variances des courbes d'élutions des différents massifs ont été utilisés pour modéliser des écoulements équivalents en modèle piston à dispersion axiale et cascade de réacteurs parfaitement agités continus. La courbe modélisée retenue pour la cascade de réacteurs continus est la courbe la plus proche de la courbe d'éluion expérimentale, comme représenté sur la Figure 48. Cette modélisation a pour objectif de proposer une représentation du massif comme un ensemble équivalent de tranches homogènes. Cet outil peut servir à la discrétisation spatiale du massif, pour l'utilisation de modèles biologiques par exemple. L'ensemble des résultats est récapitulé en Figure 49.

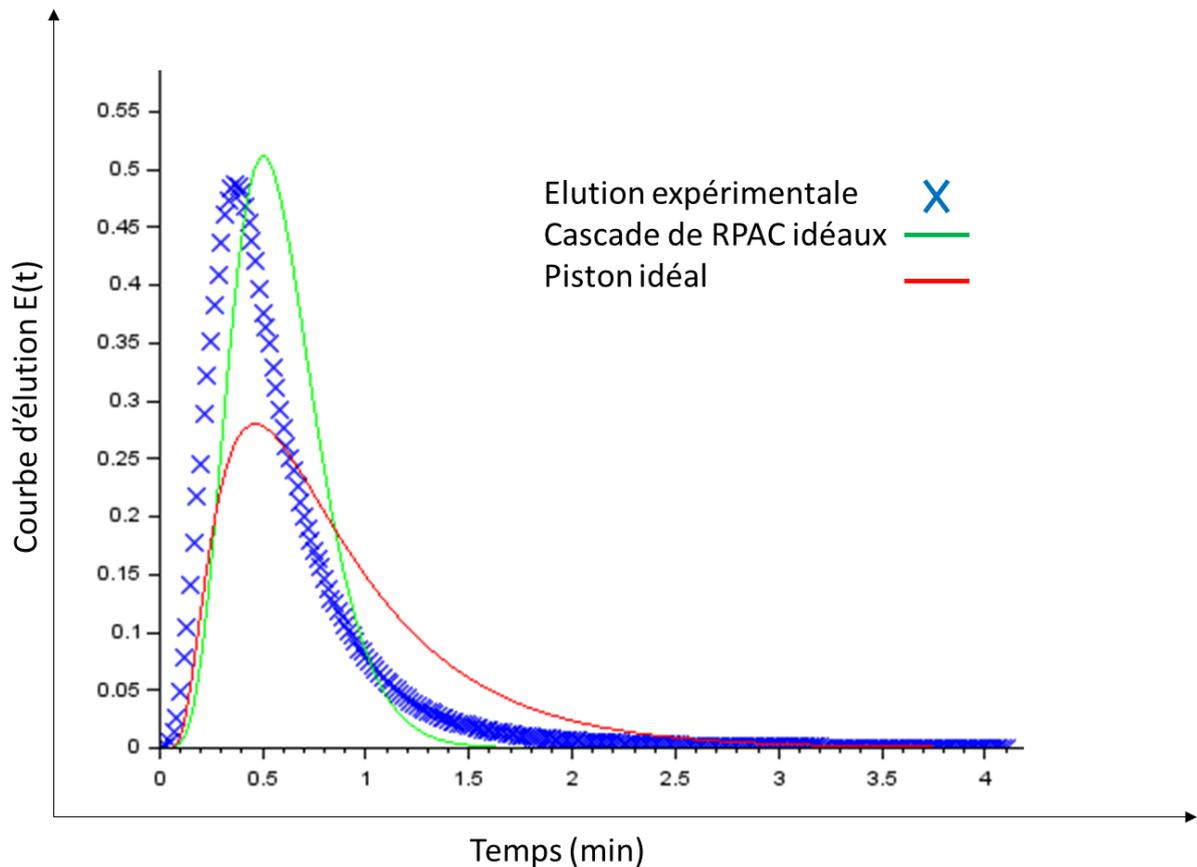


Figure 48 : Élu­tion comparée entre la courbe expérimentale et les simulations réalisées pour un réacteur piston à dispersion axiale et une cascade de réacteurs parfaitement agités continus

Les résultats obtenus présentent une hétérogénéité plus forte des massifs composés de plusieurs substrats, ce qui est cohérent avec la composition hétérogène du massif : plus le massif est hétérogène, plus l'écoulement du liquide le traversant est hétérogène. De plus, l'hétérogénéité de l'écoulement croît lors de la méthanisation avant de décroître en fin de méthanisation. Cette dernière étape peut représenter le biais de l'écoulement autour du massif et non en son sein en fin de méthanisation, toujours due à la rétractation du massif. Enfin, la stratification en parallèle du massif composé à 50% de fumier et 50% d'herbe présente une plus grande hétérogénéité de l'écoulement que la stratification en série. Cela est cohérent avec la mécanique des fluides basée sur l'analogie des résistances équivalentes : les débits de percolation sont différents au sein de chaque substrat, entraînant un débit global différent des débits de percolation de chaque substrat. Le massif stratifié en parallèle est alors le sujet d'écoulements différents en son sein, permettant de palier à des risques de non percolation en jouant sur les débits de percolation internes à chaque substrat. La contrepartie est l'apparition de défauts d'écoulements : chemins

préférentiels et volumes morts entraînant l'hétérogénéité de l'écoulement, et donc l'hétérogénéité de la dégradation des substrats.

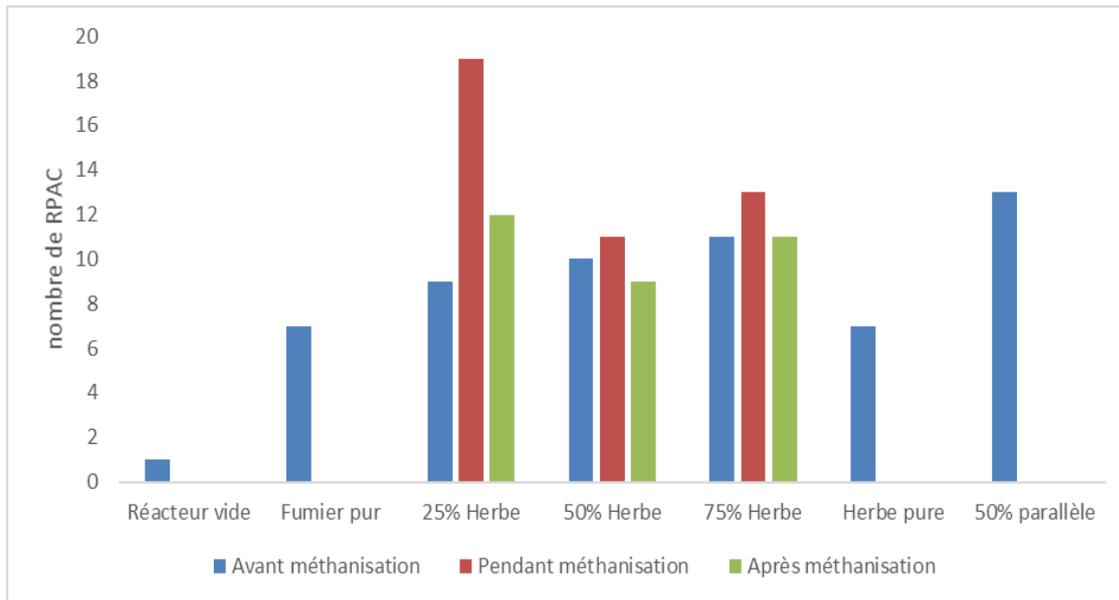


Figure 49 : nombre de réacteurs parfaitement agités continus équivalents pour chaque élution

4.5. Modélisation des paramètres hydrodispersifs

La modélisation des paramètres hydrodispersifs a été réalisée avec le logiciel Hydrus-1D. Ce logiciel permet de simuler des écoulements au sein de matrices solides poreuses et incompressibles avec transport de solutés. Le logiciel résout l'équation de Richards pour fournir les pressions, teneurs en eau et conductivité hydraulique de l'écoulement. Concernant les solutés, le logiciel peut résoudre le modèle d'écoulement fractionné de type MIM (Mobile-Immobile water) en utilisant un schéma numérique aux éléments finis. Ce logiciel est essentiellement utilisé pour les expériences de transfert d'eau et de solutés au sein de sols (Torkzaban *et al.*, 2008, Boivin *et al.*, 2006, Abbasi *et al.*, 2004) et récemment pour la méthanisation en voie sèche (André *et al.*, 2015). Afin de procéder à la résolution, il est nécessaire de connaître certains paramètres : la hauteur de massif étudiée, le nombre de points expérimentaux étudiés, la teneur en eau résiduelle, la teneur en eau de saturation et le temps d'injection du traceur. Les paramètres attendus sont ici la teneur en eau immobile et le coefficient d'échange entre la phase mobile et la phase immobile. Les résultats obtenus après simulation sont présentés en Figure 50 et Figure 51. Tout comme les observations réalisées sur le temps de séjour moyen et le rapport CP/VM, la microporosité augmente fortement lorsque la composition en substrats se rapproche de 50% pour chaque substrat. De plus, la microporosité

augmente tout au long de la méthanisation, ce qui traduit une diminution de la macroporosité et donc une rétractation du massif solide. Concernant le coefficient d'échange entre phases, il augmente drastiquement lorsque la composition en substrats se rapproche de 50% pour chaque substrat. Cela peut s'expliquer pour les massifs composés des 2 substrats par une structuration du massif solide plus compacte avec de l'herbe qui se place dans les interstices du fumier, ce qui favorise les échanges entre macroporosité et microporosité.

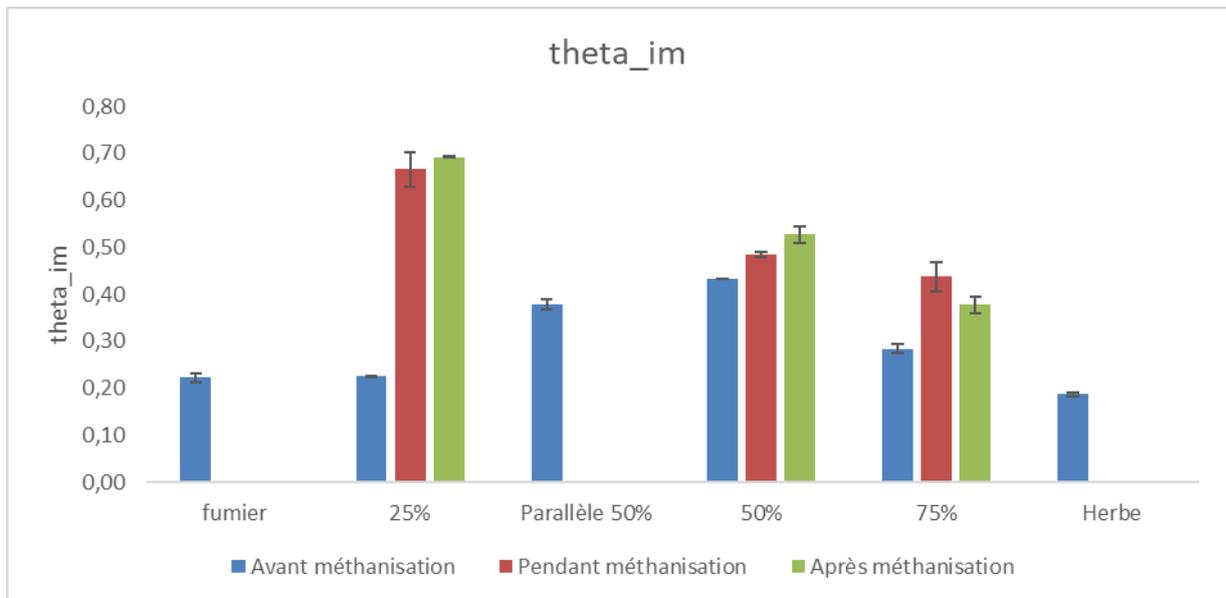


Figure 50 : Teneur en eau immobile représentant la microporosité obtenue pour chaque expérience par Hydrus 1D

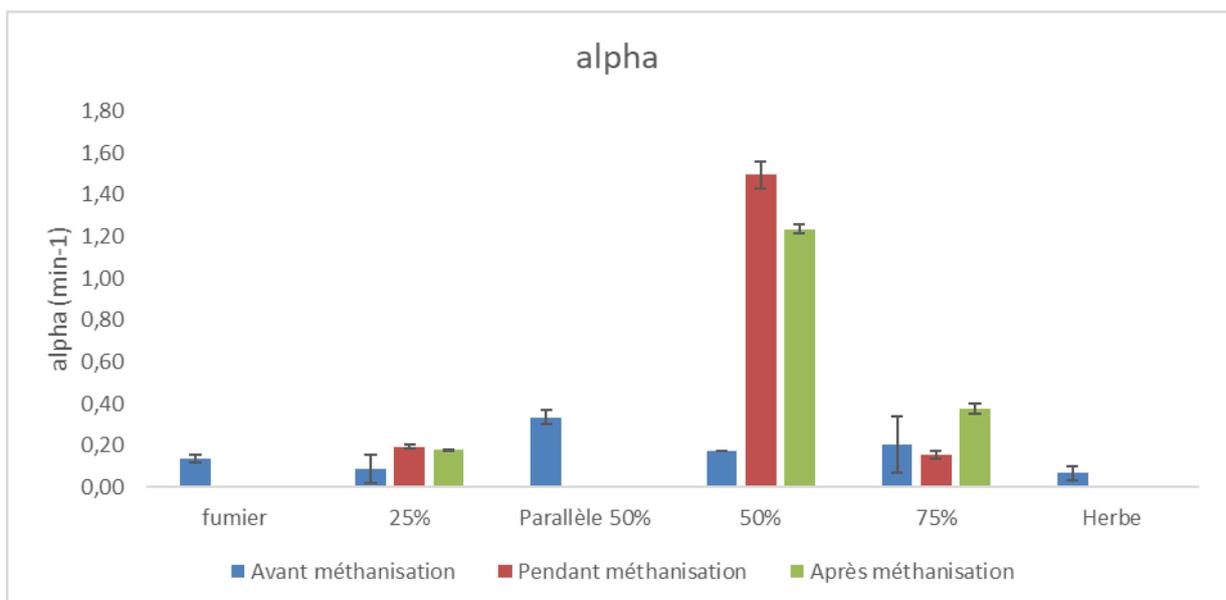


Figure 51: Coefficient d'échange entre phases obtenue pour chaque expérience par Hydrus 1D

5. Conclusions

L'étude hydrodynamique menée dans cette partie a permis de mettre en pratique et d'observer les résultats obtenus à l'aide d'une distribution des temps de séjours appliquée à des massifs de codigestion en voie solide de fumier bovin et de tonte d'herbe. Les courbes d'élutions obtenues ont été exploitées à l'aide d'outils bien connus du génie des procédés (la méthode des moments et la modélisation de réacteurs idéaux) ainsi que de nouveaux outils proposés pour améliorer la compréhension du phénomène de méthanisation tels que l'indice CP/VM et le principe de stratification par résistance hydraulique analogue. L'étude a été menée sur des massifs de codigestion à différentes compositions et à différents instants de la méthanisation. Des expériences complémentaires ont été menées sur des massifs de chaque substrat pur, sur le réacteur vide ainsi que sur une stratification différente pour le mélange à 50% de tonte d'herbe et 50% de fumier bovin avant méthanisation. Les résultats obtenus ont permis de valider l'intérêt des méthodes proposées. Des expériences complémentaires sont nécessaires afin de créer un modèle de résistances équivalentes robuste et transposable à d'autres substrats. Un phénomène intéressant a également été observé : lorsque les compositions en chaque substrat sont suffisantes, à densité égale de massif solide, une accumulation de la phase liquide percolée apparaît à l'interface entre ces deux phases lors de la méthanisation, probablement due à la différence de dégradation entre les différents substrats. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres domaines scientifiques ([Lamy, 2009](#)) et sa présence en méthanisation en voie solide ouvre de nouvelles perspectives de recherche sur les aspects hydrodynamiques autour du procédé de méthanisation. Les paramètres dispersifs déterminés sont quant à eux relativement intéressants car ils permettent de faire le lien entre distribution des temps de séjour et modélisation des paramètres hydrodispersifs. A partir des différents éléments obtenus, la création d'un modèle simplifié permettant d'intégrer ces paramètres dans une modélisation biologique était donc la suite logique de ces travaux, ce qui est présenté dans le prochain chapitre.

Chapitre V : Création d'un modèle biologique pour la méthanisation en voie solide prenant en compte les différences de porosité au sein du massif solide

Les travaux présentés dans ce chapitre font l'objet d'une publication soumise sous forme d'article scientifique à Bioresource Technology Reports : *A coupling model for dry anaerobic digestion in batch reactors considering physical structure changes*. Le texte ci-dessous est rédigé en anglais.

Résumé :

Suite à l'étude des paramètres hydrodispersifs issus de la distribution des temps de séjour, un couplage entre un modèle biologique simplifié de l'AM2 adapté à la méthanisation en voie sèche et un modèle hydrodynamique à double porosité a été conçu, vérifié et testé sur un triplicat de réacteurs batch sacrificiels en 60L. Le substrat utilisé est le fumier bovin seul et l'inoculum le lisier bovin. Différentes mesures ont été effectuées afin de mesurer les différents solutés en DCO et d'optimiser l'identification des paramètres cinétiques du modèle. Ce modèle apporte de nouvelles considérations concernant l'impact de la microporosité et de la macroporosité au sein du processus biologique de la méthanisation en voie solide, dans le but d'améliorer la compréhension de ce phénomène et de développer un nouveau modèle de prédiction. Les résultats obtenus fournissent une évolution linéaire de la macroporosité et de la microporosité par rapport au temps. Différentes hypothèses ont été formulées dont l'absence de réactions biochimiques au sein de la phase mobile hormis l'étape d'hydrolyse, la cinétique d'hydrolyse d'ordre 1 et l'absence de monomères dégradables et d'AGV dans le fumier entrant. Les résultats de modélisation fournissent une forte sensibilité de chaque paramètre cinétique du modèle, en particulier pour la cinétique d'hydrolyse et les coefficients de rendement des étapes d'acidogénèse et de méthanogénèse. De plus, la calibration du modèle est très sensible à l'initialisation des constantes recherchées. Le comportement des différents solutés au sein des phases mobiles et immobiles présente des comportements différents pour chaque espèce, encore une fois très sensible à l'initialisation réalisée.

Mots clés :

Couplage hydrodynamique et biologie, Microporosité et Macroporosité, Modèle AM2

Points d'intérêts :

- Couplage d'une hydrodynamique à double porosité avec une cinétique biologique
- Développement et vérification d'un nouveau modèle d'équations différentielles partielles
- Modèle évolutif en fonction des variations spatiales et des différents substrats

1. Nomenclature

S_0	raw substrate	θ_{im}	Immobile region porosity
S_1	hydrolyzed substrate	C_m	Mobile solute concentration
S_2	generic equivalent of volatile fatty acids	C_{im}	Immobile solute concentration
CH_4	methane produced	α	Exchange rate coefficient
X_1	acidogenic biomass	ϑ_0	average pore-water velocity
X_2	methanogenic biomass	ϑ_m	average pore-water velocity in the mobile part
S_0^0	Initial raw substrate	ρ	bulk density
S_0^f	Final raw substrate	f_{mo}	raw substrate degradation rate into the mobile region
r_m^j	Reaction rate for the j reaction in mobile region	q	Darcian velocity
r_{im}^j	Reaction rate for the j reaction in immobile region	σ_j	Stoichiometric coefficient for the j reaction
Y_{X1}	Acidogenesis yield	σ_1	fraction of the objective function for the first fitted variable
Y_{X2}	Methanogenesis yield	σ_2	fraction of the objective function for the second fitted variable
μ_0	Maximum hydrolysis specific growth rate	σ_3	fraction of the objective function for the third fitted variable
μ_1^{\max}	Acidogenesis maximum specific growth rate	x	State variables vector
μ_2^{\max}	Methanogenesis maximum specific growth rate	p	Sensitivity parameters vector
K_{S1}	Acidogenesis affinity constant	z	Height
K_{S2}	Methanogenesis affinity constant	t	Time
K_i	Methanogenesis inhibition constant		
D	Diffusion coefficient		
θ_m	Mobile region porosity		

2. Introduction

Anaerobic digestion (AD) is a biological process which consists of biodegradation of one or several organic substrates by a microbial consortium to produce biogas and digestate. This biogas is mainly composed of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide and sometimes water or nitrogen. This biomethane is a renewable energy that can be valorized by injection or by cogeneration of heat and electricity. The digestate is a mixture of compounds of difficult degradation and mineral substances (Deublein, 2010). For 30 years, the global warming consciousness and increased energy prices have stimulated development of AD technology to produce energy from different substrates. In Europe, more than 18 200 units were recorded at the end of 2018. Electricity generated by cogeneration from biogas reached 63.5 TWh and the biomethane injected into the natural gas network represented 22.78 TWh (EBA, 2019). This process has many advantages: production of renewable energy through the fermentable waste treatment, with a double valorization of organic matter and energy (Kamali *et al.*, 2016) and a reduction in greenhouse gas emissions by substituting fossil fuels and chemical fertilizers. Two types of AD process exist depending on the total solid content (TS): the liquid AD and the solid-state anaerobic digestion (SS-AD). The SS-AD is defined by a solid content higher than 15 % and is more appropriate for degradation of substrates with varying composition and high solid content (Rocamora *et al.*, 2020 ; André *et al.*, 2018 ; Degueurce *et al.*, 2016). This last one allows a reduced need of water and a higher production rate (Brummeler *et al.*, 2000) but only represents 9 % of the installed agricultural units and the main substrates are pig and cattle manure, cereals waste, corn silage, vegetables and plants wastes (André *et al.*, 2018 ; ADEME, 2013). Numerous scientific and technological hurdles are present in SS-AD and limit the development of the process: biochemical methane potential, monitoring tools, Inoculum properties, hydrodynamics, rheology, codigestion and inhibition, pretreatments, dynamic of populations and conception (André *et al.*, 2018).

A mathematical model is a tool that mainly represents the biological kinetics and physical behavior using equations. Several objectives are reachable: quantifying and simulate the system (Pastor-Poquet *et al.*, 2019), understanding of the phenomenon (Du *et al.*, 2021 ; Fdez-Güelfo *et al.*, 2011) or prediction and control tool (Zhou *et al.*, 2020 ; Donoso-Bravo, 2011). Many modified and advanced SS-AD model exist (Xu *et al.*, 2015): the models derived from Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)(Batstone *et al.*, 2002); the modified ADM1 with a first order hydrolysis rate constant (Abbassi-Guendouz *et al.*, 2012). The simplified ADM1 with a hydrolysis rate limiting step and disintegration, acidogenesis and acetogenesis could be

combined with acetate as final product (Bollon *et al.*, 2011). The adapted ADM1 assumed constant disintegration and substrate uptake rates to be a linear function of total solid content (Liotta *et al.*, 2014). The two-particle model is another model that consider SS-AD to be heterogeneous and postulate the existence of two particles types inside the solid matter named “seed” and “waste” particles (Kalyuzhnyi *et al.*, 2000). Seed particles represent inoculum and waste particles are substrates. This model includes diffusion of solutes phenomenon between particles using the Fick law. The reaction front model (Martin *et al.*, 2003) allows to describe poor seeding situations when there are spatial separations between acidogenic and methanogenic zones considering a “reaction front” composed by layers. Finally, the model is a 1-D dimensional distributed model that considers mass transfer by leachate flow and diffusion. This model use partial differential equations and include both time and spatial variations (Vavilin *et al.*, 2003, 2004, 2005, 2007, 2008). Other models exist: the diffusion limitation model combining the reaction front and the two-particle model (Xu *et al.*, 2014) or the spatial-temporal model which is a mathematical generalization of the distributed model and the reaction front in a 3-D regime (Eberl *et al.*, 2003). Numerous physical phenomena have been considered but there is still a lack of knowledge of the cohesion between the porosity modification, hydric transfers and the dynamic of microbial populations, in particular with SS-AD model. In fact, recent studies (André *et al.*, 2015) have shown that permeability, bulk and dry density evolution during SS-AD induced waste structure changes impacting the recirculation flow and biogas production.

A homogeneous batch reactor model considering the macro and micro porosity evolution through a simplified three-reaction mechanistic model kinetic model (Donoso-Bravo *et al.*, 2015) and a saturated Mobile-IMmobile water model (MIM) (Van Genuchten and Wierenga, 1976) has been developed and is described here. From the initial waste, biogas produced and porosity measures, the model allows to represent the porosity modification of the solid matter and the effect on the biological kinetics to have a better understanding of the phenomenon. This model was extended to a distributed model in a 1-D batch reactor with leachate recirculation.

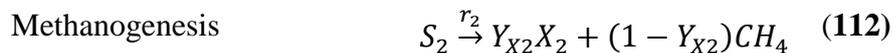
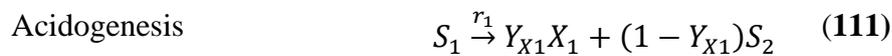
3. Materials and Methods

3.1. Mathematical model implementation

A simplified biological kinetic three-reaction mechanistic model scheme was used for this study, updated with hydric transfers equations of the MIM model.

3.1.1. Anaerobic digestion model and reaction kinetics

The simplified three-reaction mechanistic model used is inspired by the model described in [Donoso-Bravo *et al.*, 2015](#). Some assumptions have been done to guarantee the model usefulness. The following hypothesis are considered: (1) All the variables are measured on a COD basis. (2) The main macromolecular compounds (carbohydrates, proteins and lipids) are grouped into one generic compound. (3) Instead of a pool of volatile fatty acids, only a generic equivalent acetic acid is considered ([Bernard *et al.*, 2001](#)). These considerations are convenient for reducing the number of parameters to be determined. As a consequence, the acetogenesis is suppressed from the model. (4) Ammonia is not considered. (5) Hydrogen is not considered in the model. (6) the methane solubility is neglected. The three following equations represent this model:



The CO₂ does not appear in these equations because it represents a COD zero balance. S₀ represents the raw substrate, S₁ the hydrolyzed substrate, S₂ the generic equivalent of volatile fatty acids and CH₄ is the methane produced. X₁ and X₂ are respectively the acidogenic and methanogenic biomasses and the associated growth rate Y_{X1} and Y_{X2}. Concerning the reaction kinetics, the hydrolysis is represented by a classic first-order equation to decrease the number of parameters ([Batstone *et al.*, 2009](#), [Vavilin *et al.*, 2008](#)). A Monod kinetic is used for acidogenesis and a Haldane kinetic for methanogenesis, allowing to consider an inhibition parameter concerning the acid concentration for the methane production. A Peterson matrix summarizes these kinetics Table 8.

Table 8: Peterson matrix of the simplified AM2 model

Step	Reaction rate					
	S ₀	S ₁	S ₂	X ₁	X ₂	CH ₄
Hydrolysis	-1	1				$r_0 = \mu_0 S_0$
Acidogenesis		-1	(1 - Y _{X1})	Y _{X1}		$r_1 = \mu_1^{\max} \frac{S_1 X_1}{S_1 + K_{S1}}$
Methanogenesis			-1		Y _{X2}	(1 - Y _{X2}) $r_2 = \mu_2^{\max} \frac{S_2 X_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_I}}$

3.1.2. Hydrodynamics model

Several mass transfer experimental studies in sorbing porous media (Van Genuchten and Wieranga, 1976 ; Coats and Smith, 1964) indicate that liquid percolation is modified when the pore water porosity changes. The first model of a solute in porous media considering diffusion and dispersion phenomenon in 1-D dimension is the convective-dispersive equation (Lapidus and Amundson, 1952). This model is described by the following equation.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \vartheta_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (113)$$

Where C is the solute concentration inside the sorbing porous media (kg.m⁻³), D is the diffusion coefficient (m².h⁻¹), z is the distance (m) and ϑ_0 is the pore-water velocity (m.h⁻¹). This model has been modified to include transfer by diffusion from dynamic flowing regions to stagnant zones with the model described by Coats and Smith (1964) and expanded Deans' (1963) model illustrated below. This model is called two-region model, known as MIM (M-mobile / IM-immobile water).

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \vartheta_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (114)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (115)$$

Where θ_m and θ_{im} are the fractions of solid matter filled with mobile and stagnant water ($\text{m}^3_{\text{solute}} \cdot \text{m}^{-3}$). C_m and C_{im} are the solute concentrations in mobile and stagnant regions ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), θ_m is the average pore-water velocity in the mobile part and α is the mass transfer coefficient between mobile and stagnant regions. These equations do not consider any chemical or biological reactions. Moreover, some simplifications were done to adapt the transfer between the two regions with current equations. Following the general transport equation (Van Genuchten and Wieranga, 1976), it is possible to adapt these equations for SS-AD for each region:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta_m C_m) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta_{im} C_{im}) + \frac{\partial}{\partial t}(f\rho S_m) + \frac{\partial}{\partial t}(1-f)\rho S_{im} \\ = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_m D \frac{\partial C_m}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(qC_m) \end{aligned} \quad (116)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-f)\rho \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (117)$$

Where f is the fraction of sorption sites which are in contact with the mobile region, q is the darcian velocity ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) and ρ is the bulk density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). S_m and S_{im} are the sorbed concentrations of solute ($\text{kg}_{\text{solute}} \cdot \text{kg}^{-1}$). In the model considered, sorption phenomenon is not considered. Therefore, the equations (116) and (117) become the following equations (118) and (119):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_m C_m) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta_{im} C_{im}) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_m D \frac{\partial C_m}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(qC_m) \quad (118)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{im} C_{im}) = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (119)$$

The concentrations are expressed in $\text{g}_{\text{COD}} \cdot \text{L}^{-1}$ for the model used. It is assumed that fractions of solid matter filled with mobile and stagnant water are function of time. Moreover, the diffusion

coefficient D and the water flux represented by the darcian velocity are considered constant. The fraction of solid matter in each region is supposed independent of the distance z. The equations (118) and (119) become (120) and (121):

$$\theta_m \frac{\partial}{\partial t} C_m + C_m \frac{\partial}{\partial t} \theta_m + \alpha(C_m - C_{im}) = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (120)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial}{\partial t} C_{im} + C_{im} \frac{\partial}{\partial t} \theta_{im} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (121)$$

The equations (120) and (121) will be used to describe the movement of each solute through the solid matter. It is now necessary to add a production term considering the biological kinetics of each solute.

3.1.3. Model used

To obtain a functional model, kinetics terms must be added to the previous equations for each solute in accordance with equations (120) and (121) and with the Hydrolysis consideration. The equations are presented for each solute considering each reaction respecting a global template in equations (122) and (123).

$$\begin{aligned} \theta_m(t) \frac{\partial}{\partial t} C_m^i(z, t) + C_m^i(z, t) \frac{\partial}{\partial t} \theta_m(t) + \alpha \left(C_m^i(z, t) - C_{im}^i(z, t) \right) \\ = \theta_m(t) D(t) \frac{\partial^2 C_m^i(z, t)}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m^i(z, t)}{\partial z} + \theta_m(t) \sum_{j=1}^M \sigma_j r_m^j(z, t) \end{aligned} \quad (122)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{\partial}{\partial t} C_{im}^i(z, t) + C_{im}^i(z, t) \frac{\partial}{\partial t} \theta_{im}(t) = \alpha \left(C_m^i(z, t) - C_{im}^i(z, t) \right) + \theta_{im}(t) \sum_{j=1}^M \sigma_j r_{im}^j(z, t) \quad (123)$$

Where i represents each solute, σ_j is the stoichiometric coefficient of each solute considered in the M reactions (j is the discrete variable for each reaction considered). The reaction rate for each reaction is r_m^j ($\text{g}_{\text{COD}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). Moreover, each reaction rate is now depending on the region considered. The kinetics coefficients are still constant and the Peterson matrix is illustrated in Table 9. f_{m0} is the raw substrate degradation rate into the mobil region and $(1-f_{m0})$ is the raw substrate degradation rate into the stagnant region. The model equations are presented in equations (124)-(128).

Table 9 : Peterson matrix of the model used

Step	S_0	S_1^m	S_1^{im}	X_1^m	X_1^{im}	S_2^m	S_2^{im}	X_2^m	X_2^{im}	CH_4	Reaction rate
Hydrolysis	-1	f_{m0}	$(1 - f_{m0})$								$r_0 = \mu_0 S_0$
Acidogenesis											$r_1^m = \mu_1^{\max} \frac{S_1^m X_1^m}{S_1^m + K_{S1}}$
Mobile region		-1		Y_{X1}	$(1 - Y_{X1})$						
Stagnant region											$r_1^{im} = \mu_1^{\max} \frac{S_1^{im} X_1^{im}}{S_1^{im} + K_{S1}}$
			-1	Y_{X1}	$(1 - Y_{X1})$						
Methanogenesis											$r_2^m = \mu_2^{\max} \frac{S_2^m X_2^m}{S_2^m + K_{S2} + \frac{(S_2^m)^2}{K_I}}$
Mobile region						-1		Y_{X2}	$(1 - Y_{X2})$		
											$r_2^{im} = \mu_2^{\max} \frac{S_2^{im} X_2^{im}}{S_2^{im} + K_{S2} + \frac{(S_2^{im})^2}{K_I}}$
Stagnant region							-1	Y_{X2}	$(1 - Y_{X2})$		

$$\text{Hydrolysis} \quad S_0 \xrightarrow{r_0} f_{m0} S_1^m + (1 - f_{m0}) S_1^{im} \quad (124)$$

Acidogenesis

$$\text{Mobil region} \quad S_1^m \xrightarrow{r_1^m} Y_{X1} X_1^m + (1 - Y_{X1}) S_2^m \quad (125)$$

$$\text{Stagnant region} \quad S_1^{im} \xrightarrow{r_1^{im}} Y_{X1} X_1^{im} + (1 - Y_{X1}) S_2^{im} \quad (126)$$

$$\text{Methanogenesis} \quad S_2^m \xrightarrow{r_2^m} Y_{X2} X_2^m + (1 - Y_{X2}) CH_4 \quad (127)$$

$$\text{Mobil region} \quad S_2^{im} \xrightarrow{r_2^{im}} Y_{X2} X_2^{im} + (1 - Y_{X2}) CH_4 \quad (128)$$

Stagnant region

f_{m0} was considered equal to 0 because raw substrate is supposed hydrolyzed only in the immobile region. Equations (120) and (121) consider spatial and temporal variations and represent the simplified three-reaction mechanistic model and MIM distributed model for each solute. In this study, the batch content is supposed homogeneous and depends exclusively on time as only one substrate is used and the reactor size is too small to have a compaction effect on cattle manure. Then equations (122) and (123) become (129) and (130).

$$\theta_m(t) \frac{\partial}{\partial t} C_m^i(t) + C_m^i(t) \frac{\partial}{\partial t} \theta_m(t) + \alpha(C_m^i(t) - C_{im}^i(t)) = \sum_{j=1}^M \sigma_j r_m^j(t) \quad (129)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{\partial}{\partial t} C_{im}^i(t) + C_{im}^i(t) \frac{\partial}{\partial t} \theta_{im}(t) = \alpha(C_m^i(t) - C_{im}^i(t)) + \sum_{j=1}^M \sigma_j r_{im}^j(t) \quad (130)$$

3.1.4. Differential equations system

The system is composed of 10 differential equations (ODE) and 10 state variables ($S_0, S_1^m, S_1^{im}, S_2^m, S_2^{im}, X_1^m, X_1^{im}, X_2^m, X_2^{im}, CH_4$). All the kinetics rate are studied in mesophilic conditions and expressed supra. Now considering each solute :

- Raw substrate S_0 :

$$\frac{d}{dt} S_0(t) = -r_0 \quad (131)$$

The raw substrate is in a solid form only and its degradation is supposed homogeneous. This is a first order equation and it could be directly solved to obtain μ_0 :

$$\frac{d}{dt} S_0(t) = -\mu_0 S_0(t) \Leftrightarrow \mu_0 = \frac{-1}{\Delta t} \ln \left(\frac{S_0^f}{S_0^0} \right) \quad (132)$$

Where Δt is the experiment duration, S_0^0 is the initial raw substrate concentration and S_0^f the final raw substrate concentration.

- Hydrolyzed substrate S_1 :

$$\theta_m(t) \frac{d}{dt} S_1^m(t) + S_1^m(t) \frac{d}{dt} \theta_m(t) + \alpha(S_1^m(t) - S_1^{im}(t)) = -\theta_m(t) r_1^m(t) \quad (133)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{d}{dt} S_1^{im}(t) + S_1^{im}(t) \frac{d}{dt} \theta_{im}(t) = \alpha(S_1^m(t) - S_1^{im}(t)) + r_0(t) \quad (134)$$

The hydrolyzed substrate is produced by a hydrolysis step and consumed by an acidogenesis step. Hydrolysis is supposed to be a contact reaction and considered in the immobile region only. Reaction rates for the other reactions are considered in the mobile region only. This assumption was done in accordance with literature ([Hernandez-Shek *et al.*, 2020](#), [Shewani *et al.*, 2015](#), [Abbassi-Guendouz *et al.*, 2012](#)): the intrinsic activity of the microbial consortium is considered inversely proportional to the TS content.

- Volatile fatty acids S_2 :

$$\theta_m(t) \frac{d}{dt} S_2^m(t) + S_2^m(t) \frac{d}{dt} \theta_m(t) + \alpha (S_2^m(t) - S_2^{im}(t)) = \theta_m(t) [(1 - Y_{X1})r_1^m(t) - r_2^m(t)] \quad (135)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{d}{dt} S_2^{im}(t) + S_2^{im}(t) \frac{d}{dt} \theta_{im}(t) = \alpha (S_2^m(t) - S_2^{im}(t)) \quad (136)$$

The volatile fatty acids are produced by acidogenesis step and consumed by methanogenesis step. The reactions are considered in each region separately and the mass transfer is supposed not to be affected by other solutes.

- Acidogenic biomass X_1 :

$$\theta_m(t) \frac{d}{dt} X_1^m(t) + X_1^m(t) \frac{d}{dt} \theta_m(t) + \alpha (X_1^m(t) - X_1^{im}(t)) = \theta_m(t) Y_{X1} r_1^m(t) \quad (137)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{d}{dt} X_1^{im}(t) + X_1^{im}(t) \frac{d}{dt} \theta_{im}(t) = \alpha (X_1^m(t) - X_1^{im}(t)) \quad (138)$$

The acidogenic biomass is produced by the acidogenesis step but the biomass decay is not considered to simplify and minimize the number of parameters.

- Methanogenic biomass X_2 :

$$\theta_m(t) \frac{d}{dt} X_2^m(t) + X_2^m(t) \frac{d}{dt} \theta_m(t) + \alpha (X_2^m(t) - X_2^{im}(t)) = \theta_m(t) Y_{X2} r_2^m(t) \quad (139)$$

$$\theta_{im}(t) \frac{d}{dt} X_2^{im}(t) + X_2^{im}(t) \frac{d}{dt} \theta_{im}(t) = \alpha (X_2^m(t) - X_2^{im}(t)) \quad (140)$$

The methanogenic biomass is produced by the methanogenesis step but the biomass decay is still not considered.

- Produced methane CH_4 :

$$\frac{d}{dt}CH_4(t) = (1 - Y_{X2})(\theta_m(t)r_2^m(t)) \quad (141)$$

The methane is produced by methanogenesis step and in each mobile and stagnant regions. The methane solubility is neglected. As a consequence, the gaseous methane is directly considered in this equation. The differential equations systems to solve are equations (131-141). Concerning initial conditions, the volatile fatty acids, hydrolyzed solute and biomasses are supposed to be present only in the mobile region, because these compounds are added by *inoculum* presence. The raw substrate is considered uniform across the reactor length. These initial conditions are represented by the following equations :

$$\begin{aligned} S_0(t_0) = S_0^0, S_1^m(t_0) = 0, S_1^{im}(t_0) = 0, S_2^m(t_0) = \frac{S_2^0}{\theta_m}, S_2^{im}(t_0) = 0, \\ X_1^m(t_0) = \frac{X_1^0}{\theta_m}, X_1^{im}(t_0) = 0, X_2^m(t_0) = \frac{X_2^0}{\theta_m}, X_2^{im}(t_0) = 0, CH_4(t_0) = 0 \end{aligned} \quad (142)$$

All solute components are initially supposed being in the mobile region only.

3.2. Computational aspects

3.2.1. Model calibration and validation

The model resolution, calibration and validation, and the sensitivity analysis were performed with Matlab R2019b. The optimization procedure to determine parameters values was done with the `fmincon` function. This function computes the minimum of a given function to perform the optimization of a non-linear optimization problem with constraints. Model calibration and validation were conducted on 2 different sets of data. The parameters determined by calibration part must be validated with different data to ensure the model robustness. For parameters estimation, three experimental data were used: accumulated CH_4 volume, CH_4 flow and FOS concentration. The simulated CH_4 flow expression is described in equation (143). The parameters were estimated using a least-squares criterion minimizing the equation (144).

$$Q_{CH_4}^{sim}(d) = \frac{(CH_4(t_d) - CH_4(t_{d-1}))}{(t_d - t_{d-1})} \quad (143)$$

$$\begin{aligned}
J(\theta_c) = & \sigma_1 \text{abs}(CH_4^{exp} - CH_4^{sim})^2 \\
& + \sigma_2 \text{abs}(FOS_{exp} - \theta_m S_2^m - \theta_{im} S_2^{sim})^2 \\
& + \sigma_3 \text{abs}(Q_{CH_4}^{exp} - Q_{CH_4}^{sim})^2
\end{aligned} \tag{144}$$

With $Q_{CH_4}^{sim}$ the CH_4 flow simulated ($\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), $Q_{CH_4}^{exp}$ the experimental CH_4 flow ($\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), FOS_{exp} the experimental volatile fatty acids measurement ($\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1}$), CH_4^{sim} and CH_4^{exp} the accumulated methane volume measurement ($\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1}$). $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ are impact coefficients and represent the fraction of the objective function for each fitted variable, arbitrarily fixed and respectively equal to 0.5, 0.5 and 1. J is the objective function and θ_c the kinetic parameters to be determined.

3.2.2. Initialization

The kinetic parameters have been initialized according to literature. Table 10 describes all the values used for kinetic parameters initialization. Initialization values were obtained from [Rakotoniaina \(2012\)](#) and interval values from [Müller et al. \(2002\)](#) and [Zaher et al. \(2009\)](#).

Table 10 : Initialization values for kinetic parameters

Parameter	Initialization value	Interval	Unit
Y_{X1}	0.0264	[0.01 – 0.3]	–
Y_{X2}	0.0264	[0.01 – 0.3]	–
μ_1^{max}	0.4	[0.1 – 30]	d^{-1}
μ_2^{max}	0.4	[0.1 – 30]	d^{-1}
K_{S1}	160	[10 – 1000]	$\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1}$
K_{S2}	0.82	[0.1 – 120]	$\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1}$
K_I	41.85	[0.1 – 50]	$\text{g}_{COD} \cdot \text{L}^{-1}$

3.2.3. Model verification

To validate the model used, a mass balance and a first simulation were led. The mass balance is expressed in (145) and verified in (146) with kinetics. The fractions of solid matter filled with mobile and stagnant water θ_m and θ_{im} are considered to conserve a common unit ($g_{COD}.L^{-1}$):

$$S_0 + \theta_m(S_1^m + S_2^m + X_1^m + X_2^m) + \theta_{im}(S_1^{im} + S_2^{im} + X_1^{im} + X_2^{im}) + CH_4 \quad (145)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_0}{dt} + \frac{d\theta_m S_1^m}{dt} + \frac{d\theta_m S_2^m}{dt} + \frac{d\theta_m X_1^m}{dt} + \frac{d\theta_m X_2^m}{dt} + \frac{d\theta_{im} S_1^{im}}{dt} + \frac{d\theta_{im} S_2^{im}}{dt} \\ + \frac{d\theta_{im} X_1^{im}}{dt} + \frac{d\theta_{im} X_2^{im}}{dt} + \frac{dCH_4}{dt} = 0 \end{aligned} \quad (146)$$

The verification was done with initialization parameters. The different solute concentration behaviors between mobile and immobile regions legitimated the model benefit.

3.2.4. Sensibility analysis

The state variable vector x (147) depends on time, on variables concentration and on model parameters p (147) as illustrated in equation (148). The model sensitivity is described by equation (149) and the equation to be solved is the (150).

$$\begin{aligned} x = (S_0, S_1^m, S_1^{im}, S_2^m, S_2^{im}, X_1^m, X_1^{im}, X_2^m, X_2^{im}, CH_4) \\ \text{and } p = (Y_{x1}, Y_{x2}, \mu_0, \mu_1^{max}, \mu_2^{max}, K_{S1}, K_{S2}, K_I) \end{aligned} \quad (147)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = f(t, x, p) \quad (148)$$

$$S(t) = \frac{\partial x}{\partial p} \quad (149)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{\partial f(t, x, p)}{\partial x} S + \frac{\partial f(t, x, p)}{\partial p} \quad (150)$$

The f function is known. Once the equation (150) is solved and the sensitivity matrix S is obtained, the sensitivity is known for each state variable against each parameter. These calculations are performed on the model using the kinetic parameters illustrated in Table 14 and the hydrodynamics parameters illustrated in Table 12. Calculations were done using complex-step derivative approximation method (DePauw *et al.*, 2005, Martins *et al.*, 2003).

3.3. Characteristics of substrate and inoculum used

Cattle manure (CM) was chosen as substrate to use literature data concerning hydrodynamic parameters (André *et al.*, 2015) and to compare results with existing data. CM was sampled from the farm of the UniLaSalle Polytechnic Institute (Beauvais, France). Used CM did not undergo any preliminary treatment. The liquid part of the manure (i.e. liquid bovin manure (LM)) was used as *inoculum* to bring the microbial consortium.

All the analyses were carried out in triplicate. The total solid content (TS), the volatile solid (VS) of the *inoculum*, CM and DG were determined by a 105°C drying for 24h and a second 550°C drying at for 2h (APHA, 1988). The pH of the *inoculum* was determined using a pH meter (Mettler Toledo, Switzerland). The total volatile fatty acid content (FOS) and the buffer capacity (TAC) were determined by two titrations using sulfuric acid with an automatic titrator (Mettler Toledo, Switzerland). These tests are conducted at the beginning the experiments and the results are illustrated in Table 11. The FOS value allow to determine the volatile fatty acids quantity inside the inoculum.

Table 11 : Chemical characteristics of inoculum and initial substrate used

	TS	VS	pH	FOS	TAC	BMP
	%	% _{TS}	-	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	NL.kgvs ⁻¹
Initial CM	22.0 ± 0.01	87.7 ± 0.01	7.51 ± 0.01	-	-	142.92 ± 12.42
Initial LM	1.61 ± 0.01	62.7 ± 0.01	7.92 ± 0.01	96.81 ± 5.5	3460 ± 62	10.42 ± 0.01

3.4. Hydrodynamic parameters used

Hydrodynamic parameters θ_m , θ_{im} were obtained from other anaerobic digestion experiments of cattle manure and compared with literature (André *et al.*, 2015). These fractions were measured weighing the total and added water from CM. Each experiment was realized in triplicates. α was found in the literature. The results obtained are illustrated in Table 12 . These parameters were obtained at day 0, day 9, day 13, day 19 and day 31.

Table 12 : Hydrodynamic parameters

Time (day)	θ (%)	θ_m (%)	θ_{im} (%)
0	91.02± 0.23	30.53± 2.49	60.49± 2.29
10	91.83± 0.38	18.86± 2.76	72.97± 2.38
15	90.02± 0.03	14.80± 2.75	75.22± 2.78
21	91.99± 0.11	08.64± 0.84	83.35± 0.96
31	90.03± 0.17	01.62± 0.28	88.41± 0.45

The biological kinetics occurred in liquid part so the total dry porosity θ is considered constant and equal to 100 % in the model. The mobile and immobile dry porosity θ_m and θ_{im} was modified considering these hypotheses. The solute exchange rate α is supposed to be constant and equal to $3.78 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ according to [André et al., 2015](#). Regarding the mobile and immobile dry porosities, a linear regression was done to obtain an estimation of the parameters time dependencies illustrated in Figure 52.

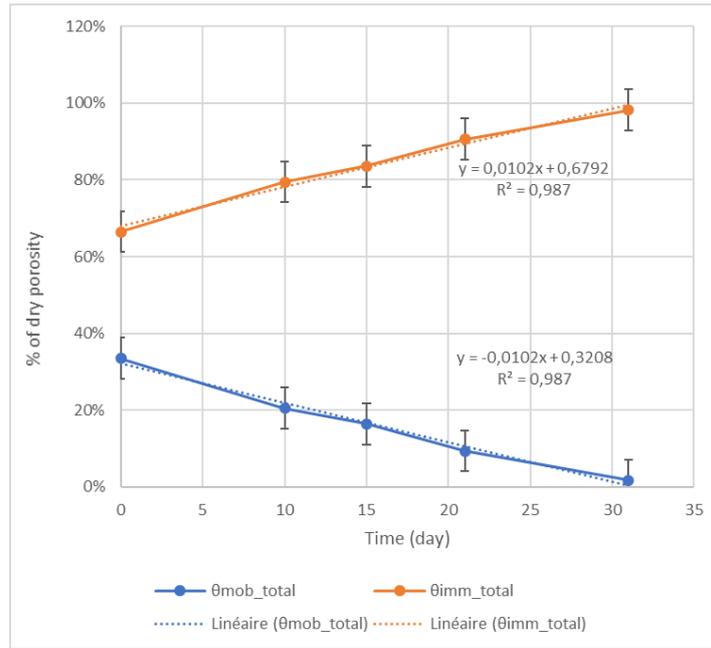


Figure 52 : Hydrodynamic parameters time dependency

These regressions allow to describe the time dependencies of θ_m , θ_{im} and α during the SS-AD as equations (42-43).

$$\text{Mobile dry porosity} \quad \theta_m = -1.02 \cdot 10^{-2}t + 0.3208 \quad R^2 = 0.987 \quad (151)$$

$$\text{Immobile dry porosity} \quad \theta_{im} = 1.02 \cdot 10^{-2}t + 0.6792 \quad R^2 = 0.987 \quad (152)$$

3.5. Experimental set-up

Three batch reactors (LBR) made of polyethylene with a total volume of 60 L (considering a 50 cm height and a 39 cm diameter) were used. These reactors are divided into two parts: the upper part containing the solid phase and the bottom part containing the liquid phase. These parts are separated by a mesh performed with holes of 5 mm diameter to avoid solid blockages in the recirculation pipe. Each batch has a liquid recirculation. Approximately 40 L of liquid phase is daily recirculated during 2 min each 2 h with a 100 L.h⁻¹ flow rate using peristaltic pumps (Masterflex, USA). Thus, the liquid phase is spread out across the top of the solid phase in the LBR and percolate to drop back into the bottom part. The top of the reactor is directly connected with biogas flow counters (Drum gas meter TG5 Ritter, Germany) and biogas production is continually measured. The biogas composition (CH₄, CO₂, H₂) is daily monitored

by a biogas analyzer (MGA300 multi-gas analyser ADC gas analysis Ltd., Hoddesdon United Kingdom).

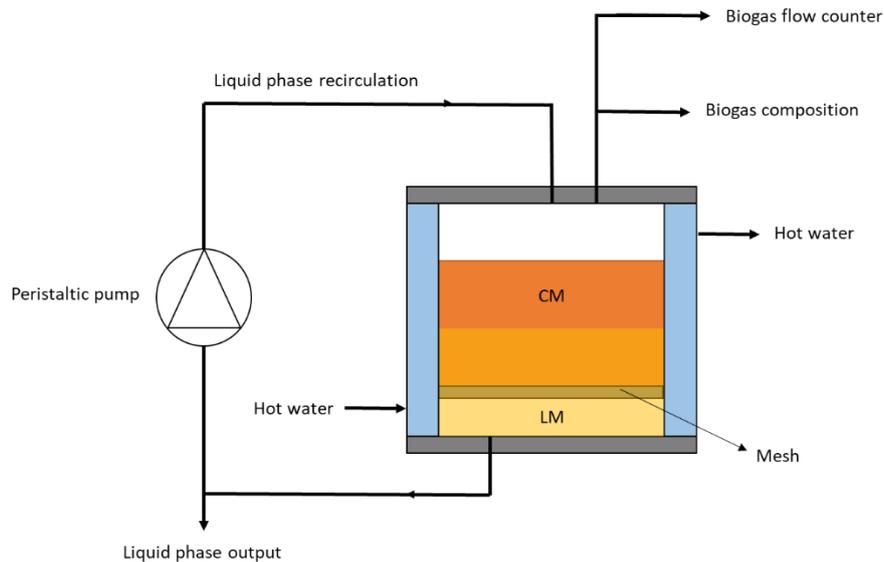


Figure 53 : Schematic representation of the experimentation set up

At the beginning of the experiment, three batch reactors were simultaneously launched and were sacrificed at different stages of SS-AD as illustrated in Figure 53. The first reactor is sacrificed during the 10th day after launching (R1), the second is sacrificed during the 21th day (R2), and the last one at the end of SS-AD (R3) (when biogas flow is lower than a 1% variation) (Holliger *et al.*, 2016). 21 kg of CM are placed inside each reactor with 22 kg of *inoculum* (LM) to obtain a ratio *inoculum*/substrate (I/S) of VS content equal to 0.05. These reactors are then hermetically sealed and the temperature is held at a constant value of 37°C with a thermostatically controlled water bath for each reactor. At the end of each experiment, mass balances are determined for the three LBR. The first 15 days are used to calibrate and the last 15 days are used to validate the kinetic parameters. LBR are sacrificed to determine the raw material degradation as a function of time and the experimental standard deviation on methane and FOS production.

4. Results and discussion

4.1. Reactor performance

For each experiment, mass balances were calculated. Mass balances were determined within a value range of 98.06% to 99.62% between the three LBR attesting the absence of local failures. The VS removal ranged from 25.76% to 52.29% as presented in Table 13. Results have shown optimal conditions with a great substrates accessibility. The methane production and FOS concentration are represented in Figure 54. The standard deviation between LBR were

determined as a function of time between day 1 and day 21. After day 21 there is no more standard deviation calculation as only one LBR is still producing methane.

Table 13 : LBR performances

	Unit	R1	R2	R3
Mass balance	%	99.06	99.62	98.06
BMP recovered	%	33.07	90.35	98.66
VS destruction	%	25.76	48.66	52.29
Liquid/Solid ratio	-	0.240	0.248	0.323

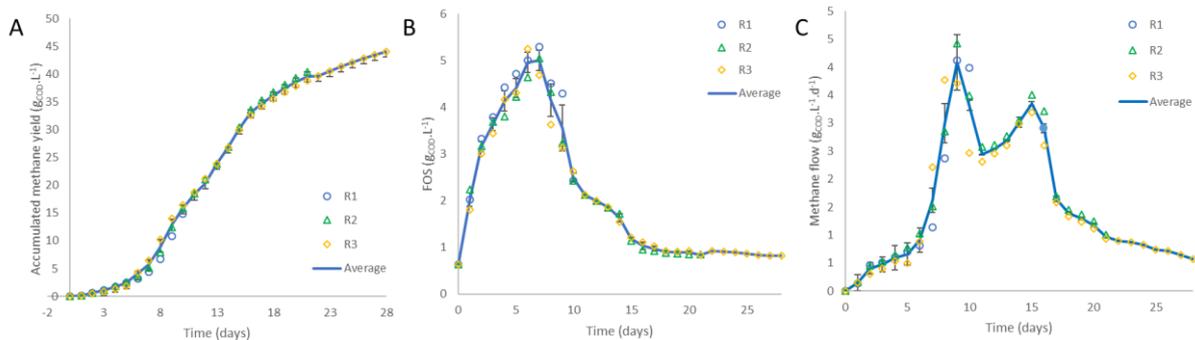


Figure 54 : LBR performance A : methane yield, B : FOS concentration, C : methane flow for each LBR

4.2. Model calibration

The calibration of the kinetic parameters aimed to obtain the best fitting with the experimental results. Two different datasets are used for parameter estimation and validation: the average methane flow, the average cumulated methane yield and the average volatile fatty acids concentration before and after 15 days. The model calibration was carried out by trial and error in order to obtain a possible dataset. The first step was to determine the hydrolysis constant μ_0 with equation (132) using a linear regression on experimental solid phase COD measurements. A mean value of 0.04 d^{-1} was measured with $R^2=0.97$ and was the selected value for calibration step. LBR simulation results are very close to the experimental data as represented in Figure 55

until day 15. The calibrated parameters values obtained from the minimization procedure are presented in Table 14. Moreover, results are not obviously implausible: 9.28% of acidogenesis step COD consumption is used to feed acidogenesis biomass and 23.76% of methanogenesis step COD consumption is used to feed methanogenesis biomass. These parameters combination is assumed not to be the unique possible combination.

Table 14 : Kinetic parameters estimation

Parameter	Unit	Value
Y_{X1}	-	0.0928
Y_{X2}	-	0.2376
μ_1^{max}	d ⁻¹	29.998
μ_2^{max}	d ⁻¹	29.959
K_{S1}	gCOD.L ⁻¹	165.41
K_{S2}	gCOD.L ⁻¹	37.883
K_I	gCOD.L ⁻¹	1.5385
iterations	-	150
SD	gCOD.L ⁻¹	77.777

4.3. Model validation

The developed model and parameters obtained during calibration step must be validated with another of dataset. The simulation obtained with calibration parameters correctly reproduces the behavior of the system for the complete period of 28 days. The main quality of this model is its ability to predict the methane and FOS production behaviors with simple data, considering the porosity differences.

However, the calibration is a very sensitive step and any process disturbance could modify the set of determined parameters. Asymptotic observers (Dochain *et al.*, 1992) could not be used

on this model as only global concentrations could be determined but not mobile and immobile regions concentrations. This is why each kinetic parameter is not identifiable but the global set of parameters could be approached. Moreover, the calibration step is sensitive to the initialization step. This is why a sensitivity analysis is necessary.

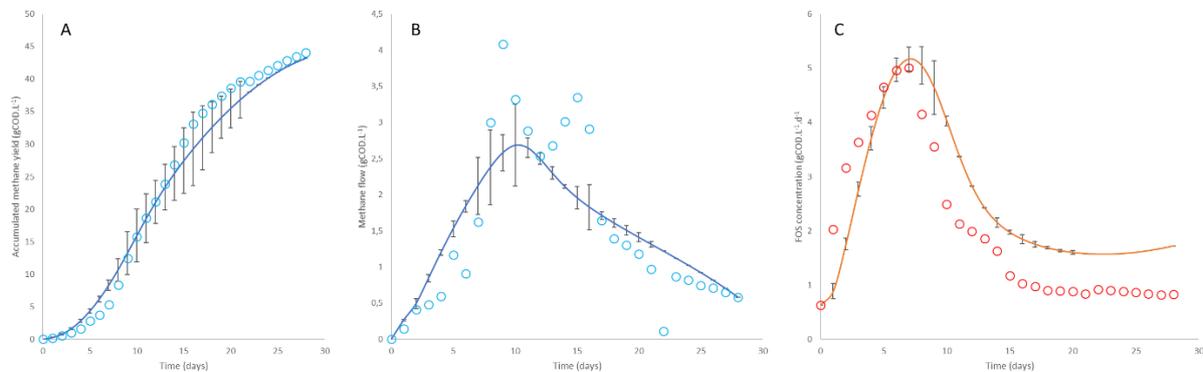


Figure 55 Validation step on A: methane yield, B : methane flow and C : FOS accumulation

4.4. Sensibility analysis

The sensitivity analysis was done considering methane yield, FOS concentration and methane flow rate. The studied parameters are kinetic parameters. Kinetic parameters sensitivity is illustrated in Figure 56 for the three outputs of the model (methane yield, methane flow and FOS concentration). Figure 57 shows the absolute sensitivity of each output. The hydrolysis constant μ_0 is by far the most influential parameter for each output (until 92% for CH₄ yield and 72% for FOS accumulation). This result confirms that hydrolysis is considered as the limiting step in the reaction scheme and hydrolysis is a very important step for anaerobic digestion of cattle manure. Moreover, the acidogens and methanogens yields present a high sensitivity for outputs, until 15% for CH₄ yield, 16% for CH₄ flow and 77% for FOS concentration.

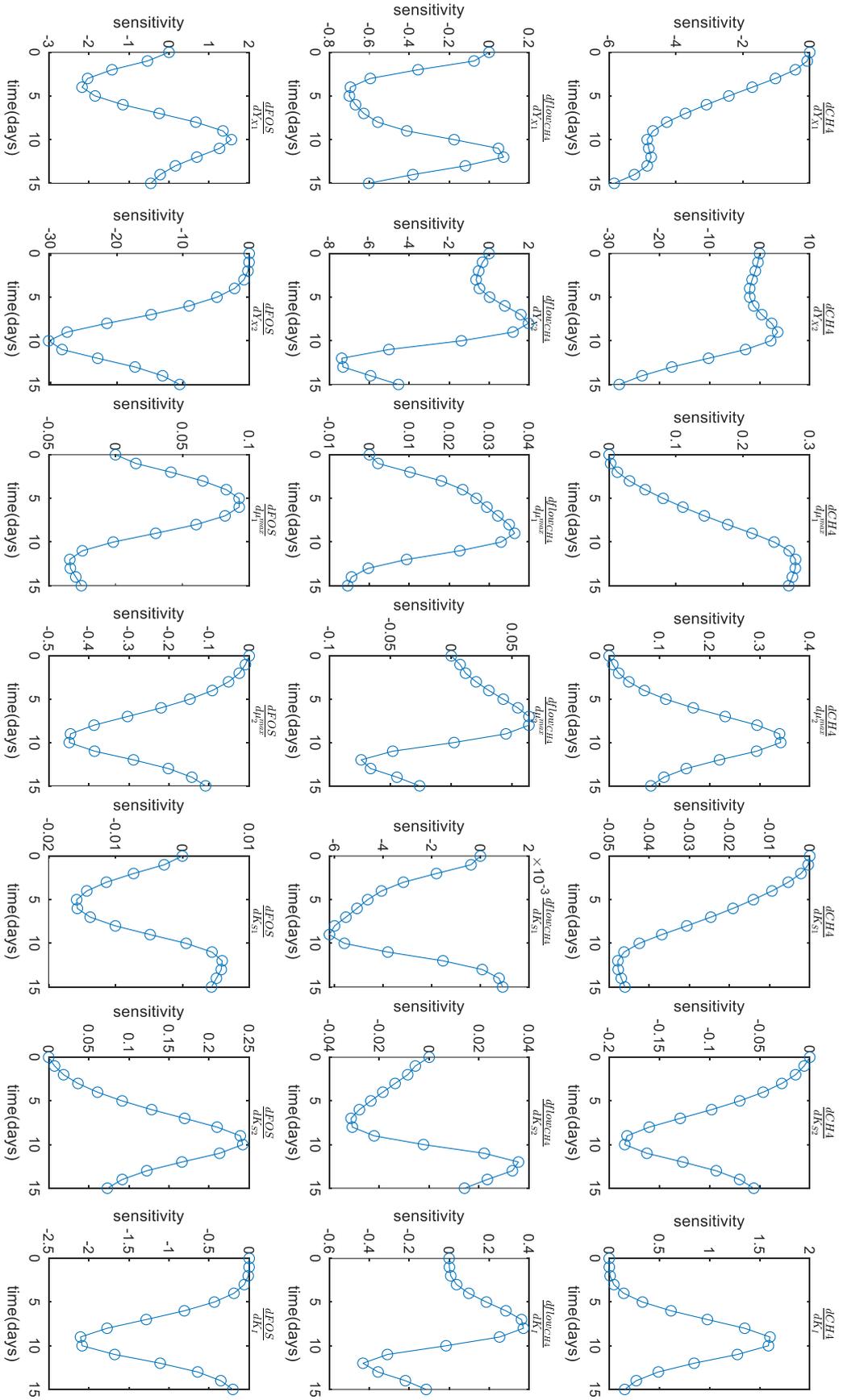


Figure 56 : Kinetic parameters sensibility for each state variable observed

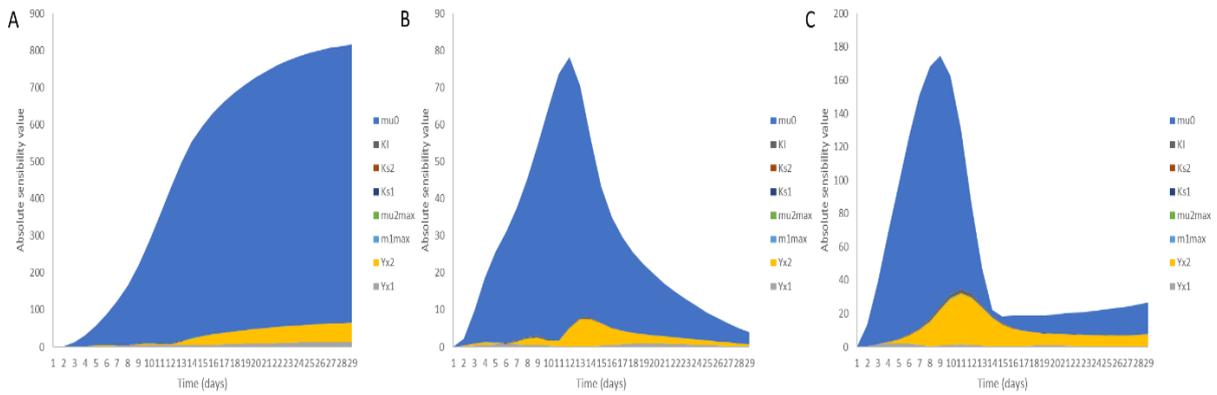


Figure 57 :Absolute sensibility of kinetic parameters as a function of time for A: CH₄, B: CH₄ flow and C: FOS.

4.5. Hydrodynamics behavior of solutes

Solutes present inside mobile and immobile regions evolved in a different way. Mobile region solutes had a higher concentration, probably due to the kinetic assumptions. Acidogenesis and methanogenesis biomasses seem to accumulate faster and faster inside the immobile region, and are slower produced inside the mobile region. At the beginning of the experiment, solutes in mobile region quickly move into the immobile region. This behavior is due to initial conditions hypothesis which consider no biomass in the immobile region before anaerobic digestion.

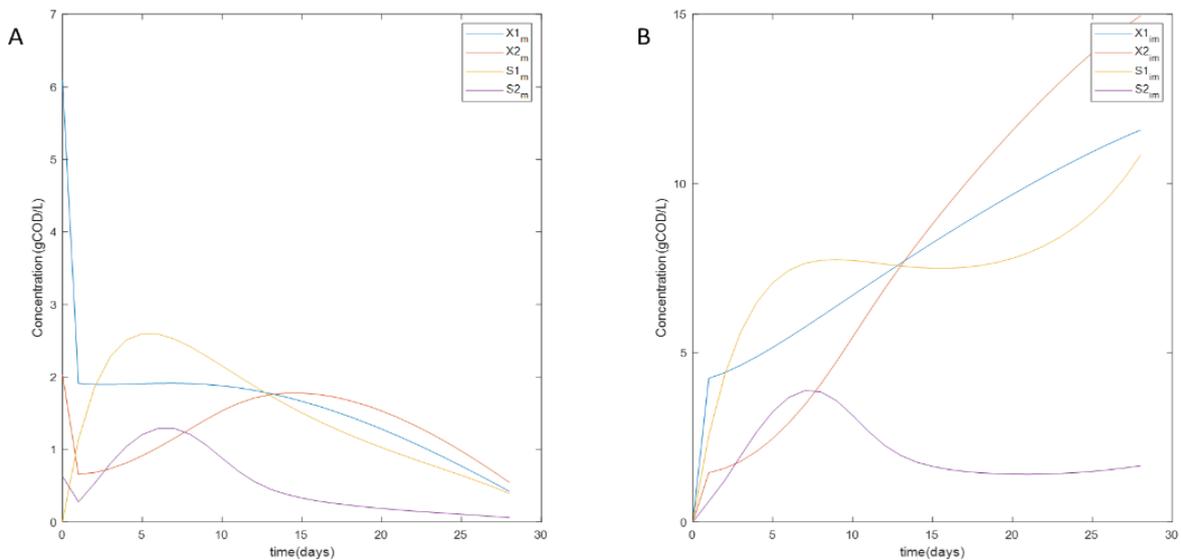


Figure 58 : Solutes concentrations inside mobile (A) and immobile (B) regions

5. Conclusion

A solid-state anaerobic digestion model considering the macro and micro porosity using a saturated Mobile-IMmobile water model was developed and tested for homogeneous batch reactor. This model is the first coupling model between biokinetics and hydrodynamics that brings new considerations related to microporosity and macroporosity. This model provides a new understanding and prediction tool. It represents a smaller step to consider hydrodynamics in solid-state anaerobic digestion modeling. However, the spatial model could not be studied because the LBR used did not present a significantly spatial difference between solute concentrations. It could be very interesting to develop this concept for continuous process to improve the parameters identification step and observe the spatial heterogeneity effect on porosity and methane yield. This model could be extended for other initial conditions and other substrates to compare porosity evolutions.

Conclusion générale et perspectives

Le monde est en constante évolution, et nous scientifiques devons évoluer avec lui. Il est de notre responsabilité de faire notre possible pour améliorer les conditions de vie autour de nous, chacun à son échelle et collectivement. La digestion anaérobie ou méthanisation est un procédé biologique fournissant une énergie renouvelable et son développement s'inscrit parfaitement dans la politique environnementale actuelle. L'objectif principal de ce travail de thèse a été de proposer un outil numérique d'aide à la décision et à la compréhension de la méthanisation en voie sèche. Pour cela, une approche systémique a été utilisée et a décomposé cet objectif en quatre sous-objectifs :

- La conception d'un système réacteur + compteur de gaz optimisé en coût, flexible et simple d'utilisation pour l'étude à échelle laboratoire de la méthanisation en voie sèche des substrats dans leur état brut et à grande échelle,
- L'optimisation des paramètres opératoires de la digestion anaérobie en voie sèche de plusieurs substrats (co-digestion) par utilisation de plans d'expériences mixtes et analyse de la significativité des résultats par bootstrapping,
- La caractérisation et la modélisation hydrodynamique de la stratification et des écoulements au sein du massif solide de codigestion au cours de la dégradation anaérobie,
- La création d'un nouveau modèle cinétique simplifié pour la méthanisation en voie sèche intégrant les phénomènes de transport entre la microporosité et la macroporosité.

L'étude de ces différents points a permis de développer de nouveaux outils et de mettre en évidence des phénomènes intéressants ainsi que de nombreuses perspectives à ce travail.

Tout d'abord, la conception des réacteurs à échelle laboratoire a permis de proposer un protocole fiable de conception de réacteurs sur-mesure permettant à la fois de réaliser des études d'optimisation et des études hydrodynamiques à un coût concurrentiel en conservant les substrats étudiés dans leur état brut. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue nationale à comité de lecture Techniques Sciences Méthodes. Les contraintes associées aux réacteurs furent : une immersion du massif solide, une recirculation réglable des liquides, une température maîtrisée au sein du réacteur, un réacteur transparent et adaptable à une expérience de suivi de production de méthane ou à une expérience de traçage. Quinze réacteurs et

compteurs de gaz ont été conçus, réalisés sur mesure par un plasturgiste et utilisés durant cette thèse.

L'étude de conception de réacteurs à moindre coût pour la méthanisation en voie sèche à échelle laboratoire s'est poursuivie au-delà de ces travaux publiés pour se tourner vers l'impression 3D, en collaboration avec Franco OTAOLA, doctorant de l'UTC de Compiègne, le laboratoire GéoLab d'UniLaSalle Beauvais et le Fablab AgriLab de Beauvais afin d'en diminuer le coût, d'augmenter la flexibilité et la disponibilité. Les premiers résultats obtenus, non repris dans le manuscrit, sont tout à fait satisfaisants et ouvrent une belle perspective vers l'open-science et l'accessibilité de la recherche pour tous. Une fois les résultats publiés, tous les schémas de conception seront rendus publics et disponibles au format STL pour encourager d'autres scientifiques à collaborer et faire de même afin d'avancer dans la même direction, celle d'une recherche de partage efficace. L'impression 3D permet plus de flexibilité concernant la conception et le prototypage de matériel tout en minimisant fortement le temps (de l'ordre de 70%) et le coût de production (de l'ordre de 80%).

Ensuite, concernant l'optimisation, le travail effectué avait pour but d'améliorer l'utilisation actuelle des plans d'expériences pour la méthanisation en voie solide afin de rendre plus efficace les processus d'optimisation. L'innovation de ce travail est la proposition d'une méthode transposable à d'autres substrats comprenant l'utilisation d'un type de plans d'expériences non utilisé pour la méthanisation en voie sèche ainsi que le couplage avec une minimisation des expériences nécessaires par une méthode numérique : le Bootstrap. La méthode des plans d'expériences mixtes est déjà utilisée dans d'autres domaines de recherche (notamment la pharmaceutique) et son utilisation pour des procédés complexes à caractériser tels que la méthanisation en voie sèche est tout à fait appropriée. L'expérience a été menée sur une problématique déjà connue de la littérature : l'effet des conditions de recirculation et de la composition d'un massif de méthanisation en voie sèche sur la production de méthane et le risque d'inhibitions. Les résultats obtenus ont montré un impact certain des paramètres de recirculation (immersion et fréquence de recirculation) sur la production de méthane en fonction de la composition du massif solide. Cela montre qu'un plan factoriel n'est valable qu'à une composition en substrat donnée et qu'un plan de mélange n'est valable qu'à paramètres opératoires fixés. Il est donc nécessaire de passer par des plans d'expériences mixtes afin d'être le plus efficace possible dans l'optimisation des conditions opératoires d'une codigestion. L'utilisation du bootstrapping a permis de s'affranchir d'expériences supplémentaires utiles à

l'analyse de la significativité des résultats et donc de diminuer encore un peu plus le nombre minimum d'expériences nécessaires.

Toutefois, l'étude effectuée ici n'est qu'un premier pas et la poursuite de ce travail est en cours au sein du projet Méthacopée (programme MOCOPEE) avec le lancement de la thèse d'Amar NAJI cette année portant notamment sur la conception d'un pilote d'optimisation avec réacteurs imprimés en 3D (comme évoqué ci-dessus), l'optimisation de paramètres opératoires par plans d'expériences mixtes plus complexes et appliqués à d'autres substrats que ceux testés durant mon travail.

Le troisième sous-objectif concerne la caractérisation hydrodynamique, elle a permis de proposer un nouveau modèle de stratification par utilisation de résistances hydrauliques analogues. Ce modèle permet de prédire et d'optimiser la stratification d'un massif solide lors d'une méthanisation en voie solide à plusieurs substrats. Les résultats obtenus sont prometteurs et seront complétés par de nouvelles expériences et de nouvelles mesures plus précises afin de valoriser ces travaux en publication scientifique cette année. Une étude de l'écoulement de la phase liquide au sein d'un massif solide en conditions de codigestion anaérobie a été réalisée à l'aide de la méthode de distribution des temps de séjour sur différentes compositions en fumier et en herbe. Cette étude a permis de mettre en évidence un phénomène de rupture en conditions de codigestion lorsque la composition en substrats est importante (proche des 50% pour chacun des deux substrats), ce qui rejoint les résultats observés dans la littérature sur des travaux d'hydrogéologie (Lamy, 2009) mais qui n'avait pas été mis en évidence sur un massif de méthanisation en conditions de codigestion. Lorsque deux substrats sont stratifiés « en série », soit l'un sur l'autre en couches superposées, la dégradation différée des deux substrats entraîne une accumulation de la phase liquide entre mes deux substrats dans un pseudo volume mort. Ce phénomène provoque une hétérogénéité de l'écoulement au sein du massif pouvant entraîner une mauvaise dégradation des substrats. La comparaison de l'écoulement observé avec des modèles de réacteurs idéaux a été réalisée afin de rendre compte de l'hétérogénéité du massif solide et de son comportement distinct du réacteur parfaitement agité et du réacteur piston à dispersion axiale. Un nouvel indice a également été proposé pour l'interprétation des distributions de temps de séjour au sein des procédés de méthanisation en voie sèche : le rapport entre le moment partiel représentatif des chemins préférentiels et celui des volumes morts. Enfin l'étude des paramètres hydrodispersifs a été menée à l'aide du logiciel Hydrus 1D en conditions de codigestion, ce qui n'avait été réalisé qu'avec un seul substrat dans la littérature. La variation

de la microporosité a été observée ainsi que la qualité de l'échange de solutés entre la macroporosité et la microporosité. Ces travaux sont en cours de valorisation et ouvrent des perspectives intéressantes sur l'étude de la stratification et son impact sur le procédé. Cette étude sera approfondie en considérant des paramètres hydrodispersifs et des propriétés différentes pour chaque élément du massif solide afin d'approfondir notre compréhension du phénomène de rupture observé.

Le développement des méthodes de distribution des temps de séjour est actuellement utilisé à la suite de ces travaux de thèse sur la phase solide d'un réacteur pilote continu pour étudier l'écoulement pseudo-visqueux du fumier dans un réacteur piston. Des « picots » de symétrie de type dendritique hexagonale ont été imprimés en 3D puis utilisés comme traceurs solides. Ce travail est en collaboration avec Manuel HERNANDEZ et Joseph FAYOLLE afin de valider l'hypothèse du comportement piston dans un modèle biologique prédictif pour pilote continu. Enfin, une modification du modèle de Cholette et Cloutier est prévue afin de proposer une caractérisation des chemins préférentiels et des volumes morts au sein d'un massif hétérogène de codigestion.

Enfin, la dernière proposition innovante de cette thèse est le couplage d'une hydrodynamique à double porosité avec un modèle cinétique simplifié. L'intégration de la microporosité et de la macroporosité a été menée dans un modèle cinétique de méthanisation en voie sèche. Les paramètres hydrodispersifs ont été mesurés puis injectés dans un modèle simplifié de l'AM2 afin d'observer la différence de comportement entre les phases liquides mobiles et immobiles. Ce modèle, jamais encore publié dans la littérature scientifique pour la méthanisation en voie solide à notre connaissance, est à ce stade davantage un modèle de compréhension que de prédiction de par sa complexité. Les résultats obtenus sont satisfaisants, mais seront améliorés en travaillant sur l'identification des paramètres cinétiques. Ce modèle est actuellement développé à la suite de ces travaux afin de prendre en compte le transfert liquide-gaz, une cinétique plus complexe ainsi que l'hétérogénéité du massif solide par une discrétisation spatiale. Enfin, l'injection d'une porosité intermédiaire ou mésoporosité dans ce modèle est étudiée, suite logique des travaux de thèse de Manuel HERNANDEZ et moi-même.

En parallèle de ces travaux de thèse, la modélisation de la dégradation de produits conchyliques a été réalisée en collaboration avec la thèse de Maël MERCIER-HUAT. L'utilisation d'observateurs asymptotiques fut utilisée afin de permettre une meilleure identifiabilité des paramètres du modèle et les résultats obtenus, très prometteurs, seront valorisés cette année.

Les 3 sections présentées dans cette thèse se compilent en une approche systémique permettant de construire un outil global d'aide à la compréhension et à la décision. Cet outil est divisé en 3 objectifs : l'analyse et l'optimisation des paramètres opératoires et des compositions, l'étude de la percolation et la modélisation du phénomène pour monitoring, prototypage ou prédiction. Ayant intégré l'équipe du GéoLab d'UniLaSalle Beauvais depuis septembre 2021 en tant qu'enseignant-chercheur en mathématiques numériques et depuis peu responsable des projets simulation, j'étudie également à la suite de ces travaux l'utilisation des nouvelles technologies pour la méthanisation en voie solide. De nombreux projets voient le jour actuellement concernant la réalité virtuelle et réalité augmentée pour la conception de réacteurs, la modélisation et la simulation pour l'étude rhéologique et hydrodynamique du percolât au sein des réacteurs, etc. L'ensemble de ces résultats et perspectives contribuent à atteindre les objectifs ambitieux de la transition énergétique actuelle en fournissant d'avantages d'outils permettant de rendre les études scientifiques futures plus efficaces.

Références bibliographiques

- Abbasi, F., Feyen, J., van Genuchten, M.T., 2004. Two-dimensional simulation of water flow and solute transport below furrows: model calibration and validation. *Journal of Hydrology* 290, 63–79. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.11.028>
- Abbassi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J.-P., Steyer, J.-P., Escudié, R., 2012. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology* 111, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- ADEME, 2013. Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation. Available at https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/88252_gisements-substrats-methanisation.pdf
- ADEME, 2015. La méthanisation agricole en voie sèche discontinue. pp. 1–12 »
- AFNOR, 1985. Matières fertilisantes et supports de cultures : échantillonnage, analyses chimiques et essais physico-chimiques. Amendements organiques et support de culture – Détermination de la matière organique totale – Méthode par calcination. NF U44–161, Paris, p. 4.
- Aguilar, A., Casas, C., Lema, J.M., 1995. Degradation of volatil fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Research* 29, 505–509. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00179-B](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00179-B)
- Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I., 1995. Volatil fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl Microbiol Biotechnol* 43, 559–565. <https://doi.org/10.1007/BF00218466>
- Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., 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, 2865–2870. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.004>
- Altaş, L., 2009. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.048>
- Amani, T.A., Nosrati, M.N., Sreerishnan, T.R.S.R., 2010. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review. *Environmental Reviews*. <https://doi.org/10.1139/A10-011>
- An, B.X., Preston, T.R., Dolberg, F., 1997. The introduction of low-cost polyethylene tube biodigesters on small-scale farms in Vietnam. *The introduction of low-cost polyethylene tube biodigesters on small-scale farms in Vietnam*. 148–160.
- André, L., Durante, M., Pauss, A., Lespinard, O., Ribeiro, T., Lamy, E., 2015. Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresource Technology* 192, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.022>
- André, L., Pauss, A., Ribeiro, T., 2018. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresour Technol* 247, 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>

- André, L., Zdanevitch, I., Pineau, C., Lencauchez, J., Damiano, A., Pauss, A., Ribeiro, T., 2019. Dry anaerobic co-digestion of roadside grass and cattle manure at a 60 L batch pilot scale. *Bioresource Technology* 289, 121737. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121737>
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J.B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci Technol* 59, 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, I., Boe, K., Ellegaard, L., 2005. Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. *Water Sci Technol* 52, 189–194. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0516>
- APHA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th ed. American water works association and water environment federation, Washington, USA.
- Bakx, T., Membrez, Y., MOTTET, A., 2009. Etat de l'art des méthodes (rentables) pour l'élimination, la concentration ou la transformation de l'azote pour les installations de biogaz agricoles de taille petite/moyenne. Etude mandatée par l'OFEN, l'office fédérale de l'énergie suisse, 2009.
- Barredo, M.S., Evison, L.M., 1991. Effect of propionate toxicity on methanogen-enriched sludge, *Methanobrevibacter smithii*, and *Methanospirillum hungatii* at different pH values. *Appl Environ Microbiol* 57, 1764–1769.
- Bassard, D., 2015. *Méthodologie de prédiction et d'optimisation du potentiel méthane de mélanges complexes en co-digestion* (PhD Thesis). UTC de Compiègne.
- Batstone DJ, Tait S, Starrenburg D. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnol Environmental Technology* 13 Bioeng. [Internet]. 2009 Apr [cited 2013 Aug 8];102:1513–1520. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18988267>
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 45, 65–73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>
- Bayard, R., Gourdon, R., 2010. *Traitement biologique des déchets. Techniques de l'ingénieur Réf : G2060 v2*
- Benbelkacem H., Bayard R., Abdelhay A., Zhang Y., Gourdon R., 2010. Effect of leachate injection modes on municipal solid waste degradation in anaerobic bioreactor. *Bioresource Technology*; 101: 5206-5212.
- Benyahia, B., Sari, T., Cherki, B., Harmand, J., 2012. Bifurcation and stability analysis of a two step model for monitoring anaerobic digestion processes. *Journal of Process Control* 22, 1008–1019. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2012.04.012>
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., Steyer, J.P., 2001. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng* 75, 424–438. <https://doi.org/10.1002/bit.10036>
- Beveridge, G.S.G., Schechter, R.S., 1970. *Optimization: Theory and practice*. McGraw Hill, N.Y.

- Boivin, A., Šimůnek, J., Schiavon, M., Genuchten, M.T. van, 2006. Comparison of Pesticide Transport Processes in Three Tile-Drained Field Soils Using HYDRUS-2D. *Vadose Zone Journal* 5, 838–849. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0089>
- Bollon, J., 2012. Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche: essais expérimentaux et modélisation (PhD Thesis). INSA de Lyon.
- Bollon, J., Le-hyarc, R., Benbelkacem, H., Buffiere, 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. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.06.011>
- Boopathy, R., 1996. Isolation and characterization of a methanogenic bacterium from swine manure. *Bioresource Technology* 55, 231–235. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00004-1](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00004-1)
- Borja, R., Sanchez, E., Weiland, P. (Instituto de la G. (C S.I.C.) A.P.G.T. 4, 1996. Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Process Biochemistry (United Kingdom)*.
- Borzacconi, L., Lápez, I., Anido, C., 1997. Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation. *Water Science and Technology, Anaerobic Digestion VIII* 36, 479–484. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00558-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00558-1)
- Boubaker, F., Ridha, B.C., 2008. Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Bioresource Technology* 99, 6565–6577. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.035>
- Brosset, D., 2015. La voie sèche discontinue : les enseignements de 6 années d'exploitation au GAEC du Bois Joly. In « Journées Recherches Industries », 3-5 Février, Rennes.
- Brown, D., Shi, J., Li, Y., 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresource Technology* 124, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.051>
- Brummeler, E., 2000. Full scale experience with the BIOCEL process. *Water Sci Technol* 41, 299–304. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0084>
- Buchner, T., Langhans, G., Haller, U., Sickinger, R., 2008. Dispositif de fermentation a transport couple du substrat et des sédiments et procédé permettant de faire fonctionner le dit dispositif. EP1987129A1 patent.
- Buffière, P., Steyer, J.P., Fonade, C., 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, 657–668. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00261-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00261-3)
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigün, O., 2005. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry* 40. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.05.008>
- Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Jeison, D., Díaz, I., Gonzalez, J.A., Ruiz-Filippi, G., 2016. Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer. *Biochemical Engineering Journal* 112, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.03.008>

- Chae, K.J., Jang, A., Yim, S.K., Kim, I.S., 2008. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresource Technology* 99, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.063>
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Christensen, C.B.S., 2013. Systèmes et procédés de digestion de déchets solides. WO2013009706A1 patent.
- Coats, K. H., and Smith, B. D., 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* 4:73-84.
- Congrès de nomenclature chimique de Genève de 1892, 146–156. <https://www.jstor.org/stable/43772130?seq=1>
- Coutu, A., André, L., Mottelet, S., Azimi, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2020. Conception de réacteurs et compteurs de gaz innovants pour la méthanisation en voie sèche à l'échelle laboratoire : Design of innovative reactors and gas counters for dry anaerobic digestion study at laboratory scale. *TSM* 71–82. <https://doi.org/10.36904/tsm/202009071>
- Couturier, C., Berger, S., Meiffren, I., 2001. La digestion anaérobie des boues urbaines : État des lieux, état de l'art. Toulouse, Solagro, Agence de l'eau de l'Adour.
- Cresson, R., Pommier, S., Béline, F., Bouchez, T., Mazeas, L., Buffière, P., Bougrier, C., Cacho, J., Camacho, P., Rouez, M., Pauss, A., Pouech, P., Ribeiro, T., Torrijos, M., 2015. Results from a French Inter-laboratory Campaign on the Biological Methane Potential of Solid Substrates. In: "14th World congress on anaerobic digestion", 15 – 18 th november, Viña del mar, Chile.
- Daniel, F-J., 2015. La structuration sociotechnique des mondes du biogaz en France – Rapport intermédiaire RA62. OUI Biomasse : <https://docplayer.fr/15181022-La-structuration-sociotechnique-des-mondes-du-biogaz-en-france.html> (consulté le 11.9.20).
- Davis, T., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37, 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)
- 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.
- De Baere, L.A., 1992. Méthode et d'appareil pour déterminer à d'une manière accélérée de biodégradabilité anaérobie d'un produit. EP0497414A1 patent.
- Deans, H. H., 1963. A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*
- Degueurce A., Tremier A., Peu P., 2016a. Dynamic effect of leachate recirculation on batch mode solid state anaerobic digestion: Influence of recirculated volume, leachate to substrate ratio and recirculation periodicity. *Bioresour Technol* 216, 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.113>
- Degueurce, A., Capdeville, J., Perrot, C., Bioteau, T., Martinez, J., Peu, P., 2016b. Fumiers de bovins, une ressource à fort potentiel pour la filière de méthanisation en France? <https://doi.org/10.14758/SET-REVUE.2016.HS.02>

- Degueurce, A., Tomas, N., Le Roux, S., Martinez, J., Peu, P., 2016c. Biotic and abiotic roles of leachate recirculation in batch mode solid-state anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology* 200, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.060>
- Denn, M.M., 1969. *Optimization by variational methods*. McGraw Hill, N.Y.
- Dennehy, C., Lawlor, P.G., Croize, T., Jiang, Y., Morrison, L., Gardiner, G.E., Zhan, X., 2016. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Management* 56, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.032>
- Deublein D, Steinhauser A., 2010. *Digested Residue in Biogas from Waste and Renewable Resources*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 321–324. <https://doi.org/10.1002/9783527632794.ch29>
- Dev, S., Saha, S., Kurade, M.B., Salama, E.-S., El-Dalatony, M.M., Ha, G.-S., Chang, S.W., Jeon, B.-H., 2019. Perspective on anaerobic digestion for biomethanation in cold environments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 103, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.034>
- Digested Residue, 2010. , in: *Biogas from Waste and Renewable Resources*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 321–324. <https://doi.org/10.1002/9783527632794.ch29>
- Dochain, D., Perrier, M., Ydstie, B.E., 1992. Asymptotic observers for stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science* 47, 4167–4177. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85166-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85166-9)
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C.A., Wouwer, A.V., 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Water Research* 45, 5347–5364. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.059>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., Fdz-Polanco, F., 2015. Simplified mechanistic model for the two-stage anaerobic degradation of sewage sludge. *Environmental Technology* 36, 1334–1346. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.988186>
- Douard, F., 2015. Atlas biogaz 2014 des sites francophones de production et de valorisation. magazine et portail francophone des bioénergies : <https://www.bioenergie-promotion.fr/33573/atlas-biogaz-2014-des-sites-francophones-de-production-et-de-valorisation/> (consulté le 09/11/20).
- Du, M., Liu, X., Wang, D., Yang, Q., Duan, A., Chen, H., Liu, Y., Wang, Q., Ni, B.-J., 2021. Understanding the fate and impact of capsaicin in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. *Water Research* 188, 116539. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116539>
- EBA (2019), Annual Statistical Report of the European Biogas Association – European Overview 2019. <https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2019> (accessed 03.10.20).
- Eberl, H.J., 2003. Simulation of chemical reaction fronts in anaerobic digestion of solid waste, in: *Proceedings of the 2003 International Conference on Computational Science and Its Applications: PartI, ICCSA'03*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 503–512.
- Eberl, H.J., 2005. The role of spatio-temporal effects in anaerobic digestion of solid waste. *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications, Invited Talks from the Fourth World Congress of Nonlinear Analysts (WCNA 2004)* 63, e1497–e1505. <https://doi.org/10.1016/j.na.2005.01.045>

- Efron, B., 1979. Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. *Ann. Statist.* 7, 1–26. <https://doi.org/10.1214/aos/1176344552>
- Efron, B., Tibshirani, R., 1986. Bootstrap Methods for Standard Errors, Confidence Intervals, and Other Measures of Statistical Accuracy. *Statist. Sci.* 1, 54–75. <https://doi.org/10.1214/ss/1177013815>
- Elefsiniotis, P., Wareham, D.G., Oldham, W.K., 1996. Particulate Organic Carbon Solubilization in an Acid-Phase Upflow Anaerobic Sludge Blanket System. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1508–1514. <https://doi.org/10.1021/es950438c>
- El-Mashad H.M., Van Loon W.K.P., Zeeman G., Bot G.P.A., Lettinga, G., 2006. Effect of inoculum addition modes and leachate recirculation on anaerobic digestion of solid cattle manure in an accumulation system » *Biosystem Engineering*; 95 : 245-254.
- El-Mashad, H.M., Zeeman, G., van Loon, W.K.P., Bot, G.P.A., Lettinga, G., 2004. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour Technol* 95, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.013>
- El-Mashad, H.M., Zhang, R., 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* 101, 4021–4028. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.027>
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., d’Antonio, G., 2008. Mathematical modelling of disintegration-limited co-digestion of OFMSW and sewage sludge. *Water Sci Technol* 58, 1513–1519. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.509>
- Eurostat (2020), Indicateurs clés. <https://ec.europa.eu/eurostat/fr/web/europe-2020-indicators/europe-2020-strategy/headline-indicators-scoreboard> (accessed 05.15.20).
- Fdez.-Güelfo, L.A., Álvarez-Gallego, C., Sales Márquez, D., Romero García, L.I., 2011. Dry-thermophilic anaerobic digestion of simulated organic fraction of Municipal Solid Waste: Process modeling. *Bioresource Technology* 102, 606–611. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.124>
- Fdez-Güelfo, L.A., Álvarez-Gallego, C., Sales, D., Romero García, L.I., 2012. Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste: Methane production modeling. *Waste Management* 32, 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.11.002>
- Fedorovich, V., Lens, P., Kalyuzhnyi, S., 2003. Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction. *Appl Biochem Biotechnol* 109, 33–45. <https://doi.org/10.1385/abab:109:1-3:33>
- Feng, L., Gao, Y., Kou, W., Lang, X., Liu, Y., Li, R., Yu, M., Shao, L., Wang, X., 2017. Application of the Initial Rate Method in Anaerobic Digestion of Kitchen Waste. *Biomed Res Int* 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3808521>
- Fernández, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2010. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of initial total solid concentration. *Bioresource Technology* 101, 6322–6328. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.046>
- Ferrer, I., Garfí, M., Uggetti, E., Ferrer-Martí, L., Calderon, A., Velo, E., 2011. Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes. *Biomass and Bioenergy* 35, 1668–1674. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.036>

- Fisher, R.A., 1935. *The Design of Experiments*. Hafner Publishing Compagny Inc, New-York, 5ème Ed.,(1949).
- Aguilar, A., Casas, C., Lema, J.M., 1995. Degradation of volatil fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Research* 29, 505–509. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00179-B](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00179-B)
- Foster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L.I., Alvarez, C.J., 2004. Optimization of Sebac Start up Phase of Municipal Solid Waste Anaerobic Digestion. *Chem. Biochem. Eng.* 18, 429-439.
- Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., 2005. Comparison of selected aerobic and anaerobic procedures for MSW treatment. *Waste Manag* 25, 799–810. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.018>
- Fujishima, S., Miyahara, T., Noike, T., 2000. Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production. *Water Sci Technol* 41, 119–127. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0063>
- Fukuzaki, S., Nishio, N., Nagai, S., 1990. Kinetics of the Methanogenic Fermentation of Acetate. *Appl Environ Microbiol* 56, 3158–3163.
- Fyferling, M., 2007. *Transfert d'oxygène en condition de culture microbienne intensive*, INSA Toulouse, thèse de doctorat.
- García-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.-P., Escudíé, R., 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal* 172, 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.003>
- Garfí, M., Ferrer-Martí, L., Villegas, V., Ferrer, I., 2011. Psychrophilic anaerobic digestion of guinea pig manure in low-cost tubular digesters at high altitude. *Bioresource Technology* 102, 6356–6359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.004>
- Ge, X., Xu, F., Li, Y., 2016. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresource Technology* 205, 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.050>
- Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T., 1998. Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activated sludge under different electron acceptor conditions. *Water Science and Technology, Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes II* 37, 335–343. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00126-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00126-7)
- Goupy, J., 2006. *Plans d'expériences*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Goupy, J., Creighton, L., 2007. *Introduction to Design of Experiments with JMP Examples*, third Edition, 3rd ed. SAS Institute, Cary, N.C.
- Goupy, J.L., 2012. *Methods for Experimental Design: Principles and Applications for Physicists and Chemists*. Elsevier Science.
- Gourdon, R., 2002. *Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables*. RECORD: 153 p.n° 00-0118/1A
- Gourdon, R., Vermande, P., 1987. Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass* 13, 1–12. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(87\)90067-9](https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90067-9)

- GRTgaz, 2019. Panorama du gaz renouvelable en 2018 (consultation le 28 mars 2020). Disponible en ligne : <http://www.grtgaz.com/fileadmin/plaquettes/fr/2019/Panorama-du-gaz-renouvelable-2018.pdf>
- Guendouz J., Buffière P., Cacho J., Carrère M., Delgenes J.-P., 2010. Dry anaerobic digestion in batch mode: Design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor. *Waste Management*; 30 : 1768-1771.
- Guendouz, J., Buffière, P., Cacho, J., Carrère, H. et Delgenes, J.P., 2008. High-solids anaerobic digestion: comparison of three pilot scales. *Water Sci Technol* 58, 1757–1763. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.521>
- Guo, X., Luo, L., Ma, Y., Zhang, S., 2010. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters. *Journal of Hazardous Materials* 173, 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.065>
- Guo, X., Wang, C., Sun, F., Zhu, W., Wu, W., 2014. A comparison of microbial characteristics between the thermophilic and mesophilic anaerobic digesters exposed to elevated food waste loadings. *Bioresource Technology* 152, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.012>
- Gy, P., 1988. Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation: ensemble cohérent de théories. Masson, Paris.
- Hall S.J., Hawkes D.L., 1985. Mesophilic anaerobic digestion of high solids cattle waste in a packed bed digester. *Journal of Agricultural Engineering Research* 32 : 153-162
- Hassam, S., 2015. Reduction of biotechnological processes models: Application to ADM1 (Theses). Université de Tlemcen.
- Hawari, A.H., Mulligan, C.N., 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology* 97, 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.033>
- Hernández-Shek, M.A., Cadavid-Rodríguez, L.S., Bolaños, I.V., Agudelo-Henao, A.C., 2016. Recovering biomethane and nutrients from anaerobic digestion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its co-digestion with fruit and vegetable waste. *Water Sci Technol* 73, 355–361. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.501>
- Hernández-Shek, M.A., Mathieux, M., André, L., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2020. Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology Reports* 12, 100585. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>
- Hmissi., 2018. Développement et validation d'un modèle hydrodynamique d'un réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant : Evaluation de la répartition axiale des alcalinités, Univ. Tunis El Manar, thèse de doctorat.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüscher, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Hu, Z.-H., Yu, H.-Q., Zhu, R.-F., 2005. Influence of particle size and pH on anaerobic degradation of cellulose by ruminal microbes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 55, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.02.002>

- Hyaric, R.L., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R., Buffière, P., 2012. Influence of moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87, 1032–1035. <https://doi.org/10.1002/jctb.2722>
- Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013>
- Jackowiak, D., Bassard, D., Pauss, A., Ribeiro, T., 2011. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production. *Bioresource Technology* 102, 6750–6756. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.107>
- Jiménez, J., Guardia-Puebla, Y., Romero-Romero, O., Cisneros-Ortiz, M.E., Guerra, G., Morgan-Sagastume, J.M., Noyola, A., 2014. Methanogenic activity optimization using the response surface methodology, during the anaerobic co-digestion of agriculture and industrial wastes. Microbial community diversity. *Biomass and Bioenergy* 71, 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.10.023>
- Jin, W., Xu, X., Yang, F., Li, C., Zhou, M., 2018. Performance enhancement by rumen cultures in anaerobic co-digestion of corn straw with pig manure. *Biomass and Bioenergy* 115, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.05.001>
- Kafle, G.K., Kim, S.H., 2011. Sludge exchange process on two serial CSTRs anaerobic digestions: Process failure and recovery. *Bioresource Technology* 102, 6815–6822. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.013>
- Kainthola, J., Kalamdhad, A.S., Goud, V.V., 2019. Optimization of methane production during anaerobic co-digestion of rice straw and hydrilla verticillata using response surface methodology. *Fuel* 235, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.094>
- Kainthola, J., Kalamdhad, A.S., Goud, V.V., 2020. Optimization of process parameters for accelerated methane yield from anaerobic co-digestion of rice straw and food waste. *Renewable Energy* 149, 1352–1359. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.124>
- Kalyuzhnyi, S., Veeken, A., Hamelers, B., 2000. Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. *Water Sci Technol* 41, 43–50. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0054>
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M.E.V., Capela, I., 2016. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal* 298, 162–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.119>
- Karim, K., Thoma, G.J., Al-Dahhan, M.H., 2007. Gas-lift digester configuration effects on mixing effectiveness. *Water Research* 41, 3051–3060. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.042>
- Karthikeyan, O.P., Visvanathan, C., 2013. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. *Rev Environ Sci Biotechnol* 12, 257–284. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9304-9>
- Kashi, S., Satari, B., Lundin, M., Horváth, I.S., Othman, M., 2017. Application of a mixture design to identify the effects of substrates ratios and interactions on anaerobic co-digestion of municipal sludge, grease trap waste, and

- meat processing waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 6156–6164. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.045>
- Kayhanian, M., 1999. Ammonia Inhibition in High-Solids Biogasification: An Overview and Practical Solutions. *Environmental Technology* 20, 355–365. <https://doi.org/10.1080/09593332008616828>
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag* 31, 1737–1744. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Kim, I.S., Hwang, M.H., Jang, N.J., Hyun, S.H., 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, 1133–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.017>
- Kim, J.K., Oh, B.R., Chun, Y.N., Kim, S.W., 2006. Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste. *J. Biosci. Bioeng.* 102, 328–332.
- Koch, K., Hafner, S.D., Weinrich, S., Astals, S., Holliger, C., 2020. Power and Limitations of Biochemical Methane Potential (BMP) Tests. *Front. Energy Res.* 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00063>
- Koster, I.W., Cramer, A., 1987. Inhibition of Methanogenesis from Acetate in Granular Sludge by Long-Chain Fatty Acids. *Appl Environ Microbiol* 53, 403–409.
- Kothari, R., Pandey, A.K., Kumar, S., Tyagi, V.V., Tyagi, S.K., 2014. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 174–195. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>
- Kouas, M., 2018. Caractérisation cinétique de la biodégradation de substrats solides et application à l'optimisation et à la modélisation de la co-digestion. 37-43. Thèse soutenue le 21 juin 2018. Université de Montpellier.
- Kumar, V., Kumar, P., Kumar, P., Singh, J., 2020. Anaerobic digestion of *Azolla pinnata* biomass grown in integrated industrial effluent for enhanced biogas production and COD reduction: Optimization and kinetics studies. *Environmental Technology & Innovation* 17, 100627. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100627>
- Kusch S., Oechsner H., Kranert M., Jungbluth T., 2009. Methane generation from the recirculated liquid phase in batch operated anaerobic dry digestion » *B. UASVM. Agric.* 66, 110–115.
- La Haute-Saône agricole et rurale, 2018. La voie sèche à l'honneur (consultation le 13 janvier 2020). Disponible en ligne : <http://hautesaoneagricole.com/2018/10/la-voie-seche-a-lhonneur/>
- Lamy, E.M., 2009. Ecoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux, école Centrale de Nantes, Nantes, thèse de doctorat.
- Lapidus, L., and Amundson, N. R., 1952. Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* 56:984-988.
- Le Hyaric R., Benbelkacem H., Bollon J., Bayard R., Escudie R., Buffiere P., 2011. Influence of moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; 87(7) : 1032-1035.

- Lee, J.T.E., Wang, Q., Lim, E.Y., Liu, Z., He, J., Tong, Y.W., 2020. Optimization of bioaugmentation of the anaerobic digestion of *Axonopus compressus* cowgrass for the production of biomethane. *Journal of Cleaner Production* 258, 120932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120932>
- Leonzio, G., 2019. Fluid dynamic study of anaerobic digester: optimization of mixing and geometric configuration by using response surface methodology and factorial design. *Renewable Energy* 136, 769–780. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.115>
- Lespinard, O., Nonus, M., Pauss, A., Ribeiro, T., 2013a. Installation de methanization modulaire de matières organiques solides, composés d'un nombre variable de modules de digestion transportables et procédé de commande d'une telle installation. WO2013088067A1 patent.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G., Steyer, J.P., 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry* 45, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.018>
- Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J., 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 821–826.
- Lide, D.R., (2001). *Handbook of chemistry and physics* D.R. Lide, CRC Press LLC. 82.
- Liew, L.N., Shi, J., Li, Y., 2012. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy, International Conference on Lignocellulosic ethanol* 46, 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.014>
- Lind, I., Ljung, L., 2005. Regressor selection with the analysis of variance method. *Automatica* 41, 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2004.11.017>
- Liotta, F., Chatellier, P., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., Hullebusch, E.D. van, Lens, P.N.L., Pirozzi, F., 2015. Modified Anaerobic Digestion Model No.1 for dry and semi-dry anaerobic digestion of solid organic waste. *Environmental Technology* 36, 870–880. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.965226>
- Lü, F., Chen, M., He, P.-J., Shao, L.-M., 2008. Effects of Ammonia on Acidogenesis of Protein-Rich Organic Wastes. *Environmental Engineering Science* 25, 114–122. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0042>
- Lü, F., He, P., Shao, L., 2006. Partial least square modeling of hydrolysis: analyzing the impacts of pH and acetate. *J Environ Sci (China)* 18, 805–809.
- Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A., Horn, H., 2007. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Res* 41, 4085–4096. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.061>
- Lutz, P., Liebeneiner, R., 2013. Bioréacteur pour la méthanisation de biomasse, installation de biogaz comptant une pluralité de bioréacteurs de ce type, de même que procédé servant à faire fonctionner un bioréacteur de ce type. WO2013131876 patent.
- Mahanty, B., Zafar, M., Park, H.-S., 2013. Characterization of co-digestion of industrial sludges for biogas production by artificial neural network and statistical regression models. *Environmental Technology* 34, 2145–2153. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.819022>

- Marchaim, U., 1992. Biogas processes for sustainable development /. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Martin, D.J., 2000. A novel mathematical model of solid-state digestion. *Biotechnology Letters* 22, 91–94. <https://doi.org/10.1023/A:1005633117706>
- Martin, D.J., 2001. The Site of Reaction in Solid-State Digestion: A New Hypothesis. *Process Safety and Environmental Protection* 79, 29–37. <https://doi.org/10.1205/095758201531112>
- Martin, D.J., Potts, L.G.A., Heslop, V.A., 2003. Reaction Mechanisms in Solid-State Anaerobic Digestion: 1. The Reaction Front Hypothesis. *Process Safety and Environmental Protection, Solid Waste Management* 81, 171–179. <https://doi.org/10.1205/095758203765639870>
- Massart, D.L., Dijkstra, A., Kaufman, L., 1978. Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures. Elsevier, SPC, Amsterdam.
- Mata-Alvarez, J., 2005. Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. London, IWA Publishing 323. <https://doi.org/10.2166/9781780402994>
- McGhee, T. J., 1968. A Method for Approximation of the Volatile Acid Concentrations in Anaerobic Digesters, *Water and Sewage Works*, April 1968, 115, 162-166
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology, Reviews Issue* 83, 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Meng, L., Maruo, K., Xie, L., Riya, S., Terada, A., Hosomi, M., 2019. Comparison of leachate percolation and immersion using different inoculation strategies in thermophilic solid-state anaerobic digestion of pig urine and rice straw. *Bioresource Technology* 277, 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.011>
- Mézes, L., Biró, G., Sulyok, E., Petis, M., Borbély, J., Tamás, J., 2011. Novel approach on the basis of FOS/TAC method. *Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protecția Mediului* 17, 713–718.
- Miller, R.G., 1974. The Jackknife--A Review. *Biometrika* 61, 1–15. <https://doi.org/10.2307/2334280>
- Ministère de la transition écologique et solidaire, Ministère de la cohésion des territoires et des relations avec les collectivités territoriales, 2020a
- Ministère de la transition écologique et solidaire, Ministère de la cohésion des territoires et des relations avec les collectivités territoriales, 2020b
- Miyazaki, T., Hasegawa, S., Kasubuchi, T., 1993. Water flow in soils. Books in soils, plants, and the environment (USA).
- Moletta, R., 2015. La Méthanisation, 3ème ed. Lavoisier, Paris.
- Moore, B., 1981. Principal component analysis in linear systems: Controllability, observability, and model reduction. <https://doi.org/10.1109/TAC.1981.1102568>
- Mora-Naranjo, N., Alamar-Provecho, C., Meima, J., Haarstrick, A., Hempel, D.C., 2003. Experimental investigation and modelling of the effect of sulfate on anaerobic biodegradation processes in municipal solid waste. *Water Sci Technol* 48, 221–227.

- Mora-Naranjo, N., Meima, J.A., Haarstrick, A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.04.006>
- Mortezaei, Y., Amani, T., Elyasi, Sh., 2018. High-rate anaerobic digestion of yogurt wastewater in a hybrid EGSB and fixed-bed reactor: Optimizing through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* 113, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.012>
- Motte, J.-C., Escudié, R., Bernet, N., Delgenes, J.-P., Steyer, J.-P., Dumas, C., 2013. Dynamic effect of total solid content, low substrate/inoculum ratio and particle size on solid-state anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 144, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.057>
- Mu, Y., Yu, H.-Q., Wang, G., 2007. A kinetic approach to anaerobic hydrogen-producing process. *Water Research* 41, 1152–1160. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.047>
- Müller, T.G., Noykova, N., Gyllenberg, M., Timmer, J., 2002. Parameter identification in dynamical models of anaerobic waste water treatment. *Mathematical Biosciences* 177–178, 147–160. [https://doi.org/10.1016/S0025-5564\(01\)00098-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5564(01)00098-0)
- Murto, M., Björnsson, L., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.001>
- Myint, M., Nirmalakhandan, N., Speece, R.E., 2007. Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research* 41, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.026>
- Neves, L., Pereira, M.A., Mota, M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.018>
- Nielsen, H.B., Uellendahl, H., Ahring, B.K., 2007. Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy* 31, 820–830. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.04.004>
- Nordmann, W. (1977). Die Überwachung der Schlammfäulung. KA-Informationen für das Betriebspersonal, Beilage zur Korrespondenz Abwasser 3/77
- O'Connor, P.D.T., 1991. Introduction to Statistical Quality Control (2nd edition), D. C. Montgomery, Wiley, 1991. Number of pages: 702. £49.35, Paperback £17.50. *Quality and Reliability Engineering International* 7, 201–201. <https://doi.org/10.1002/qre.4680070316>
- Oleszkiewicz, J.A., Poggi-Varaldo, H.M., 1997. High-Solids Anaerobic Digestion of Mixed Municipal and Industrial Waste. *Journal of Environmental Engineering* 123, 1087–1092. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:11\(1087\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:11(1087))
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Harmand, J., Steyer, J.-P., Trably, E., Escudié, R., Esposito, G., 2019. Assessing practical identifiability during calibration and cross-validation of a structured model for high-solids anaerobic digestion. *Water Research* 164, 114932. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114932>

- Pauss, A., Andre, G., Perrier, M., Guiot, S.R., 1990. Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. *Appl Environ Microbiol* 56, 1636–1644.
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of Anaerobic Treatment. *Water Sci Technol* 24, 35–59. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0217>
- Peres, C.S., Sanchez, C.R., Matumoto, C., Schmidell, W., 1992. Anaerobic Biodegradability of the Organic Components of Municipal Solid Wastes (OFMSW). *Water Sci Technol* 25, 285–293. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0160>
- Peultier, P., 2013. Réacteur à méthanisation à ossature bois. EP2660311 A1
- Pezzolla, D., Di Maria, F., Zadra, C., Massaccesi, L., Sordi, A., Gigliotti, G., 2017. Optimization of solid-state anaerobic digestion through the percolate recirculation. *Biomass and Bioenergy* 96, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.11.012>
- Pommier, S., Chenu, D., Quintard, M., 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, 473–482. <https://doi.org/10.1002/bit.21241>
- Pommier, S., Llamas, A.M., Lefebvre, X., 2010. Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials. *Bioresource Technology* 101, 463–468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.034>
- Pullammanappallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G., Svoronos, S.A., 2001. Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology* 78, 165–169. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00187-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00187-5)
- Qu, X., Vavilin, V.A., Mazéas, L., Lemunier, M., Duquennoi, C., He, P.-J., Bouchez, T., 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.008>
- Rakotoniaina, V.A., 2012. Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires: expérimentation et modélisation (PhD Thesis). La Réunion.
- Ramirez, I., Steyer, J.P., 2008. Modeling microbial diversity in anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 57, 265–270. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.055>
- Ramirez, I., Volcke, E.I.P., Rajinikanth, R., Steyer, J.-P., 2009. Modeling microbial diversity in anaerobic digestion through an extended ADM1 model. *Water Research* 43, 2787–2800. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.034>
- Rao, M.S., Singh, S.P., Singh, A.K., Sodha, M.S., 2000. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Applied Energy* 66, 75–87. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(99\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(99)00056-2)

- Rao, P.V., Baral, S.S., 2011. Experimental design of mixture for the anaerobic co-digestion of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal* 172, 977–986. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.010>
- Raposo, F., De la Rubia, M.A., Fernández-Cegri, V., Borja, R., 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 861–877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Raposo, F., Fernández-Cegri, V., Rubia, M.A.D. la, Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., Wilde, V. de, 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, 1088–1098. <https://doi.org/10.1002/jctb.2622>
- Ribeiro, T., Cresson, R., Pommier, S., Preys, S., André, L., Béline, F., Bouchez, T., Bougrier, C., Buffière, P., Cacho, J., Camacho, P., Mazéas, L., Pauss, A., Pouech, P., Rouez, M., Torrijos, M., 2020. Measurement of Biochemical Methane Potential of Heterogeneous Solid Substrates: Results of a Two-Phase French Inter-Laboratory Study. *Water* 12, 2814. <https://doi.org/10.3390/w12102814>
- Riggio S., Torrijos M., Debord R., Esposito G., Van Hullebusch E.D., Steyer J.P., Escudie R., 2017. Mesophilic anaerobic digestion of several types of spent livestock bedding in a batch leach-bed reactor: substrate characterization and process performance. *Waste management*. 59 : 129-139.
- Riggio, S., Hernández-Shek, M.A., Torrijos, M., Vives, G., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Steyer, J.P., Escudie, R., 2017a. Comparison of the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of spent cow bedding in leach-bed reactors. *Bioresource Technology* 234, 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.056>
- Riggio, S., Torrijos, M., Vives, G., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Steyer, J.P., Escudie, R., 2017b. Leachate flush strategies for managing volatile fatty acids accumulation in leach-bed reactors. *Bioresource Technology* 232, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.060>
- Rocamora, I., Wagland, S.T., Villa, R., Simpson, E.W., Fernández, O., Bajón-Fernández, Y., 2020. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology* 299, 122681. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>
- Ruiz, G., Castellano, M., González, W., Roca, E., Lema, J.M., 2005. Anaerobic digestion process parameter identification and marginal confidence intervals by multivariate steady state analysis and bootstrap, in: Puigjaner, L., Espuña, A. (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering, European Symposium on Computer-Aided Process Engineering-15*, 38 European Symposium of the Working Party on Computer Aided Process Engineering. Elsevier, pp. 1327–1332. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(05\)80063-X](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(05)80063-X)
- Saady, N.M.C., Massé, D.I., 2016. Starting-up low temperature dry anaerobic digestion of cow feces and wheat straw. *Renewable Energy* 88, 439–444. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.066>
- Salminen, E., Rintala, J., 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology, Reviews Issue* 83, 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00199-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00199-7)

- Sanders, W., 2001. Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates. Wageningen, Wageningen University.
- Sanders, W.T.M., Geerink, M., Zeeman, G., Lettinga, G., 2000. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Sci Technol* 41, 17–24. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0051>
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J., Genuchten, M.T. van, 1991. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review. *Water Resources Research* 27, 2287–2307. <https://doi.org/10.1029/91WR01034>
- Savant, D.V., Ranade, D.R., 2004. Application of *Methanobrevibacter acididurans* in anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 50, 109–114.
- Sbarciog, M., Loccufier, M., Noldus, E., 2010. Determination of appropriate operating strategies for anaerobic digestion systems. *Biochemical Engineering Journal* 51, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.06.016>
- Schlüter, T., 2016. Fermenteur, installation et procédé de production de biogaz. EP2975112A1 patent.
- Schweich D., Sardin M., 1986. Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement In : AIEA. Les mécanismes d'interaction solide – liquide et leur modélisation : Applications aux études de migration en milieu aqueux. Vienne : AIEA, pp. 59-107.
- Shahriari H., Warith M., Hamoda M., Kennedy K.J., 2012. Effect of leachate recirculation on mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Waste management*; 32 : 400-403.
- Shen, D.S., Liu, X.W., 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. *J Hazard Mater* 125, 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.034>
- Shewani, A., Horgue, P., Pommier, S., Debenest, G., Lefebvre, X., Gandon, E., Paul, E., 2015. Assessment of percolation through a solid leach bed in dry batch anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology* 178, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.017>
- Shi, X., Ji, L., Zhu, D., 2010. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environ Pollut* 158, 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.036>
- Siegert, I., Banks, C., 2005. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochemistry* 40, 3412–3418. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.025>
- Šimůnek, J., Genuchten, M.T. van, 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* 7, 782–797. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0074>
- Siriwongrungson, V., Zeng, R.J., Angelidaki, I., 2007. Homoacetogenesis as the alternative pathway for H₂ sink during thermophilic anaerobic degradation of butyrate under suppressed methanogenesis. *Water Res* 41, 4204–4210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.037>
- Smith, S.A., Stöckle, C.O., 2010. Self-consistent liquid-to-gas mass transfer calculations. *Bioresource Technology* 101, 9361–9365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.025>

- Stams, A.J.M., Plugge, C.M., de Bok, F. a. M., van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H., Weijma, J., 2005. Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Sci Technol* 52, 13–20.
- Strik, D.P.B.T.B., Domnanovich, A.M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.12.008>
- Strömberg, S., Nistor, M., Liu, J., 2015. Early prediction of Biochemical Methane Potential through statistical and kinetic modelling of initial gas production. *Bioresource Technology* 176, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.033>
- Sun, H., Wu, S., Dong, R., 2016. Monitoring Volatile Fatty Acids and Carbonate Alkalinity in Anaerobic Digestion: Titration Methodologies. *Chemical Engineering & Technology* 39, 599–610. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500293>
- Thual, J., 2013. État des lieux des projets biogaz par cogénération bénéficiant d'un récépissé d'identification ADEME. Bilan national des projets biogaz au 1er juillet 2013.
- Tong, X., Smith, L.H., McCarty, P.L., 1990. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass* 21, 239–255. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(90\)90075-U](https://doi.org/10.1016/0144-4565(90)90075-U)
- Toride, N., Leij, F.J., Genuchten, M.T. van, 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resources Research* 29, 2167–2182. <https://doi.org/10.1029/93WR00496>
- Torkzaban, S., Bradford, S.A., van Genuchten, M.Th., Walker, S.L., 2008. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology* 96, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.10.006>
- Torregrossa, M., 2020. Le biométhane en France en 2020 : Evolution et impact du Covid-19. *Gaz-Mobilite.fr*. <https://www.gaz-mobilite.fr/actus/biomethane-france-2020-evolution-impact-covid-19-2612.html> (consulté le 09/11/20).
- Town, J.R., Links, M.G., Fonstad, T.A., Dumonceaux, T.J., 2014. Molecular characterization of anaerobic digester microbial communities identifies microorganisms that correlate to reactor performance. *Bioresource Technology* 151, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.070>
- Valentini, A., Garuti, G., Rozzi, A., Tilche, A., 1997. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach. *Water Science and Technology, Anaerobic Digestion VIII* 36, 239–246. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00528-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00528-3)
- Van Genuchten, M.Th., Wierenga, P.J., 1976. Mass transfer studies in sorbous porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal Vol* 40.
- Van Langerak, E.P.A., Ramaekers, H., Wiechers, J., Veeken, A.H.M., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., 2000. Impact of location of CaCO₃ precipitation on the development of intact anaerobic sludge. *Water Research* 34, 437–446. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00154-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00154-2)

- Van Rensburg, P., Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., 2003. Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. *Water Research* 37, 3087–3097. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00173-8)
- Vavilin, V., 2004. Modeling solid waste decomposition. *Bioresource Technology* 94, 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.034>
- Vavilin, V.A., Angelidaki, I., 2005. Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnology and Bioengineering* 89, 113–122. <https://doi.org/10.1002/bit.20323>
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management* 28, 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V.A., Lokshina, L.Y., Flotats, X., Angelidaki, I., 2007. Anaerobic digestion of solid material: Multidimensional modeling of continuous-flow reactor with non-uniform influent concentration distributions. *Biotechnology and Bioengineering* 97, 354–366. <https://doi.org/10.1002/bit.21239>
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Y., Pavlostathis, S.G., Barlaz, M.A., 2003. Distributed model of solid waste anaerobic digestion: effects of leachate recirculation and pH adjustment. *Biotechnol Bioeng* 81, 66–73. <https://doi.org/10.1002/bit.10450>
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Y., Rintala, J.A., Lyberatos, G., 2001. Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion. *Water Res* 35, 4247–4251. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00148-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00148-8)
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Ya., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* 56, 229–237. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X)
- Vavilin, V.A., Schelkanov, M.Y., Lokshina, L.Y., Rytov, S.V., Jokela, J., Salmine, E., 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 Sci Technol* 45, 249–254.
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Rytov, S.V., 1995. Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 52, 25–32. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)00148-T](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00148-T)
- 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
- Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology* 69, 249–254. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00188-6)
- Veeken, A.H.M., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, H.V.M., 2000. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering* 126, 1076–1081. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:12\(1076\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:12(1076))

- Velázquez-Martí, B., W. Meneses-Quelal, O., Gaibor-Chavez, J., Niño-Ruiz, Z., 2019. Review of Mathematical Models for the Anaerobic Digestion Process, in: Rajesh Banu, J. (Ed.), *Anaerobic Digestion*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80815>
- Voß, E., Weichgrebe D. Rosenwinkel, K.-H., 2009. FOS/TAC–Deduction, Methods, Application and Significance, InternationaleWissenschaftskonferenz. Biogas Science 2009 – Science meets Practice”, LfL-Bayern, 2-4. 12.09, Erding. (http://www.ve-gmbh.de/_cms/images/stories/vegmbh_documents/FOS-TAC-DeductionMethodsApplicationSignificance-EVoss.Pdf)
- Walters, F.H., Deming, S., 1985. Window diagrams versus the sequential simplex method : which is correct ? *Anal. Chim. Acta (NL)* 167 p. 361.
- Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., Ren, G., Han, X., 2013. Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design. *Bioresource Technology* 131, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.174>
- Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Meng, L., 2009. Effects of volatil fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and Bioenergy* 33, 848–853. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.007>
- Wang, Z., Xu, F., Li, Y., 2013. Effects of total ammonia nitrogen concentration on solid-state anaerobic digestion of corn stover. *Bioresource Technology* 144, 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.106>
- Wasynczuk, O., Decarlo, R.A., 1981. The component connection model and structure preserving model order reduction. *Automatica* 17, 619–626. [https://doi.org/10.1016/0005-1098\(81\)90033-9](https://doi.org/10.1016/0005-1098(81)90033-9)
- Weiland, P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* 85, 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Whitaker, F., 2017. Sustainable development goals United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization UNESCO special envoy for peace and reconciliation, UNESCO Task Force on the 2030 agenda for sustainable development.
- Williams, J., Williams, H., Dinsdale, R., Guwy, A., Esteves, S., 2013. Monitoring methanogenic population dynamics in a full-scale anaerobic digester to facilitate operational management. *Bioresource Technology* 140, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.089>
- Woodman N.D., Rees-White T.C., Stringfellow A.M., Beaven R.P., Hudson A.P., 2015. Multiple-tracer tests for contaminant transport process identification in saturated municipal solid waste.» *Waste Management*; 38 : 250-262.
- Xie, S., Lawlor, P.G., Frost, J.P., Hu, Z., Zhan, X., 2011. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. *Bioresource Technology* 102, 5728–5733. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.009>
- Xu, F., Li, Y., Wang, Z.-W., 2015. Mathematical modeling of solid-state anaerobic digestion. *Progress in Energy and Combustion Science* 51, 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.09.001>

- Xu, F., Wang, Z.-W., Li, Y., 2014a. Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters. *Bioresource Technology* 173, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.090>
- Xu, F., Wang, Z.-W., Tang, L., Li, Y., 2014b. A mass diffusion-based interpretation of the effect of total solids content on solid-state anaerobic digestion of cellulosic biomass. *Bioresource Technology* 167, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.114>
- Yang, L., Xu, F., Ge, X., Li, Y., 2015. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44, 824–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.002>
- Yu, H.Q., Fang, H.H.P., 2003. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Res* 37, 55–66. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00256-7](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00256-7)
- Yu, Y., Park, B., Hwang, S., 2004. Co-digestion of lignocellulosics with glucose using thermophilic acidogens. *Biochem. eng. j* 18, 225–229.
- Zaher, U., Li, R., Jeppsson, U., Steyer, J.-P., Chen, S., 2009. GISCOD: General Integrated Solid Waste Co-Digestion model. *Water Research* 43, 2717–2727. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.018>
- Zayed, G., Winter, J., 2000. Inhibition of methane production from whey by heavy metals – protective effect of sulfide. *Appl Microbiol Biotechnol* 53, 726–731. <https://doi.org/10.1007/s002530000336>
- Zeshan, null, Karthikeyan, O.P., Visvanathan, C., 2012. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresour Technol* 113, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.028>
- Zhang, B., He, P.-J., Lü, F., Shao, L.-M., Wang, P., 2007. Extracellular enzyme activities during regulated hydrolysis of high-solid organic wastes. *Water Res* 41, 4468–4478. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.061>
- Zhang, L.-P., Zhang, J., Li, C.-H., Bao, J., 2014. Rheological characterization and CFD modeling of corn stover–water mixing system at high solids loading for dilute acid pretreatment. *Biochemical Engineering Journal* 90, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.06.018>
- Zhou, H., Ying, Z., Cao, Z., Liu, Z., Zhang, Z., Liu, W., 2020. Feeding control of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and corn silage performed by rule-based PID control with ADM1. *Waste Management* 103, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.021>
- Zinder, S.H., 1993. Physiological ecology of methanogens. *Methanogenesis : Ecology, physiology, biochemistry and genetic*. J.G. Ferry, Chapman & Hall: 128-206.
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., Riet, K. van 't, 1990. Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1875–1881.
- Hafner, S.D., Fruteau de Laclos, H., Koch, K., Holliger, C., 2020. Improving Inter-Laboratory Reproducibility in Measurement of Biochemical Methane Potential (BMP). *Water* 12, 1752. <https://doi.org/10.3390/w12061752>

Koch, K., Lippert, T., Drewes, J.E., 2017. The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. *Bioresource Technology* 243, 457–463. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.142>

Coarita Fernandez, Helen, Amaya Ramirez, D., Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2020a. Methods for the Evaluation of Industrial Mechanical Pretreatments before Anaerobic Digesters. *Molecules* 25, 860. <https://doi.org/10.3390/molecules25040860>

Coarita Fernandez, H., Teixeira Franco, R., Bayard, R., Buffiere, P., 2020b. Mechanical Pre-treatments Evaluation of Cattle Manure Before Anaerobic Digestion. *Waste Biomass Valor* 11, 5175–5184. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01022-4>