



HAL
open science

Évaluation des limites d'un digesteur biogaz pour une utilisation flexible dans un réseau local de production d'énergie

Wendy Laperrière

► **To cite this version:**

Wendy Laperrière. Évaluation des limites d'un digesteur biogaz pour une utilisation flexible dans un réseau local de production d'énergie. Sciences du Vivant [q-bio]. Université de Montpellier, 2017. Français. NNT: . tel-02788146

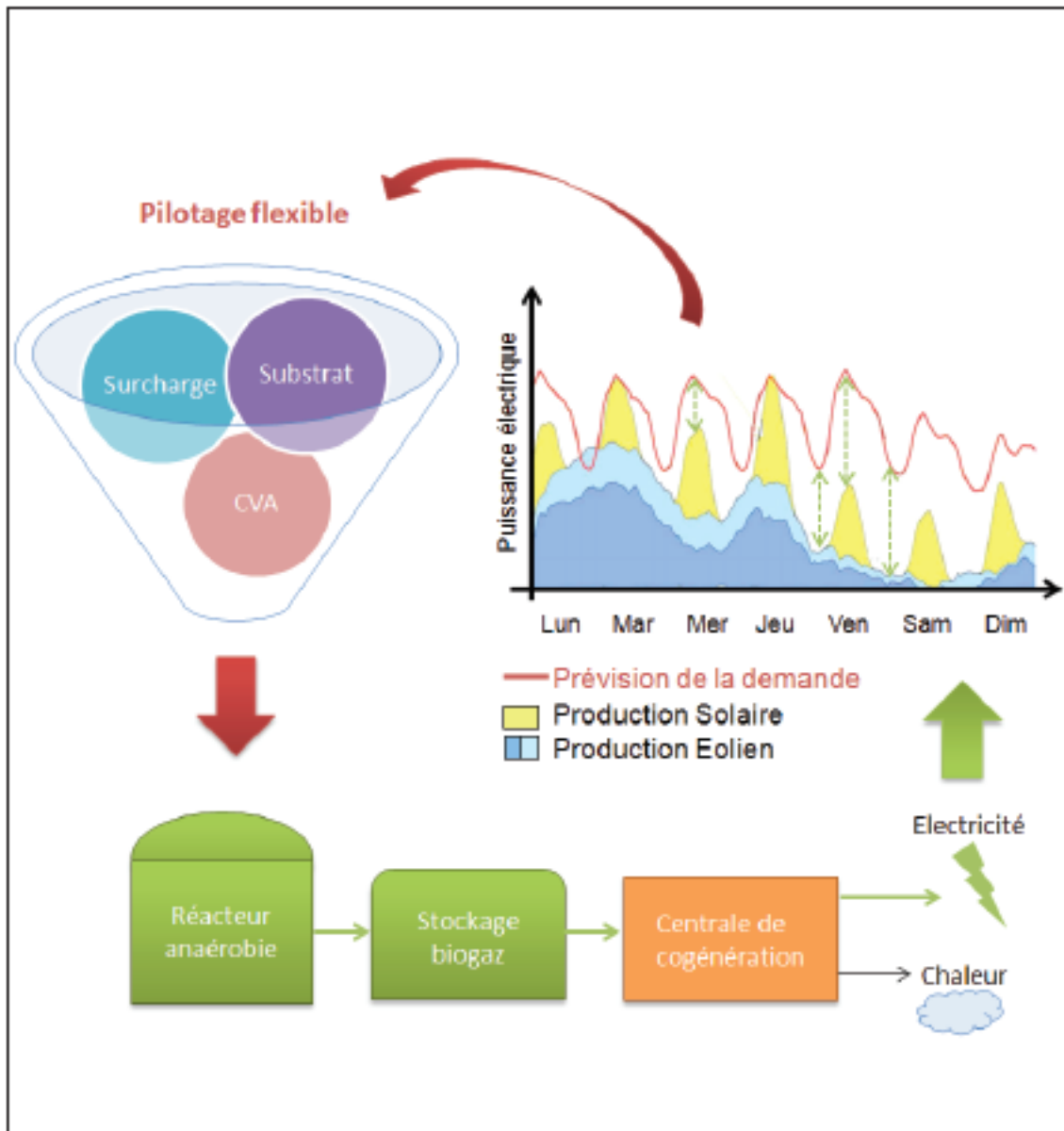
HAL Id: tel-02788146

<https://hal.inrae.fr/tel-02788146>

Submitted on 5 Jun 2020

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

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



EVALUATION DES LIMITES D'UN DIGESTEUR BIOGAZ POUR UNE UTILISATION FLEXIBLE DANS UN RÉSEAU LOCAL DE PRODUCTION D'ÉNERGIE

EVALUATION OF LIMITS IN ANAEROBIC REACTORS FOR A FLEXIBLE USE IN A LOCAL POWER GENERATION NETWORK

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Génie des Procédés

École doctorale GAIA

Unité de recherche UR0050 LBE INRA

Évaluation des limites d'un digesteur biogaz pour une
utilisation flexible dans un réseau local de production
d'énergie

Présentée par Wendy LAPERRIERE

Le 28 Novembre 2017

Sous la direction de Jean-Philippe STEYER

Devant le jury composé de

Mme Sylvie GILLOT, Directrice de Recherche, IRSTEA Lyon
Mr André PAUSS, Professeur, UTC Compiègne
Mme Claire DUMAS, Chargée de recherche, LISBP Toulouse
Mr Marc HERAN, Professeur, IEM Montpellier
Mr Jean-Philippe STEYER, Directeur de Recherche, LBE Narbonne
Mr Michel TORRIJOS, Ingénieur de Recherche, LBE Narbonne
Mr Bruno PECHINE, Ingénieur de Recherche, EDF R&D EIFER Karlsruhe

Rapportrice
Rapporteur
Examinatrice
Président du Jury
Directeur de thèse
Encadrant
Encadrant



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

RESUME DE LA THESE

Avec l'augmentation de la part des énergies renouvelables intermittentes (solaire et éolien) dans les mix énergétiques, des problèmes dans la stabilité de la fourniture d'électricité peuvent se présenter. La solution pour compenser ces fluctuations réside dans la production flexible de biogaz. Le biogaz peut en effet être stocké puis utilisé en période de demande; sa production doit donc être assurée de manière flexible, contrairement à ce qui est fait actuellement sur la majorité des digesteurs. L'objectif de la thèse était d'étudier et de déterminer les limites de digesteurs biogaz en fonctionnement flexible. Trois réacteurs de 15L, alimentés avec trois mélanges différents de deux substrats solides, ont été alimentés pendant 550 jours en fonctionnement flexible. Il a été démontré au cours de cette thèse que le fonctionnement flexible avec des surcharges organiques ponctuelles n'avait aucune incidence négative à long terme sur la production de méthane. La flexibilité instantanée a été définie comme la marge entre le maximum de production sur un réacteur et sa production de base. Elle a été fortement influencée par la charge de base du réacteur et par les cinétiques de dégradation des substrats utilisés en surcharge, mais très peu par l'intensité des surcharges appliquées. L'utilisation de substrats rapidement dégradables en surcharge a permis d'atteindre un maximum de production de 1 à 1,2 $L_{CH_4}/L_{réacteur}\cdot j$ dans les premières 24 heures, même sur des réacteurs alimentés de base avec du fumier, conduisant à des flexibilités allant de +92 à +150%. Ce plafond dépend de la vitesse d'hydrolyse des substrats et il peut être relevé en utilisant des composés plus simples à dégrader en surcharge (type glycérol). Un mode opératoire prêt à être validé sur des installations pilote a été défini ; il précise la démarche à suivre pour la détermination du maximum de production et le niveau de la charge de base à adopter, pour une flexibilisation optimale de la production de méthane sur les CSTR. Un modèle simple, basé sur deux vitesses de dégradation, a également été développé et proposé pour simuler un fonctionnement flexible sur un réacteur.

THESIS ABSTRACT

With the increasing share of intermittent renewable energies in the electricity mix, some stability problems are expected in the grid. The solution consists in using biogas as buffer energy. Biogas can be stored, then used on-demand. As the storage is limited, biogas production should be flexible. The aim of this thesis was to study and determine the limits of anaerobic reactors in a flexible operation. Three 15L reactors, fed with three different mixtures of two solid substrates, were fed for 550 days in flexible operation. It was demonstrated in this thesis that flexible operation with one-off overloads had no negative impact on methane production on long-term. The flexibility was defined as the margin between the maximum production on a reactor and its baseload production. It was strongly influenced by the baseload of the reactor and the substrates used in overloads, but not by the intensity of the overloads applied. The use of readily degradable substrates in overloads allowed a maximum production of 1 to 1.2 $L_{CH_4}/L_{reactor}\cdot d$ to be achieved in the first 24 hours, even in reactors fed mainly with manure, leading to flexibility ranging from +92 to + 150%. This ceiling depends on the rate of hydrolysis of the substrates. It can be increased by using compounds that are of a simpler structure (glycerol for example). An operational strategy ready to be validated on pilot plants has been defined; it specifies the approach for the determination of the maximum production and the level of the baseload to be adopted, for an optimal flexibilization of the methane production on CSTRs. A simple model, based on two degradation rates, has also been developed to simulate flexible operation of anaerobic reactors.

Jack of all trades, master of none

But better than a master of one.

Proverbe anglais.

REMERCIEMENTS

On pourrait croire que trois années passées à travailler sur un seul sujet, c'est plutôt long. Elles sont passées en un éclair au LBE. Ce manuscrit représente l'aboutissement de cette expérience et il n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de nombreuses personnes.

Tout d'abord, merci à Jean-Philippe Steyer, mon directeur de thèse, d'avoir rendu possible des travaux sur ce sujet, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour ses précieux conseils tout au long de ces trois ans. Même si tout n'a pas été toujours un long fleuve tranquille, ces trois ans ont été une belle expérience, très formatrice, et je peux maintenant dire que je suis très fière d'avoir bossé dans ce laboratoire, et d'y avoir effectué ma thèse.

Un grand merci également à mes deux encadrants, Michel Torrijos et Bruno Péchiné. Merci pour votre soutien, pour toutes les discussions que l'on a eues, pour avoir écouté me plaindre, pour avoir dédramatisé, pour m'avoir rassurée, m'avoir appris plein de choses. Merci également à Cécile Clarenc-Macé et Marta Benito-Garcia, pour avoir eu confiance en moi, pour avoir apprécié mes rapports, pour s'être intéressées au biogaz et pour toutes ces discussions enrichissantes.

Je remercie tout particulièrement Sylvie Gillot et André Pauss, qui ont accepté de rapporter cette thèse et de juger mon travail, et pour les discussions qui s'en sont suivies lors de la soutenance. De même, merci également à Claire Dumas et Marc Héran, qui ont chaleureusement accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je n'aurais pas pu avancer autant dans mes recherches sans les remarques et suggestions des membres de mon comité de thèse, Thierry Ribeiro et Marie-Noëlle Pons, et je les en remercie.

Un énorme merci également à toutes les personnes du LBE qui m'ont aidée à un moment où à un autre de la thèse. Que ce soit pour les batailles administratives (Sylvie, Nadine, Alexandra, Annie, Ouasila, merci d'avoir été là, toujours avec la pêche !), ou pour les aspects techniques : Philippe, merci pour toutes ces discussions et tout ce que tu m'as appris, et pour ta disponibilité de fou, Anaïs, un gros merci pour m'avoir aidé et tout expliqué sur les séquençages, Gaëlle, merci de ta patience et de ta bonne humeur même avec tous les soucis de Dionex. Merci Marjolaine pour ta gentillesse et tes relectures, et Véro pour toutes les réponses aux questions sur les documents et sur l'impression. Merci à Benjamin B. pour son sérieux et son efficacité en stage (profite bien de la Belgique !), à Nathalie pour les conseils sur la microbio, à Eric T. pour les conseils sur la microbio et les blagues âgistes, Eric L. pour toutes les paëllas, à Fred, Denis, Guillaume, et j'en oublie...

L'ambiance au laboratoire n'aurait pas été pareille sans l'accueil que j'ai reçu et les doctorants et ex-doctorants qui en sont responsables ; Julie « Poulette en chef », Elsa et son franc-parler, Elisabeth et son enthousiasme, Violette et ses flamants roses, Quentin et Elias et leurs pulls de Noël, Thibaut et cette passe ratée au beach-volley. Un gros merci à Lucile, tu as été un roc pour moi, j'espère que tu t'éclates bien en Ecosse (et qu'on viendra te voir bientôt).

Un big merci aussi aux compagnons de l'ex-Taudis Joyeux, partenaires infatigables de volley et beach-volley, raclette, rivière, jeux de société, barbecue, Echoppe... Tout ça à la fois. Merci Cyrille pour avoir incarné le rap de Versailles, tout y était, Gabriel pour les paëllas et pour tes aventures qui font rêver (les Philippines !), Flo pour avoir supporté mes blagues sur les roux et pour m'avoir soutenue quand même à la fin de la thèse (tu prendras soin de mon bureau !), et Roman pour tous ces débats enflammés et d'avoir été maître de cérémonie des raclettes (même quand tu n'avais plus faim). Et merci aussi aux co-colocataires, Agustina, Lucia, Claire ! Je suis très très heureuse de vous avoir rencontrées.

Marie-Lou, je dois te remercier pour beaucoup trop de choses ; l'accueil, ta gentillesse, tes explications quand j'étais perdue, ton soutien sans faille, bref pour plein de choses, tu es une amie en or. Et encore bravo pour ta thèse, tu as tout déchiré c'était nickel !

Big-up à mes co-bureaux : Hélène, merci pour le soutien, les boutures, le cerf-volant, d'avoir été toi. La Chine, c'était trop cool et je suis contente de t'avoir accompagnée là-bas! Jordan, merci d'avoir été toi mais d'avoir fait quand même des efforts (change pas, en vrai !). Pablo, bienvenue, et merci pour le maté ! Je sens que tu vas te plaire ici, vemos en Chile ? Un gros merci aussi à mes co-bureaux à EDF, Yulu, Julien et Hoël pour leur gentillesse et le fait de m'avoir intégrée directement à l'équipe.

Et maintenant, les « futurs » ; merci Aurélie pour ta douceur et ta bonne humeur, merci Nico pour ton calme olympien et les débats politiques (ça ne va pas souvent ensemble !), merci Ulysse pour ta gentillesse, tes chemises trop chouettes et pour avoir repris la GC (héhé). Merci aussi à Felipe pour ton sens de l'humour ravageur, et à Yolanda aussi !

Je ne serais pas arrivée au bout de cette thèse sans mes piliers (parfois de bar, parfois pas), arrivées en même temps au LBE : Alice, ton bronkie, tes chats, ton sens de la délicatesse resteront gravés à jamais dans ma mémoire et j'espère te revoir très souvent. Dianou, j'ai eu une chance inouïe de faire un bout de chemin avec toi, pouvoir parler des doutes, des difficultés, mais aussi des bons côtés et de GoT, avec autant de franchise tout en sachant que tu comprenais tout (même lors des moments où je ne savais plus parler), ça n'a pas de prix. Ton soutien a été primordial et j'espère que tu sais que tu peux compter sur moi pour quoi que ce soit. (Je vais débarquer dans ton bureau un jour à 8h du matin au Canada tu verras !)

Mes copains de Toulouse, je vous envoie aussi un gros merci pour avoir supporté mes râleries et pour avoir été là – et pour les chaussettes. Merci Josy, Marine, Rich, Julie, Adri, Alex, Sevan, Chloë, John et Emilie (félicitations !), Batou, Nico, Arnaud, Matt et Juj, Dodo et Bertrand...

Je voudrais aussi remercier mes parents pour avoir eu confiance en moi quand je me suis embarquée dans cette thèse. Mon père pour m'avoir dit que ça se passerait bien même dans les moments où ça ne se passait pas bien, ma mère pour m'avoir dit de ne rien lâcher. Tout ça n'aurait pas été possible parce que vous m'avez encouragée à faire des études (bon, maintenant, normalement, respirez c'est fini ! ☺) Et à mes frères Sonny et Jérémy aussi.

Egalement un gros merci à toute la belle-famille, Andrée et Miguel pour avoir toujours pris des nouvelles de mon moral, pour l'accueil aussi, que ce soit à Paris ou à Montpellier, Alex et Sarah pour les séances de voile en mer ou d'apéro au port, Sam et Emilie pour toute l'aide proposée, Alison pour la douceur.

Et enfin, qu'aurais-je fait sans ton soutien inconditionnel, Ben ? Je ne peux pas écrire de mots assez justes pour te remercier d'être comme tu es et de me rendre heureuse ; pour m'avoir suivie, pour pouvoir parler de tout sans fard, pour être ma maison, pour faire ce chemin avec moi, pour ta confiance. Un énorme merci du fond du cœur ; quoi qu'il adienne maintenant, le fait de tout partager avec toi rend le futur beaucoup plus serein. Vivement le départ !

SOMMAIRE

Sommaire	1
Liste des Figures	5
Liste des Tableaux	9
Liste des abréviations	10
Introduction	11
Chapitre I : Synthèse bibliographique	15
1. Contexte énergétique.....	16
2. Production du biogaz.....	19
2.1 La méthanisation : une cascade de procédés	19
2.2 Outils pour la conduite et le contrôle-commande	21
3. Le biogaz dans la production actuelle et future d'énergie en Europe	24
3.1 Contexte Allemand	24
3.2 Contexte français.....	27
4. Solutions pour la flexibilisation de la production d'électricité	28
4.1 Techniques de stockage du biogaz	28
4.2 Techniques de flexibilisation de production	31
5. Discussion sur les méthodes existantes	41
5.1 Récapitulatif	42
5.2 Faisabilité du couplage stockage – intrants variables.....	44
5.3 Des limites en fonctionnement flexible ?	47
6. Conclusion de la synthèse bibliographique : verrous et enjeux	49
Chapitre II : Matériel & Méthodes	53
1. Installation expérimentale : les réacteurs	54
2. Substrats utilisés	56
3. Conduite des réacteurs.....	59

Sommaire

3.1	Inoculum utilisé	59
3.2	Alimentation des réacteurs.....	60
4.	Surcharges effectuées	61
5.	Echantillonnage et analyses sur les boues.....	61
6.	Analyse du biogaz produit	63
7.	Analyse des résultats.....	63
Chapitre III : Fonctionnement à long terme des réacteurs		67
1.	Introduction	68
2.	Choix des substrats des trois réacteurs.....	68
3.	Fonctionnement de base du réacteur « rapide»	72
3.1	Evolution des paramètres internes	72
3.2	Production de méthane	74
4.	Fonctionnement de base du réacteur « intermédiaire »	75
4.1	Evolution des paramètres internes	75
4.2	Production de méthane	76
5.	Fonctionnement de base du réacteur « lent »	77
5.1	Evolution des paramètres internes	77
5.2	Production de méthane sur le long terme	79
6.	Conclusions sur la stabilité à long terme des réacteurs.....	79
Chapitre IV – Flexibilité du réacteur rapide		83
1.	Introduction	84
2.	Impact de la charge de base sur la flexibilité du réacteur.....	84
3.	Paramètres influençant la flexibilité à une charge de base faible	87
3.1	Stabilisation du réacteur.....	87
3.2	Effet de l’amplitude de la surcharge.....	88
3.3	Effet du substrat utilisé.....	90
4.	Paramètres influençant la flexibilité à une charge de base haute.....	92
4.1	Effet de l’amplitude de la surcharge.....	92

4.2	Effet du substrat utilisé.....	96
5.	Conclusions sur la flexibilité du réacteur rapide.....	100
Chapitre V : Flexibilité du réacteur lent et du réacteur intermédiaire.....		105
1.	Introduction.....	106
2.	Etude de la flexibilité du réacteur lent.....	106
2.1	Résultats à charge de base faible.....	107
2.2	Influence de la charge de base.....	110
2.3	Résultats à charge de base haute : influence des substrats.....	112
3.	Flexibilité du réacteur intermédiaire.....	124
3.1	Résultats à charge de base faible.....	124
3.2	Influence de la charge de base.....	128
3.3	Résultats à charge de base haute : influence des substrats.....	129
4.	Influence du substrat de base.....	134
5.	Conclusion sur la flexibilité de réacteurs alimentés avec des substrats lentement dégradables	136
5.1	Synthèse des résultats obtenus.....	136
5.2	Conclusions.....	138
Chapitre VI : Discussion générale et stratégie opératoire.....		141
1.	Synthèse des résultats obtenus sur les trois réacteurs.....	142
1.1	Flexibilité des réacteurs.....	142
1.2	Compromis entre flexibilité et production de base.....	147
2.	Mode opératoire de la flexibilisation d'une installation.....	151
2.1	Champs d'applications de la méthode.....	151
2.2	Matériel & caractérisation de déchets.....	152
2.3	Test d'activité : détermination des limites du réacteur.....	153
2.4	Adaptation de la charge de base en fonction des résultats.....	153
2.5	Surcharges : combien, avec quoi, quand ?.....	154
Chapitre VII : Proposition d'un modèle simplifié pour la simulation du fonctionnement flexible..		157

Sommaire

1.	Introduction	158
2.	Développement du modèle	158
2.1	Hypothèses utilisées pour le modèle.....	158
2.2	Détermination des variables & paramètres du modèle	160
3.	Validation du modèle en continu : réacteur « rapide »	167
3.1	Détermination des paramètres sur une semaine-contrôle.....	167
3.2	Validation du jeu de paramètres à CVA haute	171
3.3	Validation en conditions flexibles.....	173
4.	Discussion et perspectives.....	181
4.1	Alimentation avec des substrats à cinétiques différentes	181
4.2	Alimentation avec des substrats lentement dégradables	183
4.3	Conclusion : critiques du modèle & perspectives	190
	Conclusion générale et perspectives	193
	Références	199

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Capacité cumulative installée en renouvelables mondiale sur la période 2000-2015 (World Energy Council, 2016)	16
Figure 2 : Investissements globaux dans les énergies renouvelables : comparaison entre les pays dits développés et en développement, sur la période 2004-2015 (World Energy Council, 2016).....	17
Figure 3 : Modélisation de la superposition de la production d'électricité (en vert) et de la demande, en fonction du taux d'Enr variables (Stolpp, 2014)	18
Figure 4 : Schéma des principales étapes biochimiques de la digestion anaérobie (Cabezas 2015)	20
Figure 5: Procédés biochimiques et physico-chimiques pris en compte dans le modèle ADM1.....	21
Figure 6 : Comparaison de différents modèles sur une période de 250 jours en régime non stable avec les données expérimentales (a: production de biogaz, b: concentration en acide acétique, c :pH et d : ammoniacque) (Weinrich and Nelles, 2014)	23
Figure 7 : Répartition des sources d'énergie renouvelables dans la fourniture d'électricité en Europe en 2014 (source : BMWI 2015).....	24
Figure 8 : Schéma de l'utilisation temporelle des différents types de puissance de réglage (Weiland, 2016).....	26
Figure 9 : Schéma de principe des Blue FEED et BONSAI (Oester 2014).....	29
Figure 10 : Simplification du processus de "méthanation dynamique": a) production de chaleur et d'électricité en cogénération dans les périodes de demande et b) production de biométhane durant les périodes de faible demande (Jürgensen et al., 2015).....	30
Figure 11 : Matrices sur une semaine représentant l'énergie à fournir, par heures (24 barres) et par jour, suivant différentes optimisations (Barchmann 2016)	31
Figure 12 : Simulation d'une utilisation alternée d'une ou deux cogénération optimisée en fonction du prix constaté sur le marché SPOT sur une installation de 530 kW et un stockage de gaz de 2000m ³ (Braun et al., 2014).....	32
Figure 13 : Schéma de l'installation ReBi (Hahn 2014).....	33
Figure 14 : Schéma de l'installation à double étage batch (Hahn 2014).....	34
Figure 15 : Schéma de principe de l'installation IFBB (Hahn 2014).....	34
Figure 16 : Bilan matière du processus IFBB (Hahn et al., 2014).....	35
Figure 17 : Rendement spécifique méthane et cumul de méthane produit par différentes sortes d'ensilage sur un batch de 28 jours (rs : cumul, y : rendement) (Hahn et al., 2014b).....	40
Figure 18: Schéma reprenant les différentes tranches temporelles concernées par la flexibilisation et le positionnement de certaines solutions par rapport à ces demandes (FM : feed management) (Dezera 2016 & Barchmann 2016, adapté de Weiland 2016).....	44
Figure 19 : Comparaison de la modélisation de demande de volume de stockage en fonction des différents scenarios testés et des résultats expérimentaux, avec un fonctionnement de réacteur flexible et un fonctionnement continu (Mauky 2014)	46
Figure 20 : Vue éclatée d'un réacteur utilisé pour la digestion anaérobie de déchets solides	54
Figure 21 : Schéma d'une installation expérimentale utilisée comprenant le réacteur, le thermostat et le compteur de gaz	55
Figure 22 : Photo et schéma des compteurs Ritter utilisés; 1 : écran LCD 2 : sortie du signal, 3 : entrée du gaz, 4 : sortie du gaz, 9 : micro-capillaire, 11 : aimant permanent, 12 : chambre contenant un liquide, 13 : cellule de mesure.....	56
Figure 23 : Photos des quatre substrats (gazon, carotte, lisier, fumier) utilisés dans l'alimentation de base des réacteurs après broyage et décongélation.....	56

Liste des Figures

Figure 24: Charge de base appliquée au réacteur rapide et jours correspondants aux temps de séjour effectués.....	60
Figure 25 : Exemple de traitement de données de production de gaz sur une surcharge: découpage en 24 heures, calcul du méthane produit et comparaison avec une semaine contrôle. La surcharge est effectuée à t=0.....	65
Figure 26 : Courbes de production de biogaz nette sur des batch de cinq substrats ($S_0=1\text{gVS/L}$)	70
Figure 27 : Evolution des paramètres dans le digesteur alimenté avec le mélange de gazon et de carotte durant 586 jours. 73	
Figure 28 : Evolution des paramètres du réacteur intermédiaire alimenté avec du gazon et du fumier sur 550 jours.....	75
Figure 29 : Evolution des paramètres dans le réacteur lent alimenté avec du fumier et du lisier sur 550 jours.....	78
Figure 30 : Production de méthane après deux surcharges par le réacteur rapide, a) + $4,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à une charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ b) + $3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	85
Figure 31 : Productions maximales de méthane après des surcharges de $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec des carottes et temps nécessaire pour consommer 80% de la surcharge appliquée pour le réacteur rapide à une charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	88
Figure 32 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur rapide en fonction de la surcharge appliquée, à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne de production contrôle est représentée par une barre horizontale.....	89
Figure 33 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz pendant une semaine pour le réacteur rapide à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ suite à deux surcharges de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ en carotte et mélange de base	90
Figure 34 : Production de méthane calculée après deux surcharges de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec le mélange de base (a) et avec des carottes (b) pour le réacteur rapide à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	91
Figure 35 : Evolution des cinétiques de production de biogaz pour le réacteur rapide à une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pour deux semaines-contrôle et pour des surcharges allant de $+2,5$ à $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec des carottes.....	93
Figure 36 : Production de méthane lors de surcharges croissantes de $+2,5$ à $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec des carottes sur le réacteur rapide, à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	94
Figure 37 : Cinétiques de production de biogaz après des surcharges avec de l'ensilage de maïs ou du glycérol, sur le réacteur rapide à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, comparées avec une cinétique de semaine-contrôle.	96
Figure 38 : Métabolisme de la fermentation du glycérol en composés directement transformables en méthane (en vert) et propionate (en rouge) (adapté de Viana et al., 2012).....	98
Figure 39 : Production de méthane journalière du réacteur rapide à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ après des surcharges effectuées avec de l'ensilage et du glycérol.....	99
Figure 40 : Récapitulatif des activités maximales journalières en $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L}_{\text{réacteur}\cdot\text{j}}$ relevées au cours du temps lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 586 jours.	101
Figure 41 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur lent en fonction de la surcharge appliquée, à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne des productions journalières de base est représentée sous la forme d'une barre horizontale.	108
Figure 42 : Production de méthane journalière du réacteur lent après trois surcharges effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	109
Figure 43 : Cinétiques de production de biogaz du réacteur lent après 3 surcharges effectuées avec des carottes à une CVA de $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	110
Figure 44 : Production de méthane journalière après une surcharge de mélange de base de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, à (a) une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ et (b) une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	111
Figure 45 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à quatre surcharges effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	113

Liste des Figures

Figure 46 : Production de méthane journalière du réacteur lent après quatre surcharges successives effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	114
Figure 47 : Résultats des séquençages qualitatifs (à gauche) et quantitatif (à droite) des populations de bactéries (haut) et d'archées (bas) présentes dans les échantillons du digestat avant les surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat carotte.....	116
Figure 48: Résultats des séquençages des populations d'archées présentes dans les échantillons du digestat du réacteur rapide et du réacteur lent après la période d'expérimentation	118
Figure 49 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à deux surcharges successives effectuées avec le substrat ensilage	119
Figure 50 : Production de méthane journalière du réacteur lent après deux surcharges successives effectuées avec le substrat ensilage de maïs à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	120
Figure 51: Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à deux surcharges successives effectuées avec le substrat glycérol à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	122
Figure 52: Production de méthane journalière du réacteur lent après deux surcharges successives effectuées avec le substrat glycérol à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	124
Figure 53 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz du réacteur intermédiaire après deux surcharges de même intensité effectuées avec le mélange de base et le substrat carotte, sur une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	125
Figure 54 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec : a- le mélange de base et b- le substrat carotte, à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	126
Figure 55 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur intermédiaire en fonction de la surcharge appliquée, à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne des productions journalières de base est représentée sous la forme d'une barre horizontale.	127
Figure 56 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec le mélange de base à une CVA de base de (a) $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et (b) $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	129
Figure 57 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après quatre surcharges effectuées avec quatre substrats différents à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	131
Figure 58 : Comparaison de l'abondance relative des familles d'archées dans les réacteurs lent et intermédiaire au jour 626	133
Figure 59 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec le mélange de base à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec du fumier dégradé.....	135
Figure 60: Production de méthane journalière du réacteur lent après une surcharge effectuée avec le substrat carotte à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec du fumier dégradé.....	135
Figure 61 : Récapitulatif des activités maximales journalières relevées au cours du temps du réacteur lent lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 550 jours.....	137
Figure 62 : Récapitulatif des activités maximales journalières relevées au cours du temps du réacteur intermédiaire lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 550 jours.	138
Figure 63 : Schéma de fonctionnement en flexibilité d'un réacteur alimenté avec des substrats appartenant à la même catégorie.....	148
Figure 64: Schéma de fonctionnement en flexibilité d'un réacteur alimenté avec des substrats de différentes catégories.	150
Figure 65 : Comparaison des procédés pris en compte dans l'ADM1 et dans le modèle proposé.....	160
Figure 66 : Traitement des courbes de production de biogaz expérimentales pour obtenir des courbes de production de méthane	163

Liste des Figures

Figure 67 : Schéma de la méthode graphique utilisée pour la détermination des fractions S1 et S2 sur un substrat.....	163
Figure 68 : Comparaison des cinétiques et cumuls de méthane expérimentaux et modélisés pour chaque substrat en batchs de 6L : a) carotte, b) gazon, c) ensilage de maïs, d) glycérol et e) fumier.....	166
Figure 69 : Comparaison des courbes expérimentales et simulées lors d'une semaine contrôle du réacteur rapide à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ a) Comparaison des cinétiques de production de méthane b) Comparaison des cumuls calculés sur une semaine	169
Figure 70 : Courbes simulées des paramètres lors d'une semaine contrôle du réacteur rapide à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ a) Concentration de la biomasse dans le réacteur b) Concentration des substrats dans le réacteur c) Evolution des taux de croissance	170
Figure 71 : Comparaison des cinétiques et cumuls de production de méthane du réacteur rapide, lors d'une semaine contrôle à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	172
Figure 72 : Comparaison des cumuls et des cinétiques expérimentaux et simulés du méthane produit par le réacteur rapide, à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, soumis à des surcharges avec des carottes de a)+1,5, b) +4,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, et avec le mélange de c) +2,5 et d) +3,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$	176
Figure 73 : Comparaison des cumuls expérimentaux et simulés du méthane produit par le réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, soumis à des surcharges a) +2,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le mélange de base et b)+4,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec des carottes	178
Figure 74 : Comparaison des cumuls de méthane et des cinétiques simulées et expérimentales du réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et soumis à une surcharge de +5,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ en carottes.....	178
Figure 75 : Comparaison des cumuls et des cinétiques de production de méthane simulées et expérimentales sur le réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et soumis à une surcharge de +3,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de l'ensilage lors du jeudi.....	180
Figure 76: Comparaison des cinétiques et cumuls de production de méthane simulées et expérimentales du réacteur rapide à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ soumis à une surcharge de +2,5 $\text{g}_{\text{DCO}}/\text{L}$ avec du glycérol	181
Figure 77 : Comparaison des cinétiques et cumuls simulés et expérimentaux de méthane sur le réacteur intermédiaire à des CVA de 1,5 et $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	184
Figure 78 : Comparaison des cumuls et cinétiques simulés et expérimentaux de méthane sur le réacteur lent à des CVA différentes	186
Figure 79 : Comparaison des cumuls et cinétiques simulées et expérimentales du réacteur lent, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et après une surcharge de +3,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de la carotte	188
Figure 80 : Comparaison des cinétiques et cumuls expérimentaux et simulés après une surcharge de +3 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de la carotte sur le réacteur lent à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	189

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison entre les différents moyens de flexibilisation de la production d'électricité à partir du biogaz.....	42
Tableau 2 : Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange « rapide ».....	58
Tableau 3 : Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange "intermédiaire"	58
Tableau 4: Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange "lent"	59
Tableau 5 : Matières sèches et volatiles mesurées dans le réacteur avant alimentation par des substrats solides	60
Tableau 6 : Liste des analyses effectuées sur les échantillons de digestat au LBE	62
Tableau 7 : Liste des surcharges appliquées sur les trois réacteurs au cours du temps, en $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. *Surcharge-test effectuée sans alimentation de base les quatre jours suivants ; **surcharge effectuée en plus d'une alimentation de base continue, incluant le week-end	71
Tableau 8: Concentrations en % d'azote dans les intrants (mesuré sur la période des jours 1-100)	80
Tableau 9: Teneurs en AGV mesurées à différents temps après les surcharges de +4,5 et +3,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à deux CVA différentes	86
Tableau 10 : Temps nécessaires au réacteur pour consommer 80% des surcharges appliquées avec la carotte lors du premier temps de rétention à une CVA de 1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	89
Tableau 11 : Valeurs mesurées des pH et teneurs en AGV relevées sur le digestat du réacteur rapide avant et après la surcharge de +5,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ sur une CVA de 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ à différents temps	95
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des teneurs moyennes en protéines, glucides, lipides et fibres totales sur matière sèche de trois substrats. Sources : Aprifel (http://www.aprifel.com/fiche-nutri-produit-composition-carotte,87.html) et Feedipedia (http://www.feedipedia.org/node/16886 , http://www.feedipedia.org/node/13883)	97
Tableau 13: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de trois surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat carotte.....	115
Tableau 14: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de deux surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat ensilage de maïs.....	121
Tableau 15: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de deux surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat glycérol.....	123
Tableau 16 : Temps nécessaires au réacteur pour consommer 80% des surcharges appliquées avec la carotte lors du premier temps de rétention à une CVA de 1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	127
Tableau 17: Productions supplémentaires relevées sur le réacteur intermédiaire et temps nécessaires pour l'élimination de 80% des surcharges à une CVA de 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ suite à des surcharges avec de la carotte et de l'ensilage.....	132
Tableau 18 : Comparaison de résultats des activités de base, activités maximales et flexibilités maximales sur les trois réacteurs. Les valeurs notées d'un astérisque correspondent à une valeur estimée.....	144
Tableau 19 : Comparaison de résultats des charges éliminées maximales du substrat carotte des trois réacteurs. Les valeurs notées d'un astérisque correspondent à une valeur estimée.	146
Tableau 20 : Caractéristiques et paramètres choisis pour les substrats testés en batches	164
Tableau 21: Valeurs initiales et finales des concentrations pour chaque biomasse dans les batchs de substrats	167
Tableau 22: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur rapide.....	168
Tableau 23: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur intermédiaire.....	183
Tableau 24: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur lent à CVA 1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	185
Tableau 25: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur lent à CVA 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	185

LISTE DES ABREVIATIONS

ADM1 : *Anaerobic Digestion Model n°1*

AGV : Acides gras volatils

BD : Biodégradabilité

BMP : *Biomethane Potential*

C2 : Acétate

C3 : Propionate

iC4/C4 : Isobutyrate et butyrate

CHP : *Combined Heat and Power* -
Cogénération chaleur et électricité

CH₄ : Méthane

CO₂ : Dioxyde de carbone

CSTR : *Continuously Stirred Tank Reactor* –
Réacteur parfaitement agité

CVA : Charge Volumique Appliquée (en $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$). A différencier des surcharges exprimées en $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$

DCO : Demande Chimique en Oxygène

EnR : Energies Renouvelables

H₂ : Dihydrogène

H₂S : Sulfate de dihydrogène

MS : Matières Sèches

MV : Matières Volatiles

NH₃ : Ammoniac

NmL : Normo-millilitres

S : Substrat

TSH : Temps de séjour hydraulique

X : Biomasse

UE : Union Européenne

μ_{max} , μ : Taux de croissance maximal / taux de croissance spécifique (en j^{-1})

INTRODUCTION

La consommation de ressources fossiles actuelle, qu'elle soit destinée à la production de biens ou d'énergie, pour les particuliers ou les industries, provoque l'augmentation des gaz à effet de serre qui représentent la principale cause du réchauffement climatique (Cook et al., 2016). Ces ressources fossiles s'épuisent avec le temps et deviennent de plus en plus compliquées et coûteuses à extraire. Leur renouvellement se fait sur des échelles de temps qui ne sont pas compatibles avec la frénésie de la consommation humaine actuelle et cette surconsommation provoque également une accumulation de déchets qui peut causer des écocides (comme les marées noires, les déforestations, l'extinction d'espèces animales et végétales). Ces dernières années, la faune terrestre est même entrée dans sa sixième extinction de masse, et ceci principalement à cause de l'activité humaine (Ceballos et al., 2015).

Avec l'évolution de la rapidité de l'information et la mise à disposition de données sur la pollution, l'épuisement des ressources et le réchauffement climatique (notamment grâce à des organismes comme le *Global Footprint Network*), une prise de conscience collective est possible. La mobilisation citoyenne depuis les années 70 (notamment initiée par des mouvements tels que le Club de Rome), a contraint les gouvernements et partis politiques à amorcer un lent mouvement vers l'écologie et a conduit, petit à petit, à la ratification du protocole de Kyoto en 1997, qui s'est achevé en 2013 et qui préconisait la limitation de la production des gaz à effet de serre, entre 2008 et 2012, d'au moins 5 % par rapport au niveau de 1990. Cet accord a pris fin en 2013 ; la Conférence des Parties COP21 de 2015 à Paris fixe des objectifs à atteindre pour la limitation du réchauffement climatique à 1,5°C maximum en 85 ans. Il est donc primordial de travailler sur nos modes de consommation et de production énergétique pour effectuer une transition énergétique.

Deux axes majeurs sur la question de l'énergie sont nécessaires pour ralentir et améliorer la production et la consommation de celle-ci. D'une part, dans la veine du militantisme des années 70, des associations soutiennent le concept de la sobriété énergétique, c'est-à-dire le ralentissement et l'efficacité de la consommation énergétique pour les besoins individuels et collectifs, qui peuvent faciliter la transition vers un mix 100% renouvelable (*European Council for an Energy Efficient Economy, Négawatt* pour ne citer qu'eux). D'autre part, les industries de production d'énergie développent leurs activités sur les ressources décarbonées, qui permettent la production d'énergie à partir de ressources renouvelables – et souvent, moins polluantes. Dans ce contexte, les énergies renouvelables – hydraulique, éolien *onshore* ou *offshore*, solaire, biomasse, géothermie- possèdent un grand intérêt pour arriver à des mix de production cohérents avec une volonté de transition énergétique.

EDF, qui a initié la présente thèse par l'intermédiaire d'une bourse Cifre, est le premier producteur et fournisseur d'électricité au niveau mondial et en France. La majorité du mix électrique en France est

composée d'électricité nucléaire et hydraulique, des énergies décarbonées. Les objectifs du projet CAP 2030 prévoient, à l'horizon 2030, un doublement de la puissance renouvelable installée en passant de 28 GW à 50 GW pour une transition énergétique efficace. Or, ces dix dernières années, en Europe, l'expansion des énergies solaire et éolienne a été plus importante que prévu et la production d'électricité à partir de ces ressources a explosé grâce aux subventions proposées et à la baisse des coûts de fabrication : en 10 ans, leur croissance a été de +23% et +51% par an en moyenne, quand les énergies conventionnelles ne progressaient que de 4%. La production d'électricité à partir de ces deux ressources est certes prévisible, mais elle est de nature discontinue. Le stockage d'électricité n'étant pas applicable à court terme, une production flexible « tampon » absorbant les chocs provoqués par les productions intermittentes à partir d'une autre ressource renouvelable semble être une solution. La biomasse, et plus spécifiquement le biogaz, est une ressource renouvelable qui peut être produite volontairement de façon discontinue.

Le biogaz est produit à partir de la fermentation anaérobie de matières organiques et constitue à la fois un mode de production d'énergie et de traitement de déchets. Un grand nombre d'installations produisant du biogaz est en fonctionnement en Europe (plus de 17 000 en 2015), plus particulièrement en Allemagne (9 000 installations environ). Le parc français possède un plus petit nombre d'installations (450 environ) mais il y existe un gisement de déchets très important (ADEME, 2016). La production de biogaz flexible présente toutes les caractéristiques pour s'intégrer dans les réseaux locaux de production d'énergie, dans le cas d'une forte proportion provenant du solaire et de l'éolien (qui représentaient en 2014 60% de la production d'énergies renouvelables en Europe). Or, la production de biogaz est un processus mêlant des étapes biologiques et physico-chimiques complexes et la stabilisation du procédé est d'ordinaire recherchée pour éviter des dysfonctionnements. Il est donc nécessaire de mettre en place des conditions optimales pour la flexibilisation des installations de production de biogaz à court terme.

Le développement de ce sujet de recherche a pour but de mieux comprendre le fonctionnement des méthaniseurs en conditions d'alimentation flexible pour une meilleure intégration de la ressource biogaz dans les mix électriques locaux. L'objectif est d'élaborer une stratégie opérationnelle visant à déterminer des limites de fonctionnement, applicable aux centrales de production de biogaz agricoles de petite échelle existantes. Cette thèse sera développée en sept chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la production de biogaz en Europe, les différents procédés utilisés pour une production flexible –existants ou en développement-, les limitations observées dans la littérature et l'adéquation de cette solution à la problématique de la stabilisation de la fourniture d'électricité dans des systèmes énergétiques.

Le second chapitre traite des techniques et méthodes utilisées pour les expérimentations tout au long de cette thèse.

Le troisième chapitre démontre l'absence d'influence négative du fonctionnement par surcharges sur le long terme et permet de poser des bases de comparaison fiables.

Dans les chapitres quatre et cinq, les résultats obtenus en termes de flexibilité et les principaux facteurs d'influence sont discutés sur chacun des types de réacteurs étudiés.

Le chapitre six constitue à la fois une synthèse des résultats expérimentaux et l'élaboration d'un protocole opératoire pour la flexibilisation de la production de méthane prêt à être testé sur une installation pilote.

Le septième chapitre pose les bases d'un modèle numérique simple pour la prévision de la production de méthane destiné à être utilisé en conjonction avec le protocole opératoire, et discute des améliorations nécessaires pour son utilisation efficace en conditions réelles.

Enfin, en conclusion, un point sur les avancées réalisées au cours de cette thèse sera effectué, et les perspectives pour la suite de ce projet seront abordées.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.	Contexte énergétique.....	16
2.	Production du biogaz.....	19
2.1	La méthanisation : une cascade de procédés	19
2.2	Outils pour la conduite et le contrôle-commande	21
3.	Le biogaz dans la production actuelle et future d'énergie en Europe	24
3.1	Contexte Allemand	24
3.2	Contexte français.....	27
4.	Solutions pour la flexibilisation de la production d'électricité	28
4.1	Techniques de stockage du biogaz	28
4.2	Techniques de flexibilisation de production	31
5.	Discussion sur les méthodes existantes	41
5.1	Récapitulatif	42
5.2	Faisabilité du couplage stockage – intrants variables.....	44
5.3	Des limites en fonctionnement flexible ?	47
6.	Conclusion de la synthèse bibliographique : verrous et enjeux	49

1. CONTEXTE ENERGETIQUE

La production d'électricité connaît actuellement un changement majeur dû à la prise de conscience des problèmes environnementaux et aux politiques qui en découlent. Par exemple, l'accident de Fukushima a exacerbé la méfiance des populations par rapport à l'énergie nucléaire, les relations internationales changeantes rendent de plus en plus difficile l'importation de ressources fossiles (notamment le pétrole), et des réglementations environnementales sont adoptées, soutenant le développement des énergies renouvelables, particulièrement les technologies de l'éolien et du solaire. Majoritairement fossile et nucléaire, la production électrique évolue en intégrant une part grandissante d'énergies renouvelables au niveau mondial (voir Figure 1).

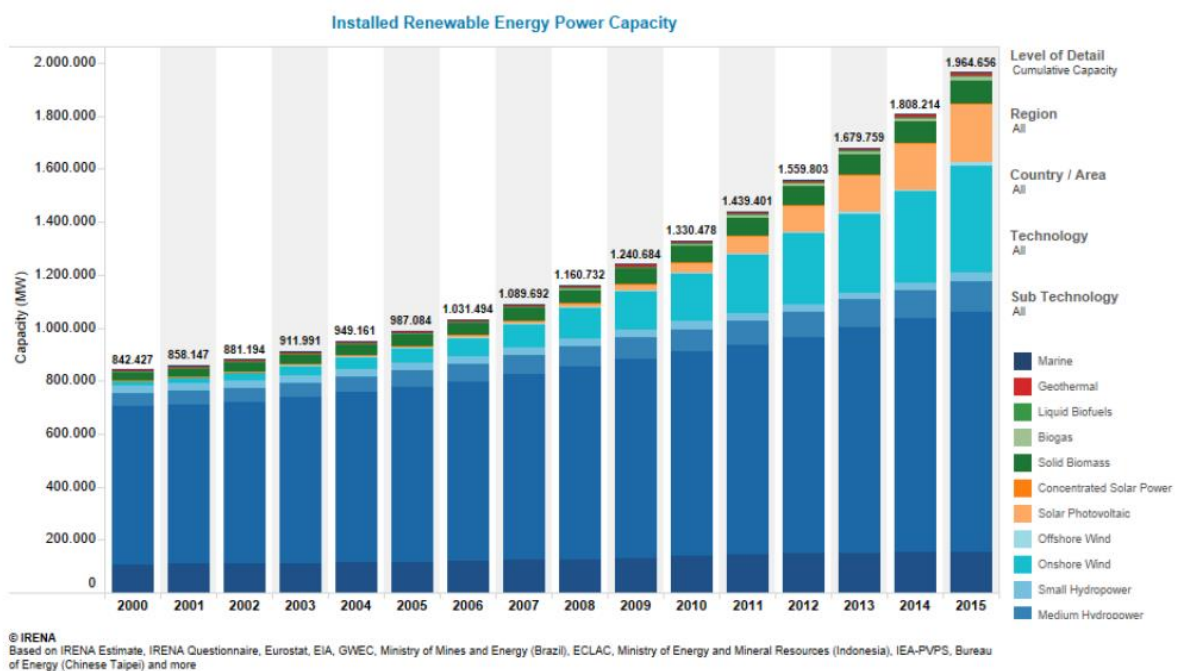
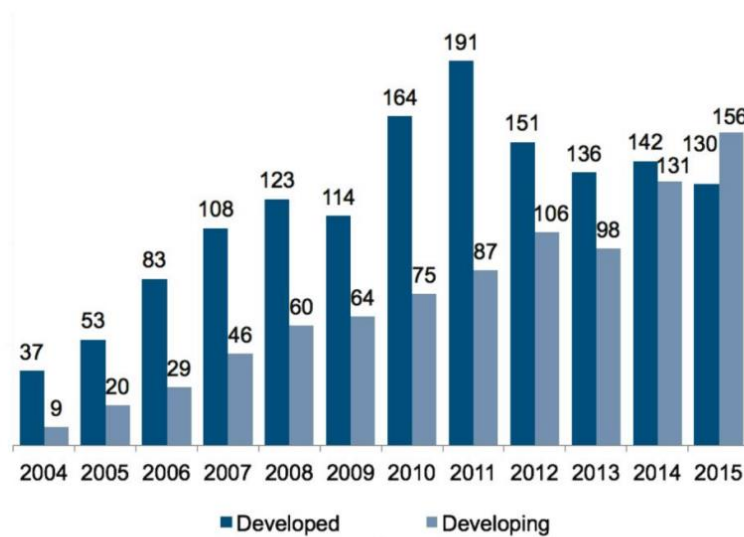


Figure 1 : Capacité cumulée installée en renouvelables mondiale sur la période 2000-2015 (World Energy Council, 2016)

Actuellement, la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité globale mondiale est de 6,2%, hydraulique à part. Les énergies solaire et éolienne représentent donc une part relativement faible, mais aussi la part qui évolue le plus vite (alors que l'hydraulique stagne depuis plusieurs années et sa part ne dépend que de la géographie du pays). Ces deux technologies enregistrent en effet une croissance exponentielle mondiale sur les années 2004 à 2014, avec une croissance annuelle moyenne de 23% et 51%, contre 4% seulement pour les énergies dites conventionnelles et 8% pour les énergies renouvelables en général (World Energy Council, 2016). Ces chiffres s'expliquent par les progrès technologiques et l'augmentation des quantités de production qui font décroître les coûts d'installation et de fonctionnement. Par exemple, le coût du

photovoltaïque a été divisé par deux en moyenne entre 2010 et 2014 pour les pays de l'OCDE, et par cinq pour la Chine. En effet, les investissements ne cessent d'augmenter de la part des pays en développement, notamment en Chine et en Inde (Figure 2). Cette vitesse de croissance a ralenti dans les dernières années dans les pays dits développés mais il est attendu que cette tendance continue malgré tout. En Europe, la construction d'unités de production d'électricité renouvelable a en effet ralenti depuis quelques années suite au ralentissement récent des financements dédiés.



Source: Bloomberg New Energy Finance and UNEP

Figure 2 : Investissements globaux dans les énergies renouvelables : comparaison entre les pays dits développés et en développement, sur la période 2004-2015 (World Energy Council, 2016)

En effet, la génération d'électricité provenant de l'éolien et du solaire est météo-dépendante, intermittente et souvent non centralisée. Cela implique des disparités parfois importantes entre la demande et la production d'électricité, qui augmentent fatalement avec la part des EnR variables dans les mix énergétiques (Figure 3).

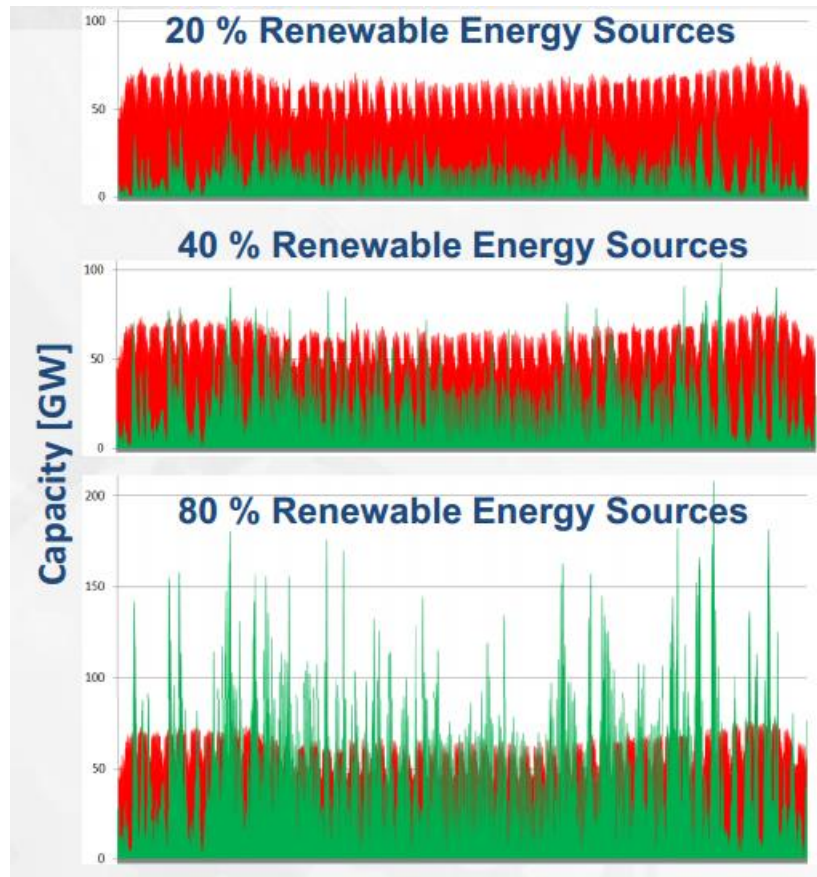


Figure 3 : Modélisation de la superposition de la production d'électricité (en vert) et de la demande, en fonction du taux d'Enr variables (Stolpp, 2014)

Ces disparités ont de multiples impacts : besoin de compensation, mise en danger du réseau physique, fluctuations importantes des prix sur le marché de l'électricité, import de l'énergie en cas d'insuffisance.

Le système électrique doit donc être repensé et réadapté suivant le besoin de compensation induit par les énergies variables et leur taux dans le mix énergétique (Heide et al., 2011; Spiecker and Weber, 2014). Le concept de *smart grids* se développe actuellement, entre autres pour améliorer l'intégration de ces sources d'énergie, en s'appuyant sur de nouvelles technologies d'information et de communication. Toutes ces technologies doivent être couplées à l'optimisation des stockages et à la flexibilité des systèmes, notamment des CHP, pour être pleinement efficaces (Lund et al., 2012; Weitemeyer et al., 2015).

Une ressource qui permettrait d'atténuer la variabilité des énergies renouvelables intermittentes dans les réseaux est la biomasse ; en effet, elle est facilement stockable et la production d'énergie à partir de celle-ci ne dépend pas de la météo, contrairement au solaire et à l'éolien. Les formes solides et liquides (biocarburants de seconde ou troisième génération) de biomasse peuvent être stockées en attendant d'être brûlées en cogénération, et la production d'énergie par biomasse solide est bien

implantée dans certains pays. Cependant, la disponibilité de la biomasse solide dépend des caractéristiques géographiques de chaque pays, et le prix des formes liquides (ou biofuels) peuvent subir de plein fouet les répercussions des marchés, comme ce fut le cas fin 2010 (Szarka et al., 2013). La biomasse gazeuse est obtenue, elle, par dégradation de déchets, présents partout et qui, selon la définition juridique d'un déchet, ne peuvent pas être soumis aux prix du marché –quoique ce ne soit plus forcément vrai aujourd'hui. Le biogaz, en plus d'être une solution de traitements de déchets, est aussi largement produit actuellement pour l'énergie ; même si en pratique, son potentiel n'est pas toujours pleinement utilisé, sa production peut être facilement intensifiée de différentes manières : amélioration des mélanges de substrats, prétraitements... (Ghouali et al., 2015; Gupta et al., 2012; Yadvika et al., 2004; Zhang et al., 2016). Il est essentiel de garder en tête que la méthanisation permet une production d'énergie depuis quelque chose qui n'est, en l'état, plus valorisable autrement (exception faite du cas des cultures énergétiques).

2. PRODUCTION DU BIOGAZ

2.1 LA METHANISATION : UNE CASCADE DE PROCEDES

Le biogaz est formé à partir de la dégradation anaérobie de la matière organique provenant de déchets solides et/ou d'effluents liquides. Ce processus, qui peut se réaliser spontanément dans un milieu naturel propice, se compose de nombreuses étapes biochimiques résumées sur la Figure 4. L'hydrolyse sépare la matière organique complexe en molécules organiques solubles. Cette étape est le plus souvent la plus lente dans le cas des substrats solides. Les bactéries responsables de l'acidogénèse (ou fermentation) utilisent ces monomères (sucres, acides aminés, acides gras à longue chaîne) et les réduisent en alcools et acides gras volatils (majoritairement), mais aussi en autres composés tels que l'hydrogène et le CO₂. Ces derniers seront consommés par les acétogènes. Les intermédiaires sont alors transformés en acétate, hydrogène et gaz carbonique. Enfin les bactéries méthanogènes produisent du méthane à partir de l'acétate et du CO₂ (méthanogénèse acétoclastique, environ 70% du méthane produit) ou à partir de la réduction du gaz carbonique par l'hydrogène (méthanogénèse hydrogénophile) (Moletta, 2015).

Les bactéries chargées de ces dégradations successives sont sensibles aux variations physiques (pH, température...). Des conditions de pH idéales se situent entre 6,5 et 8,5 pour la cohabitation de toutes les souches. La température peut varier selon les communautés bactériennes méthanogènes : il existe des bactéries psychrophiles (températures ambiantes) mésophiles (35-37°C) ou thermophiles (45-55°C). Le plus souvent, en Europe, des températures correspondant au maintien des micro-organismes mésophiles sont utilisées, alors que la digestion psychrophile prend place plutôt dans les pays en développement, là où la consommation d'énergie pour le chauffage doit être minimale (bien

qu'au final, étant utilisée dans des pays à climat chaud, les températures peuvent monter jusqu'aux conditions mésophiles). La stabilité des paramètres physiques induit la bonne cohésion de l'ensemble, donc une bonne stabilité de production de biogaz (Moletta, 2015).

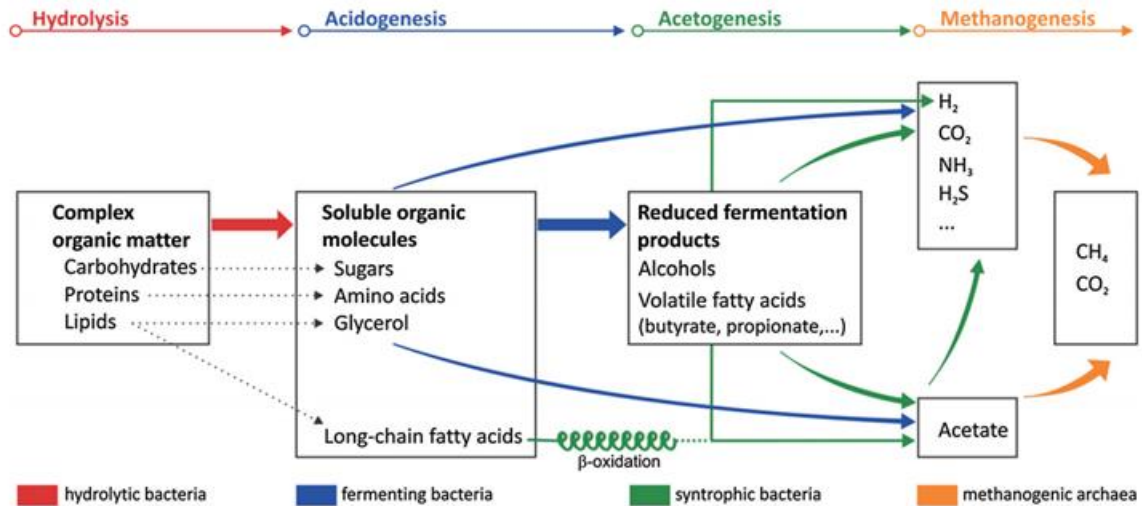


Figure 4 : Schéma des principales étapes biochimiques de la digestion anaérobie (Cabezas et al., 2015)

La production de méthane dépend également des conditions physiques et de transfert dans le milieu, ainsi que du contact entre bactéries et substrats. La méthanisation peut être menée en voie liquide (moins de 15% de matières sèches dans le réacteur) ou en voie sèche (plus de 15%). Dans le cas de la voie liquide, la dégradation de matière s'effectue dans des réacteurs agités, le plus souvent avec des pales, ou bien avec des réacteurs à biomasse fixée (sur des supports fixes ou flottants, le plus souvent en plastique), ou de type UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, où l'effluent à traiter passe à travers des boues granulaires en suspension).

Le gaz formé est un mélange de CO_2 et CH_4 principalement, saturé en eau, et qui peut contenir de l'ammoniac (NH_3) et du sulfure de dihydrogène (H_2S). Ces composés ne présentant pas d'intérêt – voire une perturbation – pour la production énergétique, ils sont donc le plus souvent éliminés avant utilisation du biogaz par différents moyens (lavage à l'eau, élimination par gravité, absorption ou adsorption). La proportion de CH_4 varie selon les substrats utilisés, la charge appliquée, et l'état d'avancement de la réaction, mais en général elle tourne autour de 55 à 65% à l'équilibre. Seul le méthane est valorisable en tant qu'énergie, soit sous forme de chaleur et électricité par combustion en cogénération (CHP), soit par injection dans le réseau de gaz naturel (96% minimum en CH_4 pour la France). Son PCI est de $9,94 \text{ kWh/m}^3$ dans les conditions normales.

2.2 OUTILS POUR LA CONDUITE ET LE CONTROLE-COMMANDE

La connaissance de la méthanisation et les besoins des exploitants ont conduit des chercheurs à travailler sur des outils de modélisation nécessaires au contrôle-commande des réacteurs. En effet, une exploitation produisant du biogaz -donc de l'énergie- nécessite une optimisation de cette production, source de revenus pour son exploitant. Ces dernières années, des sociétés commencent même à proposer des outils d'aide au pilotage et à l'optimisation multi-déchets. La production de biogaz est donc vouée à être optimisée à son maximum, et a priori de façon la plus stable possible. Pour ce faire, des outils de modélisation dynamique, ou modèles, ont été développés depuis les années 60 (Andrews and Pearson, 1965). Le modèle le plus connu et le plus complet qui fait actuellement consensus est l'ADM1 (Batstone et al., 2002); il reprend les principales étapes biochimiques et physico-chimiques de la digestion anaérobie, et qui est basé sur les bilans de matières sur chaque constituant (Figure 5). Les équations utilisées pour les cinétiques des réactions biochimiques sont basées sur le modèle de Monod. Les inhibitions sur les bactéries sont également prises en compte (notamment du pH, de l'ammoniac, du dihydrogène).

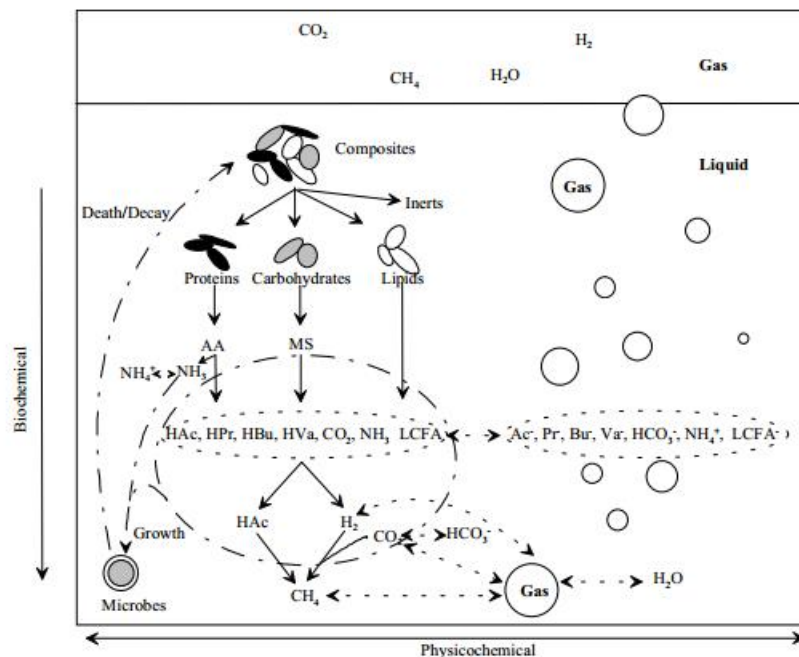


Figure 5: Procédés biochimiques et physico-chimiques pris en compte dans le modèle ADM1

Ce modèle a d'abord été développé pour les substrats liquides (boues d'épuration). Les paramètres cinétiques ont ensuite été adaptés à différents substrats-types utilisés dans les digesteurs (Batstone et al., 2009). Enfin, avec l'essor de la co-digestion, qui présente l'avantage d'associer différents substrats pour optimiser à la fois la facilité de dégradation, le BMP du mélange et la stabilité du digesteur (Wang et al., 2012), plusieurs problématiques ont été soulevées : outre les stratégies pour

le choix des co-substrats (García-Gen et al., 2015), il faut en effet pouvoir estimer les paramètres du modèle de façon à l'adapter, notamment aux déchets solides (García-Gen et al., 2014). La caractérisation du substrat est donc un élément essentiel de la stratégie de contrôle à mettre en place pour un exploitant, s'il veut prévoir avec précision la dynamique de la méthanisation.

La caractérisation des substrats utilisés pour la méthanisation est un enjeu toujours d'actualité : le contenu en lipides, protéines, sucres, la teneur en matières volatiles sont autant de paramètres qui influenceront la quantité de méthane produite (Davidsson et al., 2007a; Kayhanian, 1995). Cette quantité de méthane théorique est le plus souvent évaluée par le test de potentiel biométhane (BMP test : ISO 11734 1995) (Angelidaki and Sanders, 2004). Ce test consiste en une dégradation contrôlée (rapport substrat/biomasse, température) en batch d'un seul substrat, pendant 30 jours en général, excepté pour les substrats fibreux (plus longs à dégrader). Les conditions de ces tests ont été modifiées récemment dans certains travaux pour éliminer les résultats des batchs en phase de latence, et mieux estimer les paramètres cinétiques (Ganesh et al., 2013). Plus récemment, des méthodes plus rapides d'estimation du BMP et de la composition biochimique ont vu le jour, parmi lesquelles l'analyse des spectres infrarouge (NIRS) qui permettrait d'estimer des paramètres adaptés et d'assurer une implémentation rapide et fiable dans l'ADM1 (Charnier et al., 2017a, 2017b; Lesteur, 2010). Récemment encore, d'autres propriétés de substrats ont été mises en lumière par leur influence sur la vitesse de dégradation, notamment la bioaccessibilité, qui se définit comme la capacité d'un substrat à être « attaquant » par les microorganismes. Cette accessibilité peut être évaluée par des protocoles de fractionnement biochimique et couplée aux données recensées sur la biodégradabilité pour améliorer la caractérisation des déchets (Jimenez et al., 2014).

Les modèles, ainsi que les techniques de plus en plus rapides pour la caractérisation des déchets, permettent alors en théorie une prévision dynamique précise et fiable de n'importe quel procédé de digestion anaérobie. Cependant, il est toujours difficile, avec l'instrumentation actuelle, de posséder des suivis en ligne fiables et suffisamment détaillés (Jimenez et al., 2015); de plus, le nombre de paramètres dans l'ADM1 en fait un modèle complexe, et il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus sur la méthode de détermination des variables d'entrée. D'autres stratégies de contrôle plus simples existent, qui prennent en compte différents paramètres. Par exemple, seulement deux grandeurs sont surveillées chez (Steyer et al., 1999), le pH et le débit de biogaz. En cas de variations sur ces grandeurs, le débit d'influent est ajusté en temps réel.

Il est également possible de recourir à des modèles plus simples, qui seront utilisés dans une boucle de contrôle-commande. En effet, le temps de calcul est alors significativement réduit. Il a été démontré que sur des effluents liquides industriels, un modèle à deux réactions pouvait suffire à prédire de façon fiable la production de biogaz (Bernard et al., 2001) et pouvait se comparer à

l'ADM1 en termes de précision (Bernard et al., 2005). Récemment, (Weinrich and Nelles, 2014) faisait une comparaison critique de différents modèles pour le contrôle-commande de réacteurs : l'ADM1, le modèle Angelidaki, le modèle utilisé au DBFZ, ou de simples modèles d'ordre 1. Ces modèles ont été comparés et testés sur un réacteur de 45L alimenté avec du maïs, des céréales et de l'ensilage de betterave à sucre, de façon non stable sur 250 jours. Il en résulte que quelques modèles simplifiés, même d'ordre 1, peuvent prédire de façon fiable la quantité de méthane produite (voir la Figure 6).

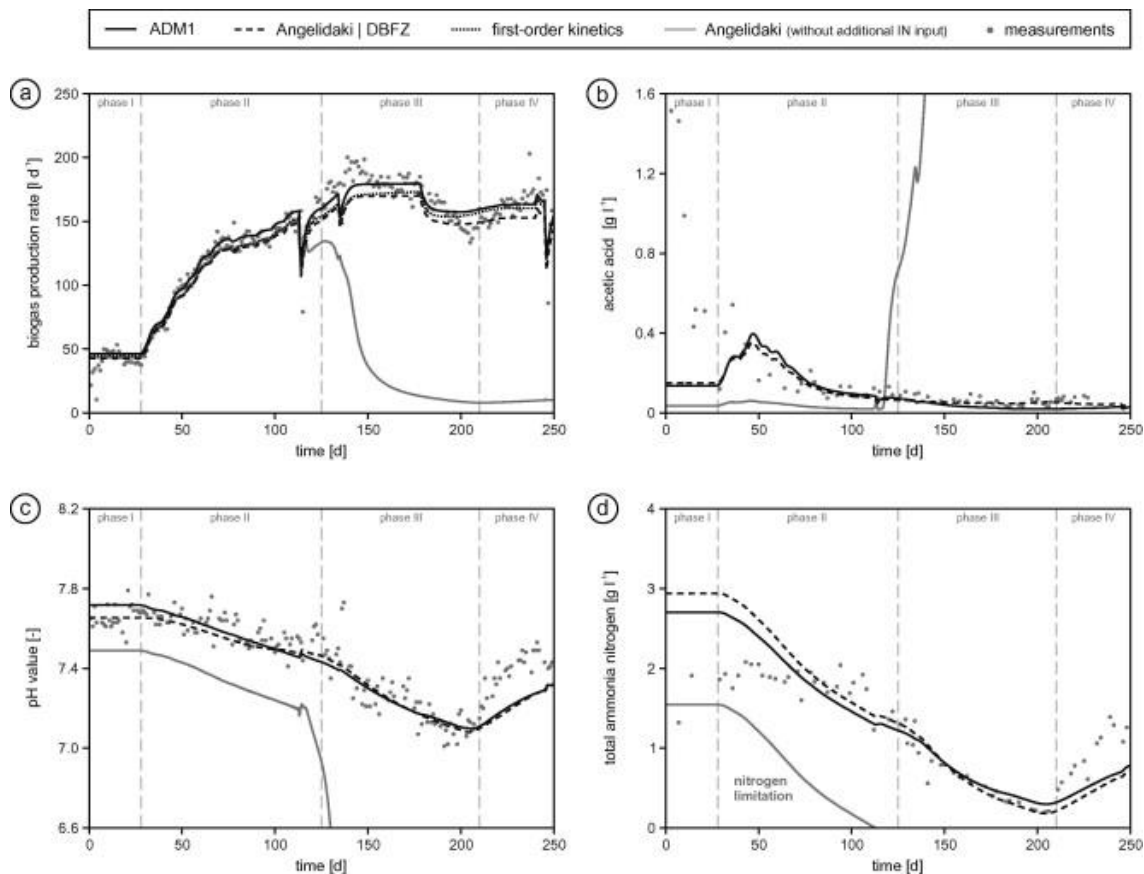


Figure 6 : Comparaison de différents modèles sur une période de 250 jours en régime non stable avec les données expérimentales (a: production de biogaz, b: concentration en acide acétique, c :pH et d : ammoniacque) (Weinrich and Nelles, 2014)

En suivant cette affirmation, un modèle simple, avec deux vitesses d'ordre un décrivant la production de méthane et de CO₂, et dont les paramètres ont été regroupés à partir des paramètres de l'ADM1, a été testé à échelle moyenne (50L) puis échelle industrielle (208 m³) sur une installation alimentée avec les mêmes substrats que précédemment. L'hypothèse que l'hydrolyse est l'étape limitante a été utilisée et ce modèle, bien que simple, décrit précisément un fonctionnement non stabilisé du réacteur. Par conséquent, l'intégration dans une boucle de contrôle-commande est efficace sur la plupart de la période testée, hors déficiences présumées des capteurs (Mauky et al., 2016).

3. LE BIOGAZ DANS LA PRODUCTION ACTUELLE ET FUTURE D'ÉNERGIE EN EUROPE

Dans l'Union Européenne, il existait en 2014 plus de 14 000 unités de méthanisation pour une production équivalente de 13 378 ktep (*Biogas Barometer 2014*, 2014). A la fin 2015, ce chiffre était de plus de 17 300 installations produisant du biogaz, en plus de 459 installations dédiées à la production de biométhane (European Biogas Association, 2015). Au sein du mix énergétique renouvelable, sa place est toujours faible par rapport aux énergies éolienne et solaire, qui ont connu une forte croissance et jouissent d'un retour d'expérience important, comme écrit dans la section 1. En effet, les énergies solaire et éolienne représentent près de 60% de la production d'électricité à partir de sources renouvelables en Europe, en 2015 (Figure 7).

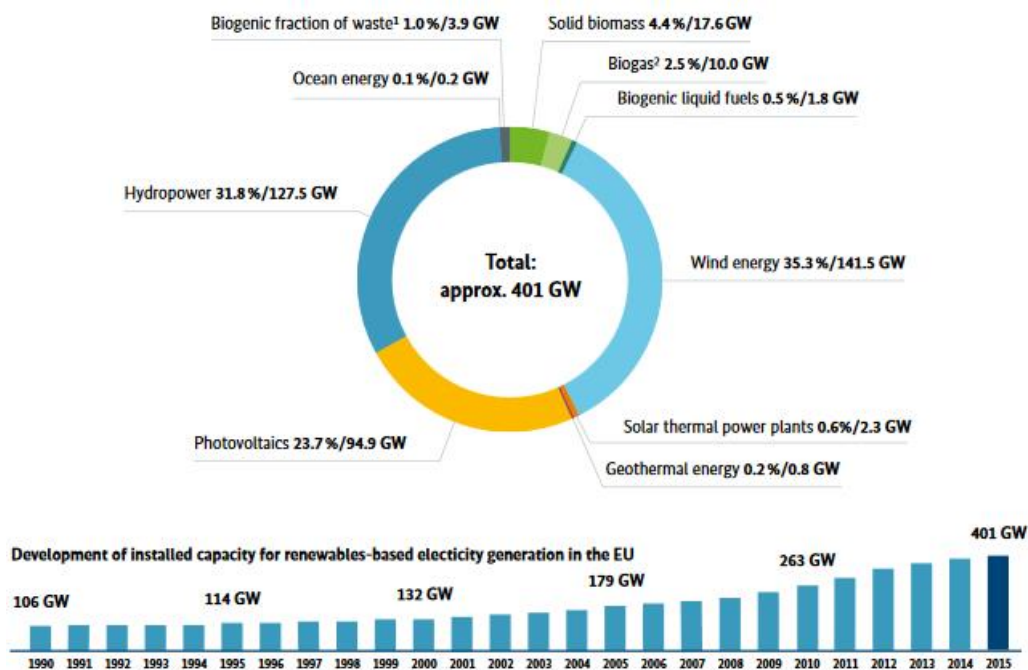


Figure 7 : Répartition des sources d'énergie renouvelables dans la fourniture d'électricité en Europe en 2015 (source : (2016))

Cette répartition confirme donc l'intérêt de l'étude de solutions pour flexibiliser la production d'électricité, notamment en utilisant la biomasse comme énergie tampon, l'énergie hydraulique n'étant pas présente dans tous les pays.

3.1 CONTEXTE ALLEMAND

L'Allemagne est actuellement le premier pays producteur de biogaz dans l'UE : en 2016, on comptait plus de 9 000 installations pour une capacité installée totale de 4,01 GW (German Biogas Association, 2016). Le développement exponentiel de la méthanisation ces dernières années dans ce pays a été

motivé, entre autres, par la volonté de sortir du nucléaire et d'augmenter la part de renouvelables dans la production d'énergie primaire : dans la période 2003-2013, le nombre d'installations produisant du biogaz est passé de 1750 à 7800 (et la capacité installée de 190 à 3530 MW). Ces installations sont en majorité alimentées avec des substrats issus majoritairement de cultures dédiées, qui représentent près de 7% de la surface arable du pays et la majorité des digesteurs allemands agricoles fonctionnent en CTSR en voie liquide (Ruile et al., 2015). Cette croissance s'explique par la politique de financements très favorable en Allemagne au cours de ces années (amendements du German Renewable Energy Act de 2004, et 2009). Cependant, à partir de l'été 2014, un amendement du même German Renewable Energy Act (EEG) privilégie la construction de petites installations agricoles traitant des déchets animaux, face aux grosses installations alimentées par des cultures dédiées (Boettcher, 2014; Nelles et al., 2014; Stolpp, 2014). Ces cultures de maïs et céréalières sont désormais limitées dans la part d'intrants à un maximum de 60% en masse brute. Les petites installations fonctionnant à hauteur de 80% avec des déchets d'élevage (lisiers, fumiers) bénéficient de conditions spéciales sur les tarifs de rachat d'électricité. Cet amendement est basé sur la volonté de corriger les défauts actuels du secteur biogaz en Allemagne (compétition alimentaire, hausse des prix des terrains, installations non efficaces construites pour bénéficier des primes...). De plus, l'amendement instaurant la vente directe de l'électricité produite pour les installations de plus de 500kW (puis 100kW en 2016), les tarifs d'achat ont baissé et le nombre de nouvelles installations biogaz a drastiquement baissé depuis 2014.

Un bonus est également accordé sur la flexibilité des installations (*flexibility premium*), c'est-à-dire que des aides sont versées dès lors que l'opérateur peut fournir de l'électricité à la demande (Szarka et al., 2013). La flexibilité peut être définie par un usage de différentes technologies pour réussir à équilibrer la divergence entre l'approvisionnement et la demande d'énergie, autant dans une dimension temporelle que spatiale (Trommler et al., 2016).

Il est aisé de comprendre d'où vient ce besoin de flexibilité dans le contexte d'énergies intermittentes croissantes. Le bonus de flexibilité est basé sur un système de tarifs d'achats de l'électricité. Cette prime permet de compenser en partie le surcoût de production de l'électricité dû à l'installation de capacités supplémentaires. Elle est équivalente, en simplifiant, à verser à l'exploitant un montant de 130€/kW_{el} par an pour la capacité supplémentaire dans laquelle il investit, sur une durée maximale de 10 ans. Il a été démontré que l'installation de capacités supplémentaires devient rentable économiquement si l'on bénéficie des bonus de flexibilité de l'EEG (Hochloff and Braun, 2014). Mi-2015, 3000 unités étaient concernées.

Concrètement, le besoin de flexibilité est connu sur deux échelles : temporelle et spatiale. L'aspect spatial peut être résolu simplement par l'existence de réseaux de distributions à l'échelle

européenne. Concernant l'aspect temporel, il convient de bien distinguer les différents délais de disponibilité demandés : selon le délai, qui peut varier de plusieurs secondes à plusieurs jours, différents marchés sont concernés. Ils sont résumés dans la Figure 8 ci-dessous et ne sont pas spécifiques à l'Allemagne.

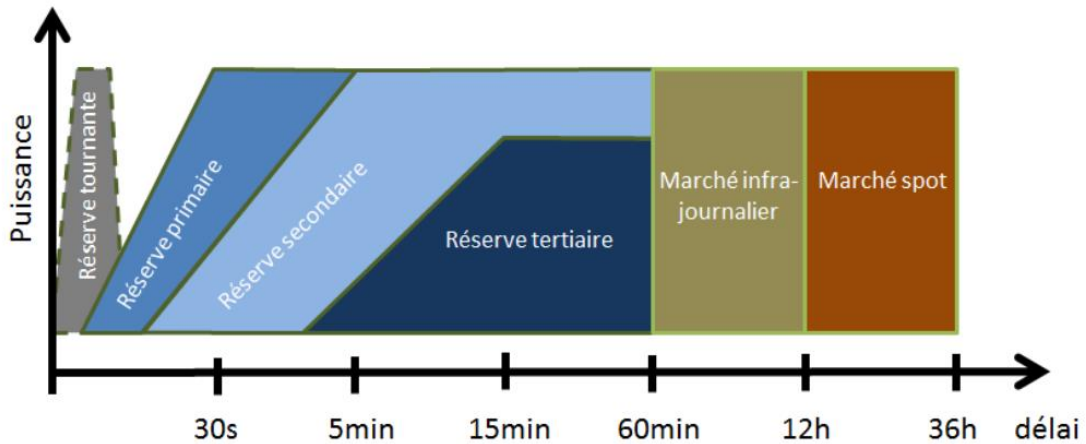


Figure 8 : Schéma de l'utilisation temporelle des différents types de puissance de réglage (Weiland, 2016)

Les besoins de flexibilité à plus long terme (semaines, mois) pourront, avec le déclin des énergies fossiles, être assurés par les énergies renouvelables. La flexibilité recherchée au niveau des installations de bioénergie se situe surtout en court terme et moyen terme (marchés infra-journalier et spot), quelques minutes à quelques heures (Weiland, 2013). En effet, avec le développement continu des énergies renouvelables, la volatilité des prix du marché va en croissant. Il est donc important de chercher à compenser ces différences pour une meilleure intégration des renouvelables. De plus, l'utilisation de capacités de flexibilisation permettra alors de vendre l'électricité produite au meilleur prix, lorsque la demande sera haute et la production faible, ce qui est bénéficiaire à l'exploitant.

Confrontés à ce contexte, des organismes tels que le département Demand-Driven Bioenergy Supply Competence Group du *Deutsches Biomasseforschungszentrum* (DBFZ) ont lancé plusieurs projets sur la flexibilisation des installations de biogaz (*Honigsee*, exploration des différentes possibilités pour les installations, ou *Optflex* sur les compromis technico-économiques et les impacts environnementaux).

D'autres pays européens ont une production de biogaz importante, avec des spécificités de valorisation ou d'origine des déchets qui leur est propre : la Suède, notamment, est très axée sur le développement du biométhane en tant que carburant, tandis que le Royaume-Uni et la France misent sur la co-digestion et la valorisation en cogénération du biogaz. Depuis 2014, l'Italie a également adopté des mesures semblables à l'Allemagne (baisse des tarifs de rachat et limitation des

puissances installées) pour favoriser les petites installations agricoles alimentées avec des sous-produits et déchets agricoles, mais aussi pour s'orienter vers la production de biométhane.

3.2 CONTEXTE FRANÇAIS

En France, en Janvier 2016, plus de 450 installations étaient en fonctionnement. Il s'agit majoritairement d'installations de méthanisation à la ferme (236) et de collectivités (31). L'ADEME a estimé que la majorité (plus de 90%) du gisement de déchets valorisables se situait du côté des exploitations agricoles (fumiers, lisiers, résidus de culture notamment), et donc que le secteur a un très fort potentiel de développement dans les prochaines années (ADEME, 2016). Ce potentiel est même supérieur à l'Allemagne, alors que le nombre d'installations y est beaucoup plus faible (5% du nombre d'installations en Allemagne).

La production actuelle de biogaz ne permet pas d'affirmer que cette énergie suffira à contrebalancer la variabilité des autres énergies renouvelables en termes de quantité ; cependant le champ d'application de ces recherches peut être plus adapté aux petits réseaux locaux (coopératives agricoles par exemples, voire particuliers, agglomérations...) De plus, les besoins pour des réseaux insulaires, les DOM-TOM notamment, pourraient également voir le jour sous peu avec l'augmentation du pourcentage d'énergies renouvelables dans les mixtes énergétiques. Les recherches pour une production discontinue de biogaz sont donc récentes.

La spécificité française réside dans l'utilisation de la co-digestion pour traiter les effluents d'élevage tout en minimisant les problèmes liés à l'azote (Rajagopal et al., 2013) et assurer une meilleure stabilité et la rentabilité du processus (Capson-Tojo et al., 2017a; Wang et al., 2012).

Pour assurer une bonne rentabilité, la majorité de ces installations de méthanisation fonctionnent traditionnellement en conditions stables, de manière à assurer un procédé résistant et une production continue. Or, comme il a été vu dans les sections précédentes, la flexibilité est maintenant de mise pour améliorer l'intégration des énergies renouvelables. Pour fournir de l'électricité à la demande et bénéficier des potentielles primes, et plus largement pour s'adapter au contexte des prochaines années, les exploitants pourraient sous peu devoir modifier leur façon de produire du biogaz.

La section suivante présente plusieurs façons de produire de l'électricité provenant du biogaz à la demande. Le principe de flexibiliser la production d'électricité repose sur le découplage de la production de biogaz et sa transformation en électricité. Les solutions se scindent en deux techniques : stockage et flexibilisation de la production.

4. SOLUTIONS POUR LA FLEXIBILISATION DE LA PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ

4.1 TECHNIQUES DE STOCKAGE DU BIOGAZ

4.1.1 STOCKAGE PHYSIQUE DU BIOGAZ PRODUIT

La première solution à la flexibilisation de la production d'énergie est le stockage du biogaz produit par le digesteur. Il existe plusieurs technologies de stockage. Habituellement, les installations de production de biogaz possèdent un moyen de stockage pour lisser les écarts de production tant en quantité qu'en qualité. Les stockages possibles sont non pressurisés, à basse pression (0,05 bar maximum), moyenne pression (jusqu'à 20 bar) ou haute pression. Ces derniers restent très peu utilisés dans les installations de biogaz agricole, en raison du coût trop élevé de la compression du biogaz. Les plus utilisés sont à basse pression et consistent souvent en une ou deux membranes (*single-layer* ou *double layer*), internes ou externes au réacteur. En général, les capacités de stockage sont d'environ 4 à 8h de production, mais elles peuvent être étendues jusqu'à 16 000 m³, pour un coût d'environ 10 à 80€/m³ (Hahn et al., 2014b). Il existe cependant des problèmes de fuites sur les stockages les plus courants, pouvant représenter de 1 à 5% du volume produit par le digesteur (Liebetrau et al., 2010). De plus, selon les pays concernés, la législation limite le stockage de biogaz pour des raisons de sécurité. Cette solution possède donc ses limites, mais le stockage de biogaz peut fournir une réserve immédiate et il doit être intégré dans les solutions pour une production flexible.

4.1.2 STOCKAGE DANS LE RESEAU DE GAZ NATUREL SOUS FORME DE BIOMETHANE

Une autre solution de stockage consiste à épurer le biogaz à la qualité du gaz naturel, et à l'injecter dans le réseau de gaz lorsque la demande en électricité est basse : on stocke donc l'excédent de biogaz sous forme de biométhane. Pour être injecté dans le réseau, le biogaz doit être séché, purifié des composants indésirables comme le H₂S et le CO₂, compressé, et doit avoir une teneur minimale en méthane, dépendante là aussi de chaque pays.

En plus de l'installation de production de biogaz, il est donc nécessaire d'équiper les unités de méthanisation d'un moyen d'épuration du biogaz produit pour respecter les spécifications, en vue d'injecter le gaz dans le réseau. Les procédés d'épuration les plus courants sont l'absorption physique à l'eau ou chimique aux amines, l'adsorption, ou encore l'épuration par membranes (Ryckebosch et al., 2011). Comme pour tout procédé, il faut donc fournir de l'énergie pour arriver aux spécifications du réseau. L'épuration de biogaz implique aussi des installations, donc des coûts, supplémentaires (de procédé, mais aussi de raccordement au réseau) qui varient selon la capacité de production et la distance du plus proche point de connexion du réseau. Les coûts énergétiques

d'exploitation additionnels peuvent aller de 0,02 à 0,33 kWh/m³ de biogaz brut (soit de 3 à 5%). Par contre, la capacité du réseau peut absorber ces excédents de gaz sans problème.

Le biométhane ainsi formé peut également être stocké et utilisé comme carburant pour véhicules. C'est le principe, par exemple, mis en œuvre dans les projets Blue BONSAI et Blue FEED (Oester, 2014). Une partie du biogaz agricole est brûlé en CHP et injecté sous forme d'électricité lors des périodes où la demande en électricité est haute ; sinon, dans les cas où la demande est basse, le biogaz produit n'est pas brûlé en cogénération, mais épuré et compressé pour former du biométhane. Ce biométhane est soit recompressé et stocké dans les réservoirs d'une station et servira d'alimentation pour véhicules (BONSAI), soit il est directement injecté dans le réseau de gaz naturel. Un projet ADEME, appelé bioGNV, est aussi en place en France, où l'injection se fait en complément de la cogénération.

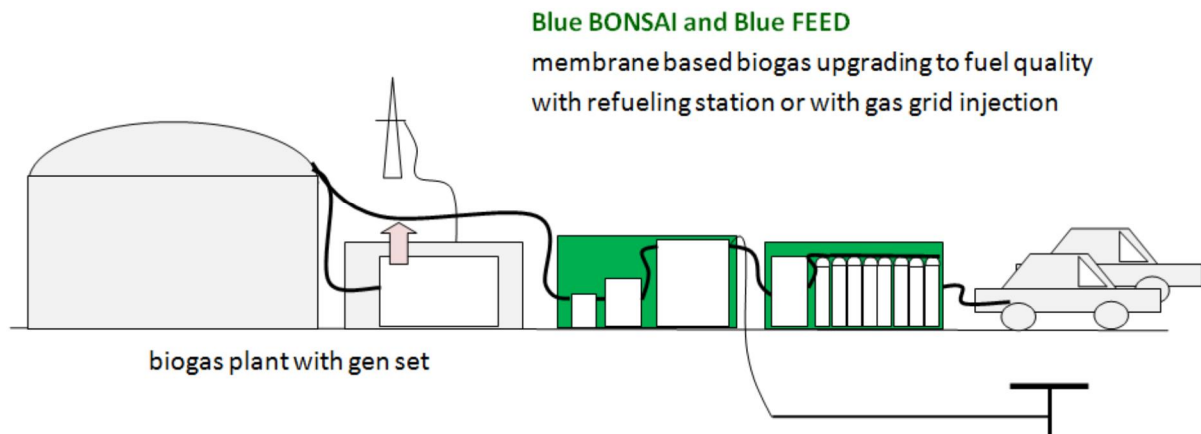


Figure 9 : Schéma de principe des Blue FEED et BONSAI (Oester 2014)

Dans ces projets, l'épuration se faisant par membranes, les coûts de fonctionnement restent assez élevés (0,7€/Nm³ de gaz épuré pour le projet BONSAI, 0,2€/Nm³ pour le projet FEED) et la sensibilité de cette séparation à la température reste un problème.

Une autre possibilité pour obtenir du biométhane est non pas d'installer un procédé d'épuration mais de recourir à la méthanation (correspondant à l'étape de méthanogenèse hydrogénophile décrite dans la section 2.1) pour une « épuration dynamique » du biogaz : en effet, en injectant du dihydrogène (provenant de l'hydrolyse de l'eau menée avec l'électricité excédentaire, lors des périodes de faible demande) dans le réacteur, le CO₂ présent est transformé en méthane (réaction de Sabatier), et le biogaz produit peut donc théoriquement atteindre les spécifications de pureté pour l'injection dans le réseau (Jürgensen et al., 2015). Cette alternance de procédés est présentée schématiquement dans la figure 10. En convertissant le CO₂ excédentaire en méthane, on

peut théoriquement augmenter la quantité de méthane produite de 74%, même s'il existe des pertes thermiques lors de la conversion d'électricité en hydrogène (Mohseni et al., 2012).

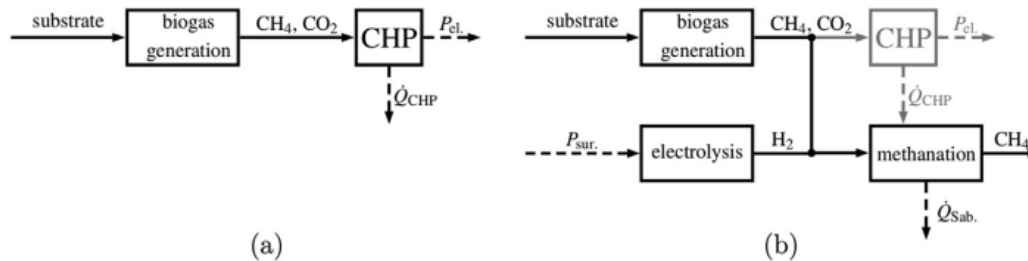


Figure 10 : Simplification du processus de "méthanation dynamique": a) production de chaleur et d'électricité en cogénération dans les périodes de demande et b) production de biométhane durant les périodes de faible demande (Jürgensen et al., 2015)

Le processus biologique de méthanation a l'avantage par rapport au procédé Sabatier de ne pas nécessiter des conditions de température et pression élevées (plus de 250°C). De cette manière, on peut basculer de la méthanisation classique avec du gaz brûlé en CHP à la « méthanisation + méthanation » fournissant directement du gaz injectable dans le réseau selon la demande en électricité, respectivement haute ou basse (Reuter, 2014).

La biométhanation est un procédé prometteur, qui fournit des résultats plutôt encourageants dans la littérature : la production de méthane a pu être augmentée de 22% par addition d'hydrogène sur un réacteur alimenté avec du fumier, en augmentant également l'intensité de mélange, et la teneur en CO₂ du gaz en sortie a été réduite à 15%, contre 38% sur le réacteur-contrôle (Luo et al., 2012; Luo and Angelidaki, 2013). Il a également été démontré que les communautés bactériennes étaient altérées par l'ajout de H₂, avec une activité hydrogénotrophique augmentée et l'apparition d'espèces supplémentaires. Dans une autre étude, la teneur en méthane en sortie a pu atteindre 95% et le rendement de méthane produit était de 0,22m³/m³ de H₂ injecté (Díaz et al., 2015). Dans tous ces cas, le paramètre limitant pour la méthanation était la solubilité du dihydrogène dans les boues du réacteur, en plus de la limitation de la pression partielle dans le gaz (qui peut conduire à une inhibition des méthanogènes). Un projet basé sur ce principe est soutenu par MicrobEnergy, une société du groupe allemand Viessmann. Les résultats à l'échelle du laboratoire permettent d'obtenir un gaz composé de 85% à 95% de méthane, et à l'échelle pilote la composition grimpe de 53% à 60% (200Nm³/h de méthane injectables). Ce procédé nécessite donc, à grande échelle, une installation d'épuration dans sa forme actuelle. Ces résultats sont confirmés dans une autre étude qui combine procédé catalytique (donc non biologique) de méthanation directe avec du biogaz ; la production est

de 40% d'efficacité pour un biométhane à 96% (avec un biogaz en entrée fluctuant de 35% à 60% de CH₄) (Kirchbacher et al., 2017).

Le potentiel de cette solution est cependant non négligeable ; Jürgensen a démontré que, dans quatre régions à forte pénétration d'électricité éolienne en Allemagne du Nord, il était possible d'utiliser le surplus d'électricité généré par de forts épisodes venteux pour la méthanation dynamique (ce qui représenterait une production de 100 000 m³ de méthane par an aux conditions standards pour 480 installations avec une puissance moyenne de 300 à 400 kW). Le principal frein à cette solution est l'investissement lourd, surtout au niveau de l'électrolyseur et de l'installation de membranes (Jürgensen et al., 2014).

4.2 TECHNIQUES DE FLEXIBILISATION DE PRODUCTION

4.2.1 ADAPTATIONS DES CHP

Les installations de production d'électricité à partir de biogaz sont généralement des digesteurs ayant un stockage de biogaz intégré, et une ou plusieurs CHP. Dans le but de flexibiliser la production d'énergie, l'idée est de découpler la production du biogaz de son utilisation, ce qui peut se faire via un système de stockage et de cascade de CHP (au moins 2). De cette façon, lors des heures de forte demande énergétique, la seconde CHP peut être mise en route en utilisant le stock de biogaz disponible. Un exemple de matrice représentant différentes optimisations de la production d'énergie sur une centrale de 1 MW (une CHP de 250 kW, une de 750 kW) est présenté en Figure 11.

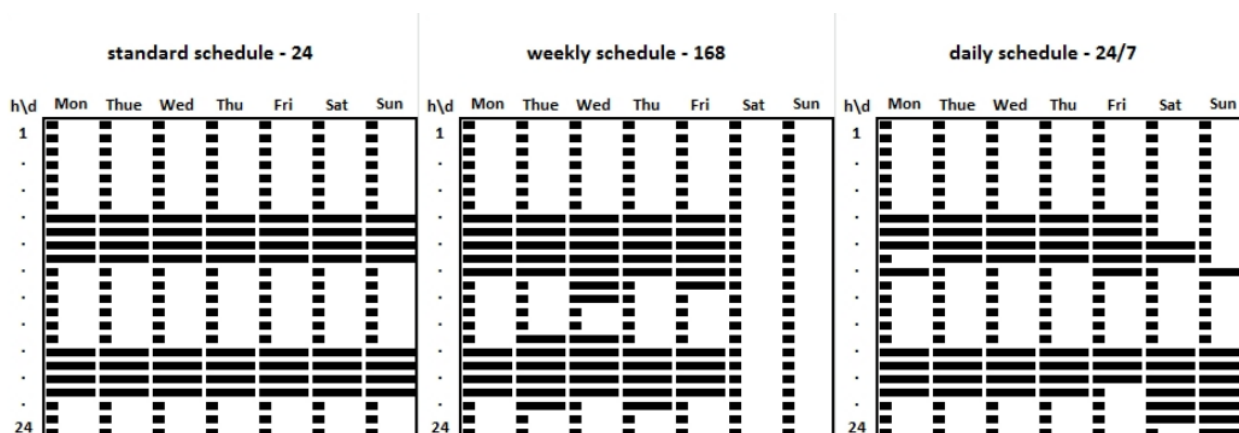
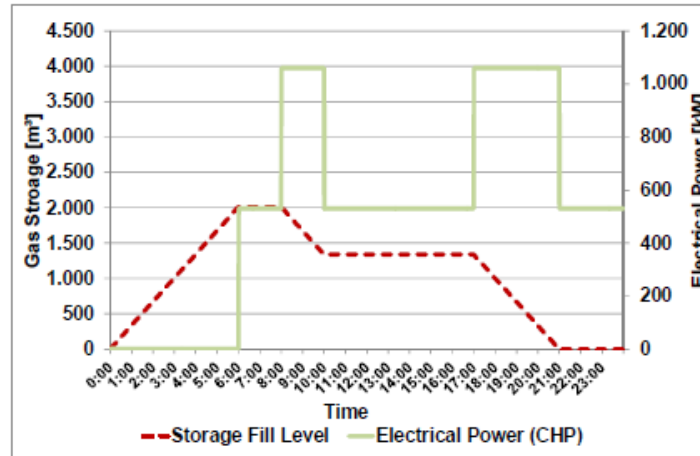


Figure 11 : Matrices sur une semaine représentant l'énergie à fournir, par heures (24 barres) et par jour, suivant différentes optimisations (Barchmann 2016)

Les barres les plus courtes représentent la marche de la CHP de 250kW seule, les plus longues la marche des deux CHP. L'optimisation « standard 24 » a été calculée sur les prix de l'électricité sur le marché Spot 2013, en prenant la moyenne des prix par heure sur une journée pendant un an, sans différencier le jour. Le « daily 24/7 schedule » a été calculé en moyennant chaque jour de la semaine

sur un an. Le « weekly schedule » a été calculé en prenant la moyenne de chaque heure de la semaine sur un an.

La production d'électricité optimisée est répartie sur la journée en fonction de la demande du réseau, le tout sans dépasser une capacité de stockage installée standard. Un exemple de fonctionnement sur la journée est présenté sur la Figure 12.



max. shift of electricity production: 6 h
 feasible additional revenue*: 25 750 €/a
 *assumptions: EPEX Spot average value 2013

Figure 12 : Simulation d'une utilisation alternée d'une ou deux cogénérations optimisée en fonction du prix constaté sur le marché SPOT sur une installation de 530 kW et un stockage de gaz de 2000m³ (Braun et al., 2014)

La première CHP sert à la production d'électricité de « base » dans le sens où elle est active tout au long de la journée. L'inconvénient est que la deuxième CHP devra être préchauffée et pré-huïlée pour subir un stress mécanique moins important lors des démarrages, ce qui implique des dépenses énergétiques. Il existe aussi des CHP à fonctionnement flexible, c'est-à-dire qui ne peuvent fonctionner qu'à 40 ou 50% de leur capacité, mais l'efficacité d'utilisation du biogaz est assez faible, pour des raisons mécaniques, et leur utilisation entraîne donc des pertes de biogaz non négligeables dans le gaz non utilisé (Braun et al., 2014).

4.2.2 DIGESTEURS « FLEXIBLES »

Le procédé de production de biogaz en lui-même peut également être adapté. En effet, au lieu de ne produire du biogaz qu'avec un seul digesteur classique, on peut fractionner la production en modifiant le nombre et la disposition des réacteurs et en jouant sur le stockage des intermédiaires de réaction pour la production de pointe. Par exemple, le plus souvent, les produits de l'hydrolyse et de l'acidogénèse sont stockés et utilisés pour la production « de pointe ». La production est donc découplée en production « normale » ou *baseload* et production « en demande ».

Une première configuration rencontrée est celle du ReBi (*Regelbare Biogasanlage*), un projet financé par l'Agence des Ressources Renouvelables en Allemagne. Elle consiste en trois réacteurs : un dédié à l'hydrolyse, de court temps de séjour, un deuxième qui reçoit la fraction solide préalablement hydrolysée, et un troisième qui est alimenté par la fraction liquide préalablement stockée dans un réservoir. Les deux fractions sont séparées par une presse à vis qui sépare le digestat du premier réacteur.

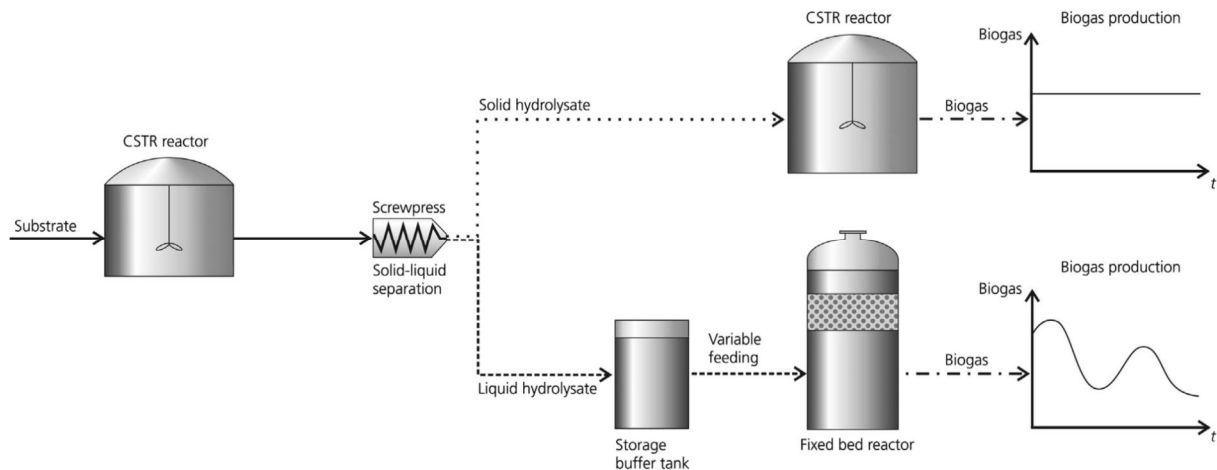


Figure 13 : Schéma de l'installation ReBi (Hahn 2014)

La fraction liquide est constituée de composants organiques solubilisés facilement dégradables et le réacteur est un lit fixe qui supporte bien les fortes charges organiques, avec des temps de rétention courts. Les pics de production sont assurés par ce réacteur, avec seulement quelques heures de latence, tandis que la fraction solide est digérée dans le CSTR, de façon continue. En termes de flexibilité quantitative, lorsque l'installation est à sa capacité maximale, 66% de la production en biogaz est assurée par le réacteur à lit fixe, et 33% par le réacteur stabilisé. Il est alimenté avec de l'ensilage de maïs (Hahn et al., 2014b; Loewe et al., 2014). De plus, le volume de stockage de biogaz nécessaire a été réduit d'un facteur supérieur à 4 sur 3 jours de production (et de non-utilisation du biogaz). Le réacteur à lit fixe utilisé pour la production de pointe permet d'assurer l'élimination de fortes charges de façon ponctuelle sans faire face aux problèmes de lessivage des bactéries.

Il existe également une configuration adaptée à la digestion en voie sèche avec des réacteurs batch à percolation (« garages »), dont le principe est résumé dans la Figure 14.

Les étapes d'hydrolyse et d'acidification se font en début de batch dans les réacteurs à percolation, puis le percolat à haute charge organique est stocké. Le réacteur à lit fixe est alimenté avec le percolat stocké de façon discontinue, en période de forte demande en électricité. Le percolat est également re-circulé vers les deux premiers réacteurs, pour assurer l'humidification du tas de substrat, extraire les AGV et améliorer le contact entre bactéries et substrats. En termes de

performances, la production de biogaz flexible avec ce type d'installation présente de bons résultats en termes d'amplitude (on peut passer de 0 à 200 $L_{\text{biogaz}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$ en une dizaine de jours). Le temps de latence est plus important qu'avec l'installation précédente, ce qui la rend donc impropre aux variations sur le court terme, mais plutôt adapté aux variations saisonnières ou sur le long terme (Hahn et al., 2014b).

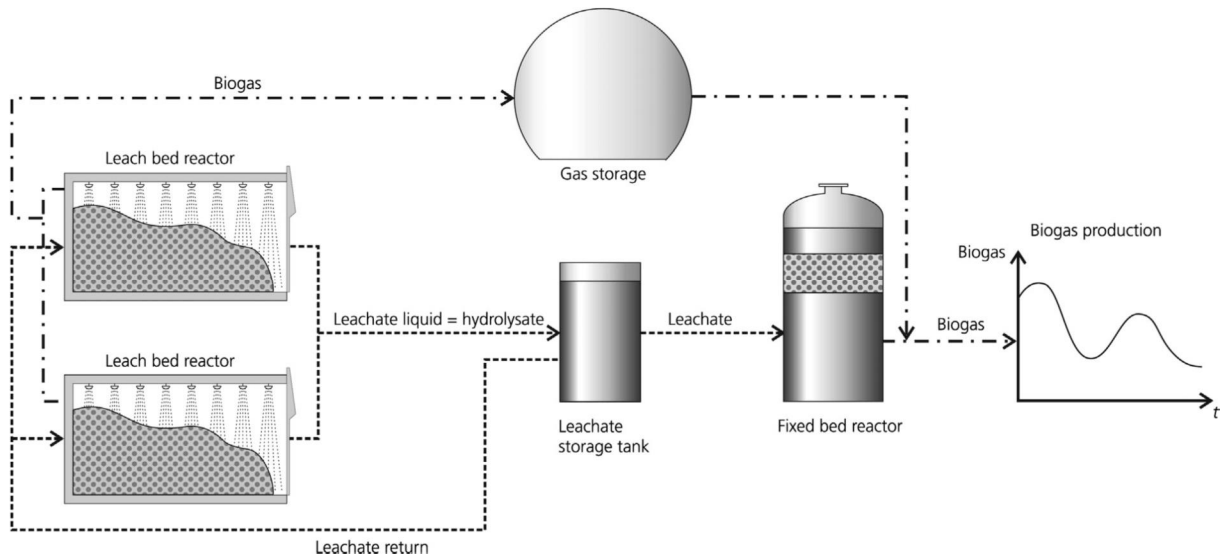


Figure 14 : Schéma de l'installation à double étage batch (Hahn 2014)

Une dernière installation, appelée IFBB, a été conçue par l'Université de Kassel pour traiter les déchets riches en ligno-cellulose, et produire à la fois du biogaz et de la biomasse solide destinée à être brûlée. Son principe est schématisé dans la Figure 15.

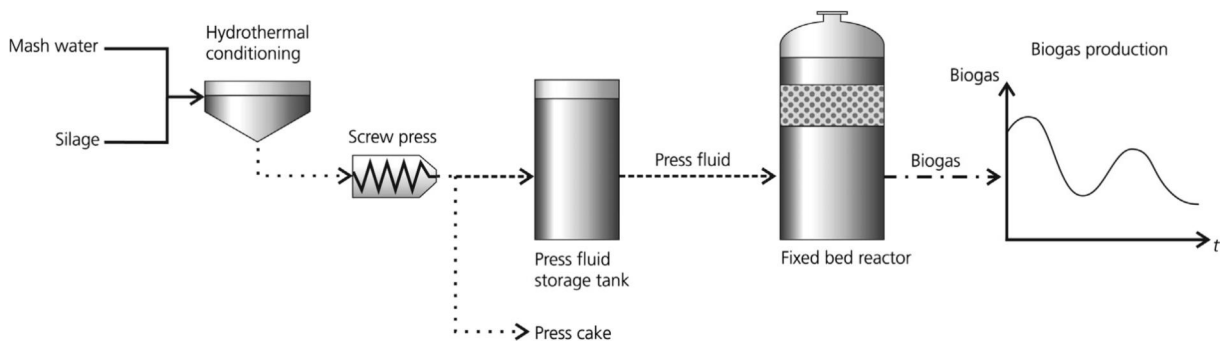


Figure 15 : Schéma de principe de l'installation IFBB (Hahn 2014)

Après ensilage et broyage, le substrat (souvent déchets verts, tontes de gazon, fauches de bords de route) est prétraité par trempage dans de l'eau à 40°C. Il est ensuite séparé en une phase liquide, qui est stockée puis utilisée pour la production de biogaz via un digesteur à lit fixe, qui donne comme vu précédemment des temps de latence relativement courts et la possibilité d'éliminer de fortes charges organiques en peu de temps. La phase solide est séchée et reformée en granules pour

obtenir un combustible solide. Ce procédé a été testé aux échelles de laboratoire et pilote, et est implanté à Baden-Baden pour sa première utilisation commerciale.

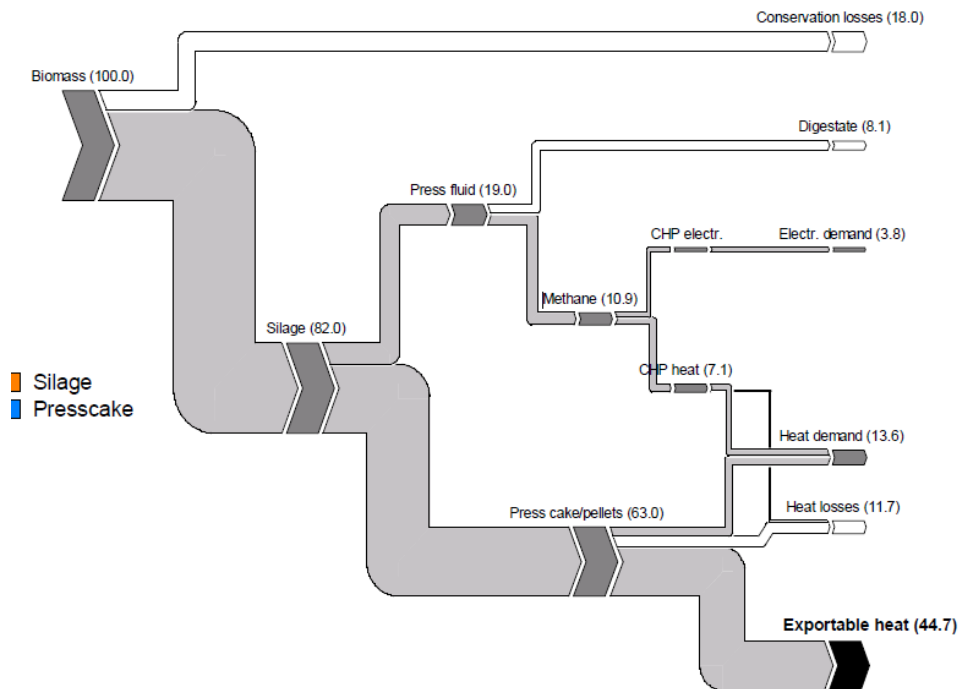


Figure 16 : Bilan matière du processus IFBB (Hahn et al., 2014)

La principale application à cette installation est l'exportation de combustible solide qui représente au final plus de 44% de la matière organique initiale, suivant le bilan matière schématisé dans la Figure 16, et donc une exploitation maximale de la ressource pour la production d'énergie (Bühle et al., 2012). Ce procédé permet également de valoriser des déchets difficiles à méthaniser en général, tout en minimisant la concentration en minéraux dans la partie solide (ce qui pourrait conduire à des problèmes d'émissions de composés nocifs lors de la combustion). Cependant, suivant les déchets utilisés, ces niveaux peuvent rester trop élevés (par exemple avec des tontes de terrains). En ce qui concerne le substrat de méthanisation, le procédé permet en revanche d'augmenter le rendement méthane par rapport au simple ensilage de plus de 17% (Nitsche et al., 2017).

4.2.3 STRATEGIES DE GESTION DES SUBSTRATS

Une dernière stratégie, sans amener d'investissements supplémentaires majeurs, consiste à adapter la quantité et le type d'intrants du digesteur en fonction de la demande en électricité au jour le jour, en se basant sur les prédictions du marché, comme expliqué en détail dans la section 3.1.

STABILITE ET RESILIENCE DES COMMUNAUTES BACTERIENNES

Il est couramment admis qu'un fonctionnement stable convient mieux à un digesteur anaérobie, mais il a été démontré que les Archae méthanogènes s'adaptent très bien aux variations d'alimentation (Lv et al., 2014). En effet, l'activité de *Methanoculleus* (prédominante dans cet exemple) et *Methanosarcina spp.* augmente juste après l'application des charges organiques dans les quatre réacteurs testés, que ce soit avec une ou deux alimentations par jour (le bilan de production de gaz restant égal par ailleurs sur une journée). En effet, les réacteurs qui subissent des variations d'alimentation développeraient une communauté bactérienne plus dynamique et résiliente, qui induirait une meilleure résistance aux chocs organiques, tout en assurant une production de biogaz stable sur le long terme (De Vrieze et al., 2013). Il a été démontré dans ces travaux qu'un réacteur alimenté de façon flexible (une fois tous les deux jours, avec un substrat synthétique) présentait un degré de dynamique microbienne deux fois supérieur au réacteur contrôle, alimenté une fois par jour. Le réacteur « flexible » a été ensuite plus prompt à supporter une charge organique multipliée par 8 et de hauts niveaux d'ammonium (jusqu'à 8000mg/L) sans dégrader la quantité de méthane produite. Trois régimes d'alimentation différents ont également été testés en CSTR par (Mulat et al., 2016). Les doses de substrat (partie solubles de céréales) ont été alimentées soit une fois par jour, une fois tous les deux jours ou une fois toutes les deux heures. Il en ressort que l'alimentation moins fréquente des digesteurs (tout en gardant la même charge appliquée journalière) augmente la stabilité de la digestion anaérobie sous chocs organiques par rapport aux réacteurs qui sont alimentés plus souvent. Un shift dans la communauté bactérienne a été détecté, mais pas dans les archées méthanogènes, et la proportion de méthane acétoclastique/hydrogénéophile n'a pas non plus changé avec les conditions d'alimentation.

INFLUENCE DU MODE D'ALIMENTATION DES REACTEURS SUR LE BIOGAZ

En effet, alimenter moins souvent le réacteur –sans toutefois changer la charge totale- conduit en principe à une plus grande variabilité dans la production de biogaz sur le même laps de temps. Une accumulation d'H₂ et d'AGV a cependant été notée sur ces derniers essais, quoiqu'elle ne l'ait pas été à des teneurs dangereuses pour la stabilité du processus (au contraire, la conclusion de l'étude précédente statue que le réacteur supporte mieux des charges instantanées plus grandes). A plus grande échelle, la variation du schéma d'alimentation du réacteur – sans changer la quantité totale alimentée, par exemple sur une semaine- a également été étudiée (Terboven et al., 2017). Dans un réacteur à lit fixe de 57L alimenté avec de l'ensilage de betterave, des charges journalières variant de 0,33 à 4 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ ont été maintenues sans perturbations à long terme, avec cependant des baisses ponctuelles fortes de pH et de pourcentage de méthane après alimentation à une OLR de 4 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹. Les temps de production de biogaz après alimentation peuvent être aussi courts qu'une quinzaine de minutes dans ce type de réacteurs, avec une augmentation de 1,2 à 3,5 fois le débit de gaz. Les

conditions thermophiles, dans le cas du réacteur alimenté avec de l'ensilage de betterave, ont montré une qualité en méthane plus stable; la teneur du gaz produit revient à 40% après 4h, contre 6h pour les conditions mésophiles à la plus forte charge appliquée. Les mêmes études de variation d'alimentation ont été testées sur un autre procédé qui consistait en deux réacteurs (un réacteur à percolation et un filtre anaérobie, respectivement de 35 et 22L), alimentés par de l'ensilage de maïs et dont la charge moyenne sur une semaine était de $4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (donc 31,5 gMV ont été distribués différemment sur une semaine). Les paramètres (pH, concentration en AGV) de chaque réacteur sont restés relativement stables même après la plus forte charge : les AGV sont passés de 1 à 2 g/L. Les temps d'augmentation ou de baisse notable du débit de méthane après alimentation étaient d'une journée environ. Sur une semaine, le rendement méthane n'a pas été altéré avec les différents schémas d'alimentation (Linke et al., 2015). A plus petite échelle, un réacteur de 1L de volume utile alimenté avec des eaux usées synthétiques (DCO d'entrée=0,25g) a été testé pour la comparaison de différents modes d'alimentation : soit des batch journaliers (temps d'alimentation 3 minutes), soit des fed-batch (30, 60 et 180 minutes). Il a été démontré que lors des plus longues périodes d'alimentation (180 minutes), l'efficacité d'élimination du substrat chutait de 86% à moins de 50% après 32 jours. Cela aurait a priori été causé par l'apparition de biopolymères extracellulaires qui ont altéré le contact entre le substrat et la biomasse (Ratusznei et al., 2003). Ces polymères seraient sécrétés par la biomasse sous conditions de stress qui seraient atteintes avec les fed-batches trop longs. L'hydrodynamique de ces réacteurs ne serait donc pas adaptée à l'élimination de faibles charges sur un temps relativement long.

Ces essais ont été menés sur des réacteurs à lit de biomasse ou biomasse fixée, qui, comme vu précédemment, permettent d'assurer l'élimination de très fortes charges sans risque accru de lessivage des bactéries. Or, la majorité des digesteurs fonctionne actuellement en CSTR. Dans des CSTR en continu, les charges appliquées sont moins élevées car il y a un risque de lessiver la biomasse et donc de causer de sévères dysfonctionnements. Sur des petits volumes (2,5 L), des réacteurs alimentés avec des eaux usées synthétiques ont montré, au contraire des réacteurs à biomasse fixée, une meilleure élimination de charge organique à des charges hautes que les mêmes réacteurs opérés en mode batch (86 à 95% à 12gDCO/L.j) (Cheong and Hansen, 2008), ainsi qu'une plus basse concentration en AGV. Le ratio optimal du temps d'alimentation sur le temps du cycle avant une nouvelle alimentation était de 0,42. Au niveau de l'analyse de l'activité méthanogène, le fed-batch a eu pour effet d'augmenter l'activité liée à la dégradation de l'acétate et du butyrate, mais de diminuer celle du propionate, ce qui pourrait poser des problèmes pour un changement de substrat par exemple. Chez (Arhoun et al., 2013), en réacteur de 5L, avec cette fois un substrat non synthétique (résidus de poires), un CSTR admet une charge journalière plus haute en adoptant un

mode d'alimentation fed-batch plutôt qu'un batch journalier. En effet, le réacteur a pu traiter une charge de $10,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ en fed-batch contre 6 en batch, avant d'observer une acidification du milieu, tout en maintenant le rendement méthane constant et sans dégradation du pourcentage de méthane produit (44% contre 39% en batch). En revanche, entre les deux tests, le substrat a subi une altération (séparation solide-liquide), le liquide étant ensuite amené par une pompe sur 12 heures et la partie solide en un pulse après 12 heures. Cette différence pourrait expliquer la facilité de traitement de la charge organique, en plus de l'acclimatation due à la montée graduelle de la charge.

TYPE DE REACTEURS UTILISES

Il a été également démontré que de grandes flexibilités de production répétables ont été atteintes dans des filtres anaérobies (de l'ordre de +300 à 400% dans l'heure sur le débit de biogaz après l'alimentation) (Lemmer and Krümpel, 2017), avec des substrats liquides. Il en ressort donc que l'alimentation optimale des réacteurs, en termes de temps d'alimentation et de charge appliquée, dépend des caractéristiques du réacteur et du substrat utilisé : a priori, les réacteurs à biomasse immobilisée supportent mieux les charges appliquées très hautes en pulse, alors que les CSTR pourraient traiter des charges hautes en privilégiant un mode d'alimentation continu ou fed-batch. Or, la majorité des installations agricoles en Allemagne et en France fonctionne en CSTR avec des déchets issus de l'agriculture, en majorité solides. Sachant que l'hydrolyse est une étape très lente, et limitante dans ce cas, on ne peut pas atteindre ce type de vitesses (qui correspondrait au taux de production maximum de la méthanogenèse acétoclastique).

LA CO-DIGESTION POUR UNE MEILLEURE GESTION DE L'ALIMENTATION FLEXIBLE

Dans l'optique de favoriser les déchets agricoles plutôt que les cultures dédiées, un modèle spatial estimant le potentiel de production par la digestion anaérobie à partir de ces déchets (résidus de culture et résidus d'élevage) a été testé (Einarsson and Persson, 2017). Il est démontré que sur l'Europe, la production de biogaz depuis les déchets agricoles pourrait être doublée par rapport à la production actuelle. Ce résultat est sensible majoritairement au ratio C/N des substrats ainsi qu'au taux de matières sèches, qui peuvent perturber la méthanisation. Il est donc essentiel, selon cette étude, de considérer plutôt la co-digestion et de choisir avec soin les co-substrats utilisés pour avoir des mélanges avec des caractéristiques qui facilitent la dégradation anaérobie.

Jusqu'ici, les publications citées ont testé en majorité une alimentation flexible en digestion mono-substrat. Les substrats utilisés en général pour la digestion anaérobie possèdent des vitesses de dégradation et un potentiel méthane (BMP) propres liés à leurs caractéristiques spécifiques en terme de composition (sucres, lipides, protéines, fibres, composés inertes). Ces différences permettent d'utiliser au mieux les propriétés des substrats disponibles pour augmenter ou diminuer la

production de biogaz à la demande, dans une optique de flexibilité. Par exemple, des substrats tels que le glycérol ont des vitesses de dégradation élevées, de l'ordre de quelques heures en batchs de $1\text{gVS}/L_{\text{réacteur}}$ tandis que les fumiers et lisiers sont très lents à la même charge, quelques jours voire semaines. Ces substrats, par exemple, peuvent être utilisés en complément l'un de l'autre pour une production de biogaz sur demande en jouant sur leur caractéristiques très différentes pour assurer à la fois une production « de base » et des pics de production en biogaz. En effet, des ajouts de 0,63% et 3% en volume de glycérol brut sur un digesteur CSTR de 50 L alimenté avec des boues d'épuration permettent une augmentation du débit (de plus de 50% et 80% respectivement) dès 4h après l'alimentation (Nghiem et al., 2014), et le retour à une production de base 4h après la fin de cette alimentation (c'est-à-dire que la latence du réacteur après un pic -ou l'arrêt- était de 4h). En revanche, il est important de rester prudent sur cet ajout de substrat rapidement dégradable : une dégradation du rendement méthane volumique est en effet observée sur ce même réacteur avec un ajout de 3% en volume ($0,65\text{m}^3$ de biogaz supplémentaire par m^3 de glycérol ajouté contre $1,3\text{m}^3$ pour un ajout plus faible). Ce résultat a été également démontré en co-digestion avec du lisier bovin : sur des réacteurs de 3L, des ajouts en glycérol brut de 5% et 10% en masse conduisent à une augmentation nette du rendement méthane (+207%) sur le digesteur, alors qu'un ajout à 15% ne l'augmente que de 44% (Robra et al., 2010).

Un autre type de substrats rapidement dégradable qui peut être utilisé en co-digestion avec des substrats type lisier pour de la flexibilité est tout l'ensemble des ensilages : outre une certaine facilité de stockage, l'utilisation d'ensilages permet à la fois d'augmenter de façon significative le potentiel méthane des mélanges et de disposer d'un substrat dont le temps de dégradation est adapté à la flexibilité de production (Hahn et al., 2014b). Cependant, les ensilages peuvent avoir des caractéristiques différentes : sur la Figure 17, les cinétiques et cumuls de 3 variétés d'ensilage sont comparées avec du fumier bovin.

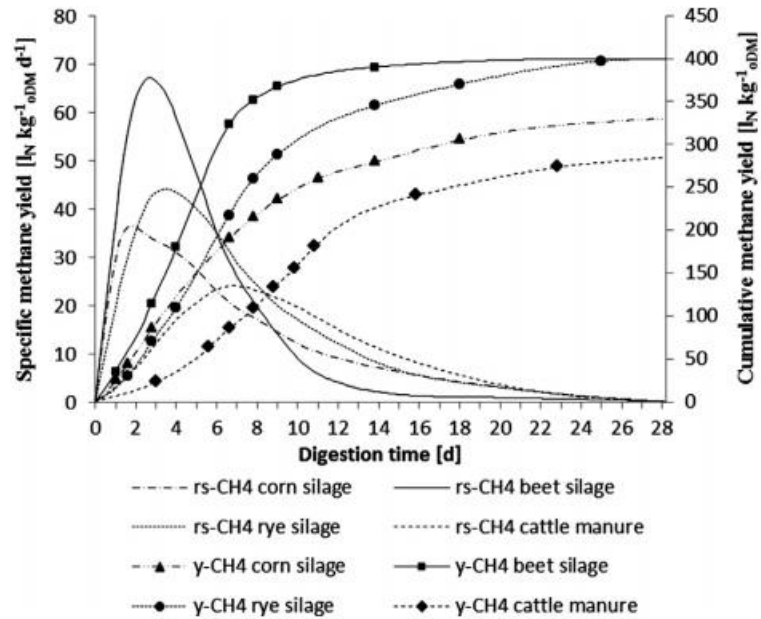


Figure 17 : Rendement spécifique méthane et cumul de méthane produit par différentes sortes d'ensilage sur un batch de 28 jours (rs : cumul, y : rendement) (Hahn et al., 2014b)

L'ensilage de betterave à sucre présente un BMP plus élevé que de l'ensilage de maïs. Il présente également une cinétique plus élevée.

D'autres publications utilisent des déchets de fruits et légumes en co-digestion avec des résidus de biodiesel (Torrijos et al., 2011). L'ajout de ces derniers substrats à hauteur de 33% de la charge appliquée résulte en une augmentation de 60% de la production de méthane sur une semaine. La combinaison de substrats alimentée doit cependant être étudiée avec soin : une co-digestion entre des algues et des effluents animaux (Sarker et al., 2014) a été étudiée également et ne présente pas d'amélioration notable sur le rendement méthane ; en conditions thermophiles, la dégradation est même altérée, avec une formation importante d'AGV. La gamme d'intrants utilisables dans le contexte de flexibilisation de production du biogaz reste tout de même large. De plus, en ce qui concerne la digestion des substrats solides, il est admis que l'étape d'hydrolyse est limitante: agir sur la structure des substrats par prétraitements (thermiques, mécaniques, physico-chimiques, biologiques...) permet d'améliorer l'accessibilité pour la digestion anaérobie et d'accélérer cette première étape. Ces prétraitements peuvent modifier la vitesse de dégradation des substrats, leur BMP final, leur teneur en minéraux... (Gupta et al., 2012).

UTILISATION D'INDICATEURS POUR LA PREVENTION DES DYSFONCTIONNEMENTS DUS AUX SURCHARGES

Il est donc important de prendre en compte le type de réacteur et de substrats pour travailler en fonctionnement flexible, c'est-à-dire à charge organique fluctuante. Pour prévenir toute

défaillance grave d'un réacteur en surcharge, il existe également un certain nombre de recherches sur les indicateurs permettant de prévoir les défaillances d'un réacteur anaérobie. Les principaux indicateurs – et les plus simples à mesurer- sont la teneur en AGV totale et le pH notamment, en plus de la vitesse de production et de la qualité du gaz (teneur en CH₄ et CO₂, voire H₂ et H₂S).

Les indicateurs reliés au gaz sont fiables, mais lorsque l'anomalie est détectée, il est souvent trop tard et la production est déjà dégradée (vitesse et teneur en méthane en baisse) : il faut aller chercher du côté des indicateurs de l'état interne du réacteur. Le pH peut fournir une information importante (il ne doit pas tomber sous 6,5 et pas au-dessus de 8), mais il peut également être biaisé et par conséquent ne constitue pas un indicateur fiable dans les cas où l'alcalinité du réacteur est élevée (Hawkes et al., 1993). En revanche, la concentration totale en AGV semble être un bon indicateur, puisqu'elle se traduit une accumulation d'intermédiaires de réaction, donc un dysfonctionnement du processus (Boe et al., 2007). Encore plus précis, il a été démontré que les concentrations des différents AGV, et notamment le propionate, étaient d'importance pour une prévention fiable des dysfonctionnements sur un réacteur soumis à des chocs hydrauliques, organiques et de changement d'alimentation (Boe et al., 2010). Les indicateurs les plus fiables sont la concentration en acétate, en butyrate (lors de l'addition de glucose) et de propionate (dans le cas de fortes surcharges), et une combinaison de trois indicateurs était proposée pour couvrir tous les cas de figure : concentrations en acétate et propionate, ainsi que le taux de production du biogaz.

Une publication a également pu mettre en lumière un indicateur basé sur le rapport entre la concentration en AGV et la concentration en calcium ; cet indicateur s'est révélé le plus fiable et le plus précoce avant la défaillance du réacteur par surcharges d'huile de colza (Kleyböcker et al., 2012). Il a en effet augmenté 2 à 3 fois, de 3 à 7 jours avant la chute de la production de biogaz.

Des méthodes de contrôle-commande fiables et rapides doivent être basées sur certains de ces indicateurs, qui permettent de suivre l'état du digesteur. Certaines ont d'ailleurs été cités dans la section 3.1 (Steyer et al., 1999). Ces paramètres sont donc, dans une optique de flexibilisation de la production, à surveiller pour éviter toute défaillance du réacteur.

5. DISCUSSION SUR LES METHODES EXISTANTES

Le problème de l'intégration des énergies renouvelables intermittentes vient surtout du fait que l'électricité n'est pas un produit qui se stocke facilement et à faible coût. A long terme, on peut imaginer que les recherches finiront par améliorer le stockage en batteries ; à court et moyen terme, il faudra tout de même trouver des solutions pour l'intégration des énergies intermittentes, sans quoi de nombreux problèmes pourront se manifester. De plus, travailler sur la flexibilisation de

l'énergie permettra, même à long terme, de minimiser les coûts de stockage de l'électricité. Toutes les solutions exposées précédemment ont déjà fait l'objet d'au moins quelques recherches et sont a priori faisables techniquement.

5.1 RECAPITULATIF

Les caractéristiques des différentes possibilités de flexibilisation décrites dans les sections précédentes ont été réunies dans le Tableau 1 ci-dessous afin de comparer leurs performances et inconvénients.

Tableau 1 : Comparaison entre les différents moyens de flexibilisation de la production d'électricité à partir du biogaz

Technique	Forme de stockage de l'énergie	Performances	Inconvénients
Stockage de biogaz	Biogaz	Stock disponible immédiat de 4 à 8h de production de biogaz	Limitation du volume par sécurité, pertes importantes possibles
Production alternée de biométhane	Biométhane	Laboratoire : 85-95% CH ₄ Echelle industrielle : 96% CH ₄ avec catalyseur et membranes, 65% sans épuration	Coûts d'investissement élevés
CHP en cascade	Biogaz	Doublement de la production d'électricité instantanée avec 2 CHP	Matériel actuel (CHP) non adapté / Stockage limité/ Investissements lourds
Installations flexibles	Intermédiaires de réaction / hydrolysat	66% de la capacité totale de production biogaz sur le second réacteur	Pas adaptés aux installations existantes / Temps de réaction peuvent être importants (heures, jours) selon procédé
Gestion des substrats	Substrats	Facteur 3 entre la production de base et la production de pointe	Temps de réaction importants (heures, jours)

Ces techniques sont classées par forme de stockage de l'énergie, c'est-à-dire la forme sous laquelle l'énergie biogaz est retenue pour utilisation ultérieure (ou consommée, dans le cas du biométhane). Leurs performances sont comparées sur la base de la différence entre la production de base et la production de pointe (donc en termes d'intensité de flexibilité). Les temps de réaction, donc la flexibilité temporelle, sont également mentionnés lorsqu'ils sont importants. Les principaux inconvénients de chaque technique sont comparés dans le tableau.

Les techniques reposant sur le stockage physique du biogaz regroupent le stockage du biogaz dans des bâtiments dédiés et l'utilisation en cascade de CHP. Elles ont l'avantage de pouvoir répondre à une demande d'énergie quasi-immédiatement. En revanche, ces stocks sont vite limités dans le cas,

par exemple, de longues périodes de production sans utilisation du biogaz. De plus, les CHP actuelles nécessitent un préchauffage et elles sont optimisées pour fonctionner en continu, à cause des tarifs de rachats actuels. D'après une analyse de coûts sur des unités virtuelles de 1325, 2650 et 3710 kW (Hahn et al., 2014a), les concepts reposant sur le stockage de biogaz sont compétitifs dans le cas où la demande en stockage ne dépasse pas 8h. En revanche, les périodes sans demande excédant les 72h ne peuvent pas être couvertes par ces stockages, qui sont limités par la législation sur le stockage de gaz; les installations flexibles sont donc plus adaptées, même si les coûts impliqués sont plus élevés.

La production alternée de biogaz/biométhane selon les périodes demande haute/demande basse en électricité repose sur un principe extrêmement intéressant du point de vue énergétique (captation du CO₂, procédé à températures et pression ambiante), mais les résultats actuels à grande échelle ne sont pas tout à fait concluants et il faut installer tout un ensemble d'épuration pour arriver à un biométhane injectable dans le réseau. Or, c'est surtout cette épuration qui coûte cher, en plus des infrastructures nécessaires à l'injection dans le réseau. Il faut cependant garder en tête que le biométhane se développe beaucoup et que les aides à l'injection sont encourageantes; il faut maintenant demander une autorisation à la préfecture pour ne pas faire d'injection réseau pour des projets au-delà de 300kW.

Les concepts d'installations flexibles se sont développés ces dernières années et on trouve maintenant quelques travaux sur l'efficacité des installations à double étage et le stockage des hydrolysats pour la production de pointe, pendant que la production de base est assurée par un étage plus classique. Cependant, comme les besoins en flexibilité devront être comblés dans les prochaines années, l'intérêt majeur, notamment en Allemagne, est d'utiliser le potentiel du parc d'installations déjà existantes et non de construire de nouvelles installations en masse.

Enfin, la gestion des substrats doit être considérée comme une solution viable, car elle peut tout à fait s'adapter à des installations existantes et permet de moduler fortement la production de gaz : en revanche, cette solution est dépendante de la disponibilité des substrats et du type du réacteur utilisé, comme vu précédemment. Les temps de réaction peuvent en effet être importants et ne pas répondre aux demandes d'énergie les plus rapides, la méthanisation étant un processus relativement lent (au minimum quelques heures).

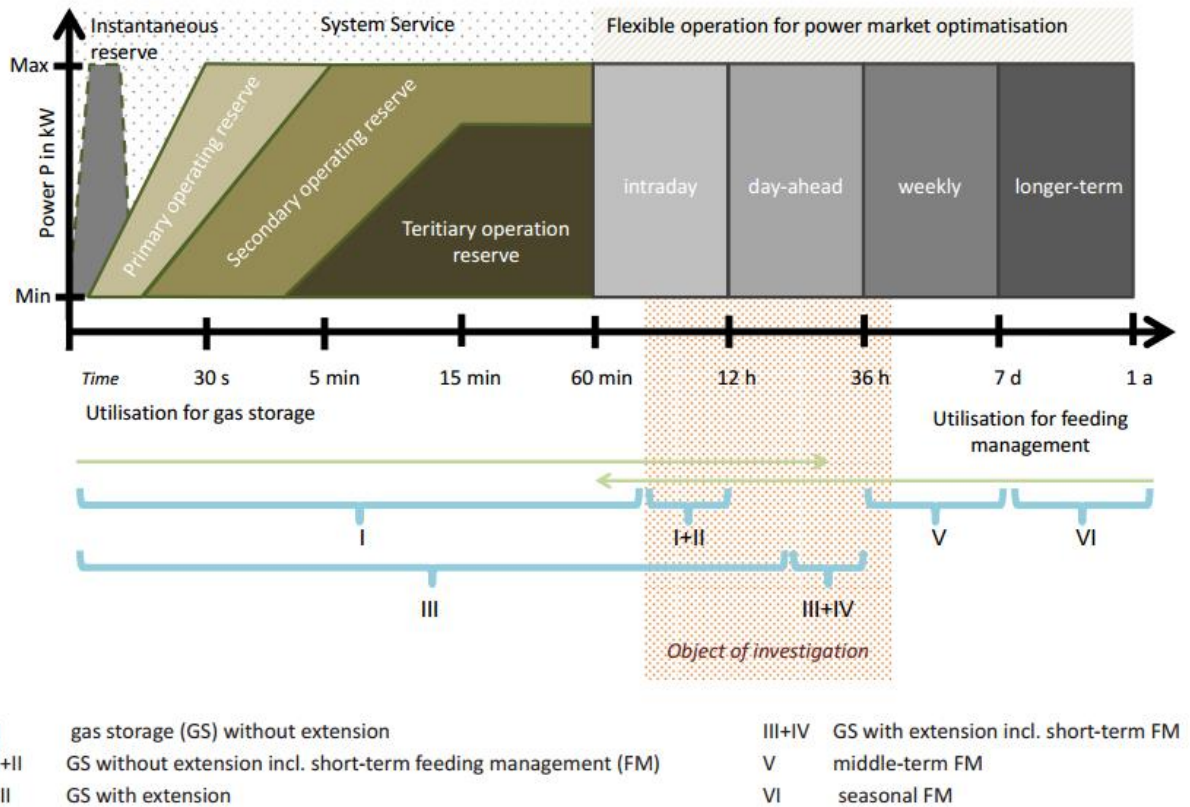


Figure 18: Schéma reprenant les différentes tranches temporelles concernées par la flexibilité et le positionnement de certaines solutions par rapport à ces demandes (FM : feed management) (Dezera 2016 & Barchmann 2016, adapté de Weiland 2016)

Une solution adaptée au parc existant, concernant le biogaz, et particulièrement aux réseaux locaux de production d'énergie, serait donc de coupler la gestion des substrats avec le stockage de biogaz. En effet, en couplant ces deux méthodes, on peut à la fois obtenir une énergie mobilisable dans les quelques secondes (stockage de biogaz) et sur de plus longues durées (intrants), sans investissements majeurs supplémentaires. L'intérêt de recourir à la production flexible permet en effet de ne pas augmenter de façon drastique les tailles du stockage de biogaz, et par conséquent les coûts engendrés (Bekkering et al., 2013). Sur la Figure 18, les champs temporels de disponibilité de l'énergie sont mis en regard des possibilités de flexibilité, entre gestion des substrats à court et moyen termes et stockage avec ou sans extension. On voit donc que ce couplage gestion des intrants-stockage est adapté à la demande de disponibilité voulue pour l'optimisation des marchés, entre une heure et quelques jours.

5.2 FAISABILITE DU COUPLAGE STOCKAGE – INTRANTS VARIABLES

C'est la conclusion qu'amène le travail de Mauky et al. sur le couplage de production flexible et de stockage. Lors de la conduite flexible des réacteurs anaérobies CSTR, de 10L et 35L (Mauky et al., 2014) puis de 165m³ et 800m³ (Mauky et al., 2017), la quantité d'intrants a été adaptée à chaque

fois pour analyser la flexibilité intra quotidienne (donc sur 24h) et calculer le gain de volume de stockage effectué par rapport à une production stable. Les substrats utilisés étaient du fumier bovin, et des ensilages de maïs et de betterave à sucre. Il a été montré que la production de biogaz pouvait avoir une flexibilité intra-quotidienne importante, avec une vitesse de production de biogaz maximale pouvant aller jusqu'à 3 fois la production de base puis y revenir, le tout dans la même journée. Ces cinétiques ont été obtenues avec des charges allant de 1 à 6 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, et une réaction quasi immédiate après les surcharges (moins d'une heure). Sur la journée, 75% de la production de biogaz quotidienne a été produite dans les 12 premières heures après l'alimentation. Comparé à une production stable moyenne de biogaz, cette expérience compare 3 scénarios différents : les périodes de production avec utilisation et de production sans utilisation du biogaz sur 24 heures ont été déterminées. Les ratios comparés sont respectivement de 16 heures d'utilisation/ 8 heures de stockage, 12 heures d'utilisation/ 12 heures de stockage et 8 heures d'utilisation/12 heures de stockage (donc le biogaz est utilisé ou stocké sur des ratios de temps différents durant 24 heures). Un stockage moyen de production correspondant à 8 heures de production a été considéré comme base de calcul. Le fonctionnement flexible permet de réduire le volume de stockage nécessaire de respectivement de 17%, 45% et 35%, à l'échelle du laboratoire (voir la Figure 19).

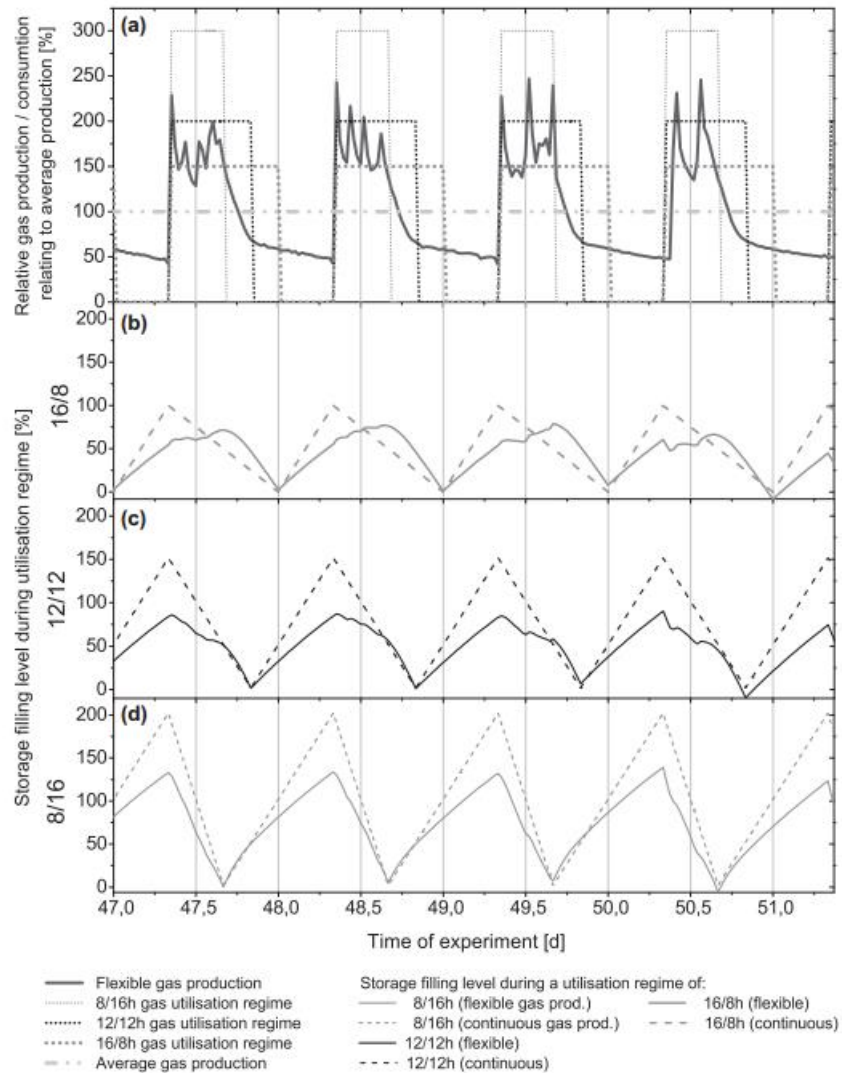


Figure 19 : Comparaison de la modélisation de demande de volume de stockage en fonction des différents scenarios testés et des résultats expérimentaux, avec un fonctionnement de réacteur flexible et un fonctionnement continu (Mauky 2014)

A l'échelle industrielle, ces résultats sont un peu plus faibles (11%, 15% et 15%). De plus, en prenant comme limite de stockage de biogaz la limite légale en Allemagne (50 tonnes, soit à peu près 38 000 m³ aux conditions standard), au bout de 72 heures sans utilisation du biogaz, la production flexible permet de rester dans les limites imposées par la loi même avec une moyenne de production de 1400 m³/h, sans extension de volume de stockage. Une production stable impose un dépassement de ce volume de stockage dès une moyenne de 500 m³/h. Ces assertions sont bien entendu fonction de la taille du digesteur.

Il est donc démontré, à toutes échelles, l'intérêt d'allier une production flexible de biogaz en gérant les intrants en fonction des prévisions journalières et un stockage de biogaz pour la disponibilité immédiate. Une évaluation économique a également été menée sur ce concept et les conclusions sont telles que le passage au fonctionnement flexible par gestion des intrants est

économique par rapport à une simple extension de stockage : en effet, dans le cas d'une capacité installée de 500kW, 48 869€ sont économisés en évitant la construction d'une extension de stockage de biogaz (Barchmann et al., 2016; Grim et al., 2015).

5.3 DES LIMITES EN FONCTIONNEMENT FLEXIBLE ?

Adapter la gestion des intrants pour un mode de fonctionnement flexible soulève donc plusieurs questions dès lors que l'on souhaite passer de la théorie à la pratique ; comme mentionné précédemment, la plupart des réacteurs sont menés en régime stable. Le passage à un régime flexible doit alors se faire sans mettre en danger la stabilité à long terme du digesteur, c'est-à-dire que sa capacité à dégrader la charge organique appliquée sur le temps d'opération ne doit pas être altérée par des dysfonctionnements amenés par une mauvaise gestion de l'alimentation. Le problème des limites de fonctionnement des réacteurs utilisés peut alors se poser.

5.3.1 DES LIMITES EN TERMES DE CHARGE APPLIQUEE SUR LES DIGESTEURS

L'un des problèmes majeurs lorsque l'on utilise des substrats rapidement dégradables pour obtenir un maximum de flexibilité (une variation de la production de biogaz plus importante dans un court laps de temps) est que les fortes charges de substrats rapidement dégradables amènent souvent une acidification forte dans le réacteur (d'où l'intérêt de la co-digestion). En effet, la quantité d'acides générés lors de l'acidogenèse peut être importante et rapide, si rapide que les méthanogènes peuvent ne pas réussir à dégrader le tout et laisser les acides s'accumuler. De plus, en conditions acides, les méthanogènes peinent à former du méthane et l'accumulation peut s'aggraver.

Pour éviter des conditions non adaptées, par exemple sur la charge des réacteurs, des travaux ont tenté de déterminer des limites, que ce soit dans le ratio de substrats « rapides » sur les substrats « lents », dans la charge journalière appliquée ou dans le temps de rétention utilisé. Par exemple, le lactosérum est connu pour avoir une vitesse de dégradation et un BMP élevés, mais sa dégradation présente un fort risque d'acidification ; il a été démontré qu'en CSTR, on pouvait utiliser la co-digestion avec du lisier, à forte alcalinité, pour contrer l'effet de l'acidification (Rico et al., 2015). La co-digestion de lisiers et lactosérum peut être menée avec un flux intrant contenant 85% de lactosérum sans baisse de l'efficacité de dégradation, à un temps de rétention de 15,6 jours et à une charge maximale de $5,9 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Avec un UASB, la proportion maximale dans le flux entrant reste à 70% mais la charge appliquée maximale grimpe jusqu'à $20 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Sur une autre étude, en descendant à des temps de rétention plus bas, et en augmentant à la fois la charge organique appliquée ($4 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et TRH de 10 jours), sur un CSTR alimenté avec des algues, le rendement méthane décroît de 60% par rapport à une charge de $1 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et un TRH de 25 jours (Aramrueang et al., 2016). L'influence du temps de rétention à charge organique constante sur la biomasse dans le

réacteur a donc été étudiée pour tenter de comprendre les limites biologiques. Ces recherches ont été effectuées sur trois types différents de réacteurs (un CSTR, un réacteur à lit fluidisé et un réacteur discontinu) alimentés avec des résidus liquides de distillation (Ziganshin et al., 2016). La réduction du temps de rétention à charge organique constante a été effectuée par l'augmentation de la concentration et la baisse du volume de substrat en entrée. Les communautés bactériennes se révèlent très dynamiques en conditions de stress, et en CSTR, lorsque le HRT est diminué de 6 jours à 1,5 jours, on observe un shift et une activité augmentée de *Methanosaeta* alors que *Methanoculleus* et *Methanosarcina* étaient plus actives sans la réduction de l'HRT, ce qui implique a priori la favorisation de la voie acétoclastique lors de surcharges.

Les charges organiques appliquées varient donc selon le réacteur et sont en général plus faibles sur les systèmes CSTR que sur les systèmes à biomasse fixée ou à lit fluidisé, même si les communautés bactériennes savent s'adapter et que l'on observe une grande dynamique dans les réacteurs. Or tous ces travaux sur les recherches de charge maximale ont été faits avec des substrats liquides : le cas des substrats solides en CSTR est peu abordé.

5.3.2 LIMITATIONS ET PROBLEMES SUR LA PRODUCTION DE BIOGAZ EN SURCHARGE

Lors de la production de biogaz en fonctionnement flexible, les taux respectifs de méthane et de dioxyde de carbone varient selon le pH dans le réacteur et selon l'avancement de la digestion des substrats. Le CO₂ se produit surtout lors de l'hydrolyse, avec les acides organiques, dans la première phase après une alimentation. Le méthane redevient majoritaire lors de la consommation de ces intermédiaires par les méthanogènes, dans un second temps. Il est essentiel de prendre en compte cette alternance pour éviter de stocker un biogaz trop faible en méthane, donc inutilisable en cogénération. En effet, les CHP actuelles peuvent fonctionner dans la limite d'une qualité de méthane supérieure ou égale à 45%, mais elles peuvent avoir des difficultés à démarrer à cause du besoin plus important de volume de gaz. Les gaz d'échappement peuvent en outre se dégrader et leur concentration en NO_x, toxiques pour l'environnement, augmenter (Mauky et al., 2017). Sur les installations agricoles, un stockage permet en général de lisser cette baisse de méthane dans le cas de variations horaires.

On peut voir dans les travaux de Linke (Linke et al., 2015) une limite quantifiée à la production de méthane quotidienne : en effet, malgré une augmentation de la charge journalière multipliée par 7, la production de la journée ne dépasse pas une augmentation de 50% en méthane. Ce résultat est expliqué par la forte teneur en CO₂ du gaz 24h après l'alimentation ; en effet, la quantité de gaz est multipliée par 4, ce qui signifie que la teneur en CO₂ du gaz doit avoisiner les 62,5% en moyenne sur la journée (en admettant que les quantités de H₂ et H₂S soient négligeables). Le même résultat a été

atteint sur une charge journalière deux fois moins élevée. Pire, en ne faisant que doubler la charge journalière, on obtient ce même niveau de production de méthane dans les 24h. Ces résultats ont été obtenus avec de l'ensilage de maïs, sur une installation à deux étages (réacteur à percolation et filtre anaérobie), à des charges allant de $4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ à $31,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$.

De même, chez Mauky (Mauky et al., 2014), à l'échelle du laboratoire, la production de biogaz (sans mesures de méthane) n'est pas non plus proportionnelle à la charge instantanée appliquée. Les maximums de production de biogaz horaire instantanés restent à la même valeur après avoir alimenté ce qui correspondait au quart ou à la moitié de la dose journalière (donc pas d'augmentation de biogaz par rapport à une charge multipliée par deux, sur 12 heures). A l'échelle industrielle, la proportionnalité entre les plus grandes vitesses de production en méthane et l'alimentation n'est pas non plus respectée : en rajoutant 50% d'alimentation en plus, la vitesse de production de méthane n'augmente que de 3% dans la demi-journée. En revanche, les bilans méthane sur des durées plus longues (5 à 7 jours) sont corrects. Il a été également observé qu'une pause dans l'alimentation de plus de deux jours pouvait conduire à un ralentissement dans la dynamique du réacteur lors de la reprise de l'alimentation, ce qui peut poser des problèmes dans le cas de longues périodes de faible demande suivies d'une période de forte demande (par exemple, le week-end avec la reprise du lundi matin).

Plus simplement, lors de la hausse graduelle d'une charge journalière constante sur un CSTR de 10L (Ganesh et al., 2013), lorsque la charge est multipliée par 3, la production journalière de biogaz n'augmente que d'un facteur 2. Quand la charge appliquée atteint une valeur limite (ici $7,5 \text{ gVS/L.j}$), on assiste même à une chute du taux de dégradation de matière organique de 20% environ, donc à une production moindre de méthane, due soit à une accumulation des AGV ou à la limitation de l'hydrolyse.

Ces résultats montrent que la production flexible de biogaz par augmentation ou diminution de la charge organique est faisable, mais qu'une optimisation des méthodes reste à faire pour prendre en compte les limites de chaque système.

6. CONCLUSION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : VEROUS ET ENJEUX

Dans ce chapitre, le problème croissant de l'intégration des énergies renouvelables intermittentes en Europe a été abordé. En effet, au fur et à mesure de la sortie des mix énergétiques basés sur les énergies fossiles, les énergies intermittentes se sont le plus développées - suite à des politiques énergétiques plus que favorables- et le risque d'instabilités dans les réseaux électriques ira en grandissant. Il est donc important de considérer le besoin d'une énergie de compensation, en plus

d'améliorations des techniques d'information et des capteurs dans les réseaux électriques (*smartgrids*). Il est aussi nécessaire de trouver une solution utilisant le potentiel déjà existant, puisque ce problème se posera sur du court à moyen terme. Le long terme sera probablement assuré par l'évolution du stockage en batteries, en plus des solutions de flexibilisation qui seront mises en œuvre. Il est intéressant cependant de chercher à réduire au maximum ces disparités de fourniture d'électricité par rapport à la demande, pour minimiser les besoins futurs en stockage.

Dans ce chapitre, il a été démontré par de nombreuses manières que l'énergie fournie par la digestion anaérobie pouvait répondre au problème, notamment par l'exemple allemand et dans le cas de réseaux d'énergie de petite taille. Suite à des politiques favorables sur l'intégration des déchets d'élevage et sur la flexibilité, c'est en effet la biomasse qui est la mieux placée pour jouer le rôle de cette énergie de compensation sur les marchés. Elle est en effet facilement stockable (que ce soit sous forme de biomasse ou d'intermédiaires), le potentiel nécessaire est bien présent et il s'inscrit dans une optique très actuelle de réduction et de traitement des déchets, en plus de la production locale d'énergie. Le principal verrou est l'existence prédominante des régimes stables et la peur de perturber une étape de la cascade de processus qu'est la digestion anaérobie, ce qui pourrait conduire à l'arrêt des réacteurs et à des pertes financières importantes.

Des publications ont démontré l'intérêt du couplage entre la production de biogaz flexible par gestion des intrants et stockage de gaz sans extension, inclus au niveau économique. Cette solution est faisable à grande échelle, sur des installations réelles déjà existantes, et surtout à court terme. La co-digestion de substrats à caractéristiques (BMP, vitesses de dégradation) différentes présente un intérêt certain pour le fonctionnement flexible.

Cependant, malgré le nombre de travaux croissants dans ce domaine et les informations disponibles sur les limites en fonctionnement à hautes charges, il reste quelques zones d'ombre.

- Le fonctionnement flexible à très hautes charges a été testé sur des nouveaux procédés ou des réacteurs à biomasse fixe (ou lit fluidisé), qui supportent des charges organiques bien plus importantes que de simples CSTR. Or, ceux-ci correspondant à la majorité des installations en place, il est important de pouvoir bien définir les limites de fonctionnement dans un intervalle raisonnable sur ce type de réacteurs, afin de ne pas causer de dysfonctionnements à long terme. Peu de données existent sur la résistance de CSTR aux pulses de substrats solides.
- Deux inconvénients existent en ce qui concerne le mode d'alimentation continu avec des CSTR : le mode d'alimentation continu n'augmente pas la résilience des bactéries et archées aux chocs organiques ponctuels, et les substrats utilisés dans les digesteurs agricoles n'ont

souvent pas une teneur en matières sèches assez basses pour être alimentés via des pompes (problèmes de bouchages, etc.), ce qui pose des problèmes dans l'optique d'une flexibilisation de la production.

- Lorsque des travaux se penchent sur les limites des réacteurs, ou sur les limites des communautés microbiennes en période de stress, c'est très souvent avec des substrats liquides ou à très faible teneur en matières sèches. Les limites de digestion ne sont quasiment jamais testées avec des substrats réels solides, tels que les fumiers ou les ensilages. Ceux-ci représentent pourtant un potentiel non négligeable.
- Lors des essais avec des CSTR et des substrats réels, en fonctionnement flexible, des charges moyennes sont utilisées sur une journée et réparties en plusieurs alimentations. Or, si l'on arrive bien à un fonctionnement flexible avantageux par rapport à un fonctionnement stable, les doses d'intrants ne sont pas forcément adaptées à chaque fois en fonction des besoins électriques et la production de biogaz peut présenter des résultats non optimisés (teneur en CO₂ trop grande, réponse instantanée trop faible par rapport à la charge appliquée, difficulté de « reprise » après une période de carence...). Plus de données dans ce type de fonctionnement sont nécessaires pour pouvoir affiner les stratégies de contrôle opératoires.
- Enfin, des stratégies de contrôle basées sur des modèles dynamiques, qui permettent a priori de décrire finement et de façon fiable la production de biogaz et de méthane en fonctionnement flexible, seraient idéales. Le problème étant que ces modèles (type ADM1) sont en général très lourds et qu'il n'existe toujours pas de consensus pour caractériser les paramètres d'entrée (manque d'instrumentation adaptée notamment), il faudrait alléger les modèles disponibles sans trop perdre en précision. A partir des données simples d'un substrat (par exemple, sa courbe en batch), il serait idéal de pouvoir déterminer des paramètres simples pour un modèle adapté à des boucles de contrôle-commande.

Ces différents points restent donc à éclaircir et des réponses à apporter, surtout au niveau de l'application sur des CSTR à échelle industrielle et en conditions réelles. Les principaux enjeux reposent sur la possibilité de passer d'un fonctionnement stable à un fonctionnement flexible sans dommages pour la production de biogaz et le réacteur. Dans cette thèse, le fonctionnement de réacteurs CSTR alimentés en pulse, en co-digestion avec des substrats réels va être étudié dans le cadre d'une alimentation flexible et plus particulièrement en surcharge. Ces données expérimentales seront alors analysées pour pouvoir établir des règles générales de fonctionnement flexible, notamment en surcharge. Elles serviront alors à l'estimation de l'état d'un réacteur, et si possible de sa charge maximale admissible en un temps donné. Tous ces résultats permettront a priori d'optimiser à la fois la gestion des intrants (en prenant en compte les problèmes de stockage, leur

variabilité, les changements dans l'alimentation) pour une production de biogaz valorisable adaptée et raisonnée, au plus près de la demande afin de minimiser les éventuels volumes de stockage. En suivant ce protocole, on se placerait alors dans des conditions idéales qui optimiseraient à la fois la rentabilité de l'installation (notamment dans le cas de prix de l'électricité variant fortement sur les marchés Spot) et son fonctionnement (stabilité à long terme assurée).

Dans un second temps, un modèle simplifié sera mis en place et testé sur ces données expérimentales afin de savoir si ce modèle peut être fiable sur des variations de charge organique et de substrats dans le temps. L'idée est de tester, avec un jeu de paramètres simples, la faisabilité de modélisation de production de méthane (car seul le méthane est valorisable en cogénération) en conditions flexibles, et si oui, dans quelle gamme l'est-elle. La gamme de charges testées expérimentalement sera comparée avec cette plage de conformité.

CHAPITRE II : MATERIEL & METHODES

1. Installation expérimentale : les réacteurs	54
2. Substrats utilisés	56
3. Conduite des réacteurs.....	59
3.1 Inoculum utilisé	59
3.2 Alimentation des réacteurs.....	60
4. Surcharges effectuées	61
5. Echantillonnage et analyses sur les boues.....	61
6. Analyse du biogaz produit	63
7. Analyse des résultats.....	63

1. INSTALLATION EXPERIMENTALE : LES REACTEURS

Trois réacteurs anaérobies pour déchets solides (Garaud, Carcassonne, France) ont été utilisés pour ces manipulations. Leur volume est de 15L (dont 10L utiles et 5L de ciel gazeux). Fabriqués en acier inoxydable, ils sont équipés d'une double paroi pour le chauffage. L'alimentation est assurée par une trappe sur le dessus. Le contrôle de la température est assuré par la circulation d'eau chauffée par un circulateur à immersion Polystat™ réglé à 37°C sur deux réacteurs; le troisième réacteur étant un modèle plus récent, le maintien de la température (à la même consigne) est assuré par une cartouche chauffante de 700W dans la double paroi. L'agitation est effectuée par 6 pales sur un axe transversal d'un diamètre de 30mm, mû par un moteur de 0,37kW. Elle est réglée autour de 20 rpm, pendant cinq minutes toutes les dix minutes. La puissance du moteur permet de faire fonctionner ce réacteur sur une large gamme de teneur en matières sèches (plus de 30% selon le constructeur). La Figure 20 ci-dessous représente une vue éclatée d'un réacteur, et la Figure 21 le schéma d'une installation complète pour un réacteur.

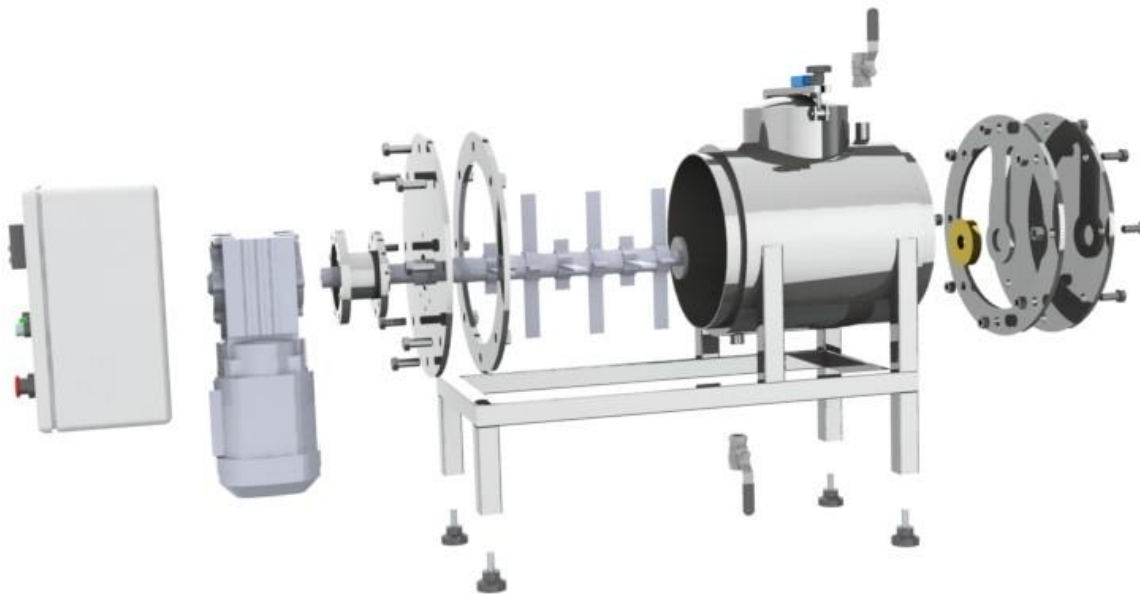


Figure 20 : Vue éclatée d'un réacteur utilisé pour la digestion anaérobie de déchets solides

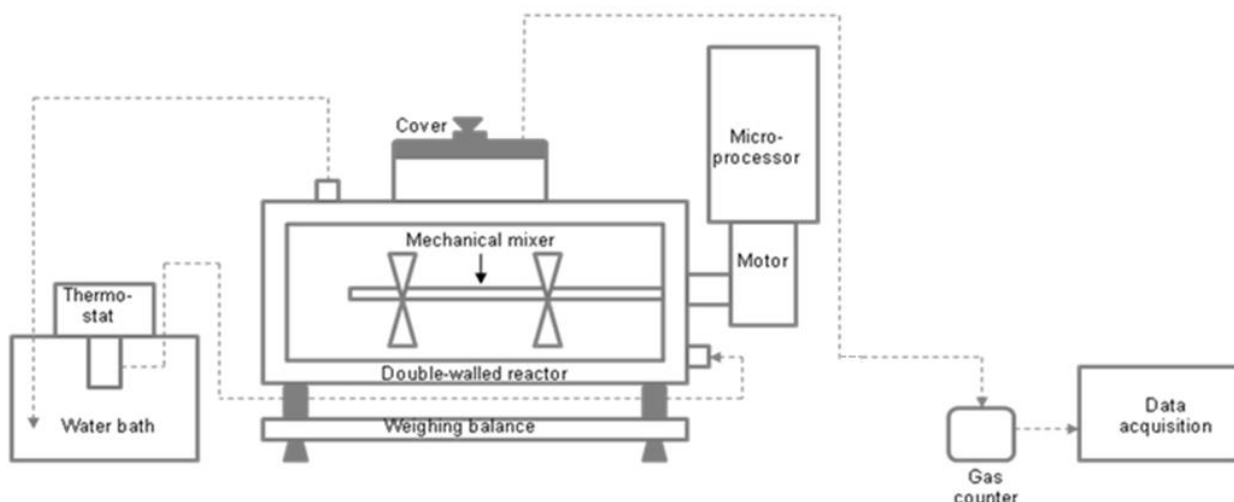


Figure 21 : Schéma d'une installation expérimentale utilisée comprenant le réacteur, le thermostat et le compteur de gaz

L'enceinte est démontable par un ensemble de brides et de joints. Les pieds du réacteur sont réglables en hauteur. L'admission des déchets se fait par la trappe du dessus (de diamètre 150mm), et elle est équipée d'un contacteur de fermeture qui bloque la rotation des pales lorsqu'elle est ouverte. La présence d'une soupape de sécurité, en cas de surpression dans le réacteur, est également à noter. Cependant, des mesures de pression effectuées tout au long des expérimentations ont confirmé qu'il n'y a pas eu d'accumulation de pression dans le ciel gazeux du réacteur, même à forte charge.

Le gaz produit dans le réacteur circule dans un tuyau en plastique piqué dans la trappe. Ce tuyau (3/8") est équipé d'une prise d'échantillon. Le volume de biogaz produit est mesuré au moyen d'un compteur Ritter (Milligascounter MGC-1 V3.1), dont une photo et un schéma sont représentés sur la Figure 22.

Les données du compteur sont stockées dans la mémoire d'un ordinateur dédié via le logiciel ODIN, développé par l'INRIA et l'INRA.

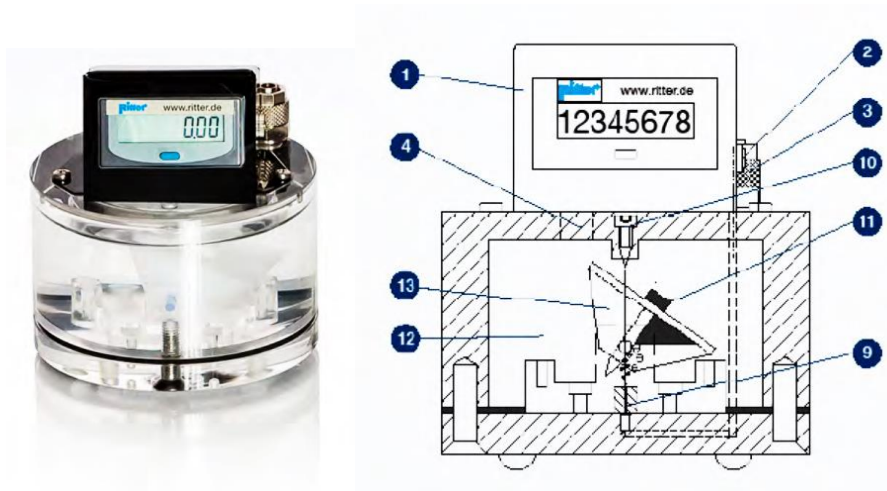


Figure 22 : Photo et schéma des compteurs Ritter utilisés; 1 : écran LCD 2 : sortie du signal, 3 : entrée du gaz, 4 : sortie du gaz, 9 : micro-capillaire, 11 : aimant permanent, 12 : chambre contenant un liquide, 13 : cellule de mesure

2. SUBSTRATS UTILISES

Six substrats différents ont été utilisés : des carottes, du gazon, du fumier bovin, du lisier porcin, de l'ensilage de maïs et du glycérol. Ils ont été caractérisés par des tests en batchs successifs permettant de déterminer à la fois le BMP du substrat et les cinétiques sur des boues acclimatées. Les réacteurs utilisés pour ces tests BMP sont des réacteurs de 6L en verre, inoculés à une concentration dans les boues en matières volatiles (MV) entre 12 et 14 g/L. Pour chaque substrat, 5 à 8 batchs successifs ont été réalisés, le critère d'arrêt étant que la différence de quantité de biogaz produit sur les deux derniers batchs soit inférieure à 10% en ayant effectué au moins 4 batchs. La quantité de matière volatile ajoutée pour chaque batch était de $0,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ sur les 2 ou 3 premiers, puis $1 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les suivants. Le ratio S_0/X_0 (substrat/biomasse) était donc de 0,04 ou 0,08 $\text{gMV}_{\text{ajoutée}}/\text{gMES}$. Pour chaque substrat, le biogaz produit est collecté dans une poche de gaz puis analysée pour estimer la teneur en méthane moyenne du biogaz produit.



Figure 23 : Photos des quatre substrats (gazon, carotte, lisier, fumier) utilisés dans l'alimentation de base des réacteurs après broyage et décongélation

Les déchets (excepté le glycérol) ont été broyés dans un broyeur à couteaux B400 à deux arbres de coupe (Blik, Milly-la-Forêt, France), stockés dans des pots en plastique et conservés au congélateur (-

20°C). Chaque semaine, un pot a été décongelé puis conservé dans une chambre froide à 4°C. Il a servi à l'alimentation des réacteurs pendant une semaine. Cette méthode permet de limiter la dégradation spontanée de la matière et le changement trop important des caractéristiques des substrats d'un même lot.

La provenance des substrats est listée ci-dessous :

- Carotte : supermarché, Narbonne (en sacs de 4kg, marque Casino)
- Gazon : tontes de gazon provenant d'une habitation dans le Gers
- Fumier bovin : prélevé sur l'exploitation fermière Archiogaz à Castelmoron-sur-Lot
- Lisier porcin : prélevé sur un stock envoyé au LBE et provenant de Villefranche-de-Lauragais
- Ensilage de maïs : prélevé sur un ensilage à Leipzig en Allemagne
- Glycérol : pureté 90%, stock présent au laboratoire

Le stock de substrats (hors glycérol et ensilage de maïs, dont un seul lot a été utilisé) a été régulièrement renouvelé au cours des expériences. Il en découle que les caractéristiques des intrants (notamment teneurs en matières sèches et BMP) ont pu varier avec les différents lots, en particulier de façon saisonnière. Les différentes caractéristiques mesurées sur ces lots et leur influence sur les mélanges sont reportées dans les tableaux 2 à 4. Les BMP de chaque lot de substrat ont été mesurés par la méthode du Flash-BMP développée par (Lesteur et al., 2011), qui repose sur une analyse proche infrarouge. Pour être analysés, les échantillons de substrats doivent être séchés puis broyés à 1mm.

Les trois réacteurs ont été alimentés avec trois mélanges de deux substrats : mélange de gazon et de carotte, de fumier et de lisier, et de gazon et de fumier. Chaque réacteur est donc alimenté avec un mélange de deux substrats-types. Le mélange de gazon et de carotte a été appelé le mélange « rapide » car composé de deux substrats rapidement dégradables. Il est composé de 60% de gazon et 40% de carotte (en matières volatiles). Le mélange de fumier et de gazon a été appelé le mélange « intermédiaire ». Il est composé de 45% de fumier et 55% de gazon en matières volatiles et est un mélange d'un substrat lentement dégradable et d'un substrat rapidement dégradable. Le mélange de fumier et de lisier a été appelé le mélange « lent » car il est constitué d'un mélange de substrats lentement dégradables. Il est composé de 95% de fumier et 5% de lisier en matières volatiles. Les proportions massiques de matières brutes ont été calculées à chaque changement de lot (donc de pourcentage en matières sèches et en matières volatiles) pour garder les mêmes proportions en matières volatiles dans l'alimentation, et la teneur de matière sèche en entrée a été ajustée par ajout d'eau du robinet, pour ne pas dépasser 15% dans le réacteur et travailler avec un procédé en voie

liquide. Les teneurs respectives de chaque mélange sont données dans les trois tableaux ci-dessous et ont été calculées pour chaque lot de substrats.

Tableau 2 : Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange « rapide »

	Carotte - lot 1	Carotte - lot 2	Carotte - lot 3	Gazon – lot 1	Gazon – lot 2	Gazon – lot 3
MS (%)	9,2 ± 0,2	9,5 ± 0,6	10,4 ± 1,7	53,8 ± 1,1	24,1 ± 0,8	26,0 ± 2,0
MV (% MS)	92,2 ± 1,2	93,3 ± 1,4	93,3 ± 1,3	80,9 ± 0,7	80,9 ± 0,7	85,2 ± 1,8
BMP (mLCH₄/gMV)	333 ± 30	250 ± 30	229 ± 30	245 ± 30	231 ± 30	251 ± 30
	Mélange n°1		Mélange n°2		Mélange n°3	
MS (%)	12 ± 2		94 ± 2			
MV (% MS)						
BMP calculé (mLCH₄/gMV)	279		238		242	

Tableau 3 : Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange "intermédiaire"

	Fumier - lot 1	Fumier - lot 2	Fumier - lot 3	Gazon – lot 1	Gazon – lot 2	Gazon - lot 3
MS (%)	23,9 ± 0,6	43,9 ± 1,6	22,4 ± 0,8	53,8 ± 1,1	24,1 ± 0,8	26,0 ± 2,0
MV (% MS)	88,5 ± 0,7	78,5 ± 0,7	79,3 ± 3,4	80,9 ± 0,7	80,9 ± 0,7	85,2 ± 1,8
BMP (mLCH₄/gMV)	190 ± 30	104 ± 30	170 ± 30	245 ± 30	231 ± 30	251 ± 30

	Mélange n°1	Mélange n°2	Mélange n°3
MS (%)		14 ± 2	
MV (% MS)		84 ± 2	
BMP calculé (mLCH ₄ /gMV)	220	174	215

Tableau 4: Caractéristiques des substrats utilisés dans le mélange "lent"

	Fumier - lot 1	Fumier - lot 2	Fumier - lot 3	Lisier – lot 1	Lisier – lot 2
MS (%)	23,9 ± 0,6	43,9 ± 1,6	22,4 ± 0,8	3,7 ± 0,2	4,0 ± 0,6
MV (% MS)	88,5 ± 0,7	78,5 ± 0,7	79,3 ± 3,4	53,9 ± 4,0	71,7 ± 8,4
BMP (mLCH ₄ /gMV)	190 ± 30	104 ± 30	170 ± 30	192 ± 30	89 ± 30

	Mélange n°1	Mélange n°2	Mélange n°3
MS (%)		15 ± 2	
MV (% MS)		80 ± 4	
BMP calculé (mLCH ₄ /gMV)	190	103	166

3. CONDUITE DES REACTEURS

3.1 INOCULUM UTILISE

Les réacteurs ont été inoculés avec 10kg de boues anaérobies provenant d'un réacteur UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) de traitement des effluents de la sucrerie Saint-Louis, à Marseille. Ces boues ont été préalablement conservées à 35°C pour éviter leur inactivation. L'inoculation des réacteurs s'est faite en remplissant ceux-ci de boues homogénéisées et non diluées. Les

concentrations en matières sèches et matières volatiles de chaque réacteur au temps initial sont regroupées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Matières sèches et volatiles mesurées dans le réacteur avant alimentation par des substrats solides

	Réacteur « rapide »	Réacteur « intermédiaire »	Réacteur « lent »
Matières sèches (%)	9,64 ± 0,11	8,38 ± 0,18	7,67 ± 0,27
Matières volatiles (%)	4,63 ± 0,05	4,66 ± 0,02	4,30 ± 0,09

3.2 ALIMENTATION DES REACTEURS

Les réacteurs ont tout d'abord été alimentés avec de faibles doses d'éthanol (10mL par jour en batch) pour le maintien de l'activité bactérienne jusqu'à la fourniture des substrats solides. Ils ont été ensuite alimentés une fois par jour, cinq fois par semaine, du lundi au vendredi (ce qui diminue la CVA réelle du réacteur par un facteur 5/7 sur une semaine, mais permet l'étude de la réponse du réacteur aux charges appliquées citées dans ce manuscrit sur une journée). Ils ont été stabilisés à une charge organique journalière (CVA) de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, après une montée en charge graduelle, pour une durée de 350 jours. A la fin de cette période, l'alimentation des réacteurs a été adaptée progressivement sur 3 semaines pour hausser la charge organique à $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Cette charge a été maintenue sur 210 jours. Ces périodes permettent d'effectuer des tests de surcharges sur 4 temps de rétention différents pour chaque réacteur et à chaque charge de base choisie, hors montée en charge. La Figure 24 récapitule, sur le réacteur rapide, les différents changements de charge appliquée ainsi que les temps de séjour réels, calculés après l'expérimentation en fonction des quantités réelles alimentées au réacteur.

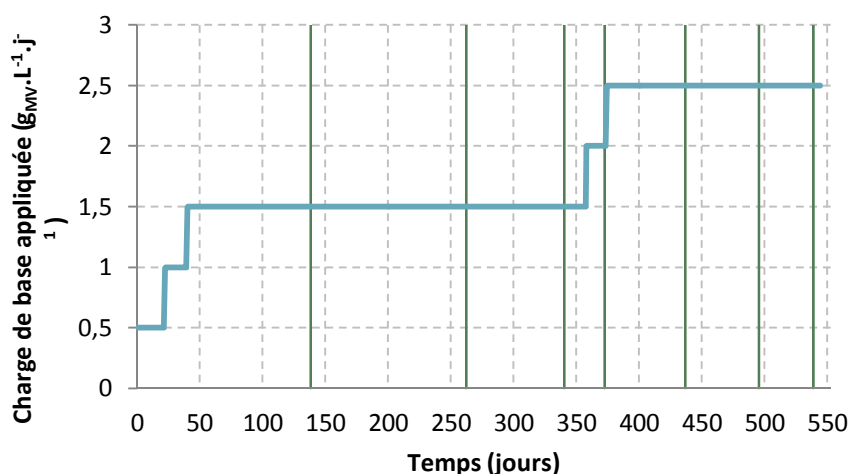


Figure 24: Charge de base appliquée au réacteur rapide et jours correspondants aux temps de séjour effectués

L'alimentation des réacteurs a été effectuée en ouvrant manuellement le couvercle, puis en flushant à l'azote le ciel gazeux avant de verser la quantité de substrat adaptée, préalablement pesée dans un

bécher, et l'eau du robinet, également pesée, à part. La masse de boues dans le réacteur est ajustée une fois par semaine, le lundi. Le réacteur est pesé et la boue excédentaire retirée par l'ouverture situé en haut du réacteur, tout en flushant à l'azote, avant d'alimenter et de refermer le réacteur. La masse de boues à l'intérieur du réacteur a été gardée constante à 10 kilogrammes pour simuler un fonctionnement en semi-continu.

4. SURCHARGES EFFECTUEES

Pour chaque charge de base ou CVA ($1,5$ ou $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), des surcharges de substrat (exprimées en concentration) ont été effectuées une fois par semaine maximum en augmentant de façon ponctuelle la quantité de substrat alimentée au réacteur. Dans un premier temps ces surcharges ont été effectuées le vendredi pour pouvoir analyser la réponse du réacteur à ces surcharges et assurer la dégradation de la surcharge durant le week-end, pendant lequel il n'y a pas d'alimentation ; puis le jeudi, à partir du jour 347 pour étudier l'influence d'une alimentation de base rajoutée 24h après la surcharge. De plus, l'alimentation de base étant stoppée pendant le week-end, la production quotidienne de base ne se stabilise qu'à partir du mercredi (c'est-à-dire que la production du lundi est toujours plus faible que celle du mardi, qui est-elle-même plus faible que celle du mercredi, jeudi et vendredi). La liste des surcharges effectuées sur chaque réacteur est disponible dans le Chapitre III, Tableau 7.

L'intensité des surcharges représentait de deux à quatre fois la charge de base, soit de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ sur une journée. Les surcharges sont exprimées dans ce manuscrit en $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ car les chiffres auxquels on se réfère ici sont des concentrations instantanées « vues » par le réacteur. La charge totale apportée ponctuellement au réacteur variait donc de $3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $8 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$. Les substrats utilisés pour les surcharges sont les mélanges de base de deux substrats cités plus haut, la carotte seule, le fumier seul, puis l'ensilage de maïs et le glycérol. Ces deux derniers substrats ont été utilisés seulement lors de la seconde partie des manipulations, une fois les réacteurs stabilisés à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, vers le jour 501. Ils représentent respectivement un substrat très courant dans les digesteurs en Allemagne et un substrat-type de déchets de production de biodiesel.

5. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES SUR LES BOUES

L'échantillonnage dans le réacteur est fait au moins une fois par semaine (le lundi) et à chaque fois avant une surcharge (le jeudi ou le vendredi). Le digestat est prélevé en ouvrant la trappe du réacteur, avec une louche, et stocké dans des pots de prélèvement en plastique de 40 mL. La centrifugation de ces échantillons a été effectuée dans une centrifugeuse Avanti-JE, dans un rotor JA-20, pendant 15 minutes à 15000 rpm et 4°C. Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau milliQ.

Tableau 6 : Liste des analyses effectuées sur les échantillons de digestat au LBE

Traitements sur échantillon	Analyses menées	Matériel ou méthode utilisé
Néant	pH, MS/MV	Sonde pH, Fours (105°C et 550°C)
Centrifugation + filtration 40µm	AGV	Perkin Clarus Varian 580
Filtration 0,20µm + dilution 1/20	DCO	Kits Hach-Lange
Filtration 0,20µm + dilution 1/300	Concentration NH ₄ ⁺	Dionex

Sur chaque échantillon, le pH, les teneurs en matières sèches et volatiles, la concentration en AGV, ainsi que la teneur en DCO soluble ont été mesurés, suivant les techniques listées dans le Tableau 6. La DCO totale n'a pas été mesurée par manque d'une méthode existante adaptée aux échantillons avec un fort taux de solides particulaires.

Le pH a été mesuré avec une sonde Inolab pH 7110 équipée d'une électrode SenTix 42 (WTW®), juste après l'échantillonnage.

Les matières sèches et volatiles ont été mesurées par bilan massique après passages successifs dans un four à 105°C pendant 24h, puis à 550°C pendant 3 heures. A chaque étape, le creuset contenant l'échantillon a été pesé après avoir refroidi 20 minutes dans un dessiccateur. Les teneurs ont été calculées comme suit :

$$\% \text{MS} = \frac{\text{Masse échantillon à } 105^{\circ}\text{C} - \text{Masse creuset}}{\text{Masse échantillon}} \times 100$$

$$\% \text{AGV} = \frac{\text{Masse échantillon à } 105^{\circ}\text{C} - \text{Masse échantillon à } 550^{\circ}\text{C}}{\text{Masse échantillon}} \times 100$$

La masse d'échantillon correspond à la masse du creuset avec le digestat frais ; la masse du digestat est la masse d'échantillon à laquelle on a retiré la masse du creuset (pesé propre et sec, après séchage de 15 minutes à 105°C et refroidissement dans un dessiccateur). Les masses à 105°C et 550°C correspondent respectivement aux masses totales (creuset + résidus) mesurées après passage dans les fours et refroidissement de 20 minutes dans un dessiccateur.

La concentration d'acides gras volatils (AGV) a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse (CPG), avec une Perkin Clarus Varian 580 (PerkinElmer®, Waltham, USA). La colonne utilisée est une Colonne Alltech FFAP EC™ 1000. Le détecteur RFID est à 280°C et le gaz vecteur utilisé est de l'azote à 6 mL/min, le gaz de flamme est un mélange d'air et d'hydrogène. Le volume d'échantillon injecté est de 5µL. La calibration a été effectuée avec un mélange contenant 8 acides gras volatils (acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, caproïque et isocaproïque) à 1g/L. La gamme de mesure est de 100mg/L à 1000mg/L, à une erreur de 2% près.

La DCO a été mesurée en pipettant 2mL du surnageant filtré et dilué dans des tubes de kit Hach Lange (gamme DCO 0-1500mg/L). Ces tubes ont été chauffés à 150°C pendant 2 heures, puis refroidis à température ambiante, et la valeur de DCO a été lue sur un photomètre Multidirect AL450 (Aqualytic®, Dortmund, Allemagne).

La concentration en ammonium dans le digestat a également été mesurée toutes les trois semaines minimum, et mesurée après filtration à 0,20 µm et dilution au 300^{ème}, dans une Dionex ICS-3000 Ionic Chromatography (Dionex®, Sunnyvale, USA). Le système de séparation des anions est constitué d'une précolonne, d'une colonne de garde et d'une colonne de séparation AS15-2mm. Le système de séparation des cations est constitué d'une colonne de garde et d'une colonne de séparation CS16-3mm. Chaque système est équipé d'une cellule de détection et l'éluant utilisé est respectivement du KOH et du HMSA. Le logiciel utilisé pour le traitement des résultats est le logiciel Chromeleon®.

6. ANALYSE DU BIOGAZ PRODUIT

La composition du biogaz produit (méthane, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène) ainsi que la teneur en oxygène et azote du ciel gazeux ont été mesurés avec une CPG (Perkins Clarus Elmer 480, PerkinElmer®, Waltham, USA) au moins une fois par jour. La composition du biogaz produit a également été mesurée ponctuellement, lors de deux fortes surcharges sur chaque réacteur avec une CPG Perkin Elmer 580, pour vérifier la teneur du biogaz en dihydrogène. Lors d'une surcharge, trois mesures en plus de la mesure quotidienne ont été effectuées pour suivre l'évolution de la composition du biogaz produit dans les heures suivant la surcharge. Les échantillons de 200 µL de gaz prélevés avec des seringues en verre sont injectés et passent dans une première colonne R-Q qui sépare le CO₂ du reste du gaz. Les gaz restants sont séparés dans une seconde colonne capillaire Rt-Molsieve de 5Å. L'injecteur est à 250°C, le détecteur de conductivité thermique à 150°C et le gaz vecteur utilisé est l'argon (350kPa, 34 mL/min). La calibration de cette CPG est effectuée tous les trois mois avec un gaz standard dont la composition est la suivante : 64,4% CH₄, 25% CO₂, 10% N₂, 0,5% O₂, 0,1% H₂S. L'erreur de mesure est de 5% et le logiciel utilisé est TotalChrom®.

7. ANALYSE DES RESULTATS

La production de méthane par les réacteurs a été calculée sur une période de 168 heures après chaque surcharge, en appliquant le taux moyen de méthane mesuré à la production de gaz quotidienne de chaque réacteur – mesurée précisément avec les compteurs et ramenée à des conditions de température et de pression normales en Normo-millilitres (NmL) à P = 1 atm et T = 0°C. Le compteur est relevé toutes les deux minutes par le logiciel, la température dans la halle d'essais est relevée tous les quarts d'heure par un capteur relié au système informatique, et la pression

atmosphérique est relevée tous les jours sur la station météo la plus proche du laboratoire (sur Weather Underground, wunderground.com, station ILANGUED18).

La production de méthane sur une semaine est comparée à la production de méthane sur une semaine-témoin (ou semaine-contrôle), pendant laquelle aucune surcharge n'a été effectuée. La semaine-témoin la plus proche possible dans le temps est sélectionnée pour gommer un éventuel effet de l'évolution de la respiration endogène au cours du temps. La différence sur une semaine entre ces deux productions de méthane est comparée à la valeur théorique de méthane supplémentaire attendue (c'est-à-dire la quantité de MV apportée par la surcharge appliquée multipliée par le BMP du substrat ou du mélange de substrat utilisé). Si la différence entre ces deux valeurs est inférieure ou égale à 10%, il est alors possible affirmer que toute la surcharge a été consommée sur cette période. Tous les résultats abordés dans les chapitres suivants, sauf mention expresse, présentent une différence égale ou inférieure à 10% avec la production théorique.

Les productions de méthane sont ensuite comparées par tranches de 24 heures. La démarche d'analyses de résultats est résumée dans la Figure 25 avec un exemple de surcharge effectuée sur le réacteur « rapide ».

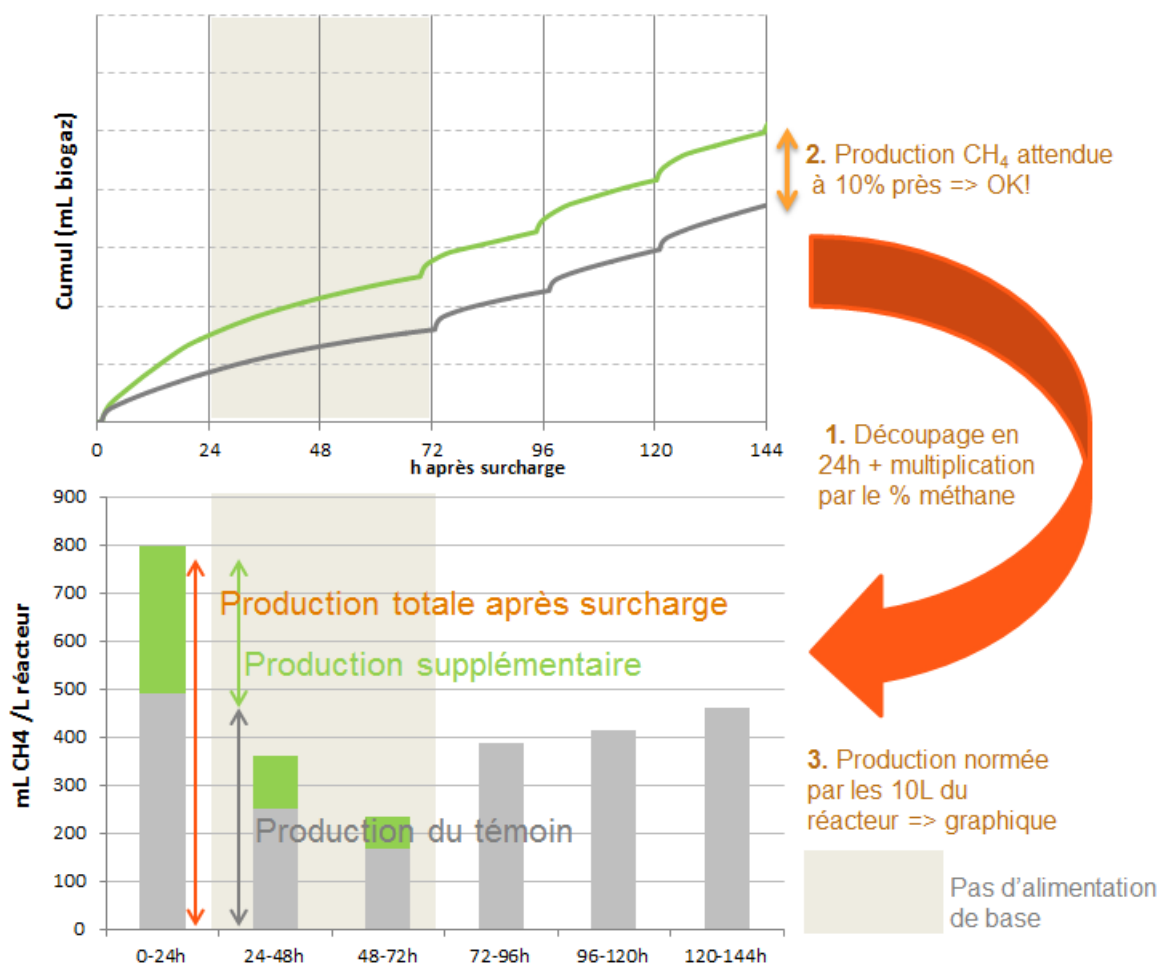


Figure 25 : Exemple de traitement de données de production de gaz sur une surcharge: découpage en 24 heures, calcul du méthane produit et comparaison avec une semaine contrôle. La surcharge est effectuée à t=0.

Ce choix de découper la production supplémentaire en tranches de 24h permet à la fois d'être cohérent avec la fréquence des alimentations (1 par jour) et de pouvoir estimer la réponse des réacteurs en fonction des plans de besoin d'électricité dans le réseau fournis par les marchés électriques. Les cinétiques de production de biogaz seront également analysées dans les présents travaux pour affiner la compréhension du comportement des réacteurs en surcharge. Sur les tranches de 24 heures de production, la flexibilité maximale « instantanée » (dans les premières 24 heures) et maximale (lors des 24 heures où la production a été maximale) du réacteur est donc calculée suivant la formule suivante :

$$\% \text{ de flexibilité} = \frac{(\text{Production maximale} - \text{Production minimale})}{\text{Production maximale}} \times 100$$

Ce paramètre sera alors calculé et discuté dans les chapitres suivants, sur chaque réacteur et pour différents substrats, dans l'optique d'apporter des réponses quant au fonctionnement flexible des réacteurs.

Au niveau des unités utilisées, bien que les quantités de méthane et les vitesses de production de méthane soient calculées en NmL, la notation sera allégée en utilisant le millilitre (mL_{CH_4}). L'étude des productivités (en $\text{mL}_{\text{CH}_4}/L_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}$) sera menée suite aux surcharges appliquées sur les réacteurs – par abus de langage, ces données pourront être décrites sous le terme de « production ».

Le traitement des données expérimentales a été effectué avec Excel (Microsoft Office 2010®). Les simulations avec le modèle développé dans le Chapitre VII ont été menées avec le logiciel Scilab 5.5.1 sous licence CeCILL (Scilab Enterprises®).

CHAPITRE III : FONCTIONNEMENT A LONG TERME DES REACTEURS

1. Introduction	68
2. Choix des substrats des trois réacteurs	68
3. Fonctionnement de base du réacteur « rapide»	72
3.1 Evolution des paramètres internes	72
3.2 Production de méthane	74
4. Fonctionnement de base du réacteur « intermédiaire »	75
4.1 Evolution des paramètres internes	75
4.2 Production de méthane	76
5. Fonctionnement de base du réacteur « lent »	77
5.1 Evolution des paramètres internes	77
5.2 Production de méthane sur le long terme	79
6. Conclusions sur la stabilité à long terme des réacteurs	79

1. INTRODUCTION

La problématique abordée dans cette thèse est la flexibilisation de la production de biogaz pour répondre à une demande du réseau induite par la variabilité des énergies renouvelables. Le premier chapitre traitait de l'état de l'art des avancées effectuées dans ce domaine et en synthétisait les difficultés actuelles pour appliquer la production de biogaz à la demande. Le principal verrou ici est donc d'amorcer la flexibilisation des installations existantes, qui représentent un potentiel très important et fonctionnent actuellement de façon stable et au maximum de leur capacité pour arriver à une rentabilité maximale. En déterminant les paramètres majeurs qui influencent la flexibilité de production de biogaz, la mise en place d'un protocole applicable aux installations de méthanisation existantes sera possible. Ces paramètres seront également d'importance pour la stabilité à long terme du réacteur en fonctionnement flexible et pour l'optimisation de la gestion des substrats lors de l'adaptation de la production d'électricité à la demande.

Pour ce faire, cette thèse s'appuie sur un travail expérimental mené pendant plus de 580 jours sur trois réacteurs de méthanisation en fonctionnement continu. Les travaux effectués ont permis d'analyser les résultats de fonctionnement des réacteurs alimentés par des substrats de différentes natures, sur le long terme, surchargés de façon ponctuelle, et d'étudier leur potentiel de flexibilisation.

Ce chapitre traite de la stabilité à long terme des réacteurs et fait office d'introduction aux résultats expérimentaux sur la flexibilité.

2. CHOIX DES SUBSTRATS DES TROIS REACTEURS

Trois types de mélanges de substrats ont été utilisés dans les réacteurs afin de représenter les principaux types de digesteurs présents au stade industriel : un type dit « rapide » constitué de déchets végétaux rapidement dégradables, un type dit « lent » composé de déchets d'élevage d'animaux lentement biodégradable, et un type dit « intermédiaire » contenant les deux types de substrats précédents. Chaque réacteur a été alimenté avec un mélange de deux substrats, appelé dans la suite « mélanges de base ». La diversité des substrats a été réduite de façon à simplifier les analyses tout en ayant une bonne représentativité des types de substrats existants sur les installations de méthanisation. Les substrats ont été choisis d'après leurs cinétiques de dégradation afin de représenter au mieux les différents types d'alimentation.

Les trois réacteurs ont donc été alimentés par les mélanges suivants, en parallèle pendant 557 jours (le réacteur « rapide » a été alimenté, lui, pendant 29 jours de plus soit 586 jours).

- Le réacteur «rapide » a été alimenté par un mélange constitué de gazon et de carottes. La tonte de gazon est un déchet représentatif des déchets verts et la carotte entre dans la catégorie des déchets de fruits et légumes. Ce mélange a été choisi pour sa rapidité de dégradation ; les réacteurs allemands sont en majorité alimentés avec des ensilages (et surtout de déchets verts, fruits et légumes).
- Le réacteur « lent » a été alimenté par un mélange de fumier bovin et de lisier porcin : les fumiers et lisiers sont des substrats majeurs dans l'alimentation des digesteurs agricoles en France et représentent également le plus gros gisement potentiel selon l'ADEME.
- Enfin, le réacteur « intermédiaire » a été alimenté par un mélange de gazon et de fumier. Cette configuration est également rencontrée sur certaines installations : par exemple, chez ArcBiogaz, à Castelmoron-sur-Lot, le digesteur est alimenté avec un mélange de déjections animales et de déchets verts (silos de maïs).

Un quatrième type de réacteur n'a pas été retenu pour l'étude ; il s'agit des méthaniseurs dits « de collectivité », qui peuvent être alimentés avec des boues de station d'épuration, des déchets ménagers et de grande surface, de déchets de restaurants... La diversité des substrats dans ce type de réacteur est très importante et les déchets y sont souvent mal caractérisés (voire pas du tout). L'intérêt de travailler avec des mélanges simples est de pouvoir estimer précisément les potentiels de flexibilité sans brouiller les pistes avec une variété trop grande de substrats. De plus, les conclusions qui seront tirées des travaux expérimentaux pourront être extrapolées et testées avec d'autres types de mélange.

Chaque réacteur est donc alimenté avec un mélange de deux substrats-types. Le mélange de carotte et de gazon a été appelé le mélange « rapide », le mélange de gazon et de fumier a été appelé le mélange « intermédiaire » et le mélange de fumier et de lisier a été appelé le mélange « lent ». Ces substrats ont été choisis pour leurs vitesses de dégradation très différentes, de façon à pouvoir observer le comportement en flexibilité de réacteurs alimentés avec des substrats qui couvrent tout le spectre des vitesses de dégradation. Comme précisé précédemment dans le chapitre Matériel et Méthodes, des tests BMP ont été menés sur un lot de chacun de ces substrats, à l'exception du lisier (voir Figure 26).

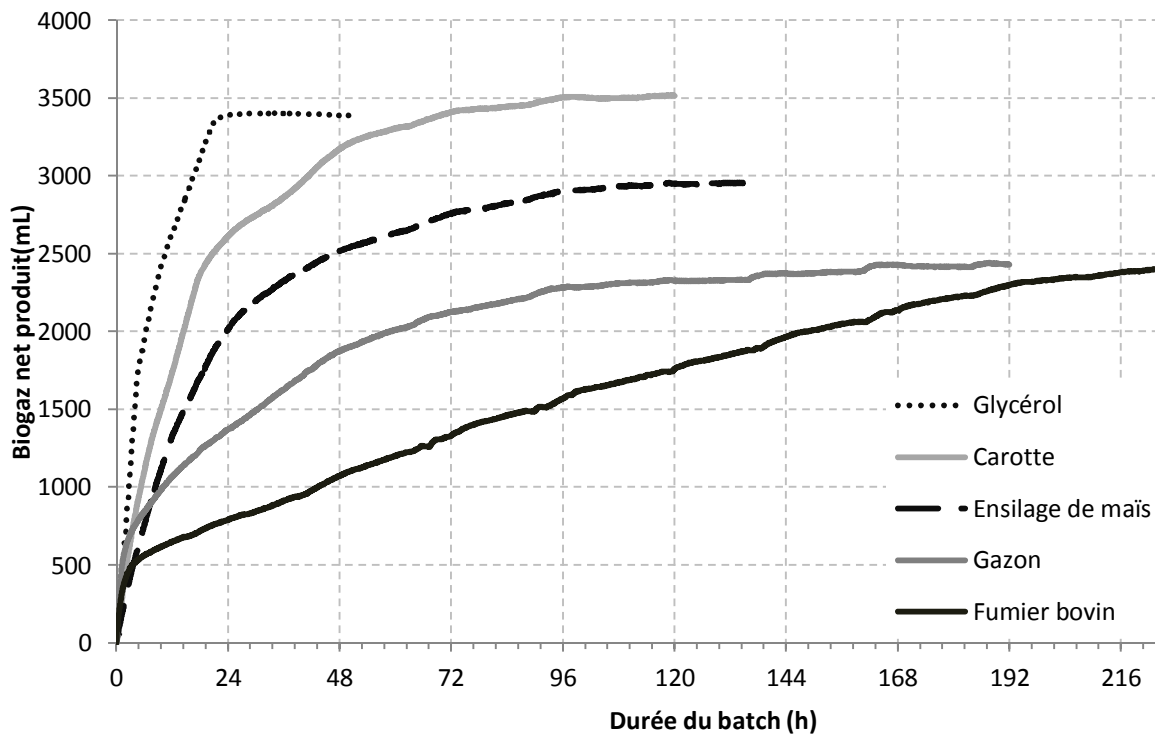


Figure 26 : Courbes de production de biogaz nette sur des batch de cinq substrats ($S_0=1gVS/L$)

La charge des réacteurs a été choisie comme suit : après leur stabilisation à une charge de $1,5 g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$ (jours 1 à 40), des surcharges organiques ponctuelles avec différents types de substrats (que ce soit du mélange de base ou du substrat le plus rapidement dégradé) ont été effectuées. Puis, après une période correspondant à plus de 3 temps de séjour, la charge organique de base a été augmentée à $2,5 g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$ à partir du jour 355, et les surcharges ponctuelles ont de nouveau été effectuées, avec les mêmes substrats. A la fin de l'expérimentation, des surcharges ont été effectuées avec deux substrats supplémentaires : le glycérol et l'ensilage de maïs. L'alimentation des réacteurs a été stoppée au jour 557 pour les réacteurs intermédiaire et lent. Le réacteur rapide a été alimenté de nouveau à une charge de $1,5 g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$ des jours 550 à 572, puis une surcharge supplémentaire de $+4,5 g_{MV}.L^{-1}$ a été effectuée au jour 579. Il a été arrêté au jour 586.

Le Tableau 7 décrit les différentes surcharges appliquées au cours du temps sur les trois réacteurs. Les lignes horizontales séparant les données correspondent à un changement de charge appliquée de base.

Tableau 7 : Liste des surcharges appliquées sur les trois réacteurs au cours du temps, en $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. *Surcharge-test effectuée sans alimentation de base les quatre jours suivants ; **surcharge effectuée en plus d'une alimentation de base continue, incluant le week-end

Jours	Charge de base	Surcharges sur réacteur rapide	Surcharges sur réacteur intermédiaire	Surcharges sur réacteur lent	
61		+1,5 base	+1,5 base	+1,5 base	
68		+2,5 base	+2,5 base	+2,5 base	
75		+1,5 carotte		+1,5 carotte	
89		+1,5 carotte		+1,5 carotte	
96		+1,5 base	+1,5 carotte	+1,5 base	
110		+3,5 carotte			
124		+3,5 base			
145			+2,5 carotte	+2,5 carotte	
159			+2,5 base	+2,5 base	
166			+2,5 carotte	+2,5 carotte	
187	$1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	+4,5 carotte		+2,5 base	
194			+2,5 base		
208				+4 carottes	
215				+3,5 carotte	
220			+3,5 carotte		
267			+3,5 carotte*		
273				+3 base	
282			+3,5 carotte*		
299		+4,5 carotte*			
325		+4,5 base*			
334		+3,5 base	+4 carotte	+2,5 base	
347		+4,5 carotte		+2,5 carotte	
403		+2,5 carotte			
417		+2,5 base		+1,5 carotte	
445		+2,5 base	+1,5 carotte	+1,5 carotte	
452		+3,5 carotte	+1,5 base	+1,5 base	
466		+3,5 carotte		+3 carotte	
473		+4,5 carotte			
480			+2,5 carotte	+3 carotte	
487	$2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	+5,5 carotte	+2 base	+3,5 carotte	
501		+3,5 ensilage	+2,5 base	+2,5 base	
508		+3,5 carotte**	+3,5 carotte		
515			+2,5 ensilage	+2,5 ensilage	
529			+3,5 ensilage	+3,5 ensilage	
536			+2,5 glycérol		
543			+2,5 glycérol	+2,5 glycérol	+2,5 glycérol
550				+2,5 glycérol	+2,5 glycérol
579	$1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$	+4,5 carotte**			

Les zones grisées correspondent aux dates où aucune surcharge n'a été effectuée et les zones noires aux temps où les réacteurs étaient arrêtés. Le nombre et l'intensité des surcharges a varié selon les réacteurs : 28 surcharges ont été réalisées sur le réacteur rapide, 20 sur le réacteur intermédiaire et 23 sur le réacteur lent. Un nombre plus important de surcharges, et des surcharges de plus grandes amplitudes, ont été réalisées sur le réacteur rapide, du fait de la rapidité de dégradation des surcharges appliquées. Les surcharges ont été faites de manière à ne jamais superposer deux effets de surcharge : le but est en effet de pouvoir analyser le plus de paramètres possibles sur l'influence de l'absorption des chocs organiques et les réacteurs utilisés (des CSTR) ne sont pas adaptés à des charges très hautes sur un intervalle de temps court. Entre deux surcharges, il était donc essentiel de s'assurer à minima que la première était bien consommée, et au mieux de faire une semaine-contrôle (c'est-à-dire sans surcharge).

Dans cette introduction aux résultats sur la flexibilité des réacteurs, les paramètres choisis (cf. Chapitre II) pour évaluer la stabilité des réacteurs sont analysés sur le long terme, sur chacun des trois réacteurs. Ces analyses permettront d'évaluer la stabilité du réacteur à long terme et de valider le fonctionnement stable pour pouvoir le comparer aux résultats obtenus en flexibilité.

3. FONCTIONNEMENT DE BASE DU REACTEUR « RAPIDE »

3.1 EVOLUTION DES PARAMETRES INTERNES

La Figure 27 présente l'évolution au cours du temps des paramètres mesurés dans le réacteur rapide, alimenté par un mélange de gazon et de carottes. Les barres verticales sur le graphique indiquent les jours où la charge de base a été modifiée (1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ jusqu'au jour 354 puis, 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ jusqu'au jour 550 et enfin un retour à 1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pendant les 36 derniers jours). Les temps de rétention théoriques étaient de 98 jours à une CVA de 1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ et 64 jours à une CVA de 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ (ils ont varié légèrement selon la teneur en matières sèches du lot de carottes utilisé et donc de la masse des intrants alimentés au réacteur).

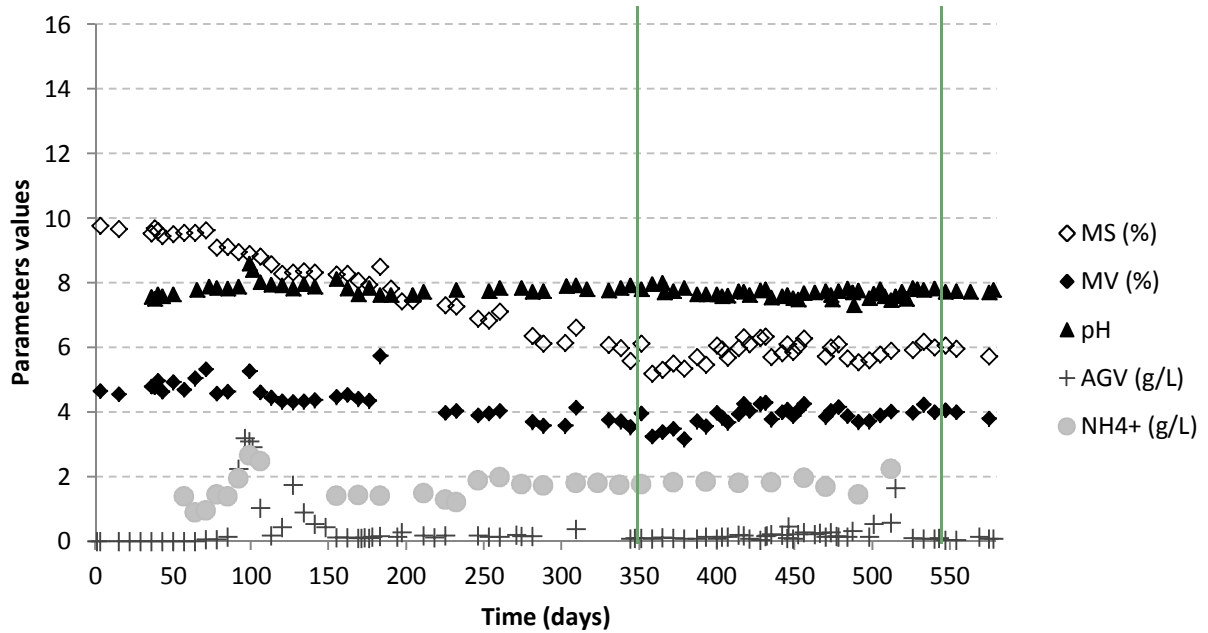


Figure 27 : Evolution des paramètres dans le digesteur alimenté avec le mélange de gazon et de carotte durant 586 jours

Les teneurs en matières sèches se sont stabilisées nettement après 300 jours. En effet, la concentration en matières sèches, qui était de 9,6% au début de l'expérience, a diminué jusqu'à une valeur moyenne de 6,1%. La concentration en matières volatiles était de 4,6% au départ et s'est stabilisée à une valeur moyenne de 4,2%. La fraction organique des matières sèches a fortement évolué pendant les 300 premiers jours passant de 48% au début de l'expérimentation à 72% à la fin. Il y a donc de moins en moins de matières inertes au cours du temps, ce qui s'explique par la grande dégradabilité des intrants (il n'y a que très peu d'accumulation de matières sèches non dégradables).

Le pH s'est maintenu en moyenne à une valeur de $7,76 \pm 0,19$ sur 586 jours. Il n'a donc pas été nécessaire de le corriger avec des acides ou des bases.

La concentration en NH_4^+ mesurée a fortement varié pendant les 200 premiers jours, jusqu'à une valeur maximale de 2,65 g/L. Cette valeur maximale correspond à une concentration de NH_3 de 890 mg/L à ce pH, ce qui peut inhiber fortement les méthanogènes et même influencer leur nombre (Capson-Tojo et al., 2017b; Rajagopal et al., 2013) (pour rappel, la méthode de mesure de cet ion permet de mesurer la TAN en mesurant le NH_4^+ car l'éluant utilisé pour la mesure est à un pH de 4). Cette hausse de la concentration en ammoniac a probablement entraîné une perturbation temporaire du réacteur à partir du jour 92 : en effet, la hausse de la concentration en NH_4^+ , ainsi que la hausse du pH (jusqu'à une valeur de 8,6) et de la concentration en AGV (jusqu'à 3,4g/L) sont corrélées. Cependant, cette perturbation n'a été qu'épisodique (une quinzaine de jours, où la production de méthane a été limitée à 60% du potentiel attendu) et n'est a priori pas liée aux

surcharges ponctuelles. En effet, quatre surcharges ponctuelles de faible intensité ont été réalisées à cette époque (+1,5 g_{MV}.L⁻¹).

La teneur en NH₄⁺ s'est ensuite stabilisée aux alentours d'une valeur moyenne de 1,8g/L, ce qui correspond à une teneur moyenne en NH₃ de 123 mg/L. Les conditions dans le réacteur (le pH notamment, plus bas que le pKa de 9,2 du couple NH₃/NH₄⁺) ne permettent pas de justifier cette baisse de concentration par volatilisation du NH₃. Le réacteur présente donc une phase d'acclimatation avec augmentation de la concentration en azote ammoniacal, inhibition puis reprise de l'activité méthanogène à une concentration en NH₃ équivalente à 123 mg/L.

Après cette période d'acclimatation, la concentration totale en AGV est restée stable et très faible aux alentours de 0,14 g/L. Seuls l'acide acétique, et l'acide propionique plus rarement, étaient présents dans les mesures. De légères hausses, jusqu'à 2,8 g/L, sont perceptibles après le jour 512 ; elles correspondent à un essai de saturation du digesteur par une surcharge et une alimentation continue à une CVA de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ incluant le week-end.

3.2 PRODUCTION DE METHANE

Pendant la première période où le réacteur a été alimenté à la charge de base la plus basse (1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹), le pourcentage de méthane dans le gaz produit est resté constant sur des semaines sans surcharges, à une valeur moyenne journalière de 58 ± 3 %. Le rendement méthane moyen sur une semaine contrôle (sans surcharge) a été de 337 ± 34 mLCH₄/g_{MV}. A la charge de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹, il a été de 332 ± 33 mLCH₄/g_{MV}. L'efficacité de dégradation n'est donc pas affectée par la hausse de la charge appliquée au réacteur dans cette gamme de fonctionnement. Le rendement méthane a légèrement varié fonction du BMP du lot de carottes utilisé (voir Chapitre II), mais reste cohérent avec la variation du BMP mesuré du lot de carotte utilisé tout au long de la période étudiée.

Il est important de noter que le rendement méthane mesuré en réacteur est supérieur au BMP théorique du mélange calculé à partir des BMP spécifiques de chacun des deux substrats composant le mélange. Ceci est dû à la respiration endogène, c'est-à-dire à la quantité de méthane produite à partir de la mort cellulaire et de la dégradation des composés complexes produits par l'activité microbienne. Cette respiration endogène est difficile à quantifier sur ce mode de fonctionnement, d'autant que certaines matières lentement dégradables des substrats peuvent également être impliquées. Sur ce réacteur, le rendement méthane est supérieur de 16 à 25% au BMP du mélange gazon-carotte. Le changement de la charge appliquée au réacteur, ainsi que les surcharges ponctuelles, n'ont pas influé sur la stabilité à long terme du réacteur. La production de méthane est restée stable en conditions normales, et la concentration en intermédiaires est restée très basse sur ce réacteur, démontrant un bon fonctionnement général du processus. Les paramètres relevés, hors

acclimatation du réacteur à l'azote, sont restés stables tout au long de l'expérience et n'ont plus varié une fois que le régime permanent a été établi.

4. FONCTIONNEMENT DE BASE DU REACTEUR « INTERMEDIAIRE »

4.1 EVOLUTION DES PARAMETRES INTERNES

La Figure 28 présente l'évolution des paramètres dans le réacteur intermédiaire, alimenté avec un mélange de fumier et de gazon. Le temps de séjour théorique à CVA $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ était de 102 jours environ, celui à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ était de 45 jours. Par rapport au réacteur « rapide », le temps de séjour à la CVA haute est plus bas, car l'ajout d'eau dans les intrants est plus important. Ces temps peuvent changer selon les caractéristiques des substrats utilisés (notamment du fumier, dont la teneur en matières sèches et volatiles a grandement varié et a augmenté le temps de rétention réel). L'utilisation du lot de fumier n°2 est délimitée par les lignes verticales rouges sur la Figure ci-dessous.

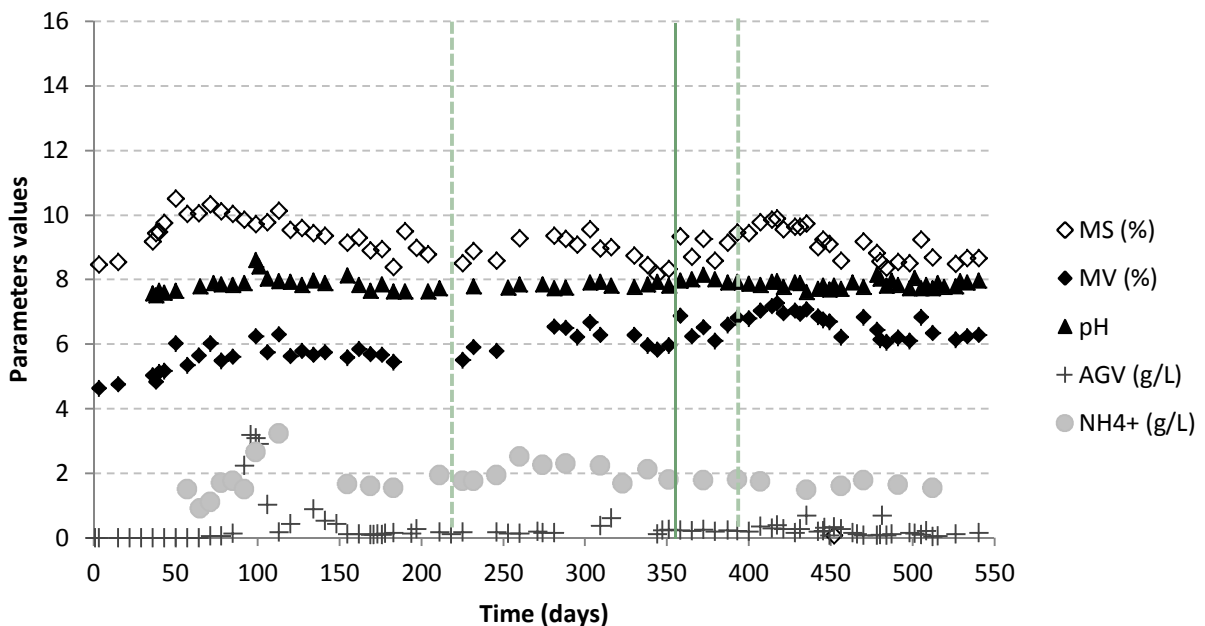


Figure 28 : Evolution des paramètres du réacteur intermédiaire alimenté avec du gazon et du fumier sur 550 jours

La concentration en matières sèches était de 8,5% au départ. Elle s'est stabilisée après 200 jours aux alentours de $9,1\% \pm 0,8\%$. Après le changement de charge appliquée, elle a évolué avant de se stabiliser à une valeur légèrement inférieure ($8,8\% \pm 0,5\%$). Après deux temps de rétention, ces valeurs sont donc stables. La concentration en matières volatiles a suivi la même tendance, avec une valeur moyenne de $6,13\% \pm 0,62\%$. Le rapport en matières volatiles sur les matières sèches varie de 55% à 75% au cours des 550 jours. L'utilisation du lot de fumier n°2, qui avait une grande teneur en matières sèches (44% contre 24%), peut expliquer ces variations entre les jours 220 et 400, et

d'autant plus des jours 350 à 400 où la charge de base a été augmentée. Les teneurs en matières sèches et volatiles sont par ailleurs stables en-dehors de cette période et de celles de montées en charge.

Le pH est resté stable à une valeur de $7,86 \pm 0,17$. Il n'a que très peu varié durant les 550 jours. L'alcalinité apportée par le fumier a suffi à stabiliser le pH, sans ajout de soude ni d'autre produit.

La concentration totale en AGV est restée inférieure à 0,7 g/L la plupart du temps, sauf entre le jour 85 et le jour 99, où la concentration totale en AGV a augmenté drastiquement jusqu'à culminer à 3,2 g/L (correspondant à ce moment-là à un équivalent DCO de 3,6 gDCO/L). Comme sur le réacteur rapide, cette hausse a coïncidé avec l'augmentation de la concentration en NH_4^+ (de 0,9 à 3,2 g/L) et du pH (8,6), la concentration calculée en NH_3 étant alors de 1,07g/L. La concentration en NH_4^+ se stabilise ensuite à une valeur moyenne de 1,85 g/L (155 mg/L de NH_3).

Cette perturbation a eu un effet très ponctuel et n'est a priori pas liée aux surcharges appliquées (très faibles, de l'ordre de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$), comme vu précédemment sur le réacteur rapide. Deux surcharges seulement ont été appliquées avant le jour 85.

4.2 PRODUCTION DE METHANE

Le pourcentage quotidien moyen de méthane produit est resté à une valeur moyenne de $54\% \pm 7\%$. A la charge de base la plus basse, le rendement méthane moyen sur l'ensemble des semaines contrôle était de $298 \pm 5 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$. A la charge la plus haute, il était de $304 \pm 20 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$. Ces résultats sont sensiblement identiques et ne prennent pas en compte la période du jour 225 au jour 396, où le BMP du fumier a grandement varié à cause du lot utilisé ($109 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$ contre 190 précédemment). Dans cette période, le rendement est tombé à $221 \pm 35 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$. Ces rendements sont cohérents avec les différents BMP théoriques calculés précédemment (respectivement 220, 174 et $215 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$) si l'on prend en compte que la respiration endogène et l'accumulation de matières lentement dégradables fournissent une part non négligeable de la production (ici, de 20 à 30%).

Ces résultats démontrent que, en fonctionnement de base, le réacteur a été stable pendant toute la durée de l'expérimentation. De plus, la hausse de la charge de base à $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ n'a eu aucune influence négative sur l'efficacité de dégradation des substrats dans le digesteur. Les paramètres restent en majorité stables une fois que le régime permanent a été atteint. Malgré les surcharges ponctuelles effectuées (certaines allant jusqu'à $+4 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$), aucune hausse significative des AGV n'a été relevée une fois l'effet de la surcharge terminé. Le fonctionnement du réacteur n'est pas perturbé par ces surcharges : en revanche, la production de méthane a été limitée durant la période où la concentration en ammonium a augmenté, ainsi que le pH : une hausse significative des AGV a

été observée, expliquant cette limitation par l'accumulation d'intermédiaires. Le réacteur s'acclimate ensuite à partir du jour 120 et la production de méthane n'est plus perturbée.

5. FONCTIONNEMENT DE BASE DU REACTEUR « LENT »

5.1 EVOLUTION DES PARAMETRES INTERNES

La Figure 29 présente l'évolution des paramètres mesurés dans le digesteur alimenté avec un mélange de fumier et de lisier sur les 550 jours de l'expérience. Le temps de rétention théorique était d'environ 98 jours à la charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec le premier lot de fumier, et de 45 jours à la charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec le troisième lot de fumier (cf Chapitre II).

Le second lot de fumier, dont le BMP était deux fois plus faible, a été utilisé des jours 225 à 396. L'influence de ce changement de caractéristiques a influencé fortement les valeurs relevées dans le digestat de ce réacteur. En effet, 95% des matières volatiles sont apportées par le fumier, alors que sur le réacteur intermédiaire, l'apport du fumier ne s'élevait qu'à 45%, et les effets sur les paramètres ont donc été moins visibles. Ce BMP plus bas, ainsi que sa teneur en eau beaucoup plus faible, provient sans doute du fait de la variation saisonnière du fumier prélevé, qui était beaucoup plus sec que les deux autres et qui a été prélevé au début de l'automne (contre le début du printemps pour les deux autres lots). De plus, il a sans doute subi une importante dégradation aérobie durant son stockage, ce qui peut expliquer la chute du BMP. L'utilisation du lot de fumier n°2 est délimitée par les lignes verticales rouges sur la Figure ci-dessous.

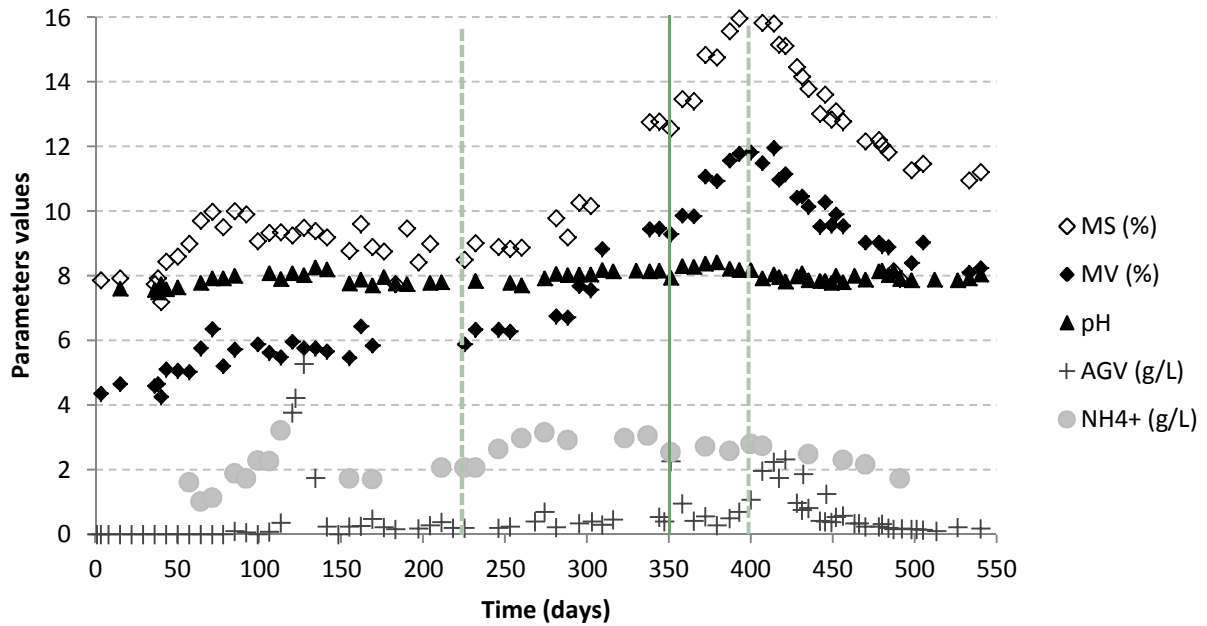


Figure 29 : Evolution des paramètres dans le réacteur lent alimenté avec du fumier et du lisier sur 550 jours

L'évolution de la concentration en matières sèches et volatiles sur ce réacteur a suivi une évolution en quatre temps. Du jour 0 au jour 70, la concentration en matières sèches dans le réacteur a augmenté pour se stabiliser à une valeur moyenne de $9,0\% \pm 0,48\%$ atteinte lors des jours 100 à 225. De même pour la concentration en matières volatiles, qui évolue vers une moyenne de $5,9\% \pm 0,33\%$. La teneur en matières volatiles des matières solides est donc à ce moment de plus de 70%, contre 50% au départ.

Jusqu'au jour 275, ce réacteur a suivi un schéma de stabilisation des paramètres ; une perturbation de la production en méthane due à l'accumulation d'AGV des jours 113 à 134 est survenue, avec également une hausse de la concentration en NH_4^+ jusque $3,2 \text{ g/L}$ (équivalant à une concentration de NH_3 de 600 mg/L). En revanche, le pH ne subit cette fois pas de hausse significative ($7,96 \pm 0,19$ sur toute la période des 550 jours), mais il est à noter qu'il est déjà proche de 8 à cause de l'alcalinité des intrants. La concentration en NH_4^+ se stabilise autour de $2,47 \pm 0,46 \text{ g/L}$ sur la suite de l'expérience (256 mg/L de NH_3).

Des jours 275 à 396, une forte augmentation parallèle des concentrations en matières sèches et volatiles a été observée, jusqu'à des valeurs maximales respectives de 15,9% et 11,7%. Ceci est dû à l'utilisation du lot de fumier n°2 à partir du jour 225 ; sa teneur importante en solides non (ou peu) biodégradables a pu permettre leur accumulation dans le réacteur. De plus, l'augmentation de la charge de base à partir du jour 355 a accéléré l'accroissement de la concentration en MS et MV dans le réacteur. A partir du jour 396, le lot de fumier a été changé : le lot n°3 avait un BMP de $170 \text{ mLCH}_4/\text{gMV}$ (contre $109 \text{ mLCH}_4/\text{gMV}$ pour le lot n°2) et possède donc a priori plus de matières

dégradables. La chute de la teneur en matières sèches et volatiles jusqu'à leur stabilisation aux valeurs respectives de 11,3% et 8,5% sont corrélées avec l'utilisation de ce lot. De plus, on observe une légère accumulation d'AGV sur quelques dizaines de jours suivant ce changement de lot (jours 400 à 440), ce qui pourrait résulter du temps de latence pour l'acclimatation du réacteur au nouveau lot de fumier.

5.2 PRODUCTION DE METHANE SUR LE LONG TERME

Le rendement méthane calculé sur des semaines-contrôle sur ce réacteur était de $269,4 \pm 10,1 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$ à une charge appliquée de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (sur les semaines où le lot 1 de fumier a été utilisé). Le rendement méthane à une charge appliquée de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ était de $207,6 \pm 4,5 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$ (sur les semaines où le lot 3 a été utilisé). Le passage à une charge appliquée plus haute a dégradé le rendement méthane de 23%, alors que le BMP du mélange n'a chuté que de 16% entre les deux périodes. Il semble donc qu'il y ait une légère saturation de la capacité de dégradation du fumier par le réacteur à une charge appliquée de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec ce mélange d'intrants. Cela signifie que les matières volatiles introduites ont été en majorité des matières lentement dégradables, qui se sont accumulées à cette charge de base.

Ce réacteur a présenté une variation des paramètres mesurés dans le réacteur plus importante que sur les deux autres (même si l'influence du lot de fumier utilisé s'est aussi vu, plus légèrement, sur le réacteur intermédiaire). Ces variations sont liées essentiellement aux variations des caractéristiques du lot utilisé. En majorité, les productions de méthane ont cependant été cohérentes avec le BMP des substrats utilisés ; les paramètres ont été stables après un temps de rétention à la charge de base basse, mais ont ensuite été perturbés par les caractéristiques du lot n°2 de fumier. Enfin, à la charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, le réacteur semble commencer à être saturé avec ce substrat puisque l'on observe une baisse du rendement méthane plus importante que la baisse du BMP mesuré.

6. CONCLUSIONS SUR LA STABILITE A LONG TERME DES REACTEURS

L'étude de la stabilité des paramètres des trois réacteurs révèle que des surcharges ponctuelles raisonnées n'ont pas eu d'effet sur le bon déroulement de la méthanisation lors des semaines contrôle. A de rares reprises, sur le réacteur rapide, des accumulations d'AGV ont pu être observées sur quelques jours, ponctuellement, ceci faisant suite à des surcharges très élevées ($+5,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) ou à des alimentations continues à charge haute. En général, les perturbations relevées ne sont pas corrélées avec l'application de surcharges sur les réacteurs. En particulier, le pH mesuré n'a pas varié de façon significative sur les trois réacteurs.

La principale perturbation, qui a amené à la fois une hausse du pH et des AGV, est liée à la montée en charge des réacteurs, et très probablement au contenu en azote des intrants, puisque les perturbations sont corrélées avec l'augmentation de la concentration en NH_4^+ . Le Tableau 8 regroupe les mesures effectuées sur les substrats et le contenu calculé des mélanges alimentés pour chaque réacteur.

Tableau 8: Concentrations en % d'azote dans les intrants (mesuré sur la période des jours 1-100)

Substrat	Carotte	Gazon	Fumier	Lisier
Teneur en % MB	0,077	1,325	0,469	0,322

Réacteur	Rapide	Intermédiaire	Lent
Teneur en % MB dans le mélange	0,485	0,705	0,417

Les perturbations (notamment accumulation des AGV) ont commencé le jour 85 pour le réacteur intermédiaire, 92 pour le réacteur rapide, et 113 pour le réacteur lent. Le mélange intermédiaire est le plus riche en azote, suivi par le mélange rapide, puis le lent. L'ordre dans lequel les perturbations du procédé se sont déroulées suggère que ce contenu en azote est lié aux perturbations. De plus, après l'augmentation de la concentration en NH_4^+ , on observe un plateau qui n'évolue plus et les AGV reviennent à leur niveau normal sur les trois réacteurs. Il est admis que l'ammoniaque inhibe en effet directement les bactéries à partir de 2 g/L (Chen et al. 2008, Hejnfelt and Angelidaki 2009), conduisant à la chute de la quantité de méthane produit et à l'accumulation des intermédiaires de réaction (tels les AGV). En revanche, les bactéries peuvent s'acclimater à ces conditions (Zeeman et al. 1985), même à des niveaux relativement hauts. En effet, les trois réacteurs ont montré des paramètres très stables après cette perturbation. L'alimentation des réacteurs n'a pas été arrêtée pendant ces perturbations et chaque réacteur a fini par s'acclimater. La consommation des AGV accumulés pendant cette période en est la preuve.

Hors de cette période d'acclimatation à l'azote et des montées en charge, le réacteur rapide a montré une stabilité de tous ses paramètres sur le long terme. Le réacteur intermédiaire a montré quelques variations légères des teneurs en matières sèches et volatiles, liées à l'utilisation d'un lot d'intrant qui différait mais ne représentait que moins de la moitié des apports. Le réacteur lent a montré plus de variabilité dans les paramètres (notamment matières sèches et volatiles et rendements méthane), mais ces variations parfois importantes sont directement corrélées à ce même lot d'intrant cité ci-dessus, qui cette fois représente 95% de l'apport.

Partant de ces observations, la stabilité des semaines de contrôle n'a pas été influencée par les surcharges ; ces productions de méthane sont donc utilisables pour la comparaison avec le

fonctionnement en surcharge et le calcul de la flexibilité des réacteurs. Les effets des surcharges peuvent alors être étudiés sans interférences d'une éventuelle évolution du comportement de base des réacteurs. Dans le cas du réacteur lent, il faudra toutefois prendre en compte le lot de fumier utilisé pour expliquer ces résultats.

Parmi les premiers enseignements, il est important de retenir que le démarrage d'un réacteur présente a priori plus de danger pour la stabilité de celui-ci que des surcharges organiques ponctuelles, même élevées. Il est donc primordial de bien choisir les substrats et d'être au fait des caractéristiques de ceux-ci (BMP, teneur en matières sèches, contenu en azote) avant l'alimentation. Ces trois réacteurs ont en effet été alimentés de façon continue, avec des surcharges ponctuelles graduellement élevées, en prenant en compte l'état du réacteur et en adaptant la date des surcharges, pour ne pas superposer leurs effets.

Dans les chapitres suivants, les différents paramètres influençant la flexibilité de chaque réacteur seront discutés : le chapitre IV sera dédié au réacteur rapide, dont l'identification de la limite de fonctionnement a été effectuée. Le chapitre V détaillera quant à lui les résultats obtenus sur les réacteurs intermédiaire et agricole, qui sont complémentaires dans la compréhension des limites du processus.

CHAPITRE IV – FLEXIBILITE DU REACTEUR RAPIDE

1.	Introduction	84
2.	Impact de la charge de base sur la flexibilité du réacteur.....	84
3.	Paramètres influençant la flexibilité à une charge de base faible	87
3.1	Stabilisation du réacteur	87
3.2	Effet de l’amplitude de la surcharge.....	88
3.3	Effet du substrat utilisé.....	90
4.	Paramètres influençant la flexibilité à une charge de base haute.....	92
4.1	Effet de l’amplitude de la surcharge.....	92
4.2	Effet du substrat utilisé.....	96
5.	Conclusions sur la flexibilité du réacteur rapide.....	100

1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus pour le réacteur alimenté, en régime de base, avec des substrats ayant des cinétiques de dégradation élevées : un mélange de gazon et de carottes (respectivement 60% et 40% en MV). Les résultats expérimentaux sont ici analysés pour tirer des conclusions relatives au fonctionnement flexible de ce type de réacteur, alimenté avec des substrats à la fois facilement et rapidement dégradables, un modèle jusqu'ici courant en Allemagne où l'ensilage de maïs est majoritaire dans les digesteurs.

Sur ce réacteur, alimenté durant 586 jours à deux charges de base différentes (1,5 et 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$), 28 surcharges ont été testées, en état transitoire et en régime permanent. Les surcharges ont été faites avec le mélange de base, la carotte seule, l'ensilage de maïs et le glycérol. L'amplitude des surcharges allait de +1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à +4,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec le mélange de base, de +1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à +5,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec la carotte, et de +2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à +3,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec l'ensilage. Ces surcharges ont été appliquées en plus de l'alimentation lors d'une seule journée. Elles ont donc haussé la charge totale journalière du réacteur de 3 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à 8 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le cas de ce réacteur, les substrats ont été choisis pour atteindre des vitesses de dégradation – donc, a priori, de production de biogaz- les plus élevées possibles. Les trois paramètres (CVA de base, nature du substrat et amplitude de la surcharge) ont été identifiés comme ceux pouvant influencer le plus fortement la réponse du réacteur en termes de production de méthane.

Pour rappel, dans le Chapitre II, la flexibilité d'un réacteur a été définie comme l'amplitude effective entre sa charge de base et sa production maximale. Dans tous les cas présentés, la production du réacteur a été maximale lors des premières 24 heures après la surcharge et, en conséquence, dans ce chapitre et les suivants, la flexibilité journalière de production de méthane sera estimée par tranche de 24 heures. De plus, le bilan méthane a été effectué sur les surcharges et il correspond dans tous les cas à la valeur théorique, à 10% d'erreur au maximum.

Les prochains chapitres s'appuieront sur les résultats obtenus sur des modèles de fonctionnement dits « agricoles » intégrant des substrats plus lentement biodégradables, comme les fumiers.

2. IMPACT DE LA CHARGE DE BASE SUR LA FLEXIBILITE DU REACTEUR

Le premier paramètre étudié est la charge de base appliquée au réacteur. Deux expériences de surcharges avec alimentation de base continue, sans pause durant le week-end, ont été effectuées pour mieux estimer l'influence de la charge de base sur l'absorption d'une surcharge : les réacteurs industriels sont en effet alimentés tout le long de la semaine et non 5 jours sur 7, comme ce sera le cas dans la majorité des résultats présentés dans cette thèse.

La Figure 30 présente les résultats de production de méthane du réacteur après une surcharge (à $t=0$) pour les deux charges de base. Le substrat utilisé pour la surcharge est la carotte du lot 3 (voir Chapitre II). La production de base est représentée en gris, et superposée à la production de surcharge en orange. La première surcharge, à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, est de $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$. A la suite de la surcharge, le réacteur a été alimenté avec le mélange de base et à la charge de base, durant la semaine complète. La seconde surcharge est de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Dans ce cas, il n'y a pas eu d'alimentation le second week-end (216 à 264 heures).

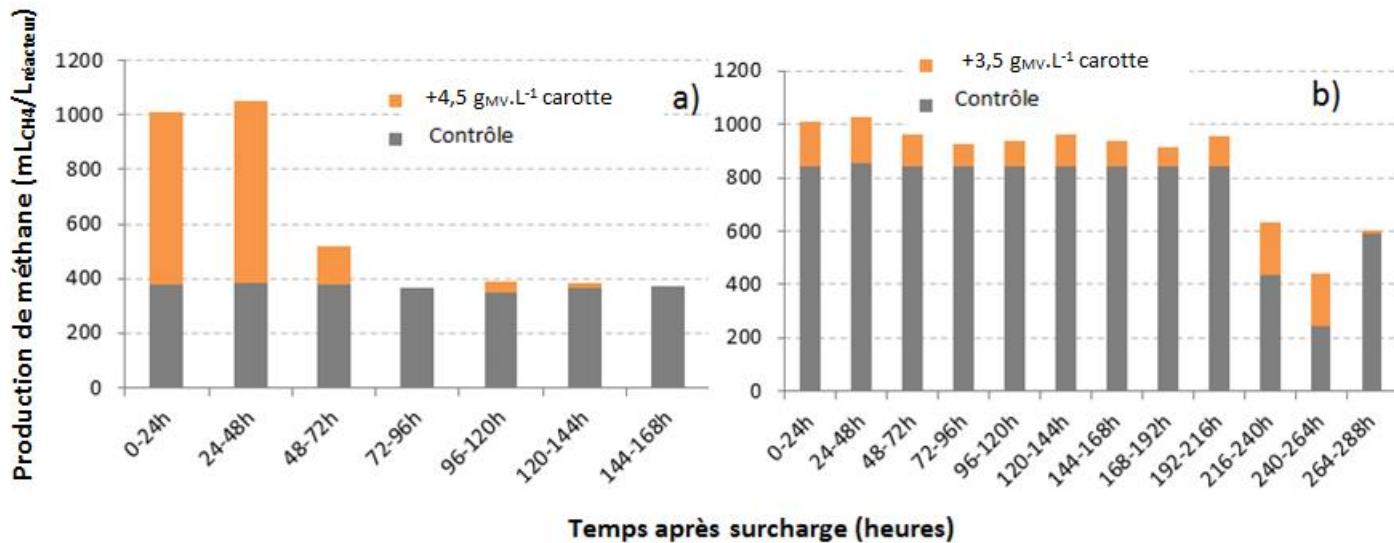


Figure 30 : Production de méthane après deux surcharges par le réacteur rapide, a) $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à une charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ b) $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$.

Dans les deux cas, la concentration en substrat apporté lors de l'alimentation du réacteur est de $6 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ le premier jour ($t=0$). L'effet de la surcharge est visible jusque 72 heures après la surcharge (3 jours) dans le cas où la charge de base est basse, et jusque 264 heures (11 jours) dans le cas où la charge de base est haute.

Pour la charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, la production moyenne lors d'une semaine-contrôle continue est de $380 \pm 13 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$. Cette valeur a été obtenue avec le mélange de substrats correspondant au lot 2. Après la surcharge, une augmentation nette de la production en méthane est visible, avec deux jours de production à $1030 \pm 28 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$. La production du troisième jour chute jusqu'à $516 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$, puis elle revient à son niveau observé lors des semaines-contrôle. La matière organique rajoutée par la surcharge a donc été entièrement consommée en trois jours. La flexibilité évaluée sur cette surcharge est donc de $+170\%$, le réacteur ayant augmenté sa production de 380 à $1030 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$, pendant deux jours.

Pour la charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, la production moyenne de méthane par jour pour une semaine-contrôle correspond à $841 \pm 5 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$. Cette production n'a pas été obtenue avec le même lot de substrats que pour la surcharge précédente ce qui explique la non-proportionnalité entre les productions de méthane aux deux charges appliquées, les BMP des substrats des deux lots utilisés étant significativement différents. En revanche, le même lot de carottes a été utilisé pour les surcharges. La production de méthane du réacteur est maximale durant 9 jours après la surcharge et atteint $961 \pm 38 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ en moyenne. Le réacteur montre donc une flexibilité de 14% seulement dans ce cas. L'effet de la surcharge a donc été étiré sur une période beaucoup plus longue qu'avec une OLR basse. Le réacteur semble ne pas pouvoir dépasser la limite d'environ $1000 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ et, la production liée à la charge de base étant plus forte, la flexibilité est donc réduite et la surcharge s'étale sur un nombre plus important de jours. Le réacteur ne finit de consommer la surcharge que lors du second week-end (216 à 264 heures), lorsque le réacteur n'est plus alimenté pendant 2 jours. De plus, l'analyse des AGV montre que ces intermédiaires s'accumulent lors de cette surcharge : de $0,59 \text{ g/L}$ d'acide acétique avant la surcharge, on relève $2,07 \text{ g/L}$ au jour 4 puis $1,60 \text{ g/L}$ au jour 7. Les niveaux d'AGV ne retournent à la normale ($0,23 \text{ g/L}$) qu'au jour 12. Le Tableau 9 récapitule les teneurs en AGV (acide acétique C2, acide propanoïque C3, acide iso-butanoïque iC4 et acide butanoïque C4) mesurées lors des deux surcharges.

Tableau 9: Teneurs en AGV mesurées à différents temps après les surcharges de $+4,5$ et $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à deux CVA différentes

CVA de base	$1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$		$2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$			
	<i>T=0</i>	<i>T=96h</i>	<i>T=0</i>	<i>T=96h</i>	<i>T=168h</i>	<i>T=288h</i>
Concentration en C2 (g/L)	0,076	0	0,588	2,069	1,595	0,228
Concentration en C3 (g/L)	0	0	0	0,021	0	0
Concentration en iC4 (g/L)	0	0	0	0,012	0	0
Concentration en C4 (g/L)	0	0	0	0,039	0	0

Ces résultats montrent que la charge de base d'un réacteur alimenté avec des substrats rapidement dégradables est un facteur primordial influençant la flexibilité. En effet, comme la production

maximale reste la même, le réacteur possède plus de marge pour la dégradation des surcharges avec une charge de base basse qu'avec une charge de base haute. A la charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, la production journalière du réacteur est déjà proche de la limite maximale déterminée ici ; sa flexibilité est donc réduite.

3. PARAMETRES INFLUENÇANT LA FLEXIBILITE A UNE CHARGE DE BASE

FAIBLE

Plusieurs paramètres ayant un effet potentiel sur la flexibilité ont été étudiés : l'intensité de la surcharge et le type de substrat utilisé. Dans cette première partie, l'influence de ces paramètres a été étudiée pour le réacteur alimenté à faible charge ($1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$).

3.1 STABILISATION DU REACTEUR

Le réacteur a d'abord subi une montée en charge graduelle avant d'arriver à une charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ au jour 45. Un premier temps de séjour a été effectué au jour 145, un second au jour 267, un troisième au jour 347. Ces jours sont représentés sur la Figure 31 ci-dessous par des barres verticales.

La Figure 31 présente les résultats en termes de production maximale de méthane par le réacteur suite à des surcharges de $+ 4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ effectuées avec des carottes. Elle présente également le temps nécessaire au réacteur pour produire 80% de la surcharge attendue. Cette valeur de 80% correspond à la partie dégradable rapidement et à la majorité du BMP produit par ce substrat (les 20% restants se produisent plus lentement, cf. les courbes de BMP des substrats).

La première surcharge a été effectuée au début du second temps de rétention (jour 187), tandis que les deux suivantes l'ont été lors du troisième temps de rétention (jours 299 et 347), c'est-à-dire lorsque le réacteur était très proche de l'état stationnaire. La dernière surcharge a été faite après avoir passé quatre temps de rétention à une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (jours 355 à 550), et après avoir baissé de nouveau la charge de base à $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ à partir du jour 550. La production de méthane maximale relevée est respectivement de 807, 1 031, 943 et 1 010 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$. Elle est donc légèrement plus faible lors du second temps de rétention mais reste constante, à une moyenne de $994 \pm 38 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ pour les trois essais suivants, même après 200 jours de fonctionnement à une charge de base plus élevée.

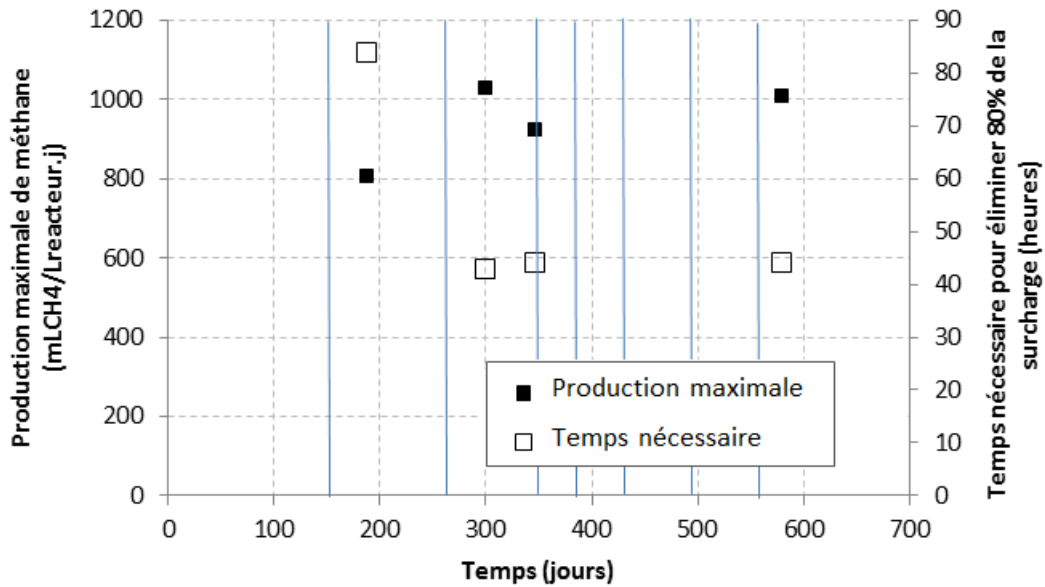


Figure 31 : Productions maximales de méthane après des surcharges de $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec des carottes et temps nécessaire pour consommer 80% de la surcharge appliquée pour le réacteur rapide à une charge de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

Le point important ici est que l'on observe une évolution légère de la capacité de dégradation de ce réacteur au cours du temps. En effet, au cours du premier temps de rétention, le réacteur dégrade 80% de la surcharge appliquée en 84 heures, alors que cette valeur se stabilise autour de 43 heures pour les autres essais de surcharges de la même amplitude. Quand le réacteur est en état transitoire, sa production de base est stabilisée ; mais la limite de production observée n'est pas à son niveau maximal (20% plus faible). Les résultats de surcharges se sont stabilisés à partir du second temps de rétention, à partir du jour 267. Il faudra donc prendre en compte ceci lors de la comparaison de productions maximales du réacteur, et comparer des résultats obtenus lors de la même période seulement (avant ou après le jour 267).

3.2 EFFET DE L'AMPLITUDE DE LA SURCHARGE

La Figure 32 présente la production maximale de méthane pendant les premières 24 heures après une surcharge appliquée à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Les surcharges ont été effectuées avec des carottes ou avec le mélange de base, et vont de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$. Certaines ont été répétées plusieurs fois et la moyenne est donc représentée, avec l'écart-type, sur le graphe. La barre horizontale représente la moyenne de production des journées utilisées comme contrôles (c'est-à-dire un vendredi sans surcharge). Elle se situe à $477 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$.

La production maximale journalière de méthane pour ce réacteur varie entre 820 et 943 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ suite aux surcharges de carottes. Quelle que soit l'amplitude de la surcharge, cette valeur reste relativement constante malgré la différence d'amplitude des surcharges : en effet, entre une

surcharge de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ et une surcharge de $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, la charge totale du réacteur a été augmentée de $+100\%$ et la concentration initiale en matière organique ajoutée est passée de $3 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à $6 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. En revanche, la production maximale journalière n’a augmenté que de 15% . De même, avec les surcharges effectuées avec le mélange de base, la charge appliquée au réacteur a été doublée tandis que la production de méthane journalière n’a augmenté que de 17% (de 673 à $802 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L}\cdot\text{j}$).

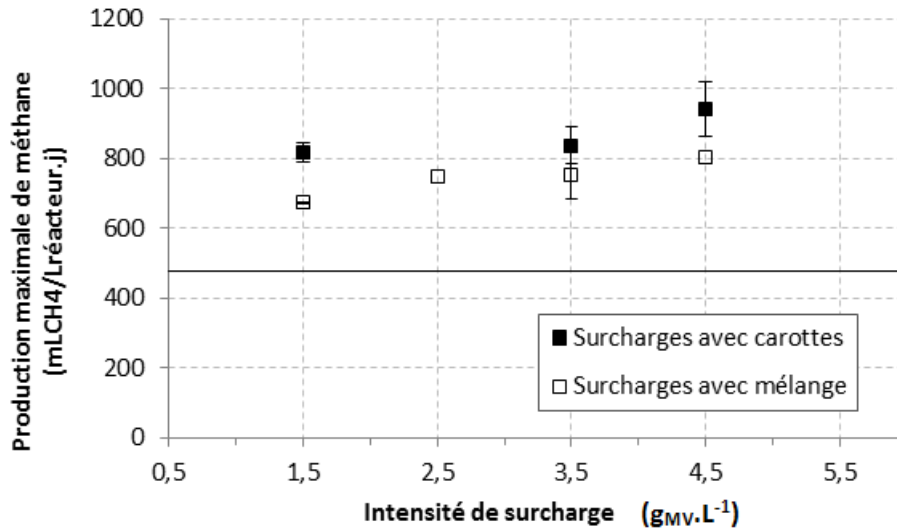


Figure 32 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur rapide en fonction de la surcharge appliquée, à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne de production contrôle est représentée par une barre horizontale

Ces résultats montrent que la production maximale de méthane du réacteur est atteinte même pour des surcharges relativement faibles ($+1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$) et que quelle que soit la surcharge appliquée, la production maximale reste saturée à la même valeur. L’amplitude de la surcharge n’est donc pas un paramètre déterminant pour augmenter la production de méthane instantanément. Le Tableau 10 présente, pour chaque amplitude de surcharge effectuée lors du premier temps de rétention (donc jusqu’au jour 267) la durée nécessaire au réacteur pour produire 80% de la quantité de méthane attendue.

Tableau 10 : Temps nécessaires au réacteur pour consommer 80% des surcharges appliquées avec la carotte lors du premier temps de rétention à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$

Surcharge ($\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$)	+1,5	+3,5	+4,5
Temps nécessaire pour consommer 80% de la surcharge (heures)	37	72	84

Ces résultats montrent donc que, à charge de base basse, l'activité maximale et donc la flexibilité du réacteur ne varient pas avec l'augmentation de l'amplitude des surcharges, après deux temps de rétention. Cette limite maximale de production de méthane se trouve aux alentours de 1000 mL_{CH₄}/L.j. Le seul effet observable avec l'augmentation de la charge est l'allongement du temps nécessaire au réacteur pour dégrader 80% de la surcharge, et non l'augmentation de l'activité maximale.

3.3 EFFET DU SUBSTRAT UTILISE

A la charge de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹, seuls deux substrats différents ont été utilisés pour effectuer les surcharges: le mélange de base (gazon et carottes) et la carotte seule. La Figure 33 présente les cinétiques de production de biogaz suite à des surcharges de + 3,5 g_{MV}.L⁻¹ avec ces deux substrats, effectuées respectivement aux jours 110 et 124, ainsi que les cinétiques de production d'une semaine-contrôle. Il est à retenir que les pics élevés de production pendant les 3 premières heures de production après ajout de matière correspondent à un rééquilibrage du CO₂ après renouvellement du ciel gazeux avec de l'azote (cf. Chapitre II pour la méthode d'alimentation des réacteurs). Ces pics cinétiques ne correspondent pas à des cinétiques biologiques, mais seulement physico-chimiques.

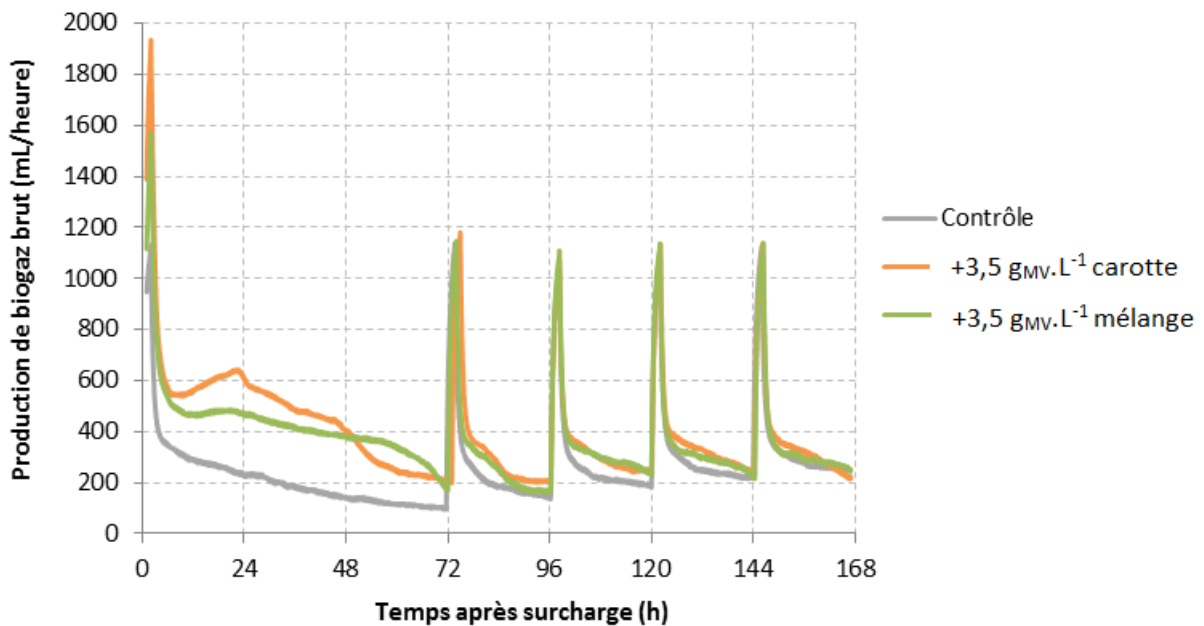


Figure 33 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz pendant une semaine pour le réacteur rapide à une charge de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ suite à deux surcharges de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ en carotte et mélange de base

Pendant les premières 48 heures suivant la surcharge, la vitesse de production de biogaz suite à la surcharge effectuée avec de la carotte est plus élevée (600 mL_{biogaz}/h) que la vitesse observée après avoir surchargé avec le mélange de base (470 mL_{biogaz}/h). La vitesse décroît également plus vite (de 600mL_{biogaz}/h à 400mL_{biogaz}/h de 24 à 48 heures, puis de 400mL_{biogaz}/h à 220 mL_{biogaz}/h de 48 à 72

heures). La vitesse de production de biogaz suite à la surcharge avec le mélange de base possède une pente moins forte et passe de 470 mL_{biogaz}/h à 400mL_{biogaz}/h en 48 heures). Les différences observées entre les 2 surcharges peuvent s’expliquer par le fait que l’hydrolyse soit une vitesse limitante pour ce type de déchets ; le gazon, comme tous les déchets verts, possède plus de fibres et de composés tels que la lignine que les carottes, principalement composées de sucres. Les composés fibreux et ligneux possèdent des structures plus difficiles à dégrader (Taherzadeh and Karimi, 2008). Ceci explique le fait que les vitesses maximales soient moins élevées (hydrolyse plus lente) avec le mélange de gazon et de carotte qu’avec des carottes seules, et que la production de biogaz dure donc plus longtemps. L’hydrolyse limite la dégradation de la matière et la surcharge s’étale donc légèrement.

La Figure 34 présente les résultats des productions de méthane par jour (calculées avec la teneur moyenne en méthane mesurée chaque jour), suite à ces deux surcharges. Lors des surcharges, la production des premières 24 heures est stockée dans une poche et la teneur en méthane y est mesurée. Pour les autres jours, la teneur est celle mesurée avant l’alimentation suivante (un test préalable a montré que cette teneur et celle mesurée dans une poche contenant le biogaz stocké pendant 24 heures lors d’une alimentation de base ne présentaient que 1 à 4% de différence). Les barres grises correspondent à la production lors de semaines-contrôle, les barres colorées superposées correspondent à la production supplémentaire après la surcharge. Les surcharges ont été effectuées un vendredi et le week-end n’a pas été alimenté (de 24 à 72 heures après la surcharge) ce qui explique la baisse de la production de base.

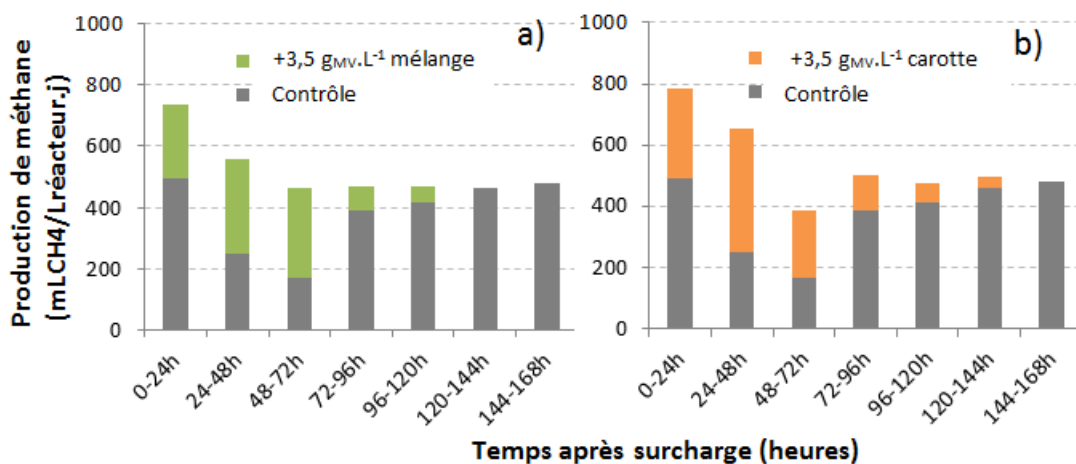


Figure 34 : Production de méthane calculée après deux surcharges de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ avec le mélange de base (a) et avec des carottes (b) pour le réacteur rapide à une charge de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

En termes de méthane, la production maximale journalière du réacteur est de 736 mL_{CH₄}/L.j suite à la surcharge avec du mélange de base et de 785 mL_{CH₄}/L.j pour la surcharge avec des carottes. Les

flexibilités correspondantes sont donc de +47% et +57%. L'activité du réacteur est à son maximum le premier jour, mais elle ne permet pas d'éliminer la totalité de la surcharge appliquée et, en conséquence, l'effet de la surcharge est visible jusqu'à 120 heures dans les deux cas. Lors de cette période, le réacteur était encore en état transitoire pour la dégradation des surcharges et l'activité maximale était évaluée aux alentours de 800 mL_{CH₄}/L.j. Comme dans tous les cas de surcharges sur ce réacteur, la production de méthane est maximale le premier jour. Cependant, il est important de souligner que la production de méthane supplémentaire lors du week-end sans alimentation (24-48h et 48-72h) est plus importante que le premier jour dans les deux cas. En effet pour la surcharge avec le mélange de base, la production supplémentaire le premier jour est de 244 mL_{CH₄}/L.j, et de 308 mL_{CH₄}/L.j le week-end. Pour la seconde surcharge, la production supplémentaire le premier jour est de 293 mL_{CH₄}/L.j et de 406 mL_{CH₄}/L.j pendant le week-end. Lors du week-end non alimenté avec la charge de base, la production de base a chuté et le réacteur a une activité inférieure à l'activité maximale mesurée le premier jour. Le réacteur a donc plus de marge pour dégrader la matière organique résiduelle provenant de la surcharge et la production supplémentaire de méthane est plus importante. L'effet de la surcharge aurait donc duré plus longtemps si le réacteur avait été alimenté le week-end. Cette production de méthane supplémentaire (respectivement autour de 300 mL_{CH₄}/L.j et 400 mL_{CH₄}/L.j) peut correspondre à la vitesse maximale de dégradation de la matière organique résiduelle de la surcharge dans le réacteur. Cela est un moyen d'estimer la vitesse maximale de dégradation de chaque substrat de surcharge pour les surcharges les plus élevées.

Ces légères différences dans les vitesses maximales de production proviennent des caractéristiques des substrats utilisés en surcharge. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces deux substrats appartiennent à la catégorie des substrats que nous qualifions de « rapidement dégradables ».

4. PARAMETRES INFLUENÇANT LA FLEXIBILITE A UNE CHARGE DE BASE

HAUTE

4.1 EFFET DE L'AMPLITUDE DE LA SURCHARGE

Les surcharges ont été effectuées avec de la carotte à une OLR de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ et vont de +2,5 à +5,5 g_{MV}.L⁻¹, haussant la concentration totale de matière organique ajoutée au réacteur de 5 à 8 g_{MV}.L⁻¹. Ces surcharges ont été effectuées aux jours 403, 452, 466, 473 et 487, respectivement. La surcharge de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ a été répétée deux fois. Toutes ces surcharges ont été effectuées un jeudi suivies par une alimentation du réacteur à la charge de base le vendredi, sans alimentation pendant le week-end. La Figure 35 présente les cinétiques de production de biogaz après les surcharges de +2,5 g_{MV}.L⁻¹ à +5,5 g_{MV}.L⁻¹ qui sont comparées avec leur semaine-contrôle stabilisée (une seule a été

représentée pour alléger le graphe mais elles présentent des résultats très semblables). Une seule des surcharges de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ a été représentée également pour des raisons de clarté graphique. Le contrôle en pointillés correspond à une semaine de production de base en état transitoire et sert de comparaison à la surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. La surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ a été effectuée lors du premier temps de rétention à la charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ et présente donc des résultats légèrement plus faibles en termes de production de biogaz que les autres, le réacteur n'ayant pas atteint l'état stationnaire ; la production de la semaine-contrôle est en effet plus faible que les semaines-contrôle stabilisées mesurées après le second temps de rétention à cette charge de base. Les quatre surcharges suivantes, en revanche, ont été effectuées après stabilisation de la production de méthane lors des contrôles.

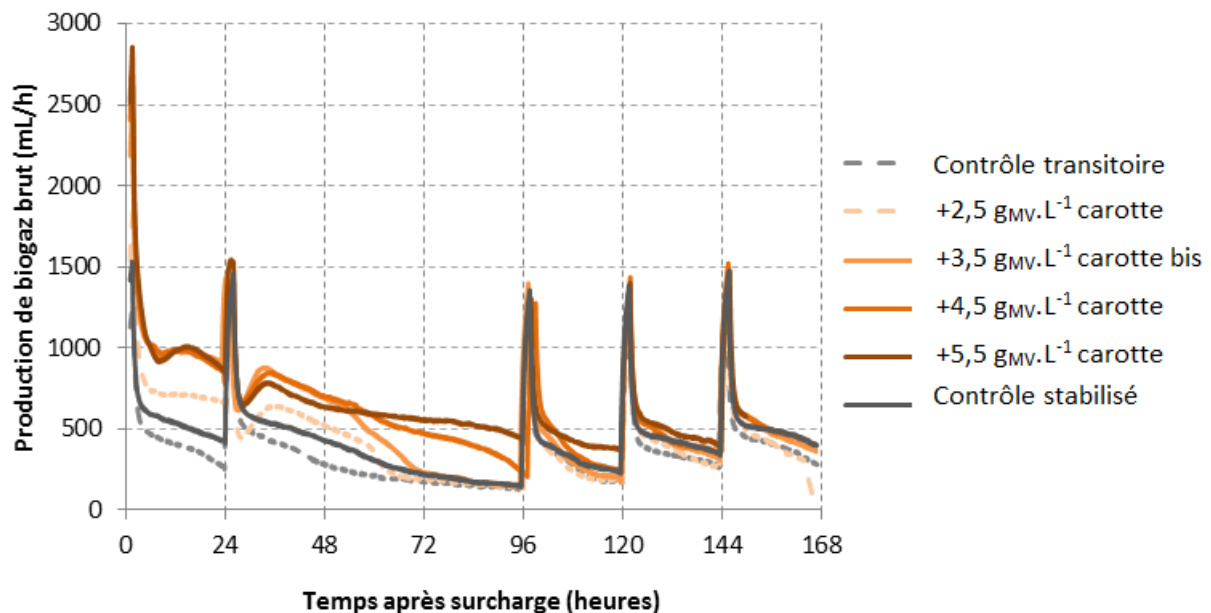


Figure 35 : Evolution des cinétiques de production de biogaz pour le réacteur rapide à une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pour deux semaines-contrôle et pour des surcharges allant de $+2,5$ à $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ avec des carottes.

Ces courbes cinétiques montrent que lors des premières 24 heures, la production de biogaz reste plafonnée aux alentours de $1\,000 \text{ mL/h}$ de biogaz après le pic de dégazage, et ceci quelle que soit la surcharge appliquée de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. La persistance croissante de la surcharge dans le temps avec l'augmentation de la charge est également visible. En effet, les cinétiques redeviennent comparables à celles d'une semaine contrôle au bout de 72 heures pour une surcharge de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, de 96 heures pour $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ et 144 heures pour une surcharge de $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. Ces courbes démontrent bien le plafonnement de la vitesse maximale de production du biogaz et l'étalement de la production de biogaz dans le temps avec l'augmentation de l'intensité de la surcharge. La Figure 36 présente les résultats de production de méthane, jour par jour, associée à ces surcharges.

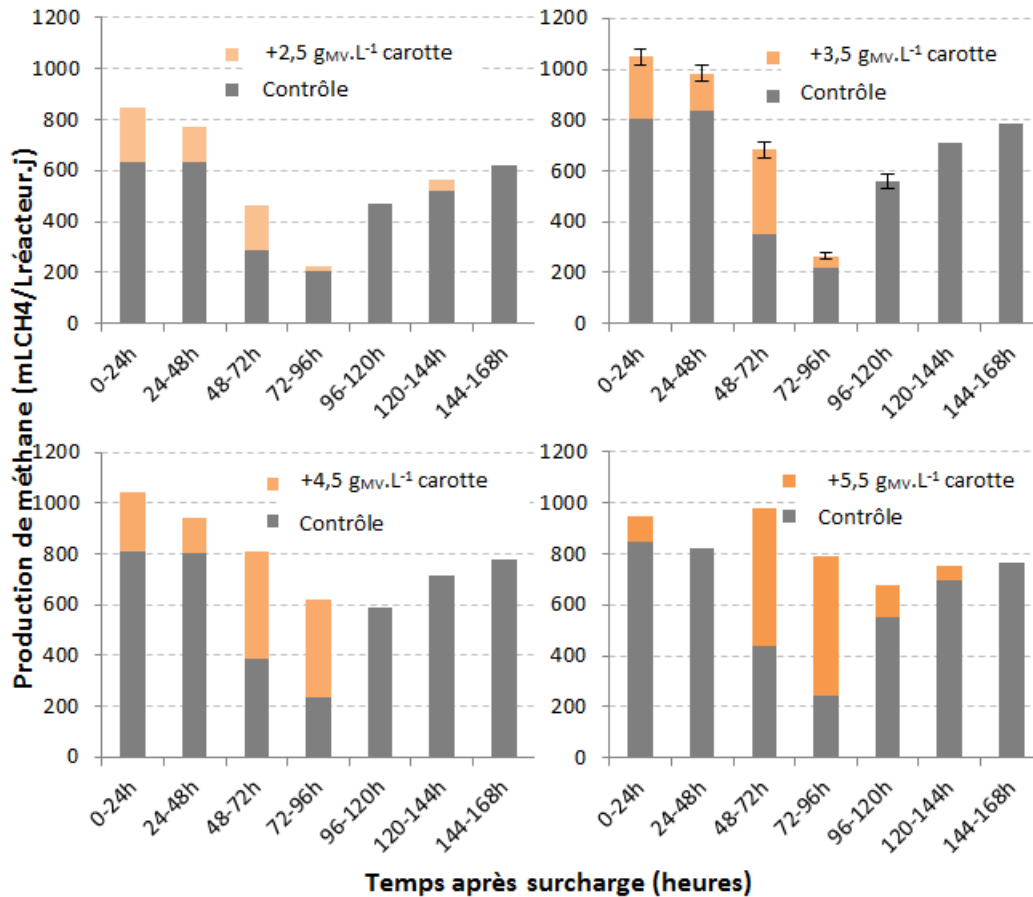


Figure 36 : Production de méthane lors de surcharges croissantes de +2,5 à +5,5 g_{MV}.L⁻¹ avec des carottes sur le réacteur rapide, à une charge de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

Lors des week-ends, la production de méthane journalière est inférieure au maximum observé pendant les 2 premiers jours suivant la surcharge, ce qui est dû à la baisse de la production de base du réacteur suite à la non-alimentation du réacteur et à la vitesse de dégradation maximum des fractions restantes. La saturation du réacteur lors des deux premiers jours à cette vitesse est très nette. Dans le cas des surcharges de +3,5 à +4,5 g_{MV}.L⁻¹, les deux premiers jours après la surcharge sont identiques en termes de production de méthane supplémentaire (environ 200 mL_{CH4}/L.j). En revanche, lors des troisième et quatrième jours sans alimentation de base, la production additionnelle due à la surcharge est beaucoup plus importante (400 mL_{CH4}/L.j). L'activité du réacteur étant inférieure à son plafond maximum, la dégradation de la matière organique de la surcharge peut alors être à son maximum. De plus, il est intéressant de noter que, comme dans la section 3.3, la production additionnelle de méthane lors des week-ends se situe exactement aux mêmes vitesses (400 mL_{CH4}/L.j).

Le cas de la surcharge de +5,5 g_{MV}.L⁻¹ est plus particulier. En effet, la production de méthane lors du premier jour est plus faible : on mesure une teneur moyenne de 35% sur la journée tandis que pour les surcharges précédentes la teneur moyenne était autour de 51%. L'acidification a été plus forte

qu'avec les surcharges précédentes sur le premier jour et a donc conduit à une hausse du pourcentage moyen en CO₂, au détriment du méthane.

Le Tableau 11 présente l'évolution du pH et des concentrations en AGV relevés à différents moments lors de cette surcharge. Le pH a baissé de façon notable lors des premières 24 heures, ce qui confirme l'acidification du réacteur suite à une surcharge trop importante avec des carottes. L'évolution des concentrations en AGV montre également une accumulation importante comparée aux niveaux normaux observés sur le réacteur (cf. t=0). La DCO totale accumulée sous forme d'AGV est donc de 3,56 g/L, ce qui est très grand par rapport au niveau relevé à t=0 (0,14 g/L). Elle représente un potentiel de production de méthane de 1197 mL_{CH4}/L par rapport aux 1320 mL_{CH4}/L supplémentaires attendus après la surcharge. Le réacteur n'a en effet produit que 117 mL_{CH4}/L supplémentaire sur les premières 24 heures (ce qui est très proche des 123 mL_{CH4}/L de différence entre les deux valeurs ci-dessus).

Tableau 11 : Valeurs mesurées des pH et teneurs en AGV relevées sur le digestat du réacteur rapide avant et après la surcharge de +5,5 g_{MV}.L⁻¹ sur une CVA de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ à différents temps

Date de la mesure	T=0	T=24h	T=96h	T=168h
pH	7,71	7,31	7,76	7,75
C2 (g/L)	0,317	1,672	0,837	0,157
C3 (g/L)	0	0,943	0	0
iC4 (g/L)	0	0,023	0	0
C4 (g/L)	0	0,140	0	0

Les productions supplémentaires sont plus élevées le week-end (550 mL_{CH4}/L.j au lieu des 400 mL_{CH4}/L.j observés jusqu'à présent). Ces résultats indiquent que, lors des jours non alimentés, la limitation de la production supplémentaire de méthane est sans doute définie par la consommation de ces AGV. L'accumulation d'AGV a eu comme effets de « retarder » la production de méthane sur le réacteur de 48 heures, mais également d'augmenter les vitesses de production supplémentaires lors du week-end.

Ces expériences démontrent qu'il n'est pas possible d'augmenter le plafond maximal de production de méthane que ce soit en augmentant la charge de base ou en augmentant l'intensité des surcharges. De plus, une augmentation trop importante de la charge appliquée, même ponctuellement, peut avoir des effets contre-productifs sur la production de méthane, comme vu avec la surcharge de +5,5 g_{MV}.L⁻¹. En effet, l'acidification excessive peut diminuer de façon importante la teneur en méthane du biogaz produit et des AGV peuvent s'accumuler, impliquant un retard de la production de méthane prévue suite à la surcharge. La flexibilité du réacteur est également bien moindre à une charge de base élevée.

4.2 EFFET DU SUBSTRAT UTILISÉ

Des surcharges (de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) ont été effectuées avec le mélange de base alors que le réacteur était encore en état transitoire (données non présentées). Elles présentaient des résultats similaires à la surcharge effectuée dans les mêmes conditions avec des carottes, avec de légères différences au niveau des cinétiques de production (comme démontré dans la section 3.3). La flexibilité n'a pas varié et est restée autour de +25 à 30% pour ces surcharges.

La Figure 37 présente les cinétiques de production de biogaz après des surcharges effectuées avec de l'ensilage de maïs ($+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) et du glycérol ($+2,5 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$). Chaque surcharge a été répétée deux fois et elles ont été effectuées respectivement aux jours 501, 529, 536 et 543. Une cinétique obtenue lors d'une semaine contrôle est également représentée.

Les surcharges effectuées avec de l'ensilage - à 28 jours de différence- présentent des différences en termes de vitesse maximale de production de biogaz et d'étalement de la réponse. En effet, lors du premier essai, la vitesse maximale atteinte est de $834 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$, alors que lors du second essai, une vitesse de $1000 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ a été observée au maximum.

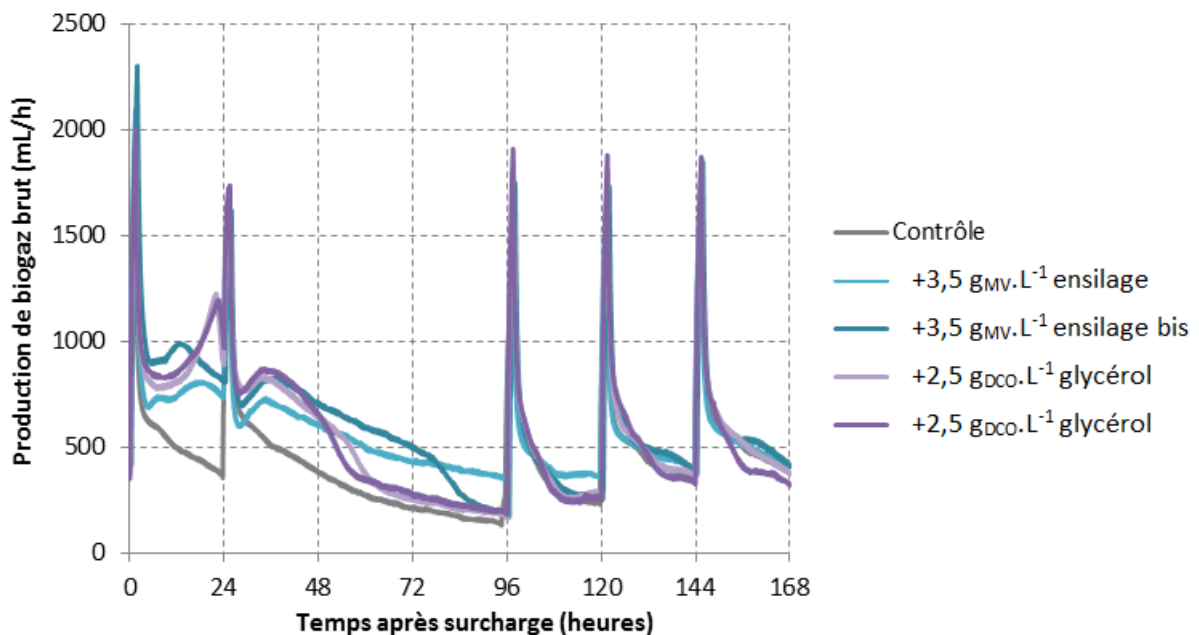


Figure 37 : Cinétiques de production de biogaz après des surcharges avec de l'ensilage de maïs ou du glycérol, sur le réacteur rapide à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, comparées avec une cinétique de semaine-contrôle.

Les aires sous les courbes sont égales (traduisant que l'on produit bien le même volume de biogaz), mais lors du second essai la production se « décale » vers la gauche : la production de biogaz est donc plus rapide lors du deuxième essai, ce qui pourrait venir d'un phénomène léger d'acclimatation de la flore bactérienne à ce substrat. Les surcharges ont été en effet réalisées avec le même lot

d'ensilage, sans acclimatation préalable ; cependant l'ensilage présente des caractéristiques relativement proches du mélange de base carotte-gazon (voir Tableau 12). Les caractéristiques moyennes du mélange de base ont été calculées à partir des caractéristiques respectives de la carotte et du pâturin des prés *Poa Pratense* (graminée présente dans une majorité de gazons).

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des teneurs moyennes en protéines, glucides, lipides et fibres totales sur matière sèche de trois substrats. Sources : Aprifel (<http://www.aprifel.com/fiche-nutri-produit-composition-carotte,87.html>) et Feedipedia (<http://www.feedipedia.org/node/16886> , <http://www.feedipedia.org/node/13883>)

Teneur sur MS \ Substrat	Carotte	Carotte-gazon	Ensilage de maïs
Protéines	7,5%	11,3%	6,9%
Lipides	2,4%	2,3%	2,8%
Glucides	62,2%	42,6%	42,9%
Fibres	20,4%	24,8%	20,2%

Les deux essais effectués avec le glycérol se superposent quasiment parfaitement. La cinétique de dégradation du glycérol est particulière ; en effet, le glycérol, pour qu'il soit dégradé en méthane, doit passer par sa transformation en propionate (Viana et al., 2012). Cet acide gras volatil est réputé pour constituer un intermédiaire dont la vitesse de dégradation peut être limitante et peut inhiber la dégradation des autres (Gourdon and Vermande, 1987; Viana et al., 2012). Sur les courbes, la vitesse de production du biogaz augmente progressivement jusqu'à un pic de 1200 mL_{biogaz}/h, atteint vers 22h après la surcharge, avant de redescendre pour atteindre un niveau de production de biogaz équivalent à la semaine-contrôle vers 60 heures après la surcharge. Ce pic pourrait correspondre à la vitesse de dégradation maximale du propionate atteinte dans ce réacteur. En effet, la dégradation du glycérol ne passe pas par une étape d'hydrolyse « classique » comme les autres substrats, mais ne nécessite que l'action de quelques enzymes avant de se décomposer en composés simples, dont certains sont directement transformables en méthane par la méthanogenèse hydrogèneophile ou acétoclastique (hydrogène, dioxyde de carbone et acétate). La Figure 38 présente les différents chemins possibles pour le métabolisme de la fermentation du glycérol en anaérobie.

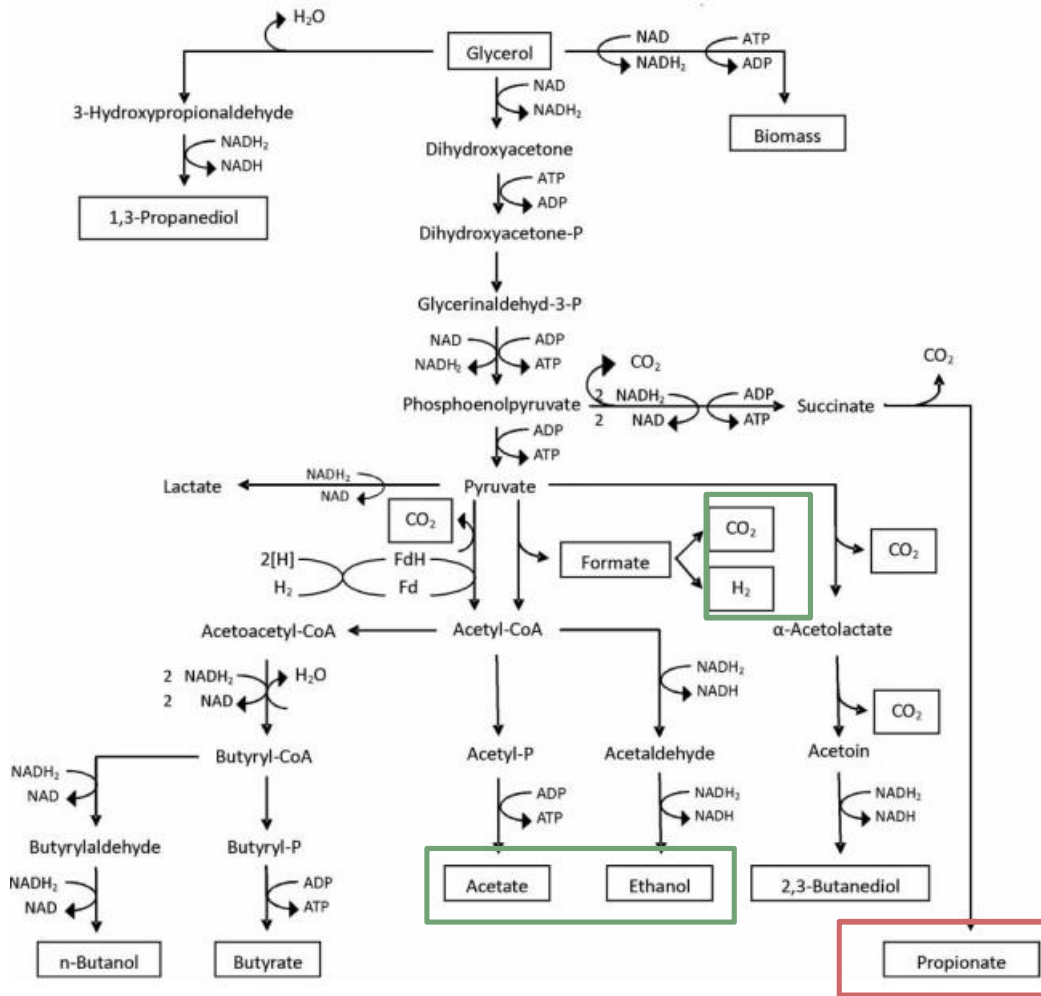


Figure 38 : Métabolisme de la fermentation du glycérol en composés directement transformables en méthane (en vert) et propionate (en rouge) (adapté de Viana et al., 2012)

Les vitesses maximum estimées précédemment avec des carottes ou tout autre substrat solide sont alors dépassées. L'utilisation d'un substrat de structure plus simple tel que le glycérol serait donc un moyen de lever la limitation de la production de méthane liée à l'hydrolyse sur les réacteurs.

La Figure 39 présente les résultats de production de méthane par jour observées avec les deux substrats de surcharge. Les résultats en termes de production de méthane étant relativement proches, les moyennes et écarts-types obtenus sont représentés sur ces graphiques. La différence entre les deux essais avec l'ensilage se situe surtout aux jours 2 et 4, mais elle reste faible par rapport à la production totale de méthane sur le réacteur.

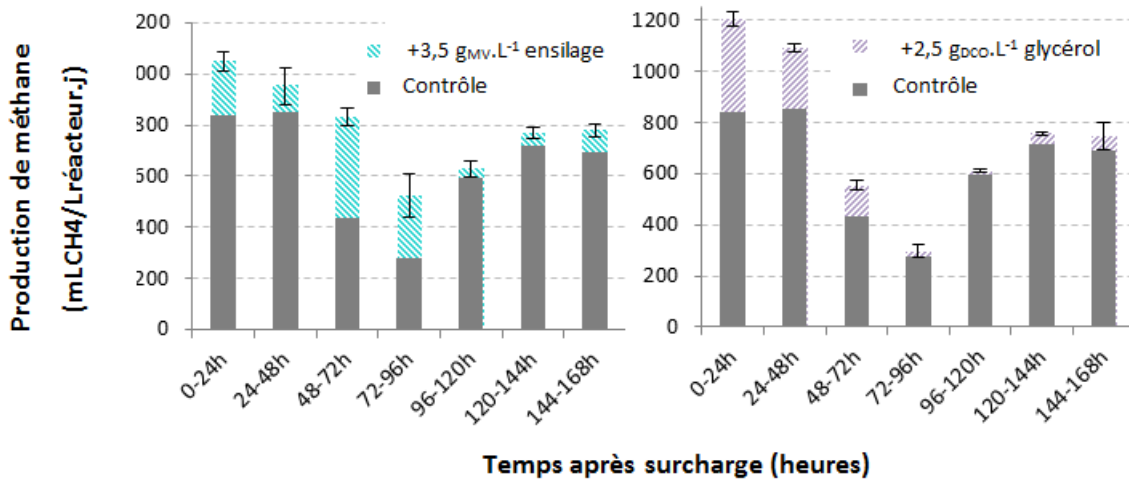


Figure 39 : Production de méthane journalière du réacteur rapide à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ après des surcharges effectuées avec de l'ensilage et du glycérol.

L'ensilage de maïs a un comportement très proche de celui des substrats utilisés jusqu'ici : la production de méthane est maximale dans les premières 24 heures et plafonne à une moyenne de $1050 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$. La flexibilité est donc ici de +25%. La production supplémentaire lors du week-end sans alimentation est de $400 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$ environ (48-72 heures), ce qui est semblable au substrat carotte en surcharge. En revanche, le glycérol permet bien un dépassement significatif de la limite de production en méthane observée jusqu'ici sur ce réacteur : on atteint ici une valeur moyenne de $1205 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$ dans les premières 24 heures. La flexibilité atteint donc +46%, au lieu de +24% avec les carottes. Cette différence de production maximale provient du fait que l'hydrolyse étant l'étape limitante pour la digestion de substrats solides, les vitesses sont plus élevées dans le cas d'un substrat plus simple qui ne nécessite pas une étape d'hydrolyse. Lors de modélisations de surcharges, les résultats sont en effet plus proches lorsque l'on considère que le glycérol est considéré comme de la DCO simplement dégradable plutôt que comme un substrat complexe (Nghiem et al., 2014).

De plus, ces résultats de surcharge mettent en lumière une information très importante ; le réacteur n'a pas eu besoin de phase d'acclimatation importante pour l'ensilage et d'aucune phase d'acclimatation pour le glycérol. La Figure 37 montre une légère accélération de la vitesse de production de biogaz lors du second essai avec de l'ensilage de maïs, ce qui traduit une acclimatation du réacteur. Sur les essais avec le glycérol, aucune différence n'est visible dans les cinétiques et les écarts-types sur la production de méthane sont très faibles. La principale « difficulté » lors de la digestion du glycérol provient de la dégradation du propionate formé en tant qu'intermédiaire ; on peut alors estimer que la communauté bactérienne du réacteur possède une bonne capacité de dégradation du propionate.

Cette information à propos de la capacité du réacteur à dégrader des substrats différents est donc intéressante ; notamment, s'il est possible d'utiliser des substrats différents sans altérer la capacité de dégradation du réacteur, l'exploitant pourrait réduire le stockage nécessaire aux substrats et alimenter le réacteur avec des déchets adaptés à la saison (notamment fruits et légumes), pour peu qu'ils aient une structure biochimique comparable. Cette information est donc d'importance pour le fonctionnement flexible réel des installations de méthanisation agricoles.

5. CONCLUSIONS SUR LA FLEXIBILITE DU REACTEUR RAPIDE

Les résultats obtenus avec le réacteur alimenté avec des substrats de base ayant des cinétiques de dégradation plutôt rapides permettent d'établir les premières lignes directrices d'une stratégie opérationnelle de flexibilisation de la production de biogaz.

La Figure 40 présente l'évolution au cours des 586 jours de fonctionnement du réacteur des productions journalières maximales et contrôle. Les productions maximales ont été mesurées après les surcharges effectuées allant de +1,5 à +5,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, toujours dans les premières 24 heures et avec quatre substrats différents. Les lignes verticales sur la figure délimitent le changement de charge de base (1,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ puis 2,5 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$).

Les activités journalières lors des semaines-contrôle ont varié en fonction de la charge de base appliquée. Cette figure rassemble toutes les informations nécessaires pour définir des conditions optimales pour la flexibilité sur ce type de réacteur, alimenté avec des substrats rapidement dégradables : quelle est l'activité maximale du digesteur ? Quelle charge de base choisir ? Comment effectuer des surcharges en prenant en compte cette limite maximale ? Et enfin, avec quels substrats les effectuer ? Toutes ces informations permettent alors d'estimer la flexibilité instantanée du digesteur sous 24 heures, et de prévoir la répartition de la surcharge appliquée.

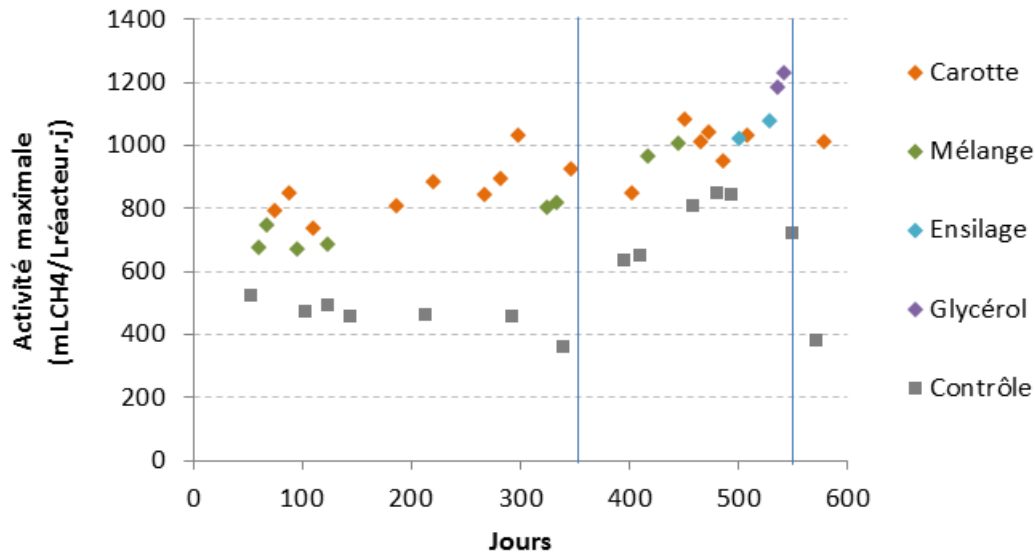


Figure 40 : Récapitulatif des activités maximales journalières en $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L}_{\text{réacteur.j}}$ relevées au cours du temps lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 586 jours.

La flexibilité d'un réacteur a été définie comme la différence entre le maximum de production du réacteur suite à une surcharge et sa production à la charge de base. La Figure 40 montre clairement qu'une fois que le réacteur est en état stationnaire, l'activité maximale après surcharge ne varie que très peu sur toute la période considérée, et qu'elle est complètement indépendante de la charge de base appliquée. En effet, pour le réacteur étudié, cette limite n'a que très peu varié dans le temps ($200 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$ en 586 jours) et sa valeur s'est stabilisée autour de $1000 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$. Cette activité maximale –avec un certain substrat- semble être une caractéristique propre du digesteur considéré et serait à déterminer expérimentalement dans chaque cas, avant de basculer en fonctionnement à la demande. Cette information est la première sur laquelle s'appuiera le protocole opératoire, dans le Chapitre VI. Des surcharges de faible amplitude avec des substrats rapidement dégradables (deux à trois surcharges, en doublant la charge appliquée de base) sur un réacteur en fonctionnement déjà stabilisé devraient suffire à déterminer ce maximum, qui conditionnera le fonctionnement flexible.

La limitation de production, visible sur les cinétiques de production de biogaz (Figure 36), est a priori causée par la vitesse de dégradation (plus précisément, d'hydrolyse) des substrats par le consortium microbiologique dans le réacteur. Dans le processus complexe de la digestion anaérobie des déchets solides, l'étape d'hydrolyse est connue pour être la vitesse limitante de production (García-Gen et al., 2014). La consommation des intermédiaires solubles ne le serait seulement dans le cas où de fortes surcharges ont été appliquées et où le réacteur ne serait pas limité par l'hydrolyse (typiquement lors des week-ends après de fortes surcharges). Le réacteur aurait donc atteint sa limite de vitesse d'hydrolyse avec le substrat carotte sur les résultats présentés.

Lors des essais avec le glycérol, l'augmentation significative de la production maximale serait la conséquence directe de la structure simple du substrat ; l'hydrolyse n'étant plus limitante sur ce type de substrat, les vitesses sont ainsi augmentées et le réacteur peut produire du méthane en étant limité par une autre vitesse (consommation du propionate dans notre cas). Les intermédiaires n'ont pas été mesurés au cours de cette dégradation, mais il est probable qu'au cours de la période allant de 0 à 10h après la surcharge, le propionate se soit accumulé pour ensuite être dégradé en méthane, à partir de 10h (Figure 37).

Les substrats utilisés pour les surcharges appartiennent tous à la catégorie des substrats solides rapidement dégradables : fruits et légumes, ensilages, déchets verts. Les résultats obtenus montrent que tous ces substrats conviennent pour réaliser une production flexible à la demande sur ce type de réacteur car ils ont donné des résultats proches en termes de production maximale suite aux surcharges. Plus généralement, les substrats utilisés en surcharge doivent posséder les cinétiques de dégradation les plus rapides possible. Deux essais de surcharges, non représentés dans ce chapitre, ont été menés avec du fumier et présentaient des flexibilités extrêmement réduites à +8% et une influence sur la production aussi longue que deux semaines, en plus d'une baisse de la production de méthane par rapport à la production de base. Les ensilages (maïs, betterave, herbe...) présentent le grand avantage de pouvoir se conserver facilement sur un long terme sans voir leurs caractéristiques dégradées. Le glycérol, sous-produit du biodiesel, stockable de façon prolongée, peut être aussi un moyen d'augmenter ponctuellement et très rapidement la production de biogaz sur un réacteur : néanmoins, il convient de s'assurer avant les surcharges que le consortium est adapté à la dégradation de ce produit. Il faut également prendre en compte les impuretés présentes dans la solution de glycérol à traiter (méthanol, sulfates, métaux lourds...) car celles-ci peuvent ralentir la digestion anaérobie de celui-ci (Rywinska et al., 2009).

Le réacteur possède donc une limite journalière de production de méthane d'environ $1000 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$ avec des substrats solides rapidement dégradables et ceci, quelle que soit la charge de base appliquée. Cette charge de base conditionne donc la flexibilité du réacteur. La flexibilité a varié de +18% dans le cas d'une charge de base haute ($2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), à +122% dans le cas d'une charge de base basse ($1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$). Les résultats obtenus avec ce type de réacteur, assimilable aux modèles allemands majoritairement alimentés avec de l'ensilage de maïs, permettent de conclure que la charge de base doit être relativement basse pour permettre une flexibilité suffisante— puisque trop haute, elle ne permet qu'une flexibilité réduite- tout en maintenant une valeur suffisamment élevée pour permettre d'atteindre la production maximale du réacteur, compte-tenu des cinétiques maximales de dégradation des substrats utilisés pour les surcharges. Il a en effet été vu que, par exemple lors des week-ends, lorsque le réacteur n'était pas alimenté et que la production de base

baissait, la production pouvait ne pas atteindre la valeur maximale. Ainsi, une vitesse maximale de 400 mL_{CH₄}/L par jour lors des week-ends a été observée pour le substrat carotte ; si la production de base est trop basse (par exemple de 200 mL_{CH₄}/L.j), alors le réacteur n'atteindra pas son maximum de production de 1000 mL_{CH₄}/L.j.

Comme démontré précédemment, des surcharges peu importantes suffisent à atteindre la capacité maximale du réacteur – ce qui découle des deux précédents points expliqués dans cette discussion. Dans le cas d'une charge de base faible (1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹), doubler la charge de base appliquée doit permettre en effet d'atteindre le maximum de production (dans les premières 24 heures), tout en n'ayant pas une réponse qui s'étale trop dans le temps et en évitant tout risque d'acidification du réacteur. La clef est donc de bien définir et prendre en compte la limite maximale de production journalière, puisqu'elle ne variera pas (ou que très peu) dans le temps. De plus, raisonner les surcharges permet également de bien prévoir la durée de la surcharge (puisque a priori on n'accumule pas d'intermédiaires) et évite de trop acidifier le milieu, surtout dans le cas des substrats rapidement dégradables contenant beaucoup de sucres solubles. Des surcharges relativement faibles permettent également de produire un biogaz avec une bonne concentration en méthane ; en effet, dans le cas de la surcharge à +5,5 g_{MV}.L⁻¹ avec des carottes, le pourcentage de méthane moyen sur 24 heures a chuté jusqu'à 35% en méthane par rapport à une moyenne de 56%, lors du fonctionnement de base. Ces chutes de qualité de méthane peuvent poser des problèmes de valorisation en cogénération. En effet, en-dessous de 40%, le biogaz est difficilement valorisable car le moteur ou la turbine ne peuvent plus fonctionner correctement.

Cette première partie de résultats expérimentaux, consacrée à l'étude du réacteur « rapide », a amené des premières conclusions sur le fonctionnement flexible de réacteurs CSTR préalablement stabilisés. Sur ce type de réacteurs, on a pu observer et facilement identifier une limite de production maximale. Les temps de réaction pour la production de méthane en surcharge ont également été très courts. Ce type de réacteurs est très courant en Europe et ils fonctionnent principalement en Allemagne.

Le chapitre suivant traitera des résultats obtenus sur un type de réacteurs plus classiques en France, alimentés avec des mélanges de substrats plus lentement dégradables. Cette étude permettra de pouvoir généraliser les résultats et étendre les directives à suivre pour la flexibilisation des installations de méthanisation dans toute l'Europe.

CHAPITRE V : FLEXIBILITE DU REACTEUR LENT ET DU REACTEUR INTERMEDIAIRE

1.	Introduction	106
2.	Etude de la flexibilité du réacteur lent	106
2.1	Résultats à charge de base faible	107
2.2	Influence de la charge de base	110
2.3	Résultats à charge de base haute : influence des substrats	112
3.	Flexibilité du réacteur intermédiaire.....	124
3.1	Résultats à charge de base faible	124
3.2	Influence de la charge de base.....	128
3.3	Résultats à charge de base haute : influence des substrats	129
4.	Influence du substrat de base.....	134
5.	Conclusion sur la flexibilité de réacteurs alimentés avec des substrats lentement dégradables	136
5.1	Synthèse des résultats obtenus.....	136
5.2	Conclusions	138

1. INTRODUCTION

Dans ce deuxième chapitre traitant des résultats expérimentaux, les résultats des expériences de flexibilité menées sur le réacteur lent (alimenté avec un mélange de fumier et de lisier) et le réacteur intermédiaire (alimenté avec un mélange de fumier et de gazon) sont analysés. Le chapitre précédent qui détaillait les résultats obtenus avec le réacteur rapide a mis en évidence l'existence d'une limite de production. Cette limite de production, liée à la vitesse de l'étape d'hydrolyse, n'a pu être étendue qu'en utilisant un substrat dont la structure était plus simple – le glycérol- et qui n'intégrait pas cette étape dans sa dégradation.

En France, peu de méthaniseurs fonctionnent avec une base de substrats rapidement dégradables, comme c'est le cas en Allemagne; l'intérêt d'étudier le fonctionnement en flexibilité de réacteurs alimentés avec une base lentement dégradable (fumier et lisier) prend son sens dans le cas d'une flexibilisation du parc français agricole. Le réacteur dit intermédiaire a été étudié d'une part car il correspond à une configuration assez courante en France également (déchets verts et déchets d'élevage), d'autre part car il permet d'évaluer l'influence de l'utilisation de plusieurs classes de substrats dans l'alimentation de base.

En surcharge, des substrats à vitesses de dégradation très différentes ont ainsi pu être utilisés pour ces réacteurs, soit avec les mélanges de base, soit avec d'autres substrats rapidement dégradables. L'utilisation de vitesses de dégradation différentes permettra de mettre en évidence de façon plus claire l'influence de ces vitesses sur la flexibilité des réacteurs, qui n'ont pas été que peu étudiées avec le réacteur rapide (celui-ci ayant été alimenté uniquement avec des substrats rapidement dégradables).

Une première partie sera consacrée au réacteur lent ; l'influence des substrats de surcharge utilisés à chaque charge de base, ainsi que l'influence de la charge de base sur la flexibilité du réacteur sera étudiée. La seconde partie traitera du réacteur intermédiaire, qui permettra d'apporter des pistes de réflexion par rapport aux résultats du réacteur lent. Les résultats obtenus sur les deux réacteurs seront discutés et mis en regard dans une dernière partie commune. Le Chapitre VI synthétisera les résultats obtenus sur les trois réacteurs.

2. ETUDE DE LA FLEXIBILITE DU REACTEUR LENT

Le réacteur lent a été alimenté avec un mélange de fumier bovin et de lisier porcin, apportant respectivement 95% et 5% de la matière volatile entrante. Ces proportions ont été choisies pour assurer une teneur en matières sèches en entrée compatible avec une méthanisation en voie liquide.

L'effet de l'intensité de la surcharge appliquée et des substrats utilisés, ainsi que l'effet de la charge de base appliquée au réacteur, sont étudiés dans cette section.

2.1 RESULTATS A CHARGE DE BASE FAIBLE

2.1.1 INFLUENCE DE L'INTENSITE DE LA SURCHARGE

Le réacteur a été alimenté à une charge de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ durant 354 jours, puis de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ durant 202 jours. La Figure 41 présente les résultats de production maximale journalière de méthane obtenus lors de surcharges avec le mélange de base et le substrat carotte, à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Les surcharges effectuées vont de $+1,5$ à $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le mélange de base, et de $+1,5$ à $+4 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le substrat carotte. Les essais ont été effectués sur toute la période où le réacteur a été alimenté avec le lot n°1 de fumier, des jours 61 à 208 (les caractéristiques de ce lot sont visibles dans le Tableau 4 Chapitre II). Lorsque plusieurs essais ont été menés, la moyenne ainsi que l'écart-type sont représentés. Ces écarts-types sont faibles et démontrent une très bonne reproductibilité des surcharges. La production journalière maximale relevée était lors des premières 24 heures pour toutes ces surcharges. La production moyenne journalière de méthane sans surcharge, prise pour contrôle, était de $346 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ sur cette période et correspond à la ligne horizontale sur le graphe.

Les surcharges de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ effectuées avec le mélange de base ont été triplées (jours 68, 159 et 187). Lors des surcharges effectuées avec le mélange de base ($+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ et $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$), le réacteur produit respectivement 407 et 452 $\text{mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ en moyenne. L'augmentation de la surcharge appliquée ne permet donc pas d'augmenter de façon proportionnelle la production de méthane journalière sur le réacteur ; la flexibilité ainsi atteinte ne dépasse pas +31%. Aucun essai à $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ n'a été effectué, car l'augmentation de la surcharge appliquée avec ce substrat n'a pour seul effet que l'allongement du temps nécessaire à la dégradation de la surcharge : 96 heures pour la surcharge de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, contre 112 heures en moyenne pour la surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$. Sur les 3 jours suivant les premières 24 heures, la production supplémentaire du réacteur reste, de plus, plafonnée à $140 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}$.

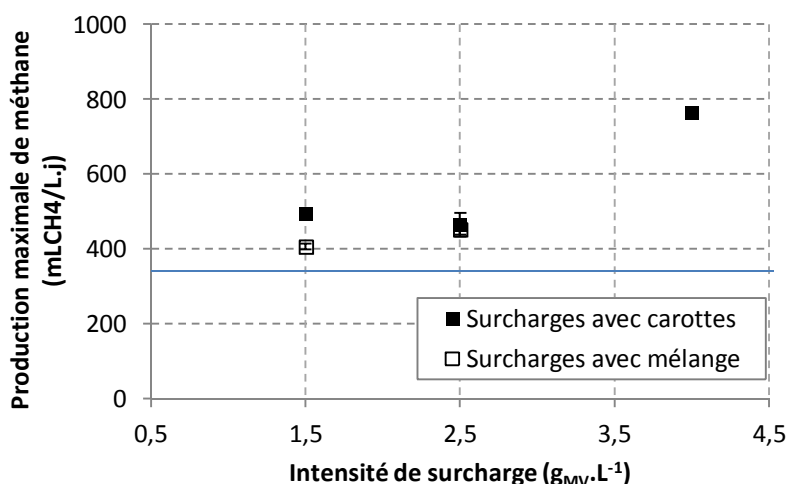


Figure 41 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur lent en fonction de la surcharge appliquée, à une CVA de $1,5 g_{MV}\cdot L^{-1}\cdot j^{-1}$, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne des productions journalières de base est représentée sous la forme d'une barre horizontale.

En ce qui concerne les surcharges effectuées avec le substrat carotte, l'augmentation de la surcharge de $+1,5$ à $+2,5 g_{MV}\cdot L^{-1}$ n'a pas d'effet significatif sur la production maximale qui plafonne à une valeur moyenne comprise entre 476 et 496 mL_{CH_4}/L , ce qui correspond à une flexibilité moyenne de +43%. En revanche, lors de la surcharge de $+4 g_{MV}\cdot L^{-1}$ (soit à une concentration sur le réacteur de $5,5 g_{MV}\cdot L^{-1}$) une réponse nettement supérieure en termes de production de méthane de 766 $mL_{CH_4}/L\cdot j$ a été observée, ce qui correspond à une flexibilité de +121%. Cet essai a été effectué lors du jour 208 et n'a malheureusement pas pu être répété dans les mêmes conditions, à cause du changement de caractéristiques du fumier disponible utilisé à partir du jour 225. Cette variation dans les résultats obtenus est commentée plus en détail dans la section qui suit.

2.1.2 REPONSE A UN SUBSTRAT DE SURCHARGE RAPIDEMENT DEGRADABLE

La Figure 42 présente les productions de méthane journalières suite aux surcharges croissantes ($+1,5$, $+2,5$ et $+4 g_{MV}\cdot L^{-1}$) menées avec le substrat carotte. Ces surcharges ont été faites respectivement aux jours 89, 166, et 208. D'autres surcharges effectuées avec des carottes ($+1,5$ et $+2,5 g_{MV}\cdot L^{-1}$) et non représentées ici ont été faites aux jours 75 et 145. Les résultats représentés ici ne sont pas des moyennes mais les résultats « réels » obtenus jusque 168 heures après les surcharges.

Pour ces surcharges de $+1,5$ et $+2,5 g_{MV}\cdot L^{-1}$, la production maximale est observée dans les premières 24 heures et est de respectivement 507 et 497 $mL_{CH_4}/L\cdot j$. La flexibilité mesurée est alors de 51% et 48%. La production de méthane totale semble plafonnée aux alentours de 500 $mL_{CH_4}/L\cdot j$ au maximum, ce qui est proche du plafond qui a été observé avec les surcharges faites avec le mélange (452 $mL_{CH_4}/L\cdot j$). La vitesse de dégradation du substrat de surcharge semble limitée à raison d'une valeur comprise entre 210 à 280 mL_{CH_4}/L par jour lors des week-ends (24 à 72h).

En revanche, lors de la surcharge de $+4 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, la production de méthane due à la surcharge est bien supérieure. En effet, un volume total de $766 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L}\cdot\text{j}$ est produit lors du premier jour, portant la flexibilité à $+121\%$. La surproduction due à ce substrat de surcharge est visiblement encore limitée (on observe en effet une surproduction identique sur les 3 jours) à une valeur supérieure (de l'ordre de 430 à $480 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L}$ sur les deux premiers jours) par rapport à celle observée avec les surcharges de plus faible intensité réalisées précédemment.

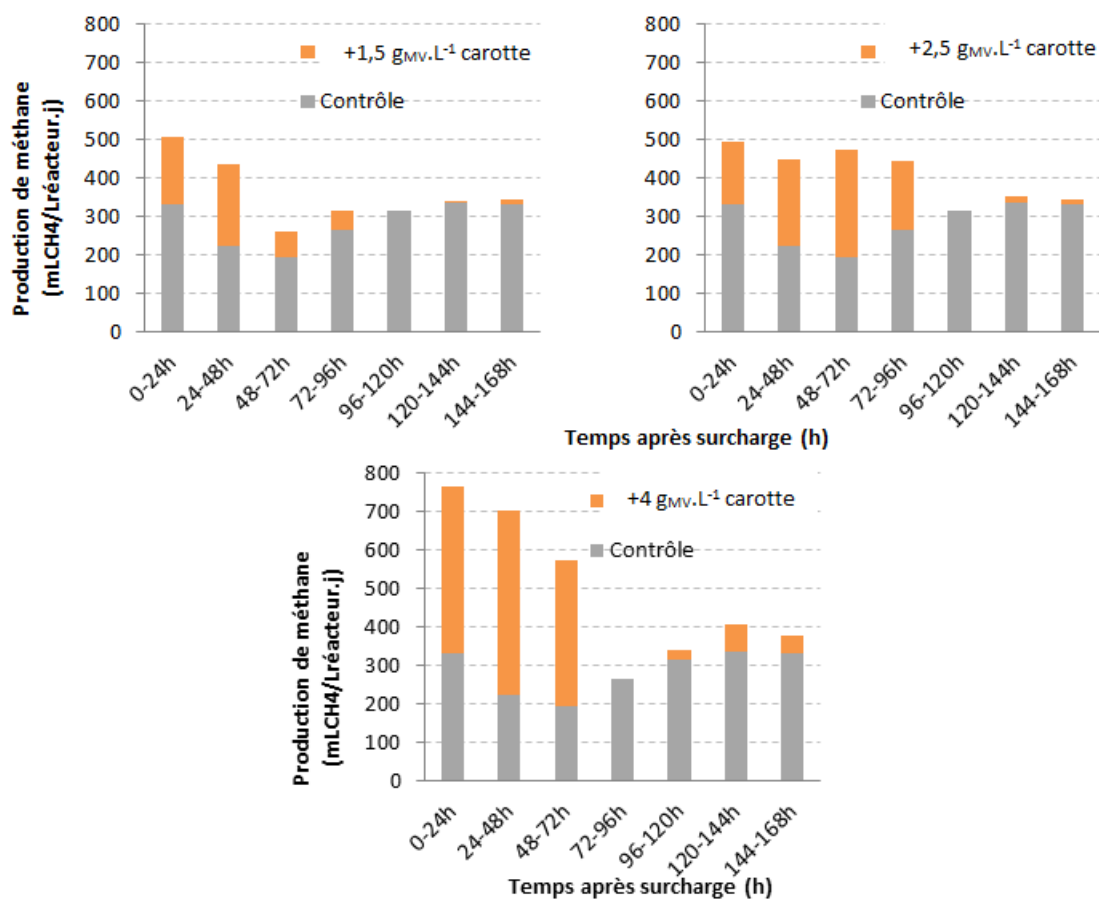


Figure 42 : Production de méthane journalière du réacteur lent après trois surcharges effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$

Ce résultat est très intéressant et suggère qu'il y a eu un phénomène d'adaptation de la biomasse : des essais en carotte ayant été menés de manière régulière, le réacteur a pu présenter une adaptation qui s'est manifestée avec une augmentation des cinétiques de dégradation de la carotte. Cette augmentation des cinétiques est visible sur la Figure 43 qui présente les cinétiques de production de biogaz brut sur le réacteur suite à ces trois surcharges. Les vitesses maximales (0 à 72h) des surcharges de $+1,5$ et $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ sont très semblables (400 et $355 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ respectivement), alors que les cinétiques maximales atteintes lors de la surcharge de $+4 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ sont nettement supérieures ($530 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$). La légère baisse de vitesse entre les surcharges de $+1,5$ et $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ est certainement due à une acidification légère du digesteur. La taille du pic de

production visible aux alentours de $t=6h$ après la surcharge varie avec l'intensité de la surcharge et les mesures effectuées à ce moment montrent à la fois une production de CH_4 et de CO_2 ; la cause de cette hausse soudaine n'est pas clairement identifiée, mais ce pic se retrouve sur les cinétiques des deux réacteurs lors d'ajouts importants de carottes. Il semble que ces vitesses soient peut-être d'origine biologique, car le rééquilibrage de CO_2 a déjà eu lieu précédemment, tout de suite après l'alimentation. Les bilans méthane sont en effet incorrects si l'on ne prend pas en compte ce pic dans les calculs.

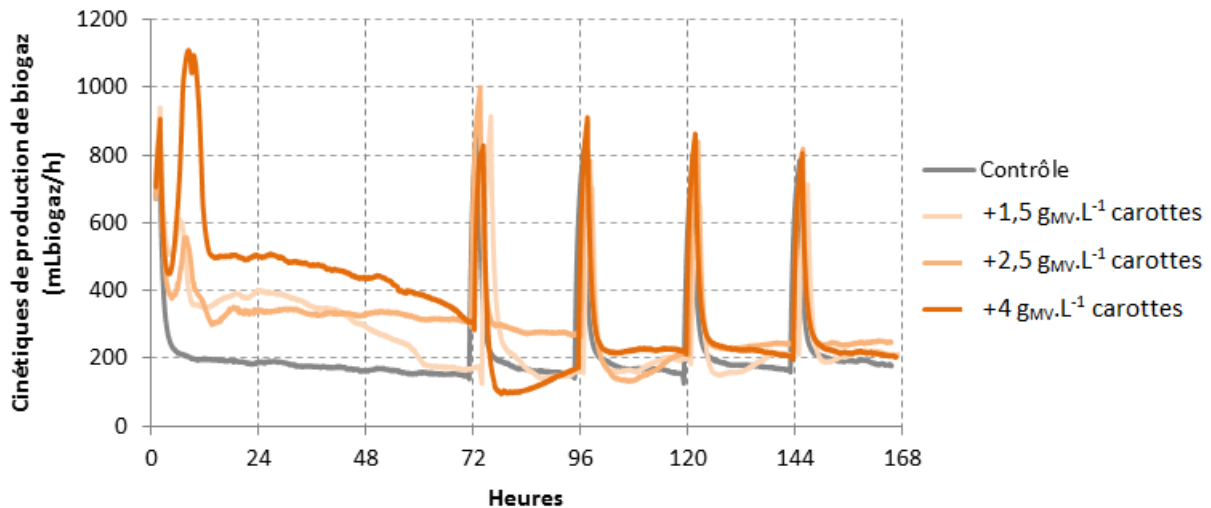


Figure 43 : Cinétiques de production de biogaz du réacteur lent après 3 surcharges effectuées avec des carottes à une CVA de $g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$

La production de biogaz de 72 heures à 96 heures après la surcharge de $+4 g_{MV}.L^{-1}$ est plus basse que sur la semaine-contrôle ; la production de méthane, quant à elle, est bien similaire (la teneur mesurée du gaz en méthane est de 65% contre 59% sur le jour contrôle).

Cette augmentation des cinétiques pourrait être du fait d'une augmentation de la teneur en microorganismes dans le réacteur, mais on n'observe pas d'augmentation de la teneur en MV (5,8%) dans les boues entre les jours 166 et 208 (cf. Chapitre III), ce qui semble exclure cette hypothèse. Ce résultat n'a pas été observé sur le réacteur rapide dont le substrat de base contient déjà de la carotte. Cette expérience a été répétée à une charge haute, et une attention particulière a été portée aux variations d'AGV et aux variations de la diversité de la population bactérienne. Elle sera décrite dans la 2.3.1.

2.2 INFLUENCE DE LA CHARGE DE BASE

La Figure 44 présente la production de méthane journalière suite à deux surcharges avec le mélange de base de $+2,5 g_{MV}.L^{-1}$, la première à une CVA de $1,5 g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$ et la seconde à une CVA de $2,5 g_{MV}.L^{-1}.j^{-1}$. Les semaines avec surcharge sont comparées avec une semaine contrôle. Les lots de fumier

utilisés sont respectivement les lots 1 et 3, avec un BMP proche (190 et 170 mL_{CH₄}/g_{MV}). Les surcharges ont été effectuées respectivement aux jours 159 et 501. La première surcharge a été effectuée la veille d'un week-end et la seconde un jour avant le week-end. Comme le réacteur n'a pas été alimenté durant le week-end dans les deux cas, il n'y a pas eu d'alimentation de base pendant 2 jours après la première surcharge et dans le second cas, il y a eu une alimentation de base suivie de 2 jours sans alimentation de base. Les résultats obtenus avec une CVA de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ ne bouclent pas le bilan méthane sur une semaine (seulement 50% de la production attendue a été effectuée), et il a fallu en attendre deux sans appliquer de surcharge pour que toute la surcharge soit consommée (la deuxième semaine n'est pas représentée pour cause de problème de compteur).

La montée en charge a permis l'augmentation de la production de méthane pendant une semaine contrôle ; en revanche, le rendement méthane a diminué de 270 à 207 mL_{CH₄}/g_{MV} (cf. Chapitre III). Cette baisse du rendement méthane sur une semaine signifie que le réacteur n'est plus en mesure de dégrader la totalité de la matière organique apportée sur une semaine. Il est donc proche de sa propre limite de fonctionnement. L'augmentation de la production contrôle n'est donc pas proportionnelle à la charge volumique appliquée. Ce point a été développé dans la Section 5.2 du Chapitre III.

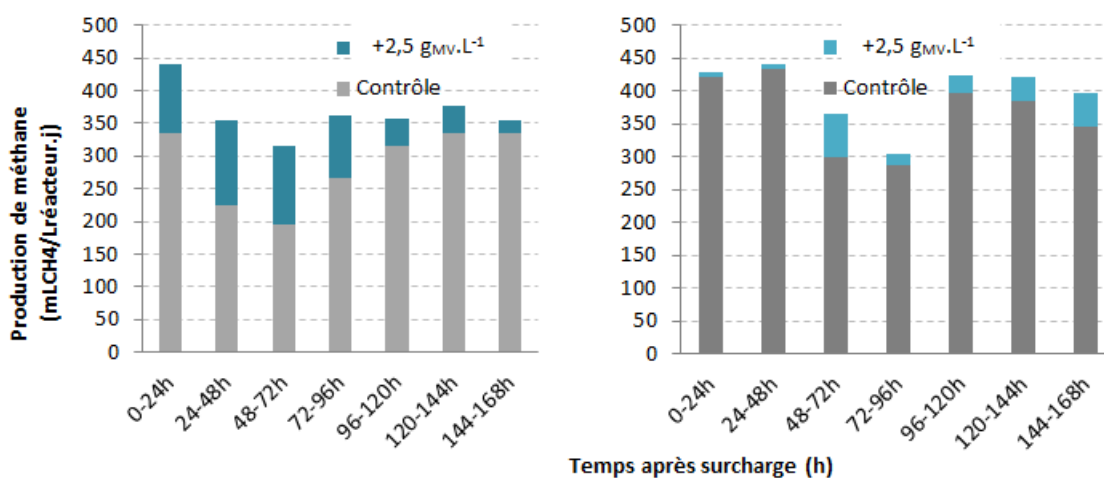


Figure 44 : Production de méthane journalière après une surcharge de mélange de base de +2,5 g_{MV}.L⁻¹, à (a) une CVA de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ et (b) une CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹.

La production de méthane est plafonnée à une valeur avoisinant les 440 mL_{CH₄}/L par jour (respectivement 441 et 421 mL_{CH₄}/L.j) quelle que soit la charge de base appliquée. La marge restante pour la production de méthane de surcharge est très faible dans le cas de la CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹. Sur les premières 24 heures, on observe une surproduction de 107 mL_{CH₄}/L.j à une charge de base faible, et une surproduction de 7 mL_{CH₄}/L.j dans le cas d'une charge de base haute. La flexibilité sous 24 heures, dans le premier cas, est de +27%, dans le second cas, elle est de 0%. Aucune

accumulation d'AGV significative n'a cependant été détectée. La vitesse semble donc limitée par la vitesse de consommation du substrat de base. Lors des surcharges à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, le réacteur n'est donc plus apte à dégrader sur une semaine toute la charge supplémentaire appliquée.

Cette limite de production en méthane de 400 à 450 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ a été précédemment observée lors de l'étude de l'influence de l'amplitude des surcharges appliquées avec le mélange de base (cf. Section 2.1.1) et laissait présager de cette limitation de production par le substrat. La vitesse d'hydrolyse de la matière entrante est dans ce cas saturée.

2.3 RESULTATS A CHARGE DE BASE HAUTE : INFLUENCE DES SUBSTRATS

Des substrats différents du mélange de base ont donc été testés en surcharge sur le réacteur lent alimenté à une charge de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ afin d'étudier leur impact sur la flexibilité du réacteur. Les substrats testés supplémentaires sont la carotte, le glycérol et l'ensilage.

2.3.1 LE SUBSTRAT DE SURCHARGE CAROTTE

ASPECTS CINETIQUES

Le substrat carotte a été rajouté sur 4 surcharges aux jours 417 et 445 ($+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$), 480 ($+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) et 487 ($+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$). La Figure 45 ci-dessous montre les cinétiques de production de biogaz brut relevées suite à ces surcharges.

Les cinétiques suivant deux premières surcharges de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ apparaissent très similaires au témoin utilisé et se maintiennent à des valeurs à peine supérieures (270 contre 231 $\text{mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ de biogaz sur la période de 48 à 96 heures). Le second essai présente un léger pic de production à 430 $\text{mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ à $t=2$ heures après la surcharge, qui retombe au niveau du témoin 5 heures après.

La cinétique de production de biogaz après la surcharge de $+3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ présente un pic très élevé (que l'on avait également vu sur la Figure 43 à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) 5 heures après l'ajout et redescend à un plateau à 456 $\text{mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$, avant de revenir au niveau du témoin 96 heures après l'ajout. Après la surcharge de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, l'allure de la cinétique est similaire mais les cinétiques suivant le premier pic se stabilisent à une valeur de 630 $\text{mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ et le retour à la cinétique témoin se fait vers 74 heures après la surcharge. L'évolution entre les productions de biogaz est notable entre les deux premiers essais avec des surcharges de faible intensité et les deux derniers avec des surcharges beaucoup plus fortes. Le réacteur a augmenté sa cinétique de production maximale avec de la carotte entre les surcharges, tout comme précédemment à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$.

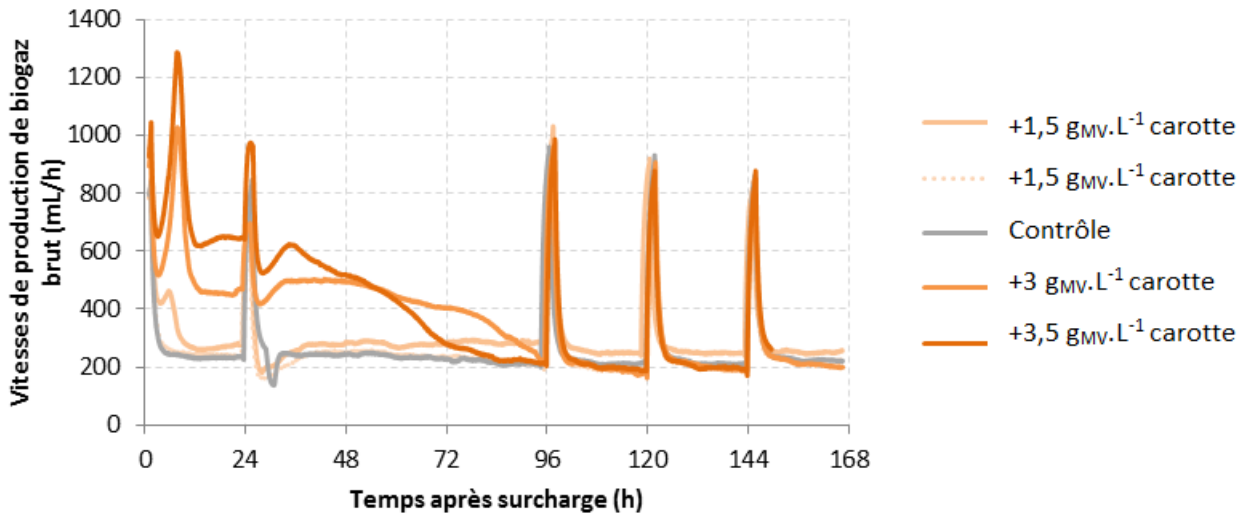


Figure 45 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à quatre surcharges effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

La Figure 46 présente ces mêmes résultats en termes de production journalière de méthane, comparées à celles d'une semaine contrôle. Ces résultats de production de méthane journalière traduisent les mêmes observations que précédemment. La production supplémentaire de méthane sur les deux premières surcharges est très faible ($148 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ au maximum, de 0 à 24h et de 48 à 72h sur la première surcharge). Lors de la surcharge de $+3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, la production supplémentaire est de toute évidence toujours limitée (à $300 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ maximum de 48h à 72h), mais la production totale maximale du réacteur est légèrement supérieure ($631 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ contre $510 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$). Lors de ces trois premiers essais, la dégradation de la carotte est limitée et la flexibilité varie de +35% à +45%.

En revanche, pour le dernier essai, la production de méthane pendant les 24 premières heures est beaucoup plus importante ($630 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ supplémentaires) et la flexibilité est de +151% sur ce laps de temps. Le réacteur produit au maximum $1058 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$, ce qui est quasiment le double de la valeur que l'on a pu observer au maximum avec les surcharges précédentes. Cette production journalière supplémentaire est identique à ce qui a pu être observé avec le réacteur rapide pour lequel on arrivait à des vitesses maximales d'environ 550 à 600 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$.

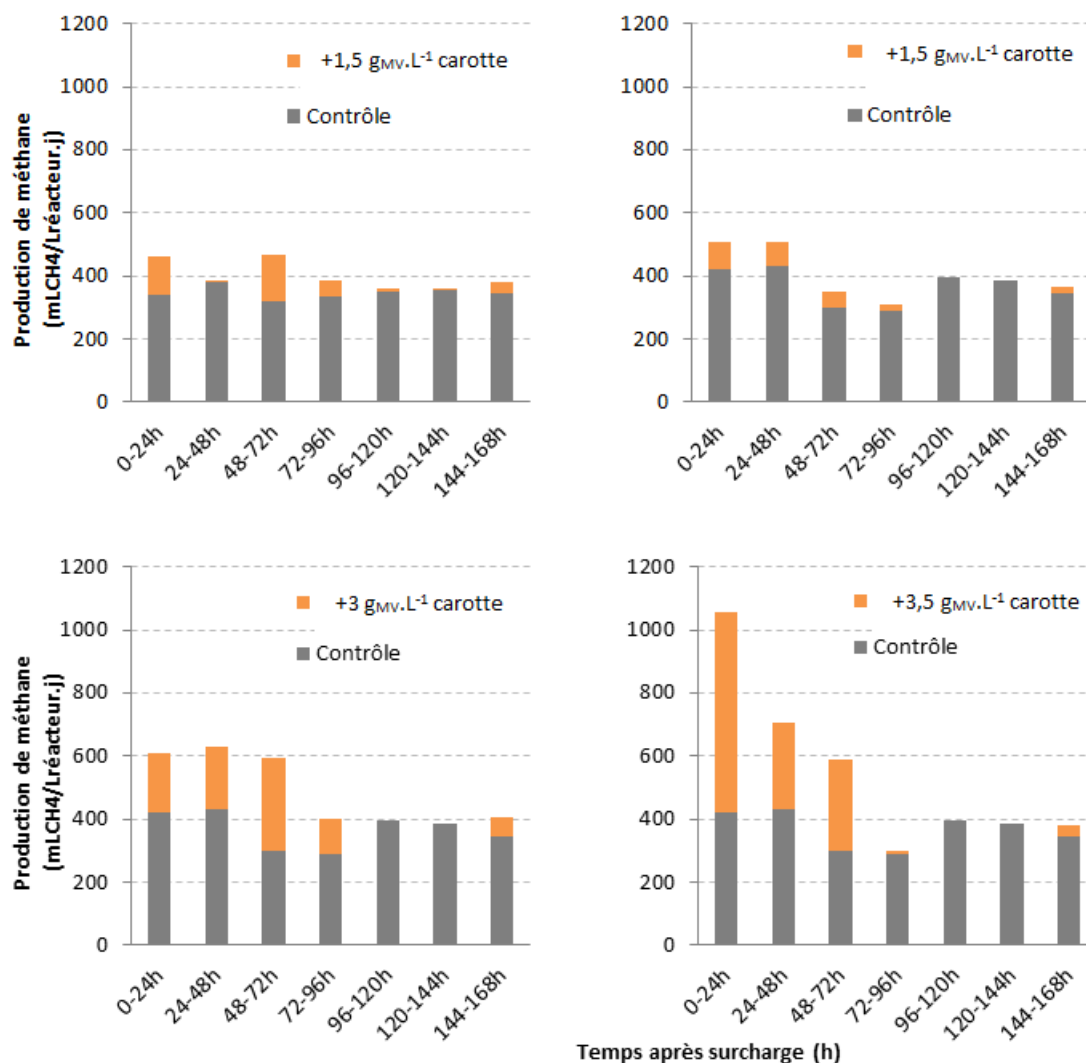


Figure 46 : Production de méthane journalière du réacteur lent après quatre surcharges successives effectuées avec le substrat carotte à une CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

Le Tableau 13 présente, pour les trois dernières surcharges, les teneurs en AGV mesurées avant la surcharge et 24 heures après. Les teneurs en iC₄, C₄, etc. sont nulles et par conséquent non représentées dans ce tableau.

Lors de l'ajout de +3 g_{MV}.L⁻¹, la teneur en AGV au bout de 24 heures était de 0,936 g/L de C₂ et de 0,452 g/L de C₃, alors que la teneur en AGV avant la surcharge était de l'ordre de 0,329 g/L de C₂. Il y a donc eu une accumulation d'AGV durant les premières 24 heures, que l'on ne retrouve pas dans l'essai suivant de +3,5 g_{MV}.L⁻¹. En effet, au bout de 24h, une teneur de 0,297 g/L seulement en C₂ a été mesurée. De même, sur la surcharge de +1,5 g_{MV}.L⁻¹, une concentration en AGV de 1,02g/L en C₂ et 0,237 g/L de C₃ a été mesurée, alors qu'avant la surcharge la concentration en C₂ était de 0,395 g/L. Il y a donc, dans les cas où la production de biogaz n'atteint pas la valeur maximale relevée, une accumulation d'AGV dans le réacteur, qui retarde la production de méthane. Ces résultats impliquent

que la dégradation de la carotte est certainement limitée par les vitesses de consommation des AGV, et notamment de l'acide acétique, dans ce cas.

Tableau 13: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de trois surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat carotte

Surcharge appliquée	+ 1,5 g _{MV} .L ⁻¹			+ 3 g _{MV} .L ⁻¹			+ 3,5 g _{MV} .L ⁻¹		
	T=0	T=24h	T=96h	T=0	T=24h	T=96h	T=0	T=24h	T=96h
pH	8,06	7,85	7,80	8,17	7,86	8,02	8,14	x	7,91
Concentration en C2 (g/L)	0,395	1,020	0,374	0,329	0,932	0,209	0,172	0,297	0,226
Concentration en C3 (g/L)	0	0,237		0	0,452	0	0	0	0

Il apparaît donc que le réacteur lent peut être rapidement acclimaté à un substrat complètement différent par sa composition; en effet, un ajout par semaine sur 5 semaines a suffi à obtenir des vitesses de production de méthane très importantes et la capacité à dégrader la matière assez vite pour ne pas accumuler d'intermédiaires. Au regard de la quantité de mélange de fumier et de lisier alimenté au réacteur (2,5 g_{MV}.L⁻¹ par jour), une faible proportion de substrat semble suffire pour acclimater la biomasse. La quantité totale de carottes ajoutée, en termes de matières volatiles, représente en effet sur ces 70 jours 12,5 g_{MV}.L⁻¹ sur 125 g_{MV}.L⁻¹, soit tout juste 10% de la masse volatile entrante.

ASPECTS MICROBIOLOGIQUES

La capacité du réacteur à dégrader la matière s'est modifiée rapidement; pour tenter de comprendre ce changement, des échantillons de digestat prélevé avant les surcharges ont été séquencés. Les échantillons ont été prélevés avant les surcharges aux jours 445 (+1,5 g g_{MV}.L⁻¹), 480 (+3 g g_{MV}.L⁻¹), et 487 (+3,5 g g_{MV}.L⁻¹). Seules les populations dont les concentrations étaient supérieures à 1% ont été considérées. Les résultats de ces séquençages sont représentés sur la Figure 47, d'abord au niveau des bactéries, puis des archées. Le séquençage a donné les abondances relatives de chaque famille dans les échantillons, ainsi que le nombre d'individus dans els échantillons testés.

La répartition des familles de bactéries relevées au cours du temps ne présente pas de différences majeures. De même, les concentrations en bactéries n'ont pas varié de façon importante au cours du

temps, et l'augmentation des cinétiques maximales de dégradation n'est donc pas liée à l'augmentation d'une biomasse hydrolytique. Les ordres prédominants sont les *Bactéroïdales*, les *Clostridiales* et un élément nommé LNR-A2-18.

Les archées présentes sur le premier échantillon prélevé dans le réacteur lent se décomposent en 3 familles ; *Methanosarcinaceae* (66%), *Methanobacteriaceae* (29%), et *Methanomicrobiaceae* (2,1%). Il n'y a que très peu d'évolution entre le jour 445 et 480, mais on peut noter l'apparition de *Methanosaetaceae* à une très faible proportion (1,2%). Le nombre d'archées présentes a également très peu varié sur les trois échantillons.

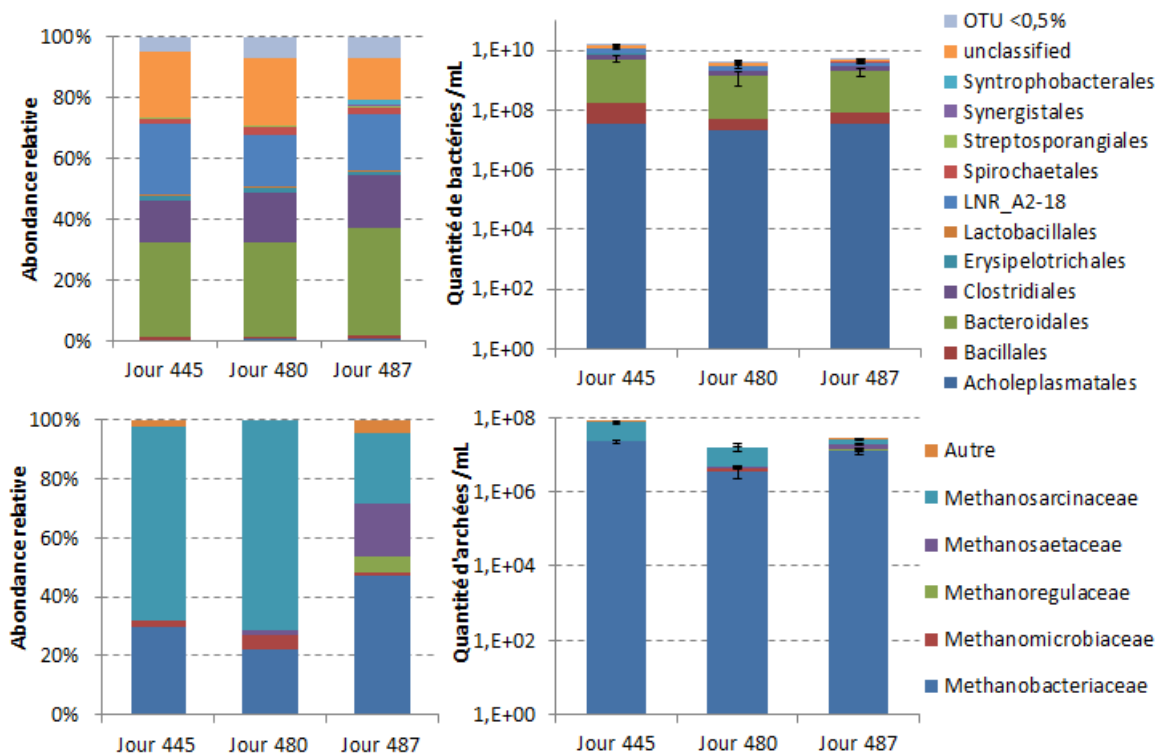


Figure 47 : Résultats des séquençages qualitatifs (à gauche) et quantitatif (à droite) des populations de bactéries (haut) et d'archées (bas) présentes dans les échantillons du digestat avant les surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat carotte

Les espèces *Methanosarcina*, qui sont versatiles et peuvent à la fois agir en méthanogenèse acétoclastique ou hydrogénophile, sont extrêmement résistantes aux variations de pH, aux concentrations importantes d'acétate et surtout d'ammonium, jusque 7g/L (De Vrieze et al., 2012). Elles sont donc particulièrement sélectionnées dans les environnements riches en azote libre (FAN). Pour rappel, la concentration moyenne de FAN aux moments des mesures dans le réacteur tourne autour de 2,45 g/L (cf. Chapitre III), ce qui n'est pas propice à la croissance des espèces telles que *Methanosaeta*, qui favorisent la méthanogenèse acétoclastique. La production de méthane dans le réacteur lent est donc majoritairement assurée par la voie hydrogénotrophe (oxydation de l'acétate en hydrogène puis méthanogenèse) (Qu et al., 2009).

En revanche, les résultats du séquençage effectué au jour 487 présentent des différences notables avec le reste des échantillons. En effet, la distribution des populations montre l'émergence de deux familles, *Methanosaetaceae* (17,6%) et *Methanoregulaceae* (5,6%) ainsi que l'augmentation de *Methanobacteriaceae*. Cette apparition dans une proportion importante des *Methanosaeta* sp. est peut-être rendue possible par les baisses momentanées du pH ponctuelles (cf. Tableau 13), provoquées par les ajouts précédents. Cette baisse du pH permettrait un shift de l'équilibre ionique du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vers le NH_4^+ . La teneur en NH_3 passerait alors de 366 à 167 $\text{mg}_{\text{NH}_3}/\text{L}$ pour une même teneur en FAN de 2,45g/L. De plus, il se peut également que l'ajout de carottes ait pu diluer l'azote ammoniacal présent dans le digestat, car le substrat carotte n'en contient quasiment pas.

La famille des *Methanoregulaceae* comprend principalement des espèces hydrogénotrophes utilisant le formate. La famille des *Methanosaetaceae* en revanche, est composée d'une espèce acétoclaste stricte (*Methanosaeta*). L'apparition de cette famille dans une proportion très importante et sa croissance avérée lors de l'ajout de carottes et l'absence d'accumulation d'acétate à ce moment précis implique que ces deux phénomènes sont certainement liés ; en effet, la vitesse de dégradation de la carotte ajoutée est déterminée principalement par la consommation de cet AGV. Lors de l'apparition de *Methanosaeta* sp. au jour 487, le réacteur n'accumule pas l'acide acétique produit à la suite de l'ajout de carotte pour produire du méthane, contrairement au jour 480 (où cette famille est présente dans une proportion quinze fois moindre). Il a été démontré dans la littérature que l'oxydation de l'acétate en hydrogène (puis sa conversion en méthane par voie hydrogénotrophe) était le chemin métabolique majoritaire en l'absence de cette famille d'Archées, alors que lorsqu'elle était présente, la conversion acétoclastique était majoritaire (Karakashev et al., 2006). Un mois après, au jour 519, ces deux familles ne sont plus présentes dans le séquençage et il ne reste que les deux familles majoritaires observées au jour 445. Cependant, la rapidité d'apparition et de disparition de cette famille dans des proportions importantes tranche avec la lenteur de croissance habituelle des archées (Moletta, 2015). Il a été cependant démontré dans plusieurs travaux que des changements drastiques pouvaient se faire en une semaine à quinze jours à peine dans la répartition de la population des archées (Capson-Tojo et al., 2017b; Nikolausz, 2017).

La Figure 48 présente une comparaison faite entre les séquençages relevés lors d'une expérience ultérieure non traitée dans ce manuscrit sur, respectivement, le réacteur rapide et le réacteur lent, après un arrêt d'alimentation d'une quarantaine de jours. Il est très intéressant de souligner que les *Methanosaetaceae* sont présentes en grande proportion (autour de 40%) dans le digestat prélevé dans le réacteur rapide, qui est acclimaté au substrat carotte et dégrade très vite l'acide acétique. La composition des familles du réacteur lent est identique à celle relevée au jour 480. Il est bon de rappeler que ces réacteurs ont été inoculés avec les mêmes boues et que leur composition à ce stade

a été déterminée par les substrats qui leur ont été alimentés, puisqu'ils ont tous été soumis aux mêmes conditions opératoires. Le substrat utilisé a en effet été démontré comme le facteur-clé de l'adaptation des microorganismes (Poszytek et al., 2017).

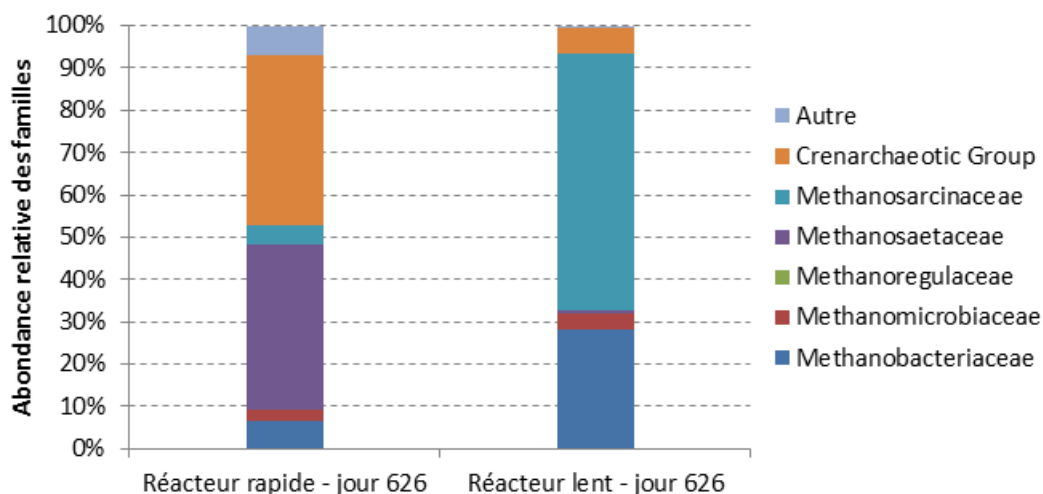


Figure 48: Résultats des séquençages des populations d'archées présentes dans les échantillons du digestat du réacteur rapide et du réacteur lent après la période d'expérimentation

Ces résultats démontrent que la diversité des archées, et donc les voies métaboliques sélectionnées, pourrait être un facteur important dans la rapidité de dégradation des substrats différents de l'alimentation de base. La configuration du consortium au jour 487 permet une flexibilité très grande (+151%). Cependant, il convient de modérer ces résultats en rappelant le fait que l'on n'ait pas de mesures telles que celles-ci sur toute la durée de l'expérience (550 jours) et qu'il faudrait réitérer ces surcharges pour observer si le phénomène est répétable. C'est pourquoi seules des hypothèses soutenues par la littérature ont été posées. Des manipulations dédiées à ce sujet, et des recherches approfondies, spécifiques à l'évolution du consortium dans les boues de digesteurs anaérobies dégradant des substrats divers, seront nécessaires pour une meilleure compréhension des processus d'acclimatation.

2.3.2 LE SUBSTRAT DE SURCHARGE ENSILAGE

Dans les sections précédentes, il a été démontré que la flexibilité du réacteur lent pouvait être très élevée lorsque des substrats rapidement dégradables étaient utilisés et que le réacteur y était acclimaté. Deux essais avec de l'ensilage ont été menés après les essais de surcharge présentés dans la section précédente. Les cinétiques obtenues sont représentées sur la Figure 49. Les surcharges ont été effectuées un jeudi, et le réacteur n'a pas été alimenté le week-end. Les cinétiques de production du biogaz ont une allure comparable à celles qui ont été obtenues lors des surcharges les plus fortes avec des carottes (une augmentation des cinétiques, un pic de production, puis des vitesses qui

plafonnent puis décroissent). Pour les deux surcharges avec de l'ensilage, la chute des cinétiques intervient 72 heures après la surcharge. Le retour à une production de base intervient dès 96 heures pour les deux surcharges. Comme vu dans le Chapitre 4, les compositions des matières sèches de l'ensilage de maïs et de la carotte sont proches (la seule différence notable réside dans la teneur en glucides, qui est légèrement supérieure dans le substrat carotte), ce qui explique sa dégradation rapide dans ce réacteur. Ces essais ont été respectivement menés aux jours 515 et 529, et le dernier essai avec le substrat carotte était au jour 487. Lors de l'augmentation de l'intensité de la surcharge, lors du second essai, on observe une légère hausse des cinétiques avant la chute à 72 heures indiquant la fin de la dégradation de la surcharge par le réacteur.

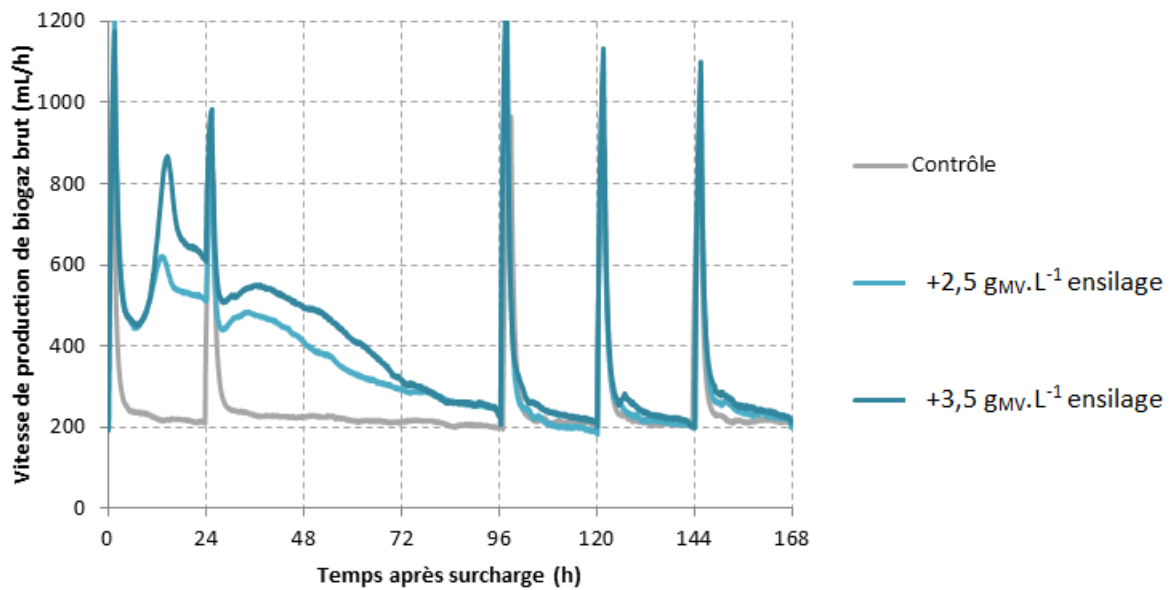


Figure 49 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à deux surcharges successives effectuées avec le substrat ensilage

La Figure 50 présente les résultats correspondants à ces deux surcharges en termes de production de méthane. Suite à la surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, la production supplémentaire est d'environ 250-280mL/L.j pendant deux jours. La flexibilité correspondante est de +70%. L'augmentation de la surcharge à $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ n'a pas permis d'augmenter la production de méthane en 24 heures bien que la vitesse de production de biogaz soit supérieure. En effet, la teneur en méthane moyenne du premier jour avec ce substrat est de 46% à cette surcharge contre 53% avec la surcharge précédente ($+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$). Une acidification conduisant à une production de CO_2 plus importante a donc eu lieu sur cet essai.

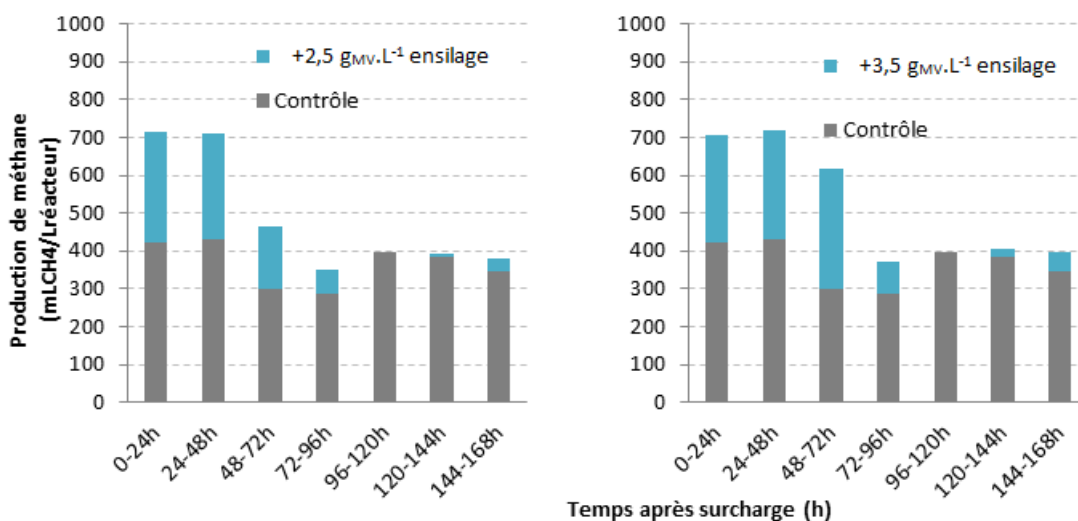


Figure 50 : Production de méthane journalière du réacteur lent après deux surcharges successives effectuées avec le substrat ensilage de maïs à une CVA de base de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$

Le Tableau 14 présente les concentrations en AGV relevées à différents moments lors de ces surcharges. Seul l'acide acétique était présent dans les échantillons mesurés. La concentration en AGV est restée faible ($0,23 \text{ g/L}$ de C_2) 24 heures après l'ajout de la matière organique pour la surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. Lors de l'ajout de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentration en C_2 a légèrement augmenté jusqu'à $0,68 \text{ g/L}$ au bout de 24h. Cette accumulation d'AGV peut suggérer que la biomasse pourrait également être plus acclimatée à ce substrat et que les cinétiques de dégradation pourraient être légèrement supérieures sur un troisième essai.

Tableau 14: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de deux surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat ensilage de maïs.

Surcharge appliquée	+ 2,5 g _{MV} .L ⁻¹		+ 3,5 g _{MV} .L ⁻¹	
	T=0	T=24h	T=0	T=24h
Concentration en C2 (g/L)	0,202	0,230	0,224	0,680

Ces résultats permettent de mettre en évidence la vitesse maximale de production de méthane avec de l'ensilage sur ce réacteur, autour de 300mL/L par jour. Après la surcharge, cette surproduction s'étend sur trois jours (72h). La production de méthane est ici limitée par la vitesse de dégradation de l'ensilage sur ce réacteur. Il aurait été intéressant, au regard des résultats obtenus avec la carotte, de tester une troisième surcharge et de mesurer les pH dans le réacteur.

2.3.3 LE SUBSTRAT DE SURCHARGE GLYCEROL

Deux surcharges de +2,5 g_{DCO}.L⁻¹ ont été menées sur le réacteur lent lors des jours 543 et 550 pour augmenter la flexibilité de ce réacteur. Le glycérol est une molécule simple composée de trois carbones et de trois fonctions alcool; sa structure a la particularité d'entraîner la formation d'acide propanoïque (C3), qui est réputé difficile à dégrader en méthanisation et peut même être une étape limitante (Gourdon and Vermande, 1987; Viana et al., 2012), cf. Chapitre IV Section 4.2. Les cinétiques de production de biogaz brut suite à ces surcharges sont représentées dans la Figure 51.

Ces cinétiques possèdent une forme caractéristique : le premier essai présente trois pics distincts de production à t=36h, t=52h et t=77h, puis un plateau autour de 300mL_{biogaz}/h et une chute des cinétiques à t=126h. Lors de la seconde surcharge, une augmentation des cinétiques a été observée avec un ralentissement de la durée de l'effet. En effet, ce second essai présente les trois mêmes pics à t=26h, t=36h et t=45h, mais le plateau suivant est à 400mL/h et la chute des cinétiques se fait à t=76h.

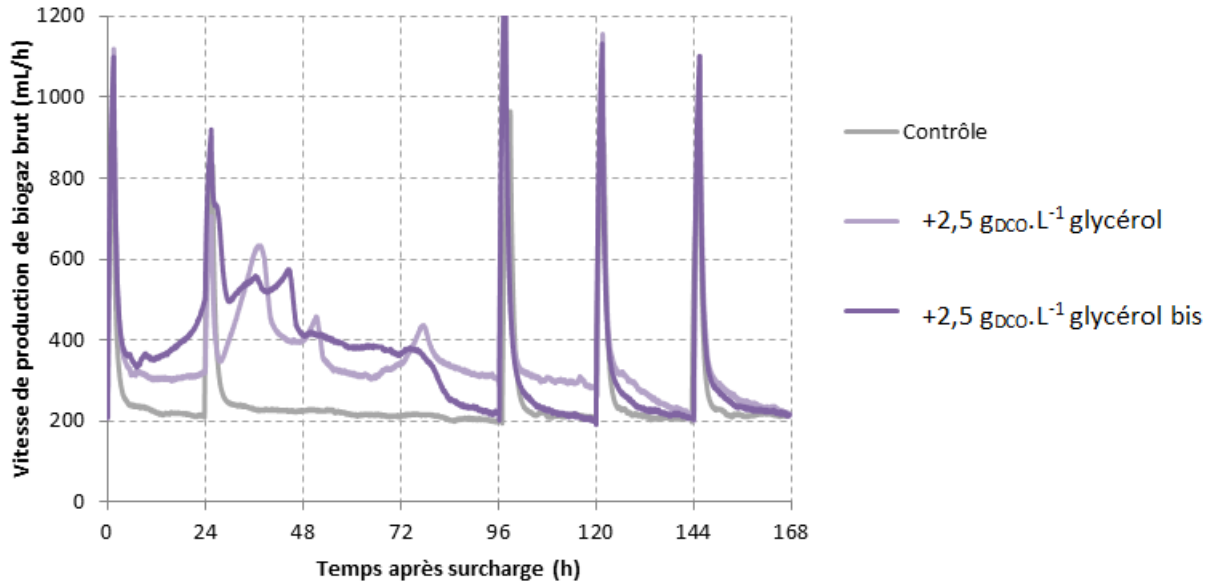


Figure 51: Comparaison des cinétiques de production de biogaz brut du réacteur lent suite à deux surcharges successives effectuées avec le substrat glycérol à une CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

De par sa structure, le glycérol ne présente pas de limitation de dégradation due à l'hydrolyse, comme il a été vu dans le Chapitre IV. Cependant, pour se dégrader, il nécessite l'action de plusieurs enzymes avant de pouvoir former de l'acétate, du butyrate, et du formate (dégradé ensuite en dihydrogène et dioxyde de carbone) (Viana et al., 2012). L'activité de ces enzymes peut donc conditionner le temps de formation de ces composés. Les trois pics observés peuvent correspondre à la formation du biogaz depuis le dihydrogène, puis depuis l'acétate et enfin le propionate. L'évolution des concentrations en AGV pour chaque surcharge est présentée dans le Tableau 15.

Les concentrations en C2 n'évoluent pas de manière significative sur ces deux surcharges. Au bout de 96h, pour la première surcharge, la concentration en C3 correspond à environ 0,6g/L de DCO soluble, soit 24% de la surcharge appliquée au temps zéro. Lors du second essai, toute la surcharge avait été consommée au bout de 96 heures. Ces résultats renforcent l'hypothèse décrite ci-dessus, notamment sur la limitation de la production de biogaz par l'accumulation de propionate (à 400 mL_{biogaz}/h sur la Figure 51).

Tableau 15: Teneurs en AGV mesurées à différents temps lors de deux surcharges effectuées sur le réacteur lent avec le substrat glycérol

Surcharge appliquée	+ 2,5 g _{DCO} .L ⁻¹		+ 2,5 g _{DCO} .L ⁻¹ bis	
	T=0	T=96h	T=0	T=96h
Concentration en C2	0,220	0,143	0,104	0,098
Concentration en C3 (g/L)	0	0,340	0	0

La comparaison des cinétiques de dégradation lors du second ajout de glycérol met en évidence une accélération de la dégradation par rapport au premier essai. La Figure 52 présente les résultats correspondants à ces deux surcharges en termes de production de méthane par jour.

Cette figure confirme les évolutions mises en évidence lors de la production du biogaz. La production maximale du réacteur acclimaté est plus élevée lors du second ajout de glycérol (777 contre 588 mL_{CH₄}/L.j), et la surcharge est moins étalée dans le temps (au bout de 96 heures, 76% de la DCO introduite en surcharge est consommée dans le premier cas, alors que 100% est consommé dans le second cas). Pour produire 80% de la quantité de méthane attendue, le réacteur met 101h pour le premier essai et 69h pour le second essai. Il y a donc une acclimatation nette de la biomasse à ce substrat.

La production maximale du réacteur « acclimaté » est observée lors du second jour ; en effet, comme vu sur les cinétiques, il y a un « temps de latence » avant le premier pic de production, probablement dû à l'activité des enzymes. La production supplémentaire mesurée ce jour-là est de 344 mL_{CH₄}/L.j et la flexibilité est de +80%.

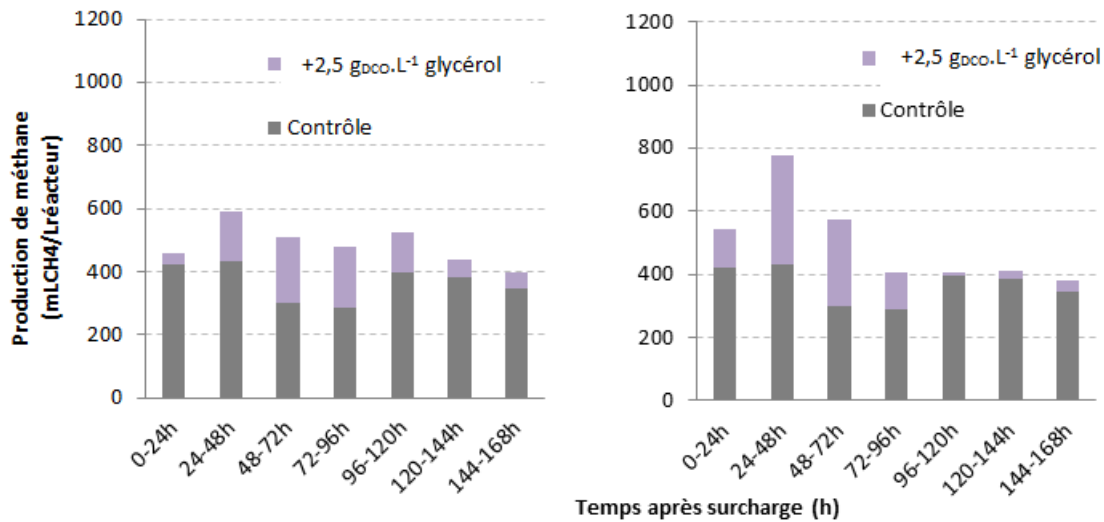


Figure 52: Production de méthane journalière du réacteur lent après deux surcharges successives effectuées avec le substrat glycérol à une CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

En conclusion, le réacteur lent ne permet pas d'obtenir une flexibilité importante avec ses substrats de base (à savoir fumier et lisier). En revanche, dès lors que le réacteur a été acclimaté à un substrat rapide, ce type de substrats peut être utilisé en surcharge pour augmenter drastiquement la flexibilité. L'adaptation à des substrats très différents peut se faire sur une durée très courte au vu du temps de fonctionnement du réacteur (avec la carotte, des changements dans les populations méthanogènes se sont vus en quinze jours à peine). La capacité du réacteur à dégrader ces substrats est liée à l'acclimatation de la biomasse dans le réacteur, qui dépend elle-même des conditions (notamment concentration d'ammoniaque).

3. FLEXIBILITE DU REACTEUR INTERMEDIAIRE

Le réacteur intermédiaire a été alimenté avec un mélange de fumier (présent dans le réacteur lent) et de gazon (présent dans le réacteur rapide), amenant respectivement 45% et 55% des matières volatiles entrantes. Ce réacteur a donc été alimenté avec deux substrats appartenant à deux catégories différentes, le premier étant lentement dégradable et le second rapidement dégradable. Les résultats des études sur les facteurs influençant la flexibilité (CVA de base, intensité de surcharge et types de substrats de surcharge) seront présentés suivant la même structure que précédemment.

3.1 RESULTATS A CHARGE DE BASE FAIBLE

3.1.1 INFLUENCE DU SUBSTRAT DE SURCHARGE

La Figure 53 présente les résultats en termes de cinétiques de production de biogaz après deux surcharges de même intensité (+2,5 g_{MV}.L⁻¹), la première effectuée avec le mélange fumier-gazon, la

seconde avec le substrat carotte. Les deux surcharges ont été comparées à la même semaine contrôle. Elles ont été menées aux jours 166 et 194, soit après que le contenu du réacteur ait été renouvelé une fois.

Les vitesses de production de méthane ont des allures très différentes en fonction du type de substrat utilisé pour les surcharges. En effet, la production de biogaz après la surcharge effectuée avec le mélange présente une vitesse maximale nettement inférieure ($400 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ au maximum) à celle observée après la surcharge de même intensité effectuée avec de la carotte ($520 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$). De plus, la vitesse de production de biogaz de la carotte chute 57 heures après l'ajout et l'effet de la surcharge n'est plus visible dès 72 heures, tandis que l'influence de la surcharge réalisée avec le mélange est visible jusqu'à 96 heures après la surcharge. Cet étalement de la réponse à la surcharge est lié à la dégradation du fumier dont les vitesses de dégradation sont faibles. On note également que la production à la charge de base n'est pas saturée, puisque la cinétique après la surcharge avec le mélange de base est supérieure à la cinétique de base d'environ 100 à $150 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$.

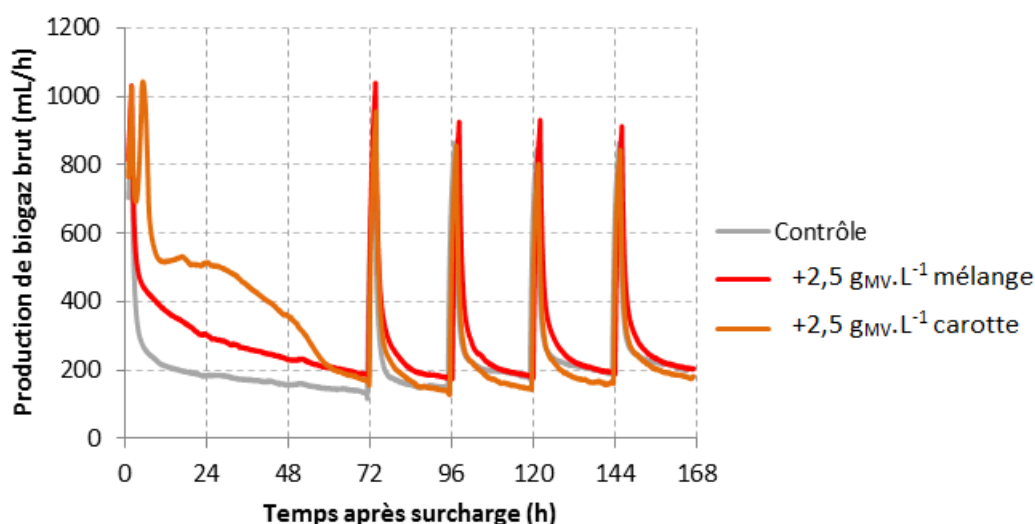


Figure 53 : Comparaison des cinétiques de production de biogaz du réacteur intermédiaire après deux surcharges de même intensité effectuées avec le mélange de base et le substrat carotte, sur une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

La Figure 54 présente les résultats des mêmes surcharges exprimés en termes de production journalière de méthane. La production pendant les premières 24 heures est de $556 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ suite à la surcharge faite avec le mélange, et de $777 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ suite à la surcharge effectuée avec la carotte. Les flexibilités maximales respectives sont donc de +52% et de +112%. Pour le réacteur intermédiaire, on observe donc deux plafonds de production différents (autour de 550 et $750 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$) en fonction du type de substrat utilisé en surcharge (mélange de base ou carotte).

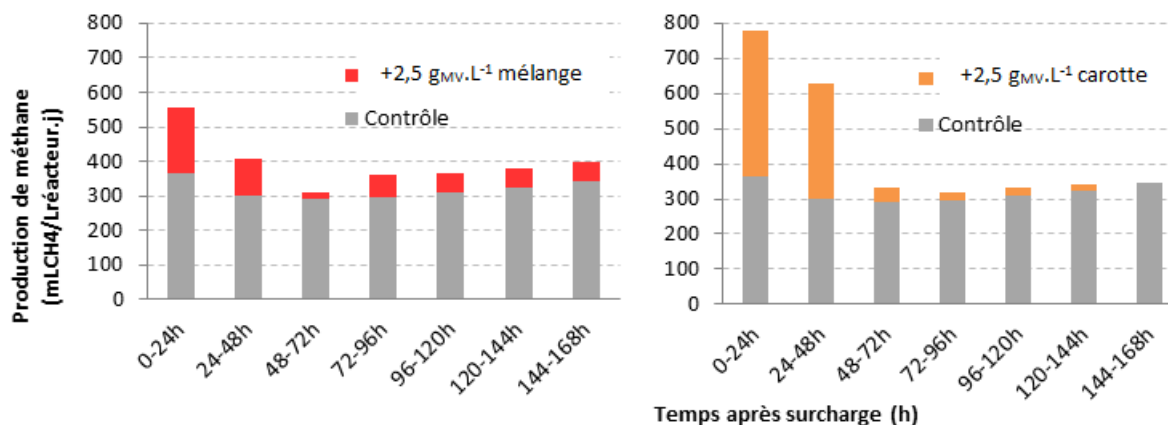


Figure 54 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec : a- le mélange de base et b- le substrat carotte, à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

Ce résultat reflète les différentes vitesses de dégradation de leur matière organique comme cela est bien mis en évidence par les courbes batchs présentées à la Figure 26 (cf. Chapitre III). En effet, le mélange est constitué par deux substrats ayant des cinétiques de dégradation inférieures à celles de la carotte et les vitesses maximales de production de méthane sont plus élevées lors des surcharges avec la carotte. Ces résultats montrent bien que l'utilisation d'un substrat rapidement dégradé tel que la carotte, ayant un BMP ($330 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{MV}}$) et des cinétiques de dégradation élevées présente un intérêt pour l'augmentation de la flexibilité et également pour éviter l'étalement dans le temps de la réponse suite à une surcharge.

3.1.2 INFLUENCE DE L'INTENSITE DE LA SURCHARGE APPLIQUEE

La Figure 55 présente l'évolution de la production maximale journalière de méthane en fonction de la surcharge appliquée (de $+1,5$ à $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) avec le mélange de substrats de base ou avec le substrat carotte, à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. A chaque essai, les productions maximales journalières ont été observées lors des premières 24 heures. Les moyennes obtenues et les écarts-types correspondants sont représentés sur la figure dans le cas où la surcharge a été répétée. La moyenne de production lors d'une journée-contrôle est représentée par la barre horizontale, pour comparaison.

Pour les surcharges réalisées avec le mélange de base, quatre essais ont été menés aux jours 61 ($+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$), 68 ($+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$), 159 ($+2,2 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$) et 194 ($+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$). La concentration initiale en MV après l'alimentation a donc varié de $3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $4 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une augmentation maximale de 33%. Les résultats montrent que la production de méthane est plafonnée avec ce substrat aux alentours de 500 à $550 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ et elle n'a varié que de 11% au maximum (de 497 à $556 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$) entre les surcharges soit dans une gamme beaucoup moins importante que la variation de charge.

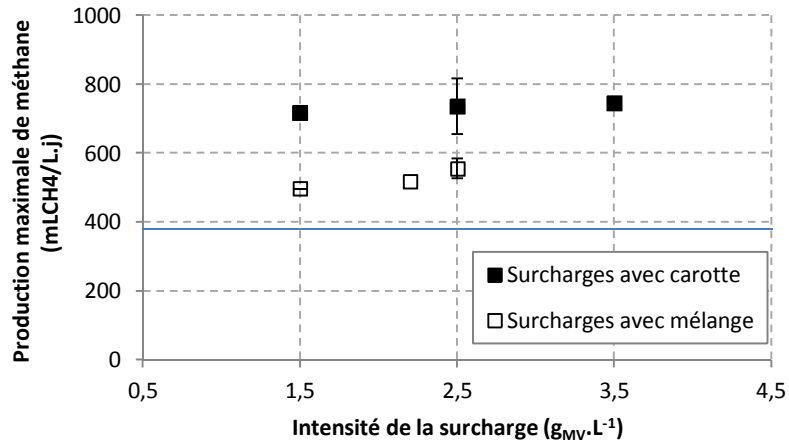


Figure 55 : Production maximale quotidienne de méthane du réacteur intermédiaire en fonction de la surcharge appliquée, à une CVA de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹, avec deux substrats différents (carottes et mélange de base). La moyenne des productions journalières de base est représentée sous la forme d'une barre horizontale.

En utilisant la carotte comme substrat de surcharge aux jours 96 (+1,5 g_{MV}.L⁻¹), 145 et 166 (+2,5 g_{MV}.L⁻¹) et 215 (+3,5 g_{MV}.L⁻¹), la production maximale journalière de méthane est plus importante et varie de 717 à 745 mL/L.j. Mais dans ce cas également, malgré l'augmentation de la concentration initiale en matière organique dans le réacteur de 3 à 5 g_{MV}.L⁻¹ (+66%), la production maximale n'a quasiment pas varié (4%). Un plafond de production supérieur au précédent est atteint avec l'utilisation de la carotte en tant que substrat dans les premières 24 heures.

Le Tableau 16 montre la durée nécessaire au réacteur pour produire 80% de la surproduction de méthane attendue pour chaque intensité de surcharge, avec le mélange de base et la carotte. Il est visible que l'augmentation de la surcharge n'influence pas la production maximale de méthane instantanée du réacteur mais la durée d'élimination de la surcharge (donc de la production de méthane supplémentaire).

Tableau 16 : Temps nécessaires au réacteur pour consommer 80% des surcharges appliquées avec la carotte lors du premier temps de rétention à une CVA de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

Intensité de surcharge	+1,5 g _{MV} .L ⁻¹	+2,2 g _{MV} .L ⁻¹	+2,5 g _{MV} .L ⁻¹	+3,5 g _{MV} .L ⁻¹
Temps nécessaire pour consommer 80% de la surcharge de mélange (heures)	46	96	99	x
Temps nécessaire pour consommer 80% de la surcharge de carottes (heures)	64	x	68	75

Il est montré ici que, dans la gamme de surcharges utilisée, l'influence de l'intensité de la surcharge appliquée sur la flexibilité du réacteur à charge de base basse est très faible, voire nulle, sur cette période. En effet, les deux exemples présentés montrent que les valeurs maximales de production de méthane, donc de flexibilité, sont atteintes même pour les surcharges utilisées les plus faibles. La production « contrôle » journalière à cette CVA de base étant en moyenne de 374 mL_{CH4}/L.j, la flexibilité est donc au maximum de +100% pour la carotte et de +49% avec le mélange.

3.2 INFLUENCE DE LA CHARGE DE BASE

La Figure 56 présente les productions de méthane journalières du réacteur intermédiaire suite à deux surcharges de +2,5 g_{MV}.L⁻¹ avec le substrat de base réalisées à une charge de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ puis de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹. La première surcharge a été effectuée le jour 68 et la seconde le jour 501. Le réacteur n'a pas été alimenté durant le week-end, c'est-à-dire de 24 à 72 heures pour la première surcharge et de 48h à 96h pour la seconde (où le réacteur a été alimenté à la CVA de base le jour suivant la surcharge).

Le rendement méthane est resté inchangé (autour de 300 mL_{CH4}/gMV, cf. Chapitre III) lors du passage d'une CVA de base de 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ à 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹, ce qui signifie que le réacteur est toujours en capacité de dégrader toute la matière volatile apportée même à CVA haute et qu'il n'est pas saturé sur une semaine.

Lors de la surcharge à CVA basse, le réacteur a produit dès les premières 24 heures 191 mL_{CH4}/L.j de plus que la semaine sans surcharge. La flexibilité instantanée est donc de +52%. A CVA haute, la production journalière est cependant proche de la limite de production (550 mL_{CH4}/L.j) précédemment observée dans la section 3.1.2. Lors de la surcharge, le réacteur a produit 149 mL_{CH4}/L.j supplémentaire, et la flexibilité est de +21%. Le réacteur intermédiaire a atteint une production maximale de méthane durant les deux premiers jours proche de 700 mL_{CH4}/L.j.

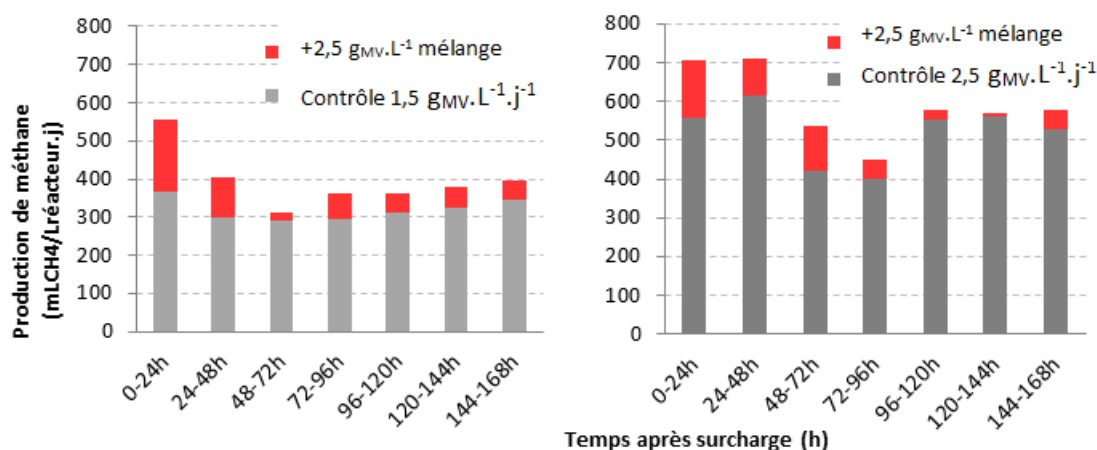


Figure 56 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec le mélange de base à une CVA de base de (a) 1,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ et (b) 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

Le réacteur a donc pu dépasser la production maximale de 550 mL_{CH₄}/L.j (observée sur le réacteur à charge basse) lors de la surcharge effectuée à charge haute, et produire environ 150 mL_{CH₄}/L.j de plus que cette limite (soit une différence de 21%). Deux hypothèses peuvent expliquer l'augmentation de la production maximale jusqu'à 700 mL_{CH₄}/L.j : soit le réacteur n'était pas encore stabilisé dans l'absorption des surcharges (comme c'était le cas du réacteur rapide, cf. Chapitre IV Section 3.1) au moment des surcharges effectuées à CVA faible, soit l'augmentation légère de la teneur en MV du digestat entre ces deux surcharges (de 5,66% à 6,84%) traduit une augmentation de la biomasse et donc de l'activité de production. La flexibilité est donc existante même suite à une surcharge avec le mélange de base à CVA haute, mais elle a été réduite de plus de moitié, ce qui prouve que les surcharges effectuées avec le mélange à CVA haute sont possibles mais pas optimales pour la flexibilité du réacteur.

3.3 RESULTATS A CHARGE DE BASE HAUTE : INFLUENCE DES SUBSTRATS

3.3.1 INFLUENCE DU TYPE DE SUBSTRAT DE SURCHARGE

A une charge de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹, quatre substrats différents ont été testés en surcharge pour évaluer leur influence sur la flexibilité du réacteur. Ces quatre substrats sont : le mélange de base, la carotte, l'ensilage de maïs et le glycérol. Des surcharges de même intensité (+2,5 g_{MV}.L⁻¹) ont été menées sur ce réacteur.

La surcharge avec la carotte a été réalisée au jour 480, celle avec le mélange de base au jour 501, celle avec l'ensilage au jour 515 et celle avec le glycérol au jour 550, après une première surcharge de même intensité au jour 543 (non présentée ici). L'ensilage et le glycérol n'avaient jamais été utilisés

sur ce réacteur. La carotte a été ajoutée lors de surcharges ponctuelles précédentes à une CVA faible (cf. Section 3.1.2).

La surcharge présentée avec la carotte a été effectuée au jour 480 alors que la production de base n'était pas complètement stabilisée. En conséquence, la semaine contrôle présente une production supérieure à la production contrôle stabilisée (après deux temps de rétention) qui a été utilisée ensuite pour comparaison avec les autres surcharges. La production de méthane supérieure aux prévisions proviendrait de la consommation des matières très lentement dégradables accumulées durant l'utilisation du lot de fumier dégradé du jour 225 à 396, additionnée à la montée du réacteur à la CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (soit durant deux temps de séjour, des jours 348 à 488). Les productions contrôle journalières mesurées sont en effet restées à un niveau élevé ($734 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$) des jours 430 à 473 et ont ensuite chuté aux alentours de $560 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$ au jour 487.

La Figure 57 présente les résultats de production de méthane quotidienne suite à ces surcharges, comparés aux productions de méthane lors des semaines-contrôle correspondantes. Ces surcharges ont été effectuées un jeudi, le réacteur a reçu une alimentation de base le lendemain et n'a pas été alimenté durant le week-end. Elle montre clairement que la production de méthane maximale du réacteur dans les 24 heures diffère selon le substrat utilisé en surcharge.

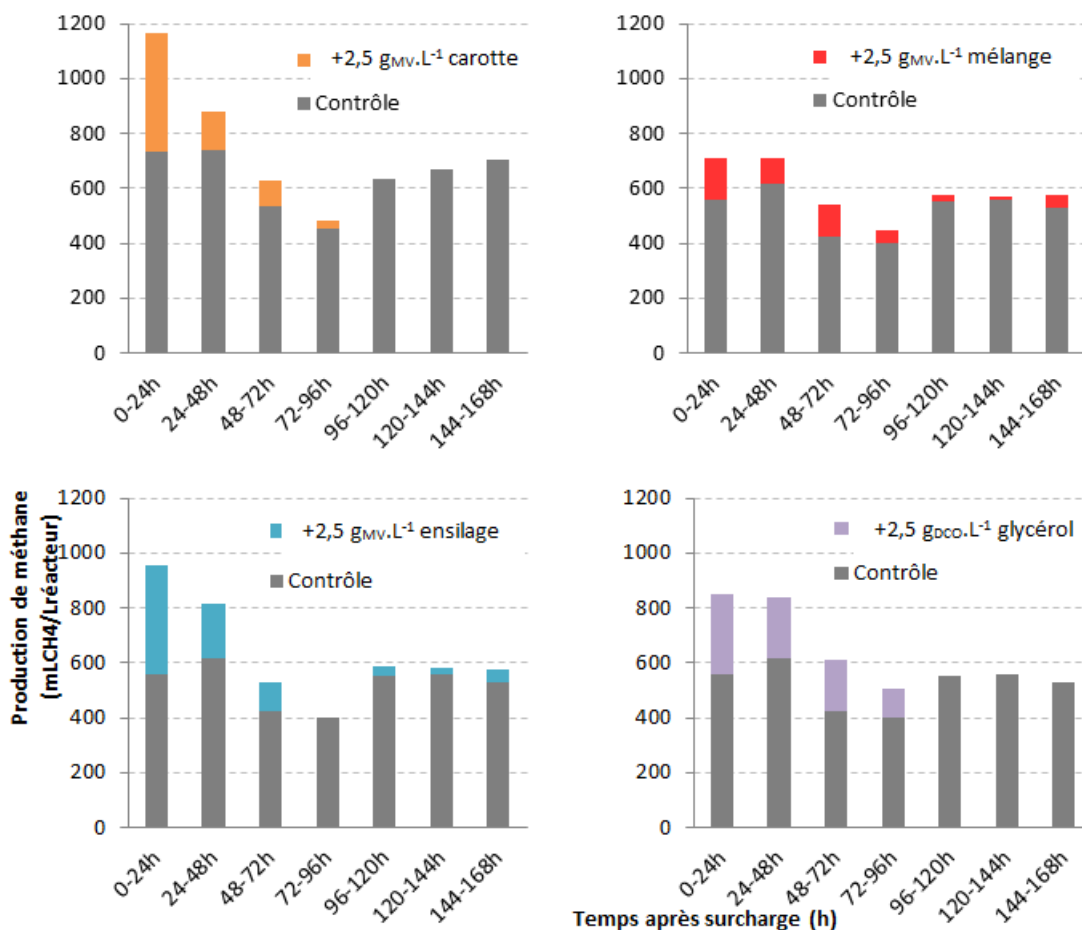


Figure 57 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après quatre surcharges effectuées avec quatre substrats différents à une CVA de base de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

La surcharge avec la carotte présente une production le premier jour de 1164 mL_{CH₄}/L.j (avec cependant une production de base plus élevée). La surproduction imputable à la surcharge est de 430 mL_{CH₄}/L.j pour la première journée. Cette surproduction correspond également à ce que l'on a pu observer lors de surcharge avec des carottes à CVA basse sur ce réacteur (cf. Section 3.1).

Comme vu dans la section précédente, la surcharge avec le mélange de fumier et de gazon présente un maximum aux alentours de 700 mL/L.j et la surcharge est relativement étalée dans le temps (pendant 96 heures après la surcharge). La flexibilité est de +21% durant les premières 24 heures.

La réponse à la surcharge effectuée avec l'ensilage de maïs présente des similarités avec celle de la surcharge faite avec de la carotte : 395 mL_{CH₄}/L.j supplémentaires sont produits lors du premier jour. La flexibilité est de +71%. Cette similarité dans la production de méthane suggère des voies de dégradation similaires, comme précédemment discuté dans le Chapitre IV.

Suite à la surcharge effectuée avec le glycérol, la production maximale se maintient sur les deux premiers jours aux alentours de 850 mL_{CH₄}/L.j. La production supplémentaire due à la surcharge est

de 289 mL_{CH₄}/L par jour le premier jour et induit une flexibilité de +52%. Ce substrat possède la particularité de se dégrader en acide propanoïque (cf. Section 2.3.3), qui reste difficile à éliminer rapidement, et sa dégradation est probablement limitée par cette vitesse. L'ajout régulier de ce substrat pourrait permettre une réponse plus intense en termes de production de méthane.

Pour absorber 80% de la surcharge appliquée (donc produire 80% de la quantité de méthane supplémentaire attendue après la surcharge), il a fallu 120 heures, 42 heures, 52 heures et 72 heures respectivement pour le mélange, la carotte, l'ensilage et le glycérol. Les deux substrats les plus aptes à une grande flexibilité sur ce réacteur à cette charge de base sont la carotte et l'ensilage de maïs.

3.3.2 AUGMENTATION DES SURCHARGES

Deux surcharges avec de la carotte (jours 480 et 508) et deux surcharges avec de l'ensilage (jours 515 et 529) ont été comparées pour déterminer l'influence de l'intensité de la surcharge sur la production de méthane sur le réacteur intermédiaire. Pour s'affranchir de l'effet de la production contrôle qui a varié lors des essais, et se focaliser sur l'effet de l'augmentation de la surcharge appliquée uniquement, le Tableau 17 présente uniquement les productions supplémentaires mesurées sur le réacteur dans les premières 24 heures après les surcharges appliquées.

Tableau 17: Productions supplémentaires relevées sur le réacteur intermédiaire et temps nécessaires pour l'élimination de 80% des surcharges à une CVA de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ suite à des surcharges avec de la carotte et de l'ensilage

	Carotte		Ensilage	
<i>Intensité de la surcharge (g_{MV}.L⁻¹)</i>	+2,5	+3,5	+2,5	+3,5
Production supplémentaire en 24h (mL_{CH₄}/L.j)	430	631	397	518
Temps nécessaire pour éliminer 80% de la surcharge (heures)	47	51	52	53

L'augmentation de la surcharge appliquée avec la carotte de +2,5 g_{MV}.L⁻¹ à +3,5 g_{MV}.L⁻¹ a pour résultat d'augmenter la production supplémentaire de 430 à 631 mL_{CH₄}/L.j, soit une augmentation de +47% pour une augmentation de 40% de la surcharge. La production supplémentaire liée à la surcharge de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ est semblable aux vitesses estimées de dégradation de la carotte sur le réacteur rapide, et correspond également à la vitesse de dégradation de la carotte relevée sur le réacteur lent après « acclimatation » (630 mL_{CH₄}/L.j, cf. Section 2.3.1). Le réacteur met légèrement plus de temps (5 h) pour dégrader la surcharge de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ que la surcharge de +2,5 g_{MV}.L⁻¹. La vitesse de dégradation de la carotte dans ce réacteur a donc évolué avec l'intensité de la surcharge. Il se peut qu'un

changement dans le consortium ait également été provoqué par le changement des conditions (pH, azote ammoniacal) et ait augmenté la vitesse de dégradation de la carotte dans le réacteur. Cette hypothèse est renforcée par la similarité de la diversité des populations d'archées dans les réacteurs lent et intermédiaire aux jours 626 (cf. Figure 58) et par leurs niveaux hauts de FAN (2,45g/L sur le réacteur lent, 1,85 g/L en moyenne sur le réacteur intermédiaire), ainsi que par l'acidification légère du réacteur intermédiaire des jours 480 et 508 (7,82 et 7,83 contre 8,03 en moyenne, cf. Chapitre III). Pour l'ensilage, les surcharges se sont faites sur une production de base stabilisée (559 mL_{CH₄}/L.j). Les productions supplémentaires ont augmenté de 397 à 518 mL_{CH₄}/L.j entre les deux surcharges, et la production totale sur le réacteur a augmenté de 18%. La vitesse de dégradation de l'ensilage ne semble donc pas saturée non plus lors de l'augmentation de la surcharge, d'autant plus que les temps de dégradation sont très semblables entre les deux surcharges (à peine 1h d'écart).

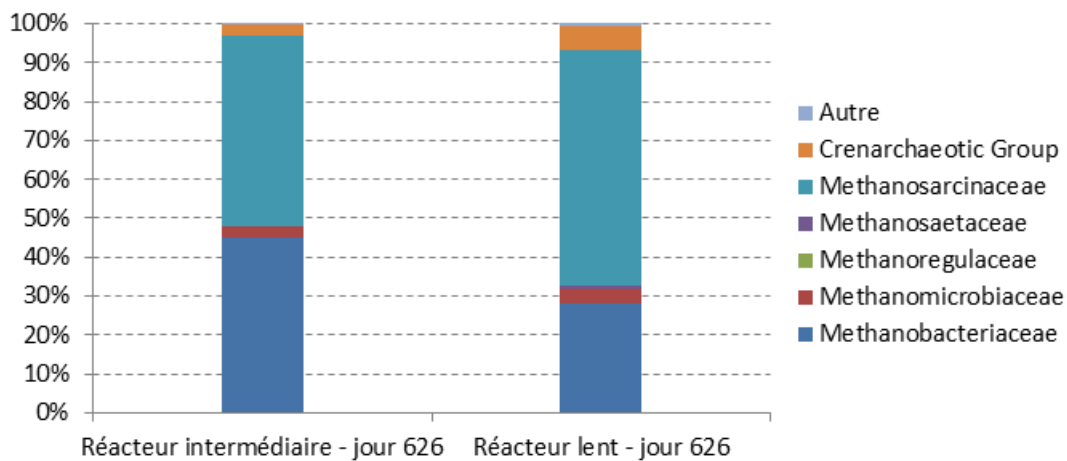


Figure 58 : Comparaison de l'abondance relative des familles d'archées dans les réacteurs lent et intermédiaire au jour 626

Pour conclure sur cette étude, l'augmentation de la flexibilité sur ce réacteur est possible avec les deux substrats carotte et ensilage, en augmentant l'intensité de la surcharge ; cependant, elle peut être le fait d'un changement des conditions dans le réacteur (acidification, baisse de l'azote ammoniacal) suite à l'ajout de ces substrats, et pas liée directement à l'augmentation de la surcharge appliquée. Les conditions optimales pour une grande flexibilité sur ce réacteur sont donc proches des cas où les surcharges de +3,5 g_{MV}.L⁻¹ ont été appliquées. Des recherches ultérieures seraient à faire sur l'évolution des conditions dans le cas d'une CVA haute avec un mélange de base lentement dégradable et des surcharges fortes avec un substrat rapidement dégradable. Ces tests mettent en lumière l'importance de l'ajout de substrat de surcharge adaptés dans des proportions faibles sur l'évolution de la flexibilité, et la rapidité d'adaptation du réacteur à ces essais.

4. INFLUENCE DU SUBSTRAT DE BASE

L'utilisation du lot de fumier n°2 des jours 225 à 396, dont le BMP est plus faible de presque 50% par rapport aux autres lots ($109 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$ contre $190 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{MV}}$) a occasionné une chute importante de la production de méthane de base sur le réacteur lent et, de façon un peu moins marquée, sur le réacteur intermédiaire. La baisse du BMP du lot de fumier n°2 traduit une dégradation préalable du fumier (sans doute aérobie, lors du stockage). Il en résulte alors une baisse drastique de la charge éliminée sur ces deux réacteurs : de moitié pour le réacteur lent, et de plus d'un quart pour le réacteur intermédiaire. La CVA de base est restée à $1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ sur les deux réacteurs dans les résultats suivants.

Des surcharges ont tout de même été effectuées lors de cette période, du jour 225 au jour 396. Deux surcharges, une avec le mélange de base ($+3 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$) et une avec la carotte ($+4 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$) ont été menées sur le réacteur intermédiaire aux jours 273 et 334 et une surcharge effectuée avec de la carotte ($+2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$) a été faite sur le réacteur lent au jour 347. Les résultats de production de méthane de ces surcharges sont représentés dans la Figure 59 pour le réacteur intermédiaire et la Figure 60 pour le réacteur lent, ainsi que les productions de méthane relevées lors de semaines-contrôle précédentes. Les surcharges ont été effectuées un vendredi et les réacteurs n'ont pas été alimentés lors du week-end. La surcharge de $+3 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ sur le réacteur intermédiaire ne présente pas un bilan méthane complet sur une semaine, mais deux (la deuxième semaine n'est pas représentée à cause d'un problème de compteur).

Tout d'abord, la saturation des vitesses de production avec le « fumier dégradé » est visible sur les deux productions de méthane des semaines contrôle ; en effet, les productions journalières du week-end (où les réacteurs ne sont pas alimentés) diffèrent très peu en quantité des journées où le réacteur est alimenté. C'est d'autant plus remarquable avec le réacteur lent, dont la majorité des matières dégradables (95%) est apportée par le fumier. La production de méthane étant liée à la dégradation de substrats très lents, elle est faible et étalée dans le temps.

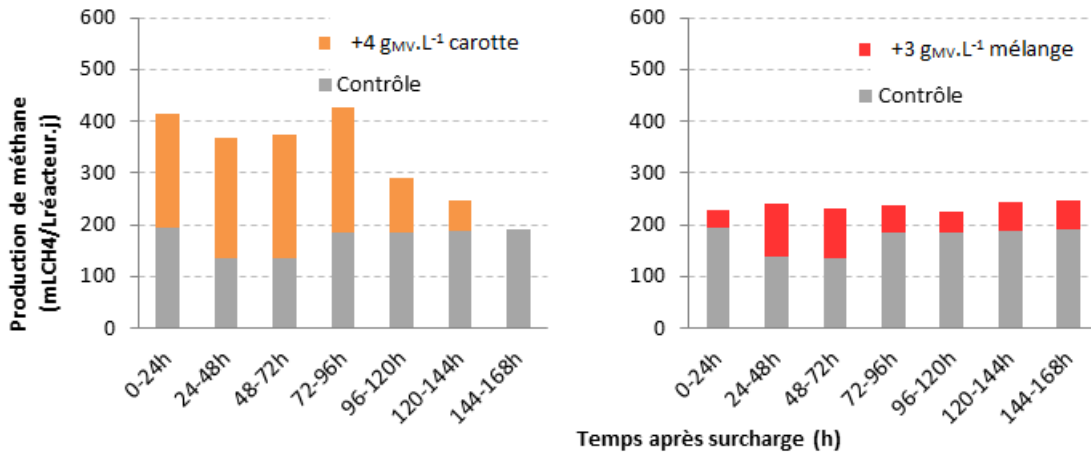


Figure 59 : Production de méthane journalière du réacteur intermédiaire après deux surcharges effectuées avec le mélange de base à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec du fumier dégradé

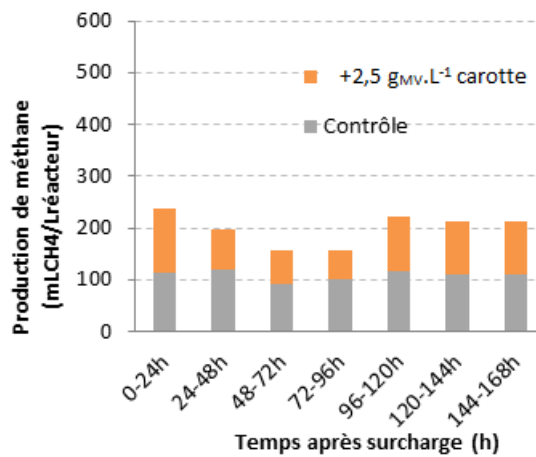


Figure 60: Production de méthane journalière du réacteur lent après une surcharge effectuée avec le substrat carotte à une CVA de base de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec du fumier dégradé

Sur le réacteur intermédiaire, le phénomène du ralentissement des vitesses est également observé. Après l'ajout de carotte, la production de méthane supplémentaire est clairement limitée à une vitesse aux alentours de $230 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$. Ces vitesses sont très inférieures aux $400 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ observés avec ces surcharges, effectuées avec le même substrat. De même, la flexibilité est supérieure à +100% mais la production totale est très faible.

La surcharge de $+3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le mélange de gazon et de fumier génère un plafond très net aux alentours de $240 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$. La dégradation du mélange est limitée à cette vitesse sur deux semaines entières suite à cette surcharge.

La surcharge avec de la carotte sur le réacteur lent (Figure 60) a permis de voir que la dégradation du substrat carotte est très limitée dans ce cas ; sa vitesse maximale est de $140 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$, ce qui est même inférieur aux vitesses maximales observées lors des tout premiers essais sur ce réacteur à

cette CVA, lorsqu'il n'était pas acclimaté ($180\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$). La flexibilité est bonne (+113%), mais la production est tellement faible qu'elle ne présente aucun intérêt pour la valorisation énergétique.

Au regard de ces résultats, il apparaît que le substrat de base utilisé a une influence très nette sur les cinétiques de dégradation d'un autre substrat dans le réacteur. La charge biodégradable est ici très faible car les composés « rapidement » biodégradables du fumier ont été éliminés avant l'alimentation. Les deux réacteurs ont pu en effet présenter des cinétiques très supérieures pour la carotte (autour de $400\text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L.j}$), même non acclimaté comme dans le cas du réacteur lent.

Le fumier utilisé a donc influencé la dégradation de ce substrat, directement liée à la biomasse active dans le réacteur. Or, on sait que le substrat a une grande influence sur la diversité des populations présentes dans le réacteur (Poszytek et al., 2017) ; les compositions des populations d'archées et de bactéries entre les réacteurs lent et rapide par exemple sont très différentes comme on l'a vu dans la Section 2.3.1. Une hypothèse est que l'utilisation de ce fumier pauvre en matières dégradables a causé une inhibition qui a causé un appauvrissement de la diversité (voire de la quantité ?) de populations de bactéries et/ou d'archées actives dans le réacteur. Ce changement est indétectable au niveau de la mesure en MV, car dans le même temps le réacteur a accumulé beaucoup de matières lentement dégradables. Ce changement de condition a pu influencer les voies de dégradation des autres substrats dans les deux réacteurs, conduisant à une limitation très forte des cinétiques de production, quel que soit le substrat.

5. CONCLUSION SUR LA FLEXIBILITE DE REACTEURS ALIMENTES AVEC DES SUBSTRATS LENTEMENT DEGRADABLES

5.1 SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS

Les résultats de flexibilité maximale sur chaque réacteur ont été synthétisés dans la Figure 61 pour le réacteur lent et la Figure 62 pour le réacteur intermédiaire. Pour chaque surcharge, la production maximale journalière a été relevée. Les valeurs correspondant aux journées contrôle utilisées pour la comparaison ont également été reportées sur le graphique en fonction du temps. Le changement de charge de base de $1,5$ à $2,5\text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ a été indiqué par une ligne bleue verticale sur les graphiques et la période d'utilisation du fumier dégradé par des lignes en pointillés.

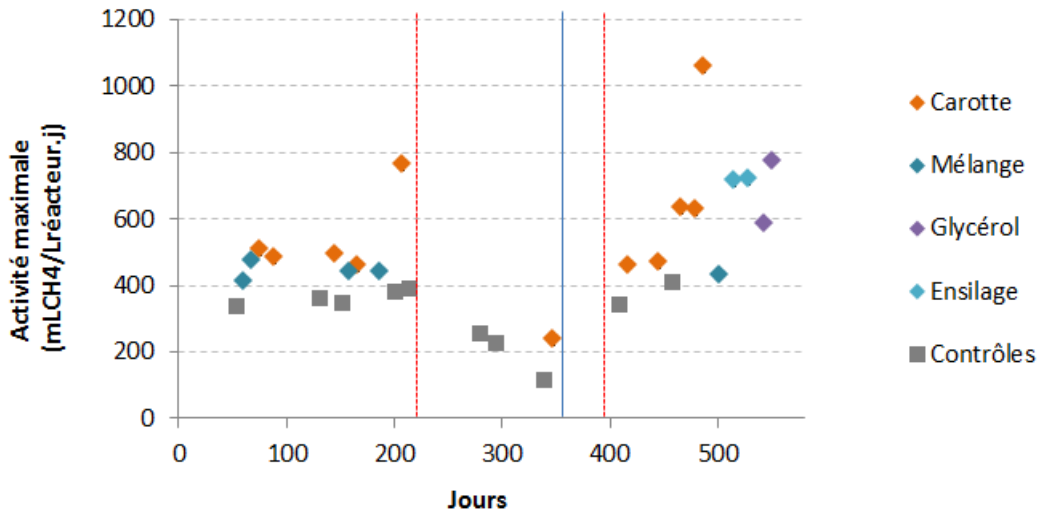


Figure 61 : Récapitulatif des activités maximales journalières relevées au cours du temps du réacteur lent lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 550 jours

Les activités maximales relevées du réacteur lent sur une CVA faible se situent aux alentours de 415 à 500 mL_{CH4}/L.j et sont maximales avec la carotte. La flexibilité est donc limitée et atteint à peine +46% lors des 200 premiers jours. En revanche, sur un essai au jour 208, sur une surcharge plus importante (+3,5 g_{MV}.L⁻¹) toujours avec la carotte, le réacteur montre une flexibilité de +121% dès les premières 24 heures. Ce phénomène est visible également lorsque le réacteur est à une CVA haute, au jour 487. La flexibilité avec les surcharges de carottes plafonnaient à +54%, alors qu'au jour 487 elle est de +151% en 24 heures. Cette augmentation drastique de la flexibilité a été reliée au changement dans la répartition des archées présentes au moment de la surcharge. Ce changement a pu être provoqué par les ajouts de carotte eux-mêmes, qui ont pu acidifier le réacteur et diluer la concentration en azote ammoniacal pour favoriser l'apparition d'archées acétoclastes, qui ont consommé le C2 qui s'accumulait sur les surcharges précédentes et limitait la production de méthane.

Les activités maximales relevées avec le mélange de fumier et de lisier à CVA haute sont quasiment identiques aux productions contrôle. La flexibilité est donc nulle avec ce mélange. En revanche, l'utilisation de l'ensilage permet une flexibilité comparable à celle obtenue avec les carottes, avant le changement du consortium (+70%). Le glycérol permet également une flexibilité relativement importante (+85%), mais on note une adaptation du réacteur à la dégradation de ce substrat entre les deux essais qui ont été menés aux jours 543 et 550.

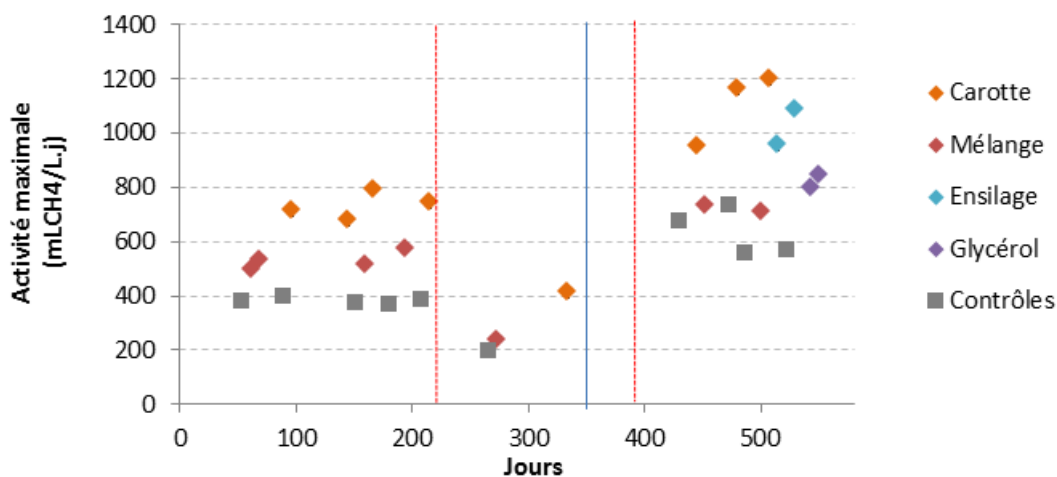


Figure 62 : Récapitulatif des activités maximales journalières relevées au cours du temps du réacteur intermédiaire lors de surcharges avec différents substrats et comparaison avec les activités liées à la charge de base, sur 550 jours.

Les activités maximales relevées du réacteur intermédiaire à CVA faible montrent une différence nette entre la flexibilité maximale atteinte avec le mélange (+57%) et avec la carotte (+117%). La présence d'un substrat rapidement dégradé (gazon) dans le mélange est donc plus favorable à des flexibilités élevées avec le substrat carotte.

A CVA haute, les flexibilités les plus hautes sont obtenues avec les surcharges de carottes (+114%) et avec l'ensilage de maïs (+94%) aux jours 508 et 529. Le réacteur atteint une activité maximale de 1200 mL_{CH4}/L.j avec des surcharges de +3,5 g_{MV}.L⁻¹. La dégradation du glycérol n'est pas aussi rapide et l'activité maximale est plafonnée à 850 mL_{CH4}/L.j, imposant une flexibilité de +52% au maximum.

Enfin, lors de la période d'utilisation du substrat fumier dégradé (délimitée par les barres verticales en pointillés), les productions de base ont nettement chuté sur les deux réacteurs, et les productions de méthane maximales journalières ont chuté également, même sur le substrat carotte. L'utilisation d'un substrat pauvre en matières volatiles et/ou très lentement dégradé influence donc le fonctionnement des réacteurs ; il a une conséquence directe sur les cinétiques dans le réacteur. En revanche, les deux réacteurs ont recommencé à fonctionner normalement et présentaient des flexibilités élevées avec le substrat carotte après le temps de consommation des matières accumulées provenant du fumier dégradé, à partir des jours 459 et 487.

5.2 CONCLUSIONS

Les résultats obtenus en termes de flexibilité et de limites de production de méthane sur ces deux réacteurs ont été complémentaires pour la compréhension des mécanismes en jeu.

Sur un même type de substrat, la production est limitée par les cinétiques de dégradation de celui-ci, et plus particulièrement par l'étape d'hydrolyse. Si le même substrat que celui du mélange de base

est utilisé en surcharge, la flexibilité sera donc limitée malgré l'augmentation de la charge. Par exemple, ici, la production de méthane à partir du fumier et du lisier du réacteur lent était limitée autour de 450 mL_{CH₄}/L par jour, quelle que soit la charge totale appliquée. La production maximale du réacteur rapide à partir du mélange de carotte et de gazon était de 1000 mL_{CH₄}/L par jour.

En revanche, l'utilisation d'un type de substrats différent (par exemple la carotte, l'ensilage de maïs) permet de dépasser cette limite de production ; en dépit de vitesses de production saturées sur le substrat de base, l'ajout de substrat rapidement dégradé montre une surproduction importante, qui peut mener à des flexibilités aussi hautes que +151%. Ceci est dû aux vitesses d'hydrolyse plus rapides de ces substrats par rapport au fumier.

La dégradation de la carotte du réacteur intermédiaire a présenté des résultats hauts (400mL_{CH₄}/L.j supplémentaires) dès les premiers ajouts, tandis que la production supplémentaire sur le réacteur lent était limitée à 150 mL_{CH₄}/L.j sur les premières surcharges. La présence dans le mélange d'un substrat rapidement dégradé (le gazon) favoriserait donc la dégradation des substrats plus rapidement dégradables, par rapport à un mélange de base fumier-lisier. Des surproductions très hautes, de l'ordre de 630 mL_{CH₄}/L.j, ont aussi été relevées sur ces deux réacteurs de façon ponctuelle après des surcharges de carottes d'intensité plus forte (+3,5 g_{MV}.L⁻¹). Ces surproductions correspondent à la vitesse de dégradation du substrat carotte estimé sur le réacteur rapide (donc complètement acclimaté à ce substrat). Dans le cas du réacteur lent, nous avons mis en évidence des changements rapides dans la diversité des archées impliquées dans la méthanogenèse, causés par les surcharges de carotte. Ces conditions ont été très favorables à une flexibilité supérieure (+151% au lieu de +59% sur le réacteur « non acclimaté »). Les réacteurs, même alimentés avec des substrats lentement dégradables, peuvent donc être aptes à des flexibilités intéressantes dans ces conditions « acclimatées ».

Dans le sens inverse, l'utilisation d'un substrat extrêmement lentement dégradé en alimentation de base a montré une influence néfaste sur la production de méthane de surcharge (même surchargé avec des substrats rapidement dégradables) ; les substrats influencent en effet l'évolution des populations microbiologiques dans le réacteur, qui sont, elles, directement liées à la vitesse de dégradation des matières entrantes – et donc de production de méthane. L'appauvrissement du substrat a conduit à des cinétiques de dégradation du substrat carotte très limitées par rapport à celles observées précédemment (de -50% sur le réacteur intermédiaire et de -20% sur le réacteur lent).

En résumé, ces résultats montrent l'importance des caractéristiques du substrat de base sur un réacteur destiné à la flexibilisation ; le substrat est en effet le principal facteur impactant la diversité

microbienne et donc les voies métaboliques favorisées pour la production de méthane. Il a été montré, toutefois, qu'il était possible d'arriver à des conditions optimales pour la dégradation de substrats « rapides » en très peu de temps.

Ces résultats expérimentaux seront comparés avec les résultats obtenus sur le réacteur rapide dans le Chapitre suivant pour proposer un protocole de flexibilisation général sur les installations de méthanisation agricoles.

CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE ET STRATEGIE OPERATOIRE

1.	Synthèse des résultats obtenus sur les trois réacteurs	142
1.1	Flexibilité des réacteurs	142
1.2	Compromis entre flexibilité et production de base.....	147
2.	Mode opératoire de la flexibilisation d'une installation	151
2.1	Champs d'applications de la méthode.....	151
2.2	Matériel & caractérisation de déchets	152
2.3	Test d'activité : détermination des limites du réacteur.....	153
2.4	Adaptation de la charge de base en fonction des résultats.....	153
2.5	Surcharges : combien, avec quoi, quand ?.....	154

1. SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES TROIS REACTEURS

Au cours de cette thèse, trois réacteurs ont été testés en comparant un fonctionnement flexible, avec des surcharges ponctuelles, à des productions « contrôle » de base qui n'ont pas été perturbées par les surcharges au cours du temps. L'effet de plusieurs paramètres sur la flexibilité des réacteurs a été étudié (intensité des surcharges, CVA de base, type de substrat utilisé en surcharge notamment). Dans une première section, les résultats obtenus sur les trois réacteurs en termes de flexibilité seront discutés et les effets des paramètres testés seront synthétisés. Dans une seconde section, on abordera la problématique de la différence entre optimisation de la flexibilité et optimisation de la production, avant d'aborder dans une autre partie le mode opératoire tiré de ces conclusions.

1.1 FLEXIBILITE DES REACTEURS

Une première synthèse des résultats a été effectuée, d'abord avec les résultats obtenus avec le réacteur rapide (cf. Chapitre IV Section 5), puis avec le réacteur lent et le réacteur intermédiaire (cf. Chapitre V Section 5). On synthétisera ici les principaux résultats en comparant les trois réacteurs étudiés.

Les trois réacteurs ont été alimentés avec des mélanges de deux substrats ayant des BMP et des cinétiques de dégradation très différents (cf. Figure 26 Chapitre III). Il a été démontré que les réacteurs n'ont pas été perturbés de façon négative à long terme par des surcharges organiques ponctuelles même fortes (allant jusqu'à 4 fois la charge de base), sur plus de 550 jours ; plusieurs travaux dans la littérature ont en effet attesté de la résilience de la production des réacteurs anaérobies soumis à des variations de charge (De Vrieze et al., 2013; Mauky et al., 2017; Mulat et al., 2016). La flexibilité des réacteurs a été définie comme la marge restante entre le maximum possible de production sur le réacteur et sa production de base. Cette thèse a également renforcé la démonstration de l'existence d'un maximum de production de méthane sur ces réacteurs, dépendante du substrat de surcharge, comme le suggéraient les résultats obtenus dans la littérature traitant de fonctionnements flexibles (Linke et al., 2015; Mauky et al., 2014).

Dans les Chapitres IV et V, il a été démontré que la charge de base appliquée et les caractéristiques du substrat de surcharge avaient une très forte influence sur la flexibilité du réacteur alors que l'intensité des surcharges effectuées n'avait que peu d'effets ; cependant, l'intensité croissante des surcharges avait pour conséquence directe l'allongement du temps de consommation de la surcharge du réacteur. La flexibilité est en effet conditionnée par les niveaux de production de base et les maximums correspondant aux vitesses d'hydrolyse des substrats de surcharge. Une fois la vitesse maximale d'hydrolyse atteinte, l'ajout de matière supplémentaire ne fait que rallonger le temps de dégradation de la matière organique apportée lors de la surcharge.

Ce maximum de production, différent sur les trois réacteurs, conditionne donc la vitesse d'élimination des surcharges et leur persistance dans le temps, et sa détermination est essentielle au fonctionnement global à long terme du réacteur. En effet, l'application de charges trop fortes sans connaître les limites d'un méthaniseur peut avoir comme conséquence l'acidification et l'accumulation importante d'AGV dans le réacteur. Ainsi, il a été démontré que lors d'une surcharge élevée (menant à une concentration initiale de $8 \text{ g}_{\text{MV}}.\text{L}^{-1}$ dans le réacteur), le pourcentage moyen en méthane du biogaz produit sur une journée pouvait passer en-dessous des 40%, rendant toute la production de biogaz d'une journée impropre à la valorisation énergétique en CHP.

Le Tableau 18 présente les résultats d'activité de base et de flexibilités maximales obtenus sur les trois réacteurs et se concentre sur la variation de la flexibilité en fonction de la charge de base appliquée et des substrats utilisés à la fois dans l'alimentation de base et en surcharge.

Un point essentiel pour la comparaison des résultats est l'influence des caractéristiques du substrat (BMP et vitesse de dégradation) sur la charge effectivement consommée par le réacteur. En effet, les mêmes charges organiques (CVA) ont été appliquées sur les trois réacteurs, mais les charges effectivement consommées ne sont pas les mêmes. Le choix d'appliquer aux réacteurs les mêmes CVA (et non les charges éliminées réelles) provient de la volonté de mettre en place une stratégie opératoire pour la flexibilisation des installations de méthanisation à court terme, et de pouvoir relier les résultats obtenus à la mise en application directe avec des conditions réelles. La comparaison des trois réacteurs se fait, dans cette partie, en utilisant non pas les productions de méthane mais les équivalents en DCO consommée (sachant que 1g de DCO consommée produit 350 NmL de méthane). En effet, il est important de prendre en compte la charge éliminée sur les différents types de réacteurs pour adapter le protocole opératoire en fonction des substrats utilisés.

Les flexibilités dans ce Tableau, correspondant aux activités maximales, n'ont pas été calculées avec les charges de base éliminées moyennes calculées, mais avec la valeur effective de charge éliminée de la semaine-contrôle précédant la surcharge. Ces chiffres sont donc tirés des résultats obtenus dans les Chapitres IV et V précédents, et visibles sur les Figures 40, 61 et 62.

Tableau 18 : Comparaison de résultats des activités de base, activités maximales et flexibilités maximales sur les trois réacteurs. Les valeurs notées d'un astérisque correspondent à une valeur estimée.

Réacteur	Rapide		Intermédiaire		Lent	
CVA de base ($\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	1,5	2,5	1,5	2,5	1,5	2,5
Charge éliminée de base moyenne (en $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	1,33	2,35	1,07	1,59	0,99	1,22
Charge maximale éliminée suite aux surcharges avec le mélange de base ($\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) <i>Flexibilité correspondante</i>	2,39 +76%	2,86 +14%	1,64 +57%	2,02 +27%	1,26 +27%	1,22 0%
Charge maximale éliminée suite aux surcharges avec un substrat rapidement dégradable ($\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) <i>Flexibilité correspondante</i>	2,94 +122%	2,97 +25%	2,26 +113%	3,42 +92%	2,18 +121%	3,02 +151%

Ce tableau fait apparaître une différence nette entre les activités de base de chaque réacteur en fonction du type de substrats utilisés. Ainsi, les charges éliminées sont respectivement de 1,33, 1,07 et 0,99 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ pour une CVA de 1,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Ces charges éliminées dépendent de la dégradabilité du substrat. La dégradabilité des mélanges utilisés est calculée en faisant le rapport de la charge réellement éliminée sur la CVA appliquée (pour le dire autrement, c'est également le rapport entre la quantité de méthane produite mesurée et la quantité de méthane produite si toutes les matières volatiles du mélange étaient à 100% dégradables). La dégradabilité du mélange carotte-gazon (89 à 94%) est ainsi beaucoup plus importante que la dégradabilité des mélanges fumier-gazon (64 à 71%) et fumier-lisier (50 à 66%).

Les flexibilités respectives du réacteur intermédiaire et du réacteur lent, avec le mélange de base utilisé en surcharge, sont respectivement de +57% et +27% à CVA faible, et elles se réduisent à 27% et 0% à CVA haute. La flexibilité maximale observée sur le réacteur rapide est également limitée (elle passe de +76% à +14%), même si les charges éliminées sont dans l'absolu plus importantes (2,86 contre 2,02 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ au maximum sur le réacteur intermédiaire). Il y a donc un plafonnement net de la flexibilité sur les réacteurs à la CVA de 2,5 $\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec des surcharges effectuées avec le mélange de base. L'élimination maximale des charges sur chaque réacteur avec le mélange de base en surcharge sont liées à la dégradabilité des intrants utilisés (cf. Chapitres IV et V).

Avec un substrat de surcharge rapidement dégradable, les valeurs des charges éliminées maximales sont de 2,2 à 3,42 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ sur les trois réacteurs ; elles sont maximales avec une CVA de base haute. Les augmentations des flexibilités maximales sont plus notables sur le réacteur intermédiaire et le réacteur lent (respectivement, à CVA faible de +57 à +113% et de +27 à +121%), car la différence entre les cinétiques de production entre les substrats de base et de surcharge (cf. Chapitre V section 3.1) favorise une hausse importante de la production par rapport à la production de base. A CVA haute, ces différences sont amplifiées d'autant plus que les flexibilités suite à des surcharges avec les mélanges de base sont limitées : +92% contre +27% sur le réacteur intermédiaire, +151% contre 0% sur le réacteur lent). Dans le cas particulier du réacteur rapide, la flexibilité augmente mais reste limitée même avec le substrat carotte à CVA haute (+25% contre +122% à CVA basse). Avec un substrat rapidement dégradable utilisé en surcharge (ici, la carotte), les charges éliminées maximales et les flexibilités sont plus élevées dans tous les cas, quels que soit le réacteur et la CVA appliquée.

Le réacteur lent, malgré sa charge éliminée de base plus faible, atteint également à CVA haute une activité maximale de 3,02 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$; sa flexibilité est donc très élevée avec le substrat carotte. Le réacteur intermédiaire semble présenter à la fois une flexibilité qui reste élevée (+92%) et un maximum très haut de 3,42 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ (qui correspond à une production maximale de 1200 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$). Ce réacteur présente donc une activité maximale plus élevée, dû à une activité de base plus forte que celle du réacteur lent, et une flexibilité un peu plus faible (+92% au lieu de +151%).

Les activités maximales imputables spécifiquement à la dégradation de la carotte ajoutée ont été aussi calculées et reportées dans le Tableau 19, pour comparer les vitesses de dégradation de ce substrat atteintes dans chaque type de réacteur. Les valeurs calculées pour le réacteur rapide sont une estimation pour la comparaison, car comme la carotte est présente dans le mélange de base, la production de base est en partie liée à la dégradation de celle-ci. Les vitesses calculées maximales de 1,76 et 1,70 $\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ intègrent donc une partie de la production correspondant à 40% de la production de base ; et ces chiffres sont peut-être légèrement sous-estimés au vu des cinétiques respectives de la carotte et du gazon dans le mélange. Dit d'une autre façon, il est possible que la production de base soit d'abord le fait de la dégradation de la carotte et pas exactement proportionnelle à la proportion d'intrants dans l'alimentation sur une journée.

Tableau 19 : Comparaison de résultats des charges éliminées maximales du substrat carotte des trois réacteurs. Les valeurs notées d'un astérisque correspondent à une valeur estimée.

Réacteur	Rapide		Intermédiaire		Lent	
CVA de base ($\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	1,5	2,5	1,5	2,5	1,5	2,5
Activité maximale de la carotte ($\text{gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)	<i>1,76*</i>	<i>1,70*</i>	<i>1,20</i>	<i>1,80</i>	<i>1,20</i>	<i>1,80</i>

Les activités maximales de dégradation du substrat carotte calculées pour les réacteurs intermédiaire et lent sont semblables à CVA faible ($1,20 \text{ gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) et sont inférieures à la valeur obtenue pour le réacteur rapide ($1,76 \text{ gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$). En revanche, ces valeurs obtenues à CVA haute pour ces deux réacteurs sont plus grandes ($1,80 \text{ gDCO}_{\text{consommée}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) et plus proches des valeurs estimées pour le réacteur rapide. Il est essentiel de rappeler, sur ce point, que le réacteur intermédiaire présentait des résultats relativement constants alors que ceux du réacteur lent ont été relevés après plusieurs surcharges faites avec ce substrat (et sont donc des maximums optimisés obtenus une fois après avoir rajouté des surcharges en carotte). Ces résultats ont été détaillés et discutés dans la Section 2.3.1 du Chapitre V, où il a été déterminé que l'ajout régulier de carotte avait pu contribuer à la baisse ponctuelle du pH et au déplacement de l'équilibre ionique du couple $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ en faveur du NH_4^+ , en plus de diluer l'azote ammoniacal. Cette dilution ponctuelle dans la concentration d'azote a permis la consommation plus rapide d'acétate via des changements dans la diversité des archées.

La valeur plus élevée des cinétiques maximales de dégradation de la carotte à CVA haute qu'à CVA faible pourrait provenir soit d'une légère augmentation de la quantité de biomasse à CVA haute, soit de la quantité de carottes plus importante ajoutée en surcharge à CVA haute. En effet, des surcharges plus rapprochées et plus fortes ont été effectuées avec ce substrat sur le réacteur lent à CVA haute, ce qui a conduit à une acidification du réacteur légèrement plus marquée sur cette période (une baisse de 0,2 unité de pH dans le réacteur lent a en effet conduit à une concentration en NH_3 divisée par trois).

Pour finaliser cette comparaison entre les trois réacteurs, il est primordial de retenir que la flexibilité est maximale en utilisant des substrats rapidement dégradables en surcharge et en ayant une activité de base basse. L'activité de base basse peut s'obtenir de différentes façons selon le type de réacteur en opération ; sur les réacteurs alimentés avec des substrats rapidement dégradables et à BMP important uniquement (type déchets de fruits et légumes, ensilages...), la CVA devra être basse. Sur les réacteurs alimentés avec des substrats plus lentement dégradables, de type fumiers ou lisiers, la

CVA peut être beaucoup plus haute car la charge éliminée sera plus faible, avec ce type de substrats à dégradabilité faible.

Enfin, il est possible d'obtenir des vitesses de production élevées (c'est-à-dire comparables à celles d'un réacteur « acclimaté ») à partir des substrats rapidement dégradables sur des réacteurs qui n'ont jamais été alimentés avec ce substrat. Cette acclimatation peut être rapide (elle a été visualisée en une semaine sur le réacteur lent).

1.2 COMPROMIS ENTRE FLEXIBILITE ET PRODUCTION DE BASE

Dans la section précédente, les flexibilités des réacteurs ont été comparées. Cependant, en plus d'avoir une grande flexibilité, il est toutefois important de prendre en compte le niveau de la production de base, qui génère des revenus fixes sur une installation biogaz. Une étude technico-économique sur les différentes possibilités de flexibilisation de production d'électricité flexible à partir de biogaz est déjà menée en Allemagne (projet Optflex du DBFZ). En France, les tarifs incitant à la flexibilité ne sont pas encore d'actualité et une étude technico-économique plus poussée sera à effectuer lorsque ce sera le cas. Cette problématique est abordée, d'abord sur un réacteur fonctionnant avec un seul type de substrats rapidement dégradables (ici, avec le mélange gazon-carotte, mais qui peut être adapté aux réacteurs de type allemand avec des mélanges d'ensilages, de fruits et légumes, etc.), puis sur un réacteur fonctionnant avec plusieurs types de substrats comme les réacteurs intermédiaire et lent. Pour cela, la connaissance de la limite de production a une importance primordiale dans la stratégie opératoire à adopter.

Le maximum de production a été facilement déterminé sur un réacteur alimenté par un seul type de substrat en base et en surcharge ; un maximum correspondant à la production d'environ 1000 mL_{CH₄}/L.j (2,9 gDCO_{consommée}·L⁻¹·j⁻¹) a été estimé sur le réacteur rapide, quelles que soient les surcharges appliquées, la charge de base appliquée et le substrat solide utilisé (carotte, ensilage, mélange de gazon et de carotte). Elle a évolué de moins de 20% de sa valeur durant 586 jours. Ce maximum, propre au substrat utilisé, a conditionné la flexibilité du réacteur. Le seul moyen d'augmenter la flexibilité a été d'utiliser un substrat moins complexe en surcharge (i.e. le glycérol, qui a donné des productions de méthane allant jusqu'à 1200 mL_{CH₄}/L.j). En effet, la production maximale est directement liée à la vitesse d'hydrolyse du substrat utilisé en surcharge. La Figure 63 présente le schéma du principe de fonctionnement d'un tel réacteur et la manière de déterminer une charge de base adaptée. Les barres grises correspondent à la production de base à trois CVA différentes (faible, optimale et élevée de gauche à droite), les flèches orange correspondent à une surcharge organique appliquée avec le même substrat dans ces trois cas distincts. Les barres orange

correspondent à la surproduction imputable à la surcharge (dans les trois cas ci-dessous, la même surcharge est appliquée et les aires orange sont donc égales).

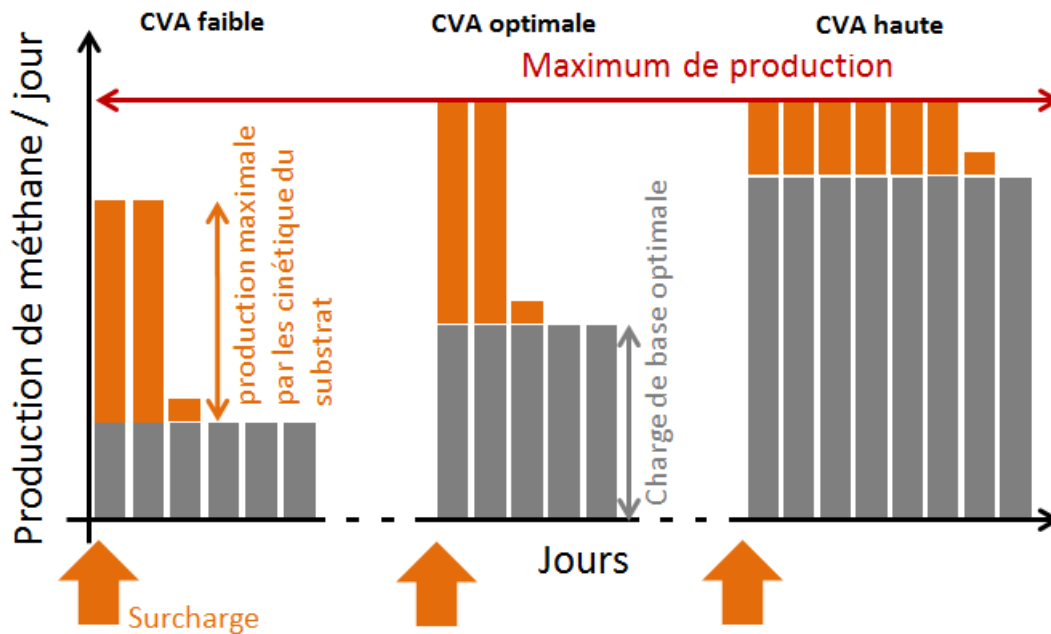


Figure 63 : Schéma de fonctionnement en flexibilité d'un réacteur alimenté avec des substrats appartenant à la même catégorie

Pour la charge de base la plus faible (partie de gauche), la flexibilité du réacteur est très bonne et la surcharge est éliminée en peu de temps ; mais on n'atteint pas la vitesse maximale de production de méthane possible du réacteur, à cause d'une CVA de base trop faible. En revanche pour la charge de base élevée, à droite sur le schéma, la production liée à la charge de base est élevée et beaucoup plus proche de l'activité maximale du réacteur. En conséquence, la dégradation du substrat de surcharge est limitée et l'effet de la surcharge s'étend sur plusieurs jours.

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas « optimal » (du milieu), les flexibilités journalières maximales évaluées sur ce réacteur « rapide » atteignent +100 à +120%. Le même type de substrats étant utilisé pour la charge de base et pour la surcharge, il apparaît logique que la charge de base soit à la moitié de la capacité maximale du réacteur pour obtenir le compromis entre rendement et flexibilité (cf. Figure 40, Chapitre IV, qui montre à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ un doublement de la production du réacteur rapide, au maximum).

Pour les deux autres réacteurs, alimentés avec des substrats différents, plus lents à se dégrader, le fonctionnement est semblable quoique plus complexe. En effet, il a bien été démontré un fonctionnement en surcharge identique au cas présenté dans la Figure 63, c'est-à-dire que la digestion anaérobie de substrats lentement dégradables de l'alimentation de base restait plafonnée

à une certaine valeur ($450 \text{ mLCH}_4/\text{L}_{\text{réacteur}}$ avec le mélange fumier-lisier sur le réacteur lent par exemple) quelles que soient les surcharges appliquées et la charge de base choisie. Les substrats lentement dégradables n'étant pas adaptés à des exigences de flexibilité élevée à cause de leur vitesse de dégradation, des substrats rapidement dégradables ont été utilisés en surcharge et ont augmenté les flexibilités sur ce type de réacteurs. Dans le cas de la carotte, les vitesses maximales de production en surcharge sur les réacteurs lent et intermédiaire étaient comparables à celles obtenues avec le réacteur rapide (cf. Tableau 19). Ces vitesses maximales, dans le cas du réacteur lent, ont été observées lors de conditions qui favorisaient probablement la dégradation optimale de l'acide acétique formé lors de la dégradation de ce substrat – c'est-à-dire après « acclimatation ».

La différence entre les vitesses de dégradation des substrats utilisés en base et en surcharge (cf. Figure 26) induit une nuance de fonctionnement supplémentaire. En utilisant à la fois des substrats lentement dégradables pour l'alimentation de base et des substrats rapidement dégradables pour les surcharges, on ne sature pas les vitesses d'hydrolyse au même moment (puisque l'on utilise deux substrats dont les vitesses d'hydrolyse sont différentes). Dans ce cas, les conditions optimales pour une flexibilité élevée et une production de base pas trop faible consistent donc à saturer les vitesses les plus lentes (c'est-à-dire augmenter la charge de base en utilisant des substrats lentement dégradables) sans induire de perturbations comme une accumulation d'AGV sur le long terme. Les surcharges seront effectuées avec des substrats rapidement dégradables seulement (type ensilages, déchets verts, résidus de fruits et légumes, issues de silos...). La valeur maximale de production de méthane du réacteur sera donc déterminée par la vitesse maximale de dégradation du substrat de surcharge dans le cas d'une biomasse « acclimatée » à ce substrat. Ce type de fonctionnement est représenté sur la Figure 64. De même que précédemment, les barres bleues représentent la production due à l'alimentation de base avec des déchets lentement dégradables, les flèches orange les surcharges appliquées et les barres orange la surproduction imputable à la surcharge. Deux cas différents sont présentés, l'un avec une CVA de base faible et le deuxième avec une CVA de base haute.

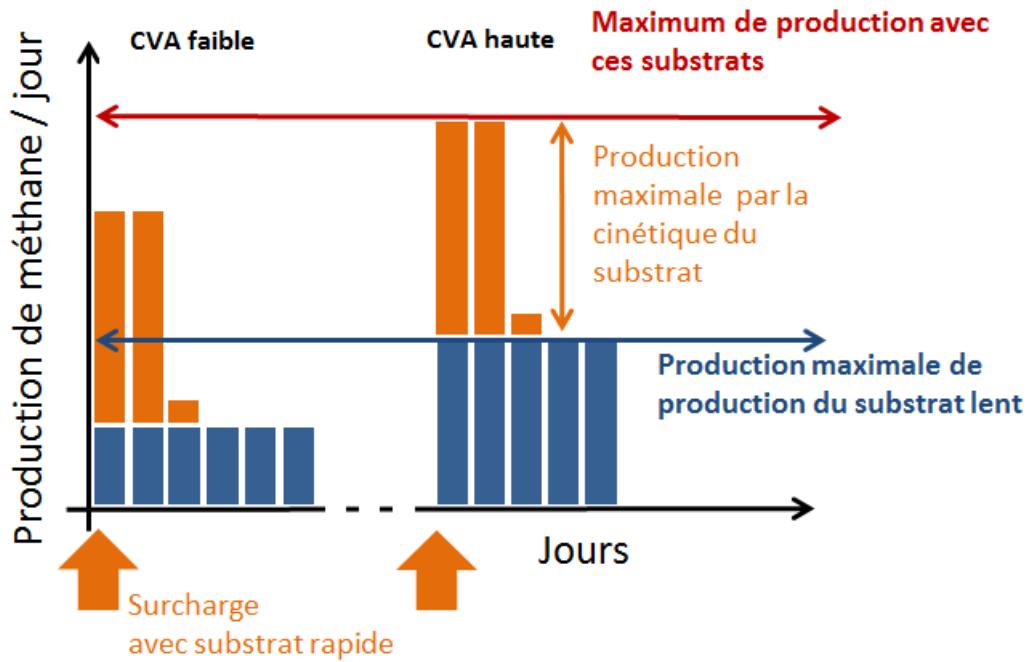


Figure 64: Schéma de fonctionnement en flexibilité d'un réacteur alimenté avec des substrats de différentes catégories

Ces résultats ne sont valables que sur un réacteur dont la biomasse est acclimatée au substrat de surcharge (par exemple avec l'ajout dudit substrat à de faibles proportions dans l'alimentation de base). Cet ajout d'un substrat à BMP et biodégradabilité élevée augmenterait légèrement la production de base du réacteur, et réduirait donc d'autant la flexibilité mesurée (puisque la limite maximale de production sur le substrat rapidement dégradé ne changerait pas). Il garantirait que le réacteur puisse fournir une production de méthane maximale (sous les 24 heures) en cas de surcharge avec ce substrat.

Le cas du réacteur intermédiaire, intégrant à la fois dans son alimentation de base un substrat rapidement dégradé et un substrat lentement dégradé, montre le meilleur compromis entre la flexibilité et la production de méthane de base, car son activité maximale observée en surcharge est la plus haute (1200 mL_{CH₄}/L.j) et sa flexibilité lui permet de quasiment doubler sa production sous 24 heures (92%). En effet, l'avantage d'utiliser deux types de substrats est avéré dans ce cas, car cela permet d'éviter la saturation des vitesses avec un seul type de substrats (comme sur le réacteur rapide) et permet une augmentation de la production totale en surcharge. Le substrat fumier, de plus, permet d'apporter une stabilité du pH. En revanche, il faudra alors prêter attention à la teneur en azote ammoniacal des substrats et au pH dans le réacteur pour éviter toute inhibition et permettre aux méthanogènes de dégrader les intermédiaires (surtout AGV). Les fumiers et lisiers sont en effet des substrats lentement dégradables qui sont riches en azote.

Ces résultats permettent de mettre en place une stratégie opératoire pour la flexibilisation efficace de réacteurs de type CSTR fonctionnant avec des déchets solides ; ce sont des réacteurs très courants mais a priori peu adaptés à la flexibilité par leur faible charge de fonctionnement. On a cependant montré les capacités de flexibilisation importantes sur ces réacteurs (on peut en effet atteindre des flexibilités de +151% sur un réacteur alimenté avec du fumier et du lisier en base). Ce type de réacteurs représente donc en France et en Allemagne un potentiel très important pour la production d'électricité flexible dans les réseaux de petite taille.

2. MODE OPERATOIRE DE LA FLEXIBILISATION D'UNE INSTALLATION

2.1 CHAMPS D'APPLICATIONS DE LA METHODE

Les résultats de cette thèse –à savoir que la flexibilité dépend de la production de base du réacteur et d'une valeur maximale dépendant du substrat de surcharge- dans le contexte allemand impliquent qu'un compromis doit être trouvé entre production de base (revenus fixes) et flexibilité (bonus accordés et plus-values en fonction des fluctuations de prix de l'électricité sur les marchés). Or, cette méthode permet, dans un contexte français, de déterminer des conditions pour une flexibilité optimale pour la production de méthane (et non un rendement de l'installation maximal). Elle sera à nuancer avec une étude technico-économique (dont cette thèse n'est pas l'objet), qui sera d'actualité une fois que la flexibilité de la production de biogaz sera économiquement valorisée et rentrée « dans les mœurs », comme en Allemagne. D'ici là, les utilisateurs non allemands voulant faire fonctionner de façon flexible leurs digesteurs devront étudier au cas par cas la rentabilité voulue sur la production de base pour ajuster leur charge de base.

Cette section décrit le mode opératoire à adopter pour la flexibilisation de la production de biogaz d'une unité de méthanisation quelconque déjà en fonctionnement. Ce mode opératoire se base sur les résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse. Il est destiné à être testé sur une unité pilote en CSTR pour effectuer sa validation avant son application à l'échelle industrielle. Cette méthode a été construite sur la mesure de productions de méthane journalières (par tranches de 24 heures), mais elle peut être adaptée sur différentes échelles de temps cohérentes à la fois au procédé de méthanisation et à la demande des marchés électriques (c'est-à-dire de quelques heures à quelques jours, cf. Section 5.1 du Chapitre I).

Ce protocole définit donc une marche à suivre pour : 1) déterminer les limites d'un digesteur biogaz quelconque avec les substrats à disposition, 2) adapter la charge de base si nécessaire 3) adapter l'intensité des surcharges et les délais nécessaires afin de faire une alimentation flexible sans risques. Il définit un cadre de ce qui est possible de faire, quand et comment, pour une alimentation variable

dans le temps. Cette méthode peut être utilisée, par exemple, pour l'apport d'un complément de production dans un système électrique de petite taille ou microgrids (sur une île dont l'énergie est 100% renouvelable par exemple), mais aussi dans l'optique d'une flexibilité saisonnière en fonction des déchets disponibles, ou encore en cas de tension sur l'approvisionnement de certaines déchets pour un digesteur, comme c'est actuellement le cas sur certaines installations belges. Elle donne des bases pour le pilotage de digesteur biogaz au cours de l'année, en fonction des substrats disponibles et des besoins dans le réseau. Elle peut également être appliquée dans le cadre d'usages complémentaires à l'injection de biométhane, ou encore pour l'autoconsommation industrielle.

2.2 MATERIEL & CARACTERISATION DE DECHETS

Le réacteur doit être doté des équipements suivants : un compteur de biogaz et un moyen de mesure de la teneur en méthane (en ligne ou hors ligne). Une méthode de mesure des AGV dans le digestat et la possibilité de mesurer le pH sont un plus, pour pouvoir estimer l'état du procédé. La mesure de la teneur en CH₄ peut suffire pour cette méthode si aucun autre capteur n'est disponible.

La caractérisation des substrats disponibles sur le site doit se faire à minima par les teneurs en matière sèche (MS) et matière volatile (MV) pour estimer les charges appliquées. L'idéal est d'en connaître également le potentiel méthane (BMP), mais s'il n'existe pas de moyen de le mesurer sur place on peut l'estimer à partir d'une base de données sur les déchets. Des méthodes telles que le Flash BMP sont cependant accessibles pour cette mesure, sur les installations.

Deux catégories de substrats peuvent être présentes sur les installations agricoles, un type lentement dégradé et un type rapidement dégradé. Les déchets d'élevage (fumiers, lisiers) ainsi que les déchets pailleux d'un côté et les déchets végétaux (fruits et légumes, ensilages, céréales, déchets de production de biodiesel) de l'autre peuvent constituer ces deux catégories. Les déchets utilisés en surcharge doivent avoir une composition biochimique permettant une digestion rapide (proportion importante de sucres simples, peu de fibres ligneuses). Les déchets lentement dégradés seront utilisés seulement en tant que substrats de base. Les déchets rapidement dégradés pourront être utilisés principalement en surcharges ; il est cependant important d'en intégrer une petite partie (10% en MV par exemple) dans l'alimentation de base afin d'acclimater le réacteur à la dégradation de ce type de substrats. On distinguera, dans l'application de la méthode, le cas d'un réacteur alimenté avec un seul substrat rapidement dégradé (par exemple, comme en Allemagne, avec de l'ensilage de maïs), et le cas d'un réacteur alimenté avec des déchets agricoles ayant différentes vitesses de dégradation et BMP.

2.3 TEST D'ACTIVITE : DETERMINATION DES LIMITES DU REACTEUR

La première étape pour la flexibilisation est de pouvoir déterminer l'activité maximale du réacteur utilisé pour déterminer la charge de base à utiliser et adapter ensuite l'intensité des surcharges, et la charge de base si nécessaire. Il est donc nécessaire de faire des surcharges ponctuelles préalables à la flexibilisation elle-même sur le réacteur à flexibiliser.

Le test d'activité consiste en une surcharge ponctuelle, avec le ou les substrats les plus rapidement dégradables disponible sur l'installation. Cette surcharge doit doubler la charge appliquée totale du réacteur (ou la tripler si la CVA est inférieure à $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$). Cependant, sur un CSTR, la concentration totale maximum sur une journée ne devrait pas dépasser $6 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ au grand maximum.

Ce test d'activité devra être répété trois fois, en laissant entre les surcharges un temps tel que la production de méthane soit revenue à son niveau de base (une à deux semaines en général). Une moyenne des productions maximales (dans les premières 24 heures, par exemple) pourra alors être établie pour ces trois essais. Trois essais permettent d'évaluer une valeur maximale de production et un écart-type fiables.

Si une différence significative est constatée entre ces productions maximales, c'est probablement le fait d'une acclimatation de la biomasse dans le réacteur ou d'un changement des conditions dans le réacteur (pH, azote notamment) ; le substrat utilisé en surcharge doit alors, si ce n'est pas déjà le cas, être introduit dans le mélange de base dans une faible proportion (10% en apport de MV), et la charge de base stabilisée avec ce nouveau substrat, avant de refaire ces mêmes tests d'activité.

2.4 ADAPTATION DE LA CHARGE DE BASE EN FONCTION DES RESULTATS

Selon la réponse du réacteur (en termes de flexibilité) aux tests d'activité, il faudra modifier ou non la charge (CVA) de base. La flexibilité est calculée en faisant le rapport de la production de méthane supplémentaire sur la production de méthane de base dans le même laps de temps (ici 24 heures), après une surcharge. Sa valeur détermine si la charge de base est adaptée.

La flexibilité d'un réacteur est plus importante dans le cas d'une « co-digestion flexible » avec des substrats lentement et rapidement dégradables qu'en « mono-substrat » rapidement dégradable. Ces deux cas seront donc traités à part dans l'interprétation des résultats du test d'activité.

2.4.1 DIGESTION FLEXIBLE MONO-SUBSTRAT RAPIDEMENT DEGRADABLE

- Si le test d'activité a montré une très forte augmentation de la production de méthane (plus de +130% en 24 heures), il sera nécessaire d'augmenter la charge de base puis de refaire ces tests d'activité. La charge de base est a priori trop basse et l'activité du réacteur après une surcharge, dans ce cas, peut ne pas être à son maximum possible.

- Si la flexibilité est aux alentours de +80% à +120%, le réacteur fonctionne dans les conditions optimales ; la flexibilité et la production de méthane de base sont maximisées toutes les deux.
- Si la flexibilité est au-dessous de +60%, la CVA de base peut être adaptée et abaissée de façon à ce que le réacteur produise environ la moitié de son activité maximale en fonctionnement de base. La production de base du réacteur est trop proche de sa limite de fonctionnement maximale en l'état et l'effet des surcharges risque de s'étaler dans le temps.

2.4.2 CO-DIGESTION FLEXIBLE A SUBSTRATS RAPIDEMENT DEGRADABLES ET SUBSTRATS

LENTEMENT DEGRADABLES

- Si la flexibilité est très haute (plus de +150%), il convient de vérifier si la production de base sur l'installation assure un seuil minimum couvrant les besoins de l'exploitant en période de « creux ». Si c'est le cas, la charge de base ne sera pas modifiée, le réacteur est adapté au fonctionnement flexible. Si la production de base est trop faible, la CVA doit être remontée. Dans le cas de productions très faibles, par exemple avec la digestion d'un fumier dégradé, les flexibilités sont très hautes mais les productions de méthane peuvent être inférieures à 200 mL_{CH₄}/L.j.
- Si la flexibilité se situe entre +80% et +150%, il est probable que la charge de base soit adaptée pour la production flexible. Si elle est dans la moitié faible (80% à 120%) et que la proportion de substrats rapidement dégradables est importante dans le mélange (plus de 30% en apports de matières volatiles), cette proportion peut être baissée pour optimiser la flexibilité du réacteur.
- Si la flexibilité est inférieure à +60% avec un substrat de surcharge rapidement dégradable, deux possibilités existent. Soit la charge de base avec un substrat lentement dégradable est trop haute et peut induire des problèmes d'inhibition sur le réacteur, ce qui entraîne la dégradation très lente de substrats « rapides », et dans ce cas il faut vérifier à la fois le pH et les taux d'AGV et baisser la CVA de base. Soit la dégradation de substrats « rapides » est freinée par le métabolisme de la biomasse dans le réacteur et il faut incorporer, en faible quantité, ce substrat dans l'alimentation de base si ce n'est pas déjà fait.

2.5 SURCHARGES : COMBIEN, AVEC QUOI, QUAND ?

Pour flexibiliser la production de façon efficace, il est nécessaire de tenir compte des prévisions en termes de besoin d'électricité dans le réseau auquel est intégré le digesteur. Dans notre cas, comme la consommation du biogaz « immédiate » est gérée par le stockage du digesteur, la flexibilité

maximale de la production est surtout destinée à maintenir le stockage de biogaz à un niveau maximum en période d'utilisation.

L'intensité des surcharges doit rester la même que celle des tests d'activité appliqués plus haut, c'est-à-dire doubler (ou au plus, tripler) la CVA de base du réacteur. Elles seront appliquées avec le substrat le plus rapidement dégradable disponible seulement. Il a été démontré que l'intensité des surcharges n'était pas le facteur qui influençait le plus sur la flexibilité du réacteur. En revanche, elle influence la durée de l'effet de la surcharge.

Les surcharges doivent donc rester mesurées même en cas de forte demande ; il vaudra mieux faire plusieurs surcharges de faible intensité sur plusieurs journées successives que d'augmenter de façon trop importante la charge du réacteur sur une journée (par exemple faire deux surcharges de $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ sur deux jours plutôt qu'une surcharge de $+5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ sur un jour). En effet, ceci pourrait causer une acidification du réacteur, qui, même si elle reste ponctuelle, peut entraîner une qualité de biogaz non valorisable (à moins de 40% de CH_4) et donc la perte de la production sur ce même temps (brûlage en torchère). Un autre moyen de garantir une flexibilité plus élevée en un temps plus court serait d'utiliser un substrat de structure plus simple, tel le glycérol, pour contourner la limitation par l'hydrolyse du substrat, en cas de besoin de production très rapide et de très grande amplitude.

Les surcharges effectuées doivent être cohérentes avec la capacité d'élimination maximale déterminée à l'étape 1 (lors des tests d'activité). La charge appliquée sur le réacteur en MV doit être ajustée pour que 80% de la surproduction attendue corresponde au maximum de la capacité de production du réacteur pour un temps donné (ici, en 24 heures). Avec les substrats rapidement dégradables tels que la carotte ou l'ensilage de maïs, il a été démontré que sur un réacteur acclimaté la production était maximale dans les premières 24 heures après l'alimentation. Les surcharges peuvent donc, dans ce cas, être appliquées le jour même pour un prix de l'électricité donné pour le lendemain, comme c'est le cas sur les marchés spot.

Cette méthode définit des conditions optimales pour produire du méthane de façon flexible sur un réacteur classique de méthanisation agricole opéré jusqu'alors en conditions stables. Les installations de méthanisation des collectivités peuvent aussi être flexibilisées, mais le protocole nécessitera sans doute des ajustements à cause du plus grand nombre de types de substrats utilisés dans ces installations. Le réacteur ne présentera pas d'anomalies de fonctionnement (de retards dans la production par exemple) et sa stabilité sera assurée sur le long terme tout en ayant une flexibilité maximale. L'état du réacteur lors du fonctionnement flexible peut être estimé par plusieurs mesures, notamment la teneur du biogaz en méthane et le niveau de production de méthane ; elles peuvent être complétées, selon les capteurs disponibles, par les mesures de pH et de la concentration en

AGV. Un autre moyen de détecter au plus tôt des problèmes liés au procédé sur un réacteur est d'utiliser un modèle pour la prédiction de la production de méthane en fonctionnement flexible. Une proposition de modèle est présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VII : PROPOSITION D'UN MODELE SIMPLIFIE POUR LA SIMULATION DU FONCTIONNEMENT FLEXIBLE

1.	Introduction	158
2.	Développement du modèle	158
2.1	Hypothèses utilisées pour le modèle.....	158
2.2	Détermination des variables & paramètres du modèle	160
3.	Validation du modèle en continu : réacteur « rapide »	167
3.1	Détermination des paramètres sur une semaine-contrôle.....	167
3.2	Validation du jeu de paramètres à CVA haute	171
3.3	Validation en conditions flexibles.....	173
4.	Discussion et perspectives.....	181
4.1	Alimentation avec des substrats à cinétiques différentes	181
4.2	Alimentation avec des substrats lentement dégradables	183
4.3	Conclusion : critiques du modèle & perspectives	190

1. INTRODUCTION

Un des objectifs de la thèse était de pouvoir mettre en place une méthode pour estimer la limite d'un digesteur quelconque en termes de production de méthane. Dans les chapitres précédents, les résultats expérimentaux ont permis de mettre en lumière l'existence de ce maximum de production. Ces résultats ont mené à l'écriture d'une stratégie opératoire, qui a été présentée dans le Chapitre VI, pour estimer cette limite et adapter au mieux la gestion des intrants du réacteur en fonctionnement flexible.

Comme vu dans le chapitre dédié à la bibliographie, les modèles mathématiques permettant de prédire la production de méthane peuvent être très utiles pour le pilotage de centrales de production d'énergie, incluant les méthaniseurs. Or, le procédé de méthanisation repose sur de nombreuses étapes biochimiques et physico-chimiques et il est difficile de modéliser avec précision la production de biogaz sur un modèle simplifié ayant peu de paramètres. A l'inverse, des modèles ayant un nombre conséquent de paramètres, comme l'ADM1 qui en possède plus d'une trentaine (Batstone et al., 2002), nécessitent un calage fin et de disposer d'un jeu de données conséquent et difficile à obtenir sur des sites industriels, malgré les capteurs disponibles (Jimenez et al., 2015).

Le but de cette étude est de proposer un modèle ne nécessitant qu'un minimum de paramètres pour prédire de façon fiable la production de méthane en fonctionnement flexible et fonctionnant de pair avec le mode opératoire qui a été décrit dans le Chapitre précédent. Les paramètres utilisés doivent s'appuyer sur des données mesurables facilement sur des installations agricoles. L'utilisation de ce modèle en boucle de contrôle-commande pourrait être facilement menée une fois ce modèle validé.

Le présent chapitre décrit, dans une première partie, les hypothèses tirées des résultats expérimentaux qui ont servi à l'élaboration de ce modèle ainsi que sa structure. Dans un second temps, ce modèle sera validé sur les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Enfin, une dernière partie traitera de l'adéquation de ce modèle à la flexibilisation des installations agricoles et intégrera une critique des résultats obtenus et des améliorations à apporter par la suite.

2. DEVELOPPEMENT DU MODELE

2.1 HYPOTHESES UTILISEES POUR LE MODELE

Les expériences des chapitres précédents ont mis en lumière des résultats qui sont utilisés pour l'élaboration du modèle. Tout d'abord, seule la production de méthane a été considérée pour la modélisation, sans le CO₂. Comme le pH n'a pas été mesuré en continu, les variations de pH éventuelles n'ont pas été prises en compte pour le modèle.

Les résultats ont également montré que les concentrations en AGV sont restées basses lorsque les réacteurs n'étaient pas en conditions de stress organique. La production de méthane sera donc décrite, dans ce modèle, avec une seule étape, la transformation des matières volatiles introduites en méthane.

Un substrat est facilement caractérisé par sa teneur en matières volatiles ; ces matières volatiles se dégradent pour produire du méthane. La teneur en matières volatiles est simple à déterminer sur n'importe quel substrat solide et il est possible de relier directement cette teneur à la quantité de méthane produite théoriquement, via le BMP. Les substrats ont donc été définis par leur teneur en MV.

La limite de production des réacteurs a varié en fonction des caractéristiques des substrats utilisés – lentement ou rapidement biodégradable. La dégradation des substrats a donc été divisée en deux vitesses (une lente S_1 , une rapide S_2) gérées chacune par une biomasse spécifique (X_1 et X_2).

La croissance des bactéries (et la dégradation du substrat) de la fraction rapide a été décrite par une cinétique de Monod, pour limiter la croissance des biomasses même à des concentrations en substrat fortes –les vitesses de production de méthane mesurées dans les expériences sont en effet limitées. La dégradation de la fraction lente, elle, est décrite par une cinétique du premier ordre ; la production de méthane à partir des substrats « lents » est assimilable à une droite.

Enfin, la respiration endogène a été considérée comme proportionnelle à la quantité de biomasse présente dans le réacteur ; on a en effet observé sur les trois réacteurs utilisés en manipulations que la production de méthane que l'on qualifiait d'endogène lors des semaines contrôle (c'est-à-dire la part du rendement méthane des réacteurs supplémentaire par rapport au BMP des substrats) variait de la même façon que la quantité de matières volatiles mesurée dans les réacteurs (cf. Chapitre III).

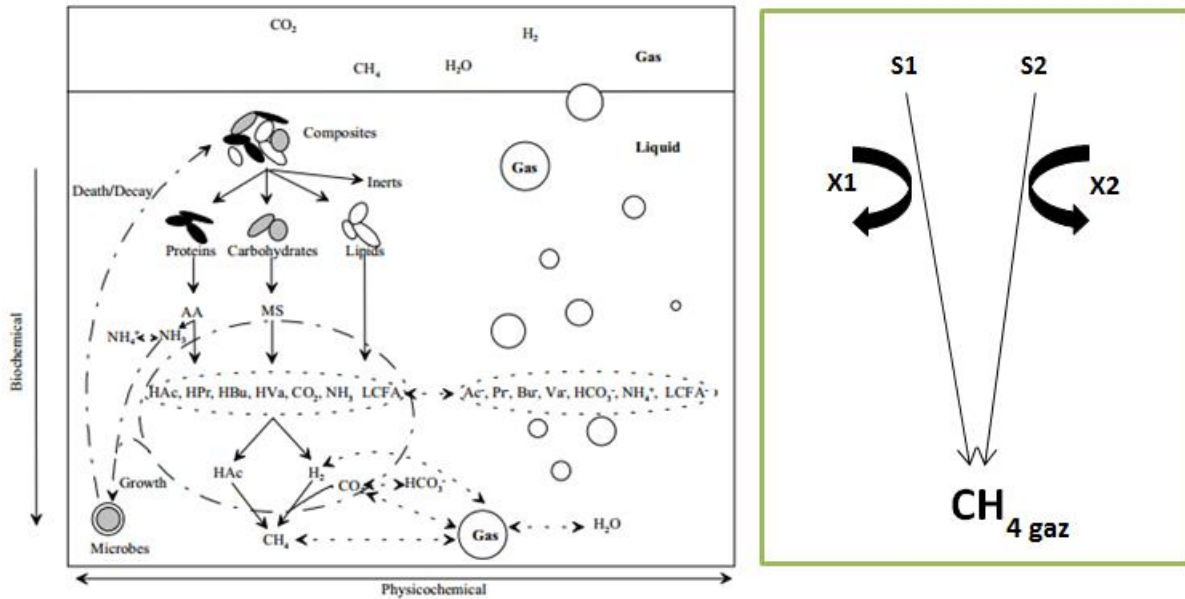


Figure 65 : Comparaison des procédés pris en compte dans l'ADM1 et dans le modèle proposé

La Figure 65 représente ainsi la simplification de la modélisation du processus de méthanisation d'un substrat, divisé en fraction rapide S_1 et fraction lente S_2 , par rapport à l'ADM1. Des modèles dynamiques étant requis pour la simulation de productions flexibles, l'orientation vers un modèle type *white-box* a été naturelle (Lauwers et al., 2013). La limitation du nombre de paramètres traduit la simplicité du modèle décrit dans la Section suivante. Dans la littérature récente, il a en effet été démontré qu'il était possible de décrire avec précision la production de biogaz avec une seule étape en simplifiant les réactions non limitantes (Weinrich, 2017a; Weinrich and Nelles, 2015). Ces simplifications s'appuient en général sur le regroupement de paramètres de différentes étapes de l'ADM1 en un seul paramètre (donc une seule étape). Nous avons choisi de nous baser sur des données expérimentales plutôt que sur le regroupement de paramètres d'un autre modèle, pour simplifier et faciliter le calage des différents paramètres sur d'autres réacteurs.

2.2 DETERMINATION DES VARIABLES & PARAMETRES DU MODELE

2.2.1 STRUCTURE DU MODELE

Les hypothèses décrites dans la section précédente ont permis de mettre en place le modèle simplifié décrit par les cinq équations ci-dessous, pour la dégradation d'un substrat dans un batch simple.

$$(1) \frac{dX_1}{dt} = -k_1\mu_1 X_1$$

$$(2) \frac{dX_2}{dt} = -k_2 \mu_2 X_2$$

$$(3) \frac{dX_1}{dt} = \mu_1 X_1$$

$$(4) \frac{dX_2}{dt} = \mu_2 X_2$$

$$(5) \mu_1 = \mu_{max1} * \frac{X_1}{K_s + X_1}$$

$$(6) \mu_2 = \mu_{max2} * S_2$$

$$(7) Q_{CH_4} = V * (k_3 * \mu_1 * X_1 + k_4 * \mu_2 * X_2) + k_5 * (X_1 + X_2)$$

Chaque substrat possède donc deux fractions (une rapide S_1 , une lente S_2) dégradée chacune par une biomasse donnée X_1 et X_2 selon des cinétiques différentes. La dégradation du substrat est décrite par les équations (1) et (2). Les k_1 et k_2 dans ces équations traduisent un rendement sur les substrats respectifs.

La croissance de ces biomasses X_1 et X_2 est décrite par les équations (3) et (4) et les taux de croissance sont décrits dans les équations (5) et (6). Comme choisi dans le paragraphe précédent, l'équation (5) représente une cinétique de croissance de Monod avec une constante de demi-saturation K_s et un taux de croissance maximal μ_{max} . L'équation (6) est un simple premier ordre proportionnel à la quantité de substrat S_2 .

Le débit de gaz est décrit dans l'équation (7). Le gaz est produit de façon proportionnelle aux biomasses X_1 et X_2 et aux taux de croissance μ_1 et μ_2 . Les constantes k_3 et k_4 simplifient des facteurs de transfert liquide-gaz, entre autres, et permettent de décrire la production de méthane directement produit par le réacteur. Le dernier terme correspond à une production endogène, décrite par un premier ordre proportionnel à la quantité de biomasse totale dans le réacteur. Les constantes k_3 , k_4 et k_5 seront donc des paramètres de réglage propres à chaque réacteur, quels que soient les substrats.

2.2.2 DETERMINATION DES PARAMETRES DE DEGRADATION EN BATCHS

La première étape pour la mise en place du modèle a été de le tester sur les batchs sur boues acclimatées de fumier, gazon, carotte, glycérol et ensilage de maïs (cf. Chapitre II, section 2). Le lisier n'a pas été testé en batch BMP pour des raisons de disponibilité. Comme il n'apporte que 5% en termes de matières volatiles dans le mélange du réacteur lent, il peut être négligé pour la modélisation de la production de méthane.

Pour rappel, les batchs ont été menés dans des réacteurs de 6L, après acclimatation des boues utilisées, à une charge de $1 \text{ g}_{MV} \cdot \text{L}^{-1}$; la teneur en MV des boues était d'environ 14 g/L. Les courbes de

production de biogaz ont été préalablement traitées pour soustraire la production endogène (en soustrayant aux données la pente mesurée de la courbe après l'épuisement estimé du substrat) (cf. Chapitre III, Figure 26).

Dans un premier temps, les courbes cinétiques de production de méthane à partir des substrats testés en batch ont été traitées pour écrêter le pic de CO_2 au début du batch, qui n'est pas une production due à la biomasse mais provient du rééquilibrage des gaz dans le ciel gazeux du réacteur. Cet écrêtage permet de mieux estimer les vitesses biologiques de production (et non physico-chimiques).

Après écrêtage, la courbe cinétique est multipliée par la teneur en méthane finale mesurée à la fin du batch. La quantité totale de méthane produite (c'est-à-dire le point du cumul recalculé correspondant à la fin de la simulation) est calculée et comparée avec le BMP mesuré initial du substrat pour que le bilan méthane soit correct (et donc qu'on n'ait pas enlevé trop de méthane lors de l'écrêtage).

La Figure 66 montre le traitement des courbes cinétiques et de cumul d'un batch, depuis les courbes de production de biogaz jusqu'à la courbe de production de méthane qui sera utilisée pour la comparaison avec la simulation. La courbe gris clair correspond aux données de production de méthane net relevée lors du batch. La courbe orange clair correspond aux cinétiques de production de biogaz calculées sur la courbe précédente. La courbe marron correspond aux cinétiques de production de méthane après écrêtage (les cinétiques orange clair ont été écrêtées puis multipliées par la teneur en méthane relevée à la fin du batch). Enfin, la courbe de cumul noir correspond au cumul de méthane produit recalculé d'après la courbe de cinétique marron. Le point final de cette courbe représente la quantité de méthane produit par un batch de ce substrat, à une concentration de $1 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ sur un réacteur de 6L.

Les valeurs d'écrêtage ont été estimées sur les cinétiques de production de biogaz et sont les suivantes : $156 \text{ mL}_{\text{biogaz}}/\text{h}$ pour la carotte et l'ensilage, 176 pour l'herbe, 120 pour le fumier, 400 pour le glycérol. Ces valeurs ont été calculées pour atteindre un BMP cohérent avec les BMP réels des substrats à la fin du traitement des courbes, tout en éliminant les vitesses les plus fortes ne correspondant pas à des vitesses d'origine biologique. Elles ont été estimées de manière empirique, car à ce jour, la quantification du dégazage de CO_2 lors de l'ajout de matière dans les réacteurs reste à approfondir par des mesures in-situ au laboratoire (variabilité en fonction du pH, du substrat, de la taille du ciel gazeux...)

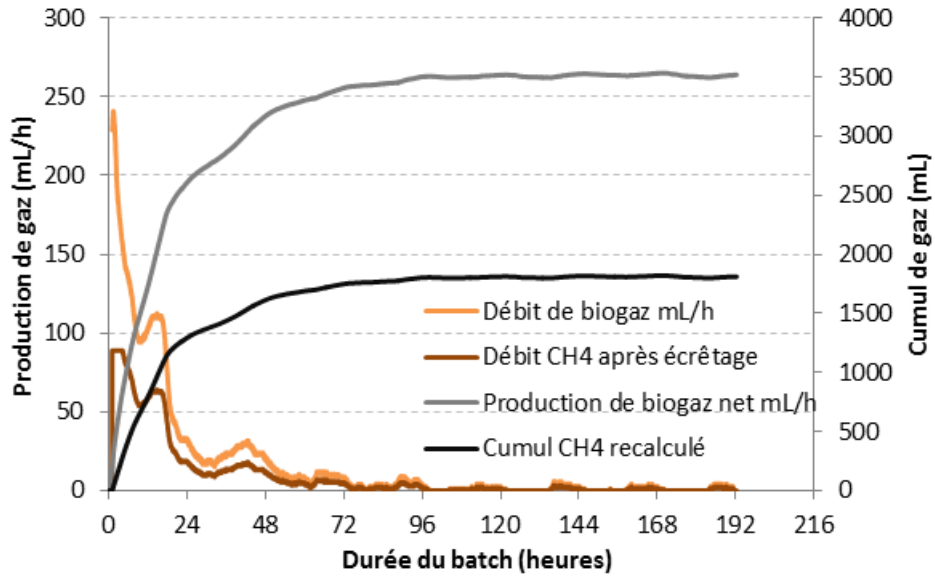


Figure 66 : Traitement des courbes de production de biogaz expérimentales pour obtenir des courbes de production de méthane

Lors des simulations, pour chaque substrat, la répartition de S_1 (fraction rapide) et S_2 (fraction lente) a été calculée par une méthode graphique ; deux droites tangentes à la courbe de cumul recalculé ont été tracées pour dessiner deux vitesses. L'intersection de la droite décrivant la vitesse la plus lente avec l'axe de l'ordonnée détermine une valeur ; cette valeur, ramenée au cumul total, détermine l'apport de S_1 au BMP total et donc la répartition des fractions S_1 et S_2 sur un substrat. La Figure 67 schématise cette méthode graphique.

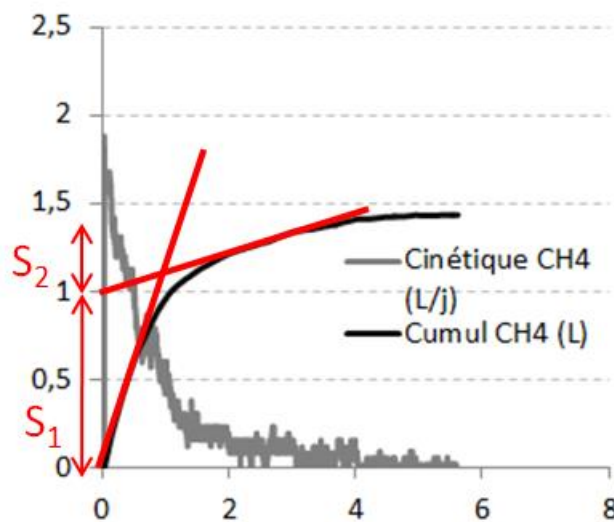


Figure 67 : Schéma de la méthode graphique utilisée pour la détermination des fractions S_1 et S_2 sur un substrat

Les données de concentration totale des boues ($X_1+X_2=14$ g/L), du volume du réacteur V (6L) et de charge appliquée pour chaque fraction S_1 et S_2 ont ensuite été fixées. Les paramètres μ_{1max} , K_{s1} , k_1 ,

k_2 et μ_{2app} ont été réglés pour chaque substrat de manière à ce que la différence des aires sous les courbes de cinétiques simulées et expérimentales soient en-dessous de 5% et que les formes de cinétiques correspondent, visuellement.

Les paramètres k_3 et k_4 , eux, ont été ajustés pour le calage des données et sont restés inchangés pour tous les substrats testés (à une valeur de $7 L_{CH_4}/L_{réacteur \cdot j}$), puisque les réacteurs utilisés pour tous les batchs présentaient les mêmes caractéristiques. Le terme de production endogène n'a pas été utilisé pour ces modélisations car les courbes sont amputées de la respiration endogène. L'hypothèse de la dégradation complète des substrats à la fin de chaque batch a été considérée.

Le Tableau 20 présente les paramètres cinétiques déterminés lors des simulations pour chaque substrat et leur BMP, ainsi que l'erreur sur la quantité de méthane produite. La Figure 68 présente la comparaison entre les courbes simulées et expérimentales de chaque substrat. L'erreur est calculée en comparant les aires respectives sous les courbes de cinétiques simulées et expérimentales.

Tableau 20 : Caractéristiques et paramètres choisis pour les substrats testés en batches

	BMP (mLCH₄/gMV)	%S1	%S2	μ_{1max}	Ks1	μ_{2app}	k1	k2	Erreur (%)
Carotte	315	70	30	0,0084	0,25	0,0082	45	9	4,92
Gazon	230	72	28	0,0038	0,6	0,0036	43	13	1,19
Ensilage de maïs	250	85	15	0,0087	0,6	0,0075	45	10	4,44
Glycérol	333	36	64	0,0250	0,25	0,014	21	20	3,04
Fumier	218	18	82	0,0038	0,20	0,0008	48	24	3,68

Le BMP du lot de fumier en batch (218 mL_{CH₄}/gMV) est plus élevé que ceux qui ont été utilisés expérimentalement (respectivement de 190 et 170 mL_{CH₄}/gMV). La fraction rapide S₁ est majoritaire dans tous les substrats, excepté le fumier et le glycérol (le fumier est en majorité composé de fractions lentement dégradables et la production de méthane du glycérol est plus importante sur sa deuxième fraction). Concernant le glycérol, les vitesses impliquées μ_{max1} et μ_{2app} sont cependant bien plus élevées que sur les autres substrats (d'un facteur 8 environ), ce qui est cohérent avec le fait que le glycérol est un substrat très rapidement dégradable qui ne présente pas de limitation par

l'hydrolyse lors de sa dégradation anaérobie. Sa dégradation totale nécessite moins de temps que les autres substrats ; il suffit d'une journée environ contre 5 pour la dégradation de la carotte (cf. Figure 68). Les paramètres μ_{\max} et μ_{2app} choisis pour la simulation sont décroissants suivant le glycérol, puis la carotte, puis l'ensilage, le gazon et enfin le fumier, ce qui correspond aux vitesses de dégradation respectives de ces substrats. Les paramètres k_1 et k_2 correspondent à l'inverse d'un rendement sur le substrat et influencent la rapidité de dégradation de la matière. La fraction S_1 est bien plus rapidement dégradée que la fraction S_2 sur tous les substrats, sauf sur le glycérol où les deux fractions se consomment à la même vitesse.

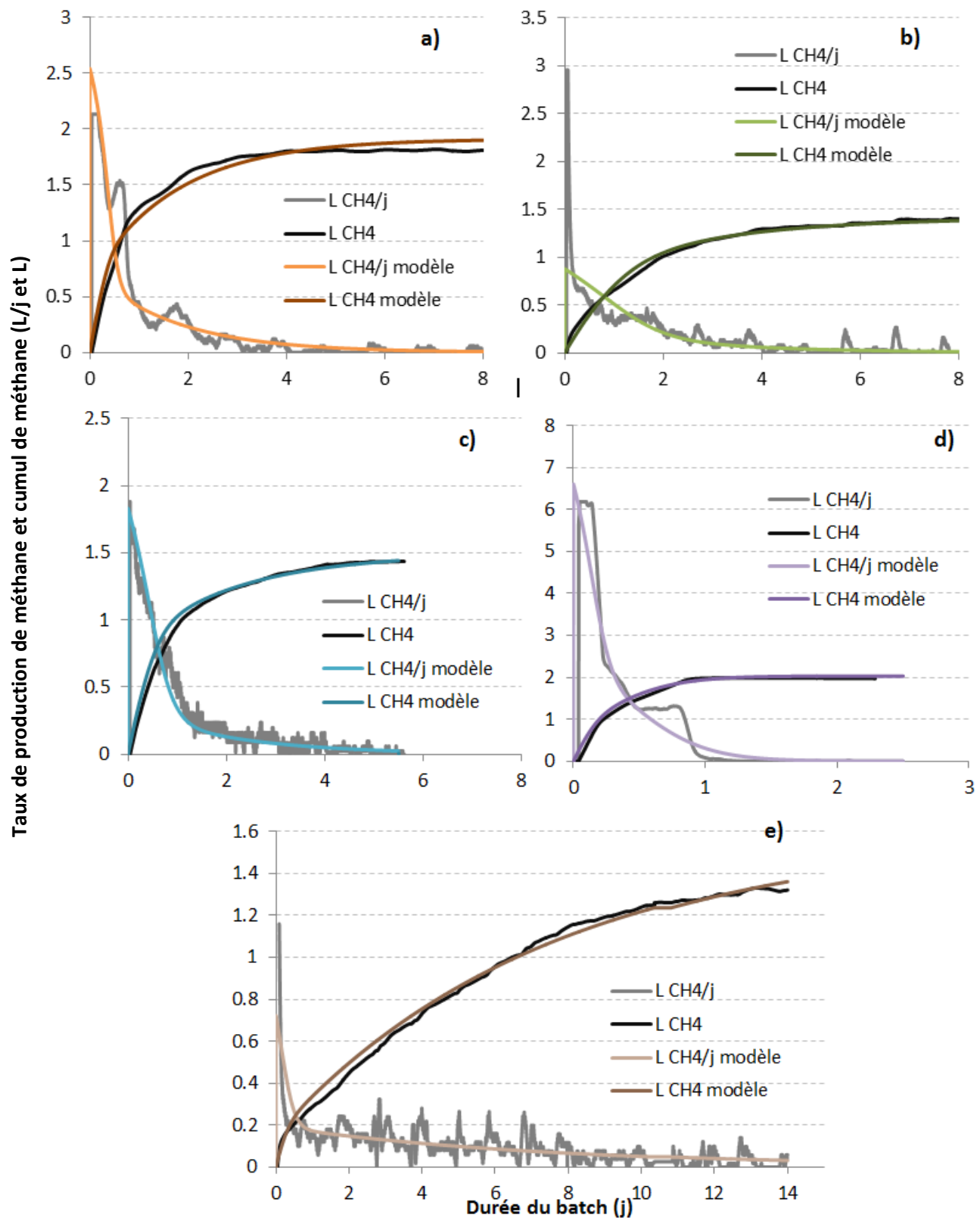


Figure 68 : Comparaison des cinétiques et cumuls de méthane expérimentaux et modélisés pour chaque substrat en batchs de 6L : a) carotte, b) gazon, c) ensilage de maïs, d) glycérol et e) fumier

Les courbes expérimentales traitées et les courbes de production de méthane obtenues à partir du modèle ne montrent que très peu de différence sur la valeur finale (moins de 5% dans tous les cas). Les courbes de production issues des modélisations effectuées sur ces batchs décrivent relativement bien le cumul de méthane produit par un substrat en batch. Sur le glycérol, la structure du modèle n'est pas idéale pour décrire la cinétique de production ; il apparaît en effet deux vitesses distinctes à 6L/j et 1,3L/j, qui peuvent correspondre à deux cinétiques successives (dont l'une d'elles serait la consommation du propionate). Tous les substrats montrés dans cette figure sont entièrement consommés au bout de 8 jours (3 pour le glycérol), sauf le fumier qui est dégradé complètement en 17 jours (la Figure ne représente que 14 jours, au bout desquels la concentration en S_2 est de 0,11 contre 0,82 g/L à $t=0$). Les biomasses X_i dans le réacteur n'ont varié que de façon imperceptible (cf. Tableau 21).

Tableau 21: Valeurs initiales et finales des concentrations pour chaque biomasse dans les batchs de substrats

	Carotte		Gazon		Ensilage		Fumier		Glycérol	
Biomasse	X_1	X_2	X_1	X_2	X_1	X_2	X_1	X_2	X_1	X_2
Initial (g/L)	7,000									
Final (g/L)	7,015	7,029	7,017	7,015	7,018	7,015	7,003	7,029	7,017	7,030

Les valeurs de taux de croissance maximum qui ont été définis sur ces batchs sont donc compatibles avec l'hypothèse de la stabilité de la biomasse observée sur les réacteurs en laboratoire.

3. VALIDATION DU MODELE EN CONTINU : REACTEUR « RAPIDE »

3.1 DETERMINATION DES PARAMETRES SUR UNE SEMAINE-CONTROLE

La première étape de la validation consiste à tester, sur les réacteurs continus, la simulation de la production de méthane en conditions flexibles à partir des paramètres cinétiques des substrats déterminés en batchs. La méthode utilisée est donc la simulation du fonctionnement de chaque réacteur avec les paramètres définis lors des batchs, en superposant les vitesses de chaque substrat S . Sur le réacteur rapide, on a donc 4 biomasses différentes et 4 substrats pour un mélange de base de deux substrats (carotte et gazon). Les quantités de substrat appliquées lors de ces successions de batchs (pseudo-continu) sont alors calculées sur la base de la composition du mélange en apports de MV.

Le volume V du réacteur a été fixé à 10L, les paramètres de croissance μ et K_s et de rendement k de chaque substrat ont été conservés (leurs valeurs sont écrites dans le Tableau 20). Les paramètres de réglage k_3 et k_4 (pour le gazon et la carotte, ce sont les mêmes valeurs), ainsi que la répartition des biomasses X_1 et X_2 , ont été déterminés sur une semaine-contrôle sans surcharge à charge basse ($1,5 \text{ g}_{MV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), selon les valeurs montrées dans le Tableau 22.

Tableau 22: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur rapide

k_3	k_4	k_5	$X_{1\text{carotte}}$	$X_{2\text{carotte}}$	$X_{1\text{gazon}}$	$X_{2\text{gazon}}$
8	8	0,0035	10	10	15	10

La concentration en MV a été mesurée autour de 45 g/L sur ce réacteur (cf. Chapitre III) ; la somme des concentrations des biomasses est donc de 45g/L. La répartition a été réglée pour que les cinétiques simulées correspondent au mieux aux données expérimentales. La biomasse dégradant la fraction « rapide » du gazon est donc légèrement majoritaire ; on peut justifier ce choix avec la proportion majoritaire de cette fraction dans l'alimentation de base (46%). La valeur du paramètre k_9 utilisé pour la simulation de la respiration endogène est de 0,0035 et a été déterminée en faisant correspondre la valeur de la vitesse de production de méthane à la fin de deux jours sans alimentation.

La dégradation de ces 4 fractions a été simulée sur une semaine, avec une alimentation tous les jours sauf le samedi et dimanche. Le prélèvement de digestat pour l'ajustement de la masse durant le lundi a également été pris en compte en retirant 5% (qui correspond à une masse moyenne de 500g sur un réacteur de 10L) de la quantité de biomasse et de matières volatiles.

En ce qui concerne les traitements des courbes expérimentales, les relevés de production de biogaz brut (cinétiques) ont été écartés au-dessus de 1000 mL/h de biogaz (puisque l'on est sûr que les vitesses biologiques peuvent monter jusqu'à ces valeurs, cf. Chapitre IV Section 3.2) et multipliés par la teneur en méthane relevée lors de la journée concernée. Les cumuls de méthane produit ont également été recalculés et les rendements méthane sur chaque semaine utilisée ont été vérifiés de façon à correspondre à la moyenne relevée dans le Chapitre III.

La Figure 69 présente les résultats de simulation et la comparaison entre les courbes expérimentales et modélisées, sur une semaine-contrôle effectuée des jours 103 à 110 à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, avec un rendement méthane de $340 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{g}_{\text{MV}}$. La Figure 70 présente l'évolution des paramètres X_i , S_i et μ_i au cours de la simulation de 10 jours.

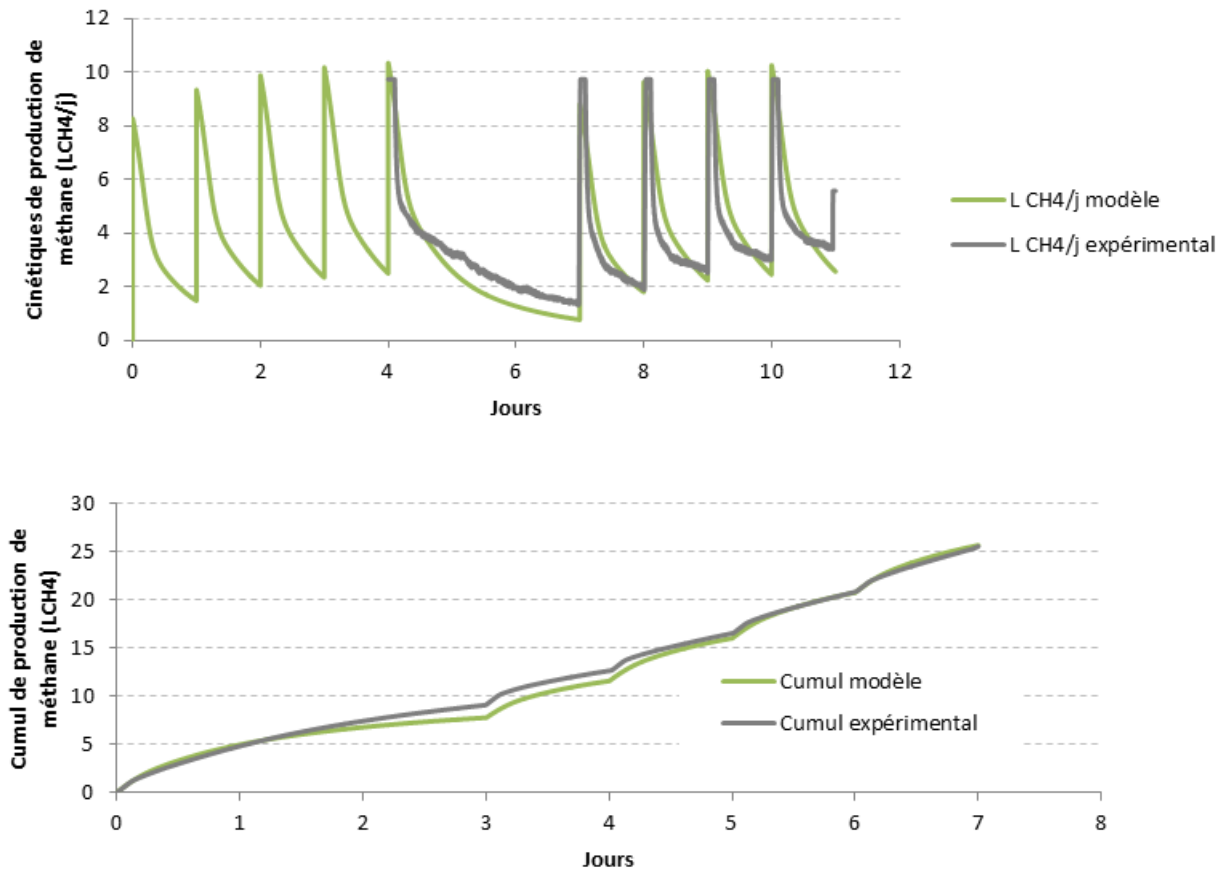


Figure 69 : Comparaison des courbes expérimentales et simulées lors d'une semaine contrôlée du réacteur rapide à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{a}$ a) Comparaison des cinétiques de production de méthane b) Comparaison des cumuls calculés sur une semaine

La simulation a été débutée au jour correspondant au lundi de la première semaine (jour 0) pour simuler les accumulations de substrats jusqu'au vendredi (jour 4), et les courbes simulées et expérimentales ont été comparées sur une semaine à partir du vendredi de la première semaine (jour 4) jusqu'au jeudi de la suivante (jour 11) pour avoir des comparaisons cohérentes et faire correspondre le début de la période expérimentale (vendredi ou jeudi) aux conditions initiales simulées sur ce même jour, après 4 alimentations de base. Les jours 0 à 4 sont donc représentés sur cette simulation pour faciliter la compréhension du lecteur ; sur les prochaines simulations, seules les deux périodes comparables seront affichées sur les comparaisons des cinétiques (donc du jour 4 à 11).

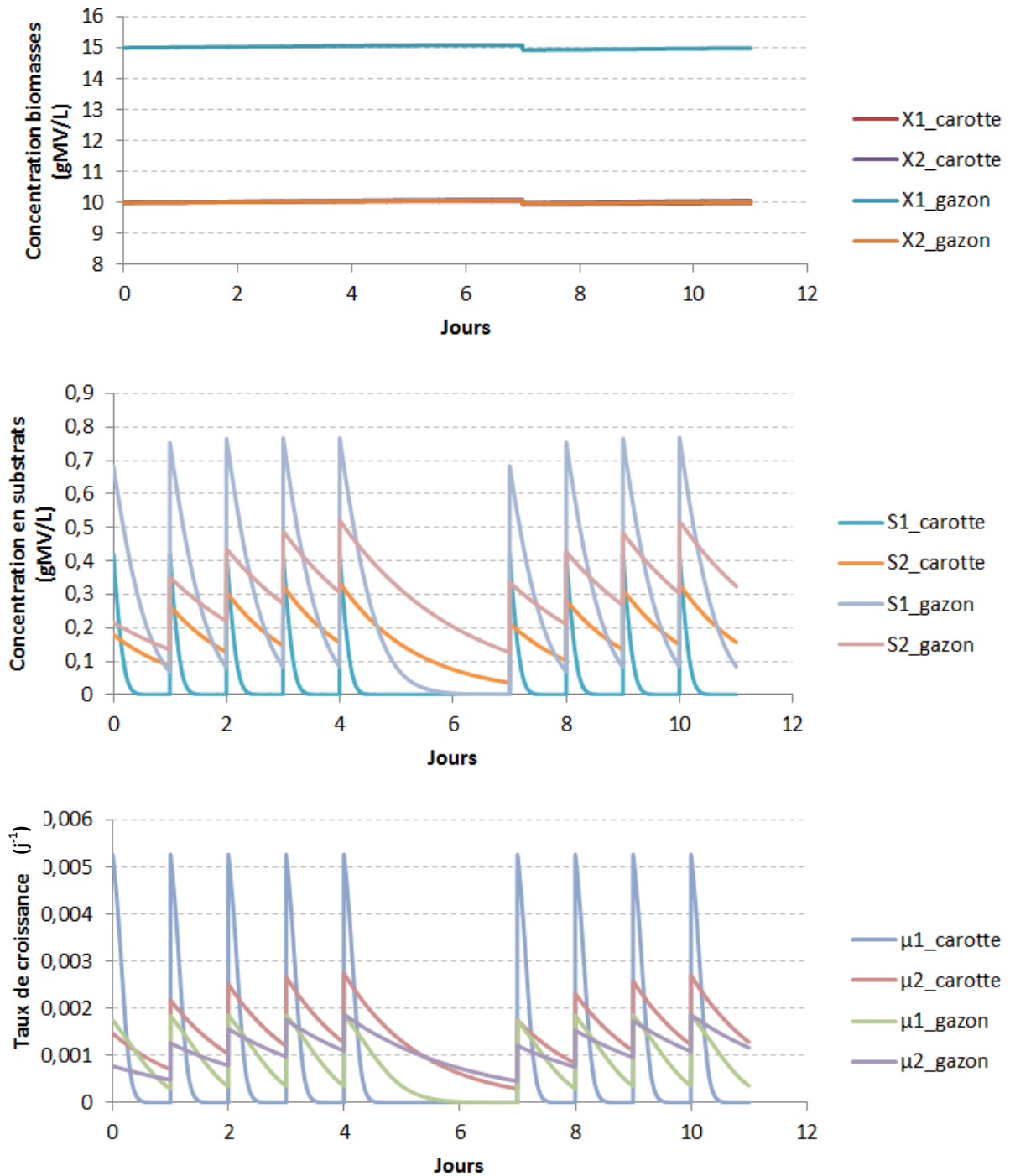


Figure 70 : Courbes simulées des paramètres lors d'une semaine contrôle du réacteur rapide à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ a) Concentration de la biomasse dans le réacteur b) Concentration des substrats dans le réacteur c) Evolution des taux de croissance

Les cinétiques de production de méthane ainsi que le cumul sur une semaine montrent que le modèle décrit relativement bien la production de méthane sur ce réacteur avec le jeu de paramètres

choisis, à la fois au niveau de la vitesse de production et de la quantité finale produite. L'erreur sur le cumul est de 0,47%.

Tout d'abord, la concentration en biomasse ne varie quasiment pas au cours du temps ; la baisse due au prélèvement du digestat s'équilibre avec l'augmentation faible due à la croissance. X_1 , X_2 et X_4 sont en moyenne autour de 10 g/L et X_3 autour de 15 g/L. Cette stabilité dans la concentration de biomasse correspond aux valeurs stables de MV relevées dans le réacteur rapide, qui ont été discutées dans le Chapitre III.

Pour rappel, la proportion de MV provenant de la carotte est de 40% dans le mélange de base. Les fractions sont donc réparties comme suit : sur $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, 0,42 g/L (28%) sont amenés par la fraction rapide de la carotte, 0,18 g/L (12%) par la fraction lente de la carotte, 0,68 g/L (43%) par la partie rapide du gazon et 0,22 g/L (17%) par la fraction lente du gazon. Les proportions dans les différentes fractions sur chaque substrat proviennent du Tableau 20.

La fraction rapidement dégradable de la carotte est consommée en moins d'une journée, la fraction rapidement dégradable du gazon est accumulée à chaque fin de batch à une valeur de 0,1 g/L sur toute la semaine mais est consommée lors du week-end. Les fractions lentement dégradables de la carotte et du gazon s'accumulent dans des proportions faibles (moins de 0,13 g/L à la fin d'un week-end non alimenté). La production de méthane est en effet non nulle lors de la fin de week-end et est assurée par la présence de la fraction lente du gazon dans une faible proportion, et par la production endogène.

Il n'a pas été possible de regrouper des substrats sur une même vitesse de dégradation, même si l'évolution des taux de croissance μ_2 et μ_3 sont proches, puisqu'elles ne sont pas décrites par le même type d'équation (premier ordre et Monod), et par conséquent elles possèdent des pentes différentes.

3.2 VALIDATION DU JEU DE PARAMETRES A CVA HAUTE

Le modèle a été ensuite validé avec les mêmes paramètres que ceux du Tableau 22 (seule la charge appliquée a été modifiée, les proportions d'apports en substrats respectifs a été gardée) lors de semaines contrôle à charge haute et lors de surcharges effectuées soit avec le mélange de base, soit avec un substrat différent (carotte ou ensilage). Sur une charge de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, la fraction rapide de la carotte représente donc 0,7 g/L, la fraction lente de la carotte 0,30 g/L, la fraction rapide du gazon 1,14 g/L, et la fraction lente du gazon 0,36 g/L.

Lors du changement de lot du substrat carotte pour ces essais, la différence sur le BMP étant significative (de 330 à 240 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{MV}}$), le paramètre correspondant au rendement sur la fraction lente de la carotte – donc à la pente de la vitesse de dégradation de cette fraction- a été modifié de façon

à obtenir une production finale en batch (voir Section 2.2.2) correspondant à ce BMP. Cette valeur est passée de 9 à 16 pour obtenir un BMP final de 240 mL_{CH4}/gMV.

La Figure 71 représente les comparaisons entre les vitesses de production et le cumul de méthane sur cet essai. La semaine contrôle est représentative de cette période avec un rendement méthane de 337 mL_{CH4}/gMV et elle a été effectuée lors des jours 459 à 466. Cette fois, le début de la comparaison avec les données expérimentales commence un jeudi (jour 3) et non un vendredi. La simulation prend toujours en compte cinq alimentations et deux jours non alimentés (jours 3 à 10) et les cumuls sont calculés sur cette période (sur le graphe, les jours 0 à 7 correspondent aux jours 3 à 10 des cinétiques).

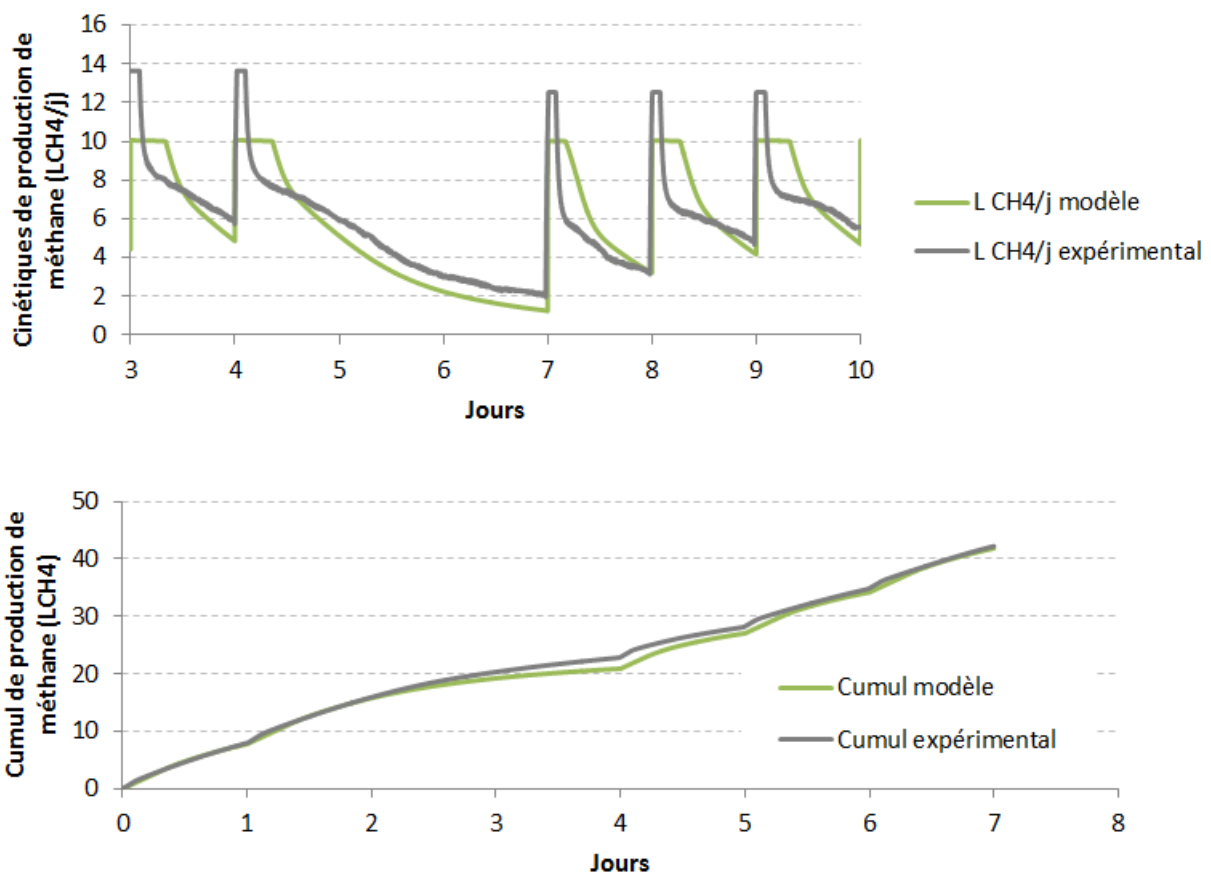


Figure 71 : Comparaison des cinétiques et cumuls de production de méthane du réacteur rapide, lors d'une semaine contrôle à une CVA de 2,5 gMV.L⁻¹.J⁻¹

Les concentrations en biomasse X n'ont pas changé, puisque l'on n'a pas observé de variation de taux de MV dans le réacteur au cours du changement de CVA de base. Elles sont identiques au cas précédent et leur évolution est très faible en une semaine (elle n'atteint que 1,3% au maximum, sur la biomasse X₂-carotte). Les paramètres de transfert n'ont pas été changés non plus, de même que les paramètres de rendement sur les substrats. La seule modification qui a été apportée au modèle a été l'introduction d'une limitation artificielle de la production à 10 L_{CH4}/j, correspondant à la

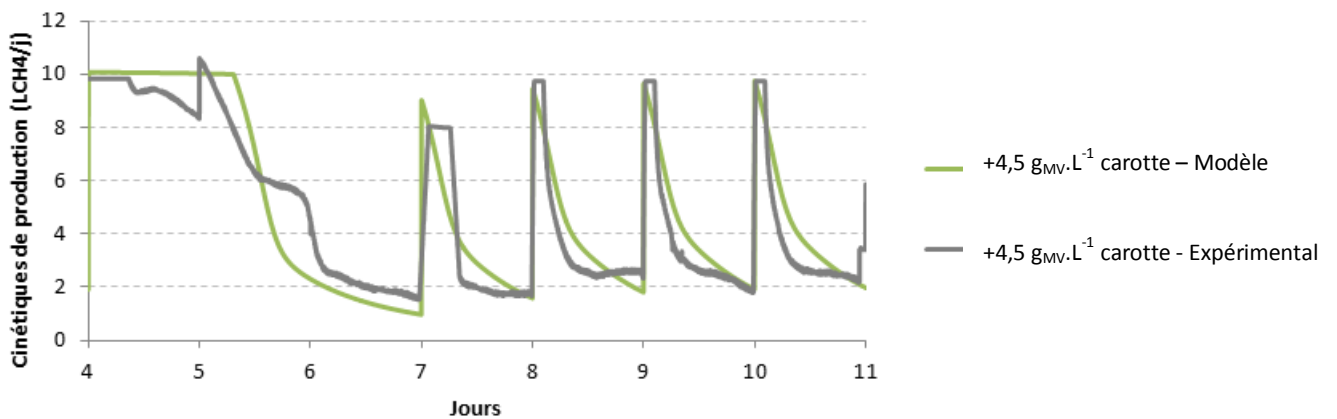
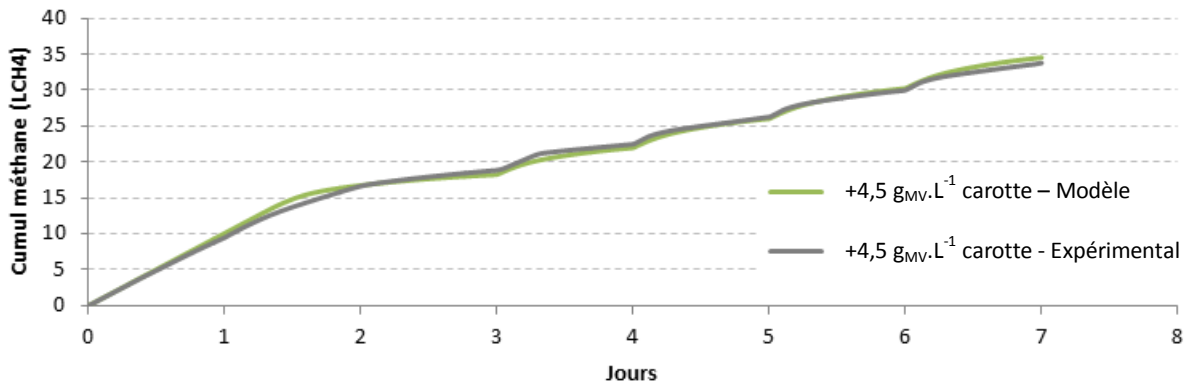
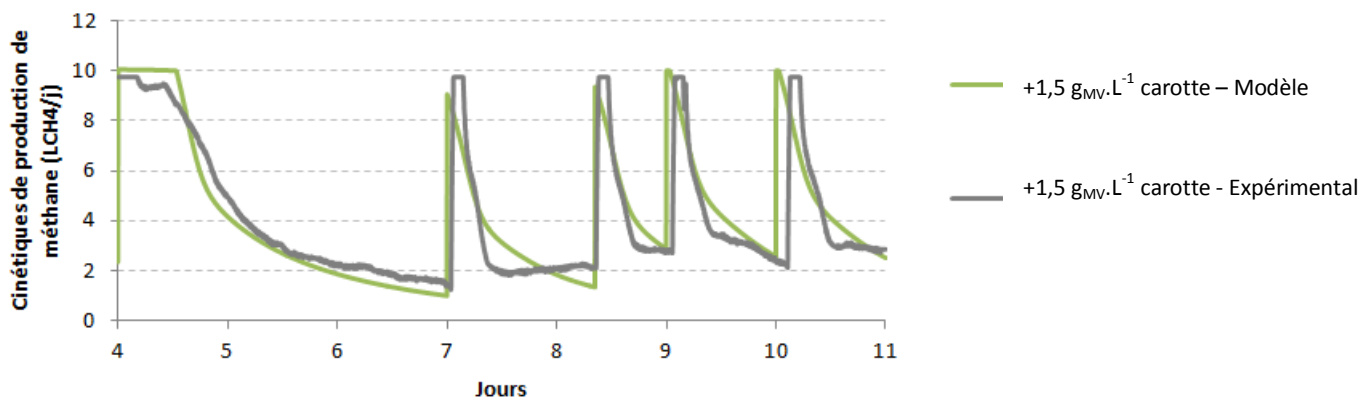
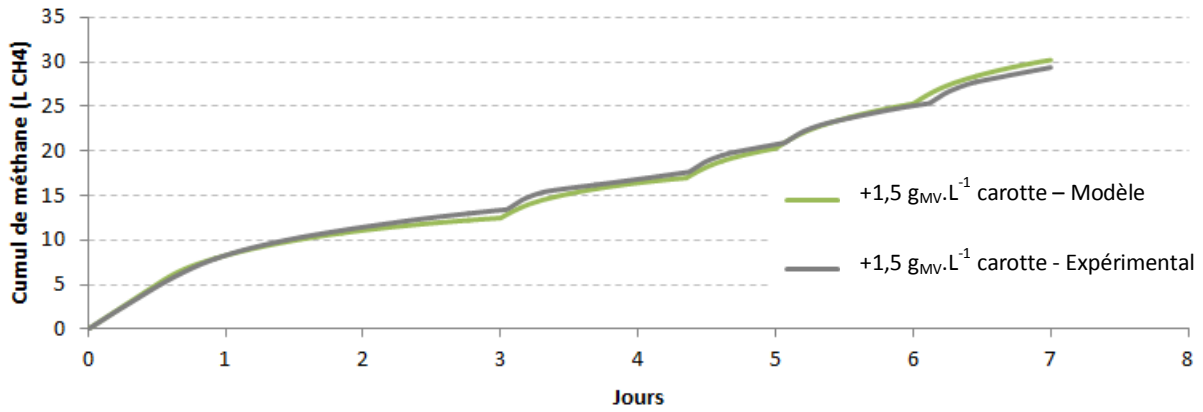
production maximale en un jour de méthane sur le réacteur rapide (cf. Chapitre IV). Cette limitation a été ajoutée pour mieux décrire les cinétiques de production de méthane, au regard des résultats obtenus sur le réacteur rapide et décrits dans le Chapitre IV. Pour rappel, une limite de $10L_{CH_4}/j$ avait été observée, quel que soit le substrat solide et la charge appliquée au réacteur. La production de méthane a donc été artificiellement limitée par les vitesses de croissance, qui sont limitées aux valeurs correspondantes au moment où la production de méthane est égale à $10L_{CH_4}/j$ sur ce réacteur (même si les courbes expérimentales peuvent présenter des maxima à un peu plus de $10L_{CH_4}/j$, résultats de l'écrêtage qui n'est qu'une estimation des vitesses). Par conséquent, la dégradation du substrat est menée à ces vitesses limitées durant le temps où la production de méthane atteint $10L_{CH_4}/j$.

3.3 VALIDATION EN CONDITIONS FLEXIBLES

En gardant le jeu de paramètres déterminé aux étapes précédentes (cf. Tableau 22) et validé sur des semaines-contrôle, des simulations ont été réalisées sur des semaines présentant une surcharge, en faisant varier les substrats utilisés, l'intensité des surcharges appliquées et la charge de base du réacteur rapide. Les substrats testés sont le mélange de carotte et de gazon, la carotte seule, et l'ensilage de maïs, qui ont des vitesses de dégradation proches (cf. Tableau 20). Les charges de base sont soit de $1,5 g_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$, soit de $2,5 g_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$ et les surcharges appliquées vont de $+1,5$ à $+5,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ pour la carotte, et de $+2,5$ à $+3,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ pour les autres substrats. Lors de tous les essais présentés, il a été porté une attention particulière à la vérification des variations des biomasses X_i , et à l'accumulation des substrats de surcharge, qui était nulle à la fin d'une simulation quelle que soit la surcharge appliquée. Lors de ces surcharges réalisées sur le réacteur rapide, toute la surcharge était consommée sur une semaine.

3.3.1 VALIDATION A CVA BASSE

La Figure 72 présente la comparaison des cumuls simulés et expérimentaux de quatre surcharges, respectivement $+1,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ et $+4,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ avec de la carotte, et $+2,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ et $+3,5 g_{MV} \cdot L^{-1}$ avec le mélange carotte-gazon (dans les mêmes proportions que l'alimentation de base), le tout à une charge de base de $1,5 g_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$. La surcharge est appliquée à $t=0$, un vendredi, et est suivie de deux jours sans alimentation.



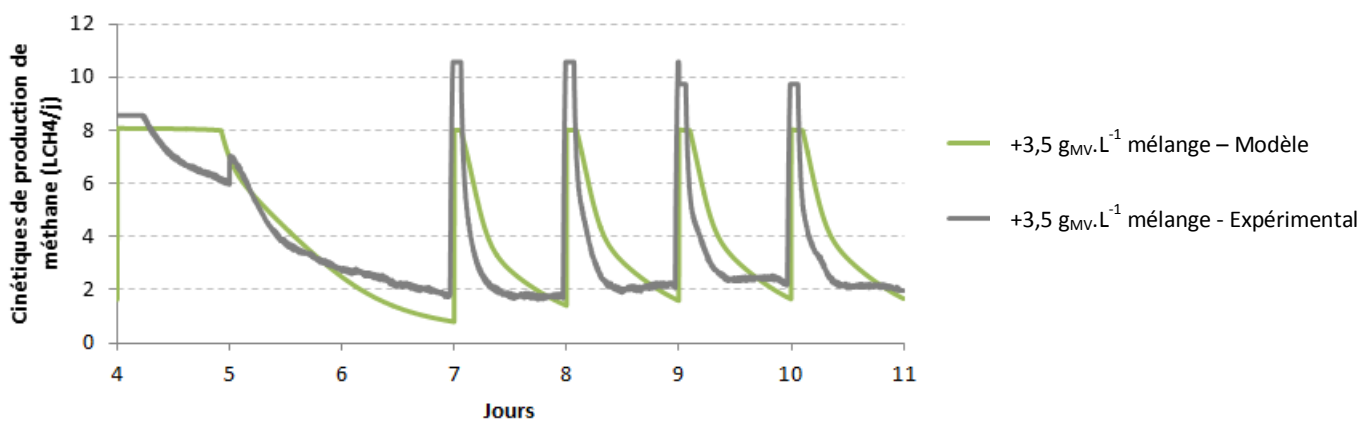
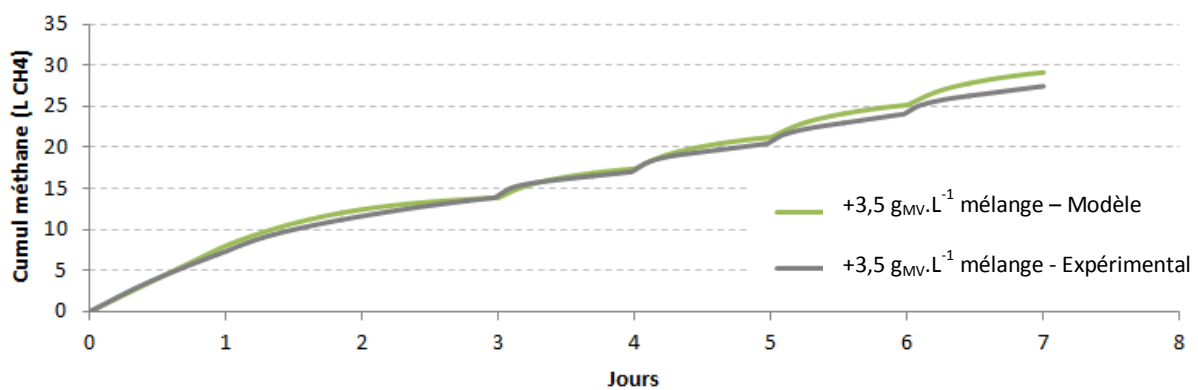
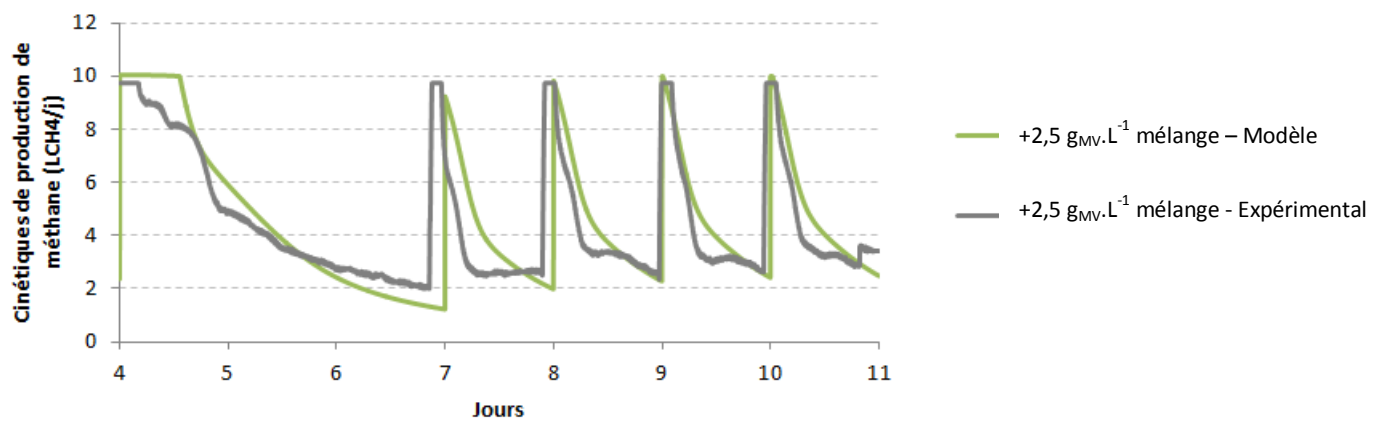
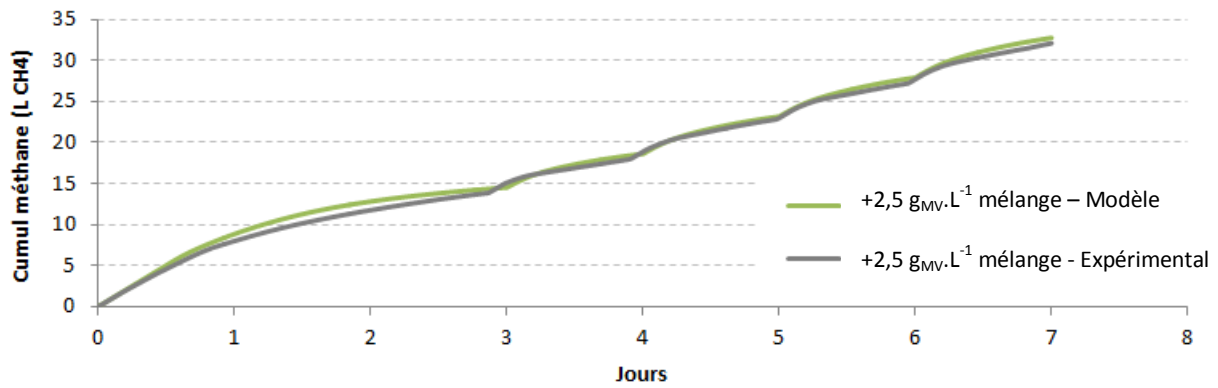


Figure 72 : Comparaison des cumuls et des cinétiques expérimentaux et simulés du méthane produit par le réacteur rapide, à une CVA de $1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, soumis à des surcharges avec des carottes de a) $+1,5$, b) $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, et avec le mélange de c) $+2,5$ et d) $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les erreurs sur le cumul total de méthane produit sur une semaine sont respectivement de 3%, 2%, 2% et 5%. Les quantités de matière introduites simulées sont donc cohérentes avec les données expérimentales et les paramètres choisis avec les données des batchs retranscrivent bien la dégradation des substrats alimentés à ce réacteur jusqu'à une concentration dans le réacteur de $6 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$. La limitation des vitesses de croissance pour un plafonnement de la production de méthane à $10 \text{ L}_{\text{CH}_4} / \text{j}$ de réacteur par jour est efficace et permet au modèle de décrire avec précision la production de méthane sur un réacteur surchargé ponctuellement à charge basse. Cette limite a été modifiée à $8 \text{ L}_{\text{CH}_4} / \text{j}$ pour la simulation de la surcharge de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le mélange de base ; elle a en effet été menée lors du premier temps de rétention du réacteur, lorsque la limite maximale était plutôt aux alentours de $800 \text{ mL}_{\text{CH}_4} / \text{L} \cdot \text{j}$ (cf. Chapitre IV). Les paramètres de croissance déterminés en batchs sur des boues acclimatées sont adaptés à la simulation de ce réacteur, ainsi qu'aux surcharges effectuées avec les deux substrats dont le mélange de base est composé.

3.3.2 VALIDATION A CVA HAUTE

La Figure 73 présente les résultats de simulation obtenus avec des surcharges de, respectivement, $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le mélange de base gazon-carotte, et $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de la carotte, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. De même que précédemment, le jeu de paramètres a été gardé constant (cf. Tableau 22), seule la charge appliquée au réacteur a varié selon les surcharges appliquées.

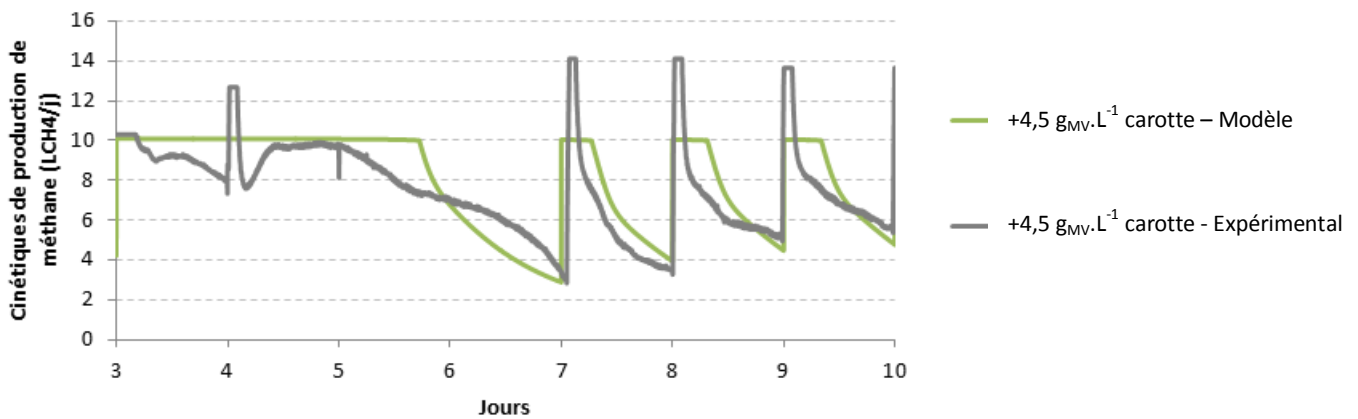
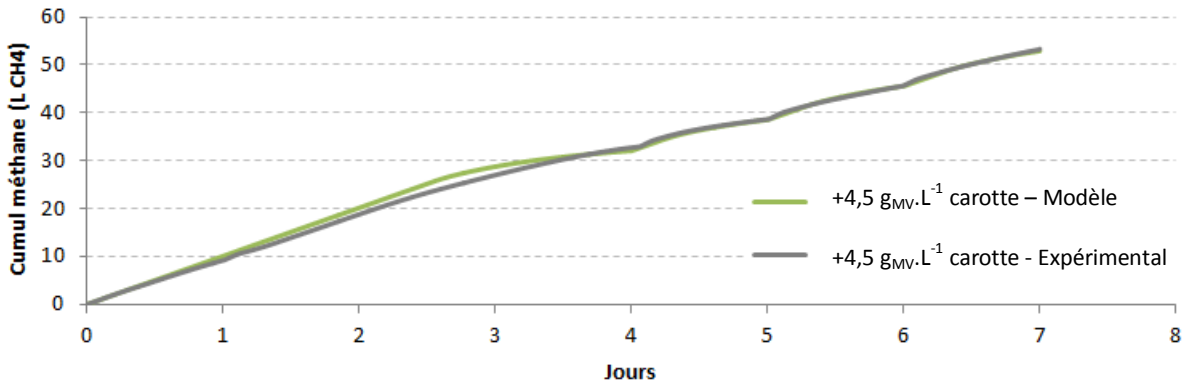
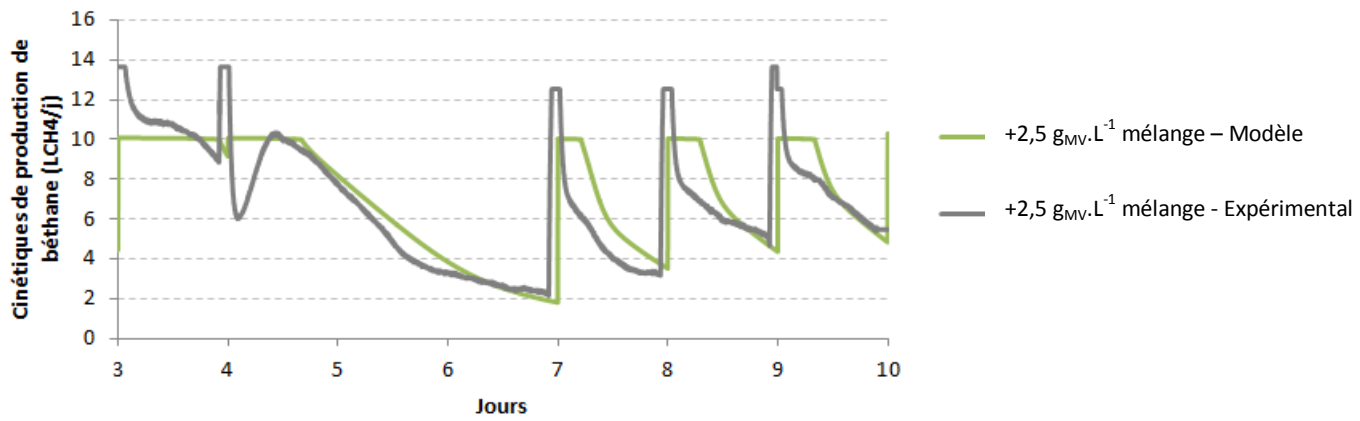
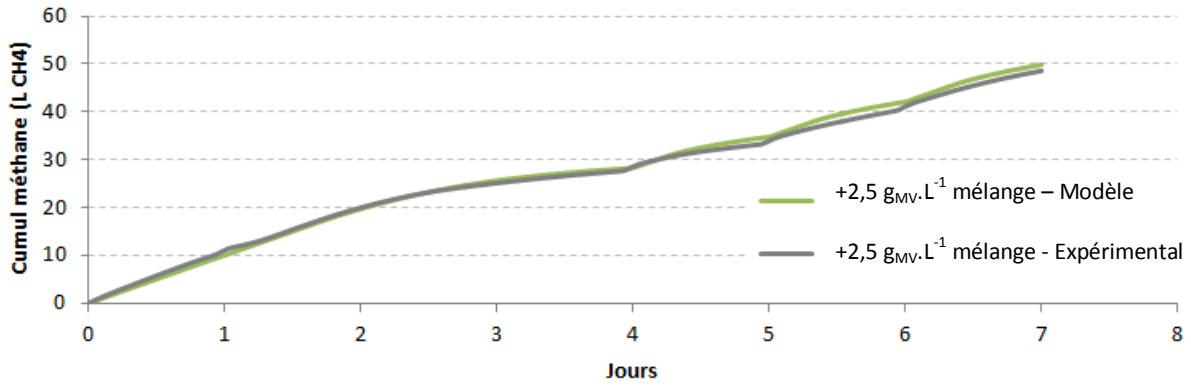


Figure 73 : Comparaison des cumuls expérimentaux et simulés du méthane produit par le réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$, soumis à des surcharges a) $+2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le mélange de base et b) $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec des carottes

Les erreurs respectives sont de 2%, et 1% sur le total cumulé de méthane produit. Le modèle décrit précisément la production de méthane sur ce réacteur jusqu'à une concentration initiale de $7 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t=0$.

Une simulation d'une surcharge de $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de la carotte sur la CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ a été également effectuée. La Figure 74 représente la comparaison des cumuls et des cinétiques sur cette surcharge. Un écart est observé sur la surcharge de $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$, le modèle décrivant sur les jours 0 à 3 une cinétique de production plus importante que l'expérimentale (4 L de différence au plus sur un réacteur de 10L au bout de 3 jours, quand il n'y avait que 2 L de différence sur l'essai précédent au même moment).

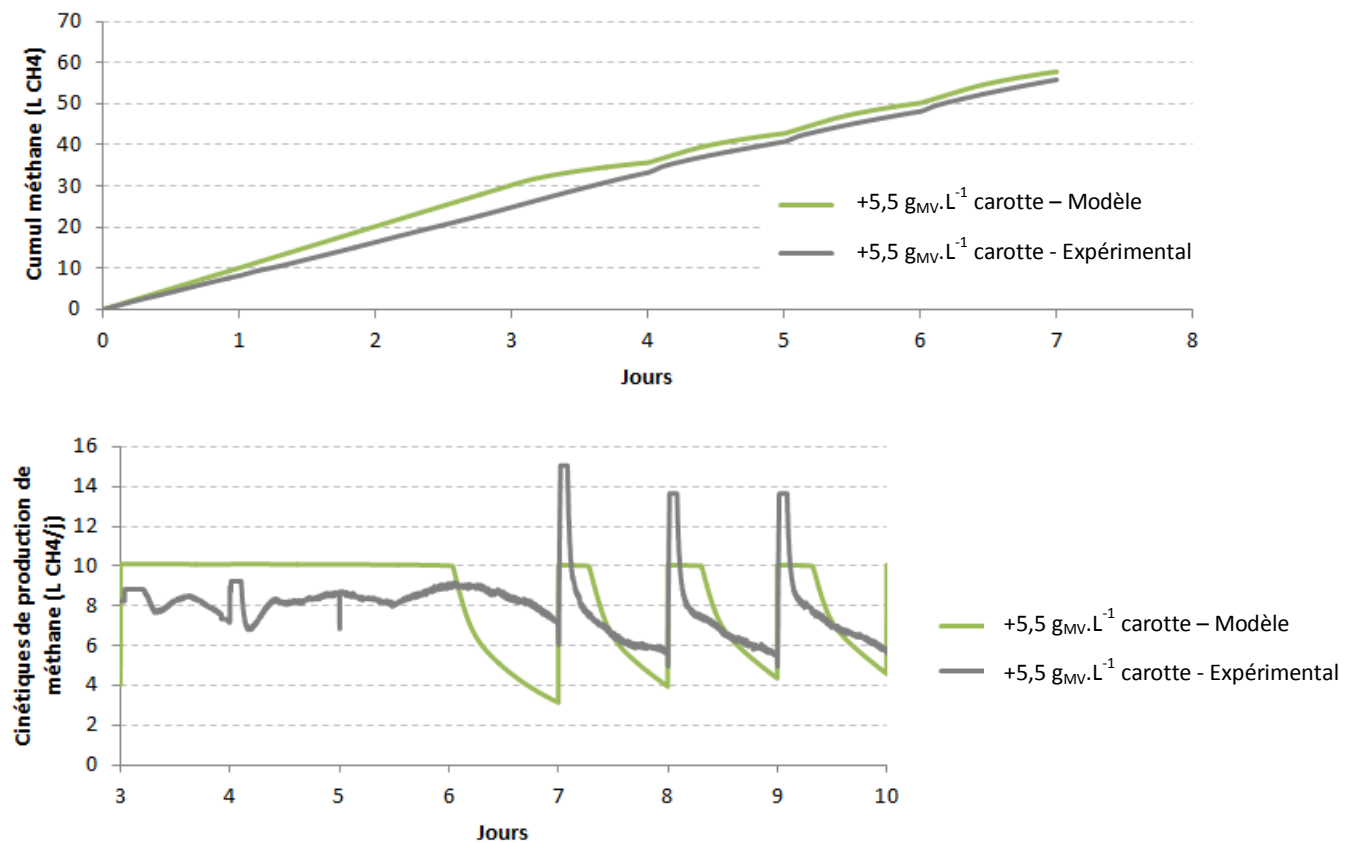


Figure 74 : Comparaison des cumuls de méthane et des cinétiques simulées et expérimentales du réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et soumis à une surcharge de $+5,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ en carottes

Cette différence s'explique par le plafonnement des cinétiques de production lors des trois premiers jours après la surcharge ; en effet, lors de cette surcharge, il y a eu une accumulation notable des AGV qui a retardé la production de méthane et modifié le plafond de production, qui était plutôt aux alentours de $9 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{j}$ sur les 3 premiers jours. Or, le modèle ne prend pas en compte cette

accumulation puisqu'il n'y a pas d'étape correspondant à la production d'AGV comme intermédiaires de réaction. Il est donc logique que le modèle présente une légère déviation à cette charge.

3.3.3 DEGRADATION D'UN SUBSTRAT ABSENT DU MELANGE DE BASE AVEC DES CINÉTIQUES PROCHEs

Un « nouveau » substrat, l'ensilage de maïs, a également été testé en surcharge. Ce substrat possède des vitesses μ relativement proches des substrats dont la dégradation a été jusqu'ici simulée sur le réacteur (cf. Tableau 20). Il a été possible, dans ce cas, de regrouper les fractions de ce substrat avec des fractions déjà présentes dans le réacteur.

La fraction rapide de l'ensilage rajoutée en surcharge a été additionnée à la fraction rapide de la carotte S_1 qui possède des paramètres de croissance similaires (le μ_1 dans le réacteur atteignait 0,0055 au début d'un batch à la CVA de $2,5 \text{ g}_{MV} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et le μ_1 de l'ensilage au début d'un batch atteint la valeur de 0,0067). Ces valeurs sont relativement proches et elles sont décrites par la même dynamique de Monod avec les paramètres de croissance et de rendement k (égaux à 45).

De la même manière, la fraction lente de la surcharge avec l'ensilage a été rajoutée au substrat S_4 (donc à la partie lente du gazon), avec des valeurs comparables de μ en début de batch à ces charges de 0,0039 et 0,0030 respectivement. Les coefficients de rendement impliqués sont également proches (13 et 10) et la dégradation de ces substrats est décrite par une équation d'ordre 1. La Figure 75 représente la comparaison des cinétiques et des cumuls de méthane produits lors de cette surcharge de $+3,5 \text{ g}_{MV} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de l'ensilage.

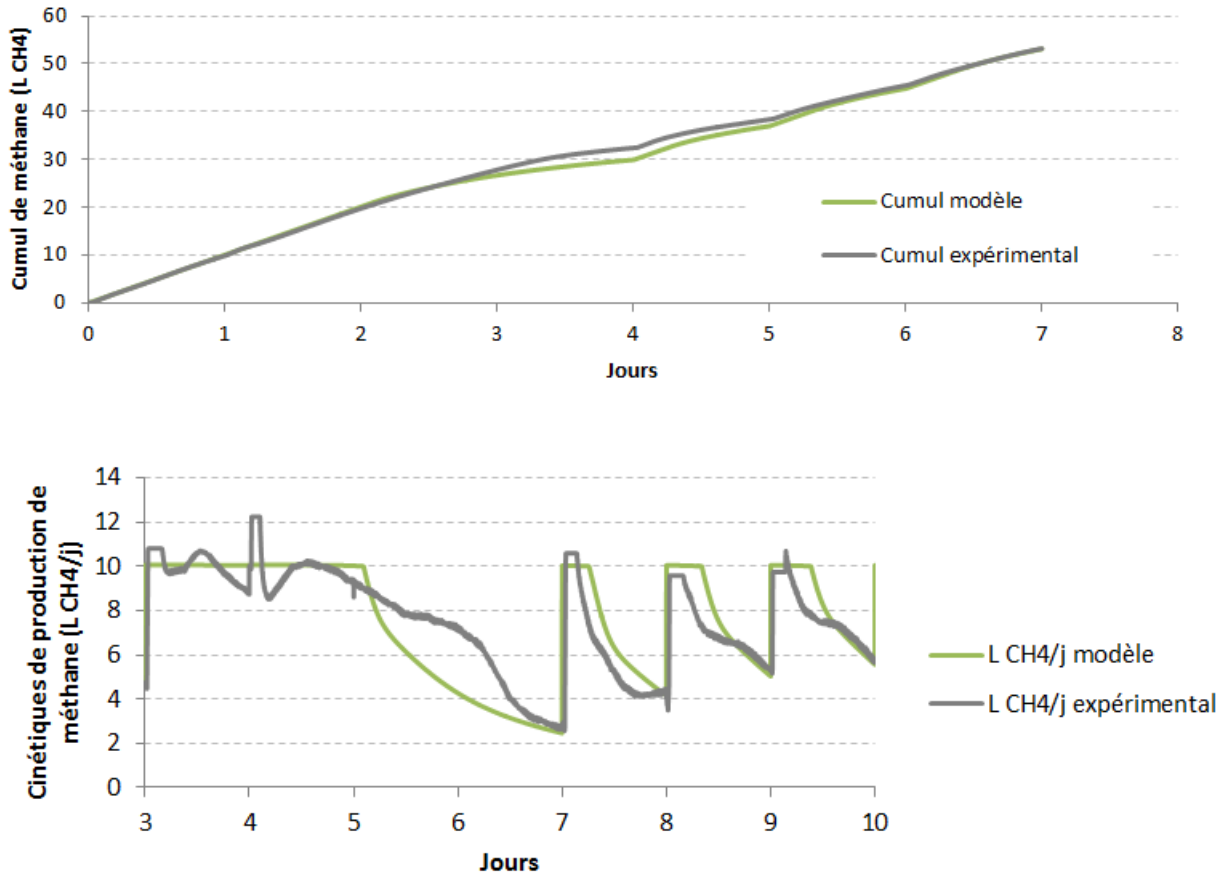


Figure 75 : Comparaison des cumuls et des cinétiques de production de méthane simulées et expérimentales sur le réacteur rapide, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et soumis à une surcharge de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de l'ensilage lors du jeudi

L'erreur sur le cumul final est de 0,2%, ce qui indique une bonne précision dans la caractérisation de la matière volatile de la surcharge. Un léger écart de cinétiques est visible sur les jours 3 et 4 sur le cumul (5 et 6 sur les cinétiques). Les cinétiques expérimentales sont plus élevées, ce qui traduit une consommation plus étalée dans le temps que celle de la simulation (au jour 6, on observe en effet une cinétique de 7L/j contre 4L/j sur la simulation). La vitesse de dégradation de la partie lentement dégradé de l'ensilage est donc légèrement surestimée, même si en termes de BMP l'assimilation des deux fractions impliquées à des substrats présents dans le réacteur produit un résultat correct. Dans le Chapitre IV, la similarité biochimique entre l'ensilage et le mélange gazon-carotte a été soulignée et permet d'appuyer ce choix pour la simulation de dégradation des substrats semblables.

Il a donc été démontré dans cette partie que le modèle était adapté à la simulation de la production de méthane sur un réacteur alimenté avec des substrats rapidement dégradables, ayant des vitesses de dégradation proches (carottes, gazon, ensilage de maïs). Les données expérimentales ont montré que la limite de production, sur ce réacteur et avec ces substrats était quelle que soit la charge appliquée de $10 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{j}$. Cette limite a été introduite dans le modèle sous forme d'une équation limitant les vitesses μ dans le réacteur une fois cette valeur de $10 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{j}$ atteinte. Un seul jeu de

paramètres a pu décrire de façon précise le comportement du réacteur avec 3 substrats rapidement dégradables, et suite à des surcharges appliquées allant de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$ à $+4,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$, et à deux charges de base différentes.

4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

4.1 ALIMENTATION AVEC DES SUBSTRATS A CINETIQUES DIFFERENTES

En ce qui concerne le glycérol, les paramètres déterminés en batch ne permettent pas a priori le regroupement des substrats avec les fractions déjà présentes dans le réacteur. Les vitesses de croissance impliquées sont de l'ordre de 2,5 fois celles de la carotte. Une simulation a été menée en intégrant la surcharge de matière amenée par le glycérol comme un substrat S_1 , qui possède la vitesse de dégradation la plus élevée dans le réacteur. Ce substrat a été assimilé sur une seule fraction, malgré qu'il en ait deux (cf. Tableau 20) par approximation. La Figure 76 présente la comparaison des cinétiques de production et de cumul sur une semaine après une surcharge effectuée avec le glycérol sur le réacteur rapide.

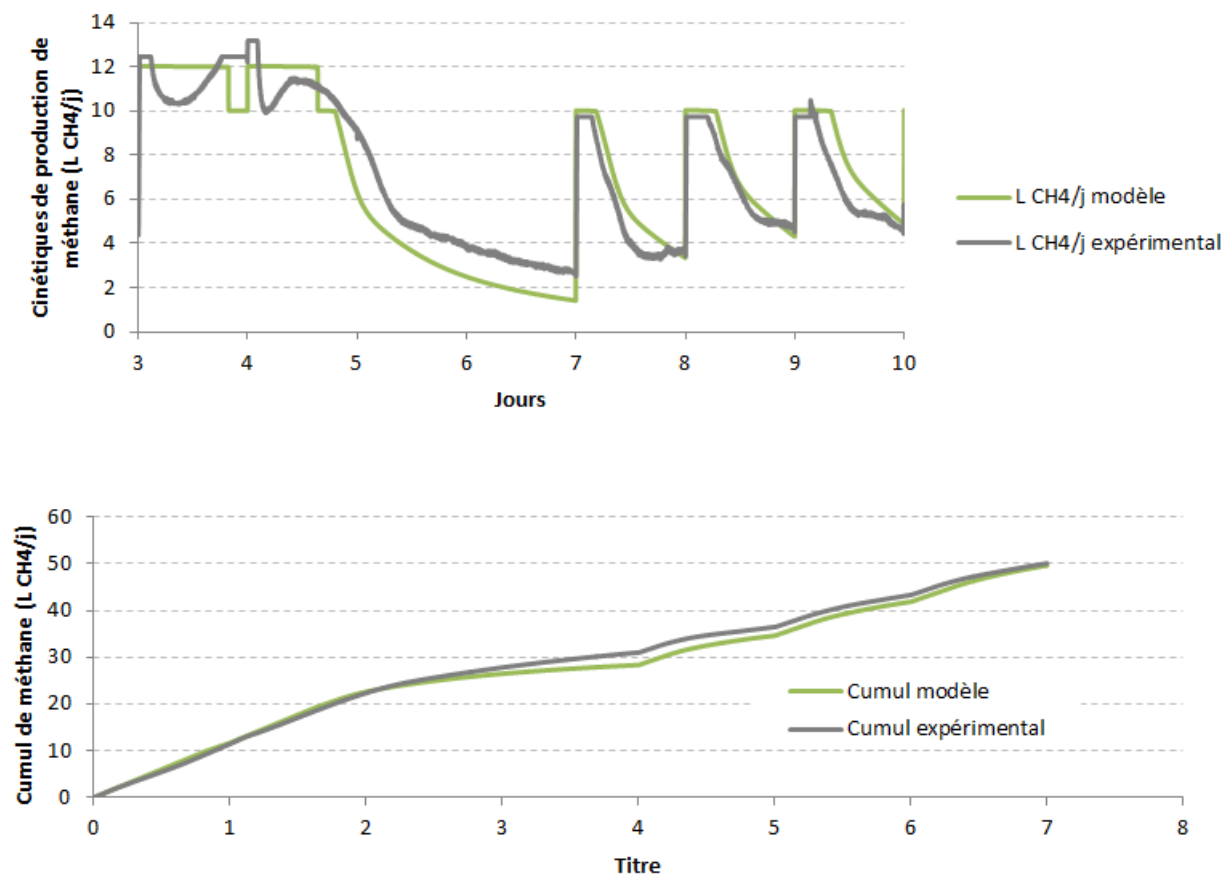


Figure 76: Comparaison des cinétiques et cumuls de production de méthane simulées et expérimentales du réacteur rapide à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ soumis à une surcharge de $+2,5 \text{ g}_{\text{DCO}}/\text{L}$ avec du glycérol

Cette simulation a été menée en rajoutant la surcharge appliquée entièrement au substrat S_1 , dont les vitesses μ sont les plus élevées de toutes les fractions présentes dans le réacteur. La quantité ajoutée a cependant été ajustée ; lors de la surcharge, $+2,5g_{DCO}/L$ ont été ajoutés. Or, sur le substrat S_1 , les paramètres déterminent le rendement méthane à $220 \text{ mL}_{CH_4}/gMV$ (soit 70% du BMP total de la carotte, produit par $S_{1_carotte}$). Le rendement de la DCO appliquée avec le glycérol étant de $350 \text{ mL}_{CH_4}/g_{DCO}$, la quantité équivalente en MV à appliquer en surcharge dans la simulation pour obtenir un bilan méthane correct est de 1,59 fois supérieure, soit de $3,97 \text{ gMV}$ « équivalent »/L.

La limitation a également été relevée à $1200 \text{ mL}_{CH_4}/L_{réacteur-j}$ durant les deux premiers jours après la surcharge, puisque la limite de production du réacteur a atteint cette valeur expérimentalement (cf. Chapitre IV). La hausse de cette limite de production était due à la structure simple du glycérol.

La Figure 76 montre que dans ce cas, le cumul de méthane total au bout d'une semaine présente une erreur de moins de 2% avec les données expérimentales. Les cinétiques sont correctes en comparaison des données expérimentales mais il existe toujours un léger décalage lors des jours non alimentés.

Cette simulation repose donc sur l'hypothèse que les biomasses présentes dans le réacteur peuvent dégrader l'apport de glycérol, mais avec des vitesses qui sont inférieures à celles qui ont été déterminées par les batchs (dont la biomasse, rappelons-le, a été acclimatée). Nous avons vu dans les Chapitres IV, V et VI précédents que les vitesses de dégradation d'un « nouveau » substrat dépendaient des substrats constituant l'alimentation de base des réacteurs ; la carotte est dégradée plus lentement en général sur le réacteur lent que sur le réacteur rapide, à $150-200 \text{ mL}_{CH_4}/L.j$ contre $600-650 \text{ mL}_{CH_4}/L.j$. Le réacteur intermédiaire dégrade la carotte à une vitesse de production maximale d'environ $400 \text{ mL}_{CH_4}/L.j$. Il a cependant été possible de visualiser des productions maximales autour de $630 \text{ mL}_{CH_4}/L.j$ sur les réacteurs lent et intermédiaire, sur quelques surcharges seulement ; ces changements sont certainement dus aux changements de conditions induits dans le réacteur après de fortes surcharges en carottes (dilution de l'azote ammoniacal notamment, qui peut inhiber certaines méthanogènes). Les réacteurs lent et intermédiaire présentent en effet des concentrations en azote ammoniacal beaucoup plus hautes que le réacteur rapide. Cette hypothèse selon laquelle la biomasse d'un réacteur dégrade plus lentement des substrats auxquels elle n'est pas acclimatée est donc plausible, et il sera donné dans la Section 4.2 plusieurs pistes de discussion pour l'intégration de cette hypothèse dans le modèle.

4.2 ALIMENTATION AVEC DES SUBSTRATS LENTEMENT DEGRADABLES

4.2.1 REACTEUR INTERMEDIAIRE, CVA DE BASE

Le Tableau 23 décrit les paramètres de réglage respectifs utilisés pour ce réacteur. Les μ utilisés sont ceux du Tableau 20 pour les substrats fumier et gazon (il n'y a pas eu de regroupement des vitesses).

Tableau 23: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur intermédiaire

k_3	k_4	k_5	$X_{1\text{fumier}}$	$X_{2\text{fumier}}$	$X_{1\text{gazon}}$	$X_{2\text{gazon}}$	$k_{2\text{fumier}}$
8	8	0,0055	15	5	24	10	31

La concentration en biomasse totale était de 54g/L. Pour le fumier, de la même manière que sur la carotte, le BMP du substrat simulé a été ajusté avec le paramètre de rendement k associé à la fraction lente du substrat. Le k_2 du fumier a en effet été corrigé de 28 à 31; le substrat dégradé en batch avait un BMP mesuré beaucoup plus important de 228 mL_{CH4}/gMV, contre 190 et 170 mL_{CH4}/gMV sur les lots utilisés en réalité. Les limitations des cinétiques sont restées à 10L_{CH4}/j.

La Figure 77 présente les comparaisons entre les cumuls et les cinétiques de production de méthane lors de deux semaines contrôle (une à CVA basse et une à CVA haute) du réacteur intermédiaire. Les rendements méthane sur chaque semaine contrôle expérimentale sont respectivement de 285 et 277 mL_{CH4}/gMV (cf. Chapitre III).

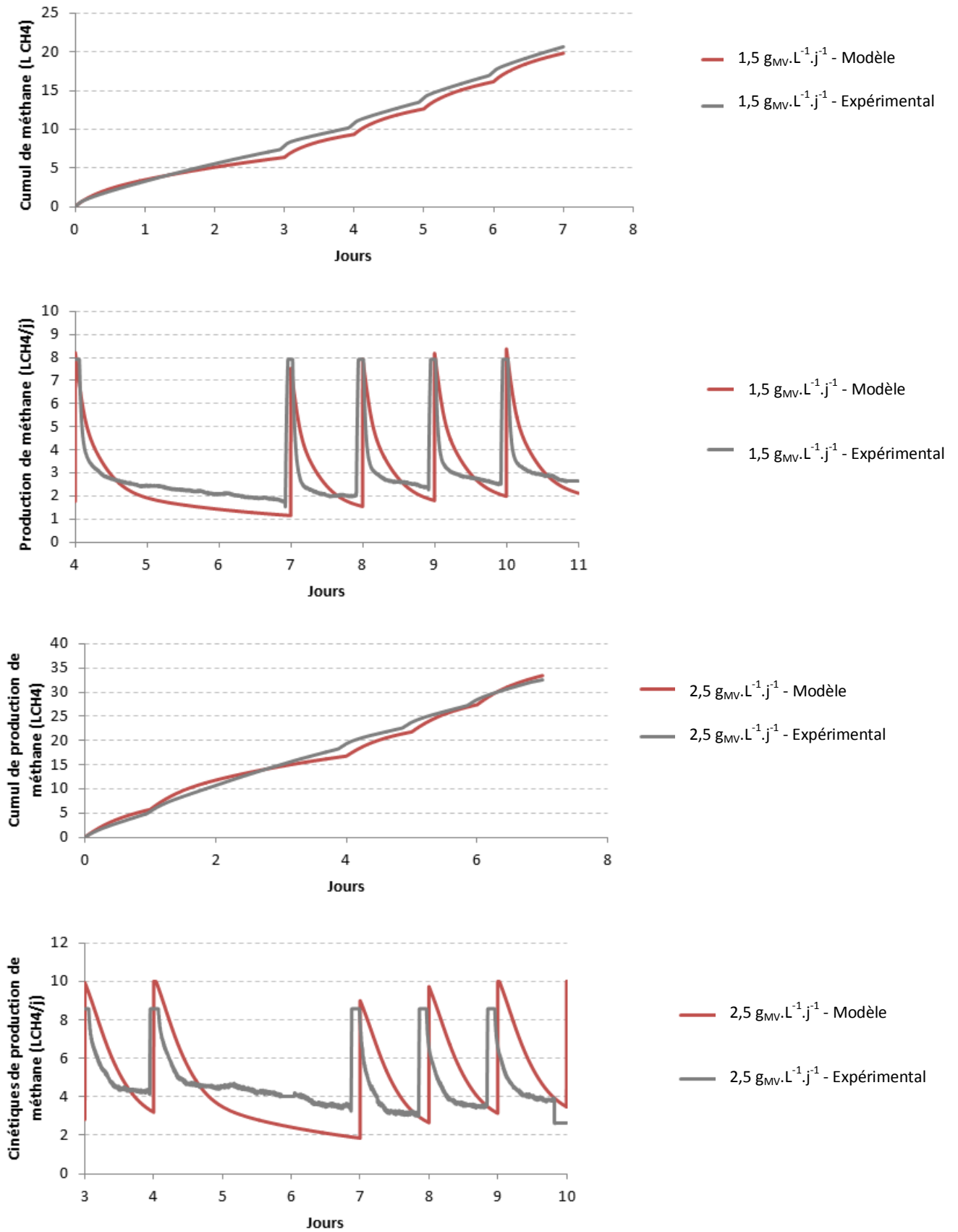


Figure 77 : Comparaison des cinétiques et cumuls simulés et expérimentaux de méthane sur le réacteur intermédiaire à des CVA de 1,5 et 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹

La Figure 77 nous montre que, pour le réacteur intermédiaire, le bilan méthane est correct à moins de 4% d'erreur sur les deux charges. En revanche, on note une déviation des cinétiques simulées, notamment lors du week-end non alimenté. Les cinétiques simulées diminuent plus vite que les cinétiques expérimentales, les vitesses de dégradation des fractions lentes semblent plus rapides en simulation qu'elles ne le sont dans les données. Le k_5 de la respiration endogène a été augmenté (à 0,0055) par rapport au réacteur rapide (0,0035), mais il ne permet pas encore de caler parfaitement les cinétiques.

Pour tenter de mieux comprendre d'où venait cette différence sur la vitesse de dégradation des fractions lentes, des simulations comparant la digestion du fumier seul dans le réacteur lent ont été menées dans les sections suivantes.

4.2.2 REACTEUR LENT, CVA DE BASE

Les deux tableaux 5 et 6 décrivent les paramètres de réglage respectifs utilisés pour ce réacteur. Les μ utilisés sont ceux du Tableau 1 pour le substrat fumier. Le k_2 du fumier a été corrigé en fonction du BMP du lot utilisé. Les limitations des cinétiques sont restées à $10L_{CH_4}/j$. Les paramètres diffèrent légèrement entre les deux CVA. La concentration totale en biomasse a été mesurée aux alentours de 60g/L.

Tableau 24: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur lent à CVA $1,5 \text{ g}_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$

k_3	k_4	k_5	$X_{1\text{fumier}}$	$X_{2\text{fumier}}$	$k_{2\text{fumier}}$
9	9	0,0055	45	15	31

Tableau 25: Valeurs des paramètres de réglage utilisés pour les simulations du réacteur lent à CVA $2,5 \text{ g}_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$

k_3	k_4	k_5	$X_{1\text{fumier}}$	$X_{2\text{fumier}}$	$k_{2\text{fumier}}$
8	8	0,0035	45	15	35

La Figure 78 présente les cumuls et cinétiques de production de méthane simulées et expérimentales sur deux semaines contrôle du réacteur lent, la première à une CVA de $1,5 \text{ g}_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$ et la seconde à une CVA de $2,5 \text{ g}_{MV} \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$.

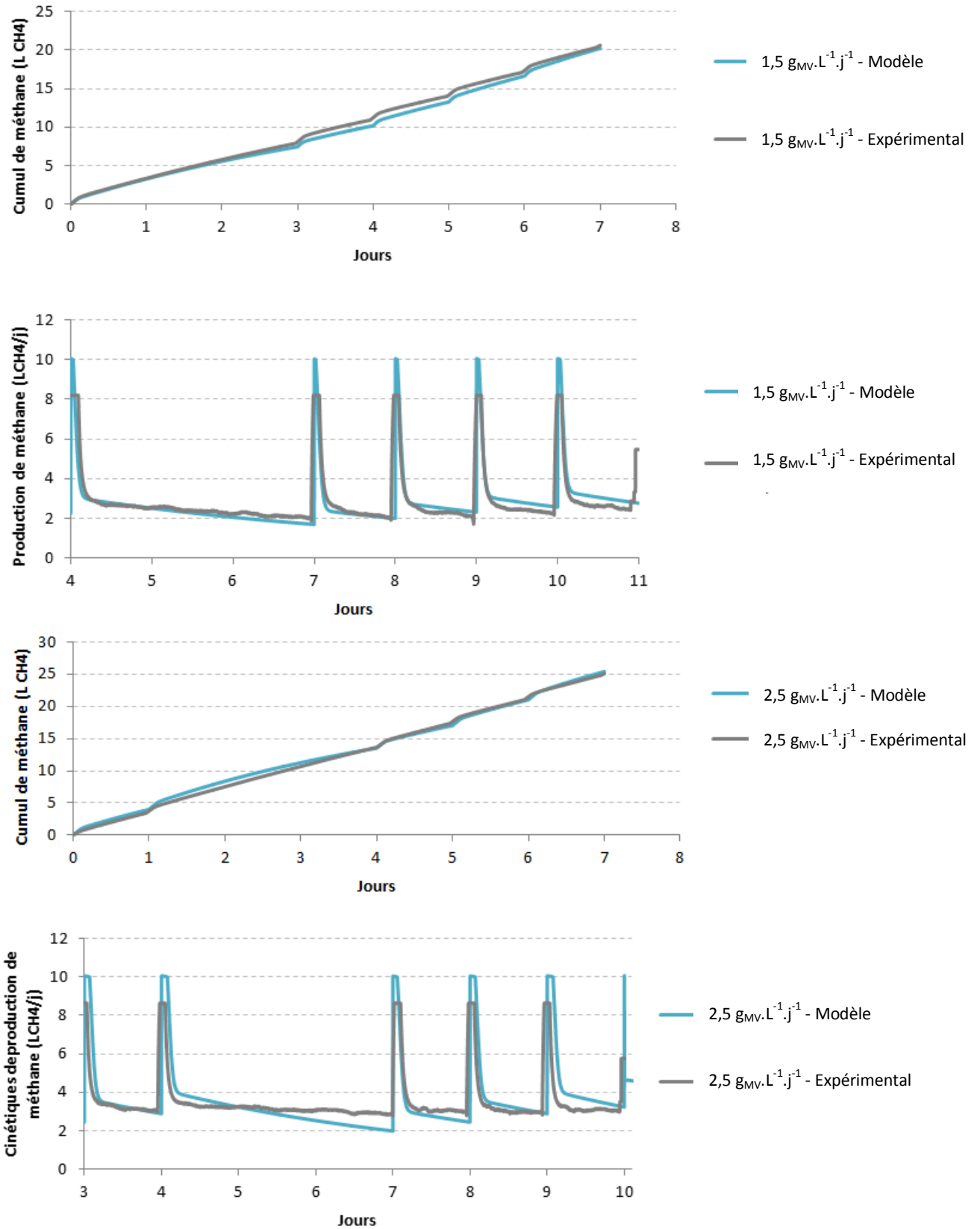


Figure 78 : Comparaison des cumuls et cinétiques simulés et expérimentaux de méthane sur le réacteur lent à des CVA différentes

Ces courbes présentent respectivement 2 et 1% d'erreur sur les cumuls. Les semaines contrôle ont respectivement un rendement de 274 et 207 mL_{CH4}/g_{MV}. Les paramètres ont été légèrement modifiés entre les deux simulations, notamment sur les k_3 et k_4 et sur la respiration endogène. Ces variations sont faibles et permettent de mieux caler les cinétiques simulées. Entre les deux CVA, en expérimental, il y a eu un changement du lot du substrat principal qui pourrait justifier ces légères différences.

Le plus notable des changements est la répartition des biomasses ; alors que le substrat S_2 est majoritaire dans l'alimentation, dans ce cas, il a fallu déséquilibrer le rapport X_1/X_2 pour fixer X_2 à une concentration de 15g/L, ce qui est peu par rapport à la quantité de substrat lentement dégradable introduite en entrée. Cette valeur est toutefois comparable aux concentrations des biomasses X dans les autres réacteurs (rapide notamment), qui dégradent 4 fractions. A chaque fois, les biomasses n'évoluent que très peu durant la semaine (moins de 5%).

4.2.3 REACTEUR LENT, CONDITIONS FLEXIBLES ET SUBSTRAT CAROTTE

La problématique de la dégradation d'un substrat non présent dans le mélange de base a été abordée dans les sections précédentes avec l'ensilage et le glycérol sur le réacteur rapide, notamment ; dans le cas du réacteur lent, il a présenté des cinétiques de dégradation de la carotte très différente selon les essais. Une simulation a donc été menée avec le jeu de paramètres du Tableau 25, en introduisant deux biomasses supplémentaires $X_{1_carotte}$ et $X_{2_carotte}$ ayant les mêmes paramètres de croissance μ et K_s que ceux du Tableau 20. Les simulations ont été réalisées avec différentes concentrations de biomasse ; la Figure 79 présente les résultats de simulation comparés avec les productions expérimentales lors de cette surcharge. La concentration en biomasse est de 6 g/L au total pour les biomasses dédiées aux fractions de la carotte ($X_{1_carotte}$ et $X_{2_carotte}$ sont à 3 g/L chacune). Les résultats présentés en pointillés correspondent à une simulation effectuée en assimilant la surcharge de carottes à une seule fraction (S_2), dont le taux de croissance μ_2 était le plus élevé au jour 3 lors de la surcharge ($\mu_2=0,0027$, $\mu_1=0,0015$). Ils correspondent donc à un cas où il n'existerait pas de biomasse dédiée à la consommation du substrat carotte dans ce réacteur.

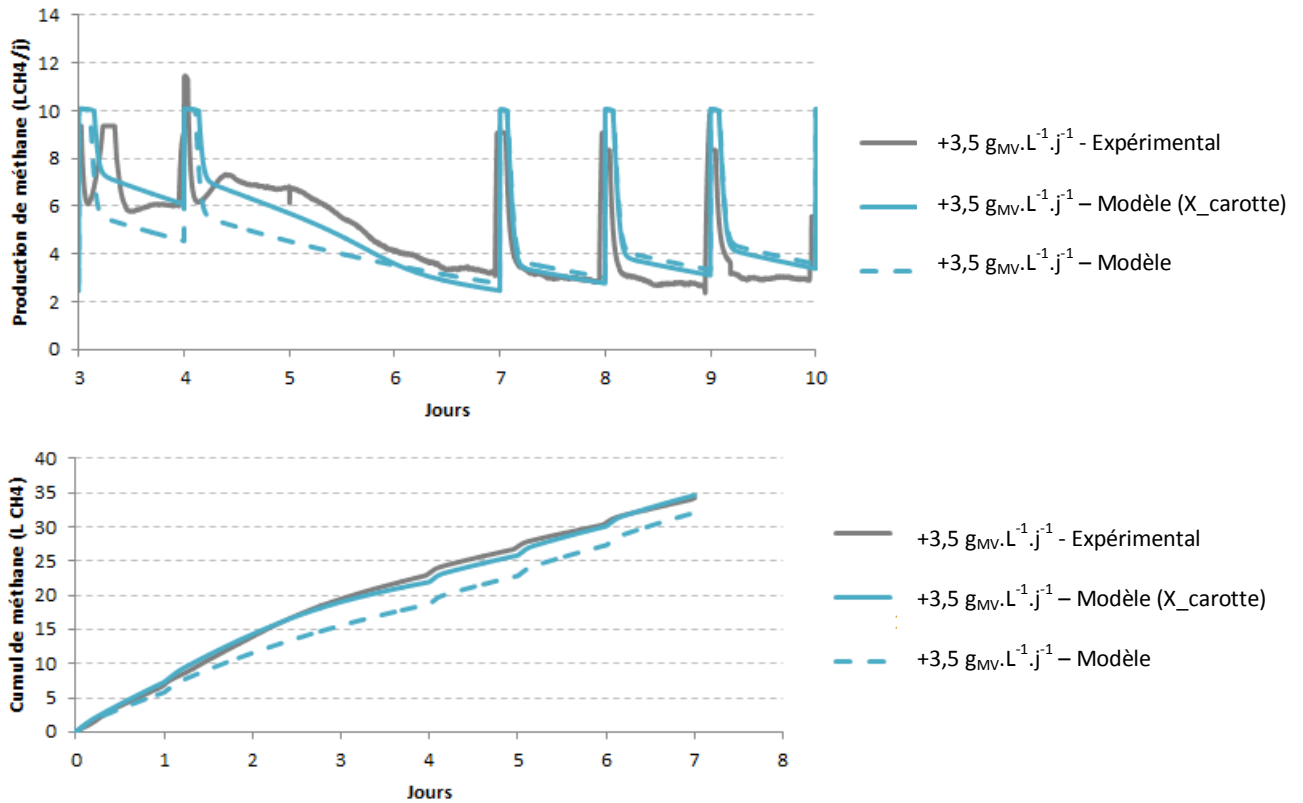


Figure 79 : Comparaison des cumuls et cinétiques simulées et expérimentales du réacteur lent, à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et après une surcharge de $+3,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ avec de la carotte

Les courbes en pointillés présentent une erreur sur le méthane final de 5% et les cinétiques sont très basses par rapport aux cinétiques expérimentales. La différence entre les cinétiques simulées dans ce cas, et les cinétiques expérimentales est très visible sur les jours 3 à 7.

Les courbes obtenues par la simulation de la dégradation de la surcharge avec une biomasse dédiée supplémentaire ne présentent que 1% de différence avec les courbes expérimentales et les cinétiques comparées sont très proches. La biomasse X_{carotte} croît légèrement durant cette semaine et la concentration totale en biomasse « carotte » atteint $6,05 \text{ g/L}$ dans le réacteur à la fin de cette semaine. L'ajout d'une biomasse dédiée à la dégradation de la carotte n'a été cohérent qu'en regard des résultats obtenus sur cette surcharge. Dans ce cas, nous avons en effet observé une vitesse de dégradation sur le réacteur lent comparable à celle du réacteur rapide ($630 \text{ mL}_{\text{CH}_4}/\text{L} \cdot \text{j}$).

L'étude des cas intermédiaires, où la vitesse de la dégradation de la carotte dans le réacteur lent n'est pas comparable à celle dans le réacteur rapide, peut être simulée également avec des concentrations en biomasse dédiée à la carotte légèrement inférieures. Pour la simulation de la surcharge de la semaine précédente, $3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ ont été appliquées en carottes. Le jeu de paramètres est resté le même, à l'exception des concentrations en biomasse dédiées à la carotte qui ont été choisies à $2,95 \text{ g/L}$ chacune. A la fin de la semaine, leur croissance leur permet d'atteindre la valeur

de 3 g/L. Les résultats expérimentaux et de simulation sur cette surcharge sont comparés dans la Figure 80.

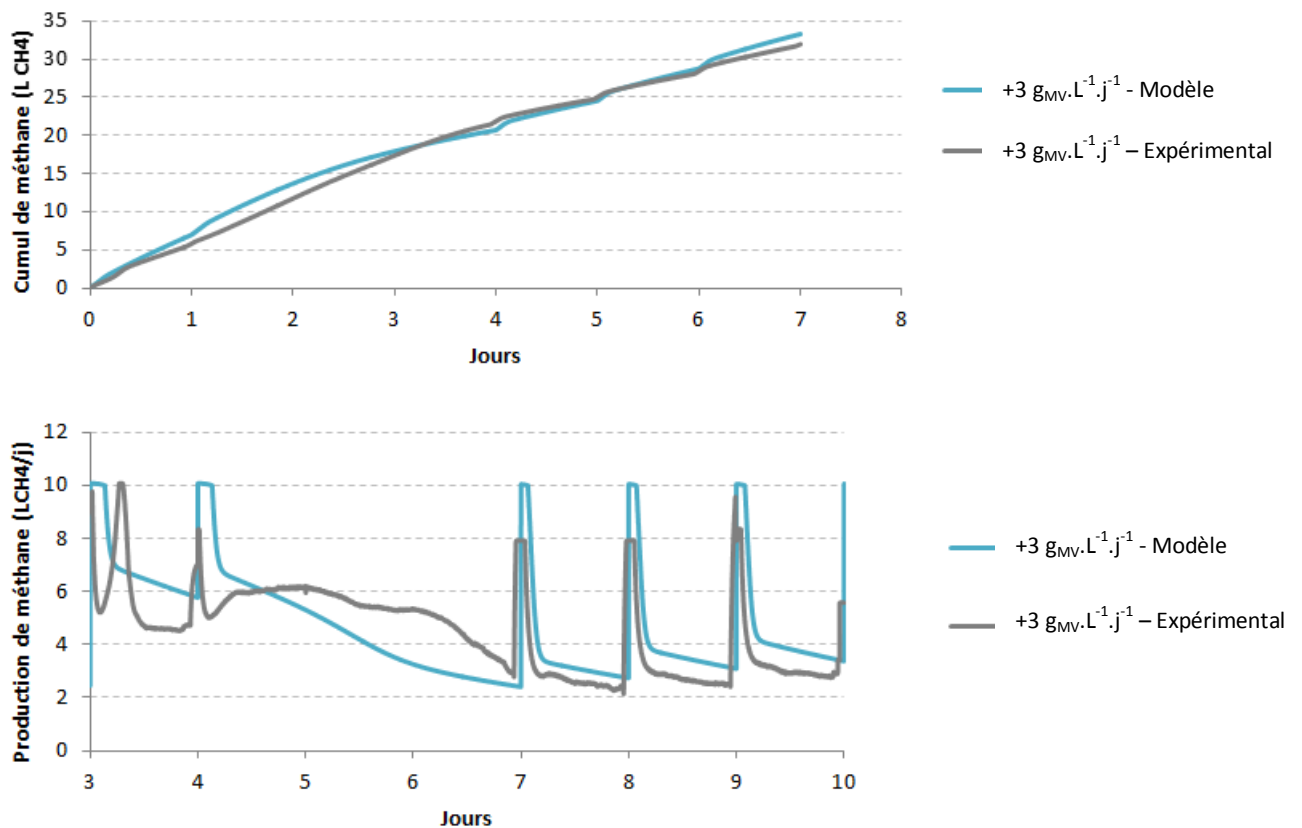


Figure 80 : Comparaison des cinétiques et cumuls expérimentaux et simulés après une surcharge de $+3 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ avec de la carotte sur le réacteur lent à une CVA de $2,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

L'erreur sur la simulation est de 4%. Cependant, les cinétiques simulées diffèrent des cinétiques expérimentales, notamment lors du week-end. La production lors du premier jour est plus basse en réalité ; on a donc peut-être sous-estimé le temps d'apparition de cette biomasse dans le modèle et sa concentration initiale doit être beaucoup plus faible à $t=0$. Des ajustements seront peut-être à faire sur les vitesses de croissance μ ou la constante de demi-saturation K_s de cette nouvelle biomasse pour simuler correctement des états transitoires (c'est-à-dire entre le premier ajout sur un réacteur non « acclimaté » et un ajout sur un réacteur « acclimaté »). La simulation d'une surcharge antérieure de $+1,5 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$ de carottes permet de mettre en relief le même problème en définissant une même quantité de biomasse pour la dégradation de la carotte à $t=0$; les cinétiques ne correspondent pas et elles sont trop rapides par rapport aux cinétiques expérimentales.

Cette thèse n'avait pas pour but de se focaliser sur l'aspect microbiologique ; il faudra, dans des travaux ultérieurs, aller plus loin sur le sujet des changements biologiques durant l'opération flexible des réacteurs, pour affiner les hypothèses et pouvoir éventuellement adapter le modèle à ces

éventuels changements dans l'alimentation des réacteurs. Cependant, dans notre cas, on pourra utiliser ce modèle sur des réacteurs « acclimatés » seulement.

4.3 CONCLUSION : CRITIQUES DU MODELE & PERSPECTIVES

Le but de l'étude était de proposer un modèle simple pour la prédiction de méthane lors d'un fonctionnement flexible du réacteur, qui fonctionnerait dans la limite des conditions opératoires définies par le protocole détaillé dans le Chapitre VI précédent et basé sur les retours expérimentaux. Ces conditions visent à déterminer les limites à l'intérieur desquelles le réacteur ne sera pas en inhibition et pourra sans dommage produire du méthane de façon flexible, sans perte de gaz (en torchère par exemple) ni retard de production.

Le modèle développé et proposé dans ce chapitre a permis de simuler avec précision, à partir des données expérimentales déterminées en batch, la production de méthane d'un réacteur CSTR de 10L alimenté avec deux substrats solides rapidement dégradables, sur des concentrations initiales allant de 1,5 à 7 $\text{g}_{\text{MV}}\cdot\text{L}^{-1}$. Le modèle prévoit également la production de méthane des réacteurs alimentés avec des substrats lents, mais la méthode de détermination des paramètres cinétiques peut être revue sur ces substrats pour gagner en précision, notamment sur les fractions très lentes. Sur des modèles simples, les conditions de détermination des jeux de données (notamment le choix de conditions en batch, semi-continu, la fréquence de l'alimentation et le temps non alimenté) influencent la précision des cinétiques de production de méthane sur des réacteurs réels (Weinrich, 2017b). Dans notre cas, des paramètres de cinétique sur le fumier pourraient être déterminés directement en continu sur le réacteur lent, comparés aux paramètres des autres substrats puis validés d'abord sur le réacteur intermédiaire, puis sur des réacteurs à taille réelle.

Le modèle proposé remplit donc partiellement ses objectifs, même s'il nécessite des développements. La caractérisation des matières entrantes nécessite des mesures simples (taux de MS et de MV) et ponctuelles sur les substrats. Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir d'un batch, et ils peuvent être ajustés en fonction du BMP du substrat réel (par exemple, le BMP des lots de carottes utilisés a été ajusté seulement avec le paramètre k_2 pour changer le BMP d'une valeur de 315 à 240 $\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{gMV}$). Le batch est donc nécessaire pour estimer les vitesses de dégradation, mais a priori pour chaque substrat, il ne serait nécessaire de le faire qu'une seule fois. Une base de données sur ces batchs pourrait être imaginée pour ne pas répéter la manipulation sur chaque installation, surtout si elle n'est pas équipée du matériel nécessaire. Dans la littérature récente, de nombreux travaux se penchent sur la question d'une caractérisation plus rapide et complète des substrats pour la production de biogaz. Des travaux présentant l'intérêt du fractionnement de substrats couplé à la fluométrie 3D, permettant d'évaluer la bio-accessibilité et la

biodégradabilité de certains composés ont vu le jour (Jimenez et al., 2014; Muller et al., 2014). La caractérisation élémentaire (Davidsson et al., 2007b) ou biochimique des substrats (lipides, carbohydrates, protéines) peuvent aussi servir à la prédiction du BMP (Chandler and Jewell, 1980) et cette caractérisation peut également être prédite par une analyse spectroscopique basée sur le proche infrarouge (Charnier et al., 2017a; Lesteur et al., 2011). Ces analyses, bien que nécessitant du matériel sophistiqué, sont plus rapides qu'un BMP classique et peuvent également servir à alimenter une base de données pouvant être utilisée pour le choix des jeux de paramètres de divers modèles sur des installations ne possédant pas les moyens nécessaires aux analyses. La caractérisation basée sur le proche infrarouge a été testée et validée sur l'ADM1 pour la prévision de production de biogaz et l'optimisation du recettage de substrats.

Le modèle présenté dans ce chapitre nécessite un travail plus approfondi sur la modification du jeu de paramètres dans le cas de substrats non présents dans le mélange de substrats « habituel ». Des essais ont été menés dans ce chapitre sur des substrats rapides non solides ne présentant pas de limitation par l'hydrolyse et les prévisions en termes de cinétiques étaient correctes en assimilant le substrat aux fractions déjà présentes dans l'alimentation de base du réacteur. Il sera nécessaire de déterminer définitivement si, en conditions acclimatées, il est justifié de rajouter de la biomasse supplémentaire utilisant le substrat de surcharge pour sa croissance. Ces simulations n'ont pu être validées que sur un seul point, et non sur les états intermédiaires où la dégradation de la carotte était limitée. Des expérimentations plus poussées en fonctionnement flexible, dédiées aux analyses microbiologiques, pourraient également supporter ou infirmer plus clairement cette hypothèse. Pour les installations à taille réelle agricoles, la diversité des substrats reste limitée et ce modèle pourrait suffire une fois ces modifications apportées.

Une autre critique à faire au modèle est la nécessité d'imposer une limite observée expérimentalement pour la simulation précise des cinétiques. Cette limite correspond à la limitation par l'hydrolyse des substrats par la biomasse active du réacteur et n'est pas intégrée au modèle de dégradation de la matière. De plus, dans le cas d'accumulation d'AGV et d'acidification due aux charges trop hautes appliquées (à partir de $8 \text{ g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$), la prédiction surestime la production réelle. Cependant, ce modèle est censé fonctionner de pair avec la stratégie opératoire définie par les résultats expérimentaux, décrite dans le Chapitre VI précédent. De ce fait, il est valable dans la gamme des conditions opératoires définies par ce protocole, qui évite des conditions d'inhibition et d'accumulation des AGV. Si la stratégie opératoire est appliquée, le modèle s'appliquera dans les conditions de fonctionnement définies. Ce modèle peut servir également d'indicateur de dysfonctionnement sur un réacteur et alerter l'exploitant en cas de déviation significative de la production prévue par rapport à la production de méthane réelle. Une telle déviation signifierait soit

un changement de pH dans le réacteur soit l'accumulation importante d'intermédiaires, ce qui compromet la stabilité du procédé de méthanisation. Il sera de toute façon nécessaire de tester et de valider ce modèle sur des installations pilote puis réelles pour déterminer le niveau de précision atteint dans la prédiction.

Pour arriver à une validation sur des installations de méthanisation réelles, il faudra d'abord passer par l'étape de validation sur pilote avec des substrats réels. Il serait également intéressant de, par exemple, simuler le comportement d'un digesteur en fonctionnement flexible, sur un jeu de données avec le modèle ADM1 et de comparer les prédictions de production de méthane respectives de l'ADM1 et du modèle proposé en fonction des variations de charge organique appliquées.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La synthèse bibliographique du premier chapitre a démontré l'intérêt d'une production flexible de biogaz qui serait couplée à l'utilisation du stockage pour répondre à la problématique de la production électrique intermittente par les énergies éolienne et solaire, qui sont maintenant majoritaire dans les mix renouvelables (Szarka et al., 2013). Le stockage de biogaz, avant sa valorisation en cogénération, permet un stockage d'énergie qu'on ne peut pour l'heure pas atteindre avec un moyen de stockage d'électricité.

La production du biogaz est maîtrisée à une échelle très importante en Europe en conditions stables. Mais il est possible de varier la charge organique appliquée sur un réacteur tout en induisant une stabilité dans le processus à long terme (De Vrieze et al., 2013) et la production flexible de réacteurs a même été démontrée efficace en conditions réelles sur des installations de grande échelle (Mauky et al., 2017). Elle est vivement encouragée par un système de tarifs de rachats et de bonus à la flexibilité en Allemagne. Cependant, le cadre de la flexibilisation de la production biogaz n'est pas bien défini et beaucoup d'exploitants, notamment en France, associent un pilotage flexible à un risque pour la stabilité du digesteur.

En France, la production de biogaz est menée, traditionnellement, de manière stable ; le potentiel majoritaire de flexibilisation est formé par des installations déjà existantes, notamment des CSTR fonctionnant avec des déchets agricoles solides. Il est donc nécessaire d'étudier, sur ce type d'installations, les limites en termes de production de méthane et la façon de les déterminer pour instaurer un cadre sécurisé à la flexibilisation de ces installations. Cette thèse avait pour objectif l'étude des aspects techniques et pratiques de la flexibilisation des installations de méthanisation. Elle visait à déterminer les limites sur un digesteur biogaz, mettre en place un protocole opératoire pour la flexibilisation de CSTR, et de proposer un modèle pour la prévision de la production de méthane flexible.

Les travaux effectués se sont basés sur l'exploitation de réacteurs alimentés avec des substrats solides durant presque deux ans. En comparant les productions d'alimentation de base et après des surcharges ponctuelles, il a été démontré que la production de méthane atteignait un maximum journalier, n'évoluant que très peu (20% maximum en 586 jours sur le réacteur alimenté avec des substrats rapides, 14% en 550 jours pour le réacteur alimenté avec un mélange intermédiaire, 3% en 550 jours pour le réacteur « lent »). Ce maximum est indépendant de la charge de base appliquée dans le cas de surcharges avec des substrats présents dans l'alimentation de base.

Ce maximum de production de méthane en 24 heures (durée choisie pour la cohérence avec les délais de connaissance des prix d'un jour sur l'autre sur les marchés spot électriques) varie avec la nature des substrats utilisés en surcharge ; il était autour de 1000 mL_{CH₄}/L.j avec un mélange de deux

substrats rapidement dégradables (gazon et carotte), de 700 mL_{CH₄}/L.j avec un mélange intermédiaire (gazon et fumier) et de 450 mL_{CH₄}/L.j avec un mélange lentement dégradable (fumier et lisier). Ce maximum de production varie en fonction du BMP et de la cinétique de dégradation du substrat utilisé ; pour les réacteurs lent et intermédiaire, des productions maximales de 1000 mL_{CH₄}/L.j (comme pour le réacteur rapide) et 1200 mL_{CH₄}/L.j respectivement ont été observées avec le substrat carotte utilisé en surcharge, une fois le réacteur acclimaté. L'étape d'hydrolyse du substrat de surcharge détermine donc le maximum de production en 24 heures d'un réacteur en surcharge. En utilisant un substrat tel que le glycérol qui ne nécessite pas d'hydrolyse, en surcharge, on a augmenté la production maximale sur le réacteur rapide de 1000 mL_{CH₄}/L.j à 1200 mL_{CH₄}/L.j.

En revanche, l'influence de l'intensité de la surcharge sur la flexibilité est minime et influence surtout la durée de l'effet de la surcharge sur la production du réacteur. Il suffisait en général d'appliquer des surcharges doublant la charge du réacteur pour atteindre la limite de production journalière à CVA faible. De plus, une surcharge trop forte (+5,5 g_{MV}.L⁻¹ par exemple) peut avoir des effets contre-productifs comme l'acidification du réacteur et la baisse drastique du pourcentage de méthane dans le biogaz en-dessous de 40% sur une journée, le rendant impropre à la valorisation en cogénération.

Ce maximum, et la production de base du réacteur, conditionnent donc la flexibilité journalière immédiate des réacteurs en conditions de surcharge, ainsi que la durée d'influence des surcharges sur la production de méthane. La flexibilité du réacteur est en effet comprise dans la marge entre la production de base du réacteur et ce maximum défini par la nature du substrat de surcharge. Elle est donc limitée dans le cas où les productions maximales et la production de base du réacteur sont proches (par exemple dans le cas d'une CVA de 2,5 g_{MV}.L⁻¹.j⁻¹ sur le réacteur rapide). En utilisant un substrat rapidement dégradable sur un réacteur alimenté principalement avec un mélange de fumier et de lisier, il a été possible d'atteindre des flexibilités journalières allant jusqu'à +151% et d'atteindre des productions de méthane aussi hautes que 1200 mL_{CH₄}/L.j. Ceci a été rendu possible par des changements microbiologiques conduits par le pH et la teneur en azote ammoniacal dans le digestat. Ce réacteur alimenté de base en fumier et lisier seulement, a donc pu s'acclimater et présenter des vitesses de production sur ce substrat comparables à celles relevées sur le réacteur acclimaté, après quelques surcharges (trois dans notre cas). Ces résultats permettent d'affirmer que même des réacteurs type agricole, alimentés avec du fumier, peuvent présenter des maximum de production élevés avec un substrat rapidement dégradable en surcharge.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus dans différentes conditions opératoires a permis de dégager des axes pour l'élaboration d'une stratégie opératoire de flexibilisation adaptée aux installations CSTR fonctionnant en conditions stables et avec des déchets agricoles. Elle a été présentée dans le Chapitre VI et est prête à être testée sur un réacteur pilote avant la validation à

l'échelle industrielle. Cette méthode vise à inciter les exploitants à effectuer une alimentation flexible sur leurs installations de manière sécurisée, en leur donnant une méthode pour la détermination des limites de leur digesteur et des directives pour adapter les surcharges en fonction de cette limite (en termes de quantité et de délais de mise en œuvre). Elle donne un cadre pour la généralisation de l'alimentation flexible sur les digesteurs. Ce protocole peut être utilisé pour des pilotages à visée différentes: pour une flexibilité de production de biogaz et l'insertion dans un petit système local de production d'énergie (*microgrids*), pour une flexibilité saisonnière, pour éviter des tensions sur l'approvisionnement de déchets (comme actuellement en Belgique). Cette méthode permet également d'imaginer une application pour des usages complémentaires à l'injection de biométhane, dans le cas de réseaux électriques dans les DOM-TOM, pour l'autoconsommation industrielle...

De même, un modèle numérique simple pour la prédiction du méthane produit sur ce type d'installation a été testé et proposé ; il nécessite quelques développements avant sa validation à échelle pilote, notamment sur la simulation de substrats lentement dégradables et l'évolution des biomasses dédiées à la dégradation de substrats non présents dans l'alimentation de base du digesteur. Il fonctionne de pair avec la stratégie opératoire définie dans cette thèse, qui évite l'accumulation d'AGV dans les réacteurs – étape non prédite par le modèle. Ce modèle, de par sa simplicité, pourrait être plus tard intégré dans une boucle de contrôle-commande ne nécessitant que peu de mémoire, et couplé à un modèle de gestion des smartgrids.

La validation sur une installation pilote, à la fois du protocole opératoire proposé pour la mise en place de la flexibilité, et du modèle développé, permettra d'apporter des réponses plus précises encore et des améliorations sur ces deux aspects. Elle permettra également de les confronter à la réalité du terrain, notamment sur l'équipement disponible pour les analyses sur site (pH, mesure de qualité du gaz, suivi des AGV). En ce qui concerne le modèle proposé, il devra être adapté et peut-être modifié en fonction des résultats obtenus. Après cette étape de validation sur une échelle pilote, les essais à taille industrielle pourront démarrer et s'intégrer de façon sécurisée au développement des énergies renouvelables dans le futur proche, dans les réseaux où la production flexible du biogaz n'est pas encore implantée.

Dans l'optique d'une flexibilisation de la production de méthane, des optimisations des mélanges de substrats en co-digestion seront nécessaires ; les thématiques de recherche sur l'optimisation des mélanges de substrats pour la méthanisation ont été nombreuses ces dernières années. Le recettage de substrats pour la co-digestion garantit une optimisation des conditions de production dans le méthaniseur (Capson-Tojo et al., 2017a, 2017b), et les méthodes et outils développés en ce sens permettent de mieux gérer les déchets disponibles sur site ou à proximité. Il a été mis en évidence dans la littérature que les compositions des substrats (azote, soufre, carbone), et notamment le ratio

C/N, influençaient énormément l'efficacité du procédé de méthanisation (Neshat et al., 2017; Yan et al., 2015; Zahan et al., 2017) et il faut développer des outils permettant de caractériser ces substrats et d'identifier les limitations possibles lors de la co-digestion. L'essor de méthodes de caractérisation rapides des substrats, tels que la spectrométrie infrarouge, couplée à l'utilisation de modèles numériques –simples ou complexes-, apporte une aide précieuse à la mise en place de stratégies opératoires sans risques pour les digesteurs (Charnier et al., 2017b).

Des recherches sur la modélisation de la rhéologie des boues de méthanisation sont également en cours (Dai et al., 2014; Hreiz et al., 2017), ce qui pourrait également permettre d'améliorer les prévisions de production de biogaz des modèles numériques en fonctionnement flexible (dans notre cas, pour la prévision des paramètres de transfert propres au digesteur, par exemple), et pour s'adapter à toutes les technologies existantes hors CSTR : filtres anaérobies, lits fixes, méthanisation en garage... Ces outils sont également un pas en avant dans la gestion de la production de biogaz flexible et à la meilleure intégration de celle-ci dans les réseaux de production locaux.

Il est admis que le substrat est un facteur d'impact majeur sur la structure des communautés bactériennes, que ce soit pour la production de méthane ou d'hydrogène (Chatellard et al., 2016; Poszytek et al., 2017). Dans cette thèse, il a été observé que des changements dans les communautés d'archées intervenaient en même temps qu'une amélioration de la capacité du réacteur à la dégradation de certains substrats non présents dans l'alimentation de base. Il serait intéressant de pousser plus avant ces recherches et d'identifier les facteurs majeurs sur les changements microbiologiques, c'est-à-dire d'étudier par exemple les phénomènes de résilience des bactéries et des archées et l'influence des conditions d'alimentation flexibles sur les phénomènes d'acclimatation de la biomasse. Des manipulations consistant en des surcharges de différentes intensités et durées pourraient être menées sur des réacteurs, avec des substrats très éloignés de leur alimentation de base. Les prélèvements seraient dédiés à des séquençages et comparés avec ceux d'un réacteur uniquement alimenté, en parallèle des autres, par une seule sorte de substrat. En effet, l'intérêt de connaître ces effets sur ces populations sans avoir à recourir à des cultures pures est très important sur des méthaniseurs alimentés par des déchets réels et pourrait ouvrir la voie à de nouvelles stratégies opératoires basées sur la sélection de populations par les substrats alimentés au réacteur.

D'autres aspects plus techniques et plus généraux, notamment sur les sorties du procédé, mériteraient des développements. La réglementation sur les digestats évoluant, il serait par exemple nécessaire de prévoir l'impact des différents traitements infligés aux réacteurs en fonctionnement flexible sur la qualité du digestat de sortie et leur valorisation. De même, au niveau de la production de biogaz par la cogénération, il faudra étudier l'impact de taux de flexibilités élevées sur l'efficacité

des turbines produisant l'électricité en régime flexible pour compléter ce sujet de recherche, dans une mesure plus générale.

Cette thèse a donc été un premier pas vers la généralisation du fonctionnement flexible des digesteurs biogaz, en définissant des outils (protocole et modèle) à valider sur une échelle pilote. La flexibilisation de la production biogaz permettra à terme une meilleure intégration de cette énergie dans les mix électriques, en facilitant le pilotage des installations pour un objectif donné –revente de l'électricité sur les marchés au meilleur prix, production d'appoint dans les microgrids, production d'appoint pour du bioGNV, adaptation à la disponibilité de substrats... La flexibilisation de la production biogaz s'inscrit au cœur d'un ensemble complexe de problématiques qui sont liées au changement du paysage biogaz en Europe et dans le monde. Elle ne représente qu'un aspect des nombreuses recherches en jeu, mais permet, à son niveau, d'améliorer et d'accélérer l'intégration de ressources renouvelables dans les mix électriques de demain, tout en traitant les déchets organiques.

REFERENCES

- ADEME, 2016. Avis de l'ADEME sur la méthanisation. Disponible sur "http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/avis_ademe_methanisation_novembre_2016.pdf", consulté le 06/06/2017
- Andrews, J.F., Pearson, E.A., 1965. Kinetics and characteristics of volatile acid production in anaerobic fermentation processes. *Air Water Pollut.* 9, 439–461.
- Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 117–129.
- Aramrueang, N., Rapport, J., Zhang, R., 2016. Effects of hydraulic retention time and organic loading rate on performance and stability of anaerobic digestion of *Spirulina platensis*. *Biosyst. Eng.* 147, 174–182. doi:10.1016/j.biosystemseng.2016.04.006
- Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail, R., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., 2013. Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester. Influence of the feed delivery procedure. *Bioresour. Technol.* 127, 242–247. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.075
- Barchmann, T., Mauky, E., Dotzauer, M., Stur, M., Weinrich, S., Jacobi, H.F., Liebetrau, J., Nelles, M., 2016. Expanding Flexibility of biogas plants - substrate management, schedule synthesis and economic assessment. *Landtech. Eng.* 71, 233–251.
- Batstone, D. j., Tait, S., Starrenburg, D., 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnol. Bioeng.* 102, 1513–1520. doi:10.1002/bit.22163
- 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 Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 45, 65–73.
- Bekkering, J., Broekhuis, A.A., van Gemert, W.J.T., Hengeveld, E.J., 2013. Balancing gas supply and demand with a sustainable gas supply chain – A study based on field data. *Appl. Energy* 111, 842–852. doi:10.1016/j.apenergy.2013.05.073
- Bernard, O., Chachuat, B., Hélias, A., Le Dantec, B., Sialve, B., Steyer, J.-P., Lardon, L., Neveu, P., Lambert, S., Gallop, J., Dixon, M., Ratini, P., Quintabà, A., Frattesi, S., Lema, J.M., Roca, E., Ruiz, G., Rodriguez, J., Franco, A., Vanrolleghem, P., Zaher, U., De Pauw, D.J.W., De Neve, K., Lievens, K., Dochain, D., Schoefs, O., Fibrianto, H., Farina, R., Alcaraz Gonzalez, V., Gonzalez Alvarez, V., Lemaire, P., Martinez, J.A., Esandi, F., Duclaud, O., Lavigne, J.F., 2005. An integrated system to remote monitor and control anaerobic wastewater treatment plants through the internet. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 52, 457–464.
- 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. doi:10.1002/bit.10036
- Biogas Barometer 2014, 2014. , Baromètres. Observ'ER, ECN, Renac, Institute for Renewable Energy, Josef Stefan Institute. Disponible sur "<http://www.eurobserv-er.org/pdf/biogas-barometer-2014-fr/>", consulté le 17/08/2017
- Boe, K., Batstone, D.J., Angelidaki, I., 2007. An innovative online VFA monitoring system for the anaerobic process, based on headspace gas chromatography. *Biotechnol. Bioeng.* 96, 712–721. doi:10.1002/bit.21131
- Boe, K., Batstone, D.J., Steyer, J.-P., Angelidaki, I., 2010. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. *Water Res.* 44, 5973–5980. doi:10.1016/j.watres.2010.07.043
- Boettcher, K., 2014. Biogas opportunities in Germany, 10/09/2014, Progress in Biogas III, Stuttgart
- Braun, Dotzauer, M., Goldbrunner, M., Häring, G., Hanby, V., Krautz, A., Pfeiffer, D., Sonnleitner, M., Zörner, W., 2014. Optimized Operation of Flexible Biogas Plants. doi:10.5071/22ndEUBCE2014-2CO.13.4

- Bühle, L., Hensgen, F., Donnison, I., Heinsoo, K., Wachendorf, M., 2012. Life cycle assessment of the integrated generation of solid fuel and biogas from biomass (IFBB) in comparison to different energy recovery, animal-based and non-refining management systems. *Bioresour. Technol.* 111, 230–239. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.072
- Capson-Tojo, G., Trably, E., Rouez, M., Crest, M., Bernet, N., Steyer, J.-P., Delgenès, J.-P., Escudié, R., 2017a. Cardboard proportions and total solids contents as driving factors in dry co-fermentation of food waste. *Bioresour. Technol.* doi:10.1016/j.biortech.2017.06.040
- Capson-Tojo, G., Trably, E., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J.-P., Delgenès, J.-P., Escudié, R., 2017b. Dry anaerobic digestion of food waste and cardboard at different substrate loads, solid contents and co-digestion proportions. *Bioresour. Technol.* 233, 166–175. doi:10.1016/j.biortech.2017.02.126
- Ceballos, G., Ehrlich, P.R., Barnosky, A.D., Garcia, A., Pringle, R.M., Palmer, T.M., 2015. Accelerated modern human-induced species losses: Entering the sixth mass extinction. *Sci. Adv.* 1, e1400253–e1400253. doi:10.1126/sciadv.1400253
- Chandler, J.A., Jewell, W.J., 1980. Predicting Methane Fermentation Biodegradability. Final Report (No. SERI/TR-09038-1). Solar Energy Research Inst., Golden, CO (USA).
- Charnier, C., Latrille, E., Jimenez, J., Lemoine, M., Boulet, J.-C., Miroux, J., Steyer, J.-P., 2017a. Fast characterization of solid organic waste content with near infrared spectroscopy in anaerobic digestion. *Waste Manag.* 59, 140–148. doi:10.1016/j.wasman.2016.10.029
- Charnier, C., Latrille, E., Jimenez, J., Torrijos, M., Sousbie, P., Miroux, J., Steyer, J.-P., 2017b. Fast ADM1 implementation for the optimization of feeding strategy using near infrared spectroscopy. *Water Res.* 122, 27–35. doi:10.1016/j.watres.2017.05.051
- Chatellard, L., Trably, E., Carrère, H., 2016. The type of carbohydrates specifically selects microbial community structures and fermentation patterns. *Bioresour. Technol.* 221, 541–549. doi:10.1016/j.biortech.2016.09.084
- Cheong, D.-Y., Hansen, C.L., 2008. Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions. *Bioresour. Technol.* 99, 5058–5068. doi:10.1016/j.biortech.2007.08.084
- Chiumenti, A., da Borso, F., Limina, S., 2017. Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2017.03.046
- Cook, J., Oreskes, N., Doran, P.T., Anderegg, W.R.L., Verheggen, B., Maibach, E.W., Carlton, J.S., Lewandowsky, S., Skuce, A.G., Green, S.A., Nuccitelli, D., Jacobs, P., Richardson, M., Winkler, B., Painting, R., Rice, K., 2016. Consensus on consensus: a synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environ. Res. Lett.* 11, 48002. doi:10.1088/1748-9326/11/4/048002
- Dai, X., Gai, X., Dong, B., 2014. Rheology evolution of sludge through high-solid anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 174, 6–10. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.122
- Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T.H., Hansen, T.L., Jansen, J. la C., 2007a. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag.* 27, 406–414. doi:10.1016/j.wasman.2006.02.013
- De Vrieze, J., Hennebel, T., Boon, N., Verstraete, W., 2012. Methanosarcina: The rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. *Bioresour. Technol.* 112, 1–9. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.079
- De Vrieze, J., Verstraete, W., Boon, N., 2013. Repeated pulse feeding induces functional stability in anaerobic digestion: Managing stability in anaerobic digestion. *Microb. Biotechnol.* 6, 414–424. doi:10.1111/1751-7915.12025
- Díaz, I., Pérez, C., Alfaro, N., Fdz-Polanco, F., 2015. A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresour. Technol.* 185, 246–253. doi:10.1016/j.biortech.2015.02.114

- Einarsson, R., Persson, U.M., 2017. Analyzing key constraints to biogas production from crop residues and manure in the EU: A spatially explicit model. *PLOS ONE* 12, e0171001. doi:10.1371/journal.pone.0171001
- European Biogas Association, 2015. EBA Biomethane & Biogas Report 2015. Disponible sur " <http://european-biogas.eu/2015/12/16/biogasreport2015/>". Consulté le 05/04/2017.
- Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.P., Lugardon, A., Delgenes, J.P., 2013. Anaerobic co-digestion of solid waste: Effect of increasing organic loading rates and characterization of the solubilised organic matter. *Bioresour. Technol.* 130, 559–569. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.119
- García-Gen, S., Rodríguez, J., Lema, J.M., 2015. Control strategy for maximum anaerobic co-digestion performance. *Water Res.* 80, 209–216. doi:10.1016/j.watres.2015.05.029
- García-Gen, S., Sousbie, P., Rangaraj, G., Lema, J.M., Rodríguez, J., Steyer, J.-P., Torrijos, M., 2014. Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2014.10.012
- Ghoulali, A., Sari, T., Harmand, J., 2015. Maximizing biogas production from the anaerobic digestion. *J. Process Control* 36, 79–88. doi:10.1016/j.jprocont.2015.09.007
- Gourdon, R., Vermande, P., 1987. Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass* 13, 1–12. doi:10.1016/0144-4565(87)90067-9
- Grim, J., Nilsson, D., Hansson, P.-A., Nordberg, Åke, 2015. Demand-Orientated Power Production from Biogas: Modeling and Simulations under Swedish Conditions. *Energy Fuels* 29, 4066–4075. doi:10.1021/ef502778u
- Gupta, P., Shekhar Singh, R., Sachan, A., Vidyarthi, A.S., Gupta, A., 2012. A re-appraisal on intensification of biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 4908–4916. doi:10.1016/j.rser.2012.05.005
- Hahn, H., Ganagin, W., Hartmann, K., 2014. Flexible biogas production with the ReBi biogas plant configuration for balancing power generation—a comparison of flexible biogas production with biogas storing configurations, in: *Proceedings of the 22nd European Biomass Conference and Exhibition*. Hamburg, Germany.
- Hahn, H., Ganagin, W., Hartmann, K., Wachendorf, M., 2014a. Cost analysis of concepts for a demand oriented biogas supply for flexible power generation. *Bioresour. Technol.* 170, 211–220. doi:10.1016/j.biortech.2014.07.085
- Hahn, H., Krautkremer, B., Hartmann, K., Wachendorf, M., 2014b. Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29, 383–393. doi:10.1016/j.rser.2013.08.085
- Hawkes, F.R., Guwy, A.J., Rozzi, A.G., Hawkes, D.L., 1993. A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Res.* 27, 167–170.
- Heide, D., Greiner, M., von Bremen, L., Hoffmann, C., 2011. Reduced storage and balancing needs in a fully renewable European power system with excess wind and solar power generation. *Renew. Energy* 36, 2515–2523. doi:10.1016/j.renene.2011.02.009
- Hochloff, P., Braun, M., 2014. Optimizing biogas plants with excess power unit and storage capacity in electricity and control reserve markets. *Biomass Bioenergy* 65, 125–135. doi:10.1016/j.biombioe.2013.12.012
- Hreiz, R., Adouani, N., Fünfschilling, D., Marchal, P., Pons, M.-N., 2017. Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 47–57. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.005
- Jimenez, J., Gonidec, E., Cacho Rivero, J.A., Latrille, E., Vedrenne, F., Steyer, J.-P., 2014. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1 variables characterization. *Water Res.* 50, 359–372. doi:10.1016/j.watres.2013.10.048
- Jimenez, J., Latrille, E., Harmand, J., Robles, A., Ferrer, J., Gaida, D., Wolf, C., Mairet, F., Bernard, O., Alcaraz-Gonzalez, V., Mendez-Acosta, H., Zitomer, D., Totzke, D., Spanjers, H., Jacobi, F., Guwy, A., Dinsdale, R., Premier, G., Mazhegrane, S., Ruiz-Filippi, G., Seco, A., Ribeiro, T.,

- Pauss, A., Steyer, J.-P., 2015. Instrumentation and control of anaerobic digestion processes: a review and some research challenges. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 615–648. doi:10.1007/s11157-015-9382-6
- Jürgensen, L., Ehimen, E.A., Born, J., Holm-Nielsen, J.B., 2015. Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation. *Bioresour. Technol.* 178, 323–329. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.069
- Jürgensen, L., Ehimen, E.A., Born, J., Holm-Nielsen, J.B., 2014. Utilization of surplus electricity from wind power for dynamic biogas upgrading: Northern Germany case study. *Biomass Bioenergy* 66, 126–132. doi:10.1016/j.biombioe.2014.02.032
- Karakashev, D., Batstone, D.J., Trably, E., Angelidaki, I., 2006. Acetate Oxidation Is the Dominant Methanogenic Pathway from Acetate in the Absence of Methanosaetaceae. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 5138–5141. doi:10.1128/AEM.00489-06
- Kayhanian, M., 1995. Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester. *Waste Manag. Res.* 13, 123–136. doi:10.1016/S0734-242X(95)90114-0
- Kirchbacher, F., Biegger, P., Miltner, M., Lehner, M., Harasek, M., 2017. A new methanation and membrane based power-to-gas process for the direct integration of raw biogas – Feasibility and comparison. *Energy.* doi:10.1016/j.energy.2017.05.026
- Kleyböcker, A., Liebrich, M., Verstraete, W., Kraume, M., Würdemann, H., 2012. Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters. *Bioresour. Technol.* 123, 534–541. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.089
- Lauwers, J., Appels, L., Thompson, I.P., Degrève, J., Van Impe, J.F., Dewil, R., 2013. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Prog. Energy Combust. Sci.* 39, 383–402. doi:10.1016/j.pecs.2013.03.003
- Lemmer, A., Krümpel, J., 2017. Demand-driven biogas production in anaerobic filters. *Appl. Energy* 185, 885–894. doi:10.1016/j.apenergy.2016.10.073
- Lesteur, M., 2010. Etude de l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge pour la prédiction du potentiel méthane de déchets solides. Thèse UM2. 2010. 139p.
- Lesteur, M., Latrille, E., Maurel, V.B., Roger, J.M., Gonzalez, C., Junqua, G., Steyer, J.P., 2011. First step towards a fast analytical method for the determination of Biochemical Methane Potential of solid wastes by near infrared spectroscopy. *Bioresour. Technol.* 102, 2280–2288. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.044
- Liebetrau, J., Clemens, J., Cuhls, C., Hafermann, C., Friehe, J., Weiland, P., Daniel-Gromke, J., 2010. Methane emissions from biogas-producing facilities within the agricultural sector. *Eng. Life Sci.* 10, 595–599. doi:10.1002/elsc.201000070
- Linke, B., Rodríguez-Abalde, Á., Jost, C., Krieg, A., 2015. Performance of a novel two-phase continuously fed leach bed reactor for demand-based biogas production from maize silage. *Bioresour. Technol.* 177, 34–40. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.070
- Loewe, K., Loewen, A., Ganagin, W., 2014. Efficiency of the hydrolysis in a two-stage biogas concept with biogas production on demand (ReBiconcept). Presented at the Progress in Biogas III, Stuttgart.
- Lund, H., Andersen, A.N., Østergaard, P.A., Mathiesen, B.V., Connolly, D., 2012. From electricity smart grids to smart energy systems – A market operation based approach and understanding. *Energy* 42, 96–102. doi:10.1016/j.energy.2012.04.003
- Luo, G., Angelidaki, I., 2013. Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 1373–1381. doi:10.1007/s00253-012-4547-5
- Luo, G., Johansson, S., Boe, K., Xie, L., Zhou, Q., Angelidaki, I., 2012. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 1088–1094. doi:10.1002/bit.24360
- Lv, Z., Leite, A.F., Harms, H., Richnow, H.H., Liebetrau, J., Nikolausz, M., 2014. Influences of the substrate feeding regime on methanogenic activity in biogas reactors approached by

- molecular and stable isotope methods. *Anaerobe* 29, 91–99. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.anaerobe.2013.11.005
- Mauky, E., Jacobi, H.F., Liebetrau, J., Nelles, M., 2014. Flexible biogas production for demand-driven energy supply – Feeding strategies and types of substrates. *Bioresour. Technol.* doi:10.1016/j.biortech.2014.08.123
- Mauky, E., Weinrich, S., Jacobi, H.-F., Nägele, H.-J., Liebetrau, J., Nelles, M., 2017. Demand-driven biogas production by flexible feeding in full-scale – Process stability and flexibility potentials. *Anaerobe*. doi:10.1016/j.anaerobe.2017.03.010
- Mauky, E., Weinrich, S., Nägele, H.-J., Jacobi, H.F., Liebetrau, J., Nelles, M., 2016. Model Predictive Control for Demand-Driven Biogas Production in Full Scale. *Chem. Eng. Technol.* 39, 652–664. doi:10.1002/ceat.201500412
- Mohseni, F., Magnusson, M., Gürling, M., Alvfors, P., 2012. Biogas from renewable electricity: Increasing a climate neutral fuel supply. *Appl. Energy* 90, 11–16. doi:10.1016/j.apenergy.2011.07.024
- Moletta, R., 2015. *La méthanisation*. Éd. Tec & doc.
- Mulat, D.G., Jacobi, H.F., Feilberg, A., Adamsen, A.P.S., Richnow, H.-H., Nikolausz, M., 2016. Changing Feeding Regimes To Demonstrate Flexible Biogas Production: Effects on Process Performance, Microbial Community Structure, and Methanogenesis Pathways. *Appl. Environ. Microbiol.* 82, 438–449. doi:10.1128/AEM.02320-15
- Muller, M., Jimenez, J., Antonini, M., Dudal, Y., Latrille, E., Vedrenne, F., Steyer, J.-P., Patureau, D., 2014. Combining chemical sequential extractions with 3D fluorescence spectroscopy to characterize sludge organic matter. *Waste Manag.* 34, 2572–2580. doi:10.1016/j.wasman.2014.07.028
- Nelles, M., Daniel-Gromke, J., Liebetrau, J., Rensberg, N., 2014. Technical challenges for biogas production in Germany. 01/04/2014, *Biogas World 2014*, Berlin.
- Neshat, S.A., Mohammadi, M., Najafpour, G.D., Lahijani, P., 2017. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 308–322. doi:10.1016/j.rser.2017.05.137
- Nghiem, L.D., Nguyen, T.T., Manassa, P., Fitzgerald, S.K., Dawson, M., Vierboom, S., 2014. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 95, 160–166. doi:10.1016/j.ibiod.2014.04.023
- Nikolausz, 2017. Compound specific stable isotope analysis for the assessment of methanogenesis during anaerobic digestion. 30/03/2017, *International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion*, Leipzig.
- Nitsche, M., Hensgen, F., Wachendorf, M., 2017. Using Grass Cuttings from Sports Fields for Anaerobic Digestion and Combustion. *Energies* 10, 388. doi:10.3390/en10030388
- Oester, 2014. Small scale biogas upgrading plant for vehicles. 10/09/2014, *Progress in Biogas III*, Stuttgart.
- Poszytek, K., Pyzik, A., Sobczak, A., Lipinski, L., Sklodowska, A., Drewniak, L., 2017. The effect of the source of microorganisms on adaptation of hydrolytic consortia dedicated to anaerobic digestion of maize silage. *Anaerobe, Biogas Science* 2016 46, 46–55. doi:10.1016/j.anaerobe.2017.02.011
- 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 Manag.* 29, 1828–1837. doi:10.1016/j.wasman.2008.12.008
- Rajagopal, R., Massé, D.I., Singh, G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresour. Technol.* 143, 632–641. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.030
- Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., de Camargo, E.F.M., Ribeiro, R., Zaiat, M., 2003. Effect of feeding strategy on a stirred anaerobic sequencing fed-batch reactor containing immobilized biomass. *Bioresour. Technol.* 90, 199–205. doi:10.1016/S0960-8524(03)00113-5

- Reuter, M., Power to Gas Microbial Methanation a Flexible and Highly efficient method. 10/09/2014, Progress in Biogas III, Stuttgart.
- Rico, C., Muñoz, N., Rico, J.L., 2015. Anaerobic co-digestion of cheese whey and the screened liquid fraction of dairy manure in a single continuously stirred tank reactor process: Limits in co-substrate ratios and organic loading rate. *Bioresour. Technol.* 189, 327–333. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.032
- Robra, S., Serpa da Cruz, R., de Oliveira, A.M., Neto, J.A.A., Santos, J.V., 2010. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass Bioenergy* 34, 1330–1335. doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.021
- Ruile, S., Schmitz, S., Mönch-Tegeder, M., Oechsner, H., 2015. Degradation efficiency of agricultural biogas plants – A full-scale study. *Bioresour. Technol.* 178, 341–349. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.053
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy* 35, 1633–1645. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- Rywinska, A., Rymowicz, W., Zarowska, B., Wojtatowicz, M., 2009. Biosynthesis of Citric Acid from Glycerol by Acetate Mutants of *Yarrowia lipolytica* in Fed-Batch Fermentation. *Food Technol. Biotechnol.* 47, 1–6.
- Sarker, S., Møller, H.B., Bruhn, A., 2014. Influence of variable feeding on mesophilic and thermophilic co-digestion of *Laminaria digitata* and cattle manure. *Energy Convers. Manag.* 87, 513–520. doi:10.1016/j.enconman.2014.07.039
- Spiecker, S., Weber, C., 2014. The future of the European electricity system and the impact of fluctuating renewable energy – A scenario analysis. *Energy Policy* 65, 185–197. doi:10.1016/j.enpol.2013.10.032
- Steyer, J.-P., Buffière, P., Rolland, D., Moletta, R., 1999. Advanced control of anaerobic digestion processes through disturbances monitoring. *Water Res.* 33, 2059–2068. doi:10.1016/S0043-1354(98)00430-8
- Stolpp, S., 2014. Biogas market in germany. 10/09/2017, Progress in Biogas III, Stuttgart.
- Szarka, N., Scholwin, F., Trommler, M., Fabian Jacobi, H., Eichhorn, M., Ortwein, A., Thrän, D., 2013. A novel role for bioenergy: A flexible, demand-oriented power supply. *Energy* 61, 18–26. doi:10.1016/j.energy.2012.12.053
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621–1651. doi:10.3390/ijms9091621
- Terboven, C., Ramm, P., Herrmann, C., 2017. Demand-driven biogas production from sugar beet silage in a novel fixed bed disc reactor under mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresour. Technol.* doi:10.1016/j.biortech.2017.05.150
- Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.-P., 2011. Effect of the Addition of By-products from the Refining of Vegetable Oils on Methane Production in Co-Digestion Reactors. Présentation Powerpoint.
- Trommler, Dotzaeuer, M., Barchmann, T., Lauer, M., Hennig, C., Mauky, E., Liebetrau, J., Thrän, D., 2016. Note de Synthèse : flexibilisation des unités de méthanisation en Allemagne. Disponible sur " <http://enr-ee.com/fr/bioenergies/actualites/lecteur/flexibilisation-des-unites-de-methanisation-en-allemande.html>", Consulté le 29/06/2017.
- Viana, M.B., Freitas, A.V., Leitão, R.C., Pinto, G.A. s., Santaella, S.T., 2012. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. *Environ. Technol. Rev.* 1, 81–92. doi:10.1080/09593330.2012.692723
- Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X., 2012. Optimizing feeding composition and carbon/nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresour. Technol.* 120, 78–83. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.058
- Weiland, P., 2013. Production de biogaz par les exploitations agricoles en Allemagne. *Sci. Eaux Territ.* 14–23. Disponible sur " http://www.cairn.info/resume.php?ID_ARTICLE=SET_012_0014", consulté le 20/11/2015.

- Weinrich, S., 2017a. Simulation of demand oriented biogas production by a simplified kinetic model. 08/03/2017, Progress in Biogas IV, Stuttgart.
- Weinrich, S., 2017b. Parameter estimation in anaerobic digestion – Critical evaluation of different experimental setups and model structures. 30/03/2017, Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants, Leipzig.
- Weinrich, S., Nelles, M., 2015. Critical comparison of different model structures for the applied simulation of the anaerobic digestion of agricultural energy crops. *Bioresour. Technol.* 178, 306–312. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.138
- Weitemeyer, S., Kleinhans, D., Vogt, T., Agert, C., 2015. Integration of Renewable Energy Sources in future power systems: The role of storage. *Renew. Energy* 75, 14–20. doi:10.1016/j.renene.2014.09.028
- World Energy Council, 2016. Variable Renewables Integration: How To Get It Right. World Energy Council.
- Yadvika, Santosh, Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V., 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresour. Technol.* 95, 1–10. doi:10.1016/j.biortech.2004.02.010
- Yan, Z., Song, Z., Li, D., Yuan, Y., Liu, X., Zheng, T., 2015. The effects of initial substrate concentration, C/N ratio, and temperature on solid-state anaerobic digestion from composting rice straw. *Bioresour. Technol.* 177, 266–273. doi:10.1016/j.biortech.2014.11.089
- Zahan, Z., Othman, M.Z., Muster, T.H., 2017. Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2017.08.014
- Zhang, Q., Hu, J., Lee, D.-J., 2016. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renew. Energy* 98, 108-119 doi:10.1016/j.renene.2016.02.029
- Ziganshin, A.M., Schmidt, T., Lv, Z., Liebetrau, J., Richnow, H.H., Kleinsteuber, S., Nikolausz, M., 2016. Reduction of the hydraulic retention time at constant high organic loading rate to reach the microbial limits of anaerobic digestion in various reactor systems. *Bioresour. Technol.* 217 62-71 doi:10.1016/j.biortech.2016.01.096



EVALUATION OF LIMITS IN ANAEROBIC REACTORS FOR A FLEXIBLE USE IN A LOCAL POWER GENERATION NETWORK

With the increasing share of intermittent renewable energies in the electricity mix, some stability problems are expected in the grid. The solution consists in using biogas as buffer energy. Biogas can be stored, then used on-demand. As the storage is limited, biogas production should be flexible. The aim of this thesis was to study and determine the limits of anaerobic reactors in a flexible operation. Three 15L reactors, fed with three different mixtures of two solid substrates, were fed for 550 days in flexible operation. It was demonstrated in this thesis that flexible operation with one-off overloads had no negative impact on methane production on long-term. The flexibility was defined as the margin between the maximum production on a reactor and its baseload production. It was strongly influenced by the baseload of the reactor and the substrates used in overloads, but not by the intensity of the overloads applied. The use of readily degradable substrates in overloads allowed a maximum production of 1 to 1.2 LCH₄.L⁻¹reactor.d to be achieved in the first 24 hours, even in reactors fed mainly with manure, leading to flexibility ranging from +92 to + 150%. This ceiling depends on the rate of hydrolysis of the substrates. It can be increased by using compounds that are of a simpler structure (glycerol for example). An operational strategy ready to be validated on pilot plants has been defined; it specifies the approach for the determination of the maximum production and the level of the baseload to be adopted, for an optimal flexibilization of the methane production on CSTRs. A simple model, based on two degradation rates, has also been developed to simulate flexible operation of anaerobic reactors.

DEFENDED ON 28TH NOVEMBER 2017 AT :



WITH THE FINANCIAL SUPPORT OF :



INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
Unité de recherche (UR0050) - Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement

102, avenue des Etangs
F-11100 Narbonne
France

Tél. : + 33 4 68 42 51 51
Courriel: lbe-contact@supagro.inra.fr
www.montpellier.inra.fr/narbonne

