



HAL
open science

Etude de l'hydrolyse lors de la digestion anaérobie et d'éléments de dimensionnement de réacteur de méthanisation dans le cadre du développement de la technologie Ergenium™

Sylvain Frédéric

► **To cite this version:**

Sylvain Frédéric. Etude de l'hydrolyse lors de la digestion anaérobie et d'éléments de dimensionnement de réacteur de méthanisation dans le cadre du développement de la technologie Ergenium™. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Montpellier 2 (Sciences et Techniques), 2009. Français. NNT: . tel-02817478

HAL Id: tel-02817478

<https://hal.inrae.fr/tel-02817478v1>

Submitted on 6 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.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Génies des procédés

Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

présentée et soutenue publiquement

par

M. Sylvain FREDERIC

Le 1^{er} septembre 2009

**ÉTUDE DE L'HYDROLYSE LORS DE LA DIGESTION ANAÉROBIE ET D'ÉLÉMENTS
DE DIMENSIONNEMENT DE REACTEUR DE METHANISATION DANS LE CADRE DU
DEVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE ERGENIUM™**

JURY

M.	F. BELINE	Chargé de recherche, CEMAGREF Rennes
M.	P. BUFFIERE,	Professeur, INSA Lyon
M.	J.P DELGENES	Directeur de recherche, INRA Narbonne
M.	D.DELHOMME	Directeur industriel, NASKEO
M.	J. MEHU	Professeur Associé, INSA de Lyon
M.	R. MOLETTA	Directeur de recherche, Université de Savoie
M.	J.P STEYER	Directeur de recherche, INRA Narbonne

Période des travaux de recherche : Janvier 2006 - Juin 2009

Réalisée au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) à Narbonne

Financement CIFRE : Société Naskeo Environnement S.A

SOMMAIRE

I.	CONTEXTE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	20
I.1	ELEMENTS DE CONTEXTE	21
I.1.1	<i>Problématique anthropique environnementale et énergétique</i>	<i>21</i>
I.1.1.1	Prise de conscience humaine de son influence sur l'environnement.....	21
I.1.1.2	Notre empreinte écologique	22
I.1.1.3	Une réponse : un développement durable des activités anthropiques, l'écologie industrielle	23
I.1.2	<i>Situation actuelle de la gestion des déchets en France</i>	<i>24</i>
I.1.2.1	La notion de déchet.....	24
I.1.2.2	La gestion des déchets fermentescibles	25
I.1.3	<i>Situation actuelle de la consommation d'énergie fossile et renouvelable en France. 27</i>	
I.1.4	<i>La méthanisation</i>	<i>29</i>
I.1.4.1	Définition de la méthanisation	29
I.1.4.2	Intérêt de la méthanisation	29
I.1.4.3	Description des filières en méthanisation	32
I.1.4.4	Les facteurs actuels du développement de la filière méthanisation en France.....	34
I.1.4.5	Les facteurs limitant l'utilisation de la méthanisation	34
I.1.5	<i>Naskeo Environnement</i>	<i>35</i>
I.1.5.1	Historique	35
I.1.5.2	Positionnement	36
I.1.5.3	Stratégie de Naskeo.....	37
I.2	LA METHANISATION DES DECHETS ORGANIQUES : ETAT DE L'ART	38
I.2.1	<i>Processus biologiques et chimiques mis en jeu lors de la méthanisation.....</i>	<i>38</i>
I.2.1.1	Hydrolyse et acidogénèse.....	39
I.2.1.2	Acétogénèse	42
I.2.1.3	Méthanogénèse.....	42
I.2.2	<i>Les technologies industrielles mettant en œuvre la méthanisation</i>	<i>43</i>
I.2.2.1	La méthanisation de la matière organique soluble ou en suspension.....	43
I.2.2.1.1	Réacteurs à biomasse libre	43
I.2.2.1.2	Réacteurs à biomasse fixée.....	45
I.2.2.2	Récapitulatif des technologies.....	47
I.2.2.3	La méthanisation de la matière organique solide ou particulaire	48
I.2.2.3.1	Caractéristiques des procédés	48
I.2.2.3.2	Les technologies en deux étapes	52
I.2.3	<i>Développement de la technologie étudiée</i>	<i>55</i>

1.2.3.1	Diversité des rejets organiques	55
1.2.3.2	Amélioration de la phase d'hydrolyse de la matière organique particulière.....	56
1.2.3.2.1	Procédés mis en œuvre pour la lixiviation	57
1.2.3.2.2	Impact de la lixiviation dans le processus de digestion anaérobie	58
1.2.3.2.3	Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la lixiviation et de la recirculation du lixiviat ..	58
1.2.3.2.4	Performances obtenues.....	59
1.2.3.2.5	Conclusion sur les procédés en deux étapes	60
1.2.3.3	Principes de la technologie.....	60
1.2.3.4	Problématique de la conception et du dimensionnement du réacteur d'hydrolyse	62
1.3	LA DEGRADATION ANAEROBIE DE LA MATIERE ORGANIQUE COMPLEXE	64
1.3.1	<i>Structure de la matière organique</i>	64
1.3.1.1	Définition.....	64
1.3.1.2	Biodégradabilité	65
1.3.1.2.1	Définition	65
1.3.1.2.2	Mesure de la biodégradabilité anaérobie.....	65
1.3.1.3	Les différentes molécules organiques	67
1.3.1.3.1	Les sucres.....	67
1.3.1.3.2	Les Protéines.....	70
1.3.1.3.3	Les composés aromatiques.....	70
1.3.1.3.4	Les lipides.....	70
1.3.1.4	Potentiel de production de méthane	72
1.3.2	<i>Les méthodes pour caractériser la matière organique</i>	73
1.3.2.1	Quantifier la matière organique globale	73
1.3.2.2	Composition de la matière organique	74
1.3.2.2.1	Le fractionnement biochimique.....	74
1.3.2.2.2	Le fractionnement selon la méthode de Van Soest	75
1.3.3	<i>L'hydrolyse lors de la digestion anaérobie</i>	77
1.3.3.1	Définition.....	77
1.3.3.2	Mécanismes.....	77
1.3.3.3	Hydrolyse des sucres	78
1.3.3.4	Hydrolyse des protéines	79
1.3.3.5	Hydrolyse des lipides	80
1.3.3.6	Lignine	80
1.3.3.7	Vitesse d'hydrolyse.....	80
1.3.4	<i>Les facteurs d'influence de l'hydrolyse de la matière organique</i>	83
1.3.4.1	L'effet de la température	83
1.3.4.2	L'effet de la structure du substrat et l'accessibilité de la matière organique.....	84
1.3.4.3	L'effet des produits de la réaction d'hydrolyse, des AGV et du pH	84
1.3.5	<i>Les différents modèles pour décrire l'hydrolyse dans la digestion anaérobie</i>	86

I.3.5.1	Modèle de premier ordre par rapport au substrat	87
I.3.5.2	Modèles incluant un ordre partiel par rapport à la biomasse	88
I.3.5.2.1	Ordre 1 par rapport à la biomasse	88
I.3.5.2.2	Ordre un et demi par rapport à la biomasse	88
I.3.5.2.3	Ordre variable par rapport à la biomasse	88
I.3.5.3	Les modèles n'admettant pas d'ordre	89
I.3.5.3.1	Le modèle de Michaelis-Menten	89
I.3.5.3.2	Le modèle de Contois	89
I.3.5.3.3	Le modèle de Chen-Hashimoto	90
I.3.5.3.4	Le modèle en deux phases	90
I.3.5.3.5	L'équation de diffusion	91
I.3.5.4	Les modèles prenant en compte la géométrie des solides	91
I.3.5.4.1	Modèle de surface (SBK)	91
I.3.5.4.2	Modèle incluant la diminution de la taille des particules	91
I.3.5.5	Intérêts et limites des modèles d'hydrolyse	92
I.4	PLAN DES TRAVAUX DE RECHERCHE	94
II.	MATERIELS ET METHODES	96
II.1	CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE	97
II.1.1	<i>Produits étudiés</i>	<i>97</i>
II.1.2	<i>Procédure générale de caractérisation</i>	<i>99</i>
II.2	LES ANALYSES SUR ECHANTILLON BRUTS (HUMIDES)	100
II.2.1.1	Matières sèches et matières volatiles	100
II.2.1.2	Demande chimique en oxygène	100
II.2.2	<i>Les analyses sur matrices séchées et broyées</i>	<i>101</i>
II.2.2.1	Préparation de l'échantillon : lyophilisation et broyage	101
II.2.2.2	Mesure de la DCO sur une poudre	102
II.2.2.3	Fractionnement de la matière organique : méthode de Van Soest	102
II.2.2.3.1	Fraction NDF (Neutral Detergent Fiber)	103
II.2.2.3.2	Obtention de la fraction ADF (Acid Detergent Fiber)	104
II.2.2.3.3	Obtention de la fraction ADL (Acid Detergent Lignin)	104
II.2.2.3.4	Calcul des résidus	104
II.2.3	<i>Séparation des fractions solubles et non solubles</i>	<i>106</i>
II.3	DETERMINATION DE LA BIODEGRADABILITE ET DU POTENTIEL METHANOGENE	108
II.3.1	<i>Dispositif expérimental et procédure</i>	<i>108</i>
II.3.1.1	Conditions expérimentales et préparation des bouteilles	108
II.3.1.2	Inoculum	109
II.3.1.3	Milieu de culture	109

II.3.1.4	Echantillon testé.....	110
II.3.2	Mesure du biogaz.....	110
II.3.2.1	Volume produit.....	110
II.3.2.2	Composition	110
II.3.2.3	Calcul du méthane produit	111
II.4	MESURE DE LA VITESSE D'HYDROLYSE	112
II.4.1	Principe de la méthode	112
II.4.2	Conditions expérimentales.....	114
II.4.3	Prélèvements en phase liquide.....	115
II.4.4	Dosage des acides gras volatils.....	115
III.	RESULTATS	117
III.1	CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE.....	118
III.1.1	Mise au point d'une méthode de séparation des fractions solubles / non solubles .	118
III.1.1.1	Influence de la quantité d'eau ajoutée.....	119
III.1.1.1.1	Pour la méthode M1 (extraction simple)	119
III.1.1.1.2	Pour la méthode M3	123
III.1.1.2	Influence du mode de séparation.....	125
III.1.1.2.1	Sur la masse des différentes fractions obtenues	125
III.1.1.2.2	Sur la DCO	126
III.1.1.3	Influence du nombre d'extractions successives	127
III.1.1.3.1	Sur la masse	127
III.1.1.3.2	Sur la DCO	129
III.1.2	Caractérisation des drèches utilisées dans l'étude	134
III.1.2.1	Analyses réalisées sur les drèches brutes (sans séparation)	134
III.1.2.1.1	Analyse de la DCO	134
III.1.2.1.2	Analyse des fibres	134
III.1.2.2	Analyses réalisées sur les fractions des drèches.....	135
III.1.2.2.1	Sur la DCO	135
III.1.2.2.2	Sur les fibres.....	136
III.1.2.3	La DCO manquante des drèches lyophilisées	137
III.1.3	Caractérisation de différents substrats organiques fractionnés.....	139
III.1.3.1	Marc de raisin	139
III.1.3.1.1	Mesures analytiques classiques.....	139
III.1.3.1.2	Fractionnement de la matière organique	140
III.1.3.2	Feuilles de bananier.....	140
III.1.3.2.1	Mesures analytiques classiques.....	140

III.1.3.2.2	Fractionnement de la matière organique	141
III.1.3.3	Fumier bovin.....	142
III.1.3.3.1	Mesures analytiques classiques.....	142
III.1.3.3.2	Fractionnement de la matière organique	142
III.1.3.4	Synthèse et conclusion	143
III.2	CINETIQUE DE L'HYDROLYSE ET DE LA METHANISATION	146
III.2.1	<i>Evaluation des méthodes de suivi de la dégradation anaérobie des drèches</i>	147
III.2.1.1	Influence de la concentration en biomasse dans les réacteurs.....	147
III.2.1.1.1	Hydrolyse avec et sans inoculum	147
III.2.1.1.2	Influence de la concentration en substrat	150
III.2.1.2	Etude de l'hydrolyse : mécanismes de dégradation des drèches	153
III.2.1.2.1	Mesure de la DCO hydrolysée.....	153
III.2.1.2.2	Vérification de l'additivité des mécanismes	156
III.2.1.2.3	Biodégradabilité des fractions solubles et non solubles	158
III.2.1.3	Analyse des courbes d'hydrolyse.....	163
III.2.2	<i>Mesure de la vitesse d'hydrolyse</i>	165
III.2.2.1	Influence de la concentration en inoculum	166
III.2.2.2	Influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse	168
III.2.2.3	Influence des AGV	173
III.2.2.4	Influence de la viscosité/teneur en matière sèche.....	177
III.2.2.5	Modèle cinétique pour l'hydrolyse.....	180
III.2.2.5.1	Modélisation de la vitesse d'hydrolyse à pH=7.....	181
III.2.2.5.2	Conclusions et modèle retenu pour le dimensionnement.....	183
III.2.3	<i>Mesure du rendement en biomasse.....</i>	185
III.3	ELEMENTS DE DIMENSIONNEMENT POUR LA TECHNOLOGIE ERGENIUM™	188
III.3.1	<i>La technologie : concept</i>	188
III.3.2	<i>Présentation d'un modèle général du procédé.....</i>	191
III.3.2.1	Description du modèle	191
III.3.2.1.1	Variables et paramètres.....	191
III.3.2.1.2	Réactions biologiques associées	194
III.3.2.1.3	Objectifs du modèle.....	194
III.3.2.1.4	Tableau général des variables et paramètres	195
III.3.2.2	Expression générale des bilans matières	195
III.3.2.2.1	Hypothèses générales.....	195
III.3.2.2.2	Bilan sur le réacteur d'hydrolyse	196
III.3.2.2.3	Bilan de masse	196
III.3.2.3	Réduction du modèle	197
III.3.2.3.1	Expression des flux de matières.....	197

III.3.2.3.2	Expression générale des équations différentielles	198
III.3.2.3.3	Intégration du modèle	200
III.3.2.3.4	Formulation détaillée du modèle.....	202
III.3.3	Utilisation du modèle en simulation	203
III.3.3.1	Variables d'entrées et valeur des paramètres	205
III.3.3.2	Simulation avec un séparateur parfait	206
III.3.3.2.1	Influence de la charge organique appliquée q_0	207
III.3.3.2.2	Influence du taux de recyclage des produits solides.....	209
III.3.3.2.3	Influence du taux de recyclage des liquides traités	211
III.3.3.3	Simulation avec un séparateur réel	212
III.3.3.3.1	Influence de la charge organique appliquée q_0	212
III.3.3.3.2	Influence du taux de recyclage des produits solides.....	214
III.3.3.3.3	Influence du taux de recyclage des liquides traitées	216
III.3.4	Le site pilote ErgeniumTM	218
III.3.4.1	Contexte	218
III.3.4.2	Démarche pour dimensionner	220
III.3.4.2.1	Caractérisation, biodégradabilité et vitesse d'hydrolyse	221
III.3.4.2.2	Modélisation	223
IV.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	228

FIGURE 1 : EMPREINTE ECOLOGIQUE LIEE AUX ACTIVITES ANTHROPIQUES.	22
FIGURE 2 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA FONCTION LIEE A LA METHANISATION.	24
FIGURE 3 : PART DES DIFFERENTES ENERGIES EN FRANCE	28
FIGURE 4 : PART DES DIFFERENTS TYPES D'ENERGIES RENOUVELABLES EN FRANCE	28
FIGURE 5 : LOCALISATION DES DIGESTEURS POUR LES FILIERES BOUES DE STEP (EN HAUT A GAUCHE), EFFLUENTS INDUSTRIELS (EN HAUT A DROITE) ET DECHETS MENAGERS (EN BAS ; EN ROUGE : CONSTRUIT ; EN BLEU : EN PROJET).	33
FIGURE 6: VOIE METABOLIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES LORS DE LA DIGESTION ANAEROBIE. ADAPTE DE (ZEIKUS, 1982 ; ZEHNDER ET COLL., 1982)	39
FIGURE 7 : CONFIGURATION DES METHANISEURS A BIOMASSE LIBRE.	44
FIGURE 8 : REACTEURS A BOUES GRANULAIRES	45
FIGURE 9 : REACTEURS A BIOMASSE FIXEE.	46
FIGURE 10 : COMPARAISON EN TERMES DE COA ET DE PRODUCTION DE METHANE POUR DIFFERENTS PROCEDES DE METHANISATION (HARTMANN ET AHRING, 2006 ; RAPPORT JUNIPER).	51
FIGURE 11 : DIFFERENTS TYPES DE PROCEDES PERMETTANT UN TRAITEMENT SEPRE DES COMPOSES SOLUBLES ET PARTICULAIRES.	57
FIGURE 12 : DESCRIPTION DU PROCEDE ETUDIE. LE REACTEUR HYDREO EST CELUI OU SE DEROULE L'HYDROLYSE DES DECHETS ORGANIQUES. LE REACTEUR PROVEO EST CELUI OU SE PRODUIT LA METHANISATION.	61
FIGURE 13 : STRUCTURE DE LA CELLULOSE.	67
FIGURE 14 : STRUCTURE DE LA CELLULOSE SEULE (A) ET DES HEMICELULOSSES (B), PECTINES (C) ET HRGP (D).	69
FIGURE 15 : LES DIFFERENTS COMPOSANTS DE LA MATIERE DETERMINES PAR LA METHODE DE VAN SOEST.	75
FIGURE 16: ENCHAINEMENT DES DIFFERENTS TRAVAUX DE LA THESE	95
FIGURE 17 : PHOTOGRAPHIE DES DRECHES DE POMME.	98
FIGURE 18 : LES DIFFERENTS TRAITEMENTS ET CARACTERISATIONS DEPUIS LE PRELEVEMENT D'UN ECHANTILLON BRUT.	99
FIGURE 19 : PHOTOGRAPHIE DU LYOPHILISATEUR.	101
FIGURE 20 : PHOTOGRAPHIE DU BROYEUR.	102
FIGURE 21 : EXTRACTIONS SUCCESSIVES POUR LA DETERMINATION DES FIBRES SELON VAN SOEST.	103
FIGURE 22 : LES DIFFERENTES FRACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE (DETERMINEE PAR VAN SOEST) ET LA MATIERE MINERALE.	105
FIGURE 23 : PHOTO DE LA TABLE AGITANTE.	114
FIGURE 24 : DESCRIPTION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTS PROTOCOLES (M1, M2 OU M3) TESTES POUR SEPARER LA FRACTION SOLUBLE (FSOL) ET NON SOLUBLE (FNSOL) DE LA MATIERE ORGANIQUE.	119
FIGURE 25 : RATIO FNSOL/DRECHE ET FSOL/EAU EN FONCTION DE LA QUANTITE D'EAU AJOUTEE INITIALEMENT.	120
FIGURE 26 : DCO DE LA FNSOL ET FSOL DES DRECHES EN FONCTION DES QUANTITES D'EAU AJOUTEE INITIALEMENT (HISTOGRAMME).	122
FIGURE 27 : PHOTO DES DRECHES	123
FIGURE 28 : RATIO FNSOL/DRECHE ET FSOL/EAU EN FONCTION DE LA QUANTITE D'EAU AJOUTEE INITIALEMENT.	124
FIGURE 29 : RATIO FNSOL/DRECHE ET FSOL/EAU EN FONCTION DU MODE DE SEPARATION.	126

FIGURE 30 : RATIO $FNSOL_n/(DRECHE \text{ OU } FNSOL_{(n-1)})$ EN FONCTION DES DIFFERENTES EXTRACTIONS POUR 3MO	128
FIGURE 31 : RATIO $FNSOL_n/(DRECHE \text{ OU } FNSOL_{(n-1)})$ EN FONCTION DES DIFFERENTES EXTRACTIONS POUR 12Mo.	129
FIGURE 32 : VALEUR DE LA DCO CUMULEE DE FSOL EN FONCTION DE L'ETAPE D'EXTRACTION.	130
FIGURE 33 : VALEUR DE LA DCO DE FNSOL RAPPORTEE A LA MASSE DE DRECHE INITIALE EN FONCTION DU NOMBRE D'EXTRACTION.	131
FIGURE 34 : VALEUR DE LA DCO TOTALE DES DRECHES EN FONCTION DU NOMBRE D'EXTRACTION.	132
FIGURE 35 : VALEURS DES MESURES DES DCO OBTENUES SELON PLUSIEURS METHODES DIFFERENTES (LYOPHILISATION, MIXAGE, M1 SANS EAU AJOUTEE, M1 AVEC 9 PARTS D'EAU AJOUTEE).	135
FIGURE 36 : FRACTIONNEMENT DE LA DCO POUR LES DIFFERENTS SUBSTRATS ETUDIES.	144
FIGURE 37 : ACETATE ET DCO HYDROLYSEE RAPPORTEE A LA QUANTITE DE DCO INTRODUITE EN FONCTION DU TEMPS.	148
FIGURE 38 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'AGV RAPPORTEE A LA DCO INTRODUITE EN FONCTION DU TEMPS – TEST DES DRECHES AVEC INOCULUM.	149
FIGURE 39 : VALEURS DE LA DCO SOLUBLE, DU METHANE PRODUIT ET DE LA DCO HYDROLYSEE.	149
FIGURE 40 : METHANE EN EQUIVALENT DCO PRODUIT EXPRIME EN POURCENTAGE DE LA DCO APPOREE	150
FIGURE 41 : AGV TOTAL ET DCO SOLUBLE EN EQUIVALENT-DCO PAR GRAMME DE DCO INTRODUIT.	151
FIGURE 42 : EVOLUTION DU PH POUR R1, R2 ET R3 EN FONCTION DU TEMPS.	152
FIGURE 43 : EVOLUTION DE LA DCO HYDROLYSEE CUMULEE ET DE LA DCO SOLUBLE.	153
FIGURE 44 : VALEUR DE LA DCO HYDROLYSEE, DE LA SOLUBLE ET DU METHANE AVEC DES DRECHES BRUTES EN FONCTION DU TEMPS.	154
FIGURE 45 : VALEUR DE LA DCO HYDROLYSEE, DE LA SOLUBLE ET DU METHANE AVEC FNSOL EN FONCTION DU TEMPS.	155
FIGURE 46 : COMPARAISON DE LA PRODUCTION DE METHANE EN EQUIVALENT DCO RAPPORTEE A LA DCO INTRODUITE POUR LES DRECHES BRUTE ET LA SOMME DU METHANE DE FSOL ET FNSOL.	157
FIGURE 47 : METHANE PRODUIT ET DCO HYDROLYSEE POUR LA FRACTION FNSOL.	159
FIGURE 48 : DCO HYDROLYSEE (RAPPORTEE A LA QUANTITE DE DCO INTRODUITE) EN FONCTION DU TEMPS POUR R1, R2 ET R3 – FRACTION FNSOL).	160
FIGURE 49 : METHANE PRODUIT EN EQUIVALENT DCO POUR R4, R5 ET R6 (FRACTION FSOL).	161
FIGURE 50 : DEGRADATION DES FRACTIONS FNSOL ET FSOL.	161
FIGURE 51 : COMPARAISON DE LA VITESSE D'HYDROLYSE AVEC UN MODELE DE PREMIER ORDRE POUR R1, R2, R3.	164
FIGURE 52 : HYDROLYSE DE LA DCO A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN SUBSTRAT ET EN INOCULUM, ET CINETIQUES DU PREMIER ORDRE ASSOCIEES EN ROUGE (ORDONNEE : DCO HYDROLYSEE EN G/L, ABSCISSE : TEMPS EN J).	167
FIGURE 53 : RELATION ENTRE LE RAPPORT S/X ET LA CONSTANTE D'HYDROLYSE	168
FIGURE 54 : HYDROLYSE DE LA DCO A DIFFERENTES VALEURS DU PH, ET CINETIQUE DU PREMIER ORDRE ASSOCIEE EN ROUGE (ORDONNEE : DCO HYDROLYSEE EN G/L, ABSCISSE : TEMPS EN J).	170
FIGURE 55 : CONSTANTE D'HYDROLYSE K_H EN J^{-1} EN FONCTION DU PH.	171
FIGURE 56 : RELATION ENTRE LE PH ET LA CONSTANTE D'HYDROLYSE AVEC LA COURBE DE TENDANCE ASSOCIEE, L'EQUATION CORRESPONDANTE ET LE COEFFICIENT DE CORRELATION.	171

FIGURE 57 : HYDROLYSE DE LA DCO A DIFFERENTES VALEURS D'ACIDE ACETIQUE, ET CINETIQUE DU PREMIER ORDRE ASSOCIEE (ORDONNEE : DCO HYDROLYSEE EN G/L, ABSCISSE : TEMPS EN J).	174
FIGURE 58 : PRODUCTION DE METHANE PAR GRAMME DE DCO APORTE POUR DIFFERENTE CONCENTRATION D'ACIDE ACETIQUE.	175
FIGURE 59 HYDROLYSE DE LA DCO A DIFFERENTES VALEURS D'ACIDE PROPIONIQUE, ET CINETIQUE DU PREMIER ORDRE ASSOCIEE (ORDONNEE : DCO HYDROLYSEE EN G/L, ABSCISSE : TEMPS EN J).	176
FIGURE 60 : METHANE PRODUIT POUR DIFFERENTE CONCENTRATION D'ACIDE PROPIONIQUE	177
FIGURE 61 : HYDROLYSE DE LA DCO A DIFFERENTES VALEURS DE VISCOSITE ET TENEUR EN MATIERE SECHE, ET CINETIQUE DU PREMIER ORDRE ASSOCIEE (ORDONNEE : DCO HYDROLYSEE EN G/L, ABSCISSE : TEMPS EN J).	179
FIGURE 62 : CORRELATION ENTRE LES VITESSES INITIALES CALCULEES AVEC LE MODELE DE CONTOIS ET LES VITESSES INITIALES OBSERVEES.	183
FIGURE 63 : DETERMINATION DU RENDEMENT EN BIOMASSE PAR RAPPORT A LA DCO DEGRADEE.	187
FIGURE 64 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA TECHNOLOGIE ERGENIUM™	188
FIGURE 65 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 (EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$) XI_1, X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN %) EN FONCTION DE Q_0 DE 0,158 A 500 EN $KG \cdot J^{-1}$.	207
FIGURE 66 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 (EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$) XI_1, X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN%) EN FONCTION DE RD DE 0 A 0,99.	209
FIGURE 67 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 (EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$), XI_1 ET X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN%) EN FONCTION DU RAPPORT Q_g/Q_0 DE 0 A 10.	211
FIGURE 68 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 (EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$), XI_1 ET X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN%) EN FONCTION DE Q_0 DE 0,158 A 500 $KG \cdot J^{-1}$.	213
FIGURE 69 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 (EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$) XI_1, X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN %) EN FONCTION DE RD DE 0 A 0,99.	215
FIGURE 70 : CONCENTRATION EN XD_1, XB_1, SI_1, SD_1 EN $KG_{DCO} \cdot KG^{-1}$ XI_1, X_1 (EN $KG_{MS} \cdot KG^{-1}$) ET VALEUR DE LA PERTE EN MATIERE BIODEGRADABLE ET DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION (EN %) EN FONCTION DU RAPPORT Q_g/Q_0 DE 0 A 10.	216
FIGURE 71 : SYNTHESE DES FLUX EN ENTREE ET SORTIE DU REACTEUR ERGENIUM™ DANS LE CADRE DE SON IMPLANTATION A VERT-LE- GRAND.	219
FIGURE 72 : COA, PERTE, CONCENTRATION EN X_1 , EN SD_1 ET VALEUR DE LA FONCTION G EN FONCTION DU VOLUME DU REACTEUR D'HYDROLYSE MH (EN T).	224
FIGURE 73 : PERTE EN MATIERE ORGANIQUE (P), CONCENTRATION EN X_1 , EN SD_1 , G ET RENDEMENT DE SOLUBILISATION EN FONCTION DE RD DE LA VALEUR 0 A 0,99.	225
FIGURE 74 : CONCENTRATION EN SD_1, X_1 , PERTE EN MATIERE DEGRADABLE, RENDEMENT DE SOLUBILISATION ET VALEUR DE G EN FONCTION DU RAPPORT Q_g/Q_0 DE 0 A 10.	227

TABLEAU 1 : PRODUCTION DE DECHETS EN FRANCE (ADEME, 2004).	25
TABLEAU 2 : SITUATION POUR LE TRAITEMENT DES DECHETS EN 2006. (ADEME ITOM, 2006).	27
TABLEAU 3 : PRODUCTION PRIMAIRE DE BIOGAZ EN 2007 EN FRANCE EN KTEP.	29
TABLEAU 4 : GISEMENTS DE DECHETS APTES A LA METHANISATION (ETUDE INTERNE NASKEO ENVIRONNEMENT).....	30
TABLEAU 5 : GISEMENTS VALORISABLES EN METHANISATION (SOLAGRO, 2002).....	31
TABLEAU 6 : DESCRIPTION DES FILIERES DE LA METHANISATION EN FRANCE (EUROSERV'ER 2008, ADEME, SINOE, AND).	32
TABLEAU 7 : EXEMPLES DE BACTERIES HYDROLYTIQUES ISOLEES DANS LES ECOSYSTEMES METHANOGENES ET DE METABOLITES PRODUITS (D'APRES PETROFF, 1983).	40
TABLEAU 8 : EXEMPLE DE BACTERIES ACIDOGENES ISOLEES DANS LES ECOSYSTEMES METHANOGENES (D'APRES PETROFF, 1983).....	41
TABLEAU 9 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE METHANISATION	47
TABLEAU 10 : COMPARAISON DES TECHNOLOGIES DE METHANISATION DES DECHETS SOLIDES. (H : HUMIDE ; S : SEC ; M : MESOPHILE ; T : THERMOPHILE ; MATA-ALVAREZ, 2003).	50
TABLEAU 11 : COMPOSITION EN MATIERE ORGANIQUE DE QUELQUES EFFLUENTS DANS LES IAA.	55
TABLEAU 12 : POTENTIEL METHANOGENE DES GRANDES FAMILLES BIOCHIMIQUES.	72
TABLEAU 13 : CONSTANCE D'HYDROLYSE POUR QUELQUES DECHETS ORGANIQUES.....	81
TABLEAU 14 : EXEMPLES DE CONSTANTES CINETIQUES D'HYDROLYSE DANS LE MODELE ADM1.	82
TABLEAU 15 : MODELES CINETIQUES PROPOSES DANS LA LITTERATURE SCIENTIFIQUES POUR DECRIRE L'HYDROLYSE DURANT LA DIGESTION ANAEROBIE.....	86
TABLEAU 16 : CONCENTRATION EN NUTRIMENT DANS LES FIOLES	109
TABLEAU 17 : CONCENTRATION EN OLIGOELEMENT DANS LES FIOLES	110
TABLEAU 18 : MASSES OBTENUES LORS DU FRACTIONNEMENT EN FSOL ET FNSOL DES DRECHES SELON LE PROTOCOLE M1 (Mo : MASSE DE DRECHE BRUTE INITIALE).....	120
TABLEAU 19 : DCO DE LA FNSOL ET FSOL DES DRECHES EN FONCTION DES QUANTITES D'EAU AJOUTEE.....	121
TABLEAU 20 : MASSES OBTENUES LORS DU FRACTIONNEMENT EN FSOL ET FNSOL DES DRECHES SELON LE PROTOCOLE M3.....	123
TABLEAU 21 : VALEUR DE LA DCO POUR FNSOL ET FSOL SELON LA METHODE M3.....	125
TABLEAU 22 : MASSES OBTENUES LORS DU FRACTIONNEMENT PAR FILTRATION (M2) ET CENTRIFUGATION (M3).....	125
TABLEAU 23 : VALEUR DE LA DCO DE FSOL ET DE FNSOL EN FONCTION DU MODE DE SEPARATION.....	126
TABLEAU 24 : MASSES DE FNSOL ET FSOL SUIVANT LE NOMBRE D'EXTRACTION	127
TABLEAU 25 : MASSES DE FNSOL ET FSOL SUIVANT LE NOMBRE D'EXTRACTION	127
TABLEAU 26 : VALEUR DE LA DCO POUR CHAQUE FRACTION FSOL ET FNSOL EN FONCTION DU NOMBRE D'EXTRACTION.	129
TABLEAU 27 : VALEUR DES MESURES DES ECARTS-TYPES POUR CHAQUE EXTRACTION.....	133
TABLEAU 28 : VALEURS DE LA DCO DE LA DRECHE LYOPHILISEE ET MIXEE SANS FRACTIONNEMENT.....	134
TABLEAU 29 : POURCENTAGE DES DIFFERENTS COMPOSANTS DE LA MATIERE ORGANIQUE DETERMINE SELON LA METHODE DE VAN SOEST.	134
TABLEAU 30 : VALEUR DES ECART-TYPES DES DCO DETERMINEES SELON PLUSIEURS METHODES.	136

TABLEAU 31 : MESURES DES FIBRES SELON LA METHODE DE VAN SOEST POUR LES DRECHES, FNSOL M1, FNSOL M2 ET FNSOL M3	136
TABLEAU 32 : VALEURS DES DCO ET DE LA MATIERE VOLATILE DES FSOL SEPREES SELON M1, M2 ET M3.....	137
TABLEAU 33 : VALEUR DE LA DCO, MS ET MV DU MARC DE RAISIN (MESURE GLOBALE).....	139
TABLEAU 34 : FRACTIONNEMENT FSOL ET FNSOL DU MARC DE RAISIN.....	140
TABLEAU 35 : VALEUR DE LA DCO DE FNSOL ET FSOL POUR LE MARC DE RAISIN.....	140
TABLEAU 36 : VALEUR DE LA DCO, MS ET MV POUR LES FEUILLES DE BANANIER.....	140
TABLEAU 37 : FRACTIONNEMENT FSOL ET FNSOL DES FEUILLES DE BANANIER.....	141
TABLEAU 38 : VALEUR DE LA DCO DE FNSOL ET FSOL POUR LES FEUILLES DE BANANIER.....	141
TABLEAU 39 : VALEUR DE LA DCO, MS ET MV DU FUMIER.....	142
TABLEAU 40 : FRACTIONNEMENT FSOL ET FNSOL DU FUMIER.....	142
TABLEAU 41 : VALEUR DE LA DCO DE FNSOL ET FSOL DU FUMIER.....	142
TABLEAU 42 : DCO OBTENUES POUR LES 4 SUBSTRATS.....	144
TABLEAU 43 : CONDITIONS INITIALES POUR LE TEST DES DRECHES SEULES SANS INOCULUM.....	147
TABLEAU 44 : CONDITIONS INITIALES POUR LE TEST DES DRECHES SEULES AVEC INOCULUM.....	148
TABLEAU 45 : CONDITIONS INITIALES POUR TESTER L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT (VOLUME TOTAL DES BOUTEILLES = 572 ML).....	150
TABLEAU 46 : CONDITIONS INITIALES POUR TESTER L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT.....	154
TABLEAU 47 : CONSTITUTION DES ESSAIS POUR LA VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DES POTENTIELS METHANOGENES.....	156
TABLEAU 48 : CONSTITUTION DES ESSAIS DE DEGRADATION DE LA FRACTION NON SOLUBLE FNSOL.....	158
TABLEAU 49 : CONSTITUTION DES ESSAIS DE DEGRADATION DE LA FRACTION SOLUBLE FSOL.....	158
TABLEAU 50 : VALEUR DU TAUX DE BIODEGRADABILITE DE FSOL ET FNSOL.....	162
TABLEAU 51 : PARAMETRES DU MODELE DE PREMIER ORDRE POUR LES ESSAIS R1, R2 ET R3.....	164
TABLEAU 52 : RESUME DES ESSAIS SUR L'INFLUENCE DES CONCENTRATIONS EN SUBSTRAT ET INOCULUM.....	166
TABLEAU 53 : RESUME DES ESSAIS SUR L'INFLUENCE DU PH.....	169
TABLEAU 54 : RESUME DES ESSAIS SUR L'INFLUENCE DE L'ACIDE ACETIQUE.....	173
TABLEAU 55 : RESUME DES ESSAIS SUR L'INFLUENCE DE L'ACIDE PROPIONIQUE.....	176
TABLEAU 56 : RESUME DES ESSAIS SUR L'INFLUENCE DE LA VISCOSITE/TENEUR EN.....	178
TABLEAU 57 : RESUME DES CONDITIONS ET DES VALEURS DE VITESSES D'HYDROLYSE INITIALES OBSERVEES ET CALCULEES.....	181
TABLEAU 58 : CONDITIONS INITIALES POUR L'EXPERIENCE SUR LA DETERMINATION DU RENDEMENT EN BIOMASSE.....	185
TABLEAU 59 : MESURES DE LA QUANTITE DE MV, MS ET DCO DU REACTEUR AU COURS DES DIFFERENTS AJOUTS DU SUBSTRAT (DONNEES CORRIGEEES DES VOLUMES DE PRELEVEMENTS ET D'AJOUTS).....	186
TABLEAU 60 : DETERMINATION ET VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE GRACE A LA CARACTERISATION DE LA FNSOL ET FSOL DES DRECHES.....	193
TABLEAU 61 : RECAPITULATION DES DONNEES DU MODELE : DEFINITIONS ET UNITES.....	195
TABLEAU 62 : VALEURS DES VARIABLES D'ENTREE PAR DEFAUT DU SYSTEME. EN FOND BLEU LES VARIABLES QUE NOUS ALLONS FAIRE VARIER.....	205

TABLEAU 63 : VALEURS DE LA DCO DE FNSOL ET FSOL ET POUR LES PARAMETRES DU MODELE POUR LE FUMIER.....	222
TABLEAU 64 : VALEURS DES VARIABLES D'ENTREE POUR ERGEO.....	223

NOM : FREDERIC

Prénom : Sylvain

Etude de l'hydrolyse lors de la digestion anaérobie et d'éléments de dimensionnement de réacteur de méthanisation dans le cadre du développement de la technologie ErgeniumTM. 237 pages.

Thèse de doctorat, Génies des procédés, Université Montpellier II, 2009.

RESUME

Cette thèse porte sur le développement d'éléments de dimensionnements d'une technologie de méthanisation baptisée ErgeniumTM en se focalisant notamment sur la description, la caractérisation et l'hydrolyse de la matière organique solide complexe. La mise au point d'une méthode de caractérisation basée sur le fractionnement d'un substrat organique à l'eau a permis de déterminer deux fractions, une soluble et une autre non soluble à l'eau. La biodégradabilité et la vitesse de méthanisation de ces deux fractions sont apparues significativement différentes. A partir de la fraction non soluble à l'eau du substrat organique, une méthode de mesure de la vitesse d'hydrolyse a été mise au point permettant de connaître la valeur de la vitesse d'hydrolyse, de modéliser celle-ci et enfin de tester l'influence de différents paramètres (concentration en inoculum, pH, acide gras volatil, viscosité) sur cette vitesse hydrolyse. Finalement, à partir de cette caractérisation de la matière organique en deux fractions, des valeurs de biodégradabilité de ces mêmes fractions, de la vitesse d'hydrolyse et des fonctionnalités induites par la technologie ErgeniumTM, un modèle a été mis au point pour déterminer l'influence de différents paramètres (charge organique appliquée, taux de recyclage des déchets, taux de recyclage des liquides) sur différentes concentrations et critères de dimensionnement. Ce travail servira de base pour l'implantation et le dimensionnement d'un pilote industriel ErgeniumTM où les différents paramètres de recyclage et les mesures de concentrations et de performances pourront être comparés aux résultats théoriques issus du modèle.

MOTS CLES

Digestion Anaérobie, Méthanisation, Caractérisation, Solubilité à l'eau, Biodégradabilité, DCO déchets solides, Hydrolyse, Modèle, ErgeniumTM.

JURY, date et lieu de soutenance

M.	F. BELINE	Chargé de recherche, CEMAGREF Rennes
M.	P. BUFFIERE,	Professeur, INSA Lyon
M.	J.P DELGENES	Directeur de recherche, INRA Narbonne
M.	D.DELHOMME	Directeur industriel, NASKEO
M.	J. MEHU	Professeur Associé, INSA de Lyon
M.	R. MOLETTA	Directeur de recherche, Université de Savoie
M.	J.P STEYER	Directeur de recherche, INRA Narbonne

Thèse préparée au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRA Narbonne.

Soutenance : 1^{er} septembre 2009, Montpellier.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes et institutions.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble du jury, c'est un honneur pour moi que ses membres aient accepté de juger ma thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Philippe Delgènes, Directeur du Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement durant ma thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Monsieur Jean-Philippe Steyer pour son amitié, sa confiance mais aussi son esprit critique en toutes circonstances.

Je tiens également à remercier Monsieur Pierre Buffière, mon directeur de thèse, qui m'a encadré, conseillé, soutenu et surtout appris une rigueur dans le travail et une méthodologie de recherche approfondie à partir de données expérimentales. Comment aller plus loin ? Comment persévérer dans l'analyse ? De mon point de vue, une vraie philosophie, un vrai apprentissage de la recherche scientifique.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans la confiance, le soutien et l'exigence de trois personnes que sont Aurélien Lugardon, Damien Delhomme et Marc Bauzet ; qui, malgré une expérience de création d'entreprise qui requiert une extrême exigence de la part de ses créateurs, m'ont permis de réaliser cette thèse en parallèle de la création et du développement de la société Naskeo Environnement. Je les en remercie.

L'esprit de cette thèse et la création de Naskeo est aussi à mettre au compte de Monsieur René Moletta, sans qui rien n'aurait été possible. Je le remercie d'avoir pu nous donner la chance et l'opportunité de réaliser nos rêves.

Je tiens également à remercier Bruno Marty qui m'a aidé pendant mes deux dernières années de thèse à réaliser certaines expériences.

Je tiens à adresser ma reconnaissance et mes remerciements à Mademoiselle Romy-Alice Goy qui au delà du travail qu'elle a effectué pour alléger celui que j'avais au sein de l'entreprise Naskeo (et donc me permettre de travailler et finir ma thèse !), a su, dans un cadre professionnel, m'insuffler une vision du futur de Naskeo et des recherches à entreprendre.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Michel Torrijos, Philippe Sousbie, Nicolas Bernet et Eric Latrille qui m'ont transmis durant la thèse, avant et je l'espère encore après, leurs connaissances sur la digestion anaérobie et les méthodes d'analyses.

Je tiens également à montrer ma gratitude envers Guillaume qui à toujours su trouver les moyens matériels pour réaliser nos travaux de recherche.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes du LBE qui m'ont toujours aidé depuis mon arrivée: Nadine Le Thinh, Sylvie Farine, Véronique Maugenet, Annie Vidal, Isabelle Berger, Hélène Carrère, Renaud Escudié, Jean-Jacques Godon et Emmanuelle Zumstein.

Je voudrais enfin adresser une pensée amicale, en dehors du cadre de travail de la thèse, aux personnes permanentes ou temporaires du LBE pour qui j'ai beaucoup d'estime, Fred et Denis (à quand notre prochain tour de VTT dans le Quatorze ?), Jean-Phi (tu veux parier que je gagne la prochaine fois au squash ?), Domi, Hélène, Isabelle, Thierry (j'adhère bientôt promis...), Matthieu, Eric, Maxime, César, Juan, Guillaume, Nicolas et Michel.

A mes amis, Damien, Marie, Lili, Popeye, Esteban, Stéphanie,

A ma famille,
A mes parents,
A ma sœur,
Qui ont toujours été fidèles,
quelles que soient les circonstances,

NOMENCLATURE

Caractères romains :

A	constante en exposant dans le modèle du A-ordre dont la valeur est comprise entre 0 et 1
A_H	constante d'Arrhenius
AGV	acide gras volatil
CNTP	condition normale de température et de pression
COA	charge organique appliquée ($\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$)
K_X	constante de saturation pour les microorganismes ou les enzymes ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_M	constante de Michaelis ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_{S/X}	constante de saturation de Contois ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_H	constante d'hydrolyse (h^{-1})
K_H⁰	constante d'hydrolyse sans l'effet de l'inhibiteur (h^{-1})
K_{I,i}	constante d'inhibition pour l'inhibiteur i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_S	constante de saturation pour le substrat
K_{S/X}	constante de saturation dans le modèle de Contois
K_{SBK}	constante liée au modèle SBK ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
k_H	constante d'hydrolyse
MOS	matière organique soluble
MOP	matière organique particulaire
n	index de degré
I	concentration de l'inhibiteur ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
R	constante des gaz parfait égal à $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
S	concentration en substrat ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
S₀	concentration initiale en substrat ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
S_{surf}	aire de la surface du solide organique (cm^2)
T	température (K)
t	temps chronologique (h)
v	taux d'hydrolyse ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
v_{max}	taux maximum d'hydrolyse ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Y	coefficient de la production de croissance ($\text{g}_{\text{MS}} \cdot \text{g}^{-1} \text{substrat}$)
X	concentration en microorganisme ou enzyme ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Caractères grecques :

μ_{max}	taux maximum de croissance spécifique (h^{-1})
ρ	densité de la matière organique solide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
ϕ	ratio du rayon de la particule de matière organique à un temps t par rapport au rayon initial de la particule (sans dimension).
E_a	énergie d'activation

MS	matière sèche ($\text{g}_{\text{MS}} \cdot \text{L}^{-1}$)
MV	matière volatile ($\text{g}_{\text{MV}} \cdot \text{L}^{-1}$)
COT	carbone organique total
DCO	demande chimique en oxygène ($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

LISTE DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS LIÉES A CETTE THÈSE

Frederic S., Buffière P., Marty B., and Delgenès JP. (2007). Importance of waste composition on the kinetics of hydrolysis and methane production in anaerobic digestion: soluble and non-soluble fractions. 11th World Congress on Anaerobic Digestion AD11, Brisbane (Australie), Septembre 2007.

Buffière P., Frederic S. (2007). Méthode pour le traitement biologique anaérobie concomitant de résidus solides et d'effluents liquides et procédé correspondant. Brevet français n°0757492.

Buffière P., Frederic S., Marty B., Delgenes J-P. (2008). A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Science and Technology*, 58(9), 1783-1788.

Buffière P., Frédéric S. (2008). Les technologies de la méthanisation des résidus solides. *L'Eau, l'Industrie, Les Nuisances*. Numéro Thématique « traitements anaérobies », Février 2008, 14-19.

Frederic S. Lugardon A. (2007). Méthanisation des effluents industriels liquides. Les techniques de l'ingénieur. Référence J3943.

Elias A., Frederic S., Aceves-Lara C.A., Latrille E., Buffiere P., Bernet N., Delgenès J.P. et Steyer J.P (2007). Analyse technico-économique comparative des filières biogaz et biohydrogène produits à partir de déchets; 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés; Saint-Etienne; 9-11 Octobre 2007 (communication orale).

I. Contexte et synthèse bibliographique

I.1 Eléments de contexte

I.1.1 Problématique anthropique environnementale et énergétique

I.1.1.1 Prise de conscience humaine de son influence sur l'environnement

La prise de conscience par l'homme de son impact sur l'environnement s'est particulièrement accrue au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Cette prise de conscience s'est produite notamment grâce à différents événements économiques et politiques mais aussi via des associations, non idéologiques, comme le Club de Rome¹ et enfin à la prise en compte de l'écologie dans les sphères politiques. L'écologie étudie les êtres vivants (la biocénose), et le milieu physique (le biotope), le tout formant l'écosystème. Elle analyse les flux d'énergie et de matières circulant dans un écosystème. L'écologie a été prise en compte dans les politiques mondiales dès 1971, quand l'UNESCO a lancé le programme de recherche appelé « Man and Biosphere », avec le but d'accroître les connaissances sur les relations entre l'Homme et la Nature (Conférence de l'UNESCO, 1971). Quelques années plus tard fut défini le concept de « réserve de biosphère ».

En 1972, les Nations unies ont tenu la première conférence internationale sur l'environnement humain à Stockholm (Conférence des Nations Unies, 1972). Cette conférence fut à l'origine de la phrase « penser globalement, agir localement ». Au Sommet de la Terre à Rio de Janeiro en 1992, le concept de biosphère fut reconnu officiellement par les grandes communautés mondiales (Conférence des Nations Unies, 1992).

En 1997, l'atteinte des activités humaines à l'environnement, en particulier atmosphérique, fut reconnue internationalement lors de la ratification du Protocole de Kyōto. En particulier, cette conférence a mis en évidence les dangers des gaz à effet de serre, principaux responsables du changement climatique. À Kyōto, la plupart des nations du monde ont reconnu l'importance de considérer l'écologie d'un point de vue global, à une échelle

¹ Le club de Rome a notamment commandé au MIT un rapport sur l'évolution de l'économie en fonction des ressources naturelles. Cette commande a débouché, en 1972, sur le rapport « Meadows » dont le titre est « Limits to growth » (Meadowset coll., 1972) qui démontre les limites de notre développement par rapport à l'épuisement des ressources naturelles.

mondiale, et de prendre en compte l'impact des activités humaines sur l'environnement de la planète (Protocole de Kyōto, 1997).

I.1.1.2 Notre empreinte écologique

L'empreinte écologique mesure l'impact d'activités humaines sur les écosystèmes et la planète. Elle utilise généralement l'unité de surface : hectares par individu, ou hectares consommés par une ville ou un pays pour répondre à ses besoins (Wackernagel, 2005).

Plus précisément, l'empreinte écologique quantifie, pour un individu ou une population, la surface nécessaire pour produire les principales ressources consommées par cette population et pour absorber ses déchets. Cela permet de comparer l'empreinte d'une entité par rapport à la surface bioproductive locale ou planétaire estimée disponible ou de mesurer si elle varie à partir de données de base.

L'empreinte écologique donne une idée de la part de surface planétaire utilisée par l'homme pour vivre ou survivre. Elle traduit une analyse qualitative globale simplifiée des impacts anthropiques sur l'environnement, en un indice quantitatif cohérent avec son objectif et facilement compréhensible par tous.

L'empreinte écologique anthropique se résume en deux impacts sur l'environnement, notre consommation d'énergie et de matière première issus la biosphère et nos rejets dans la biosphère qui peuvent se schématiser comme suit (Figure 1) :

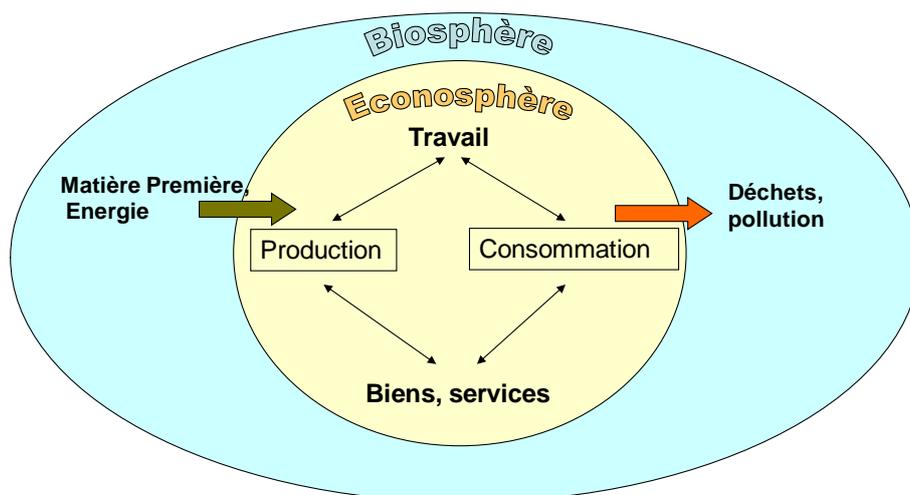


Figure 1 : Empreinte écologique liée aux activités anthropiques.

Les pays développés ont pris conscience depuis les années 1970 (Meadows et *coll.*, 1972) que leur prospérité était basée sur l'utilisation intensive de ressources naturelles finies, et que par conséquent, outre l'économique et le social, un troisième aspect a été négligé : l'environnement. On estime que l'empreinte écologique mondiale a dépassé la capacité biologique de la Terre à se reconstituer vers le milieu des années 1970, c'est-à-dire que l'homme consomme chaque année plus de ressources naturelles qu'il ne s'en régénère. Le calcul de l'empreinte écologique d'un terrien (Wackernagel, 1997) démontre qu'il a aujourd'hui besoin en moyenne de 2,5 ha. Or, en considérant la superficie totale de la terre avec 6 milliards de personnes, chacune disposerait de 8,5 ha, à partager avec la faune et la flore qui ont également des besoins incompressibles. Si les terres improductives (glaciers, sommets, déserts...) sont retirées, il ne reste alors que 2 ha utilisables par personne donc insuffisant par rapport au besoin moyen d'une personne.

I.1.1.3 Une réponse : un développement durable des activités anthropiques, l'écologie industrielle

Le « développement durable » (ou développement soutenable, « sustainable » en anglais) est, selon la définition proposée en 1987 par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement dans le Rapport Brundtland (Conférence des Nations Unies, 1987) : « un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. »

Le développement durable vise à pouvoir développer des activités tout en minimisant l'impact de celles-ci sur l'environnement. Concrètement, le développement durable s'est notamment traduit par la notion pratique d'écologie industrielle. Cette notion repose sur l'analogie entre les activités anthropiques et un écosystème naturel. Les activités humaines seraient comme un écosystème et chaque entité (entreprise, collectivité, foyer) pourrait s'échanger matière première, déchet, énergie, etc.

Robert Frosch définit l'écologie industrielle comme l'ensemble des pratiques destinées à réduire la pollution industrielle. La méthanisation est un exemple modèle d'activité s'intégrant dans un développement durable en produisant de l'énergie à partir de déchets

organiques tout en réduisant l’empreinte actuelle de l’homme sur l’environnement. En effet celle-ci représente un maillon dans la réutilisation des déchets comme matière première et énergie dans les activités économiques (Figure 2).

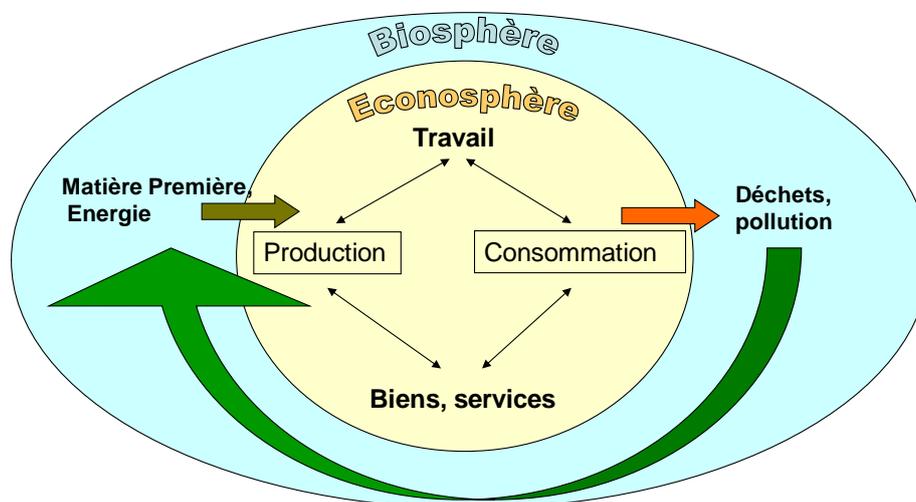


Figure 2 : Représentation schématique de la fonction liée à la méthanisation.

I.1.2 Situation actuelle de la gestion des déchets en France

I.1.2.1 La notion de déchet

La définition d’un déchet est, sous l’angle réglementaire, « tout résidu d’un processus de production, de transformation ou d’utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble ou abandonné ou que son détenteur destine à l’abandon » d’après la loi n° 75-633 du 15 juillet 1975. Les principales catégories de déchets sont :

- Les déchets municipaux : déchets gérés par les communes, ce sont les déchets des particuliers, ceux des artisans, commerçants et petits établissements collectés avec les ordures ménagères et les déchets produits par les municipalités elles-mêmes (espaces verts, boues de stations d’épuration...).
- Les déchets industriels banals (DIB): déchets non dangereux et non inertes produits par les entreprises, industrielles ou non.

- Les déchets dangereux : ce sont les déchets qui, du fait de leur dangerosité, nécessitent un traitement en centre spécialisé. Ils sont notamment définis par le décret 97-517 du 15 avril 1997.
- Les déchets d'activités de soins : déchets issus des activités de diagnostic et de traitement, menées par la médecine humaine et vétérinaire, mais également des activités d'enseignement, de recherche ou de production industrielle.
- Les déchets de chantier : déchets de construction, de démolition et de travaux publics.
- Les déchets agricoles : déchets produits par les exploitations agricoles, l'exploitation forestière et la pêche.

La production française de déchets est de l'ordre de 600 millions de tonnes (déblais - remblais non compris) par an, dont le détail est fourni ci-dessous (Tableau 1).

Tableau 1 : Production de déchets en France (ADEME, 2004).

en millions de tonnes par an	
Les déchets municipaux (ou ménagers)	49
Les déchets industriels banals (DIB)	94
Les déchets dangereux	9
Les déchets d'activités de soins	0,7
Les déchets inertes de chantier (hors déblais-remblais)	110
Les déchets agricoles (IAA, élevage et culture)	369

Les déchets susceptibles d'être concernés par la méthanisation sont ceux qui comportent de la matière organique biodégradable, et qui ne nécessitent pas de suivre des filières d'élimination spécifique. Il s'agit donc principalement des déchets municipaux, des déchets industriels agro-alimentaires et des déchets agricoles.

I.1.2.2 La gestion des déchets fermentescibles

Les déchets fermentescibles sont traités selon différents modes de gestion :

- Le tri : les déchets issus ou non d'une collecte sélective subissent un tri manuel ou mécanique selon les cas dans un centre de tri. Ce tri permet de recycler une partie des déchets reçus. Le tri concerne les déchets ménagers.

- Le compostage : les déchets subissent une conversion biologique en présence d'oxygène qui permet la valorisation des matières organiques contenues dans les déchets en un produit stabilisé, hygiénique, semblable à un terreau, riche en composés humiques, le compost. Il concerne les déchets ménagers et agricoles.
- La méthanisation : la méthanisation est un processus naturel biologique de dégradation de la matière organique en absence d'oxygène. Le carbone contenu dans la matière organique dégradée se retrouve principalement sous la forme de biogaz. Le reste est soit utilisé pour la croissance et la maintenance des micro-organismes soit rejeté sous forme de digestat. Les déchets peuvent être soit des biodéchets (issus d'une collecte séparative) soit des déchets organiques issus d'un Tri Mécano-Biologique (TMB). La méthanisation concerne les déchets ménagers (avec un TMB en prétraitement), les déchets agricoles (lisier, fumiers, restes d'ensilage,...) et les déchets organiques issus des industries comme l'agro-alimentaire.
- L'incinération : l'incinération consiste à détruire les déchets par une combustion aussi complète que possible. La nature des déchets traités est principalement constituée de déchets ménagers.
- La mise en décharge de classe 2 aussi appelée CSDU II (Centre de Stockage des Déchets Ultimes): les déchets sont entreposés dans une décharge, c'est-à-dire un terrain public ou privé où l'on concentre ces déchets. Les décharges doivent être recouvertes afin de récupérer le gaz issu de la décomposition des déchets organiques. La nature des déchets traités est principalement constituée de déchets ménagers et de déchets industriels banals.
- L'épandage : les déchets peuvent être épandus sur des terres agricoles servant ainsi de fertilisant et d'amendement pour les cultures. La nature des déchets traités est principalement constituée de déchets agricoles et ceux issus des industries agro-alimentaires.

L'importance relative des différents modes de traitement est synthétisée dans le tableau suivant (Tableau 2) pour les déchets municipaux.

Tableau 2 : Situation pour le traitement des déchets en 2006. (Ademe ITOM, 2006).

Modes de traitement	Nombre d'unités de traitement	Quantité de déchets traités
Tri	320	6 438 kt
Compostage	511	5 051 kt
Méthanisation	3	147 kt
Incinération avec valorisation énergétique	110	12 372 kt
Incinération sans valorisation énergétique	18	579 kt
Centre de stockage de classe 2	303	22 939 kt
TOTAL	1 265	47 526 kt
Plate-forme de maturation des mâchefers	50	2 006 kt

La tendance actuelle va vers l'augmentation relative du tri et des traitements biologiques. Etant donné les problèmes de non valorisation des déchets et d'émission de dioxine par les décharges et les incinérateurs respectivement, ces deux modes de traitement perdent de leur intérêt aujourd'hui pour le traitement de la matière organique fermentescible. Cependant la matière organique étant mélangée dans les ordures ménagères avec d'autres matériaux, le schéma de traitement qui se dessine actuellement est un prétraitement biologique de la matière organique puis une mise en décharge ou un traitement par incinération des résidus issus de ce prétraitement. Cette tendance devrait être confortée par la Directive Européenne 2008/98 du 11 novembre 2008 contraint les Etats à mettre des actions de prévention et/ou de valorisation notamment pour les déchets organiques. Cette directive devra être au plus tard transposée le 12 décembre 2010.

I.1.3 Situation actuelle de la consommation d'énergie fossile et renouvelable en France

La France est le 7^{ème} plus gros consommateur d'énergie au monde avec 275 Mtep en 2004 (source : AIE). Avec 4,4 tep consommés par habitant, elle se situe à la 18^{ème} place des pays de l'OCDE. La part des différentes énergies est représentée sur la Figure 3.

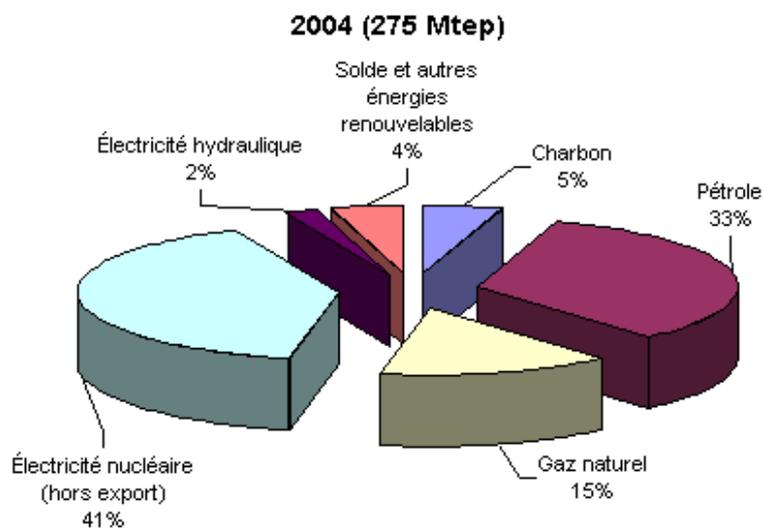


Figure 3 : Part des différentes énergies en France

Plus de la moitié (53%) de notre consommation est issue d'énergie fossile (énergie cumulée du charbon, pétrole et gaz naturel) et seulement, 6% provient d'énergie renouvelable soit 16,5 Mtep. La part selon les différents types d'énergie renouvelable est illustrée sur la Figure 4.

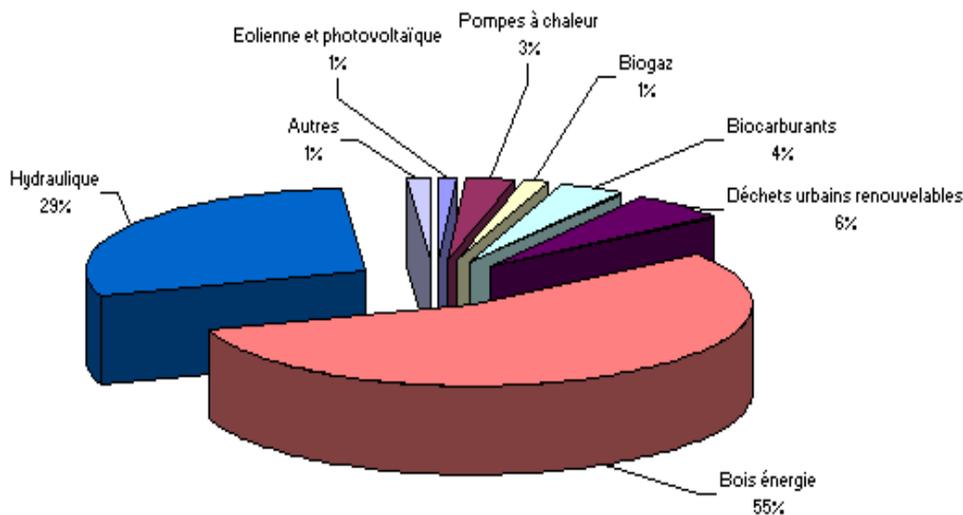


Figure 4 : Part des différents types d'énergies renouvelables en France

La majeure partie des énergies renouvelables proviennent du bois (55%) et de l'hydraulique (29%). Le biogaz ne représente qu'une très faible proportion de 1% parmi ces énergies renouvelables. En France, ce biogaz provient principalement (à 85%) du biogaz récupéré dans les décharges (Tableau 3) d'après le baromètre 2008².

Tableau 3 : Production primaire de biogaz en 2007 en France en ktep.

Décharges	Stations d'épuration	Autres sources de biogaz	Total
325,0	51,3	3,7	380,0

I.1.4 La méthanisation

I.1.4.1 Définition de la méthanisation

La méthanisation est un processus biologique de dégradation de la matière organique. Elle se déroule en l'absence d'oxygène et conduit à la formation d'un biogaz riche en méthane. Elle est basée sur des réactions naturelles de fermentation réalisées par des communautés de micro-organismes anaérobies et est couramment appelée « digestion anaérobie ». Dans le milieu naturel, la méthanisation est notamment à l'origine de phénomènes spontanés tels que les feux follets ou les émissions de gaz des marais.

I.1.4.2 Intérêt de la méthanisation

La production de méthane à partir de matière organique présente un double avantage :

- L'élimination de la pollution et la réduction du volume et de la masse des rejets organiques ;
- La production de méthane, dont la valorisation énergétique s'inscrit dans un contexte de développement durable et renouvelable.

Dans ce contexte de production d'énergie, il est intéressant de connaître le potentiel maximum de production via la méthanisation à partir des déchets organiques existants. Ce gisement en France, hors culture énergétique, est de l'ordre de 7 Mtep/an sur un besoin

² Etat des énergies renouvelables en Europe. 8^{ème} bilan EurObserv'ER.

approximatif en énergie de 250 Mtep en France soit l'équivalent de 3% des besoins (Tableau 4).

Cependant le gisement techniquement et économiquement valorisable, notamment compte tenu, de la taille des gisements a été estimé par Solagro (Tableau 5).

Tableau 4 : Gisements de déchets aptes à la méthanisation (Etude interne Naskeo Environnement).

	Unité	FFOM	Déchets IAA	Déjection animale	Boue de STEP	Total
Quantité de biomasse	Mt/an	9	5	297	10	321
Potentiel énergétique	Mtep/an	1,0	0,3	5,3	0,2	6,8

FFOM : Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères

IAA : Industries Agro-Alimentaires

STEP : Station d'épuration

Tableau 5 : Gisements valorisables en méthanisation (SOLAGRO, 2002).

Gisement valorisable en France en TEP/an				
	nombre de sites	production actuelle	nombre de sites potentiels	production récupérable
Stations d'épuration urbaines	180	65 000	200	150 000
Station d'épuration industrielles et industries agro-alimentaires	64	64 000	400	800 000
Décharges	5	19 000	140	300 000
Méthanisation de déchets solides et assimilables (dont industries agro-alimentaires)	1	1 900	270	1 000 000
digesteurs agricoles	10	100	1 000	1 000 000
TOTAL	260	150 000	2 010	3 250 000

A partir de ces données et dans les conditions économiques de 2002, nous pouvons conclure que le potentiel, techniquement et économiquement faisable, de production d'énergie renouvelable par méthanisation des déchets fermentescibles est de 3 Mtep/an soit 1,3 % des besoins énergétiques français. Au-delà de ce chiffre, qui peut sembler modeste, la production de méthane à proximité d'un gisement local peut représenter un réel intérêt pour une industrie ou une collectivité ainsi qu'un atout important en termes d'autonomie énergétique : production de chaleur, production d'électricité, biogaz carburant pour des flottes de véhicules municipaux, etc.

I.1.4.3 Description des filières en méthanisation

La méthanisation peut traiter tous les déchets organiques facilement biodégradables. Pourtant, la réglementation, la taille du gisement et les acteurs impliqués créent des filières de méthanisation bien distinctes qu'il faut prendre en compte si l'on veut adapter les technologies à la nature des déchets organiques (Tableau 6) et (Figure 5).

Tableau 6 : Description des filières de la méthanisation en France (Euroserv'er 2008, ADEME, Sinoe, AND).

Filières	Acteurs	Types de déchets	Nombre d'unités en France
Biogaz agricole – Méthanisation à la ferme	Eleveurs	Lisier, Fumier, déchet IAA	5 (en projet 30)
Plateforme de méthanisation	Collectivités, producteur de déchets, financier	Déchet IAA, biodéchets (déchet vert, déchets de cantine)	2 (en projet 20)
Méthanisation des boues de STEP	Collectivités	Boue de STEP (étude de la co-digestion)	68
Déchets ménagers	Collectivités	FFOM	6 (en projet 17)
Traitement des effluents	IAA	Eau de lavage, eau de fin de process	127

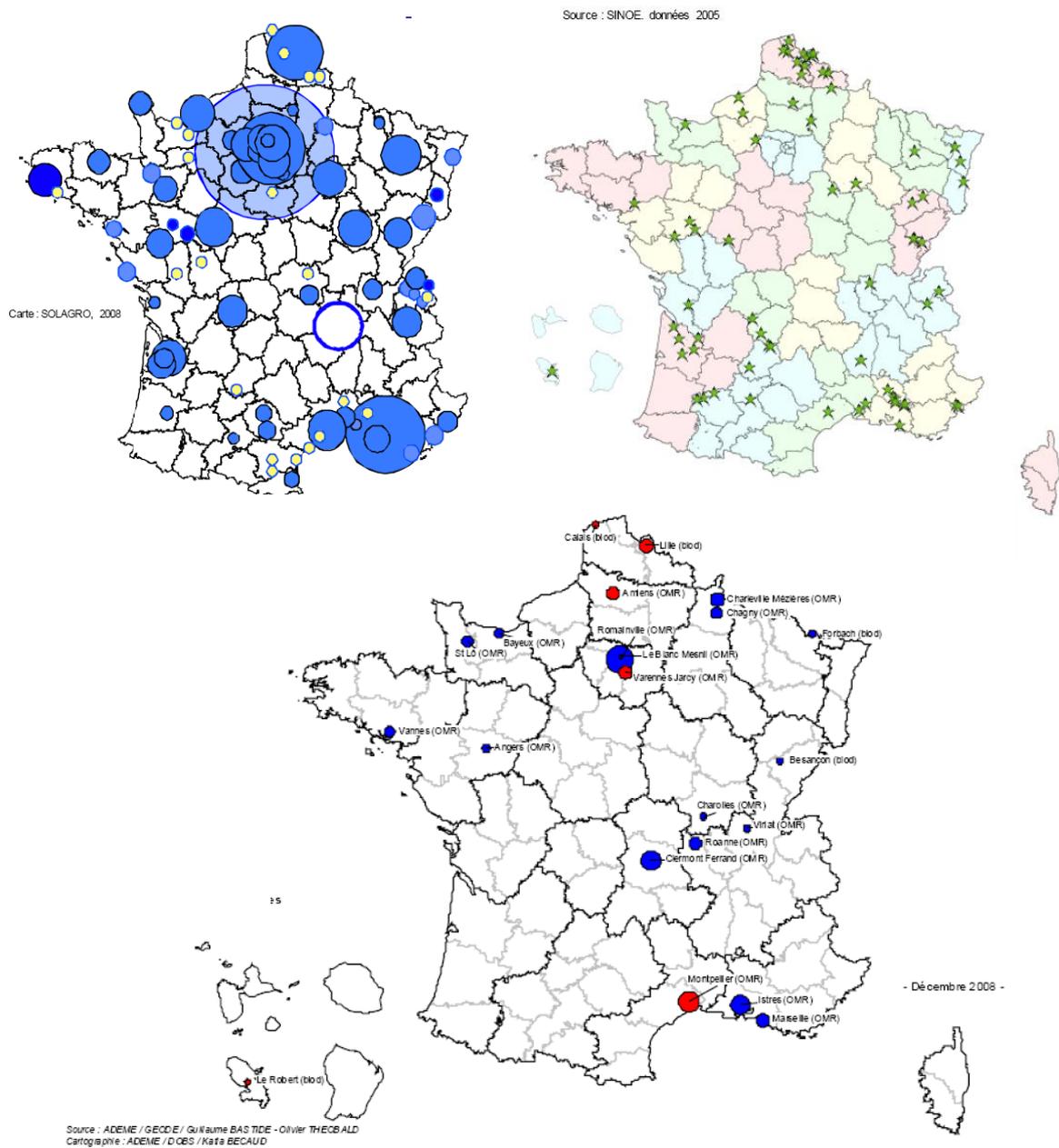


Figure 5 : Localisation des digesteurs pour les filières boues de STEP (en haut à gauche), effluents industriels (en haut à droite) et déchets ménagers (en bas ; en rouge : construit ; en bleu : en projet).

I.1.4.4 Les facteurs actuels du développement de la filière méthanisation en France

Les mécanismes expliquant la montée en puissance actuelle de la filière de méthanisation (environnement, énergie) en France ces trois dernières années comme solution de traitement des déchets et comme production d'énergie renouvelable sont les suivants :

- Tarif de rachat spécifique depuis juillet 2006 : l'électricité produite à partir du biogaz bénéficie d'un tarif d'achat de 0,075 et 0,09€/kWh, selon la puissance de l'installation, auxquels s'ajoutent une prime à l'efficacité énergétique allant jusqu'à 0,03€/kWh et une prime de méthanisation de 0,02€/kWh (Arrêté du 10 juillet 2006).
- Mécanisme de compensation carbone : dans le cadre du protocole de Kyōto, la Caisse des Dépôts et Consignation (CDC) peut, si elle accepte les dossiers, (en fonction de critères de taille et mesure des réductions de gaz à effet de serre) s'engager à acheter les crédits carbone à prix stable, actuellement valant 10€ la tonne de CO₂ évitée.
- Obligation de traiter les déchets non ultimes/traitement des déchets organiques : depuis le 1^{er} juillet 2002, le stockage est réservé aux seuls déchets ultimes. La loi n° 92-646 du 13 juillet 1992 précise qu'un déchet ultime est un déchet dont on a extrait la part valorisable ou qui ne peut être valorisé dans les conditions acceptables techniques ou économiques du moment.

I.1.4.5 Les facteurs limitant l'utilisation de la méthanisation

Malgré ces incitations et ce cadre juridique favorable, la méthanisation ne connaît pas depuis 2006 en France, une progression aussi importante et immédiate que l'Allemagne ces dernières années passant de 200 unités dans les années 80 à plus de 4000 en 2008. Ceci est notamment dû :

- Au contexte législatif : les installations de méthanisation sont des Installations Classées Pour l'Environnement (ICPE) soumises à autorisation. Ceci engendre un délai d'instruction par les Directions Départementales des Services Vétérinaires (DDSV) ou par les Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) conséquent, supérieure actuellement à douze mois.

- Au statut actuel du digestat issu de méthanisation : le digestat de méthaniseur à l'inverse d'un compost n'est pas normalisé et est considéré encore maintenant comme un déchet. Celui-ci doit donc être traité et cela engendre des coûts conséquents.
- A des technologies industrielles rudimentaires : les procédés industriels mis en œuvre actuellement (notamment en Allemagne pour les déchets agricoles) sont à 90 % des cuves agitées où fermentent les déchets. Ces réacteurs sont dimensionnés à des charges organiques très faibles de l'ordre de $1,3 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ engendrant une emprise au sol importante et un investissement lourd.

Une solution serait de proposer des procédés de méthanisation prenant moins d'emprise au sol et dégradant plus de matière organiques en moins de temps. C'est, en particulier, l'objectif de ce travail dans le cadre de la stratégie de l'entreprise Naskeo Environnement, qui fait l'objet de la prochaine partie.

I.1.5 Naskeo Environnement

I.1.5.1 Historique

Créée en mai 2005, la société Naskeo Environnement est spécialisée dans la conception et la construction d'unité de production d'énergie renouvelable par méthanisation. NASKEO Environnement commercialise des installations clé en main de digestion biologique anaérobie destinées à la valorisation des sous-produits organiques issus d'exploitations agricoles et d'industries agroalimentaires, et à la production d'énergie renouvelable sous forme de chaleur ou d'électricité.

L'entreprise compte aujourd'hui quatorze salariés répartis en trois établissements : Malakoff (92), Narbonne (11) et Pléneuf Val-André (22). Depuis sa création, la société Naskeo a réalisé pour des industries agroalimentaires, des exploitants agricoles et des entreprises de traitement de déchets plus d'une trentaine de prestations d'études détaillées et d'analyses de projets biogaz. Naskeo a également construit et mis en service deux unités industrielles de méthanisation sur des sites agroalimentaires : site de production NP PHARM (78) et Fromagerie du Bocage (59).

En juin 2007, la société a fait l'objet d'une augmentation de capital par émissions de nouvelles actions au profit des Fonds Communs de Placement dans l'Innovation ODDO

ASSET MANAGEMENT et XANGE PRIVATE EQUITY, en échange d'une prime d'émission d'un montant total de 2,6M€. Les deux fonds d'investissement détiennent 40% du capital de la société.

Naskeo entretient également deux partenariats technologiques fondamentaux avec des entités reconnues :

- L'Institut National de Recherche Agronomique : l'INRA et Naskeo ont collaboré dès la création de la société. Naskeo possède une licence exclusive INRA sur la technologie ProveoTM et un brevet en copropriété avec l'INRA sur la technologie ErgeniumTM développé lors de la présente thèse. Par ailleurs, le personnel Naskeo de l'établissement secondaire de Narbonne (4 personnes) est hébergé au sein du Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) de l'INRA.
- La société allemande Biogaskontor, une des sociétés pionnières du biogaz sur le marché allemand. Naskeo et Biogaskontor ont signé un partenariat industriel permettant le transfert du savoir-faire et de l'expérience de Biogaskontor à Naskeo sur les installations industrielles de méthanisation.

I.1.5.2 Positionnement

La société Naskeo intervient en tant que bureau d'études et constructeur d'installations « clé en main » sur deux segments de marché :

- Le marché du traitement des effluents par voie biologique. Naskeo propose aux industriels rejetant des effluents chargés en matière organique la réalisation de stations biologique permettant l'atteinte des normes de rejet au réseau urbain ou au milieu naturel. Sur ce marché, Naskeo utilise notamment la technologie ProveoTM. Ce marché représente pour Naskeo environ 450k€ de chiffres d'affaires depuis sa création.
- Le marché du traitement des déchets solides. Naskeo propose aux exploitants agricoles, collectivités ou industriels des plateformes de traitement de déchets et de production d'énergie renouvelable par méthanisation. Jusqu'à présent, Naskeo utilise sur ce marché la technologie allemande « réacteur parfaitement mélangé », licenciée par Biogaskontor.

I.1.5.3 Stratégie de Naskeo

Dans l'avenir, Naskeo ambitionne de développer au niveau industriel une technologie plus performante pour le traitement des déchets organiques solides. Il s'agit, en particulier, de mieux comprendre quels sont les facteurs de la dégradation de la matière organique dans les conditions anaérobies, et de proposer une solution optimisée pour la production de méthane. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail.

I.2 La méthanisation des déchets organiques : état de l'art

I.2.1 Processus biologiques et chimiques mis en jeu lors de la méthanisation

La méthanisation est une fermentation anaérobie qui peut être séparée en plusieurs étapes biochimiques correspondant à l'action de différents groupes bactériens spécifiques. En réalité ces groupes de microorganismes interagissent entre eux pour leurs besoins physiologiques. Ils sont étroitement interdépendants les uns des autres, à des degrés divers, allant jusqu'à la dépendance obligatoire (Zeikus, 1982). Selon un consensus général, les auteurs s'accordent pour décrire la méthanisation en 3 ou 4 étapes majeures représentées sur la Figure 6 (Moletta, 2006 ; Racault, 1986) :

- Hydrolyse des composés organiques complexes.
- Acidogénèse des monomères en acides gras (majoritairement des acides gras volatils), en certains acides organiques (lactate, succinate), en alcools (éthanol), en H₂ et CO₂.
- Acétogénèse qui conduit à partir des produits de l'hydrolyse ou de l'acidogénèse à la formation d'acétate, de H₂ et de CO₂.
- Méthanogénèse *stricto sensu* qui à partir de H₂ et de CO₂ ou de l'acétate conduit à la formation de méthane.

Les deux premières étapes peuvent être regroupées en une seule car elles ne correspondent pas vraiment à deux groupes de bactéries bien distincts.

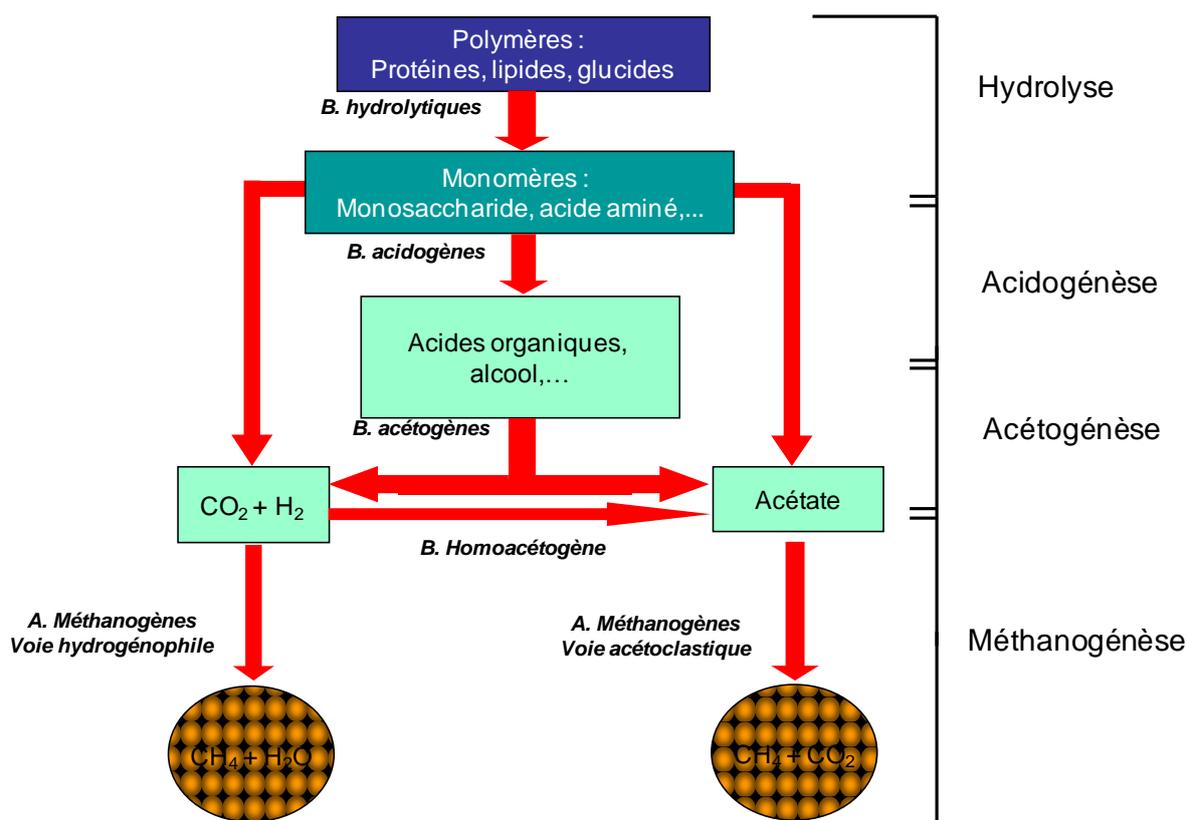


Figure 6: Voie métabolique des composés organiques lors de la digestion anaérobie.

Adapté de (Zeikus, 1982 ; Zehnder et coll., 1982)

I.2.1.1 Hydrolyse et acidogénèse

Durant les premières étapes de la méthanisation, les bactéries hydrolysent les macromolécules organiques (polysaccharides, protéines et lipides) en oligo ou monomère (monosaccharides, acides gras, acides aminés) généralement au moyen d'enzymes extracellulaires spécifiques. Cette transformation permet de rendre assimilable la matière organique par les micro-organismes. Selon le type de substrat et la température, les bactéries hydrolytiques intervenant dans ce processus sont différentes (Toerien, 1967). L'étape d'hydrolyse est généralement reconnue comme une des étapes limitantes dans le processus global de méthanisation (Eastman et Fergusson, 1981). D'après Petroff (1983), il est possible de distinguer des espèces qui possèdent une activité hydrolytique importante (Tableau 7), et de les relier à des espèces réalisant des fermentations classiques, comme la fermentation lactique ou propionique (Tableau 8).

Tableau 7 : Exemples de bactéries hydrolytiques isolées dans les écosystèmes méthanogènes et de métabolites produits (d'après Petroff, 1983).

Substrats	Organismes hydrolytiques	Métabolites des bactéries
Cellulose	<i>Bacteroides succinogenes</i> <i>Ruminococcus albus</i> <i>Ruminococcus flaveciens</i> <i>Acetovibrio cellulolyticus</i>	Ethanol, acétate, butyrate, succinate, propionate, H ₂ -CO ₂
Hémicellulose	<i>Bactéroïdes</i> <i>Eubacterium</i> <i>Ruminococcus</i> <i>Butyvirio</i> <i>Streptococcus</i>	Ethanol, acétate, butyrate, succinate, propionate, H ₂ -CO ₂
Amidon	<i>Bacteroides</i> <i>Lactobacillus</i> <i>Clostridium</i>	Lactate, éthanol, acétate, H ₂ -CO ₂
Substances pectiques	<i>Streptococcus bovis</i> <i>Clostridium butyricum</i> <i>Ruminococcus</i>	Méthanol, acétate, éthanol, lactate, butyrate

Tableau 8 : Exemple de bactéries acidogènes isolées dans les écosystèmes méthanogènes (d'après Petroff, 1983).

Type de fermentation	Genres ou espèces caractéristiques de la fermentation
Lactique	<i>Lactobacillus</i> <i>Streptococcus</i> <i>Leuconostoc</i> <i>Bifidobacterium</i>
Propionique	<i>Clostridium propionicum</i> <i>Peptostreptococcus elsdenii</i>
Butanediolique	<i>Enterobacter</i> <i>Serratia</i>
Butyrique	<i>Clostridium</i> <i>Eubacterium</i> <i>Fusobacterium</i>

Au cours de l'acidogénèse, les monomères issus de l'hydrolyse sont métabolisés en acides gras volatils (AGV) (acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, etc.), en alcool, en d'autres acides organiques, en hydrogène, et en dioxyde de carbone. Les bactéries impliquées dans ces réactions d'acidogénèse ont des temps de réplication très courts (de 30 minutes à quelques heures). Les bactéries du genre *Clostridium* constituent souvent une fraction importante de la population anaérobie qui participe à l'étape d'acidogénèse, bien que d'autres groupes bactériens comme les *Enterobacteriaceae*, *Bacteroides*, *Bacillus* soient également présents (Petroff, 1983).

En condition dite de « surcharge organique », c'est-à-dire lorsque la quantité de matière organique introduite dans un réacteur dépasse la capacité de traitement de la biomasse présente dans le réacteur, le métabolisme plus rapide de ce groupe de bactérie en comparaison aux autres groupes entraîne une accumulation d'intermédiaires de la réaction de méthanisation. Ces métabolites, plus particulièrement les AGV, ont une action inhibitrice sur les micro-organismes acétogènes et méthanogènes et peuvent être responsables de l'arrêt de la

digestion anaérobie. Ces deux premières étapes sont le fait de bactéries mixtes aérobies et anaérobies.

I.2.1.2 Acétogénèse

Les intermédiaires métaboliques produits lors de l'acidogénèse (AGV, alcool, acides organiques, CO_2 , H_2) sont transformés en acétate, H_2 et CO_2 par deux groupes de bactéries:

- Les Acétogènes Productrices Obligées d'Hydrogène (APOH) qui produisent de l'acétate, du H_2 , et du CO_2 .
- Les homoacétogènes du groupe 1 qui produisent de l'acétate par la réduction du H_2 et du CO_2 ou du groupe 2 qui produisent de l'acétate à partir d'AGV et d'alcool (Moletta, 2006).

Les vitesses réactionnelles d'acétogénèse sont généralement lentes et dépendantes de la concentration en H_2 qui modifie l'équilibre thermodynamique de la cinétique globale. L'association entre les bactéries productrices obligées d' H_2 et les méthanogènes est la clef de voûte de la réaction de méthanisation. En effet les réactions des APOH sont thermodynamiquement défavorables (Thauer et coll., 1977) les produits de la réaction doivent donc être en très faible concentration (H_2 sous la pression partielle des 10^{-4} atm soit 100 ppm) pour permettre la réaction (Mc-Inerney et Bryant, 1981). Ceci est réalisé grâce à la présence de bactéries utilisatrices d' H_2 comme les bactéries méthanogènes et homoacétogènes (Bryant et coll., 1967).

I.2.1.3 Méthanogénèse

Cette étape représente la dernière phase de la méthanisation qui permet de transformer soit le H_2 avec le CO_2 en méthane soit l'acétate en méthane (Vogels et coll., 1982 et Mah et coll., 1977). D'autres substrats peuvent être consommés comme le méthanol (Shapiro et Wolfe, 1980) ou l'acide formique par les méthanogènes. Les micro-organismes impliquées dans ces réactions sont classées parmi les *archæ* et sont anaérobies stricts.

Les espèces méthanogènes utilisant l'acide acétique pour former du méthane sont appelées les acétoclastes (*Methanosarcina*, *Methanosaeta*), tandis que celles réduisant le CO_2 par du H_2 pour produire du CH_4 sont nommées hydrogénophiles.

I.2.2 Les technologies industrielles mettant en œuvre la méthanisation

I.2.2.1 La méthanisation de la matière organique soluble ou en suspension

Le développement de générations successives de réacteurs de méthanisation a porté principalement sur le perfectionnement de la rétention de la biomasse et sur l'optimisation des conditions hydrodynamiques. En régime stationnaire, la croissance nette de bactéries anaérobies est compensée par la dilution liée à l'introduction de l'effluent à traiter. Ces phénomènes de croissance et de dilution fixent la concentration de biomasse dépolluante disponible pour le traitement de l'effluent en régime permanent. L'augmentation des charges organiques appliquées est rendue possible par l'atténuation du facteur de dilution, c'est-à-dire par la mise en œuvre de dispositifs de rétention de la biomasse. Plusieurs techniques de rétention peuvent être utilisées, parmi lesquelles la décantation-recirculation, la formation de biofilms sur des supports et la granulation.

I.2.2.1.1 Réacteurs à biomasse libre

Il s'agit de cuves agitées dans lesquelles les effluents sont mis en contact avec la biomasse. Différents modes de fonctionnement sont présentés (Figure 7). L'alimentation peut être effectuée par le bas (réacteur à flux ascendant) ou par le haut (réacteur à flux descendant). Le brassage peut être effectué par voie mécanique (une ou plusieurs hélices), par voie pneumatique (compression et recirculation du biogaz) ou par voie hydraulique (recirculation d'effluent). Etant donné l'absence de rétention de la biomasse, les charges organiques sont faibles, de l'ordre de 0,5 à 5 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Cependant, le procédé présente l'avantage de sa grande simplicité et est particulièrement adapté dans le traitement d'effluents fortement chargés en matières en suspension (Moletta, 2006).

Le réacteur appelé « contact anaérobie » : est une cuve agitée dans laquelle une partie de la biomasse récupérée en sortie par décantation statique est réintroduite. Les charges acceptées sont comprises 0,5 à 6 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$.

D'autres types de réacteurs à cellules libres sont utilisés, selon des niveaux de technologie plus ou moins rustique (réacteurs à lit de boues, lagunes). Leurs performances de traitement les réservent à des applications plutôt extensives : la lagune peut accepter des charges entre $0,1$ à $2 \text{ kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$.

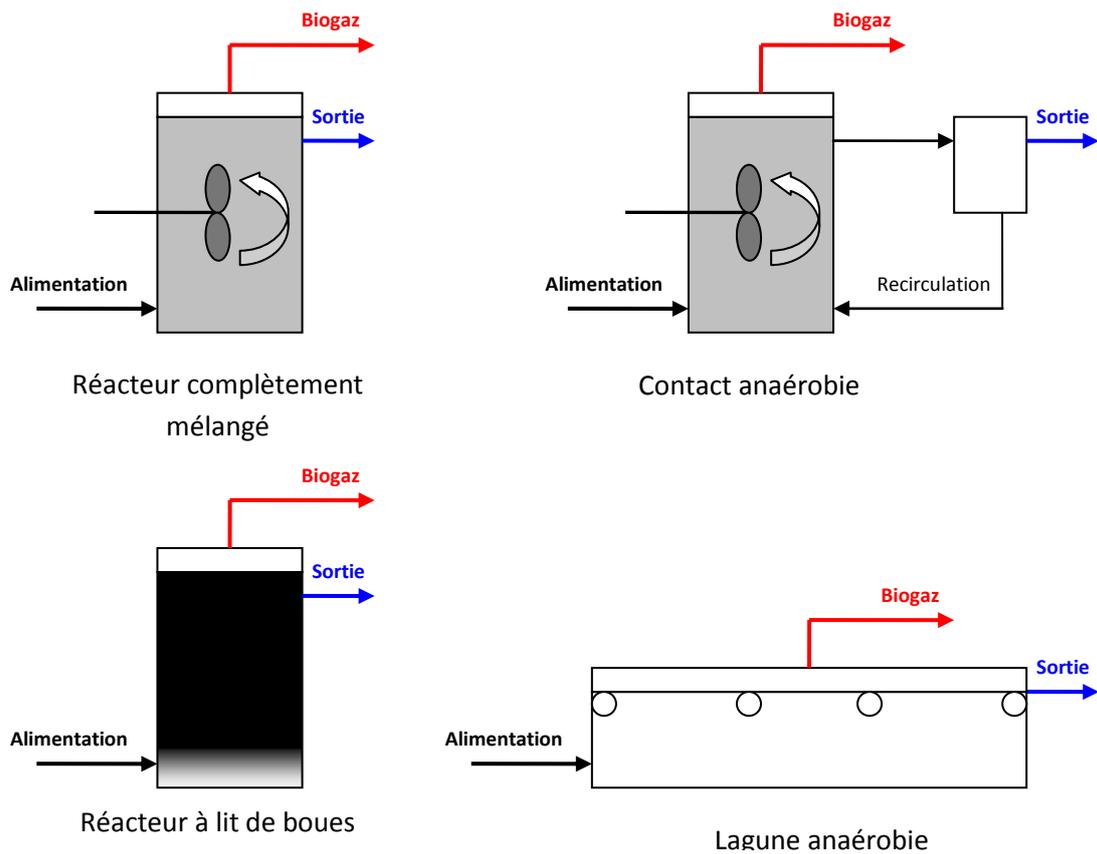


Figure 7 : Configuration des méthaniseurs à biomasse libre.

I.2.2.1.2 Réacteurs à biomasse fixée

Les réacteurs à boues granulaires sont basés sur la capacité naturelle que présentent certains types de bactéries à s'agréger pour former entre elles des granules. Le diamètre de ces granules varie de 2 à 5 mm. L'avantage des procédés à boues granulaires par rapport aux réacteurs à boues libres tient à plusieurs points (Lettinga et coll., 1984) : augmentation de la concentration en biomasse et surface de contact élevée, proximité des groupes trophiques au sein des granules, facilité de rétention en raison de la densité des granules. Les réacteurs les plus connus fonctionnant selon ce mode sont les UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, le plus répandu à l'échelle industrielle) et les réacteurs à circulation interne (IC), qui en sont une version améliorée à plusieurs compartiments verticaux (Figure 8). Ces réacteurs sont cependant sensibles au risque de dégranulation (dislocation intempestive des granules) qui provoque l'entraînement de la biomasse (lessivage).

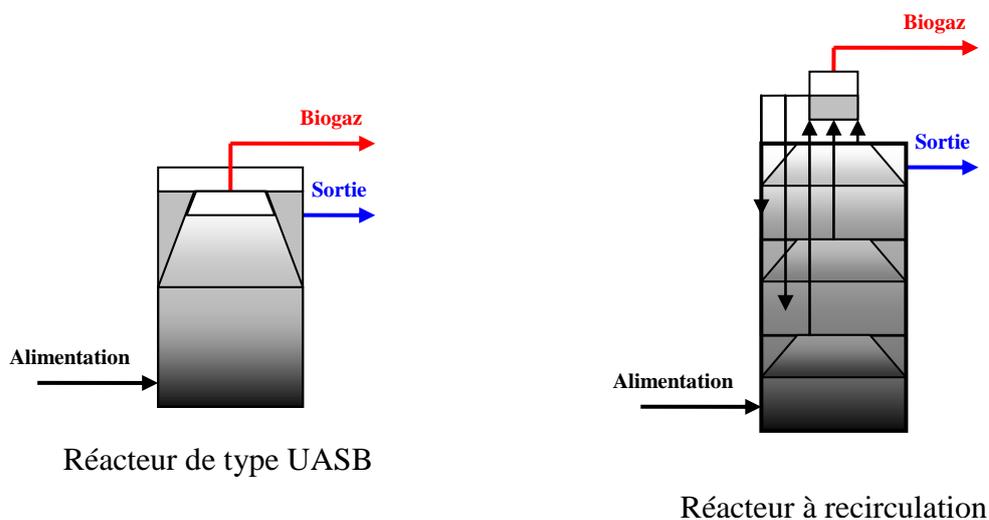


Figure 8 : Réacteurs à boues granulaires

Les réacteurs à biomasse fixée sur un support reposent sur la capacité naturelle des micro-organismes à former des biofilms sur des surfaces solides. L'introduction dans un réacteur anaérobie d'un garnissage fixe ou vrac permet l'augmentation des charges volumiques appliquées par amélioration de la rétention de la biomasse. Ce type de système a l'avantage de présenter une grande robustesse par rapport aux perturbations d'alimentation et permet l'atteinte de fortes charges organiques. Les réacteurs à supports sont, en revanche, à proscrire dans le traitement de la pollution partiellement particulaire (<70% de DCO soluble), afin d'éviter les risques de colmatage. On distingue généralement les réacteurs à lit fixe (filtres anaérobies) dans lequel le garnissage est statique, des réacteurs à lit mobile (lits fluidisés ou autre) dans lesquels le garnissage est mis en mouvement par un flux de liquide ou de gaz (Figure 9).

Dans le cas des supports fixes, des systèmes d'agitation intermittente peuvent être mis en œuvre afin de prévenir les risques de colmatage (Henze et Harremoës, 1983).

L'utilisation de supports mobiles permet tout d'abord de limiter les effets de colmatage. De plus, les chocs entre les particules permettent l'élimination par attrition du biofilm (Trinet et coll., 1991 ; Buffière et coll., 2000) excédentaire formé et limite ainsi les pertes d'activité spécifique liées aux recouvrements successifs des couches de biofilm (Van Loodsrecht et Heijnen, 1996).

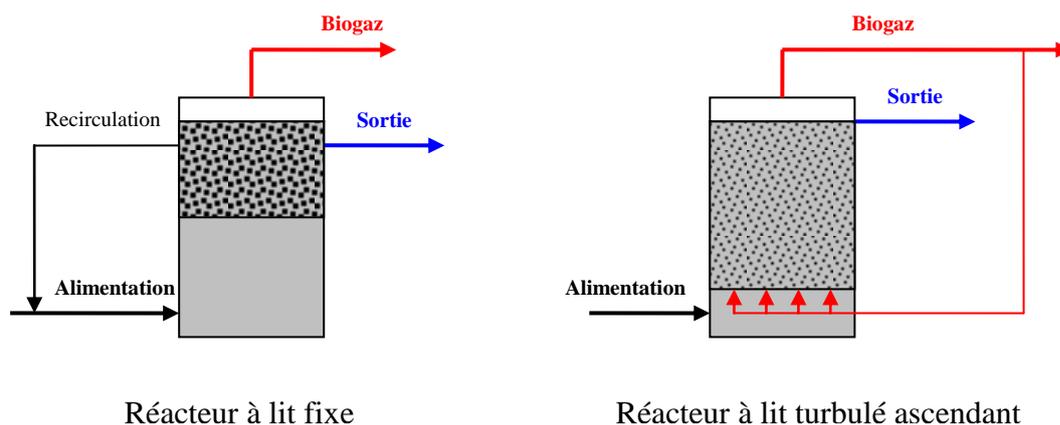


Figure 9 : Réacteurs à biomasse fixée.

I.2.2.2 Récapitulatif des technologies

Les différentes technologies présentent des avantages et des inconvénients qui déterminent leur application selon le type d'effluent et le contexte. La synthèse des caractéristiques de ces technologies est rappelée ci-dessous (Tableau 9).

Tableau 9 : Récapitulatif des différentes technologies de méthanisation

Type	Nom	Caractéristiques	Performances (charges applicables)	Avantage principal	Inconvénient principal
Boues libres	Réacteur complètement mélangé et contact anaérobie	Système d'agitation mécanique ou pneumatique	1 à 5 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Simplicité. Accepte les MES. Robustesse	Performances faibles.
Boues libres	Lit de boues et lagunes anaérobies	Procédés souvent extensifs.	0,5 à 2 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Simplicité. Accepte les MES. Décanteur intégré.	Performances faibles.
Boues granulaires	UASB (Upflow anaerobic sludge blanket)	Flux ascendant Cloche de séparation	5 à 20 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Décantabilité des boues. Performances	Dégranulation possible
Boues granulaires	IC reactor	Empilement de plusieurs compartiments de traitement.	15 à 30 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Décantabilité des boues. Performances	Dégranulation possible
Biomasse fixée	Lit fixe	Présence de supports vrac ou orientés immobiles.	5 à 15 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Simplicité. Robustesse.	Performances modestes. Possibilité de colmatage.
Biomasse fixée	Lit fluidisé	Présence de supports vrac mobiles.	15 à 30 $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$	Performances.	Complexité du procédé.

Ce tableau fait apparaître que, malgré des performances en termes de charges appliquées plus élevées, les technologies à biomasse fixée ou granulaires sont soit d'un pilotage et soit d'une « sensibilité » à la dégranulation plus importante. Ces caractéristiques spécifiques pour chaque procédé font que, suivant les besoins de l'industriel, la technologie adoptée ne sera pas forcément la plus performante en termes de charges organiques appliquées.

I.2.2.3 La méthanisation de la matière organique solide ou particulaire

I.2.2.3.1 Caractéristiques des procédés

Les procédés de méthanisation qui peuvent traiter la matière organique des déchets solides se distinguent selon plusieurs critères :

- La teneur en eau dans le réacteur (Vandevivere et *coll.*, 2002) :
 - Lorsque le taux de MS est inférieur à 15%, la digestion est dite humide ; la digestion s'effectue avec des charges organiques faibles, de l'ordre de 1 à 3 $\text{kg}_{\text{MV}}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ mais le rendement épuratoire sur la MV est de l'ordre de 60 à 80% du fait d'une bonne accessibilité à la matière organique biodégradable.
 - Lorsque le taux de MS est compris entre 20 et 40%, la digestion est dite sèche, la digestion s'effectue avec des charges organiques élevées de l'ordre de 5 à 15 $\text{kg}_{\text{MV}}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$) mais le rendement épuratoire sur la MV est de l'ordre de 45 à 60 % du fait d'une moins bonne accessibilité à la matière organique. Le choix d'une technologie humide ou sèche s'effectue principalement en fonction des déchets en entrée mais aussi de la charge organique et du rendement souhaité.
- La température de fonctionnement : elle influence principalement les vitesses de réaction chimiques et biologiques. De plus, la nature des populations microbiennes est dépendante de la température. Deux groupes majeurs microbiens avec leurs taux de croissance spécifiques peuvent être identifiés selon la gamme de température : dans une fourchette comprise entre 25°C et 40°C avec un optimum à 37°C prolifèrent des bactéries mésophiles, et entre 45°C et 65°C avec un optimum à 55°C les bactéries thermophiles. La température améliore la vitesse de dégradation et de formation de méthane. (Henze et Harremoës, 1983)
- L'existence de plusieurs étapes de traitements : mono-étape ou bi-étape de méthanisation. Le principe de ce fractionnement des étapes est d'améliorer la vitesse pour chaque étape grâce à des conditions physico-chimiques spécifiques pour chaque étape. (Vandevivere et *coll.*, 2002)
- Les différents prétraitements : la philosophie générale des prétraitements est de favoriser préférentiellement la décomposition et l'hydrolyse des solides dans la

première étape avant de produire un résidu qui sera traité dans la seconde étape avec une meilleure efficacité. Très souvent, il s'agira de liquéfier une partie de la matière organique afin de pouvoir utiliser un réacteur de méthanisation « classique », comme ceux utilisés pour le traitement des eaux résiduaires. Les stratégies utilisées sont de plusieurs ordres :

- Triage et criblage par tamisage ou crible rotatif ;
 - Broyage par hydropulpeur ou mixer (particule \varnothing 40-80mm) ;
 - Pompage : pompe dilacératrice avec couteaux tournants de 300 à 900 tours par minute ;
 - Stockage pour le nivellement de l'alimentation ;
 - Mélange avec de l'eau ou du digestat pour ensemercer, diluer ou avoir un taux constant de MS ;
 - Possibilité de traitement par aération pour dégrader les matières les plus fermentescibles qui ont tendance à trop acidifier le réacteur ;
 - Traitement thermique ;
- Le recyclage d'une partie de la sortie : le digestat contient la matière organique non dégradée et une partie des bactéries. C'est pourquoi beaucoup de technologies réutilisent une partie des digestats pour réensemencer le déchet frais.
 - La puissance de l'agitation : l'agitation peut être assurée au moyen de pompes, d'agitateurs ou de biogaz. Elle permet une homogénéisation du milieu et augmente la probabilité de rencontre entre les enzymes et/ou bactéries et le substrat
 - Le type de réacteurs : piston, cuve, percolation.
 - La fréquence d'alimentation : batch, continu.

Les technologies industrielles commercialisées sont des combinaisons de ces caractéristiques. Dans le tableau suivant (Tableau 10) ces technologies sont répertoriées selon les critères ci-dessus décrits dans le texte.

Tableau 10 : Comparaison des technologies de méthanisation des déchets solides. (H : Humide ; S : Sec ; M : Mésophile ; T : Thermophile ; Mata-Alvarez, 2003).

Technologie	Société	% MS	T°C	Nombre d'étape	Prétraitement	Re-cyclage	Agitation dans le réacteur	Type de réacteur	Fréquence d'alimentation
Waasa	Alcyon	H	M	1	Hygiénisation/ broyage possible	non	Agitateur	Cuve	Continu
BTA	BTA	S-H	M	2	Pulpeur	non	Agitateur	Cuve	Continu
Brv	Linde	S	T	1	Prétraitement aérobie	oui	Pâle	Piston	Continu
Bio-stab	Ros Roca	H	M	1	Hygiénisation/ broyage possible	non	Agitateur	Cuve	Continu
Dranco	OWS	S	M/T	1	-	oui	Pompe béton	Cuve	Continu
Valorga	Urbaser	S	M/T	1	-	non	Biogaz	Cuve/ piston	Continu
Kompogas	Kompogas	S	T	1	-	non	Pâle	Piston	Continu
Bekon	Bekon	S	M	1	Non	oui	Percolation	Garage	Batch
Biopercolat	Iska	S-H	M	2	Hygiénisation/ broyage possible	oui	Agitateur	cuve	Continu

Le fonctionnement de ces réacteurs est à apprécier en fonction des paramètres d'efficacité suivants (Vandevivere et *coll.*, 2002) :

- Charge Organique Appliquée (en $\text{kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$)
- Taux d'abattement de la matière volatile entre l'entrée et la sortie du méthaniseur (en %).
- Stabilité des réactions biochimiques

Les performances de ces technologies pour les déchets solides ne sont pas toutes mentionnées dans la littérature. Cependant, en classant les technologies selon deux critères : sec/humide et mésophile/thermophile, ces performances peuvent être estimées à partir de données obtenues en laboratoire ou de performances industrielles (Figure 10). De plus des extrapolations ont été effectuées à partir des données du rapport Juniper pour obtenir le graphique. Sur la figure suivante sont indiquées les performances obtenues en laboratoire par le nom des chercheurs ou celles communiquées par les industriels par le préfixe : indus.

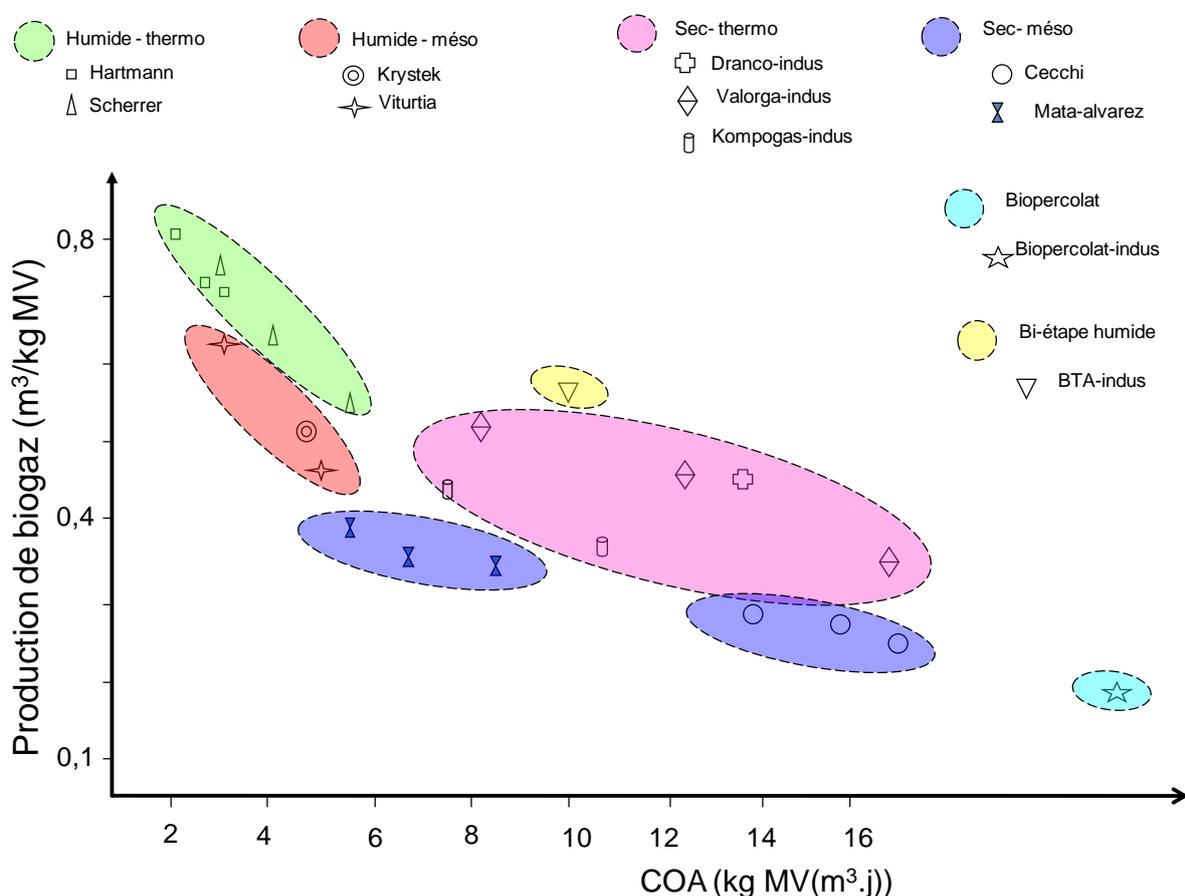


Figure 10 : Comparaison en termes de COA et de production de méthane pour différents procédés de méthanisation (Hartmann et Ahring, 2006 ; Rapport Juniper).

En ordonnée, la performance des technologies n'est pas exprimée par le rendement épuratoire mais par la production de biogaz par kg MV introduit. Ceci introduit un biais car la

MV n'est pas forcément entièrement biodégradable et le biogaz peut ne pas être composé de la même fraction de méthane. Toutefois, la comparaison de ces technologies entre elles nous donne une idée des charges et performances. Nous observons des charges organiques élevées (à partir de $4 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$) pour les digesteurs secs et des charges plus faibles pour les digesteurs humides (de 2 à $6 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$). Par contre les performances sont plus importantes pour les digesteurs humides, probablement dû à une meilleure homogénéisation et à une meilleure accessibilité à la matière organique (Hartmann et Ahring, 2006).

En termes industriels, il est à noter que la technologie la plus « intéressante » serait celle qui allierait une charge organique appliquée élevée (pour réduire l'emprise foncière et l'investissement) à une production de biogaz importante en fonction de la MV introduite soit sur le graphique ci-dessus dans une aire localisée en haut et à droite. Le procédé BTA semble montrer la voie à prendre en évitant cette dichotomie :

- Procédé en voie sèche : forte COA/basse performance,
- Procédé en voie humide : faible COA/haute performance.

1.2.2.3.2 Les technologies en deux étapes

La principale « logique » conduisant à la conception de réacteurs en plusieurs compartiments est que la digestion anaérobie est une succession d'étapes biochimiques (chapitre I.2.1) qui ne nécessite pas forcément le même environnement physico-chimique optimal. Optimiser ces réactions de façon à pouvoir séparer dans plusieurs compartiments distincts peut mener à des meilleures cinétiques de dégradation et de production de méthane par kg MV introduit (Ghosh et *coll.*, 1999) et à une meilleure stabilité du méthaniseur (Cohen et *coll.*, 1979).

Typiquement, la première phase d'hydrolyse-acidogénèse est limitée par l'attaque de la cellulose et la deuxième phase d'acétogénèse et de méthanogénèse est limitée par le taux de croissance faible des micro-organismes impliqués (Liu et Ghosh, 1997 ; Palmowski et Muller, 1999). Avec des phases séparées, il devient alors possible de concevoir un deuxième réacteur avec une rétention de la biomasse méthanogène (lit fixe, granule, voir Tableau 9) traitant des effluents sans particules solides (Weiland, 1992). D'autre part, il est possible d'améliorer le taux d'hydrolyse dans la première partie par un environnement *ad hoc* (Capela et *coll.*, 1999 ;

Wellinger et *coll.*, 1999). Dans la pratique, la mise en œuvre de ces technologies ne s'est pas soldée forcément par des meilleurs COA et des rendements plus élevés mais en revanche par une stabilité plus importante comparée au réacteur en seule phase (Weiland, 1992).

Des systèmes en deux étapes ont été construits pour traiter des déchets ménagers (Sans et *coll.*, 1995 ; Chugh et *coll.*, 1999), des déchets alimentaires (Argelier et *coll.*, 1998), des déchets verts (Raynal et *coll.* 1998 ; Traverso et *coll.* 2000) et en co-digestion de boues secondaires et de fruits (Dinsdale et *coll.*, 2000). Actuellement, seulement 10% des réacteurs installés pour le traitement de la Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères sont construits en deux étapes (De Baere, 1999).

1.2.2.3.2.1 Techniques sans rétention des micro-organismes

Le plus simple est de concevoir deux réacteurs complets en série. Cette technologie peut être conduit par :

- voie sèche : La société BRV commercialise un tel procédé avec des déchets en entrée à 34% de MS et des COA de $8 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$
- voie humide : La société Schwarting-Uhde commercialise un tel procédé avec des déchets en entrée à 12 % MS et des COA : $6 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ (Trösch et Niemann, 1999).

Dans la technologie BRV, la première étape est aérobie et dégrade une partie de la matière organique pour améliorer la liquéfaction (Wellinger et *coll.*, 1999 ; Capela et *coll.*, 1999). Le principal avantage de ces procédés (BRV ou Schwarting) est la plus grande stabilité vis-à-vis de substrat comme les fruits et légumes (Pavan et *coll.*, 1999).

1.2.2.3.2.2 Techniques avec rétention des micro-organismes

La première technique pour augmenter la concentration des bactéries dans le réacteur de méthanogénèse est de découpler le temps de séjour hydraulique de celui des boues :

- par un décanteur interne (Weiland, 1992) ;
- par une membrane externe et recyclage du concentrat (Madokoro et *coll.*, 1999) ;
- par des supports fixes pour qu'un biofilm se développe (Technologie BTA et Biopercolat).

La technologie BTA : les déchets sont tout d'abord pulpés puis pasteurisés. Les déchets sont alors séparés en une phase solide et phase liquide. Le liquide est directement traité par le réacteur de méthanogénèse alors que le solide passe par une étape d'hydrolyse. En sortie du réacteur d'hydrolyse une autre séparation liquide/solide permet de diriger les solides vers une étape de compostage et les liquides vers le réacteur de méthanogénèse. (Kübler et Wild, 1992)

Le Procédé Biopercolat : La 1^{ère} phase se déroule en voie sèche aérobie. Un liquide (en fait une partie de l'effluent traité par le réacteur de méthanogène) « arrose » la masse de ce déchet. Le lixiviat passe dans le réacteur de méthanisation et le solide restant vers le compostage. (Garcia et Schalk, 1999). Les performances obtenues sont des charges organiques appliquées de $8 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ avec des charges pour le second réacteur pouvant aller à $10\text{-}15 \text{ kg}_{\text{MV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ (Kübler et Wild, 1992, Wellinger et *coll.* 1999).

I.2.3 Développement de la technologie étudiée

Dans les configurations de traitement en deux étapes, l'objectif est souvent, nous l'avons vu, de permettre de séparer l'étape d'hydrolyse et d'acidogénèse de l'étape de méthanogénèse dans le but de les optimiser séparément. L'intérêt pratique est surtout d'éviter l'arrivée de surcharges dans le compartiment méthanogène.

Cependant, une telle configuration en deux étapes « en série » présente quelques limites : en effet, la distinction entre le traitement de la matière organique facilement dégradable et la matière organique plus difficile à dégrader n'est pas assurée. C'est pourquoi des concepts de procédés de traitement ont été développés dans l'objectif de réaliser un traitement spécifique des composés solides et solubles (ou solubilisés) des déchets. Nous en présentons ici l'état de l'art actuel, ainsi que le procédé proposé dans le cadre de ce travail.

I.2.3.1 Diversité des rejets organiques

Un rejet organique n'est pas *a priori* « purement soluble » ou « purement particulaire », mais mixte, surtout s'il s'agit d'un mélange. Par exemple, les rejets organiques des industries agroalimentaires contiennent souvent des MES dans leurs eaux de lavage ou de fin de process (Tableau 11).

Tableau 11 : Composition en matière organique de quelques effluents dans les IAA.

	DCO	MS	MV	MES	Source
	gO₂/L	g/kg	g/kg	g/L	
Eaux résiduaire de conserverie de Carottes	8,3	7,6	6,9	1,8	Meinck F. et coll., 1977
Eaux résiduaire de Brasserie	84,5	90	-	10,9	Meinck F. et coll., 1977
Vinasse de mélasse distillerie	116	122	86	3	Analyses Naskeo

De la même façon, les rejets dits « solides » ou « particuliers » contiennent de la matière organique « solubilisable » lorsque l'on ajoute un solvant comme l'eau. Or, ces déchets, lorsqu'ils sont traités en digestion anaérobie par voie humide, sont introduits par un vis sans fin dans des réacteurs avec 80% d'eau au moins. Une partie de la matière organique est ainsi solubilisée. Par définition, la matière organique soluble est déjà hydrolysée en molécules plus simple, et ne nécessite donc pas de subir une étape d'hydrolyse. C'est pourquoi des procédés de traitement en deux étapes ont été développés : une étape d'hydrolyse/acidogénèse, et une étape de méthanisation, mais avec la mise en œuvre d'un recyclage des flux liquides afin de permettre un drainage (ou lixiviation) des molécules solubilisées lors de l'acidogénèse.

I.2.3.2 Amélioration de la phase d'hydrolyse de la matière organique particulière

Dans le but d'améliorer la cinétique de l'étape d'hydrolyse dans la digestion anaérobie des déchets organiques solides, plusieurs stratégies ont été testées. L'une d'entre elle consiste à réaliser une lixiviation de la matière organique c'est-à-dire à faire « passer » un liquide dans un massif de déchets organiques solides. Ce flux de liquide contient généralement la matière organique soluble qui, dans une grande partie, a déjà subi une acidogénèse (l'acidogénèse est en effet une réaction très rapide). Pour mettre en œuvre cette lixiviation, plusieurs agencements possibles ont été expérimentés. Ces configurations miment des procédés industriels qui sont soit des digesteurs de méthanisation en une ou deux étapes (Nordberg, 2007 ; Stabnikova et *coll.*, 2008 ; Wang et Banks, 2002) soit des décharges de déchets ménagers où la décharge est considérée comme le réacteur d'hydrolyse (He et *coll.*, 2005).

I.2.3.2.1 Procédés mis en œuvre pour la lixiviation

Les deux grandes familles de procédés mises en œuvre pour assurer la lixiviation des composés solubles sont les suivantes (Figure 11) :

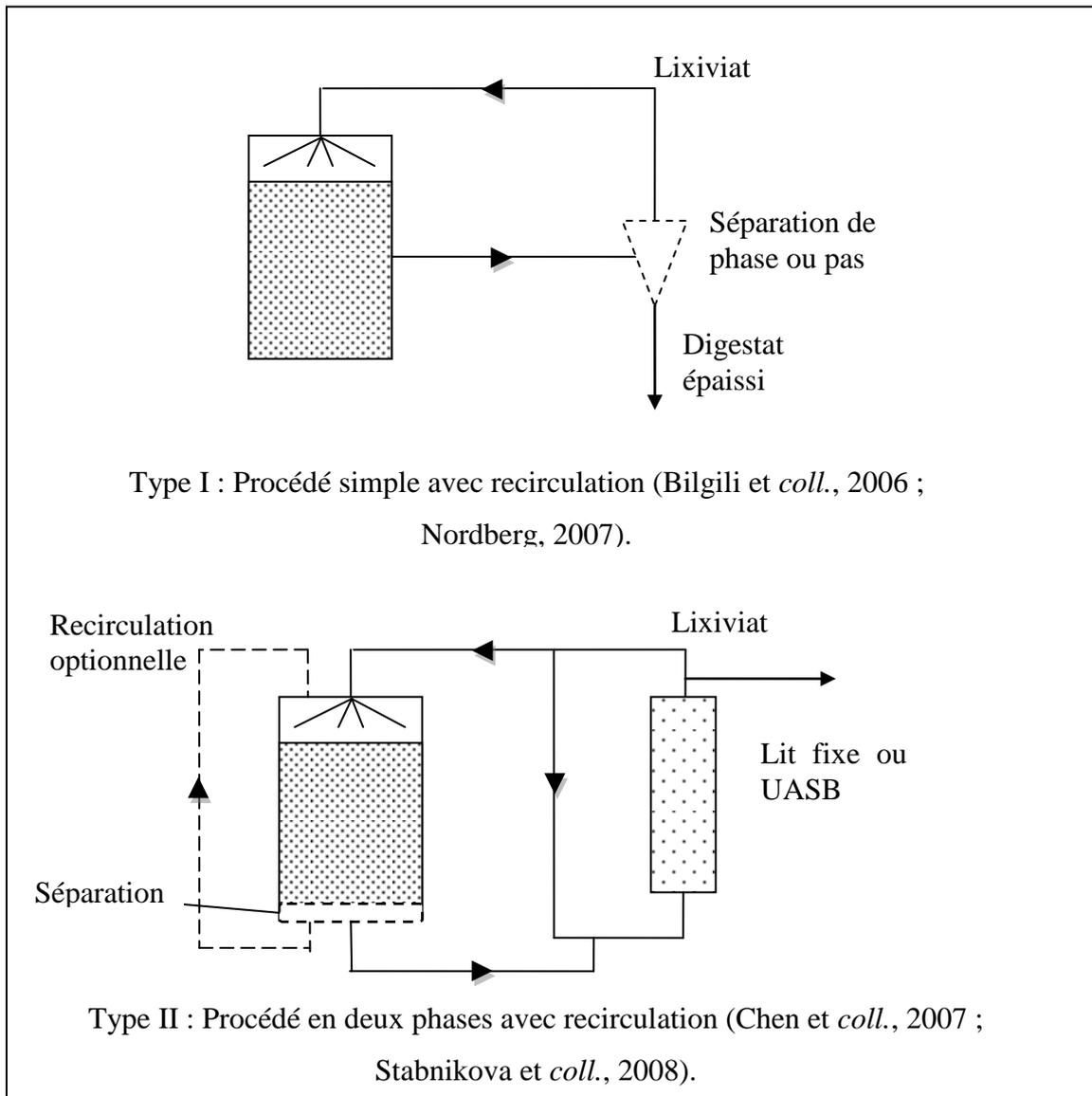


Figure 11 : Différents types de procédés permettant un traitement séparé des composés solubles et particuliers.

La configuration selon le type I met en œuvre une simple recirculation des digestats issues du méthaniseur avec une séparation de phase qui permet de distinguer une phase liquide, le lixiviat et une phase solide appelée le digestat épaissi. Le lixiviat est alors recirculé dans le réacteur de digestion anaérobie.

Le type II met en œuvre une séparation de phase dans le réacteur souvent par une simple discrimination par la taille des particules solides via par exemple un tamis positionné en bas du réacteur. Le lixiviat issu de ce réacteur est traité dans un deuxième réacteur dit à « haute performance » avec rétention des micro-organismes.

1.2.3.2 Impact de la lixiviation dans le processus de digestion anaérobie

Le résultat principal de cette technique est l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse et d'acidification (Dearman et Bentham, 2007 ; Chen et *coll.*, 2007, He et *coll.*, 2005 ; Wang et Banks, 2003 ; Stabnikova et *coll.*, 2008). Par contre, aucune observation d'une augmentation significative du potentiel méthanogène des déchets n'a été mesurée (Dearman et Bentham, 2007).

1.2.3.2.3 Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la lixiviation et de la recirculation du lixiviat

Tout d'abord, l'ajout d'un second réacteur de méthanogénèse traitant les lixiviats d'un premier réacteur ayant accumulé des AGV ($> 15\text{g}_{\text{DCO}}/\text{L}^{-1}$) permet la levée de l'inhibition de l'hydrolyse des matières organiques particulières contenues dans le premier réacteur. (Viéitez et Ghosh, 1999).

Deuxièmement, la recirculation du lixiviat du réacteur de méthanogénèse vers le réacteur d'hydrolyse permet :

- une élévation et une stabilisation du pH dans le réacteur d'hydrolyse (Ghosh, 1999). Selon Chen et *coll.* (2007), cette augmentation du pH permet d'avoir, quantitativement plus de forme ionisée des AGV et ainsi d'éviter l'inhibition de ceux-ci dans l'hydrolyse ou l'acidogénèse. En effet, Garcia et *coll.* (1991) a démontré l'inhibition de l'acidogénèse par les AGV non ionisés.

- une augmentation de l'alcalinité dans le réacteur d'hydrolyse (Stabnikova et coll., 2008).
- une augmentation plus rapide de la concentration en matière organique soluble extraite des déchets organiques solides, cette augmentation pouvant être corrélée à l'activité des cellulases du lixiviat (Lai et coll., 2001).

Enfin, la recirculation du lixiviat issu du premier réacteur, dans son propre réacteur permet l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse (Stabnikova et coll., 2008).

1.2.3.2.4 Performances obtenues

1.2.3.2.4.1 Performances en termes de charges organiques et de rendements épuratoires

La comparaison d'un réacteur parfaitement mélangé versus un réacteur biétape a été réalisée par Wang et Banks en 2003 sur des déchets d'abattoirs. La montée en charge du réacteur parfaitement mélangé a été réalisée jusqu'à $5 \text{ kg}_{\text{MS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ avant de subir une baisse drastique du rendement épuratoire. En comparaison, le réacteur d'hydrolyse est montée jusqu'à une charge organique appliquée de $7 \text{ kg}_{\text{MS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ et le réacteur de méthanogénèse à $13,1 \text{ kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$.

En 1999, Banks et Wang mettent en œuvre un système en deux étapes de type II ainsi qu'un procédé en une étape (réacteur agité). Les taux d'abattement sur la matière volatile (MV) sont alors de 66% et 41%, respectivement, ce qui indique l'intérêt de ce mode de séparation.

1.2.3.2.4.2 Influence sur la vitesse d'hydrolyse

Chen et coll. (2007), ont comparé une configuration de digesteur anaérobie en deux étapes avec ou sans recirculation du lixiviat du réacteur de méthanogénèse vers le réacteur d'hydrolyse. Ils ont observé une amélioration de la vitesse d'hydrolyse. La constante d'hydrolyse calculée dans le réacteur d'hydrolyse avec recirculation était de $15,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ avec un ratio d'acide gras volatile non ionisé sur AGV totaux de 35,3% alors que sans recirculation la constante d'hydrolyse était de $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ et le ratio d'AGV non ionisé sur les AGV totaux de 68,5%.

1.2.3.2.5 Conclusion sur les procédés en deux étapes

Les procédés à deux étapes semblent présenter un intérêt particulier pour le traitement de matière organique particulaire. En premier lieu, ils permettent de « protéger » la méthanisation de l'afflux rapide de matière organique non dégradée. De plus, et c'est sans doute le plus important, la vitesse d'hydrolyse semble également favorisée par un certain nombre de mécanismes liés à la réintroduction du flux d'eau traitée : stabilisation du pH, limitation de la concentration en acides gras volatils. Cependant, les données de la bibliographie indiquent seulement des orientations possibles, ils ne permettent pas de quantifier de manière globale les phénomènes.

Il semble donc intéressant d'explorer cette piste, et c'est dans cet objectif qu'un procédé de ce type a été mis au point.

1.2.3.3 Principes de la technologie

Le procédé étudié repose sur un découplage des temps de résidence des solides et des liquides au sein du procédé. Dans ce système, les composés solubles, directement assimilables par les bactéries anaérobies, sont traités dans un réacteur de méthanisation dédié aux effluents (Chapitre I.2.2.1.2). Les matières particulaires sont, quant à elles, maintenues dans un réacteur dédié à l'hydrolyse et à l'acidogénèse. Il s'agit donc d'un système en deux étapes dans lequel les lixiviats assurent le transfert de la matière organique d'une phase à l'autre. Les deux étapes du procédé s'effectuent dans des conditions optimales différentes (physiques et chimiques), qui justifient également une séparation des deux opérations. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la séparation des composés solubles présente plusieurs avantages :

- un traitement dédié des acides organiques issus de l'étape d'hydrolyse / acidogénèse ;
- une amélioration de la vitesse de dégradation des solides, en particulier d'hydrolyse, en évitant l'accumulation de composés potentiellement inhibiteurs.

Ce procédé, baptisé Ergenium™, est détaillé sur la figure suivante (Figure 12). Il est composé d'un réacteur permettant l'hydrolyse de la matière organique particulaire (hydro) et d'un réacteur pour le traitement des composés solubles (ici Proveo mais peut être tout réacteur à biomasse fixée). La partie liquide issue de l'hydrolyse est acheminée vers le réacteur de

méthanisation. Une fraction de l'effluent ainsi traité est recyclée en tête afin d'assurer la solubilisation et l'entraînement des composés issus de l'hydrolyse. Le mélange issu du réacteur d'hydrolyse subit une séparation liquide solide (par centrifugation ou filtre presse par exemple) afin d'assurer que, d'une part, un minimum de matières particulaires n'aillent vers le réacteur de méthanisation, et que, d'autre part, une quantité souhaitée de matières particulaires puisse être recyclée vers le réacteur d'hydrolyse.

Par rapport à l'état des techniques décrit dans la partie précédente, c'est surtout ce dernier point qui constitue l'intérêt de ce procédé et son avantage concurrentiel. La séparation du solide permet en effet d'envisager un mode de gestion des composés particulaires, et donc de leur temps de séjour dans le réacteur. Les intérêts sont multiples :

- Pouvoir ajuster la teneur en biomasse active par rapport à des conditions optimales ;
- Pouvoir gérer le flux de matière organique (et en particulier éviter l'accumulation de matières organiques inertes dans le réacteur) ;
- Pouvoir ajuster la teneur en matière sèche dans le réacteur.

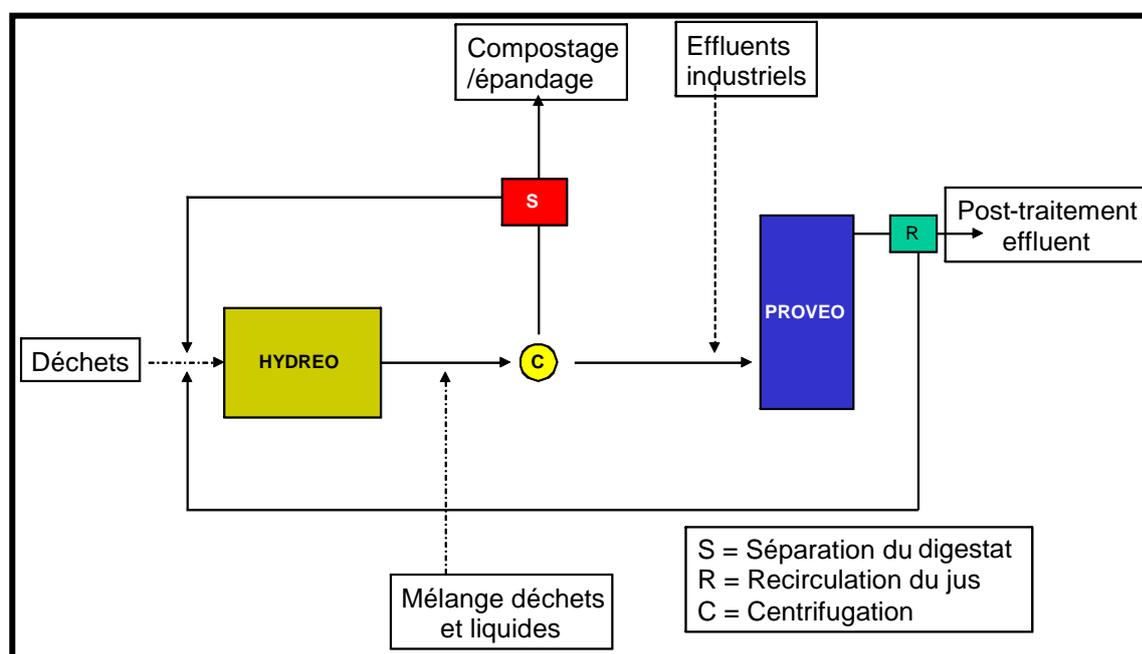


Figure 12 : Description du procédé étudié. Le réacteur Hydreo est celui où se déroule l'hydrolyse des déchets organiques. Le réacteur Proveo est celui où se produit la méthanisation.

D'un point de vue pratique, cette technologie peut traiter de façon simultanée des effluents chargés en matière en suspension (sur le schéma « Mélange déchets et liquides ») et des effluents organique soluble (« Effluents industriels »). Cette caractéristique permet au dispositif d'être capable de traiter l'ensemble des rejets d'un site industriel de façon adéquate pour chaque type de rejet dans une seule et unique installation de méthanisation et/ou de traiter un déchet constitué de différentes fractions de matière organique soluble (MOS) et particulaire (MOP) dans des compartiments adaptés. En effet, de nombreuses industries agro-alimentaires qui gèrent différemment leurs rejets solides et liquides pourraient potentiellement être concernées par ce dispositif :

- dans le cas des abattoirs, les rejets organiques peuvent être des effluents organiques solubles (sang ou eau de lavage) et des déchets solides comme les viscères.
- dans le cas des industries de la boisson ou de l'alimentation, les rejets peuvent être des co-produits de fruits et légumes et des effluents d'eau de lavage.
- enfin un même déchet peut être constitué de fractions hétérogènes de matière organique et peut avoir jusqu'à 50% de MOS.

I.2.3.4 Problématique de la conception et du dimensionnement du réacteur d'hydrolyse

Le dimensionnement du réacteur implique la connaissance de la proportion de MOP et MOS dans les déchets organiques à traiter. En effet selon la quantité, la nature et la proportion de MOP et MOS dans un déchet organique, le temps de séjour dans le réacteur d'hydrolyse sera différent. Pour un déchet complexe, la notion même de matière organique soluble/particulaire est très peu étudiée. C'est pourquoi il semble important de mieux caractériser les rejets de ce point de vue dans l'optique d'un dimensionnement. C'est également la raison pour laquelle, nous consacrons la partie suivante à la constitution de la matière organique et aux moyens actuels de la caractériser. La quantification de la proportion de la matière organique soluble dans la matière organique fera, quant à elle, l'objet du premier axe de recherche dans le chapitre 3 de la partie des résultats : il s'agit de connaître ce que nous devons traiter avant de mettre en œuvre le traitement proprement dit.

Le dimensionnement du procédé et de la séparation solide/liquide sont également déterminés par la connaissance de la vitesse d'hydrolyse de la MOP et aux facteurs la gouvernant : pH, concentrations des différentes espèces, quantité de biomasse, teneur en eau, température. Cette étude de la cinétique nécessite de connaître l'état de l'art actuel sur les mécanismes et modélisation proposée jusqu'à maintenant sur l'hydrolyse. C'est pourquoi nous consacrons le chapitre I.3.3 de la bibliographie à l'hydrolyse durant la digestion anaérobie. Comment mesurer la vitesse d'hydrolyse de la MOP et les facteurs qui l'influencent ? Cette question sera traitée dans le chapitre 4 dans la partie Résultats.

I.3 La dégradation anaérobie de la matière organique complexe

I.3.1 Structure de la matière organique

I.3.1.1 Définition

La définition du mot « organique » est :

- Selon le Petit Robert, est « organique » ce qui provient de tissus vivants (animal ou végétal) ou de transformations subies par les extraits d'organisme vivants. La chimie organique a pour objet l'étude des **composés du carbone** autre que les oxydes, les cyanures, les carbonates et les carbures (opposée à la chimie minérale).
- D'après le Littré, les substances organiques sont le nom donné à toutes les substances définies, tirées des êtres organisés, c'est-à-dire qui sont susceptibles de cristalliser ou de fournir des composés cristallisables et de se volatiliser à une température fixe.

Dans le cas de la méthanisation, il est intéressant de retenir la deuxième définition du Petit Robert car la matière organique n'est pas nécessairement issue des organismes vivants, et ces derniers ne reposent pas exclusivement sur elle. La coquille d'une palourde bien qu'elle soit le produit d'un organisme vivant, est composée de minéraux et n'est pas organique. La corrélation entre « organique » et « organisme vivant » vient de l'idée scientifique, du vitalisme, laquelle attribuait à la vie une force spéciale qui lui conférait à elle seule le pouvoir de créer les substances organiques. La synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler en 1828 fut une première remise en question de cette théorie. L'urée est organique et pourtant on peut la synthétiser sans le recours à une activité biologique organisée.

La matière organique est ainsi retrouvée dans la nature sous forme de matière d'origine animale ou végétale mais également peut être produite par la chimie qui élabore des « composés » organiques de synthèse qui n'existent pas dans la nature à partir du pétrole, notamment du plastique. Ces molécules organiques peuvent être plus ou moins biodégradables.

I.3.1.2 Biodégradabilité

I.3.1.2.1 Définition

La notion de biodégradable et d'organique ne sont pas équivalents. Par exemple les cheveux ou les os ne sont que très difficilement biodégradable, alors que le glucose est très facilement biodégradable et les plastiques très difficilement.

Un produit est dit « biodégradable » s'il peut être décomposé (digéré) naturellement par des organismes vivants.

La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle est à rapporter d'une part à la faculté d'être dégradé et d'autre part à la vitesse de la digestion du produit dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille morte est biodégradable à 100% en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 4 000 ans. La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire dès lors disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (croissance du vivant). Une définition synthétique est donnée par l'Office de la langue française en 2002 : la biodégradabilité est la propriété d'une substance, d'un produit, de se décomposer sous l'action des micro-organismes présents dans l'environnement. Une substance qui se dégrade ainsi est réduite en éléments simples qui ne s'accumulent pas et qui participent aux cycles naturels.

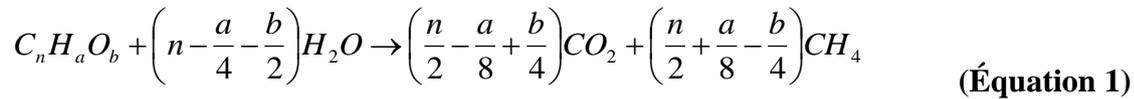
Dans la méthanisation, la dégradation de la matière organique biodégradable s'effectue sous forme de gaz carbonique, de méthane, d'eau et de sels minéraux (ammoniac et phosphate notamment).

I.3.1.2.2 Mesure de la biodégradabilité anaérobie

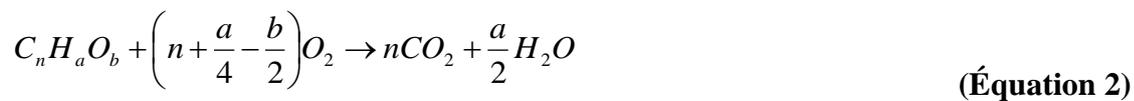
L'évaluation de la biodégradabilité anaérobie d'une substance organique est possible lorsque la demande chimique en oxygène (DCO) de celle-ci est connue. En effet, nous savons grâce à Buswell (Buswell et Tarvin, 1934) que la quantité de méthane générée lors de la

dégradation anaérobie d'une substance est liée à la formule chimique de la dégradation de matière organique, quelle que soit sa nature biochimique.

Si l'on considère une certaine quantité de matière organique avec la formule $C_nH_aO_b$, la quantité théorique de méthane produit au cours de sa dégradation est donnée par l'équation :



De plus, la DCO de cette matière organique est définie comme la quantité de dioxygène nécessaire pour une oxydation totale selon la réaction suivante :



Si toute la matière organique est transformée en méthane, le rapport entre le volume de production de méthane (en CNTP) et la DCO des déchets (en grammes de dioxygène) est donnée par le rapport stœchiométrique de l'équation ci-dessus, multiplié par le volume molaire ($22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ CNTP) et divisée par la masse molaire de l'oxygène selon l'équation suivante:

$$\frac{CH_4(L_{STP})}{DCO(g_{O_2})} = \frac{22,4 \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)}{32 \left(n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)} = 0,35 L_{CH_4} \cdot g_{O_2}^{-1} \quad \text{(Équation 3)}$$

Le rapport entre le méthane produit et la DCO dégradée est donc un facteur constant égal à $350 \text{ ml}_{CH_4} \cdot g_{DCO}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression. Par conséquent, la connaissance de la DCO et du potentiel méthane (PM) permet d'évaluer la biodégradabilité anaérobie réelle (BD) d'une matière organique donnée selon l'équation suivante:

$$BD(\%) = \frac{PM (ml_{CH_4, CNTP} / g_{DCO})}{350} \quad \text{(Équation 4)}$$

I.3.1.3 Les différentes molécules organiques

I.3.1.3.1 Les sucres

Les sucres sont des composés glucidiques qui sont une classe de molécules de la chimie organique. Leur formule chimique est basée sur le modèle $C_n(H_2O)_p$. Les macromolécules du sucre sont principalement la cellulose, les hémicelluloses, les substances pectiques et l'amidon.

- **La cellulose**

La cellulose est un polymère du glucose. Les monomères de glucose sont liés entre eux par des liaisons bêta 1-4, conduisant à des polymères linéaires. Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose (Figure 13).

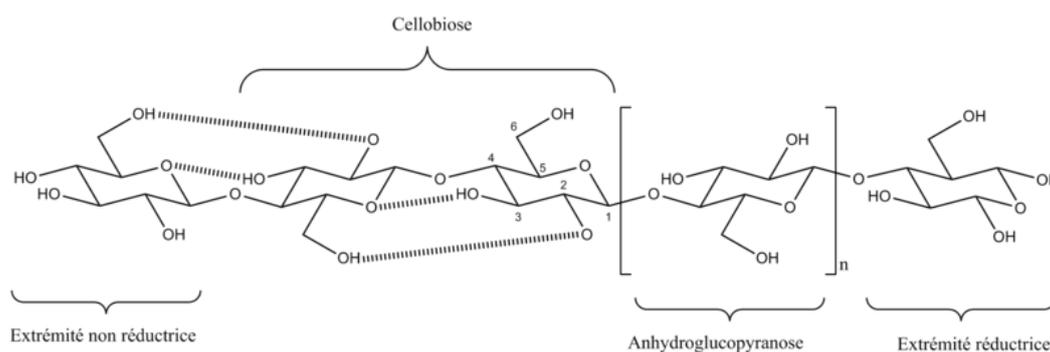


Figure 13 : Structure de la cellulose.

- **Les substances pectiques**

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides. Elles sont composées d'une chaîne principale d'acide uronique lié en 1-4. Régulièrement entre ces monomères s'intercalent des molécules de rhamnose par des liaisons 1-2 et 1-4. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes. L'agencement en zig-zag des pectines donne des propriétés particulières en rhéologie aux pectines.

▪ **Les hémicelluloses**

Ces sont des polysaccharides de poids moléculaire modéré constitués d'un mélange hétérogène de polymères linéaires ou ramifiés de type homopolysaccharides comme les L-arabinanes, D-xylanes, D-mannanes ou D-galactanes.

▪ **L'amidon**

L'amidon est composé de molécules de glucose liées par liaisons α (1-4). Il est composé de deux fractions polysaccharidiques :

- l'amylose (constitue environ 25% de l'amidon), molécule formée de 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires.
- l'amylopectine (constitue environ 75% de l'amidon), molécule ramifiée tous les 25 résidus glucoses environ (liaison α 1-6). La chaîne totale peut faire entre 10000 et 100000 résidus glucoses.

Le grain d'amidon se présente sous forme de granules semi-cristallines : l'amylopectine est organisée en feuillets, l'amylose forme une zone amorphe moins bien organisée entre les différents feuillets. L'amylose s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour. Il se dissocie en glucose assimilable sous l'action d'enzymes, les amylases, d'autant plus facilement s'il se trouve sous forme d'amylopectine. En effet, la formation hélicoïdale ne favorise pas l'accessibilité de l'amidon aux enzymes. L'amidon est insoluble dans l'eau froide. En le traitant par l'eau chaude, on obtient l'empois.

Dans les substances organiques, ces sucres peuvent être associées voire enchâssées les uns contre les autres dans les structures moléculaires naturelles. Il est proposé d'appréhender à travers les figures suivantes la complexité des interactions entre ces sucres via la structure des parois végétales. Ce niveau de détail permet de comprendre pourquoi dans l'hydrolyse de ces molécules organiques en particulier et pour les particules organiques en général, il faut prendre en compte par exemple la surface ou la géométrie de ces molécules organiques et non pas seulement la nature ou la concentration de ces molécules en solution. De plus l'un des substrat étudié (la drèche) durant les travaux de la thèse étant composée de cellules végétales, ces figures permettent de mieux comprendre et d'appréhender les phénomènes physiques et biologiques sous-jacents aux résultats observés.

▪ **Structure typique de la paroi primaire de la cellule végétale**

Les parois primaires des cellules végétales contiennent toutes les mêmes constituants de base notamment la cellulose. Cette structure est représentée sur la figure ci-dessous (Figure 14).

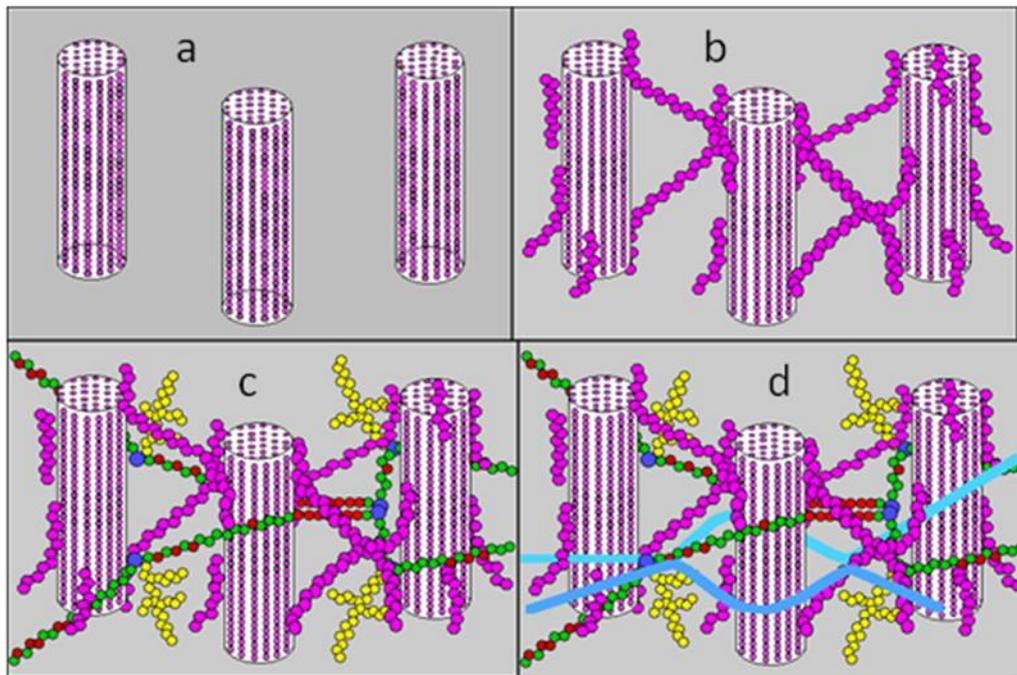


Figure 14 : Structure de la cellulose seule (a) et des hémicelluloses (b), pectines (c) et HRGP (d).

Les molécules de cellulose sont associées sous forme de microfibrilles (en rose). Les microfibrilles de cellulose constituent la charpente de la paroi. Elles sont réunies entre elles par une matrice constituée de pectines et d'hémicelluloses. Certaines hémicelluloses comme les xyloglucanes permettent le positionnement des fibrilles cellulosiques entre elles. La cellulose et les xyloglucanes sont réunis par des liaisons hydrogène. Un réseau supplémentaire de pectines (en jaune, vert, rouge et bleu) augmente la complexité de la matrice. Enfin le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins). Le réseau de protéines HRGP peut rigidifier la matrice en créant un réseau secondaire.

I.3.1.3.2 Les Protéines

Les protéines sont un assemblage d'acides aminés de 5 à x acides aminés. L'enchaînement et la combinaison de ces acides aminés donne la spécificité de chaque protéine. Les protéines sont réparties en deux familles :

- Fibre : Ce sont de longues molécules de protéines en forme de filaments. Elles jouent un rôle structurel et constitutif (ex : collagène, élastine, kératine, myosine). Leur propriété de quasi-insolubilité à l'eau les rend difficilement biodégradable.
- Globulaire : Ces protéines sont de forme globulaires, plus ou moins solubles en milieu aqueux dans lequel elles forment des solutions colloïdales. Exemple de protéines globulaires : enzyme, anticorps, hormone.

I.3.1.3.3 Les composés aromatiques

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. La lignine est le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée sur la Terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représentent environ 70% de la biomasse totale. Les lignines sont des polymères constitués par trois types de monomères différents :

- le coniféryle
- le p-coumaryle
- les alcools sinapiques

I.3.1.3.4 Les lipides

Il n'existe pas encore de définition et de classification unique des lipides reconnues par l'ensemble de la communauté scientifique notamment l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Cependant d'après Fahy et *coll.* en 2005, on peut regrouper dans les lipides, les molécules suivantes : les acides gras, les acylglycérols (ou glycérides), les phosphoacylglycérols (ou phosphoglycérides), les sphingolipides, les stérols, les pré-nols, les

polykétides, les saccharolipides (ou glycolipides). La propriété usuelle de ces molécules est d'être hydrophobe ou amphiphile, principalement constituées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et ayant une densité inférieure à celle de l'eau.

I.3.1.4 Potentiel de production de méthane

Le potentiel méthanogène reporté ci-dessous dans le Tableau 12 des molécules représentant les trois grandes familles de molécules organique est le potentiel maximum déterminé en fonction de l'équation de Buswell (Equation 3) (Buswell et Tarvin, 1934). Ces potentiels méthanogènes vont du simple au triple pour une même quantité de matière volatile. Ce tableau indique donc que la nature biochimique d'un déchet a beaucoup d'influence sur son potentiel énergétique. C'est pourquoi nous consacrons la partie suivante de cet aperçu aux techniques de caractérisation de la matière organique.

Tableau 12 : Potentiel méthanogène des grandes familles biochimiques.

Composé	Potentiel méthanogène ($\text{Nm}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{MV}}$)
Sucre simple (glucose)	0,373
Protéines ($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_0_2$)	0,496
Lipides ($\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$)	1,014

I.3.2 Les méthodes pour caractériser la matière organique

I.3.2.1 Quantifier la matière organique globale

Les méthodes actuelles, couramment utilisées, pour caractériser de façon globale l'ensemble des différentes molécules organiques contenues dans un déchet solide en une seule mesure sont les suivantes :

- La MV : la Matière Volatile (d'après la norme NF T 90-105) est obtenue par la différence entre la masse de matière sèche et la masse de matière minérale. La matière sèche est la matière obtenue après un passage à 105°C. La matière minérale est la matière restant après un passage à 550°C.
- COT : Carbone Organique Total : les éléments carbonés sont oxydés à 950°C en présence de catalyseurs. Le CO₂ qui se forme est dosé dans un analyseur infra rouge.
- DCO : la DCO est la quantité d'oxygène, exprimée en mg O₂.L⁻¹, consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai. Les matières oxydables sont alors assimilées à la matière organique.

Cependant, ces méthodes présentent des inconvénients majeurs dans le cadre d'une estimation précise de la matière organique d'un déchet solide :

- La MV ne mesure pas les matières organiques qui se volatilisent en dessous de 105°C, notamment les alcools et acides gras volatils, ainsi d'autres molécules organiques de faible poids moléculaire, pourtant biodégradables en condition anaérobie. Par conséquent, cette mesure occulte une partie de la matière organique.
- Le COT : cette méthode ne permet pas d'extrapoler les quantités de méthane potentiellement produit par la matière organique. Par conséquent cette méthode rend difficile « le bouclage » d'un bilan énergétique.
- La DCO sans lyophilisation des déchets : L'échantillonnage d'une petite quantité bien déterminée pour un déchet hétérogène est difficile. De plus l'oxydation de grosses particules de matière organique peut ne pas être totale. Ces deux biais peuvent rendre la mesure de la DCO de déchets organiques solides imprécise.
- La DCO avec lyophilisation des déchets : dans le but d'avoir une solution homogène, facilement accessible pour être oxydée, une lyophilisation du déchet solide peut être

appliquée. Cette méthode est actuellement pratiquée de façon courante au LBE de l'INRA de Narbonne pour caractériser les déchets solides. Toutefois cette méthode est encore peu répandue dans les autres laboratoires et ne bénéficient pas encore d'années de tests comme les précédentes méthodes décrites.

I.3.2.2 Composition de la matière organique

I.3.2.2.1 Le fractionnement biochimique

La majorité des substances organiques peuvent être classées selon les trois groupes que sont : les protéines, les sucres et les lipides (chapitre I.3.1.3). Ces classes spécifiques de molécules organiques peuvent être mesurées par les méthodes suivantes :

- **Protéines** : la méthode de Lowry permet de quantifier les liaisons peptidiques. Les liaisons peptidiques sont les liaisons reliant les acides aminés entre eux.
- **Sucres** : la teneur en glucides est déterminée par la méthode à l'antrone. Ce dosage permet de mesurer les sucres totaux réducteurs. Le dosage à l'antrone mesure les fonctions carbonyle (C=O). Il est basé sur la déshydratation intramoléculaire des oses en milieu acide, à chaud. Les dérivés furfuraliques obtenus se condensent avec l'antrone pour donner des produits colorés.
- **Lipides** : les lipides peuvent être mesurés par les MEH (Matières Extractibles à l'Hexane), la technique consiste en une extraction des lipides totaux de l'hexane.

La mesure des concentrations de chacune de ces classes permet d'estimer la mesure de la matière organique globale. Cependant les inconvénients de ce fractionnement biochimique sont les suivants :

- Ces mesures ne quantifient pas forcément toutes les natures de molécules organiques et notamment les acides nucléiques.
- Ces mesures analytiques nécessitent un dispositif assez important ainsi qu'une durée d'analyse conséquente.

I.3.2.2.2 Le fractionnement selon la méthode de Van Soest

La composition générale de la matière organique varie selon différents composants que l'on peut caractériser par la méthode de Van Soest (Van Soest, 1963 et 1967). Cette composition est représentée dans le schéma ci-dessous (Figure 15). Cette méthode, basée sur les extractions successives de la matière organique avec des conditions d'oxydation de plus en plus forte, permet de séparer la matière organique selon plusieurs compartiments.

- Un compartiment soluble dans un détergent neutre (assimilé pour les végétaux aux pectines) ;
- Un compartiment soluble dans un détergent acide (assimilés pour les végétaux aux pectines et hémicelluloses) ;
- Un compartiment soluble dans l'acide sulfurique concentré (assimilés pour les végétaux aux pectines, hémicelluloses et cellulose).

Ce fractionnement a permis d'établir, pour des végétaux, une correspondance entre les différents compartiments et leur digestibilité par les ruminants.

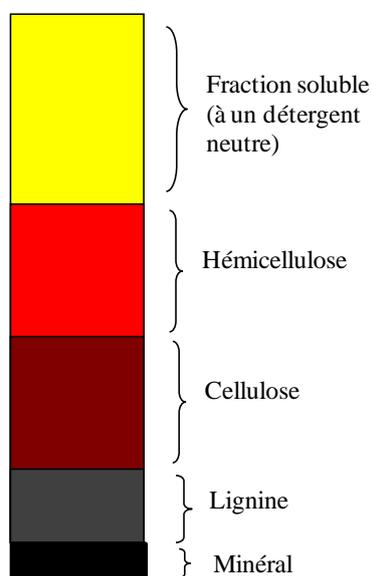


Figure 15 : Les différents composants de la matière déterminés par la méthode de Van Soest.

Relation entre la biodégradabilité et la composition de la matière organique

Chandler en 1980 avait constaté que la biodégradabilité anaérobie pouvait être corrélée à l'analyse conçue par Van Soest (Chandler et *coll.*, 1980). Selon la nature de la fraction organique, la biodégradabilité de celle-ci sera différente. Buffiere et *coll.* (2006) ont également montré que la composition des déchets en termes de composés ligno-cellulosiques (fraction non soluble dans l'acide sulfurique concentré) influe sur sa biodégradabilité anaérobie. Ce fractionnement de la matière organique paraît pertinent au regard de l'extrapolation possible sur la biodégradabilité, elle est cependant assez lente (une semaine) et nécessite de travailler avec des matières séchées. Toutefois, la méthode de Van Soest et la corrélation entre la composition en fibre et la biodégradabilité d'un déchet suggèrent qu'un déchet possède des composants de la matière organique ayant des biodégradabilités différentes. De ce constat, on peut supposer que ces composants ont également des cinétiques de dégradation différentes et notamment d'hydrolyse.

I.3.3 L'hydrolyse lors de la digestion anaérobie

I.3.3.1 Définition

L'hydrolyse est la première étape de la méthanisation lorsque la matière organique n'est pas assimilable par les bactéries acidogènes. Elle est l'étape limitante dans la réaction de méthanisation de la matière organique particulaire (Eastman et Ferguson, 1981). Elle consiste à la transformation des polymères organiques en monomère.

I.3.3.2 Mécanismes

L'hydrolyse des molécules organiques est catalysée au moyen d'enzymes extracellulaires secrétées par des micro-organismes. Selon Batstone (Batstone et *coll.*, 2000), l'hydrolyse lors de la digestion anaérobie peut s'effectuer selon deux mécanismes :

- Les enzymes sont libérées dans le milieu contenant une substance organique soit parce que la bactérie a été adsorbée sur une particule soit parce que la bactérie a réagi avec une molécule soluble. (Jain, 1992)
- Les bactéries qui ont colonisé la particule organique libèrent les enzymes au sein de la particule (Vavilin et *coll.*, 1996).

De façon générale,

- la diffusion des enzymes, des bactéries et des substrats dans un milieu contenant 35 à 40% de matière sèche peut être un facteur limitant (Kalyuzhnyi, 2000 ; Veeken et *coll.*, 2000).
- l'activité enzymatique se concentre dans les boues (Goel et *coll.*, 1998, Confer et Logan, 1997).
- le rendement hydrolytique est influencé par la taille des particules et le nombre de sites d'absorption sur la surface de la particule. (Chyi et Dague 1994 ; Sanders, 2001).
- les particules de matière organique sont colonisées par les bactéries (Hobson, 1985).

Selon la nature biochimique de la matière organique, l'hydrolyse implique des mécanismes, des bactéries et des enzymes différents. Il est proposé dans le chapitre suivant de décrire ce processus d'hydrolyse en fonction de la nature du substrat organique.

I.3.3.3 Hydrolyse des sucres

- **Amidon :**

L'hydrolyse microbienne de l'amidon fait intervenir des amylases extra-cytoplasmiques qui contiennent trois activités enzymatiques spécifiques de la liaison 1-4 (amylases), de la liaison 1-6 et des liaisons 1-4 et 1-6 (amyloglucosidases). Seule l'amylase a été caractérisée chez les bactéries anaérobies mésophiles (Zeikus, 1980). A partir des digesteurs urbains (Toeiren et Siebert, 1967) ou lisier de porcs (Shaw, 1971), les isollements mettent en évidence un type dominant de *clostridium pseudomonas*.

- **Composés pectiques**

Les substances pectiques lorsqu'elles sont désestérifiées par des enzymes méthylestérases libèrent du méthanol et des pectates. Ces pectates peuvent être dépolymérisées soit par des hydrolases (galacturonases) soit par des transéliminases (lyases). *Clostridium butyricum* isolé dans les écosystèmes méthanogènes possède une activité pectinolytique importante et ses produits de métabolisme sont principalement le méthanol, l'acétate, l'hydrogène, le CO₂ (Petroff, 1983).

- **Hémicelluloses**

La fermentation des hémicelluloses se caractérise par un processus en deux étapes (Dehority, 1973) :

- Une dépolymérisation en oligosides par des polysaccharidases (xylanases, galactanases, mannases)
- Une hydrolyse des produits en oses simples par des glycosidases (xylosidase, galactosidase, mannosidase, glucosiduronidases)

Les organismes hémicellulolytiques ont été largement caractérisés dans le rumen et les fermenteurs, les genres les plus actifs sont *Eubacterium*, *Ruminococcus*, *Bacteroides*, *Butyrivibrio*. Williams et Withers en 1981 ont isolé à partir du rumen plus d'une centaine d'organismes caractérisés par une activité hémicellulolytique spécifique, ce qui offre un spectre hydrolytique très varié et adapté à la nature hétérogène des hémicelluloses végétales.

▪ Cellulose

Des populations de bactéries cellulolytiques de $2 \cdot 10^3$ à 10^6 bactéries par ml sont estimées dans les digesteurs (Hungate, 1950 ; Maki, 1954 ; Toerien et Siebert, 1967). Les principales espèces cellulolytiques ont été isolées dans le rumen et sont *B. succinogenes*, *R. albus*, *R. flavefaciens*. Dans les fermenteurs, d'autres espèces ont été isolées comme *A. cellulolyticus* (Patel et coll., 1980). Les produits de la fermentation des bactéries cellulolytiques sont essentiellement l'acétate, l'hydrogène, CO₂, éthanol. La grande majorité de bactéries cellulolytiques est fixée sur des fibres de cellulose (Akin et coll., 1974). Selon l'organisme, le complexe enzymatique est différent :

- Chez *R. albus* la cellulase excrétée est constituée d'un facteur hydrolytique lié à un facteur d'affinité fixé sur la molécule, l'ensemble permet l'hydrolyse jusqu'au cellobiose (Figure 13) (Leatherwood, 1973).
- *B. succinogenes* possède une cellulase extracellulaire liée à la paroi cellulaire (Groleau et Forsberg, 1981), l'hydrolyse nécessite alors la fixation des cellules sur les fibres.
- Chez *C. thermocellum*, on distingue une endo et exo glucanase qui sont excrétées et qui libèrent respectivement des cellodextrines et du cellobiose (Ng et coll., 1977). Ces composés sont phosphorylés directement par des phosphorylases intracellulaires après transport dans la cellule par une glucosidase localisée dans l'espace périplasmique (Creuzet et coll., 1980), celui-ci serait alors fermenté dans la cellule.

Son temps de génération sur cellobiose (Figure 13) est de 2 heures ce qui indique que c'est la solubilisation du polymère qui est la réaction limitante de sa croissance (Ng et coll., 1977). L'ammoniaque peut inhiber l'hydrolyse de la cellulose (Sanders, 2001).

I.3.3.4 Hydrolyse des protéines

L'hydrolyse des protéines est catalysée par des protéases et peptidases. La production de ces enzymes est déclenchée lorsque la concentration en protéines est forte ou celle en acides aminés est basse (Glenn, 1976). La protéolyse peut être inhibée par le glucose. (Breure et coll., 1986, Sarada et coll. 1993). Après protéolyse, les acides aminés sont transformés en

acides gras volatils, CO₂, ammoniac par les mécanismes classiques de désamination, transamination, décarboxylation. Ainsi *B. ruminicola* possède une très forte activité de désamination des acides aminés (Hobson et Shaw, 1973). La désamination des acides aminés est à l'origine des acides gras ramifiés (Hobson et Shaw, 1974).

I.3.3.5 Hydrolyse des lipides

L'hydrolyse par des lipases conduit à la production d'acides gras et de glycérol. Ce dernier après phosphorylation et oxydation en dihydroxyactétophosphate est dégradé selon la voie d'Embden-Meyerhoff-Parnas. Les acides gras à longue chaîne sont oxydés en acides gras volatils courts par le mécanisme de β -oxydation (Jeris J.S et Mc Carty, 1965). Deux atomes de carbone sont éliminés de l'extrémité de l'acide en C_{n-2}, de l'acétate (Acétyl-coA) et quatre atomes d'hydrogène.

En anaérobie, ce mécanisme est thermodynamiquement défavorable et nécessite des conditions particulières liées à la pression en hydrogène très faible (il s'agit du même mécanisme que celui de l'acétogénèse, voir partie I.2.1.2). Le seul organisme anaérobie isolé de ce type est une bactérie acétogène, *Synthrophomonas wolfei*. Verger et coll. (1977 et 1980) ont proposé un modèle de cinétique pour l'hydrolyse des lipides.

I.3.3.6 Lignine

La dépolymérisation est plus complexe qu'une simple hydrolyse et nécessite des enzymes de type oxydoréductases (Odier, 1980). En anaérobie, il n'existe pas de voies de dégradation connues de ces composés.

I.3.3.7 Vitesse d'hydrolyse

Dans le tableau suivant, il est reporté quelques exemples de constantes d'hydrolyse relevées dans la littérature dans un modèle de premier ordre avec une seule étape pour l'hydrolyse. (Tableau 13).

Tableau 13 : Constante d'hydrolyse pour quelques déchets organiques.

Composés	k_H (j^{-1})	T ($^{\circ}C$)	Références
Sucres	0,025-0,2	55	Christ et coll. (2000)
Protéines	0,015-0,075	55	Christ et coll. (2000)
Lipides	0,005-0,010	55	Christ et coll. (2000)
Sucres	0,5-2,0	-	Garcia-Heras (2003)
Lipides	0,1-0,7	-	Garcia-Heras (2003)
Protéines	0,25-0,8	-	Garcia-Heras (2003)
Lipides	0,76	-	Shimizu et coll.(1993)
Lipides	0,63	25	Masse et coll. (2002)
Cellulose	0,04-0,13	-	Gujer et Zender (1983)
Cellulose	0,066	35	Liebetrau et coll. (2004)
Déchets de cantine	0,34	35	Liebetrau et coll. (2004)
Bio-déchets	0,12	35	Liebetrau et coll. (2004)
Lisier bovin	0,13	55	Vavilin et coll. (2008)
Lisier porcin	0,1	28	Vavilin et coll. (1997)
Gélatine	0,65	55	Flotats et coll. (2006)
Déchets ménagers municipaux	0,1	15	Bolzonella et coll. (2005)
Papier de bureau	0,036	35	Vavilin et coll. (2004)
Carton	0,046	35	Vavilin et coll. (2004)
Papier (magazine)	0,057	35	Vavilin et coll. (2004)
Déchets alimentaires	0,55	37	Vavilin et coll. (2004)
Sol de forêt	0,54	30	Lokshina et Vavilin (1999)
Sol de forêt	0,09-0,31	20	Lokshina et Vavilin (1999)
Déchets d'abattoirs	0,35	35	Lokshina et coll. (2003)
Déchets alimentaires	0,1	37	Vavilin et Angelidaki (2005)
Boues primaires	0,4-1,2	35	O'Rourke (1968)
Boues primaires	0,99	35	Ristow et coll. (2006)
Boues secondaires	0,17-0,60	35	Ghosh (1981)
Résidus agricoles	0,009-0,094	35	Lehtomaki et coll. (2005)

Dans le modèle Anaerobic Digestion Model n°1 (ADM1) (Batstone et coll., 2002), l'hydrolyse est divisée en deux étapes : une première dite de désintégration (k_{des}) des

particules composites, et une seconde d'hydrolyse spécifique faisant intervenir un processus différent selon la nature chimique de l'élément. Dans ce modèle, la vitesse est représentée par une fonction du premier ordre dans les deux étapes, dont l'ordre de grandeur est donné dans le Tableau 14. La vitesse peut être donc implicitement associée à la composition biochimique de la matière organique (teneur en sucres, protéines, lipides).

Tableau 14 : Exemples de constantes cinétiques d'hydrolyse dans le modèle ADM1.

Composés	k_des (j ⁻¹)	k_sucre (j ⁻¹)	k_proteine (j ⁻¹)	k_lipide (j ⁻¹)	Référence
Protéines			0,12		Batstone et <i>coll.</i> , 2002
Cellulose		0,15			Batstone et <i>coll.</i> , 2002
Déchets d'abattoirs			0,29	0,12	Batstone et <i>coll.</i> , 2002
Déchets d'abattoirs	0,70				Batstone et <i>coll.</i> , 2002

Les principales difficultés rencontrées dans ce modèle sont :

- Les composées chimiques sucres, protéines, lipides rassemblent dans leurs catégories respectives des variétés de molécules très différentes (cf. chapitre I.3.1.3). Cette hétérogénéité se retrouve dans la disparité des valeurs de constantes obtenues pouvant aller de 0,13 à 106 pour k_sucre, de 0,0096 à 2,7 pour k_proteine, de 0,0096 à 0,4 pour k_lipide (Batstone et *coll.*, 2002).
- Il est long et fastidieux de réaliser pour chaque déchet une mesure de l'ensemble de ces catégories de molécule.

I.3.4 Les facteurs d'influence de l'hydrolyse de la matière organique

Il existe plusieurs modèles proposés dans la bibliographie pour modéliser l'hydrolyse lors de la digestion anaérobie. L'hydrolyse étant définie comme la dégradation de la matière organique biodégradable particulaire en matière organique biodégradable soluble. Ces modèles plus ou moins complexes prennent en compte différentes réactions biochimiques ainsi que les facteurs pouvant influencer la vitesse. Ces principaux facteurs sont :

- la concentration en substrat
- la concentration en bactéries
- la surface accessible de la MO particulaire
- la concentration en AGV ou d'autres inhibiteurs
- le pH
- la température
- les différentes phases de l'hydrolyse
- les différents mécanismes de l'hydrolyse
- la nature de la matière organique
- le nombre de sites d'absorption des enzymes
- la viscosité du milieu

I.3.4.1 L'effet de la température

L'effet de la température joue sur trois paramètres : les cinétiques enzymatiques, la croissance bactérienne et la solubilité du substrat. Pour les processus chimiques, l'effet de la température suit la loi d'Arrhénus. Cette loi a permis de décrire l'effet de la température sur la vitesse d'hydrolyse (Veeken et Hamelers, 1999) pour une certaine gamme de température. La loi d'Arrhénus est la suivante :

$$k = A_H e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

I.3.4.2 L'effet de la structure du substrat et l'accessibilité de la matière organique

La structure moléculaire de la matière organique a été relevée dans la littérature comme pouvant influencer sur la vitesse d'hydrolyse. Pour les protéines, cette différence de structure entre les protéines globulaires et fibreuses (alors qu'elles sont constituées des mêmes acides aminés de bases), qui les rendent plus ou moins soluble à l'eau et accessibles aux enzymes, explique la différence observée en termes d'hydrolyse. Pour les sucres, le taux de lignine change l'accessibilité à la matière organique et joue sur la vitesse d'hydrolyse. (Tong et coll., 1990 et Chandler et coll., 1980).

La surface accessible des particules de matière organique est un autre paramètre qui influe également sur le taux d'hydrolyse (Sanders, 2001).

I.3.4.3 L'effet des produits de la réaction d'hydrolyse, des AGV et du pH

Différents types de molécules, acides gras à longue chaîne, acides gras volatils, H₂ et NH₃ sont connus pour inhiber le processus de digestion anaérobie dans sa globalité (Batstone et coll., 2002 ; Lokshina et coll., 2003). Plus spécifiquement, l'hydrolyse peut être inhibée par l'accumulation d'acides aminés, de sucres ou d'ammoniaque (Sanders, 2001). Les AGV non ionisés ont également été désignés comme des inhibiteurs de l'hydrolyse (De Baere et coll. 1985, ten Brummeler et coll. 1991, Angelidaki et coll. 1993, 1999). En 2000, Zou et coll. ainsi que Veken et Hamelers ont observé une réduction du taux d'hydrolyse par l'accumulation d'AGV dans le digesteur. Vavilin et Angelidaki, 2005 ont proposé un modèle d'inhibition non compétitif des AGV sur l'hydrolyse :

$$f(I) = \frac{1}{1 + (I/K_I)^n}$$

Pourtant, des controverses peuvent être trouvées dans la littérature concernant le rôle de différents inhibiteurs et notamment des AGV sur l'hydrolyse avec des conclusions contradictoires. En effet, il est difficile de distinguer l'effet spécifique des AGV par rapport au pH étant donné leur étroite corrélation. En 2000, Veeken et coll. ont été les premiers à évaluer séparément le rôle des AGV et du pH dans l'hydrolyse. Ils ont montré qu'il n'avait pas d'inhibition significative par les AGV (ionisés ou pas) dans une gamme de concentration

3 à 30 g_{DCO}.L⁻¹ mais que le pH acide était le facteur inhibiteur dans le processus d'hydrolyse. Ils proposèrent une fonction linéaire de l'inhibition par le pH dans l'intervalle de 5 à 7.

$$K_H = 0,0048pH - 0,172$$

Il a été démontré que les AGV n'inhibaient pas la dégradation de la gélatine (Breure et *coll.* 1986; Yu et Fang, 2003; Flotats et *coll.* 2006). De même Palenzuela-rollon (1999) montre que le pH n'influence pas de façon significative l'hydrolyse d'un effluent riche en protéine. Elefsiniotis et *coll.* (1996) trouve que la réduction de 5,1 à 4,5 du pH n'influence pas l'hydrolyse ou l'acidogénèse alors que l'augmentation du pH de 5,1 à 6,1 augmente la vitesse d'hydrolyse mais diminue la vitesse d'acidogénèse. Cependant, en 2005, Gonzales et *coll.* ont montré clairement que l'acide acétique réduisait la cinétique d'hydrolyse de substrat organique dans un environnement salin.

Enfin, He et *coll.* (2006) ont montré que, sur l'hydrolyse des sucres, aussi bien le pH que l'acétate inhibe ce processus avec toutefois un effet plus important du pH. Enfin, pour de faibles valeurs du pH (5-6), il semble que de fortes concentrations en lipides peuvent aussi inhiber l'hydrolyse (Palenzuela-Rollon, 1999).

I.3.5 Les différents modèles pour décrire l'hydrolyse dans la digestion anaérobie

Différents modèles ont été proposés pour décrire la cinétique d'hydrolyse, une liste non exhaustive est synthétisée dans le tableau suivant (Tableau 15).

Tableau 15 : Modèles cinétiques proposés dans la littérature scientifiques pour décrire l'hydrolyse durant la digestion anaérobie.

Modèle	Expression mathématique	Source
Modèle de premier-ordre	$-dS/dt = K_H S$	Eastman et Ferguson, 1981
Modèle de premier-ordre biologique	$-dS/dt = k_H S X$	Valentini et coll., 1997
L'ordre et demi	$-dS/dt = k_H S X^{0.5}$	Rozzi et Verstraete, 1981
Le A-ordre	$-dS/dt = k_H S X^A$	Valentini et coll., 1997
Michaelis-Menten	$-dS/dt = k_H S X / (K_M + S)$	Valentini et coll., 1997
Modèle de Contois	$-dS/dt = k_H X (S/X) / (K_{s/x} + S/X)$	Henze, 1995
Modèle de Chen-Hashimoto	$-dS/dt = k_H S X / (K_S (S_0 - S) + S)$	Chen et Hashimoto, 1980
Modèle en deux phases	$-dS/dt = k_H S X / ((K_S + S)(K_X + X))$	Vavilin et coll., 1996
Equation de diffusion	$-dS/dt = [v_{max} + K_H (S_0 - S)]^{1/2}$	Cecchi et coll., 1990
Shrinking core model	$-dS/dt = 3k_H S_0 X$	Negri et coll., 1993
Surface Based Kinetics (SBK)	$-dS/dt = k_{SBK} S_{surf}$	Sanders et coll., 2000

L'ensemble de ces modèles de cinétique d'hydrolyse traduisent les phénomènes de désintégration, de solubilisation et d'hydrolyse de la matière organique. Les paragraphes suivants décrivent, modèle par modèle, l'influence physique, chimique ou biologique que les auteurs ont voulu prendre en compte dans leurs équations et leurs spécificités.

I.3.5.1 Modèle de premier ordre par rapport au substrat

Le modèle le plus simple mais aussi le plus généralement utilisé, notamment dans le modèle ADM1 de digestion anaérobie proposé par l'IWA (Batstone et *coll.*, 2002), est celui proposé par Eastman et Ferguson en 1981 pour la première étape de « destruction » de la matière organique dans le processus de méthanisation. C'est une relation de premier ordre qui lie la vitesse d'hydrolyse à la concentration en substrat à pH et température constants. Selon les auteurs « *cette relation empirique prend en compte l'effet cumulé des multiples réactions biochimiques hydrolytiques* ». L'équation est la suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = K_H \cdot S}$$

La prise en compte de la température peut s'effectuer simplement via la constante d'hydrolyse qui dépend de la loi d'Arrhenius dans une certaine gamme de température (Veeken et Hamelers, 1999).

$$K_H = k \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

L'estimation qu'ils ont faite de l'énergie d'activation à partir d'expériences en faisant varier la température est de $64 \pm 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

I.3.5.2 Modèles incluant un ordre partiel par rapport à la biomasse

I.3.5.2.1 Ordre 1 par rapport à la biomasse

Le premier facteur important rentrant en jeu dans le mécanisme de l'hydrolyse est la concentration en bactéries. L'hypothèse sous-jacente est qu'il n'y a pas assez d'enzymes dans le milieu pour hydrolyser la matière organique et donc, que le facteur limitant est la production d'enzymes. La prise en compte de la concentration en biomasse s'effectue via l'ajout d'un paramètre X égal à la concentration en bactéries ou en enzymes. Ainsi, la vitesse d'hydrolyse est considérée également proportionnelle à la quantité de biomasse présente. L'équation est donc la suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_H \cdot SX}$$

I.3.5.2.2 Ordre un et demi par rapport à la biomasse

Dans le but de prendre en compte que la concentration en bactérie peut devenir saturante et n'a plus d'effet sur la vitesse d'hydrolyse, car l'ensemble des sites d'absorption des enzymes sont occupés, Rozzi et Verstraete (1981) ont proposé la relation empirique suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_H \cdot SX^{0.5}}$$

I.3.5.2.3 Ordre variable par rapport à la biomasse

Dans l'objectif de généraliser la vitesse au substrat et à la concentration en bactérie, la relation empirique chimique, biologique d'ordre 0,5 a été généralisée par Valentini. La relation s'écrit comme suit :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_H \cdot SX^A}$$

On peut remarquer que si :

- $A=0$, l'équation revient à une équation de diffusion chimique de premier ordre ;

- $A=1$, l'équation revient à une équation de premier ordre biologique ;
- $A=0,5$, l'équation de Rozzi est obtenue.

I.3.5.3 Les modèles n'admettant pas d'ordre

I.3.5.3.1 Le modèle de Michaelis-Menten

L'hydrolyse, lorsque les deux premières étapes de désintégration et de solubilisation sont réalisées, est catalysée par des enzymes. Pour traduire cette étape, le modèle de Michaelis-Menten peut être appliqué selon Vavilin et *coll.*, (2008) pour l'hydrolyse des composés solubles. La constante de Michaelis introduite au dénominateur traduit l'affinité des enzymes hydrolytiques pour le substrat et la notion de saturation des sites actifs des enzymes par le substrat. L'équation est la suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = \frac{k_H \cdot SX}{K_M + S}}$$

Pour les modèles d'hydrolyse basés sur la surface accessible, le postulat est que les enzymes (donc la concentration en bactérie) sont en excès et que le taux d'hydrolyse dépend de la surface des particules (Hobson, 1987, Negri et *coll.*, 1993, Vavilin et *coll.*, 1996).

I.3.5.3.2 Le modèle de Contois

Ce modèle prend en compte la concentration en biomasse et la concentration en substrat. Il introduit également la possibilité d'une saturation du substrat et de la biomasse à travers une seule constante $K_{s/x}$ mis au dénominateur avec le rapport S/X .

Le modèle de Contois peut s'écrire comme suit :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_h \left(\frac{S/X}{k_{s/x} + S/X} \right) X}$$

1.3.5.3.3 Le modèle de Chen-Hashimoto

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_h \frac{SX}{k_s(S_0 - S) + S}}$$

Ce modèle (Chen et Hashimoto, 1980) prend en compte que la constante de saturation k_s est dépendante de la différence entre la concentration initiale du substrat S_0 et la concentration du substrat en un instant t . Cela signifie que plus la concentration en substrat est faible, plus la saturation du substrat est importante. He P.J et coll., en 2005 a démontré que ce modèle corrèle bien avec une hydrolyse de particule où le substrat est limitant et non les bactéries.

1.3.5.3.4 Le modèle en deux phases

Développé par Vavilin, il décrit une hypothèse biologique du processus d'hydrolyse des particules organiques en deux phases dans le temps :

- 1/ Les bactéries viennent coloniser les particules et peuvent excréter des enzymes hydrolytiques dans le milieu intercellulaire
- 2/ Les enzymes hydrolytiques sont excrétées alors que les bactéries ont déjà colonisé les particules organiques.

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_h \frac{SX}{(K_s + S)(K_x + X)}}$$

Dans la première phase, les bactéries sont limitantes, des phénomènes d'attachement et de détachement des bactéries sur les particules ainsi que des phénomènes de diffusion peuvent se produire. Les particules ne sont pas entièrement recouvertes d'enzymes ou de bactéries. La constante de saturation K_x prend en compte cette limitation des bactéries à pouvoir tout hydrolyser. Dans la deuxième phase, les bactéries ont complètement recouvert les particules, excrètent leurs enzymes et sont dépendantes du substrat. La saturation par le substrat est prise en compte à travers le paramètre K_s . Le modèle de Contois, qui comprend dans sa formulation un paramètre qui représente la saturation à la fois de la biomasse et du substrat corrèle aussi bien les données que le modèle en deux phases (Vavilin et coll., 2008).

1.3.5.3.5 L'équation de diffusion

Dans ce modèle développé par Cecchi et *coll.*, 2003, la diffusion rentre en compte et le substrat est limitant. D'une abondance originelle, le substrat tel une peau de chagrin se fait de plus en plus rare et les enzymes ont de plus en plus de mal à trouver les molécules à hydrolyser. Cette prise en compte du substrat limitant se fait à travers le paramètre k_H et la différence entre S_0 et S . Dans un cas limite ($S_0 = 0$), la vitesse d'hydrolyse est égale à la vitesse maximale.

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = \left[v_{\max}^2 + k_H (S_0 - S) \right]^{1/2}}$$

1.3.5.4 Les modèles prenant en compte la géométrie des solides

1.3.5.4.1 Modèle de surface (SBK)

Dans le modèle développé par Sanders, la vitesse est directement proportionnelle à la surface des particules de matière organique accessible (Hobson, 1987 et Sanders et *coll.*, 2000, Vavilin, et *coll.* 1996). La surface est représentée par le terme S_{surf} . L'équation est la suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = k_{SBK} \cdot S_{surf}}$$

1.3.5.4.2 Modèle incluant la diminution de la taille des particules

L'hypothèse prise est celle de particule solide dont le diamètre se réduit au fur et à mesure de l'hydrolyse (Negri et *coll.*, 1993) comme « couche par couche ». ϕ est le ratio du rayon de la particule de matière organique à un temps t par rapport au rayon initial de la particule. Il est sans dimension. ϕ est pris en compte par Negri pour jouer un rôle prépondérant dans la vitesse d'hydrolyse. Le postulat pris est que plus ce ratio est petit plus la vitesse d'hydrolyse est faible. L'équation est la suivante :

$$\boxed{-\frac{dS}{dt} = 3S_0\phi^2 X}$$

I.3.5.5 Intérêts et limites des modèles d'hydrolyse

Le modèle de premier ordre a été le plus utilisé pour décrire l'hydrolyse dans la digestion anaérobie (Vavilin et *coll.*, 2008) par sa simplicité et le fait qu'il reflète empiriquement un nombre complexe de phénomènes dans le processus de l'hydrolyse (Eastman et Ferguson, 1981). Toutefois il admet un certain nombre de postulats comme l'excès de bactéries par rapport au substrat ou la non influence de la surface des molécules qui rend le modèle impropre à décrire l'hydrolyse de certaines molécules particulières (He P.J et *coll.*, 2007).

Dans le modèle ADM1, l'hydrolyse est décrite par la succession de deux réactions de premier ordre. La première, dite de « désintégration », permet de modéliser la solubilisation des particules et la seconde, également de premier ordre, qui est dépendante de la nature biochimique de la molécule organique (protéine, sucre ou lipide) (Tableau 14).

La prise en compte de la concentration des micro-organismes hydrolytiques a été décrite en rajoutant un composant X . La saturation des sites d'absorption du substrat, et de la diffusion des enzymes s'est effectuée par l'ajout d'un exposant au composant X dont la valeur comprise entre 0 et 1 (A-ordre et ordre et demi).

Pour les modèles reliés directement à la surface accessible, la limite de ceux-ci est induite par la mesure de la surface de ces molécules. De plus, ces modèles sont limités par le fait que d'autres paramètres peuvent jouer un rôle dans la vitesse d'hydrolyse, comme la nature des molécules, la géométrie de la surface ou encore son accessibilité.

Le modèle d'hydrolyse inclus dans le modèle ADM1 ne prend pas en compte le pH (même si Batstone (2002) indique que le pH peut inhiber l'hydrolyse) et utilise le modèle de premier ordre avec une mesure de la concentration des sucres, des protéines et des lipides. Il postule un excès d'enzymes par rapport au substrat. Il implique de déterminer la caractérisation de la matière organique par un fractionnement biochimique sans prendre en compte la proportion de matière organique soluble et particulaire. Enfin le modèle ne prend pas en compte la concentration en bactéries et la surface des molécules organiques particulières à méthaniser.

La limite générale de ces modèles est de ne pas prendre en compte de façon explicite les phénomènes d'inhibition ou d'autres paramètres, comme le pH, la concentration en AGV,

ou la teneur en eau du milieu. Encore sujet à controverse, ces phénomènes peuvent être toutefois pris en compte (He P.J et *coll.*, 2007, Vavilin et Angelidaki, 2005). Ces derniers auteurs ont notamment proposé que la constante K_H soit de la forme :

$$K_H = \frac{K_H^0}{\left(1 + \frac{I}{K_I}\right)}$$

Tous ces modèles ont également comme limite d'avoir été validés sur des données expérimentales sans protocole unique. En effet le type boues utilisées (plus ou moins acclimatées pour l'hydrolyse), l'échantillonnage du substrat, l'hydrodynamique des réacteurs, la composition du milieu peuvent différer entre les expériences pour déterminer la vitesse d'hydrolyse.

Dans le but de répondre à ces incertitudes, il sera détaillé, dans la suite du manuscrit :

- Un protocole pour la mesure de la vitesse d'hydrolyse.
- La quantification de l'influence de différents facteurs (S , X , pH, teneur en eau, AGV) dans différents modèles.

Parmi les modèles décrits ci-dessus, les modèles retenus dans les travaux de recherche associés à la thèse sont les suivants : les modèles de premier ordre, de l'ordre et demi, du A-ordre, le modèle de Michaelis-Menten, le modèle de Contois, le modèle de Chen Hashimoto.

Ces modèles ont été retenus car ils prennent en compte S et X , voire la saturation de S ou X ou du rapport S/X . Ils permettent également de pouvoir inclure une constante pour décrire l'inhibition de différents facteurs. Ceux qui ne sont pas retenus sont ceux pour lesquelles les mesures analytiques nécessaires à la détermination de la vitesse d'hydrolyse sont difficilement accessibles.

I.4 Plan des travaux de recherche

Nous avons vu, au cours de cet aperçu bibliographique, que les mécanismes d'hydrolyse et de solubilisation de la matière organique particulaire en conditions anaérobie dépendent de nombreux facteurs. Dans le cadre du développement du procédé Ergenium™, le dimensionnement du procédé doit s'appuyer avant tout sur des performances attendues en fonction de la nature de la matière organique à traiter. L'objectif de ces travaux de recherche est de fournir des éléments de dimensionnement du procédé Ergenium™. Pour cela, une recherche sur les facteurs physico-chimiques impliqués dans l'hydrolyse de la matière organique et une quantification de l'influence de ceux-ci sera réalisée. Par conséquent, le plan de travail de la thèse est organisé de la manière suivante :

- Premièrement, nous nous attacherons à décrire une méthode pour caractériser la matière organique par rapport à deux fractions : la fraction soluble et la fraction particulaire. Cette méthode s'appuie également sur la détermination de la demande chimique en oxygène de chacune de ces fractions.
- Deuxièmement, nous décrirons une méthode pour déterminer la vitesse d'hydrolyse de la matière organique particulaire. Cette méthode est ensuite utilisée pour quantifier l'influence de différents paramètres (pH, AGV, S, X et viscosité) sur cette vitesse d'hydrolyse, dans le but d'en proposer un modèle.
- Enfin, nous décrirons dans une dernière partie une méthode pour dimensionner le procédé considéré à partir des résultats obtenus lors des précédentes parties.

Cette succession des travaux de la thèse est illustrée sur la Figure 16.

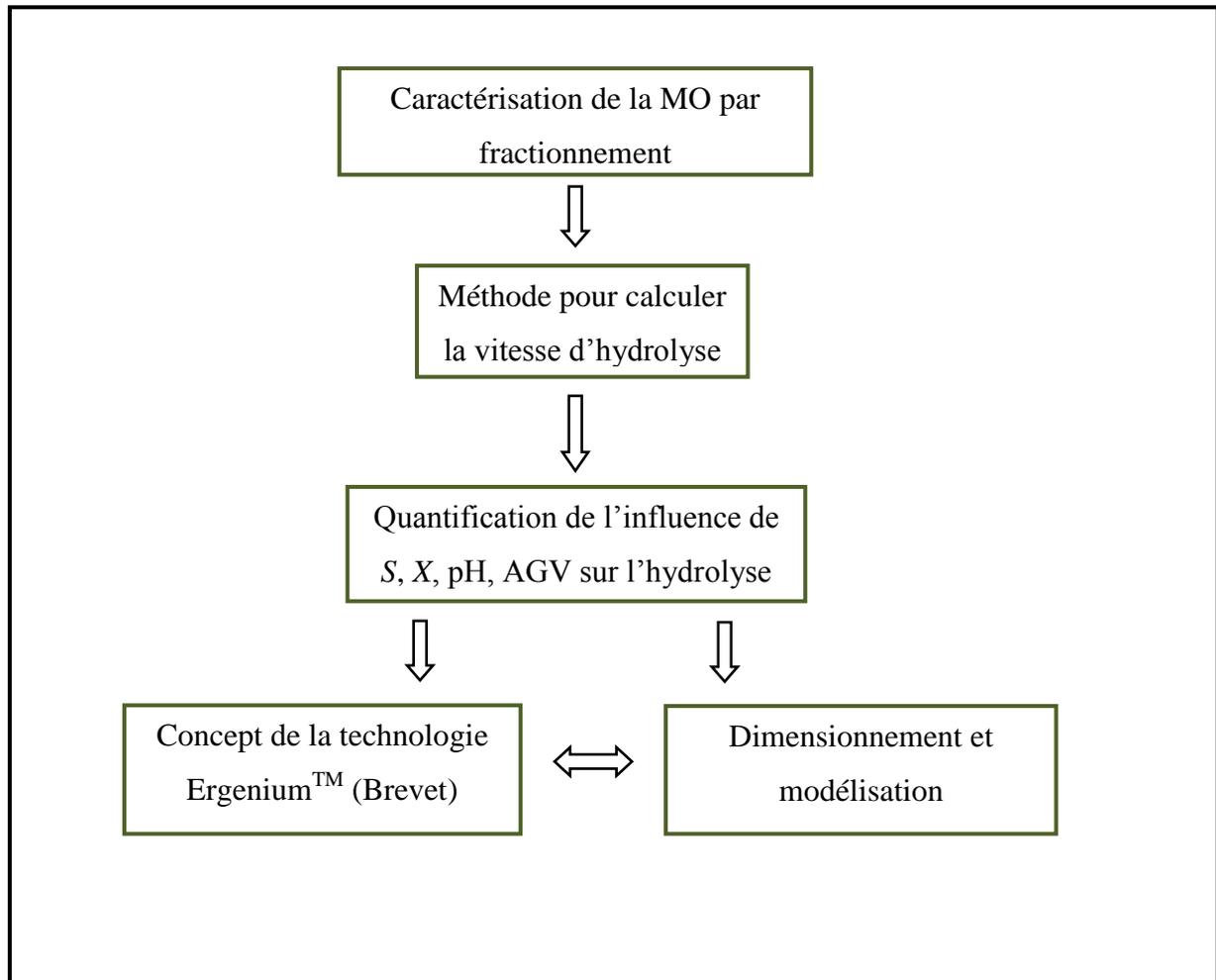


Figure 16: Enchaînement des différents travaux de la thèse

II. Matériels et méthodes

II.1 Caractérisation de la matière organique

II.1.1 Produits étudiés

Les produits étudiés sont les marcs de raisins, le fumier bovin et les feuilles de bananes et enfin les drèches de pommes.

Le marc de raisin est constitué de l'ensemble des pellicules, pépins et rafles obtenus après pressurage du raisin après les avoir séparés du moût. Le marc est donc ce que nous pouvons appeler « les parties solides » du raisin alors que le moût est ce que nous pouvons appeler « la partie liquide ». Les marcs de raisins testés ici proviennent d'un regroupement de coopératives vinicoles situés aux alentours de Châlon-sur-Saône. Une quantité de l'ordre 20 litres a été livré par camion réfrigéré au laboratoire de recherche. La conservation s'est effectuée à 4°C dans la chambre froide du laboratoire de recherche. L'échantillonnage s'est effectué en agitant au préalable le fût contenant ces marcs de raisin.

Le fumier bovin provient de l'exploitation agricole du lycée agricole Fontaines nommé Etablissement Public d'Enseignement et de Formation Professionnelle Agricole de Fontaines en Saône et Loire. Une quantité de l'ordre de 20 kg a été livré dans un carton. La conservation s'est réalisée dans la chambre froide à 4°C. L'échantillonnage s'est effectué en malaxant manuellement ces fumiers.

Les feuilles de bananier proviennent de Martinique, de l'exploitation Sogesco située à Lamentin. Les feuilles d'une quantité d'environ 5 kg, ont été livrées par glacière au laboratoire. Elles ont été conservées dans la chambre froide à 4°C.

Les drèches de pomme proviennent d'une industrie de fabrication de jus de pommes (Bissardon) située dans la banlieue de Lyon. Il s'agit d'un résidu issu de l'extraction du jus de pomme (Figure 17). Ce produit a été choisi car il était en apparence homogène et disponible facilement. Le substrat a été conservé à 4°C.



Figure 17 : Photographie des drèches de pomme.

II.1.2 Procédure générale de caractérisation

Il est présenté sur la Figure 18, les différents traitements effectués depuis le prélèvement d'un échantillon jusqu'aux différentes caractérisations selon les fractions de l'échantillon à analyser.

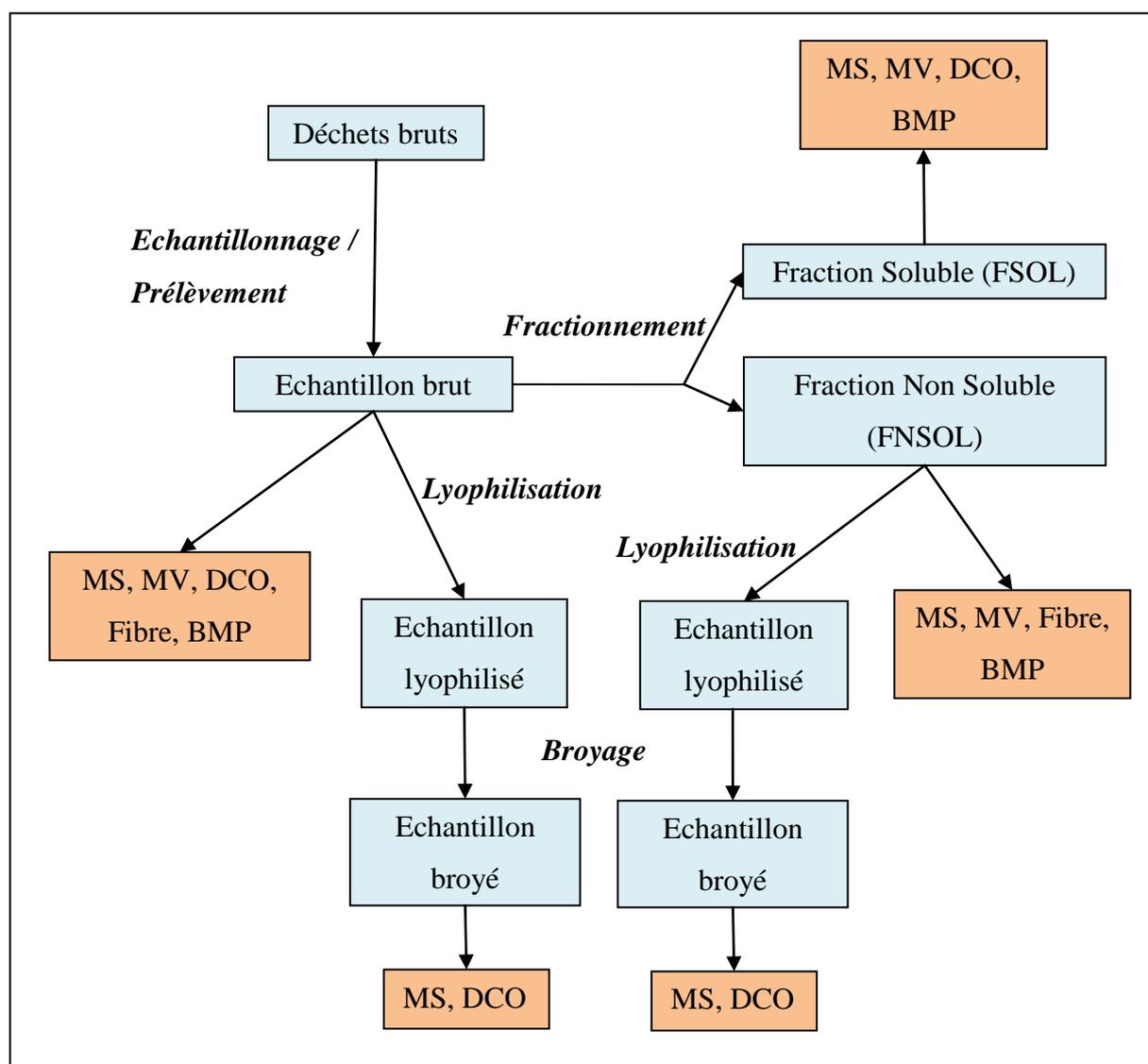


Figure 18 : Les différents traitements et caractérisations depuis le prélèvement d'un échantillon brut.

II.2 Les analyses sur échantillon bruts (humides)

II.2.1.1 Matières sèches et matières volatiles

L'échantillon est d'abord pesé avec son creuset (m) puis séché à 105°C pendant 24 heures et pesé une deuxième fois (m_1). La Matière Sèche (MS) est alors calculée selon la formule suivante :

$$MS(mg / mg) = \frac{m_1 - m_0}{m - m_0}$$

m_0 = masse du creuset sec vide (mg)

m = masse du creuset avec l'échantillon (mg).

m_1 = masse du creuset contenant le résidu après 24h à 105°C (mg).

Le résidu du substrat séché à 105° C est ensuite calciné à 550°C pendant 4 heures et pesé (m_2). La différence de masse entre le résidu séché et le résidu calciné représente les matières volatiles (le dépôt final est constitué des matières minérales). Nous pouvons ainsi ramener la matière volatile à la masse d'échantillon initial :

$$MV(mg / mg) = \frac{m_1 - m_2}{m - m_0}$$

II.2.1.2 Demande chimique en oxygène

La DCO est la quantité d'oxygène, exprimée en $mgO_2.L^{-1}$ ou $mgO_2.kg^{-1}$ consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai. La matière est oxydée, en milieu acide (H_2SO_4) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent Ag_2SO_4) par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Les chlorures sont masqués par le sulfate de mercure. Après chauffage pendant 2 heures à 150°C, la concentration des ions $Cr_2O_7^{2-}$ jaunes non consommés ou des ions Cr^{3+} verts est ensuite dosée par spectrophotométrie. La méthode utilisée durant la thèse dite « micro-méthode » consiste en l'ajout d'échantillon dans des kits DCO contenant déjà les produits chimiques nécessaires à l'oxydation de l'échantillon. Les kits utilisés ont des gammes de fonctionnement de 0 à 1 500 mgO_2/L soit de 0 à 15 000 mgO_2/L , à choisir selon la concentration des substrats organiques. La lecture de la concentration en DCO, des kits chauffés, s'effectue grâce à un spectrophotomètre HACH DR/2000.

II.2.2 Les analyses sur matrices séchées et broyées

II.2.2.1 Préparation de l'échantillon : lyophilisation et broyage

La lyophilisation des substrats organiques a été utilisée avec pour but final d'homogénéiser les échantillons solides souvent composés de différentes structures et matériaux hétérogènes difficilement manipulables pour de petites quantités (quelques grammes). La lyophilisation permet la dessiccation sous vide de produits contenant de l'eau préalablement congelés. L'eau des produits est éliminée par sublimation c'est-à-dire par le passage de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide. Les échantillons sont congelés 24h au préalable avant une lyophilisation de 48h (avec les cycles de températures suivants 2h à -20°C , puis 2h à -5°C , à $+5^{\circ}\text{C}$, $+15^{\circ}\text{C}$, et maintien à 25°C jusqu'à arrêt manuel). Le lyophilisateur utilisé était de la marque CRYONEX (voir Figure 19). L'eau éliminée sous forme de vapeur des échantillons est condensée dans le piège à eau grâce à une pompe à vide.



Figure 19 : Photographie du lyophilisateur.

Pour rendre plus facilement manipulable le substrat lyophilisé et l'homogénéiser les échantillons sont broyés sous forme de fines poudre. L'appareil utilisé (

Figure 20) est un micro-broyeur à couteaux IKA WERKE MF 10 basic. La taille du tamis est de 1 mm.



Figure 20 : Photographie du broyeur.

II.2.2.2 Mesure de la DCO sur une poudre

Pour la DCO des substrats organiques solides lyophilisés, la poudre obtenue est mise en suspension dans de l'eau (200mg de poudre dans 200ml d'eau), prélevée sous agitation, puis ajoutée au kit de DCO comme un échantillon liquide. Le volume prélevé est de 2 ml.

II.2.2.3 Fractionnement de la matière organique : méthode de Van Soest

La méthode de Van Soest (Van Soest, 1963 ; Van Soest et Wine, 1967) est une méthode de mesure des fibres qui repose sur des extractions successives de composés de plus en plus difficiles à solubiliser. A chaque étape, l'échantillon est séché et pesé. Les différents composés sont déterminés par différence de masse. Les composés traités sont les poudres obtenues par lyophilisation et broyage. La démarche est schématisée ci-dessous (Figure 21).

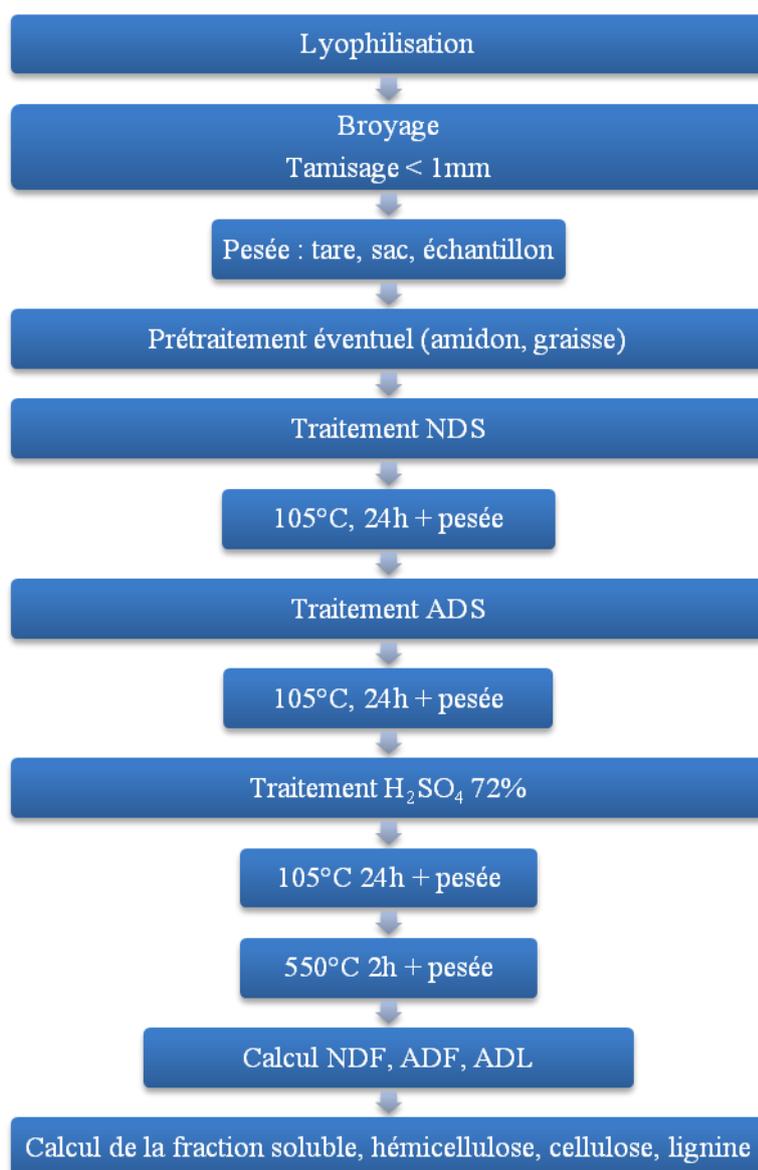


Figure 21 : Extractions successives pour la détermination des fibres selon Van Soest.

II.2.2.3.1 Fraction NDF (Neutral Detergent Fiber)

Un échantillon de 1 g de substrat est mis en contact avec une solution de détergent neutre. La solution de détergent neutre se compose de : dodécylhydrogénosulfate de sodium à 30 g/L, Borax (tétraborate de sodium) à 6,81 g/L, EDTA à 18,61 g/L et enfin de Na₂HPO₄ anhydre à 4,56 g/L. La solution est ajustée avec de l'acide phosphorique ou de la soude à pH 6,9. L'échantillon est placé dans un sac spécifique (NDF/ADF). M0 correspond au poids du bécher avec le sac et l'échantillon. L'échantillon est mis en contact du détergent pendant 60

minutes à ébullition. Puis la matière sèche du sac avec l'échantillon réduit est calculée. Cette fraction est appelée M1 ; elle représente la fraction non soluble au détergent neutre.

II.2.2.3.2 Obtention de la fraction ADF (Acid Detergent Fiber)

La solution de détergent acide se compose de bromure de N-cétyl NNN-triméthyl ammonium à 20 g/L, H₂SO₄ à 96% 28,8 ml/L. La matière sèche du sac avec l'échantillon réduit est calculée. Cette fraction est appelée M2 ; elle représente la fraction non soluble au détergent acide.

II.2.2.3.3 Obtention de la fraction ADL (Acid Detergent Lignin)

Chaque sac est mis en contact 3 heures dans un petit bécher avec 40 mL d'acide sulfurique à 72%. La matière sèche et la matière volatile du sac avec l'échantillon réduit est calculée. Ces mesures représentent respectivement M3 et M4. Ces mesures représentent la fraction non soluble à un détergent acide très fort.

II.2.2.3.4 Calcul des résidus

Les résidus (NDF, ADF, ADL) s'expriment en fraction de la matière organique totale. Chaque résidu est calculé comme le reste après séchage moins le reste après calcination. Une correction par rapport à la masse du sac est effectuée (99,2% de la masse du sac est calcinée lors du passage à 550°C).

$$NDF = \frac{M1 - M4 - 0,992 * (TS - T)}{(M0 - TS) * \tau_{ms} * \tau_{mv}}$$

$$ADF = \frac{M2 - M4 - 0,992 * (TS - T)}{(M0 - TS) * \tau_{ms} * \tau_{mv}}$$

$$ADL = \frac{M3 - M4 - 0,992 * (TS - T)}{(M0 - TS) * \tau_{ms} * \tau_{mv}}$$

T : tare du creuset ou bécher

TS : masse du bécher + sac

M0 : masse du bécher + sac + échantillon

M1 : pesée après extraction NDF et séchage

M2 : pesée après extraction ADF et séchage

M3 : pesée après extraction ADL et séchage

M4 : pesée après calcination

τ_{ms} : teneurs en matière sèche de l'échantillon

τ_{mo} : teneurs en matière organique de l'échantillon

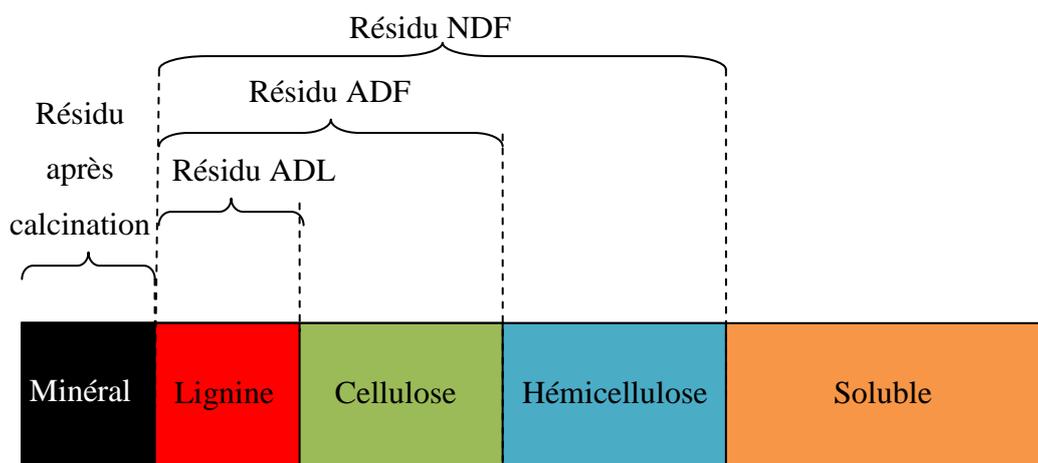


Figure 22 : Les différentes fractions de la matière organique (déterminée par Van Soest) et la matière minérale.

Sur la Figure 22, chaque fraction (exprimée en fraction de la matière organique) est obtenue de la manière suivante :

- Fraction soluble = 1-NDF
- Hémicellulose = NDF-ADF
- Cellulose = ADF-ADL
- Lignine = ADL

Dans le cas de composés riches en fibres, l'erreur de mesure peut être très faible de l'ordre de 3 à 5%.

II.2.3 Séparation des fractions solubles et non solubles

Dans l'objectif de mieux caractériser la matière organique, il est proposé d'étudier différents protocoles de séparation basés sur la solubilité différentielle d'un substrat organique à l'eau. Le but des protocoles suivants est double : d'une part de trouver une méthode précise de séparation pour fractionner la matière organique d'un substrat donné en deux fractions, une soluble à l'eau et une autre non soluble, et d'autre part de déterminer les meilleures paramètres de ce fractionnement. La comparaison de 4 protocoles basés sur différentes conditions expérimentales est décrite ci-dessous.

Méthode 1 : (M1) – 1 seule extraction à Y parts d'eau avec centrifugation

Les drèches brutes (M_0) sont mélangés à Y parts d'eau ($12 \times M_0$). L'ensemble est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis centrifugé pendant 40 minutes à 8 000 tr/min ($3^\circ 000g$). La séparation par la centrifugation donne deux fractions : le culot (C) et le surnageant (SN). Le surnageant (SN) est assimilée à la fraction « SOLUBLE » (FSOL) et le culot (C) à la fraction « NON SOLUBLE » (FNSOL). La valeur de Y est de : 3, 6, 9, 12

Méthode 2 : (M2) 2 extractions à Y parts d'eau avec tamisage

Les drèches brutes (M_0) sont mélangés à Y parts d'eau ($Y \times M_0$). L'ensemble est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis tamisé et séparé en fraction solide (FS1) et filtrat (F1). Le filtrat (F1) est centrifugé pendant 15 minutes à $15^\circ 000$ tr/min ($6^\circ 000g$). Le culot (C1) est séparé du surnageant (SN1). Le culot (C1) est ajouté à la fraction solide (FS1) obtenue par tamisage. Cette fraction est additionnée à Y parts d'eau ($Y \times M_0$). L'ensemble est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis tamisé et séparé en fraction solide (FS2) et filtrat (F2). Le filtrat (F2) est centrifugé pendant 15 minutes à $15^\circ 000$ tr/min. Le culot (C2) est séparé du surnageant (SN2). SN2 est ajouté à SN1. Cette fraction est assimilée à la fraction « SOLUBLE ». Le culot (C2) est ajouté à la fraction solide (FS2). Cette fraction est assimilée à la fraction « NON SOLUBLE ». La valeur de Y est de 3 et 6.

Méthode 3 : (M3) – 2 extractions à Y parts d'eau avec centrifugation

Les drèches brutes (M_0) sont mélangés à Y parts d'eau ($Y \times M_0$). L'ensemble est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis centrifugé pendant 40 minutes à $8^\circ 000$ tr/min. La séparation par la centrifugation donne deux fractions : le culot (C) et le surnageant (SN). Le

surageant (SN) est centrifugé pendant 15 minutes à 15°000 tr/min (6°000g). Le culot (C1) est séparé du surageant (SN1). Le culot (C1) est ajouté au culot (C). L'ensemble est ajouté à Y parts d'eau (YxM₀) agité pendant 30 minutes à température ambiante puis centrifugé pendant 40 minutes à 8°000 tr/min. Le culot (C') est séparé du surageant (SN'). Le surageant (SN') est centrifugé pendant 15 minutes à 15°000 tr/min. Le culot (C2) est séparé du surageant (SN2). SN2 est ajouté à SN1. Cette fraction est assimilée à la fraction « SOLUBLE ». Le culot (C2) est ajouté au culot (C'). Cette fraction est assimilée à la fraction « NON SOLUBLE ». La valeur de Y est de 3 et 6.

Méthode Témoin (MT)

Séparation de FSOL et FNSOL par centrifugation à 8°000tr/min (3°000g) sans ajout d'eau.

II.3 Détermination de la biodégradabilité et du potentiel méthanogène

Le rendement théorique maximal en méthane est connu : $0,35 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{DCO}}$ (ou $350 \text{ mLCH}_4/\text{g}_{\text{DCO}}$ éliminée) (cf. partie « contexte et synthèse bibliographique » chapitre I.3.1.2). La biodégradabilité (BD) est exprimée par le rapport entre le potentiel méthanogène du substrat (PM) et la biodégradabilité maximale théorique selon la formule suivante :

$$BD(\%) = \frac{100 * PM (\text{mLCH}_4 \cdot \text{gDCO}^{-1})}{350}$$

Une fraction de la DCO de l'échantillon est toujours utilisée par les bactéries pour la maintenance ou la synthèse de cellules. La valeur théorique de 350 n'est donc pas atteignable, même si le substrat est complètement dégradé.

II.3.1 Dispositif expérimental et procédure

II.3.1.1 Conditions expérimentales et préparation des bouteilles

Les expériences ont été réalisées en batch pendant une durée comprise entre 30 jours et 60 jours suivant la rapidité des processus biologiques dans une pièce dont la température est régulée à 37°C . Le principe du dispositif est de mettre en contact un inoculum et des déchets en proportions connues. Une fiole témoin (inoculum sans déchets) est systématiquement réalisée pour avoir accès à la cinétique intrinsèque d'hydrolyse/d'acidogénèse et/ou méthanogène de l'inoculum lui-même. Le volume des fioles dans lesquelles ont été réalisées les expériences était compris entre 250 ml et 600 mL.

Les quantités souhaitées de substrats organiques, de solution tampon, de nutriments, d'oligo-éléments et d'inoculum sont ajoutées de manière à obtenir les concentrations voulues (cf. chapitre « Milieu de culture »). Au début de l'expérience, l'oxygène est éliminé par bullage d'un mélange azote/ CO_2 pendant 3 minutes, puis les fioles sont fermées et capsulées.

Un prélèvement initial du milieu est effectué pour réaliser une mesure à T_0 . Un prélèvement du ciel gazeux est également réalisé pour obtenir un dosage initial de la composition du biogaz. Le suivi est réalisé grâce à :

- Des prélèvements de 2 mL sur la phase liquide, deux à trois fois par semaine. Ils sont centrifugés à 2°000g. Le surnageant sert alors pour la caractérisation : pH, DCO et AGV.
- La mesure de la production de biogaz (volume produit + composition).

II.3.1.2 Inoculum

L'inoculum provient d'un méthaniseur traitant des effluents issus d'une brasserie, en l'occurrence celle de la brasserie Duick qui commercialise une bière célèbre dénommée Jenlain. L'inoculum a la forme de granules, la configuration du méthaniseur de Duick étant celle d'un UASB (cf. partie « contexte et synthèse bibliographique : chapitre Réacteurs à biomasse fixée). La quantité ajoutée d'inoculum pour les expériences est variable car elle constitue un paramètre que nous allons tester. La siccité de cet inoculum était en moyenne de 6% avec une concentration en matière volatile de 96,3% par rapport à la matière sèche.

II.3.1.3 Milieu de culture

Les conditions et les procédures ont été similaires à ceux décrites pour les tests de « BMP » d'Angelidaki et Sanders, 2004. L'échantillon de substrat et une quantité connue de micro-organismes sont mis en contact dans un milieu contenant des nutriments, des oligoéléments et une solution tampon. La concentration en nutriment est reportée dans le Tableau 16 :

Tableau 16 : Concentration en nutriment dans les fioles

Elément	Valeur	Unité
N-NH4	4,8	mg/L
P-PO4	2	mg/L
Mg	12,4	mg/L
Ca	14,1	mg/L
S	13,4	mg/L

La concentration en oligo-élément est reportée dans le Tableau 17 :

Tableau 17 : Concentration en oligoélément dans les fioles

Elément	Valeur	Unité
Fe	5,6	mg/L
Co	1,24	mg/L
Mn	0,28	mg/L
Ni	0,25	mg/L
Zn	0,24	mg/L
B	0,09	mg/L
Se	0,23	mg/L
Cu	0,15	mg/L
Mo	0,04	mg/L

La solution est tamponnée à pH 7 au moyen de bicarbonate à une concentration de 2,6 g/l.

II.3.1.4 Echantillon testé

La quantité d'échantillon testée dépend de chaque expérience. C'est pourquoi dans la partie résultat les conditions expérimentales sont rappelées avant chaque résultat.

II.3.2 Mesure du biogaz

II.3.2.1 Volume produit

Périodiquement, le volume de biogaz produit ainsi que la composition en méthane du biogaz est mesuré. Ce volume a été calculé au moyen d'une éprouvette graduée renversée. L'eau en contact avec l'éprouvette est une solution saline acidifiée afin d'éviter tout piégeage de CO₂ (NaCl 10%, pH=2).

II.3.2.2 Composition

Un volume de biogaz de 1 ml est prélevé au niveau d'un septum au moyen d'une seringue dans le ciel gazeux de la fiole. Les quantités des différents constituants (CO₂, H₂, O₂, N₂, CH₄) de l'échantillon de biogaz ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse. La détection se fait sur un catharomètre (principe du pont Wheatstone) dont l'intensité est fixée à 80mA. Le chromatographe est doté d'une colonne CTR I (ref 8700 Alltech, shimadzu) comprenant 2 colonnes concentriques :

- la colonne intérieure 1/8" permet de séparer le CO₂ et N₂O des autres gaz.
- la colonne externe 1/4" est garnie d'un tamis moléculaire et permet de séparer O₂, N₂, H₂ et CH₄.

II.3.2.3 Calcul du méthane produit

Le volume est corrigé de la pression et de la température pour être exprimé dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

La production de méthane entre deux mesures de volume et composition est due à deux termes :

- le volume produit et évacué vers l'extérieur lors de la mesure ; $V(j) \times y(j)$
- l'accumulation dans le ciel gazeux : $Vh \times [y(j) - y(j-1)]$

D'où l'expression du volume total de méthane produit :

$$V_{CH_4}(CNTP) = \frac{P_j(\text{atm})}{1,013} \frac{273,15}{T} \times [V(j) \times y(j) + Vh \times (y(j) - y(j-1))]$$

Vh est le volume du ciel gazeux

$V(j)$: Volume de biogaz évacué, mesuré grâce à l'éprouvette retournée

$y(j-1)$ et $y(j)$ la teneur en CH₄ dans le biogaz le jour du prélèvement précédent et le jour du prélèvement actuel respectivement.

T est la température (en K).

II.4 Mesure de la vitesse d'hydrolyse

II.4.1 Principe de la méthode

Le principe de la méthode pour calculer la vitesse d'hydrolyse repose sur un bilan de la DCO. En effet, la DCO hydrolysée se retrouve sous forme de DCO soluble, sous forme de biogaz, ou bien sous forme de biomasse (terme négligé ici). Ce sont ces concentrations que nous allons mesurer.

Ainsi, la DCO hydrolysée à un instant t peut être exprimée de la façon suivante :

$$DCO_{hydrolysée}(t) = DCO_{FNSOL}^0 - DCO_{FNSOL}(t) \quad (1)$$

En effet la DCO hydrolysée à un instant t peut être calculée comme la différence entre la DCO de la FNSOL à l'origine (DCO_{FNSOL}^0) et la DCO de la FNSOL ($DCO_{FNSOL}(t)$) à un instant t .

Or la DCO totale est égale à la DCO des deux fractions FNSOL et FSOL initialement, soit :

$$DCO_{totale} = DCO_{FNSOL}^0 + DCO_{FSOL}^0 \quad (2)$$

$$DCO_{FNSOL}^0 = DCO_{totale} - DCO_{FSOL}^0 \quad (3)$$

Et la DCO_{totale} peut être également exprimée également sous la forme de l'addition des DCO de la FSOL, FNSOL, du biogaz et de la biomasse, soit :

$$DCO_{totale} = DCO_{FSOL}(t) + DCO_{FNSOL}(t) + DCO_{biogaz}(t) + DCO_{biomasse}(t) \quad (4)$$

En injectant l'équation 4 dans l'équation 3, nous obtenons :

$$DCO_{FNSOL}^0 = DCO_{FSOL}(t) + DCO_{FNSOL}(t) + DCO_{biogaz}(t) + DCO_{biomasse}(t) - DCO_{FSOL}^0 \quad (5)$$

D'où l'équation de la DCO hydrolysée suivante en injectant l'équation 5 dans la première (1) :

$$DCO_{hydrolysée}(t) = DCO_{FSOL}(t) + DCO_{FNSOL}(t) + DCO_{biogaz}(t) + DCO_{biomasse}(t) - DCO_{FSOL}^0 - DCO_{FNSOL}(t)$$

Soit en négligeant l'accroissement de la DCO liée à la biomasse :

$$DCO_{hydrolysée}(t) = DCO_{FSOL}(t) - DCO_{FSOL}^0 + DCO_{biogaz}(t)$$

La DCO du biogaz est calculée en additionnant la DCO issue du méthane et du dihydrogène produit depuis le début de l'expérience. La DCO issue du méthane est calculée en multipliant le volume de méthane produit (cf. 2.2.3 « calcul du méthane produit ») par 2,86 qui correspond au facteur entre la DCO et un litre de méthane dans les CNTP (soit 2,86 gO₂/L CH₄; cf. partie contexte et synthèse bibliographique chapitre I.3.1.2.2 « Mesure de la biodégradabilité anaérobie »). De la même façon, la DCO du dihydrogène est calculée comme la production de dihydrogène multipliée par 0,714. (soit 0,714gO₂/LH₂)

Dans la suite des expériences la valeur de la DCO⁰ pour la fraction FSOL est la valeur estimée lors de la première mesure de la DCO soluble juste après l'ajout du substrat dans le volume de la fiole mais avant le début du processus de méthanisation. La valeur de la DCO⁰ pour la fraction FNSOL est celle mesurée par lyophilisation lors de la caractérisation de l'échantillon (cf. Figure 18).

II.4.2 Conditions expérimentales

Nous utilisons des milieux de culture analogues à ceux des tests de potentiel méthanogène (voir II.3.1.1). L'inoculum utilisé est une boue granulaire provenant de la brasserie Duick. La concentration en matière volatile est en moyenne de 56 gMV/L. Les essais sont réalisés dans une enceinte thermostatée (37°) et les bouteilles sont placées sur une table agitante (Figure 23).

Les bouteilles sont préparées avec des quantités initiales de produit et d'inoculum variables en fonction des objectifs des essais.

Afin de déterminer la quantité de DCO hydrolysée, nous avons vu qu'il était nécessaire de connaître la teneur en DCO soluble au cours du temps. C'est pourquoi nous effectuons à intervalle régulier des prélèvements en phase liquide. Les acides gras volatils sont également mesurés sur ces échantillons.



Figure 23 : Photo de la table agitante.

II.4.3 Prélèvements en phase liquide

A chaque mesure du volume de biogaz, un prélèvement dans la phase liquide est effectué. Pour cela la fiole est retournée pour que le liquide soit au contact du septum servant originellement à l'interface air-air et au prélèvement d'un échantillon de biogaz par une seringue. De cette façon, une seringue perce le septum et recueille 2 ml de liquide. Cet échantillon est centrifugé à 2°000g pendant 20 minutes à température ambiante.

Suite à ce prélèvement, le volume du ciel gazeux augmente et le volume du milieu réactionnel diminue. Pour « corriger » ceci, la production de méthane est calculée comme suit :

- D'une part, le volume du ciel gazeux de la fiole est à chaque fois recalculé en fonction du volume de prélèvement en additionnant le volume prélevé au volume du ciel gazeux (Vh_j).
- D'autre part, pour corriger la perte de milieu réactionnel, le volume de production de méthane est multiplié par le rapport entre le volume de liquide à $t=0$ (VL_0) sur le volume de liquide au jour j (VL_j).

Cette prise en compte se traduit par l'équation suivante pour calculer le volume de méthane produit :

$$V_{CH_4}(CNTP) = \frac{P_j(atm)}{1,013} \frac{273,15}{T} \times \frac{VL_0}{VL_j} [V(j) \times y(j) + Vh_j \times (y(j) - y(j-1))]$$

II.4.4 Dosage des acides gras volatils

La concentration et la nature des acides gras volatils AGV (acide acétique-C2, propionique-C3, butyrique-C4, iso-butyrique-iC4, valérique-C5 et iso-valérique-iC5) ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La CPG est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage.

Lors de la thèse, ces AGV ont été caractérisés à l'aide d'un chromatographe GC800 (Fisons Instruments) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un passeur automatique d'échantillons AS800 (Fisons Instruments).

La méthode de l'étalon interne employée permet de s'affranchir des erreurs sur le volume injecté par détermination d'un coefficient de réponse relatif de chaque soluté à doser vis-à-vis d'un soluté supplémentaire introduit pour servir de référence (étalon interne). La gamme d'étalonnage est préparée à partir de six composés (acides acétique, propionique, iso-butyrique, butyrique, iso-valérique et valérique) à 1 g.L^{-1} chacun. Les échantillons sont préparés, tout comme la gamme étalon, en mélangeant un volume d'échantillon (éventuellement dilué pour être dans la gamme d'étalonnage) et un volume d'étalon interne. La gamme d'étalonnage est comprise entre $0,25$ et 1 g.L^{-1} et le seuil de quantification est situé à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. L'erreur de mesure est de l'ordre de 2%.

III. Résultats

III.1 Caractérisation de la matière organique

III.1.1 Mise au point d'une méthode de séparation des fractions solubles / non solubles

L'objectif de cette partie est de parvenir à une description de la matière organique qui nous permette de mettre en place de manière adéquate le traitement envisagé par la suite. D'un point de vue pratique, il s'agit de mettre au point une méthode pour la mesure des différentes fractions dans lesquelles nous retrouvons la matière organique :

- Une fraction soluble (c'est-à-dire soluble à l'eau) que nous appellerons « FSOL ».
- Une fraction non soluble « FNSOL ».

Ce fractionnement nous permettra d'établir pour les déchets organiques solides la répartition de la matière organique (notamment en termes de DCO) ainsi que des fractions dégradables. Il permet également d'obtenir des fractions homogènes qui ont un comportement similaire.

Dans cette optique, un cadre d'essais sur l'amélioration de la détermination de la quantité de DCO et des expériences pour fractionner un déchet organique solide a été élaboré en testant 3 paramètres :

- la quantité d'eau ajoutée à un déchet
- le mode de séparation/fractionnement du déchet
- le nombre d'extractions successives

Ces paramètres ont été testés via 3 protocoles détaillés dans le chapitre matériel et méthodes synthétisés sur la Figure 24.

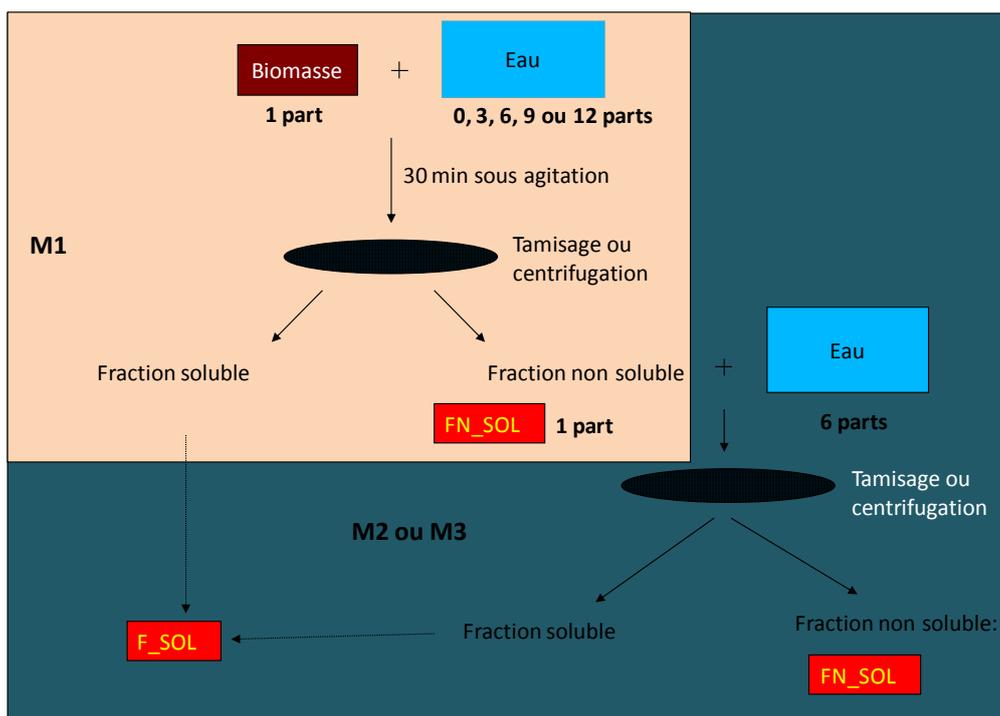


Figure 24 : Description schématique des différents protocoles (M1, M2 ou M3) testés pour séparer la fraction soluble (FSOL) et non soluble (FNSOL) de la matière organique.

III.1.1.1 Influence de la quantité d'eau ajoutée

III.1.1.1.1 Pour la méthode M1 (extraction simple)

III.1.1.1.1.1 Influence sur la masse des différentes fractions obtenues

Le substrat organique choisi est la drèche de pomme, représentant un coproduit de fruits pouvant rentrer dans l'alimentation des réacteurs de méthanisation. Les drèches ont été mises en contact avec différentes proportions d'eau : de 0 à 12 parts d'eau par rapport à la masse de drèche brute, M_o . Une séparation sur le mélange « eau ajoutée – drèche brute » a alors été effectuée selon le protocole M1 avec une séparation par centrifugation.

Le tableau ci-dessous (Tableau 18), présente le bilan de masse global associé à la procédure de séparation. Les quantités en masse de chaque fraction FNSOL et FSOL ainsi que les pertes de masse (« masse totale obtenue » soustraite de la « masse totale attendue » divisé par cette dernière), en fonction des différentes quantités d'eau ajoutée.

Tableau 18 : Masses obtenues lors du fractionnement en FSOL et FNSOL des drèches selon le protocole M1 (Mo : masse de drèche brute initiale).

Protocole M1	Masse Drèches (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL (g)	Masse FSOL (g)	Masse totale obtenue (g)	Masse tot. Attendue (g)	Perte (en %)
sans eau	200	0,00	104,	95	199	200	0,60
Eau=3xMo	200	600	146	647	793	800	0,89
Eau=6xMo	200	1200	207	1179	1385	1400	1,05
Eau=9xMo	200	1800	218	1764	1981	2000	0,94
Eau=12xMo	200	2400	240	2331	2571	2600	1,12

Sur le graphique ci-dessous (Figure 25), a été reporté le ratio FNSOL/drèche brute et FSOL/eau ajoutée en fonction de la quantité d'eau ajoutée initialement.

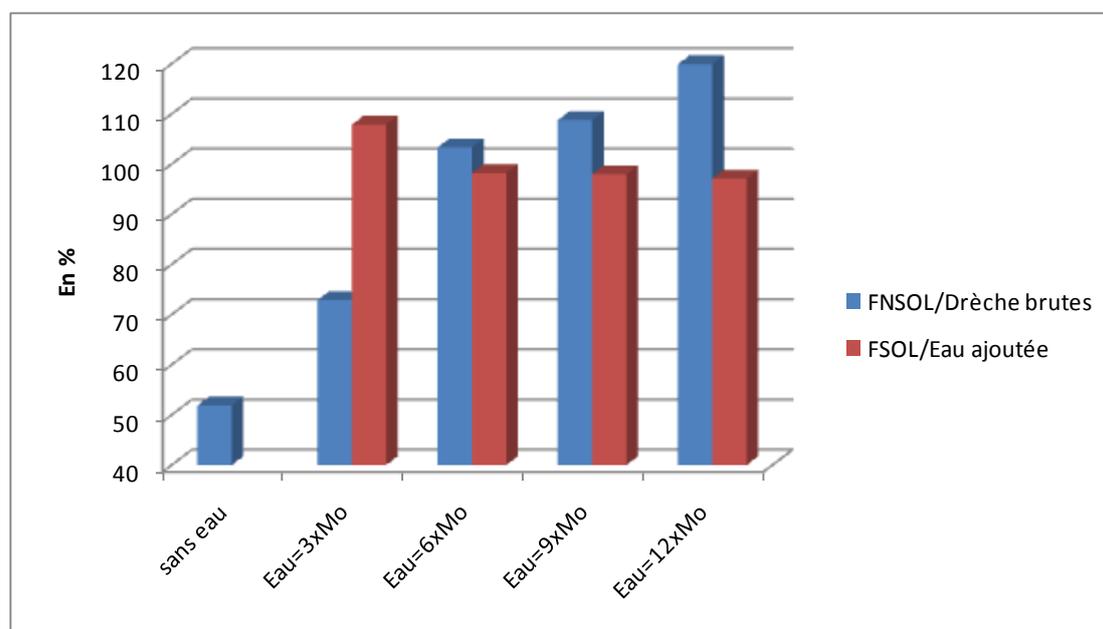


Figure 25 : Ratio FNSOL/drèche et FSOL/eau en fonction de la quantité d'eau ajoutée initialement.

Dans le cas du témoin M1 sans eau, la centrifugation permet de séparer les deux fractions FNSOL et FSOL avec des poids à peu près équivalents : 103g et 95g respectivement pour 200g de drèche initiale. Dans les expériences avec le protocole M1 avec ajout d'eau, plus on ajoute d'eau de 3 à 12 parts d'eau par rapport à la masse de drèche, plus la fraction « FNSOL/drèche brute » est importante de 72,9% à 119,9% respectivement (cf. Tableau 18 et Figure 25).

La drèche réagit comme « une éponge » et la quantité en masse de la fraction non soluble est de plus en plus importante avec la quantité d'eau ajoutée. L'eau rajoutée est

absorbée au niveau de la FNSOL. Ce phénomène est particulièrement marqué dans l'expérience M1 avec 12 parts d'eau où le poids de FNSOL (239g) est supérieur à celui de la drèche initiale (200g). Ce phénomène « d'éponge » peut s'expliquer par la présence d'une matrice de polymères dans la structure des parois végétales qui pourrait avoir un effet absorbant sur l'eau en la piégeant dans les espaces interstitiels.

Les pertes de masses observées (masses finales mesurées sur la somme des masses initiales : drèche + eau) de 0,6% à 1,12% peuvent être imputées principalement au mode de séparation et de récupération de FNSOL qui a tendance à « coller » aux parois des tubes à centrifuger ou au réceptacle permettant son transvasement au cours des différentes opérations.

III.1.1.1.1.2 Fractionnement de la DCO

Des mesures de la DCO ont été effectuées sur chaque fraction NSOL et SOL pour chaque quantité d'eau ajoutée (de 0 part à 12 parts d'eau ajoutée). Les valeurs de ces mesures sont indiquées dans le tableau ci-dessous (Tableau 19) et la Figure 26. Ces valeurs sont exprimées par rapport à la masse initiale de drèches brutes.

Tableau 19 : DCO de la FNSOL et FSOL des drèches en fonction des quantités d'eau ajoutée.

Fraction	Unité	0	3	6	9	12
FNSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	121,7±1,2	122,9 ±2,2	108,4±2,5	102,8±3,4	103,1±1,5
FSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	94,6±2,3	100,6±2,7	120,4±1,3	128,7±1,8	126,9±2,8
Total	gO ₂ /kg de drèche brute	216,3±1,3	223,5±1,6	228,8±2,6	231,5±3,3	230,0±1,5

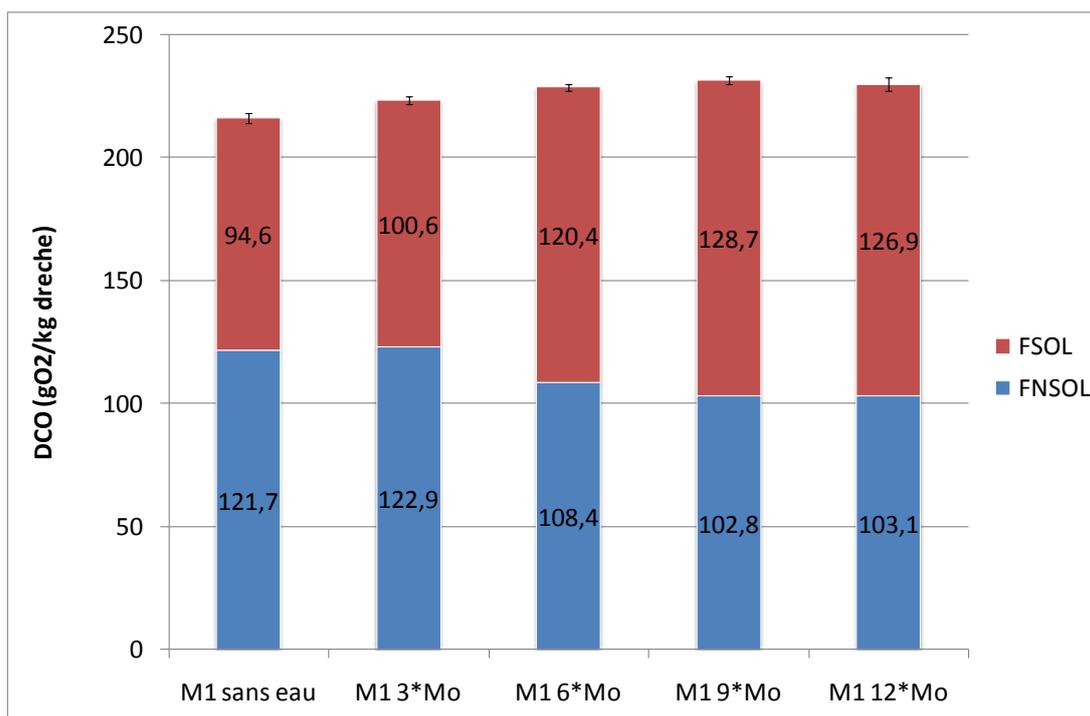


Figure 26 : DCO de la FNSOL et FSOL des drèches en fonction des quantités d'eau ajoutée initialement (histogramme).

En fonction de la quantité d'eau rajoutée, la mesure de la DCO totale est différente (Tableau 19). Cette valeur de DCO est d'autant plus grande que le nombre de parts d'eau ajoutée initialement est importante. En effet, il existe des différences significatives entre la valeur de la DCO déterminée selon M1 sans eau, M1 3*Mo et M1 6*Mo. Cependant, la mesure de la DCO à partir de 6 parts d'eau ajoutée n'est pas significativement différente de celle avec 9 et 12 parts d'eau ajoutée.

L'eau ajoutée permet de récupérer plus de DCO dans la FSOL. On récupère 128gO₂/kgDB dans FSOL avec 9 parts d'eau ajoutée alors que sans eau rajoutée seulement 94,6gO₂/kgDB est récupérée dans FSOL. Cette augmentation de l'extraction de DCO dans FSOL s'accompagne d'une baisse de la DCO récupérée dans FNSOL (102,8gO₂ au lieu de 121,7gO₂ respectivement) mais dans une proportion moins importante. Ceci explique pourquoi la DCO totale (FSOL+FNSOL) est plus élevée lorsque les 9 parts d'eau sont ajoutées à la drèche.

Nous pouvons donc en conclure qu'à partir d'une certaine quantité d'eau (correspondant ici à un facteur 6 en masse par rapport à l'échantillon à mesurer), le fractionnement de la DCO entre les compartiments solubles et non solubles n'évolue plus.

Nous remarquons également, de manière plus anecdotique, que les drèches de pommes (qui sont un déchet solide en apparence, voir photographie Figure 27) comportent néanmoins une importante quantité de DCO soluble (plus de la moitié).



Figure 27 : Photo des drèches

III.1.1.1.2 Pour la méthode M3

III.1.1.1.2.1 Influence sur la masse des différentes fractions obtenues

Les drèches ont été mises en contact avec une proportion d'eau de 3 ou 6 parts d'eau par rapport à la masse de drèche brute. Une séparation sur le mélange a alors été effectuée selon le protocole M3 (2 extractions avec centrifugation).

Sur le tableau ci-dessous, sont reportées le poids des masses de FNSOL, FSOL ainsi que les pertes de masse en fonction des différentes quantités d'eau ajoutée.

Tableau 20 : Masses obtenues lors du fractionnement en FSOL et FNSOL des drèches selon le protocole M3.

Protocole M	Masse Drèches (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL (g)	Masse FSOL (g)	Masse totale obtenue (g)	Masse tot. Attendue (g)	Perte (en %)
M3 2*3Mo	300	1804	244	1796	2040	2104	3,04
M3 2*6Mo	181	2166	170	2127	2297	2347	2,13

Sur la figure ci-dessous (Figure 28), a été reporté la fraction FNSOL/drèche brute et FSOL/eau ajoutée en fonction de la quantité d'eau ajoutée.

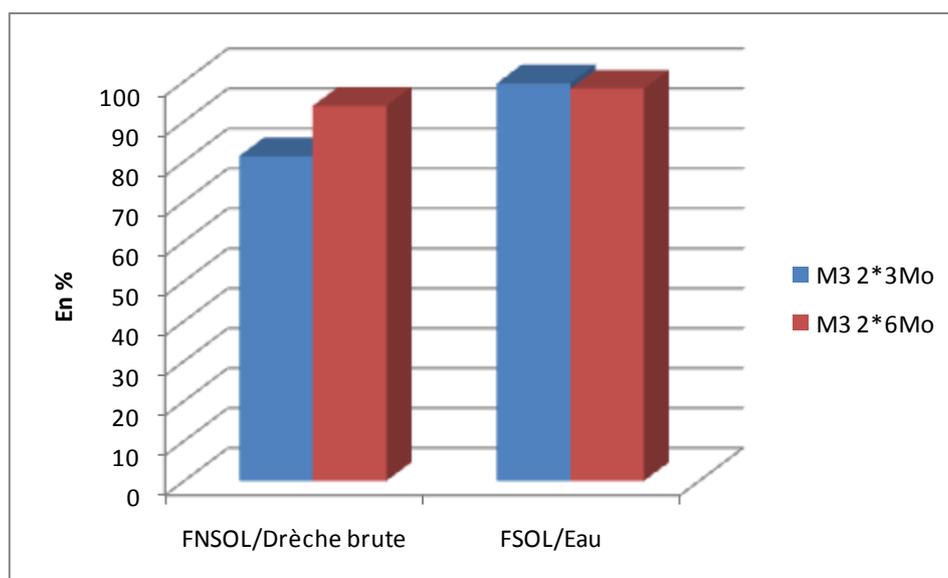


Figure 28 : Ratio FNSOL/drèche et FSOL/eau en fonction de la quantité d'eau ajoutée initialement.

A l'instar des expériences avec le protocole M1, l'influence de l'eau ajoutée initialement avec les drèches sur la masse récupérée de FNSOL est équivalente avec la méthode M3. En effet, plus la quantité d'eau ajoutée est importante plus le ratio FNSOL/drèche brute est importante de 81% pour 3 parts d'eau à 93% pour 6 parts d'eau ajoutée initialement. Le même phénomène de sorption d'eau est observé avec ce protocole.

III.1.1.1.2 Influence sur la DCO

L'influence de l'eau initialement ajoutée sur la valeur de la DCO totale mesurée des drèches est significative. Pour FSOL cette différence est de 6gO₂ (124,6gO₂ au lieu de 118,6gO₂) par kg de drèche brute. Par conséquent, le fait d'ajouter de l'eau initialement permet d'augmenter l'extraction de la DCO des drèches dans FSOL.

L'intérêt d'une séparation en deux étapes n'apparaît pas de manière évidente : nous obtenons en effet un fractionnement similaire entre les deux fractions qu'avec le protocole en une étape. De plus, les manipulations plus complexes entraînent des pertes de masses plus significatives.

Afin d'être sûrs que la majorité de la DCO soluble est bien récupérée (et qu'une partie ne demeure pas dans l'eau « absorbée »), nous avons également testé d'autres paramètres, en

particulier le mode de séparation (filtration / centrifugation) et surtout le nombre d'extractions à l'eau successives.

Tableau 21 : Valeur de la DCO pour FNSOL et FSOL selon la méthode M3.

Fraction	Unité	M3 2*3Mo	M3 2*6Mo
FNSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	103,7±1,1	102,9 ±2,2
FSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	118,6±2,3	124,6±2,7
Total	gO ₂ /kg de drèche brute	222,3±2,1	227,5±1,6

III.1.1.2 Influence du mode de séparation

Dans le but de déterminer l'influence du mode de séparation, une comparaison des masses et DCO mesurée sur FNSOL et FSOL selon le protocole M2 et M3 a été réalisée (tamisage pour M2 contre centrifugation pour M3). En effet, la différence entre les deux protocoles ne concerne que le mode de séparation des fractions NSOL et SOL.

III.1.1.2.1 Sur la masse des différentes fractions obtenues

Le but de cette expérience était d'estimer la masse récupérée dans FNSOL et FSOL suivant le mode de séparation tamisage ou centrifugation appliquée sur le mélange drèche brute-eau ajoutée (Tableau 22 et Figure 29).

Tableau 22 : Masses obtenues lors du fractionnement par filtration (M2) et centrifugation (M3).

Protocole M1	Masse drèche (g)	Masse eau (g)	Masse FNSOL(g)	Masse FSOL (g)	Masse totale obtenue (g)	Masse tot. Attendue (g)	Perte (en%)
M3 2*6Mo	181	2 166	170	2 127	2 297	2 347	2,13
M2 2*6Mo	201	2 404	240	2 307	2 547	2 605	2,23

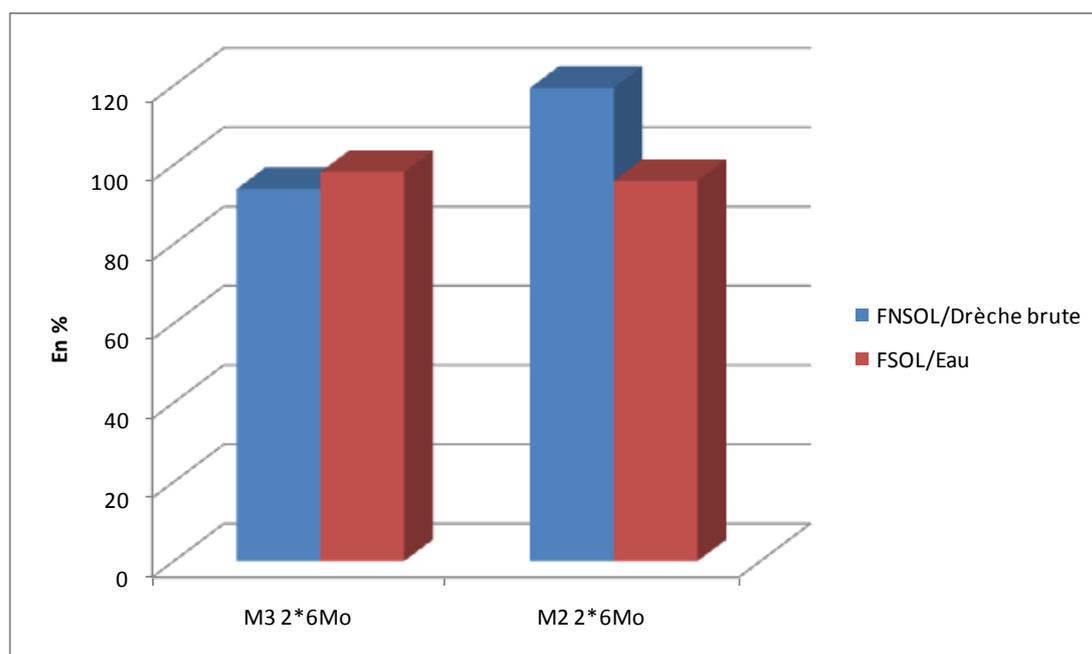


Figure 29 : Ratio FNSOL/drèche et FSOL/eau en fonction du mode de séparation.

Le ratio de FSOL/Eau pour M3 est de 98,2% en comparaison avec M2 de 95,9%. Le rapport entre la fraction NSOL et les drèches brutes est de 93,9% pour M3 au lieu de 119,4% pour M2. Ces résultats démontrent que le protocole M3 se servant de la centrifugation permet une meilleure séparation que le tamisage en termes de masse pour fractionner la matière.

III.1.1.2.2 Sur la DCO

Tableau 23 : Valeur de la DCO de FSOL et de FNSOL en fonction du mode de séparation.

Fraction	Unité	M2 2*6Mo	M3 2*6Mo
FNSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	113,7±0,9	102,9 ±2,2
FSOL	gO ₂ /kg de drèche brute	108,3±2,3	124,6±2,7
Total	gO ₂ /kg de drèche brute	212,0±1,8	227,5±1,6

La quantité de DCO dans FSOL obtenue selon le protocole M2 est moindre que celle de M3. La valeur de la DCO pour M3 est de 124,6 contre 108,3 gO₂/kg drèche brute pour M2. Au total, la valeur de la DCO des fractions sommées (FNSOL+ FSOL) est plus importante

lorsque le protocole M3 est appliqué que M2 probablement dû à une meilleure extraction de la DCO soluble dans FSOL.

Pour conclure donc, il semble bien que l'extraction par centrifugation permette une amélioration de la séparation des fractions, autant en termes de bilan de masse que de substances solubles séparées.

III.1.1.3 Influence du nombre d'extractions successives

Selon le protocole M1, 4 extractions ont été effectuées sur les FNSOL obtenues de façon successive (voir Matériels et Méthodes, chapitre II.2.3 «

Séparation des fractions solubles et non solubles »). A chaque fois, soit 3, 6, 9 ou 12 parts d'eau ont été rajoutés.

III.1.1.3.1 Sur la masse

La valeur des masses est donnée dans les tableaux ci-dessous pour FNSOL et FSOL.

Tableau 24 : Masses de FNSOL et FSOL suivant le nombre d'extraction

	Masse Drèches (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL 1 (g)	Masse FSOL 1 (g)	Perte (%)	Masse FNSOL 1b (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL 2 (g)	Masse FSOL2 (g)	Perte(%)
Eau=3xMo	200	600	146	647	0,9%	71,30	216	64	217	2,1%
Eau=6xMo	200	1200	207	1179	1,0%	105	654	103	623	4,3%
Eau=9xMo	200	1800	218	1764	0,9%	109	979	120	957	1,0%
Eau=12xMo	200	2400	240	2331	1,1%	118	1330	125	1298	1,7%

Tableau 25 : Masses de FNSOL et FSOL suivant le nombre d'extraction

	FNSOL 2b (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL 3 (g)	Masse FSOL3 (g)	Perte(%)	FNSOL 3b (g)	Masse Eau (g)	Masse FNSOL 4 (g)	Masse FSOL4 (g)	Perte(%)
Eau=3xMo	32,05	96,20	30,15	95,59	2,0%	15,13	45,67	16,97	42,14	2,8%
Eau=6xMo	51,33	307,79	49,67	305,09	1,2%	23,40	140,96	23,29	137,44	2,1%
Eau=9xMo	59,77	538,47	64,68	523,47	1,7%	32,37	291,26	27,33	292,00	1,3%
Eau=12xMo	62,77	751,54	64,25	743,45	0,8%	32,29	385,62	29,24	381,85	1,7%

Les pertes de masses reportées sont calculées pour chaque extraction. Le pourcentage de pertes de masses cumulées peut représenter de 5,0 à 8,6% de la masse attendue. Malgré le fait que ces pertes de masses soient, à priori, de FNSOL celles-ci ne sont pas réintégrées dans la masse de FNSOL retenue pour les calculs de la DCO.

L'influence des extractions sur le ratio $FNSOL(n^3)/(drèche\ ou\ FNSOL(n-1))$ est représentée sur la Figure 30 et sur la Figure 31. L'absorption d'eau par les drèches observée lors des premiers tests se reproduit lors d'extractions successives avec une quantité d'eau ajoutée égale à 3 fois la masse des drèches ou de FNSOL. Ces résultats sont quantifiés par le rapport $FNSOLn/(drèche\ ou\ FNSOL(n-1))$ en fonction des différentes extractions effectuées et représentés sur la Figure 30. A contrario, avec un ajout d'eau égal à 12 fois la masse de drèche ou de FNSOL, l'effet des extractions successives est inverse et le ratio est de moins en moins important (voir Figure 31).

³ n : représente la N^{ème} d'extraction

La drèche se comporte tout d'abord comme une éponge puis atteint un seuil de saturation au-delà duquel l'eau n'est plus absorbée. La saturation de la drèche en eau, le mode de séparation ainsi que la perte de masse peuvent expliquer ainsi cette baisse du ratio $FNSOL/(drèche\ ou\ FNSOL(n-1))$ observée sur la Figure 31.

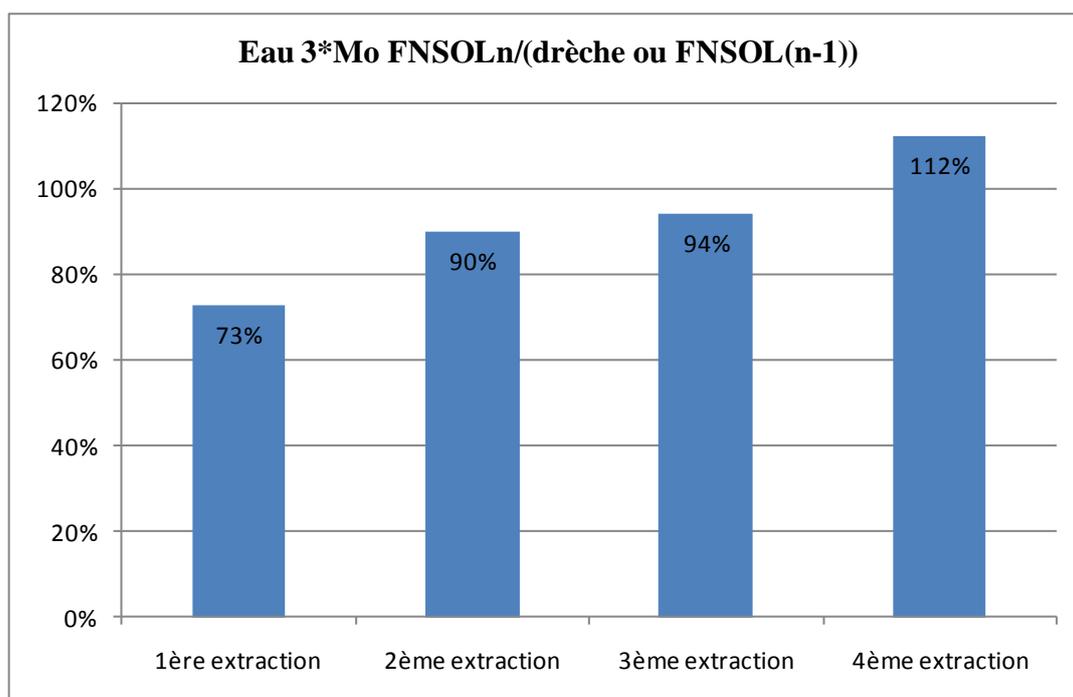


Figure 30 : Ratio $FNSOLn/(drèche\ ou\ FNSOL(n-1))$ en fonction des différentes extractions pour 3Mo

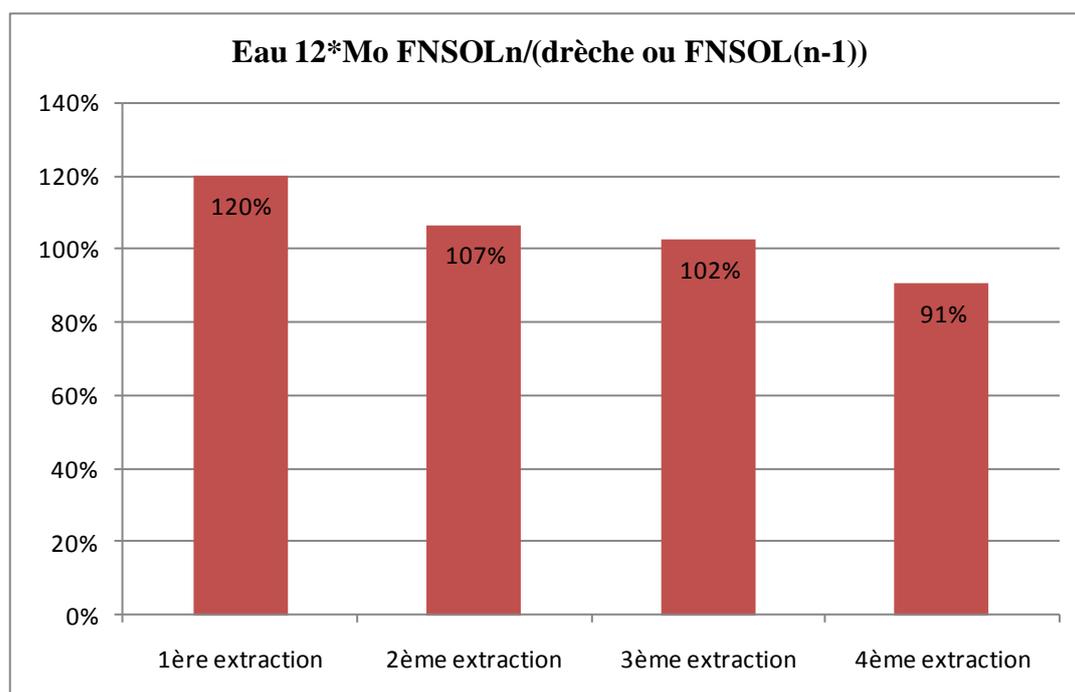


Figure 31 : Ratio FNSOLn/(drèche ou FNSOL(n-1)) en fonction des différentes extractions pour 12Mo.

III.1.1.3.2 Sur la DCO

Une mesure de la DCO a été effectuée sur chaque fraction obtenue. Les valeurs sont reportées sur le Tableau 26.

Tableau 26 : Valeur de la DCO pour chaque fraction FSOL et FNSOL en fonction du nombre d'extraction.

	<i>FNSOL 1</i>	<i>FSOL 1</i>	<i>FNSOL 2</i>	<i>FSOL 2</i>	<i>FNSOL 3</i>	<i>FSOL 3</i>	<i>NSOL 4</i>	<i>FSOL 4</i>
	<i>mg/g FNSOL1</i>	<i>g/L FSOL1</i>	<i>mg/g FNSOL2</i>	<i>g/L FSOL2</i>	<i>mg/g FNSOL3</i>	<i>g/L FSOL3</i>	<i>mg/g NSOLA</i>	<i>g/L FSOLA</i>
M1 *3Mo	168,67	31,12	136,73	7,73	127,46	2,42	110,22	1,75
M1 *6Mo	105,02	20,43	97,74	2,76	94,90	1,18	94,41	0,67
M1 *9Mo	94,51	14,60	82,37	1,32	72,83	0,66	83,35	0,53
M1 *12Mo	85,97	10,87	74,27	0,66	68,53	0,42	68,55	0,55

Pour apprécier l'extraction de la DCO à chaque étape, la valeur de la DCO de FSOL en fonction des extractions a été reportée en fonction de la masse de l'échantillon initial. Les mesures de DCO ont été reportées sur la figure ci-dessous (Figure 32).

La quantité de DCO « extraite » dans FSOL est principalement contenue dans la première extraction quel que soit le nombre de parts d'eau ajoutées. En effet de 80 à 84% de

la DCO cumulée (FSOL1+2+3+4) est récupérée dans FSOL1. De plus la valeur de la DCO de FSOL de la première extraction (100,6gO₂/kg drèche pour M1*3Mo ; 120,3gO₂/kg drèche pour M1*6Mo ; 128,7gO₂/kg drèche pour M1*9Mo ; 126,9gO₂/kg drèche pour M1*12Mo) est supérieure à celle obtenue sans aucun ajout d'eau initiale (94,6 g O₂/L FSOL). En quantité cumulée, il semble cependant que les essais réalisés avec un ratio eau/échantillon de 3 donnent une valeur de DCO soluble légèrement inférieure aux autres.

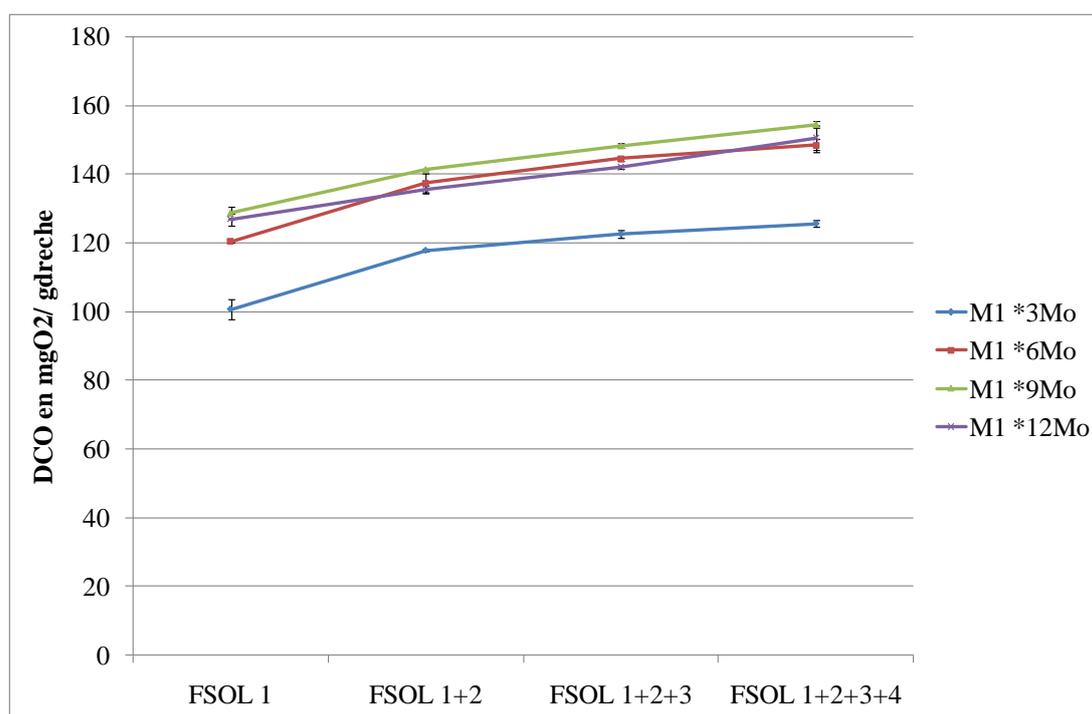


Figure 32 : Valeur de la DCO cumulée de FSOL en fonction de l'étape d'extraction.

Cette extraction de matière organique des drèches vers FSOL est toutefois compensée par une diminution de la valeur des mesures de la DCO dans FNSOL comme l'indique la Figure 33.

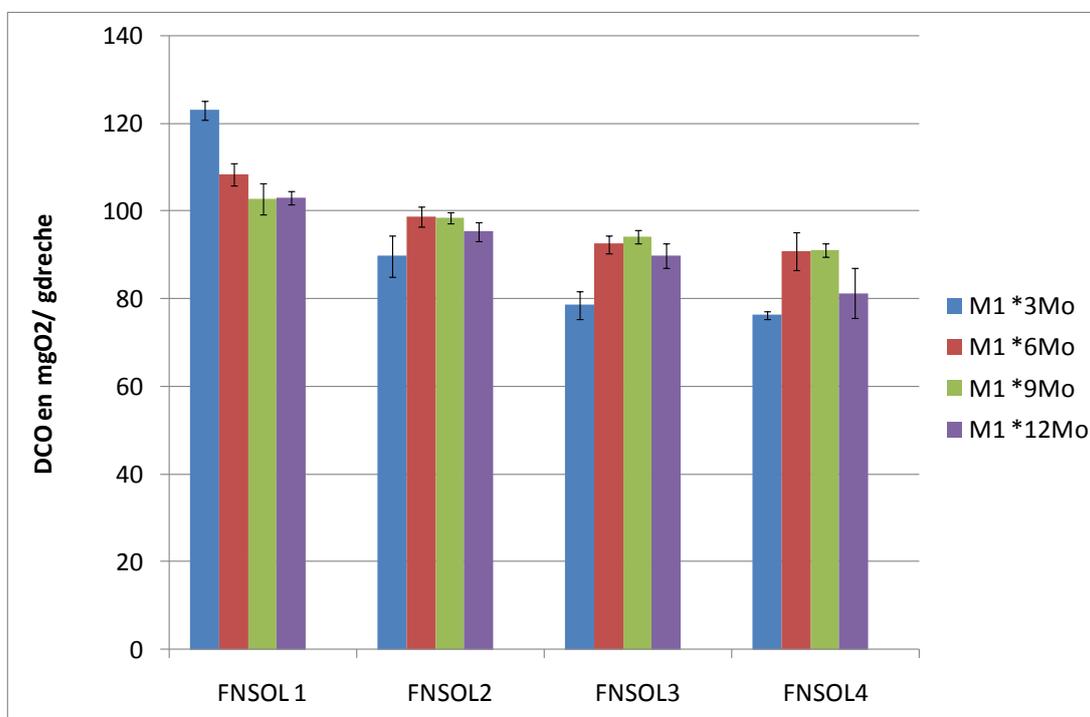


Figure 33 : Valeur de la DCO de FNSOL rapportée à la masse de drèche initiale en fonction du nombre d'extraction.

Pour apprécier la pertinence de réaliser ces extractions, il faut par conséquent mesurer la DCO totale en fonction du nombre d'extraction. Pour cela la somme des DCO cumulées de FSOL et de FNSOL rapportée à la masse de drèche initiale est calculée selon l'équation suivante:

$$F.T_n = FSOL_n (\text{cumulée}) + FNSOL_n$$

La valeur des DCO cumulées de la fraction totale des drèches en fonction des extractions est représentée sur la Figure 34.

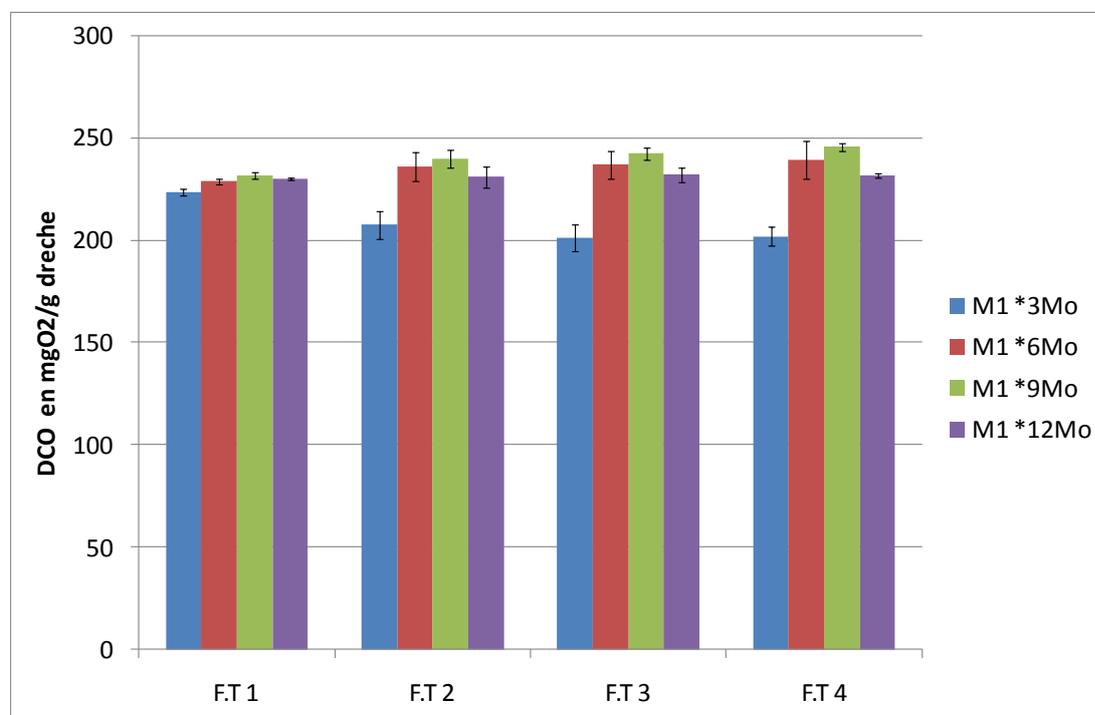


Figure 34 : Valeur de la DCO totale des drèches en fonction du nombre d'extraction.

L'effet de l'extraction entre chaque étape est difficile à apprécier étant donné les valeurs des écart-types mesurés (Tableau 27). Seuls les cas M1*6Mo et M1*9Mo présentent des mesures de DCO significativement différentes entre la première et la quatrième extraction (228,8 et 239,2gO₂/kg de drèche pour M1*6Mo et 231,5 et 245gO₂/kg de drèche pour M1*9Mo respectivement). Dans le cas de M1*3Mo les extractions successives ne permettent même pas de récupérer l'ensemble de la DCO issue de la fraction FNSOL de la première extraction. Cette perte de DCO peut être due aux pertes de masse cumulée et aux erreurs d'imprécision sur la valeur de la DCO.

Ces extractions successives entraînent des écart-types sur la mesure de DCO importantes inhérentes à ce type d'expériences notamment dus aux pertes de masse variantes qui se cumulent (Tableau 24 et Tableau 25).

Tableau 27 : Valeur des mesures des écarts-types pour chaque extraction

Ecart-type	<i>F.T 1</i> <i>mg/g dreche</i>	<i>F.T 2</i> <i>mg/g dreche</i>	<i>F.T 3</i> <i>mg/ g dreche</i>	<i>F.T 4</i> <i>mg/g dreche</i>
M1 *3Mo	1,6	6,7	6,5	4,6
M1 *6Mo	2,6	14,1	13,2	18,2
M1 *9Mo	3,3	8,4	6,0	4,0
M1 *12Mo	1,5	10,8	7,2	2,0

Par la suite, le protocole privilégié pour la détermination de la DCO des drèches sera celui décrit par M1 avec 9 parts d'eau ajoutée. Ce protocole a permis de récupérer le maximum de DCO dans FSOL (154gO₂/kg de drèche) et à donner la plus forte valeur de DCO après une seule extraction (231,5 gO₂/kg de drèche). Enfin dans la suite, une seule extraction sera appliquée pour éviter des écart-types importants.

III.1.2 Caractérisation des drèches utilisées dans l'étude

III.1.2.1 Analyses réalisées sur les drèches brutes (sans séparation)

III.1.2.1.1 Analyse de la DCO

Les drèches ont été analysées par des méthodes classiques de détermination de la DCO (cf. Matériels et méthodes, II.1.2 «

Procédure générale de caractérisation ») ayant subies deux prétraitements (lyophilisation ou mixage) possibles étant donné la rhéologie des drèches. La valeur des mesures est indiquée dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Valeurs de la DCO de la drèche lyophilisée et mixée sans fractionnement.

Fraction	Unité	Drèche lyophilisée	Drèche mixée
Totale	gO ₂ /g de drèche brute	177,9±2,0	188,4±1,5

III.1.2.1.2 Analyse des fibres

Les fibres ont été analysées selon la méthode de Van Soest (cf. Matériels et méthodes ; II.2.2.3 « Fractionnement de la matière organique : méthode de Van Soest »). Les résultats sont indiqués sur le tableau suivant.

Tableau 29 : Pourcentage des différents composants de la matière organique déterminé selon la méthode de Van Soest.

Fraction	Drèche
Fraction soluble	50,8±3,1
Hémicellulose	11,3±2,2
Cellulose	15,3±0,6
Lignine	22,6±1,0

III.1.2.2 Analyses réalisées sur les fractions des drèches

III.1.2.2.1 Sur la DCO

Dans le but de comparer les DCO mesurées selon les méthodes classiques et celles mises au point dans les chapitres précédents (chapitre III.1.1), l'ensemble des mesures de la DCO a été reporté sur la ci-dessous.

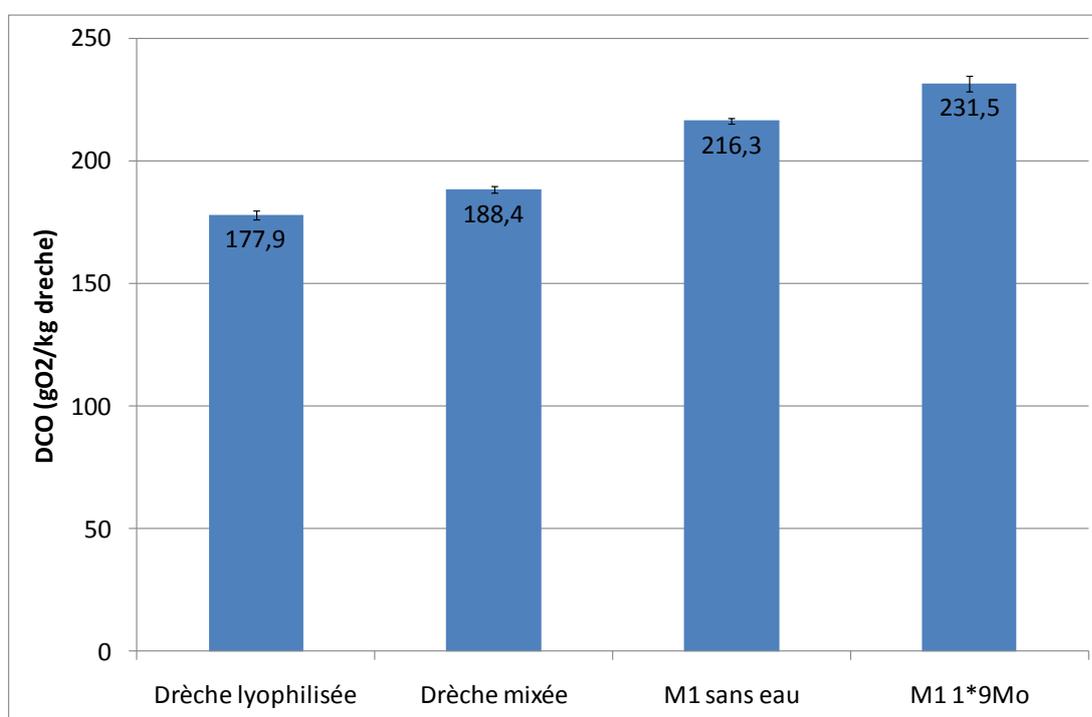


Figure 35 : Valeurs des mesures des DCO obtenues selon plusieurs méthodes différentes (Lyophilisation, mixage, M1 sans eau ajoutée, M1 avec 9 parts d'eau ajoutée).

La DCO déterminée par la méthode M1 avec l'ajout de 9 parts d'eau permet de « récupérer » 53,9gO₂/kg de drèche en plus par rapport à la DCO déterminée par lyophilisation. Dans ce cadre, les méthodes peuvent être classées par ordre croissant selon la valeur mesurée de la DCO.

Lyophilisation < drèche mixée < M1 sans eau < M1*9Mo.

Les différences de mesure entre ces méthodes sont significativement différentes. La valeur des écarts-types est indiquée dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Valeur des écart-types des DCO déterminées selon plusieurs méthodes.

	<i>drèche lyophilisée</i> <i>mg/g dreche</i>	<i>drèche mixée</i> <i>mg/g dreche</i>	<i>drèche M1 sans eau</i> <i>mg/ g dreche</i>	<i>drèche M1 1*9Mo</i> <i>mg/g dreche</i>
Ecart-type	2,3	1,5	1,3	3,3

III.1.2.2.2 Sur les fibres

Tableau 31 : Mesures des fibres selon la méthode de Van Soest pour les drèches, FNSOL M1, FNSOL M2 et FNSOL M3

	Drèche (en %)	FNSOL M1 (en %)	FNSOL M2 (en %)	FNSOL M3 (en %)
Fraction soluble	50,8±3,1	30,1±1,9	30,7±1,6	25,3±1,2
Hémicellulose	11,3±2,2	16,1±2,2	15,8±0,4	17,8±2,8
Cellulose	15,3±0,6	27,4±1,0	24,2±1,2	19,5±1,1
Lignine	22,6±1,0	26,4±0,6	29,4±1,4	37,4±1,7

L'analyse des fibres (Tableau 31) permet de se rendre compte de l'effet du fractionnement sur la composition de la matière organique. Le résultat le plus important est la réduction drastique de la fraction soluble passant de 50,8% dans les drèches brutes à 25,3% dans FNSOL selon la méthode M3 (2 extractions avec centrifugation). Ce résultat est bien entendu logique, dans la mesure où la fraction soluble au sens de l'extraction par la méthode de Van Soest inclut les composés hydrosolubles. Il est cependant plus pertinent de réaliser cette mesure sur la fraction non soluble des drèches, car la fraction soluble (au sens de Van Soest) représente alors un compartiment facilement accessible de la matière organique particulière lors de la dégradation.

Bien que la méthode de lyophilisation permette l'homogénéisation d'un solide par la déstructuration moléculaire du substrat organique, nous constatons que la DCO mesurée sur les drèches lyophilisées est beaucoup plus faible que celles mesurées par M1 ou sur les drèches mixées. C'est pourquoi, des investigations ont été menées spécifiquement sur le protocole de lyophilisation (cf. chapitre suivant).

III.1.2.3 La DCO manquante des drèches lyophilisées

Un essai de lyophilisation des drèches seules sans autre produit dans le lyophilisateur (cf. Matériels et méthodes, chapitre II.2.2.1 « Préparation de l'échantillon : lyophilisation et broyage ») a été réalisée avec 200,8g de drèche congelée. Le but de cette lyophilisation est de déterminer des « fuites » éventuelles de DCO due au lyophilisateur notamment au compartiment contenant l'eau récupérée sous forme de glace après la lyophilisation.

La mesure de la DCO de la glace du lyophilisateur est de 79 mgO₂/g de glace soit, rapporté à la quantité de glace (142 ml) et de drèche mises dans le lyophilisateur, une concentration en DCO de 55,9 gO₂/kg de drèche. Cette quantité de DCO « perdue » lors de la sublimation peut permettre d'expliquer la différence de mesures de DCO entre la méthode de lyophilisation et les méthodes avec fractionnement (Figure 35). Le fractionnement et l'ajout d'eau permettraient de récupérer dans FSOL la DCO sublimée lors de la lyophilisation. Ce résultat est en partie corroboré par la mesure de la DCO de FSOL séparée selon M1 qui est de 94,6 gO₂/kg de drèche sans ajout d'eau et de 128,7gO₂/kg de drèche avec 9 parts d'eau (texte associé à la Figure 9) montrant l'influence de l'ajout d'eau dans la récupération de la DCO dans FSOL. Une mesure de cette eau de la glace du lyophilisateur lors de la sublimation de boue de STEP donne seulement une valeur de DCO de 125mgO₂/kg de boue démontrant une quantité de matière organique sublimée par le lyophilisateur substrat-dépendant.

Ce résultat est confirmé par l'analyse des matières volatiles et de la DCO de la fraction soluble obtenue lors du fractionnement M1, M2 ou M3 (Tableau 32).

Tableau 32 : Valeurs des DCO et de la Matière Volatile des FSOL

	FSOL M1	FSOL M2	FSOL M3
	9*Mo	2*3Mo	2*3Mo
DCO (g/L de FSOL)	14,2	22,9	23,7
MV (g/kg de FSOL)	3,22	5,80	5,24
Rapport DCO/MV	4,30	3,90	4,50

Les rapports DCO/MV de M1, M2 et M3 de 4,3, 3,9 et 4,5 respectivement sont incohérents par rapport aux valeurs généralement obtenues sur les sucres, protéines et graisses respectivement de 1,2, 1,3 et 2,2. Ces mesures peuvent être expliquées par une volatilité importante de la matière organique avant 105°C. Les alcools et les composés aromatiques notamment sont des molécules pouvant être des candidats dans cette volatilisation de matière organique à moins de 105°C.

Ainsi une quantité importante de la matière organique (23% de la DCO totale selon M1*9Mo) se volatiliserait lors de la lyophilisation et se retrouverait dans l'eau de la glace du lyophilisateur. Une question est de savoir si d'autres types de substrat organique peuvent être fractionnés et contiennent également cette matière organique « sublimable ». C'est pourquoi dans le prochain chapitre d'autres types de substrats sont caractérisés avec les méthodes classiques et les méthodes fractionnées.

III.1.3 Caractérisation de différents substrats organiques fractionnés

Ces déchets ont été choisis en fonction de leur « représentativité » pour différentes filières d’approvisionnement potentielles pour un méthaniseur et leur diversité de nature biochimique :

- Déchets de coopératives viti-vinicoles : marc de raisin
- Déchets verts : feuilles de bananier
- Effluents d’élevage : fumier bovin

III.1.3.1 Marc de raisin

III.1.3.1.1 Mesures analytiques classiques

La valeur des mesures de la matière sèche, de la matière volatile et de la DCO du marc de raisin sont reportées dans le Tableau 33. Pour la mesure de la DCO, le marc de raisin a été préalablement lyophilisé.

Tableau 33 : Valeur de la DCO, MS et MV du marc de raisin (mesure globale).

Caractéristiques	Unités	Valeurs
DCO	gO ₂ /kg	312,3±2,1
DCO/MV	gO ₂ /gMV	1,11
MS	gMS/kgMF	302,9±1,8
MV	gMV/kgMF	281,5±1,6

Le marc de raisin fait apparaître une siccité assez importante de l’ordre de 30%, composée à plus de 90% de matière volatile.

III.1.3.1.2 Fractionnement de la matière organique

Un fractionnement du marc de raisin a été réalisé selon la méthode M1. Les conditions initiales et les masses obtenues de FSOL et FNSOL sont indiquées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Fractionnement FSOL et FNSOL du marc de raisin.

Masse du marc de Raisin (g)	V H2O ajoutée (mL)	Masse de FNSOL (g)	Volume de FSOL (mL)	Masse perdue (%)
100	900	129	858	1,39%
100	901	130	863	0,82%
100	900	140	849	1,07%

Tableau 35 : Valeur de la DCO de FNSOL et FSOL pour le marc de raisin

Fraction	Unité	Valeur
FNSOL	gO ₂ /kg marc brut	302,5±5,5
FSOL	gO ₂ /kg marc brut	31,2±0,2
Total	gO ₂ /kg marc brut	333,0±5,5

La valeur de la DCO de FNSOL est inférieure à celle de la DCO du marc brut mais en rajoutant celle de FSOL, la DCO totale mesurée par la méthode M1*9Mo est supérieure de 6% à celle de la DCO mesurée sur des marcs de raisin lyophilisés.

III.1.3.2 Feuilles de bananier

III.1.3.2.1 Mesures analytiques classiques

La valeur des mesures de la matière sèche, de la matière volatile et de la DCO de feuilles de bananier sont reportées dans le Tableau 36. Pour la mesure de la DCO, les feuilles de bananier ont été préalablement lyophilisées.

Tableau 36 : Valeur de la DCO, MS et MV pour les feuilles de bananier.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
DCO	gO ₂ /kg	217,2±1,2
DCO/MV	gO ₂ /gMV	1,38
MS	gMS/kgMF	170,1±1,6
MV	gMV/kgMF	157,3±1,7

III.1.3.2.2 Fractionnement de la matière organique

Un fractionnement des feuilles de bananier a été réalisé selon la méthode M1. Les conditions initiales et les masses obtenues de FSOL et FNSOL sont indiquées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Fractionnement FSOL et FNSOL des feuilles de bananier.

Masse des feuilles de bananier (g)	V H ₂ O ajoutée (mL)	Masse de FNSOL (g)	Masse de FSOL (g)	Masse perdue (%)
30	270	51,6	243	1,84
30	270	49,6	250	0,42
29	272	50,0	247	1,42

Tableau 38 : Valeur de la DCO de FNSOL et FSOL pour les feuilles de bananier.

Fraction	Unité	Valeur
FNSOL	gO ₂ /kg feuilles	199,5±4,3
FSOL	gO ₂ /kg feuilles	14,1±0,3
Total	gO ₂ /kg feuilles	213,7±4,3

La valeur de la DCO déterminée par la méthode M1*9Mo (213gO₂/kg de drèche brute) apparaît moins importante que celle déterminée par lyophilisation (217gO₂/kg de drèche brute). Toutefois cette différence n'est pas significative étant donné les écarts types mesurés : 4,3gO₂/kg de drèche pour la méthode M1 et 1,2gO₂/kg de drèche pour la méthode par lyophilisation. Cela signifie en pratique que ce composé ne contient pas de substances hydrosolubles (ce qui semble normal en raison de sa nature).

III.1.3.3 Fumier bovin

III.1.3.3.1 Mesures analytiques classiques

La valeur des mesures de la matière sèche, de la matière volatile et de la DCO du fumier sont reportées dans le Tableau 39. Pour la mesure de la DCO, le fumier a été préalablement lyophilisé.

Tableau 39 : Valeur de la DCO, MS et MV du fumier

Caractéristiques	Unités	Valeurs
DCO	gO ₂ /kg	207,1±1,6
DCO/MV	gO ₂ /gMV	1,47
MS	gMS/kgMF	161,0±1,8
MV	gMV/kgMF	140,8±1,8

III.1.3.3.2 Fractionnement de la matière organique

Un fractionnement du fumier a été réalisé selon la méthode M1. Les conditions initiales et les masses obtenues de FSOL et FNSOL sont indiquées dans le Tableau 37.

Tableau 40 : Fractionnement FSOL et FNSOL du fumier

Masse du fumier (g)	V H ₂ O ajoutée (mL)	Masse de FNSOL (g)	Masse de FSOL (g)	Masse perdue (%)
19,4	180	32,4	161	3,46
20,3	180	28,4	159	6,70
19,3	179	31,0	157	5,33

Tableau 41 : Valeur de la DCO de FNSOL et FSOL du fumier

Fraction	Unité	Valeur
FNSOL	gO ₂ /kg fumier	189,3±6,1
FSOL	gO ₂ /kg fumier	45,2±1,2
Total	gO ₂ /kg fumier	234,4±6,4

La valeur de la DCO du fumier déterminée par la méthode M1*9Mo (234gO₂/kg de drèche) est de 13% plus importante que celle déterminée par la méthode de lyophilisation (207gO₂/kg de drèche).

III.1.3.4 Synthèse et conclusion

Il n'existe pas de méthode actuellement transposable pour la détermination de la DCO totale des composés organiques complexes, c'est-à-dire contenant des composés solides. La plupart du temps, les techniques utilisées font appel à un séchage plus ou moins doux, puis un broyage fin permettant de fabriquer une suspension plus ou moins homogène qui permette de réaliser une mesure selon une procédure classique comme sur un échantillon liquide.

Nous avons essayé dans cette partie de mettre en œuvre une procédure pour séparer des substrats complexes en deux fractions (une soluble à l'eau et une non soluble). Il est apparu que cette méthode permet d'une part d'avoir accès à une information supplémentaire (le fractionnement de la matière organique entre deux compartiments) mais surtout de mettre en avant les limites des méthodes de mesure de la DCO sur solides. Nous avons observé en effet que même avec un séchage sensé limiter les pertes de composés volatils (comme la lyophilisation), ces dernières pouvaient atteindre des valeurs importantes.

La proportion de la DCO de FNSOL et FSOL pour chaque substrat étudié est reportée sur la Figure 36. La proportion de la DCO de FSOL par rapport à la DCO totale est de 9,3% pour les marcs de raisin, 6,6% pour les feuilles de bananier et 19,3% pour le fumier comparé à celle des drèches (55%). Cette proportion de matière organique semble d'autant plus importante que la matière organique a été mixée, digérée et/ou malaxée : Drèche > Fumier > Marc de raisin > Feuilles de bananier. Concernant le marc de raisin, cette relativement faible proportion peut être expliquée par le procédé inhérent à son obtention (résidu de pressurage).

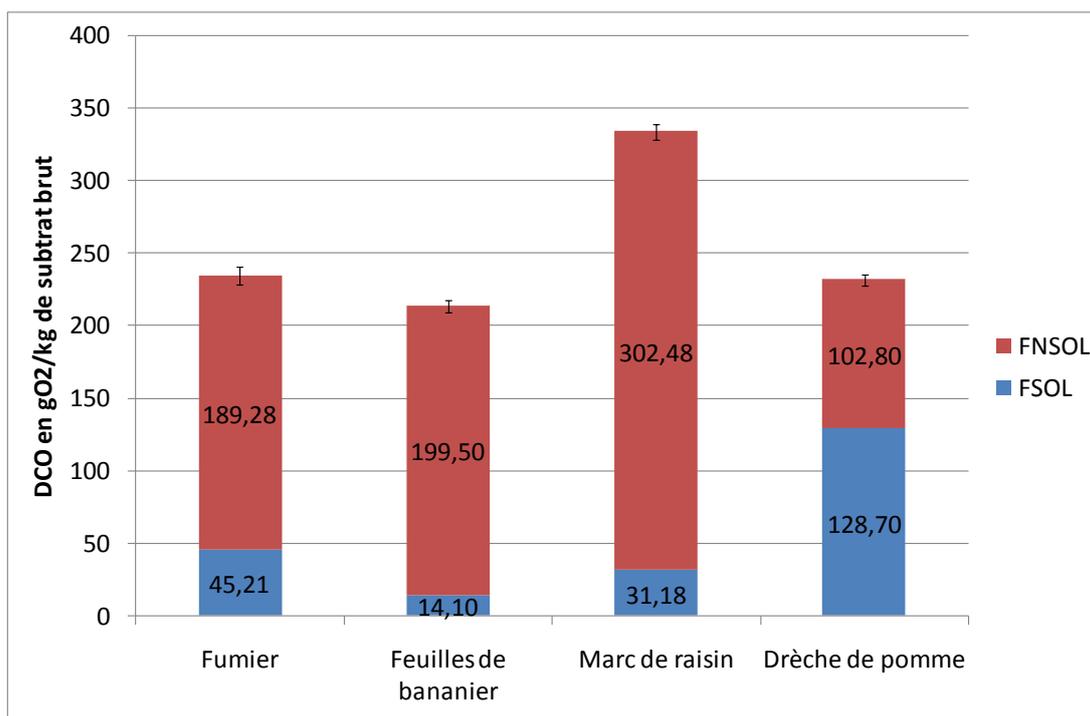


Figure 36 : Fractionnement de la DCO pour les différents substrats étudiés.

Tableau 42 : DCO obtenues pour les 4 substrats

Nature du substrat	DCO obtenue après lyophilisation (en gO ₂ /kg)	DCO obtenue après fractionnement (en gO ₂ /kg)	DCO perdue par lyophilisation (en %)
Marc de raisin	312,3±2,1	333,0±5,5	6,3
Feuille de bananier	217,2±1,2	213,7±4,3	NS
Fumier	207,1±1,6	234,4±6,4	11,6
Drèche de pomme	177,9±2,0	231,5±4,0	23,1

Ces expériences démontrent l'intérêt de rajouter de l'eau pour solubiliser les composés aromatiques et volatiles puis de mesurer la DCO sur les deux fractions séparées. En effet, la valeur de DCO est significativement plus importante pour trois composés sur quatre testés, le quatrième étant par nature peu susceptible de contenir de la DCO soluble.

L'inconvénient de la méthode par fractionnement est la perte de masse (jusqu'à 6,7%, Tableau 40) inhérentes aux manipulations de transvasement, qui pourraient sans doute être affinées par des protocoles plus avancés. En revanche, les écarts-types mesurés sur les valeurs de DCO non soluble semblent indiquer une assez bonne fiabilité des mesures (Tableau 42).

A priori, la méthode de solubilisation et fractionnement de la matière organique mise au point dans les expériences précédentes est particulièrement adaptée pour les déchets broyés

ou mixés dont la matière organique soluble est facilement extractible et qui contient des composés organiques volatiles (voir les résultats importants obtenus sur les drèches de pommes ou sur le fumier). Par contre, pour des substrats dont la structure moléculaire est intacte comme les feuilles de bananiers (cf. partie contexte et synthèse bibliographique, chapitre I.3.1.3.1, « Les sucres ») la valeur de la DCO de la fraction soluble apparaît faible (seulement 6,6% de FSOL/(FSOL+FNSOL)) et la méthode de fractionnement moins pertinente.

Une piste intéressante pour l'utilisation de cette procédure est la détermination de l'effet de différents prétraitements sur la solubilisation de la matière organique (thermique, vapeur, alcalin, etc.).

Une fois ces fractions obtenues, la question est de savoir si elles sont homogènes et si elles ont des comportements cinétiques et des biodégradabilités différentes. Ces questions seront notamment abordées dans le chapitre suivant (« Cinétique de l'hydrolyse et de la méthanisation ») à travers la mise au point d'une méthode permettant de mesurer la vitesse d'hydrolyse de substrat organique et la quantification de différents paramètres sur celle-ci.

III.2 Cinétique de l'hydrolyse et de la méthanisation

Les expériences mises en œuvre dans la suite du mémoire sont orientées sur l'étude de la vitesse d'hydrolyse dans le processus de digestion anaérobie.

Une première approche se focalisera sur les conditions d'études de la digestion anaérobie avec un questionnement sur la gamme de concentration en substrat et en micro-organismes adéquate pour mener à bien ces expériences (chapitre III.2.1 « Evaluation des méthodes de suivi de la dégradation anaérobie des drèches »). Le but est également, à travers ces expériences, de mesurer l'activité endogène méthanogène du substrat et d'ajuster les conditions d'expériences pour obtenir une dégradation anaérobie du substrat. Un deuxième aspect abordera la détermination de la vitesse d'hydrolyse à travers un nouveau protocole et la question de la pertinence d'utiliser la FNSOL et la FSOL d'un substrat organique dans l'étude de la digestion anaérobie et plus particulièrement dans celle de l'hydrolyse (chapitre III.2.2 « Mesure de la vitesse d'hydrolyse ») avec une analyse des vitesses d'hydrolyses obtenues (chapitre III.2.2.5 « Modèle cinétique pour l'hydrolyse »).

Dans un deuxième temps, la question de l'influence de différents paramètres comme la concentration en inoculum, le pH, les AGV ou la teneur en MS sera traitée. La question de la quantification de l'influence de ces paramètres est cruciale dans le développement et notamment dans le dimensionnement et le pilotage de la technologie ErgeniumTM. En effet, les taux de recyclage des digestats issus du séparateur ou de l'effluent en sortie de Provéo, par exemple, conditionneront la teneur en MS et l'alcalinité du réacteur hydréo et donc probablement la cinétique hydrolytique de dégradation de la matière organique particulaire. De même, le temps de séjour hydraulique dans le réacteur hydréo conditionnera la concentration en AGV dans celui-ci et donc éventuellement la cinétique d'hydrolyse. Ces questions scientifiques liées au processus d'hydrolyse ne sont pas clairement résolues aujourd'hui dans la littérature même si certaines pistes sont avancées (cf. Contexte et synthèse bibliographique, chapitre I.3.4.3 « L'effet des produits de la réaction d'hydrolyse, des AGV et du pH »). Les expériences décrites dans le chapitre 2.2 proposent donc d'étudier, à travers le test de différentes concentrations en inoculum, en pH, de MS ou d'AGV, l'impact de ces paramètres sur la vitesse d'hydrolyse. Dans un dernier temps, des modèles de vitesses

d'hydrolyses seront proposées pour simuler au mieux les effets de ces paramètres sur la vitesse d'hydrolyse.

III.2.1 Evaluation des méthodes de suivi de la dégradation anaérobie des drèches

Dans le but d'évaluer l'approche proposée pour le calcul de la vitesse d'hydrolyse, les drèches sont mises en solution seules pour connaître leur éventuelle activité intrinsèque hydrolytique, acétogène ou méthanogène. En effet, le substrat peut contenir déjà une flore vivante indigène pouvant altérer la précision des mesures.

III.2.1.1 Influence de la concentration en biomasse dans les réacteurs

III.2.1.1.1 Hydrolyse avec et sans inoculum

III.2.1.1.1.1 Dégradation des drèches sans inoculum

Les conditions initiales dans lesquelles l'expérience a été réalisée sont indiquées dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Conditions initiales pour le test des drèches seules sans inoculum

	Unité	Valeur
Volume liquide	mL	400
Volume ciel gazeux	mL	163,4
Masse de drèche introduite	g	100,08
MS	g/kg de drèche	136,7
MV	% MS	96,3
DCO totale (M1)	gO ₂ /kg drèche	234

Après 35 jours d'incubation, aucune production de méthane n'est observée. La quantité de DCO hydrolysée demeure faible (moins de 30 mg), et une légère production d'acide acétique est observée (Figure 37). Les concentrations des autres acides mesurés sont indétectables par CPG lors de cette même expérience

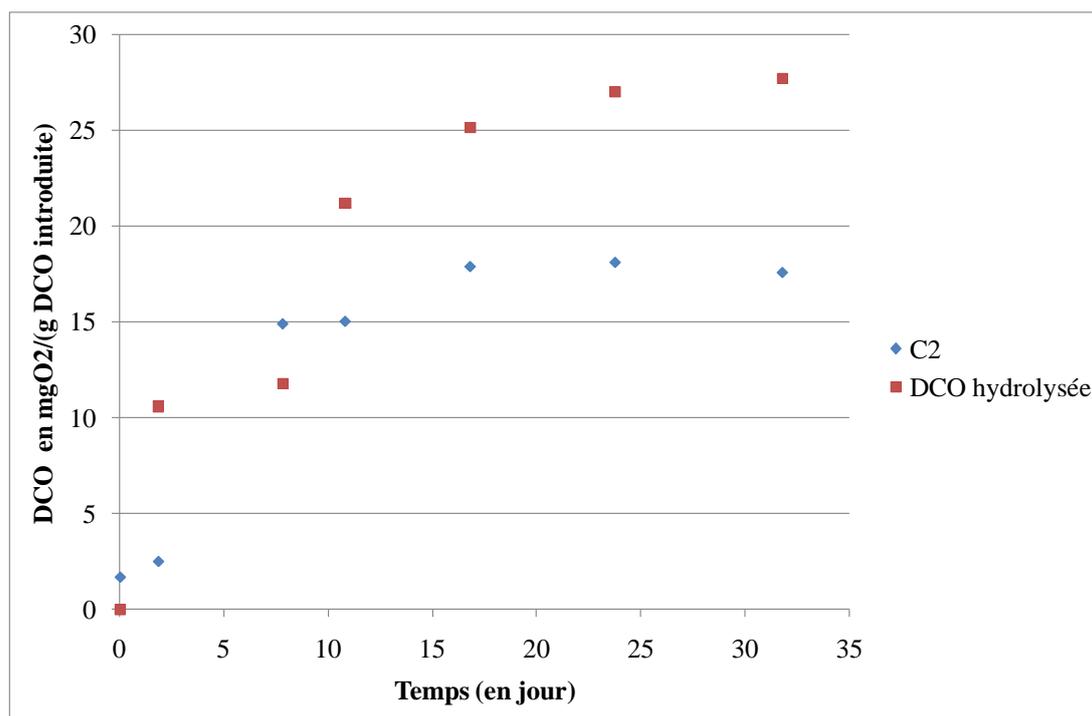


Figure 37 : Acétate et DCO hydrolysée rapporté à la quantité de DCO introduite en fonction du temps.

III.2.1.1.1.2 Dégradation des drèches avec inoculum

La même expérience que précédemment a été entreprise en ajoutant un inoculum (cf. Matériels et Méthodes, II.3.1.1 « Conditions expérimentales et préparation des bouteilles »).

Tableau 44 : Conditions initiales pour le test des drèches seules avec inoculum

	Unité	Valeur
Volume liquide	mL	500
Volume ciel gazeux	mL	72
Masse de drèche introduite	g	12,26
DCO totale (M1)	mgO ₂ /g de drèche	234
DCO soluble (M1)	mgO ₂ /g de drèche	128
Volume inoculum	mL	32,4
MS inoculum	g/L	64,18
MV inoculum	%	96,3

Dans les bouteilles, nous observons rapidement une accumulation transitoire d'acides organiques (Figure 38). Cette accumulation s'accompagne également d'une production importante de méthane (Figure 39). Le méthane produit est équivalent à 746mgO₂/gO₂. La DCO hydrolysée au bout de 30 jours correspond à 166 mgO₂/gO₂ introduite. Ceci équivaut à

environ 22% du méthane produit. La concentration en DCO soluble de $608\text{mgO}_2/\text{gO}_2$ est dégradée de 85% en 10 jours. Finalement, sur les $166\text{mgO}_2/\text{gO}_2$ de DCO hydrolysée des drèches par un inoculum, seuls $27,6\text{mgO}_2/\text{gO}_2$ sont imputables aux bactéries indigènes soit seulement 16% de la DCO hydrolysée.

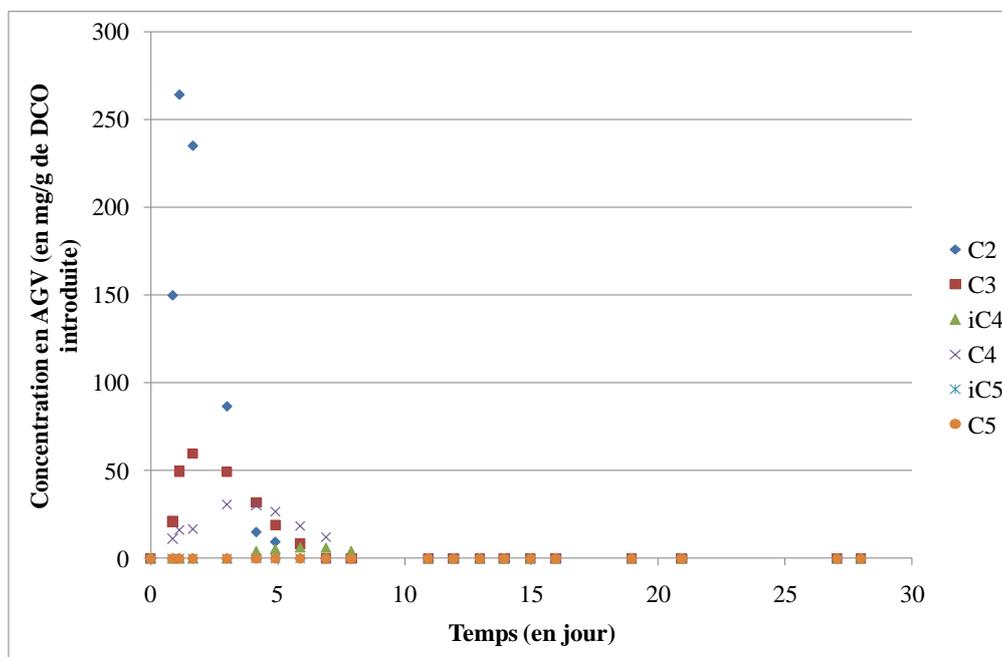


Figure 38 : Evolution de la concentration d’AGV rapportée à la DCO introduite en fonction du temps – test des drèches avec inoculum.

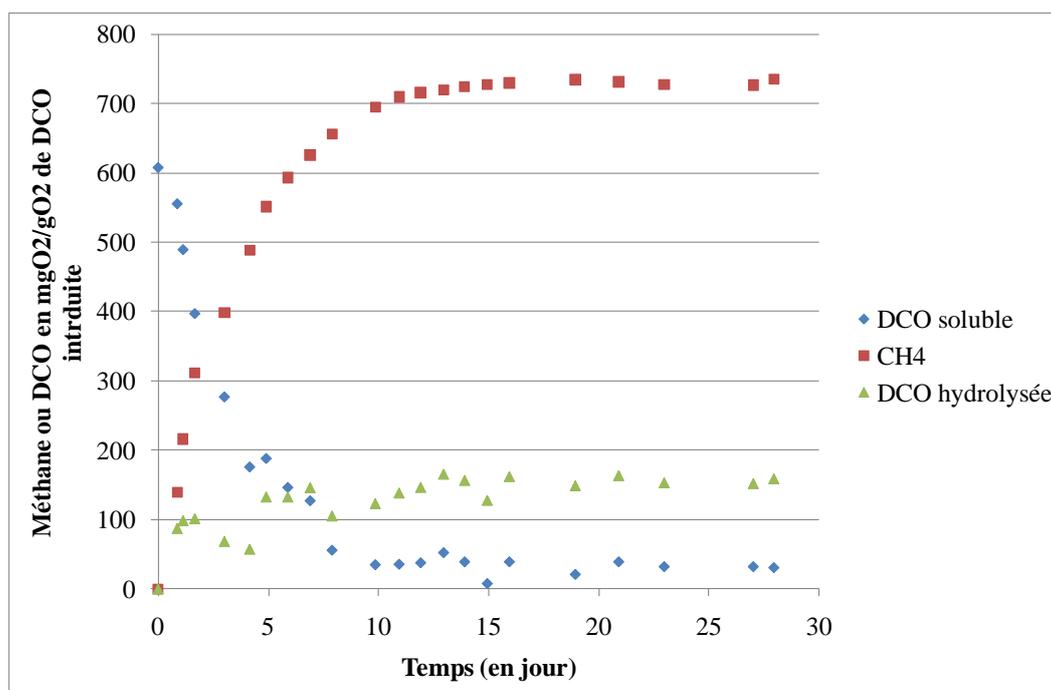


Figure 39 : Valeurs de la DCO soluble, du méthane produit et de la DCO hydrolysée.

III.2.1.1.2 Influence de la concentration en substrat

Dans le but d'éviter une « surcharge » organique, plusieurs rapports S/X ([concentration en substrat]/[concentration en inoculum apportée]) ont été testés. Les concentrations sont ici exprimées en matières volatiles. Ces expériences sont réalisées avec une concentration constante en inoculum. Les conditions expérimentales, équivalentes à l'expérience précédente ont été mises en œuvre. La quantité de substrat équivaut à des rapports S/X de 0,81, 2,22 et 4,27 pour les réacteurs R1, R2, et R3 respectivement (Tableau 45).

Tableau 45 : Conditions initiales pour tester l'influence de la concentration en substrat (Volume total des bouteilles = 572 ml).

	Unité	R1	R2	R3
Masse de drêche	gMF	12,26	33,80	64,95
DCO apportée (drêches)	gDCO	2,86	7,90	15,2
Concentration en inoculum	gMV/L	2	2	2
Rapport S/X	gMV/gMV	0,81	2,22	4,27

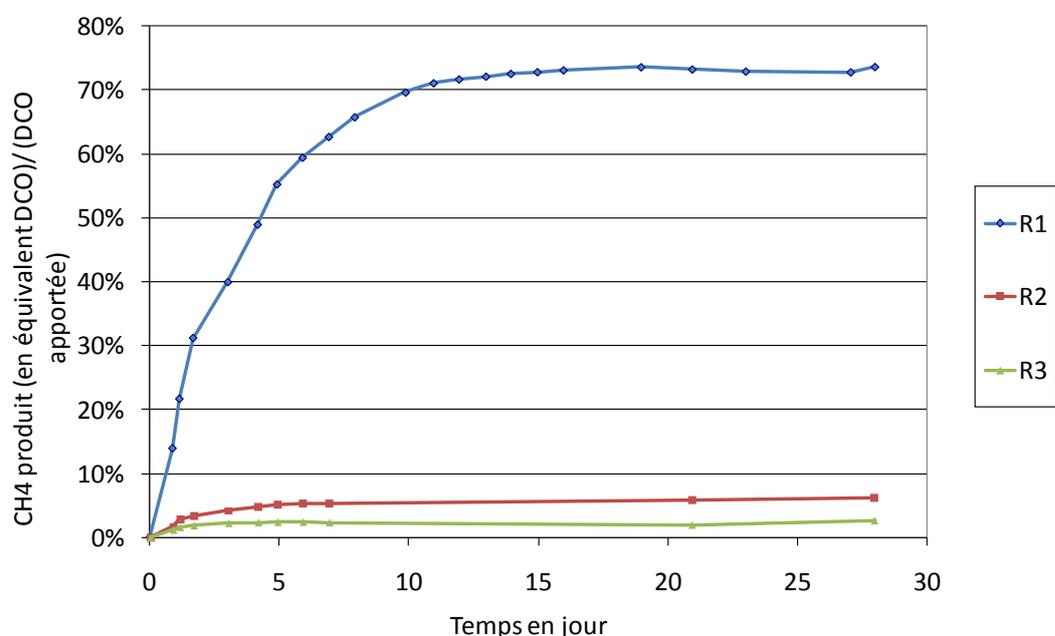


Figure 40 : Méthane en équivalent DCO produit exprimé en pourcentage de la DCO apportée

La dégradation de la matière organique est évaluée en fonction du rapport entre le méthane produit (en équivalent DCO produite) et la DCO apportée (

Figure 40). Proportionnellement, il semble clair que la quantité de méthane produit dans les réacteurs 2 et 3 est faible et rapidement stoppée. Une inhibition est donc observée au delà d'un seuil $S/X \geq 2$. Cette inhibition est, à priori, due la baisse du pH (Figure 42). Cette baisse importante du pH est à relier à la production rapide d'acides gras volatils qui n'est pas suffisamment contrebalancée par l'activité méthanogène. Les valeurs des AGV, de la DCO soluble et du méthane rapporté au g de DCO introduit par le substrat sont reportées en équivalent-DCO sur la figure suivante (Figure 41).

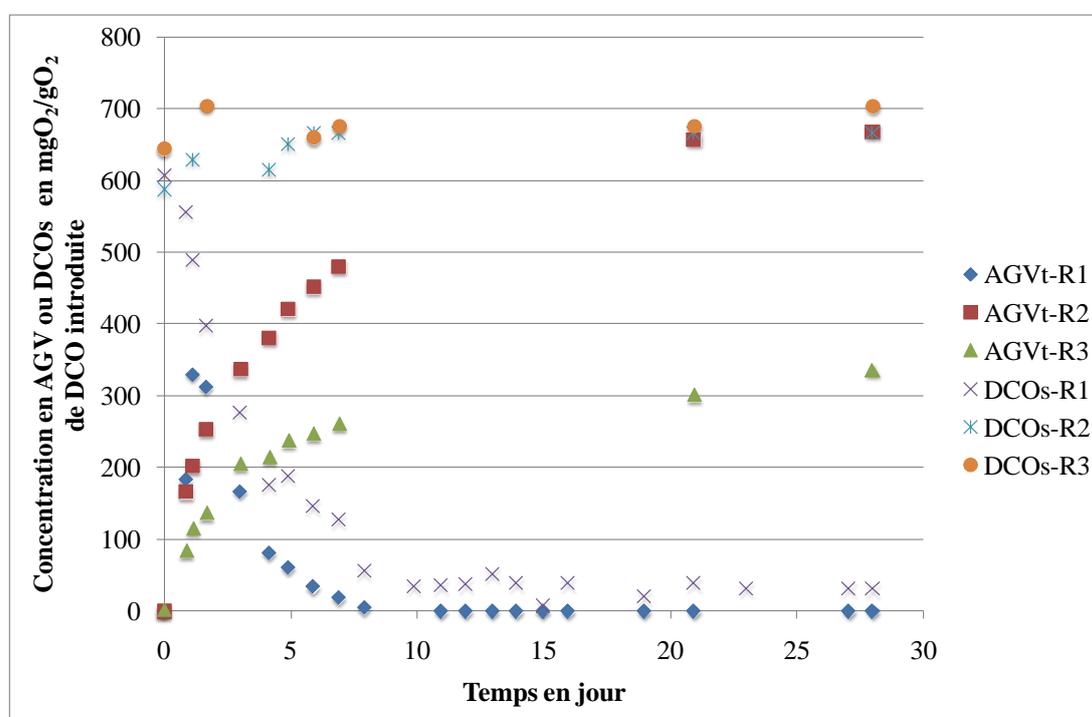


Figure 41 : AGV total et DCO soluble en équivalent-DCO par gramme de DCO introduit.

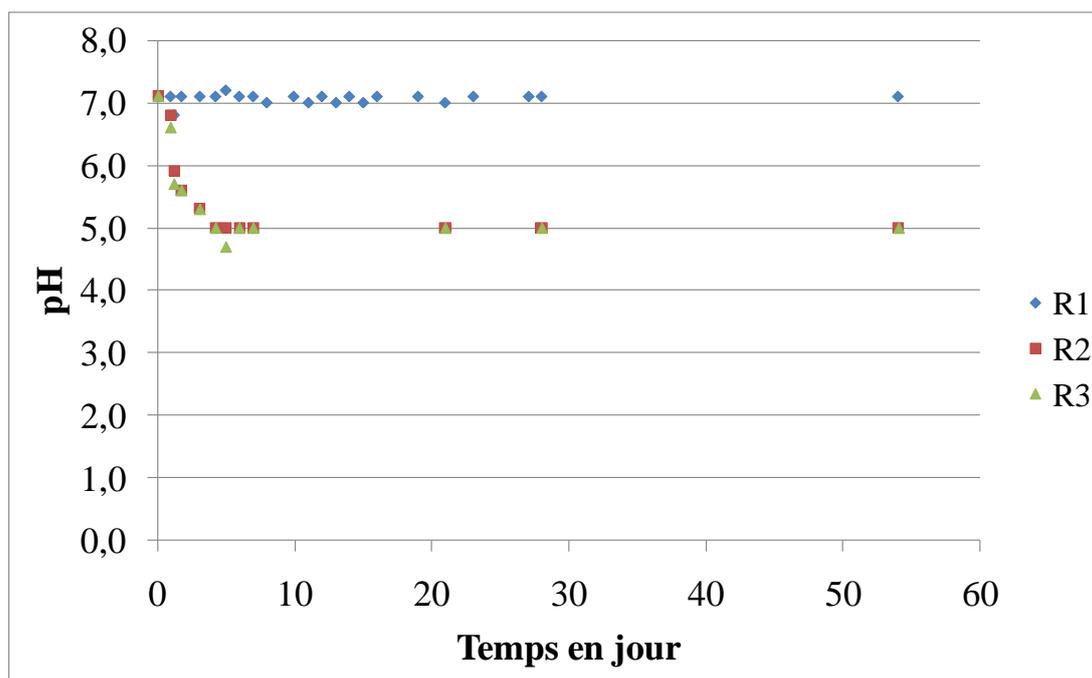


Figure 42 : Evolution du pH pour R1, R2 et R3 en fonction du temps.

L'inhibition observée est principalement due à une inhibition de la méthanogénèse et non de l'acétogénèse ou de l'hydrolyse. En effet, nous constatons que malgré un arrêt de la production de méthane, une augmentation des AGV et notamment de l'acide acétique, se produit jusqu'au 25^{ème} jour. Au 28^{ème} jour, la somme des concentrations d'AGV atteint pour R2 666 mgO₂/gO₂ introduit. Pour R2, ceci démontre que l'ensemble de la matière organique soluble s'est transformée en AGV.

Cependant l'effet du pH semble également avoir un effet sur l'hydrolyse, bien que de façon moins sensible. En effet, dans le cas de R3, la concentration en acide acétique est moindre que celle de R2 (252 au lieu de 475 mgO₂/gO₂ introduit respectivement). De plus la somme des concentrations des AGV de R3 au 28^{ème} jour, 336 mgO₂/gO₂ introduit correspond seulement à environ la moitié de la DCO soluble dont la concentration est de 702 mgO₂/gO₂ introduit. Ceci démontre que seulement la moitié de la matière organique soluble s'est transformée en AGV au 28^{ème} jour.

Cependant, il faut noter que pour R2 et R3, les valeurs de la DCO soluble sont 6 à 7 fois plus grandes que celle de la DCO hydrolysée (Figure 43), ce qui, compte-tenu des imprécisions de mesure, ne permet pas de conclure clairement sur l'influence de ces conditions sur la cinétique d'hydrolyse proprement dite. En conséquence, les expériences suivantes se dérouleront préférentiellement avec la FNSOL des drèches pour éviter cet écueil.

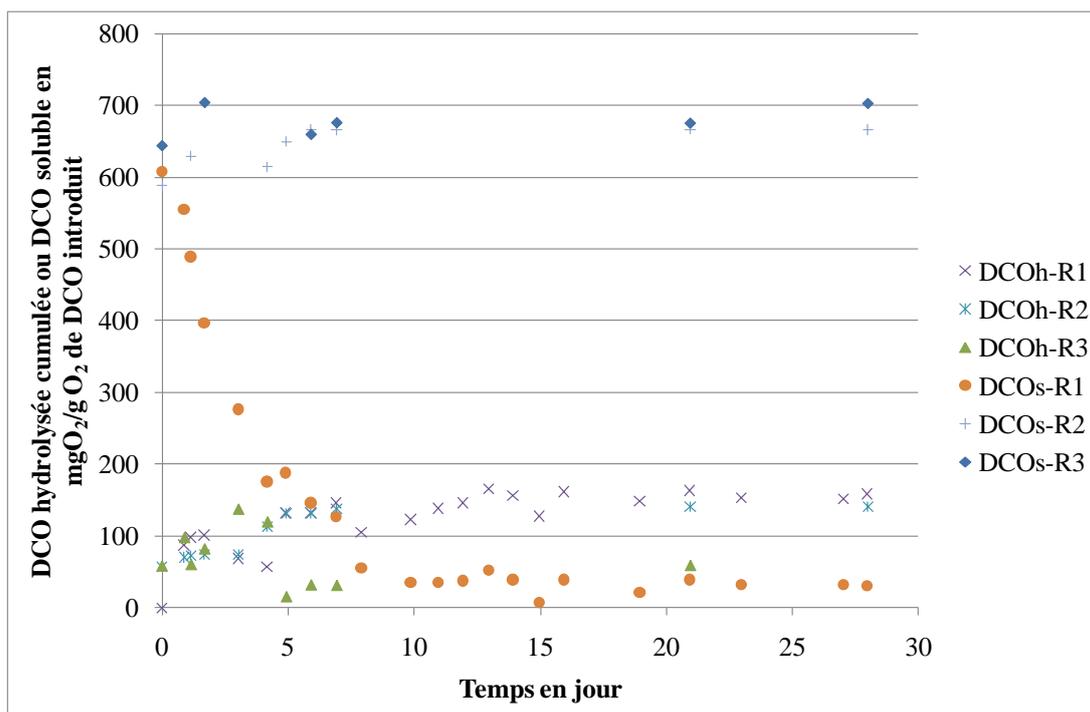


Figure 43 : Evolution de la DCO hydrolysée cumulée et de la DCO soluble.

III.2.1.2 Etude de l'hydrolyse : mécanismes de dégradation des drèches

III.2.1.2.1 Mesure de la DCO hydrolysée

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la mesure de la DCO hydrolysée est perturbée par la présence initiale d'une quantité importante de composés solubles. Nous comparons ici des tests de dégradation réalisés à partir de drèches brutes et à partir de la fraction non soluble de ces drèches.

Tableau 46 : Conditions initiales pour tester l'influence de la concentration en substrat.

	Unité	Drèches brutes	Fraction non soluble
Volume total des bouteilles	mL	572	567
Masse de drèche	gMF	12,2	17,4
DCO apportée	gDCO	2,87	1,84
Concentration en inoculum	gMV/L	2	2

Une comparaison des mesures de la DCO hydrolysée (en cumulé) avec la DCO soluble et la production de méthane dans les deux systèmes est reportée ci-dessous (Figure 44 et Figure 45).

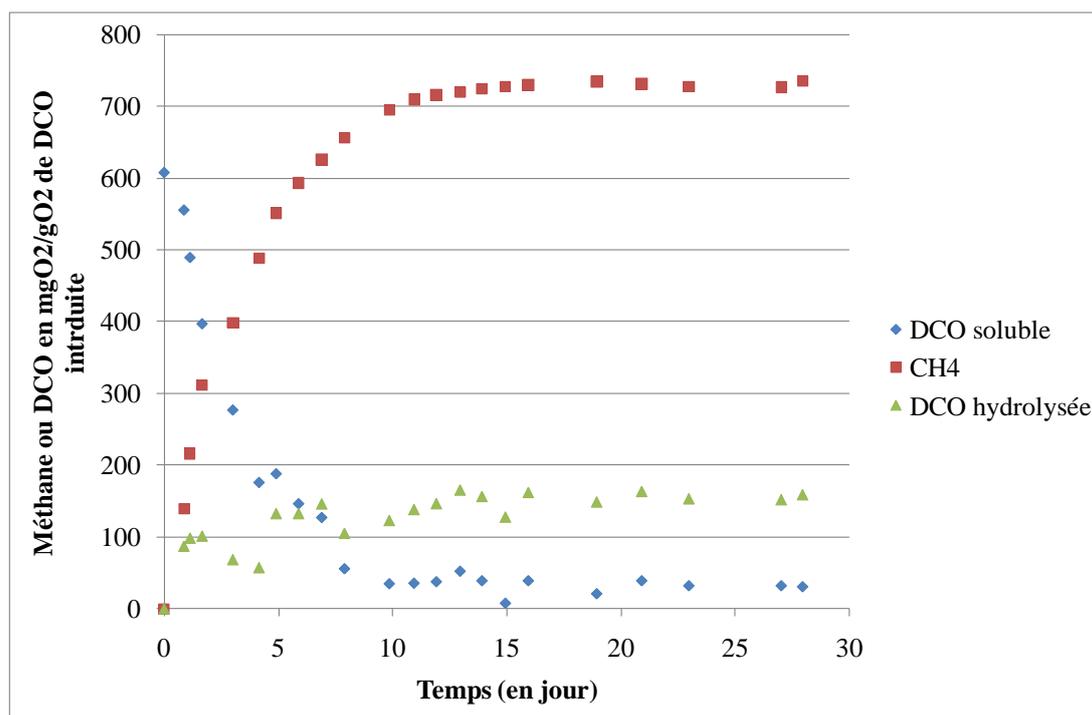


Figure 44 : Valeur de la DCO hydrolysée, de la soluble et du méthane avec des drèches brutes en fonction du temps.

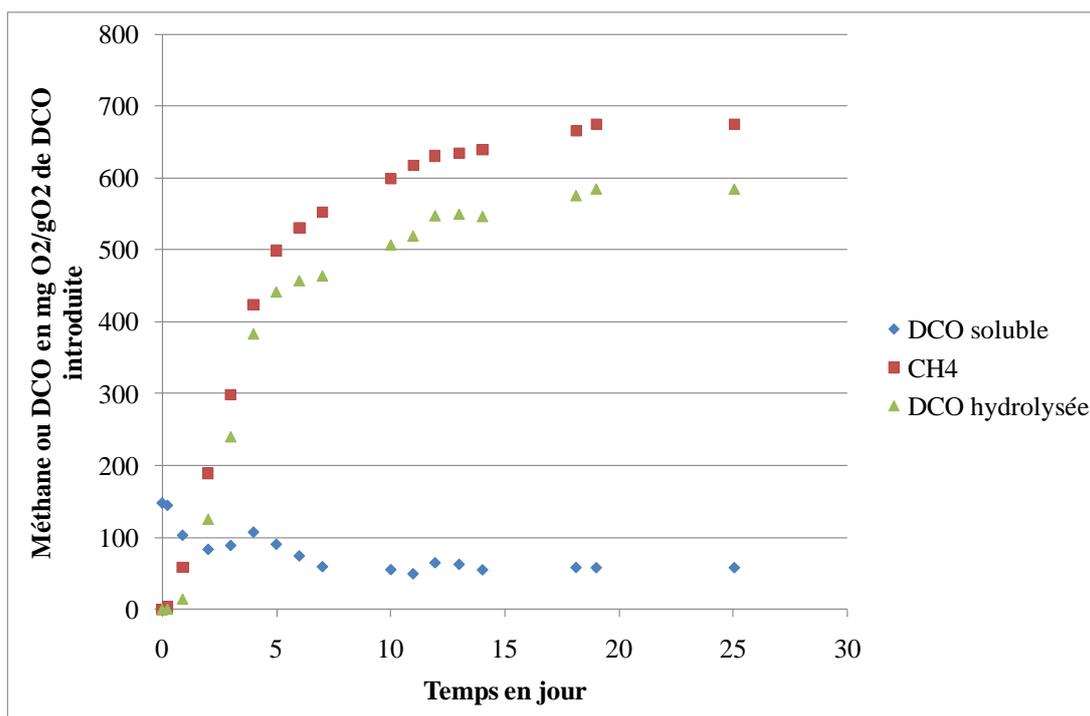


Figure 45 : Valeur de la DCO hydrolysée, de la soluble et du méthane avec FNSOL en fonction du temps.

Nous observons que, d'une part la teneur en DCO soluble est beaucoup plus faible lorsque la fraction FNSOL est utilisée : en effet, la DCO hydrolysée représente 60% de la DCO totale avec cette fraction (contre 15% avec les drèches brutes). Cette différence permet d'éviter que la mesure de la DCO hydrolysée ne soit perturbée par la mesure de la DCO soluble. L'autre intérêt est de permettre de visualiser de manière beaucoup plus claire et moins entachée d'erreur la vitesse d'hydrolyse, sans perturbation par des phénomènes liés à la présence de composés solubles.

La technique de séparation de la fraction non soluble est donc également particulièrement intéressante pour l'étude cinétique de l'hydrolyse.

III.2.1.2.2 Vérification de l'additivité des mécanismes

L'objectif de l'expérience est de faire le bilan de la DCO dégradée avec les différentes fractions : Brutes, FSOL et FNSOL des drèches pour apprécier la validité de la méthode de fractionnement. Il peut en effet sembler logique que la résultante de la dégradation de chaque fraction soit égale à la dégradation de l'ensemble (c'est-à-dire le produit brut). Cependant, afin d'en être sûr et de valider la méthodologie, nous l'avons vérifié sur un critère simple, la production de méthane. L'expérience consiste à réaliser pour chaque fraction obtenue une mesure du méthane produit. Pour mettre en œuvre cette expérience, l'ensemble de la quantité de FNSOL et de la FSOL obtenue à partir des drèches brutes sont ajoutés dans les tests. Les conditions initiales pour chaque expérience sont reportées sur le Tableau 47.

Tableau 47 : Constitution des essais pour la vérification de l'additivité des potentiels méthanogènes.

	Drèche brute	FNSOL	FSOL
Volume total (mL)	570	567	572
Masse ajoutée (g)	8,29	9,04	95,7
Teneur en DCO (mgO ₂ /g)	234	106	12
DCO ajoutée (mgO ₂)	1940	868	1149
Concentration inoculum (gMV/L)	2	2	2
Rapport S/X (gMV/gMV)	1	0,51	0,31

Après 16 jours d'expérience, l'addition de la quantité de méthane produite par FSOL (1022 mgO₂) plus celle de FNSOL (304 mgO₂) est bien égale à la quantité de méthane produite par la drèche brute dont la valeur est de 1299 mgO₂ à ±2%.

Une superposition de la cinétique de production de méthane produit par gramme de DCO apporté pour FNSOL, pour FSOL, pour la somme de FSOL et FNSOL et enfin pour les drèches brutes est reportée sur la Figure 43. Nous observons, d'une part, une superposition des valeurs de production de méthane entre les drèches brutes et la somme FNSOL+FSOL et, d'autre part, un ratio de production de méthane très différent de 859mgO₂/gO₂ pour FSOL et de 350mgO₂/gO₂ pour FNSOL. Enfin, nous observons une différence significative de cinétique de production de méthane entre FSOL et FNSOL durant les premiers jours de l'expérience, ce qui montre également l'intérêt d'effectuer cette séparation.

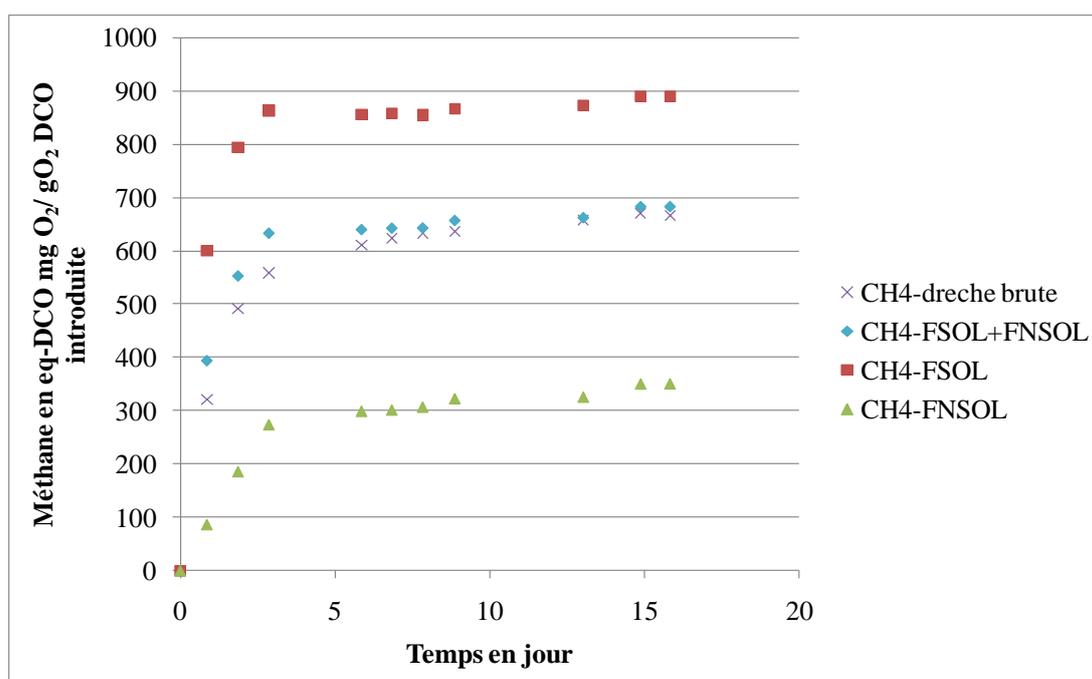


Figure 46 : Comparaison de la production de méthane en équivalent DCO rapportée à la DCO introduite pour les drèches brute et la somme du méthane de FSOL et FNSOL.

III.2.1.2.3 Biodégradabilité des fractions solubles et non solubles

L'objectif des expériences suivantes est de mesurer la biodégradabilité à partir du potentiel méthanogène (cf. Contexte et synthèse bibliographique, I.3.1.2.2 ; « Mesure de la biodégradabilité anaérobie ») et la cinétique de dégradation de FSOL et FNSOL. Deux essais ont été conduits en parallèle, l'un avec la fraction non soluble et l'autre avec la fraction soluble (voir Tableau 48 et Tableau 49). Dans chaque cas, la quantité de substrat introduite varie.

Tableau 48 : Constitution des essais de dégradation de la fraction non soluble FNSOL

	R1	R2	R3
Volume total (mL)	567	567	571
Masse de FNSOL (g)	17,39	7,81	1,56
Teneur en DCO (mgO ₂ /g FNSOL)	106	106	106
DCO ajoutée (mgO ₂)	1843	828	165
Concentration inoculum (gMV/L)	2	2	2
Rapport S/X (gMV/gMV)	0,66	0,29	0,06

Tableau 49 : Constitution des essais de dégradation de la fraction soluble FSOL

	R4	R5	R6
Volume total (mL)	569	572	572
Masse de FSOL (L)	0,08	0,04	0,008
Teneur en DCO (gO ₂ /L de FSOL)	14,3	14,3	14,3
DCO ajoutée (mgO ₂)	1144	572	114
Concentration inoculum (gMV/L)	2	2	2
Rapport S/X (gMV/gMV)	0,15	0,08	0,02

Concernant la dégradation de la fraction FNSOL, nous observons que la quantité de méthane produite est de 1243mgO₂, 550mgO₂, 94mgO₂ (exprimé en équivalent DCO) pour des quantités de DCO ajoutées de 1843mgO₂, 828mgO₂ et 165mgO₂ respectivement (Figure 47). Ces données correspondent à une biodégradabilité de 67,4%, 66,4% et 54,5% (soit en moyenne 62,7%). Nous observons aussi que la production de méthane suit de manière très proche la quantité de DCO hydrolysée. Ce résultat indique que, au moins lors de la première partie de la dégradation, c'est la vitesse de l'hydrolyse qui fixe la vitesse du processus global.

Du point de vue de l'hydrolyse, si nous considérons le rapport entre la DCO hydrolysée et la DCO initiale (Figure 48), nous constatons que ce rapport évolue de manière similaire quelle que soit la teneur initiale de la DCO à hydrolyser. Ceci nous donne une indication sur la vitesse de dégradation, qui est apparemment proportionnelle à la concentration initiale.

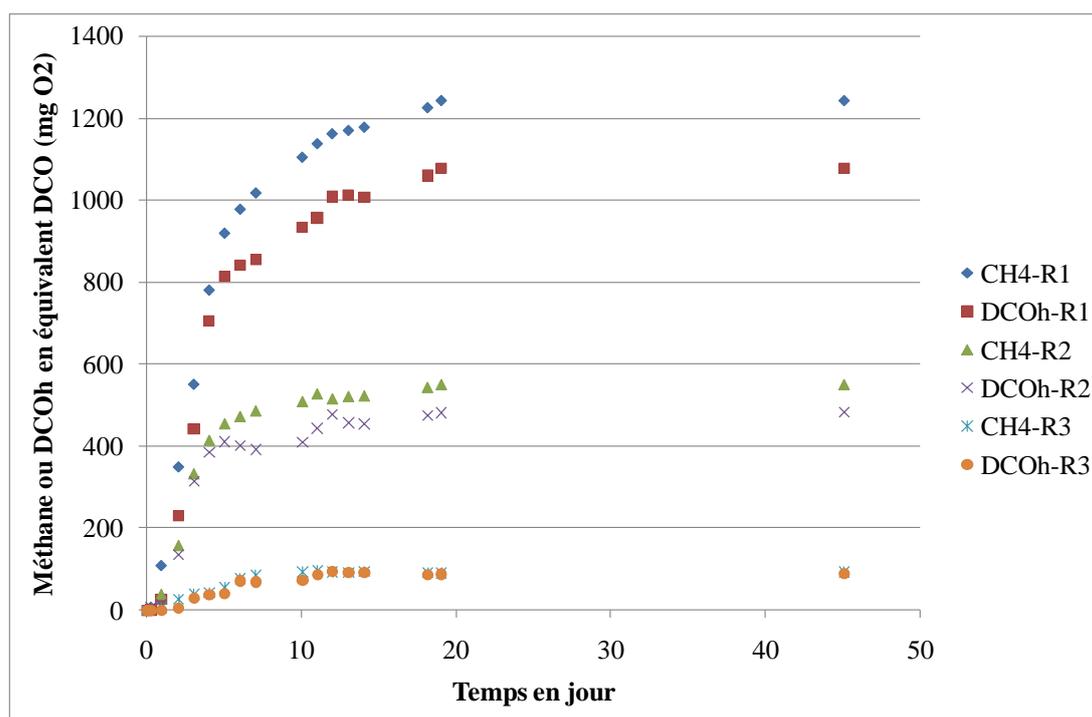


Figure 47 : Méthane produit et DCO hydrolysée pour la fraction FNSOL.

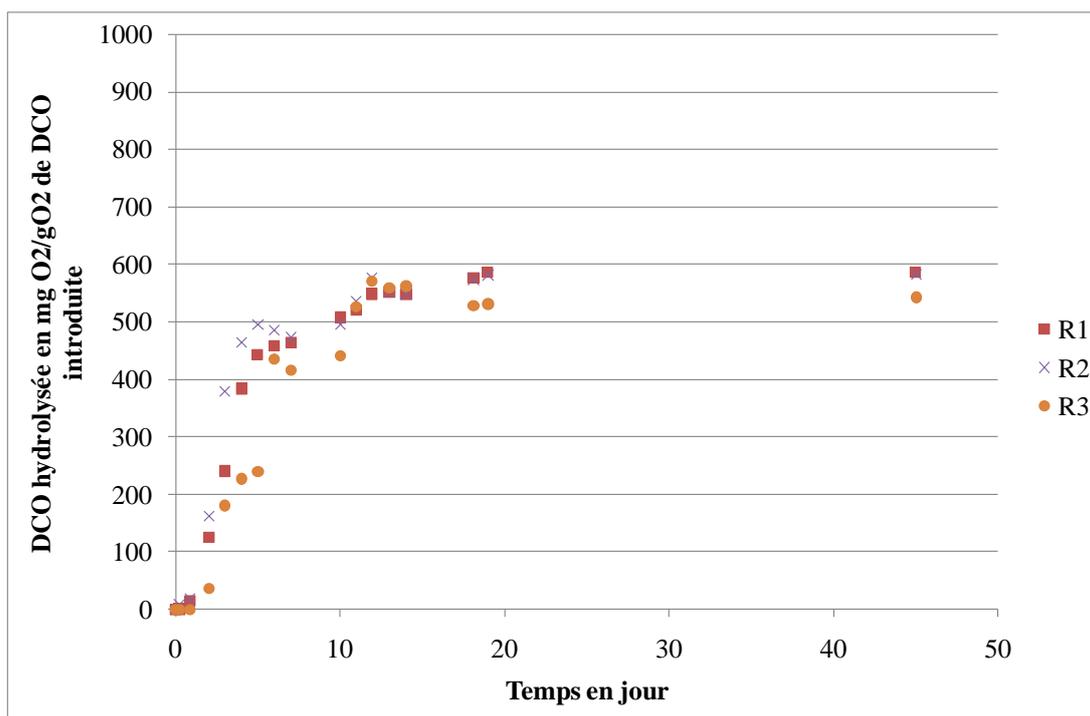


Figure 48 : DCO hydrolysée (rapportée à la quantité de DCO introduite) en fonction du temps pour R1, R2 et R3 –fraction FNSOL).

La dégradation de la fraction FSOL est beaucoup plus rapide que celle de la fraction non soluble (Figure 49 et Figure 50). Elle conduit à des productions de méthane correspondant globalement à la quantité ajoutée, ce qui indique une très bonne dégradabilité de cette fraction comparativement à la fraction particulaire (Tableau 50). Ici encore, la vitesse de dégradation semble dépendre de la concentration initiale.

Pour résumer, ces essais nous montrent que chacune des fractions du déchet étudié a ses propres caractéristiques de dégradation, à la fois en termes de biodégradabilité, mais aussi de vitesse de dégradation. L'ensemble de ces essais nous permet de conclure à la validité de la méthode d'étude, et en particulier sur le volet portant sur la séparation des fractions solubles et particulières dans l'objectif d'étudier spécifiquement le mécanisme de l'hydrolyse. Nous voyons aussi que d'un point de vue pratique, les cinétiques d'hydrolyse sont beaucoup plus faciles à suivre lorsque le milieu ne contient pas (ou peu) de matière organique soluble. C'est donc sur la base de ce fractionnement préalable que nous allons étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la vitesse d'hydrolyse.

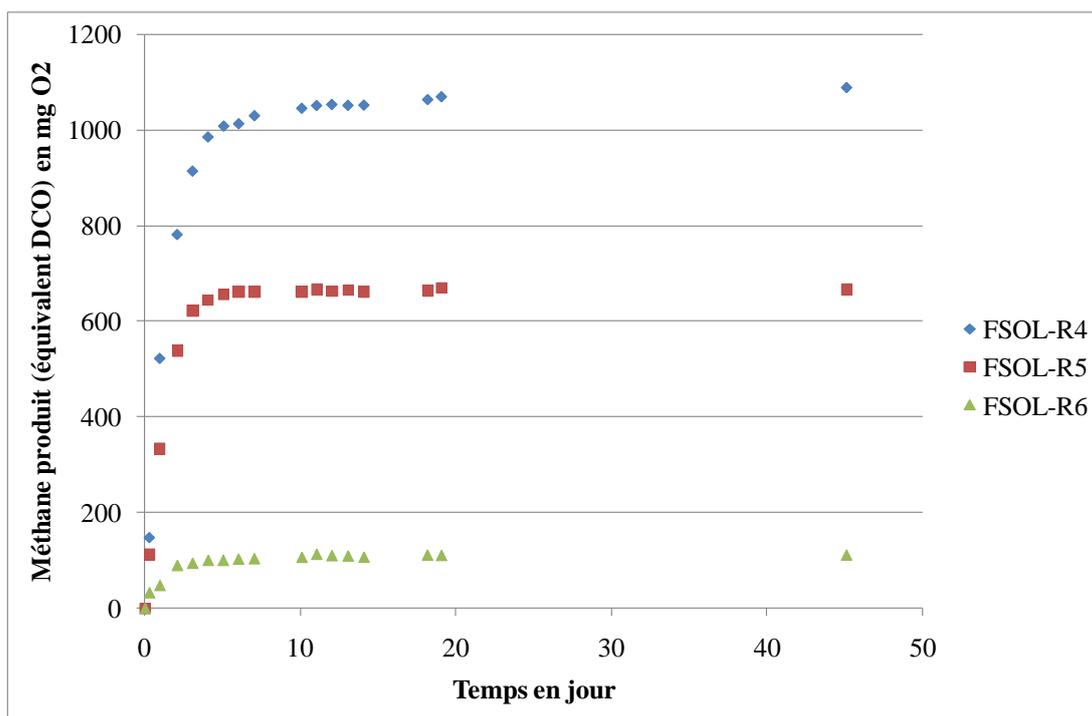


Figure 49 : Méthane produit en équivalent DCO pour R4, R5 et R6 (Fraction FSOL).

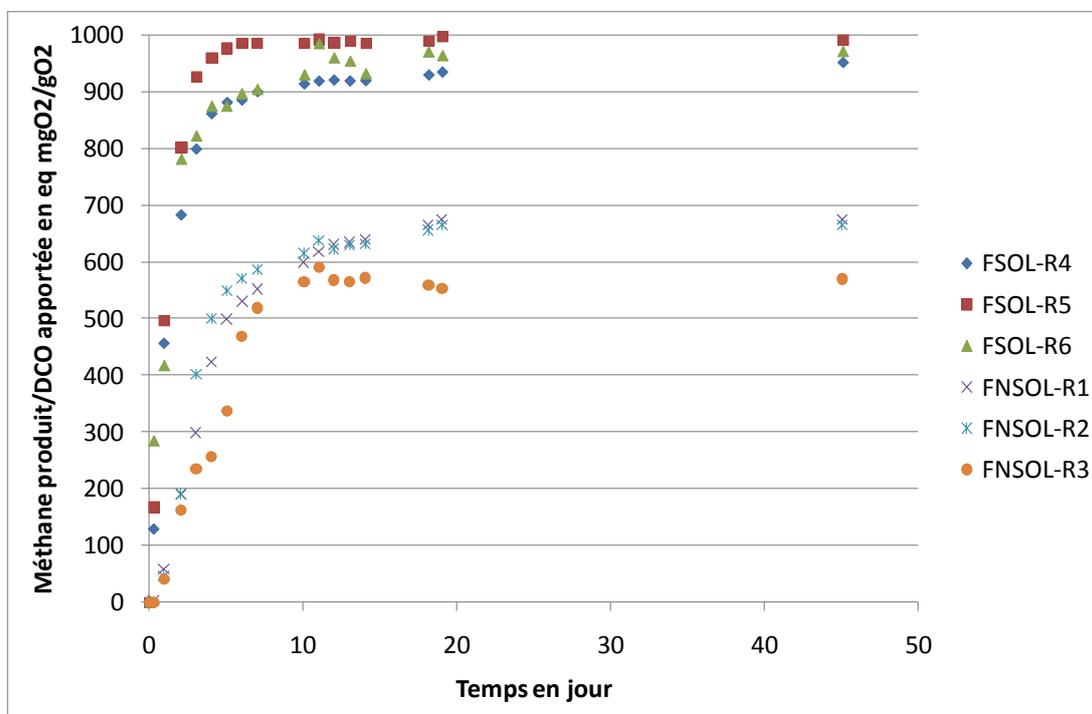


Figure 50 : Dégradation des fractions FNSOL et FSOL.

Tableau 50 : Valeur du taux de biodégradabilité de FSOL et FNSOL

	DCO apportée (mg O2)	DCO dégradée (en mg O2)	Biodeg. (%)
R1	1843	1243	67,4
R2	828	550	66,4
R3	165	90	54,5
R4	1144	1089	95,2
R5	572	669	100,0
R6	114	110	96,5

III.2.1.3 Analyse des courbes d'hydrolyse

L'hydrolyse de la fraction FNSOL réalisée à concentration constante en inoculum présente un profil caractéristique d'une cinétique du premier ordre par rapport au substrat. Si nous notons X_b la concentration de la fraction biodégradable de DCO particulaire, alors :

$$\frac{dX_b}{dt} = -k_h X_b, k_h \text{ étant la constante d'hydrolyse (j}^{-1}\text{)}.$$

La teneur en DCO particulaire biodégradable en fonction du temps est donc :

$$X_b = X_{bmax} \exp(-k_h t), X_{bmax} \text{ étant la concentration en DCO biodégradable totale.}$$

Cependant, notre mesure porte sur la concentration en DCO hydrolysée S_h . Il est donc plus pratique d'utiliser cette variable. En considérant qu'à chaque instant, la DCO hydrolysée correspond à la DCO particulaire qui a disparu, il vient :

$$S_h = S_{max}(1 - \exp(-k_h t))$$

Nous remarquons que la concentration S_{max} correspond à la DCO hydrolysée lorsque $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire la DCO hydrolysée « ultime ». Elle est donc sensée être égale à la fraction dégradable de la DCO particulaire X_{bmax} .

Pour les essais décrits précédemment sur la fraction FNSOL, l'analyse des courbes d'hydrolyse permet de vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1 par rapport à la concentration en DCO particulaire (Figure 51). Les deux paramètres du modèle (la constante d'hydrolyse k_h et la concentration en DCO hydrolysée finale S_{max}) sont calculées à partir du solveur d'EXCEL par la méthode des moindres carrés. Pour les trois essais présentés, les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau ci-dessous (Tableau 51).

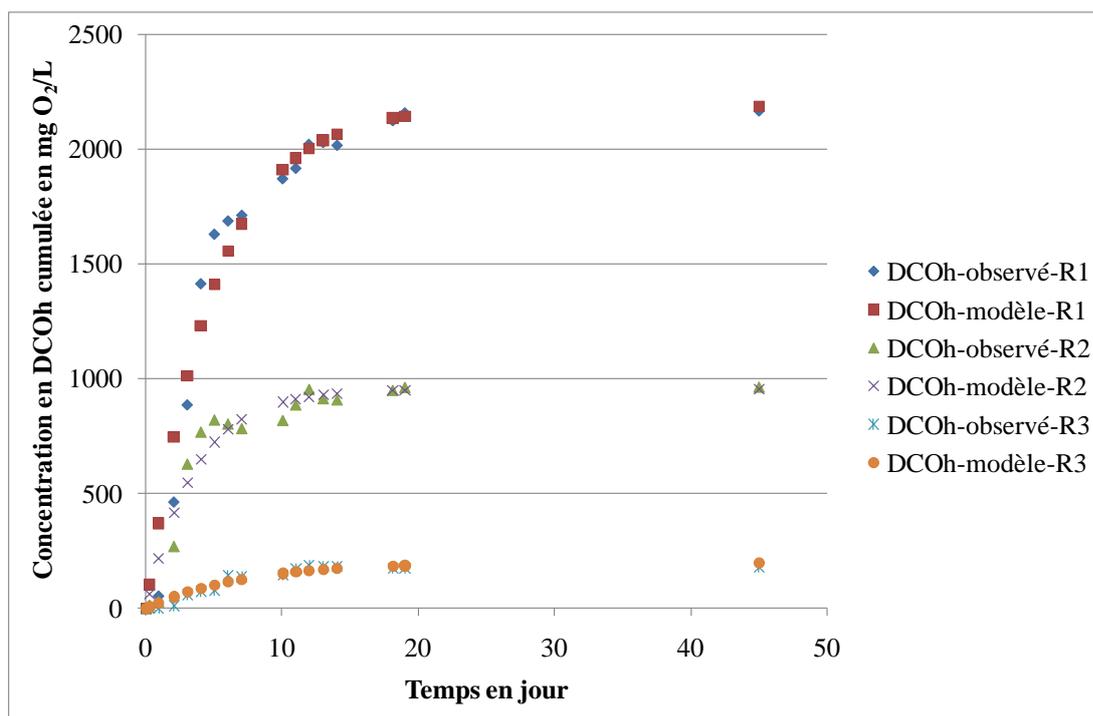


Figure 51 : Comparaison de la vitesse d’hydrolyse avec un modèle de premier ordre pour R1, R2, R3.

Tableau 51 : Paramètres du modèle de premier ordre pour les essais R1, R2 et R3.

	Unité	R1	R2	R3
k_h	j^{-1}	0,207	0,284	0,146
S_{max}	mgO ₂ /L	2187	952	198

III.2.2 Mesure de la vitesse d'hydrolyse

La dégradation de la fraction particulaire d'un déchet peut être suivie à partir des essais décrits précédemment. Les constantes d'hydrolyse mesurées traduisent une cinétique du premier ordre par rapport au substrat, mais il s'agit de constantes mesurées dans des conditions de fonctionnement où seule cette concentration en substrat varie (il s'agit donc de constantes de vitesse apparentes). Dans cette partie, nous étudions plus spécifiquement l'influence d'un certain nombre de paramètres sur cette vitesse d'hydrolyse, à savoir :

- L'influence des concentrations en inoculum ;
- L'influence du pH ;
- L'influence de la teneur en acides gras volatils (AGV) ;
- L'influence de la viscosité/teneur en matière sèche ;

III.2.2.1 Influence de la concentration en inoculum

Cette série d'expériences a été réalisée à différentes concentrations en substrat (fraction non soluble des drèches, FNSOL) et en biomasse. Les plages de concentration testées sont de 2 à 8gMV/L pour l'inoculum, et de 1 à 4gMV/L (soit de 1,5 à 6gDCO/L) pour les drèches. Pour chaque concentration en biomasse, un témoin sans drèche a été réalisé afin de retrancher à la production de méthane observée celle du témoin. Pour chaque essai, la constante d'hydrolyse apparente k_h ainsi que la concentration en DCO hydrolysée maximum S_{max} ont été calculées (Tableau 52, et courbes correspondantes, Figure 52).

Tableau 52 : Résumé des essais sur l'influence des concentrations en substrat et inoculum

Réacteur	Volume mL	[X] gMV/L	Drèches (FNSOL)		S/X gMV/gMV	k_h j^{-1}	S_{max} gDCO/L	Biodégradabilité %
			gMV/L	gDCO/L				
F1	567	2,01	1,00	1,515	0,50	0,161	0,648	42,7%
F2	570	2,01	2,00	3,025	1,00	0,150	1,288	42,5%
F3	567	3,99	1,00	1,515	0,25	0,122	0,547	36,1%
F4	567	3,99	2,00	3,025	0,50	0,247	1,175	38,8%
F5	571	3,99	4,00	6,05	1,00	0,207	2,52	41,6%
F6	571	8,00	1,00	1,515	0,125	0,388	0,619	40,8%
F7	569	8,00	2,00	3,025	0,25	0,277	1,161	38,3%
F8	570	8,00	4,00	6,05	0,50	0,191	2,5	41,3%

Les résultats obtenus indiquent que la constante d'hydrolyse varie entre 0,122 et 0,388 j^{-1} . A l'exception de l'essai F3, il semble que pour une même quantité de biomasse active X, la constante d'hydrolyse soit fonction de la valeur de S (Figure 53).

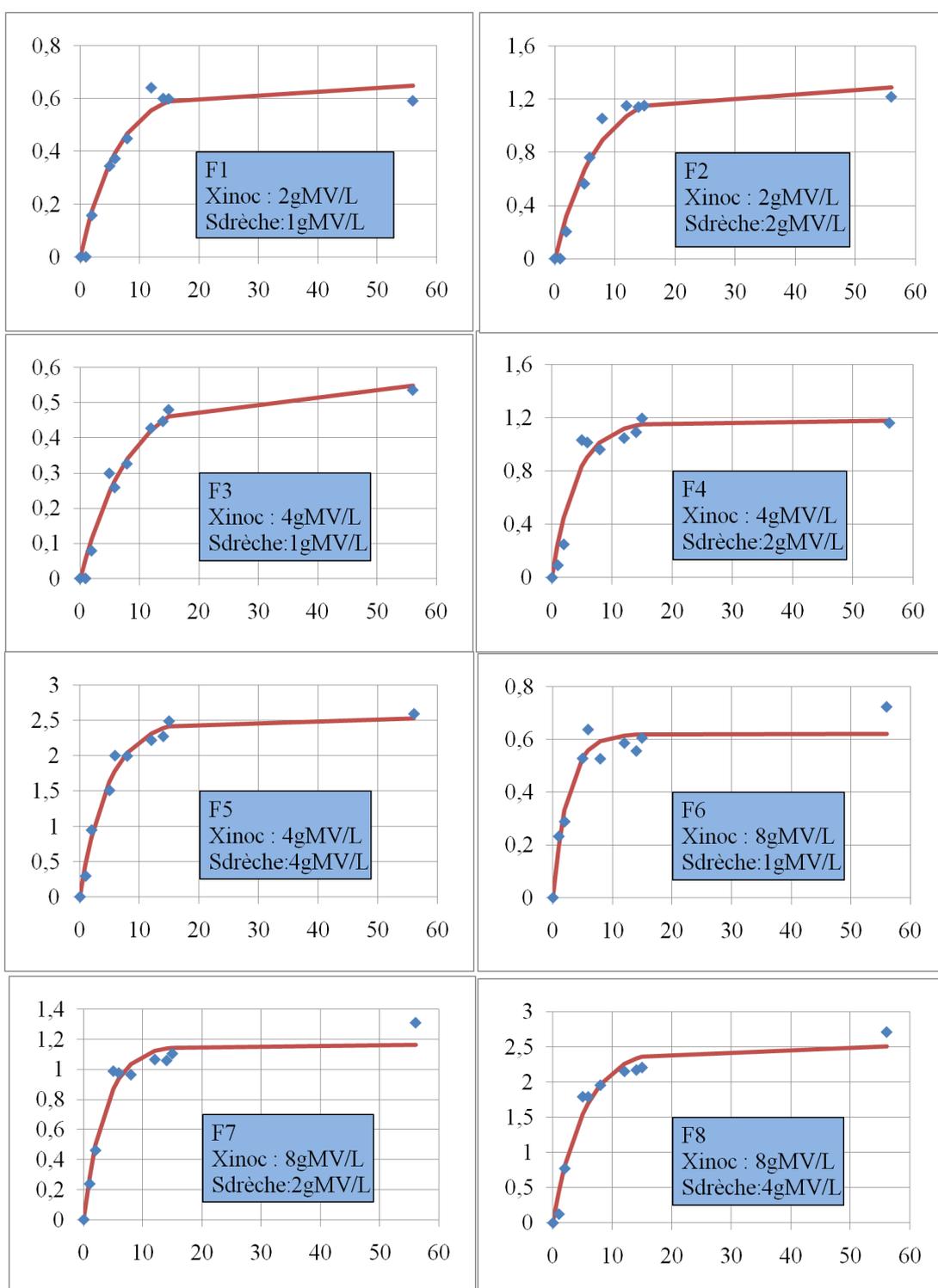


Figure 52 : Hydrolyse de la DCO à différentes concentrations en substrat et en inoculum, et cinétiques du premier ordre associées en rouge (ordonnée : DCO hydrolysée en g/L, abscisse : temps en j).

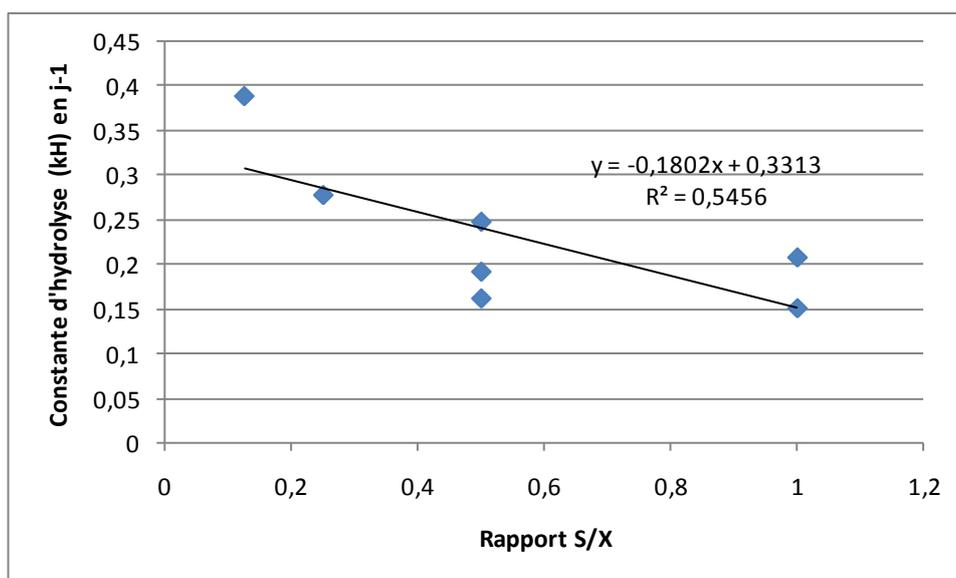


Figure 53 : Relation entre le rapport S/X et la constante d'hydrolyse

La relation inverse entre le rapport S/X et la constante d'hydrolyse avec un coefficient de corrélation de 0,54 semble nous indiquer que la réaction d'hydrolyse est également limitée par la concentration en bactérie. Plus on rajoute de biomasse active plus cette vitesse est importante dans une fourchette de valeur du rapport S/X de 0,125 à 1. Nous notons cependant qu'il existe un écart important entre les 3 résultats obtenus pour une valeur de S/X=0,5, ce qui peut également indiquer une importante marge d'erreur expérimentale. C'est pourquoi nous commenterons dans la suite l'influence de la concentration en biomasse à partir d'un plus grand nombre d'essais expérimentaux.

III.2.2.2 Influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse

Dans cette série d'expériences, nous étudions l'influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse. Les valeurs de pH étudiées vont de 5 à 8. La solution où se déroule la réaction est une solution tampon ajustée à pH 5, 6, 7 ou 8. De plus, ce pH a été ajusté au moyen de soude. L'essai à pH 7 a été réalisé en triplicata. Pour chaque pH, un réacteur témoin sans drèche a été mis en œuvre afin de retrancher à la production de méthane celle due à l'activité endogène des boues. Les conditions expérimentales pour chaque test, ainsi que les taux ultimes d'hydrolyse et la constante de vitesse apparente sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 53). Les allures des courbes d'hydrolyse indiquent qu'un modèle d'ordre 1 par rapport à la concentration en substrat permet de rendre compte de la dynamique de

dégradation (Figure 54). Pour les 3 essais réalisés à pH=7, la valeur moyenne obtenue est de $0,155 \pm 0,01$. Ceci nous indique que la différence observée avec les résultats obtenus pour les autres valeurs du pH est significative. Nous pouvons en déduire la séquence suivante pour l'optimum de la vitesse d'hydrolyse : pH 7 > pH 8 > pH 6 > pH 5.

Tableau 53 : Résumé des essais sur l'influence du pH

Réacteur	Volume des réacteurs mL	[X]		Drèches (FNSOL)		pH	k_h j ⁻¹	S_{max} gDCO/L	Biodégradabilité %BD
		gMV/L	gMV/L	gMV/L	gDCO/L				
F1	569	4	4	5,54	5	0,0458	1,897	34,1%	
F2	572	4	4	5,54	6	0,0922	2,829	50,9%	
F3	572	4	4	5,54	7	0,158	3,065	55,2%	
F4	570	4	4	5,54	7	0,144	2,972	53,6%	
F5	569	4	4	5,54	7	0,164	3,037	54,8%	
F6	571	4	4	5,54	8	0,126	2,844	51,2%	

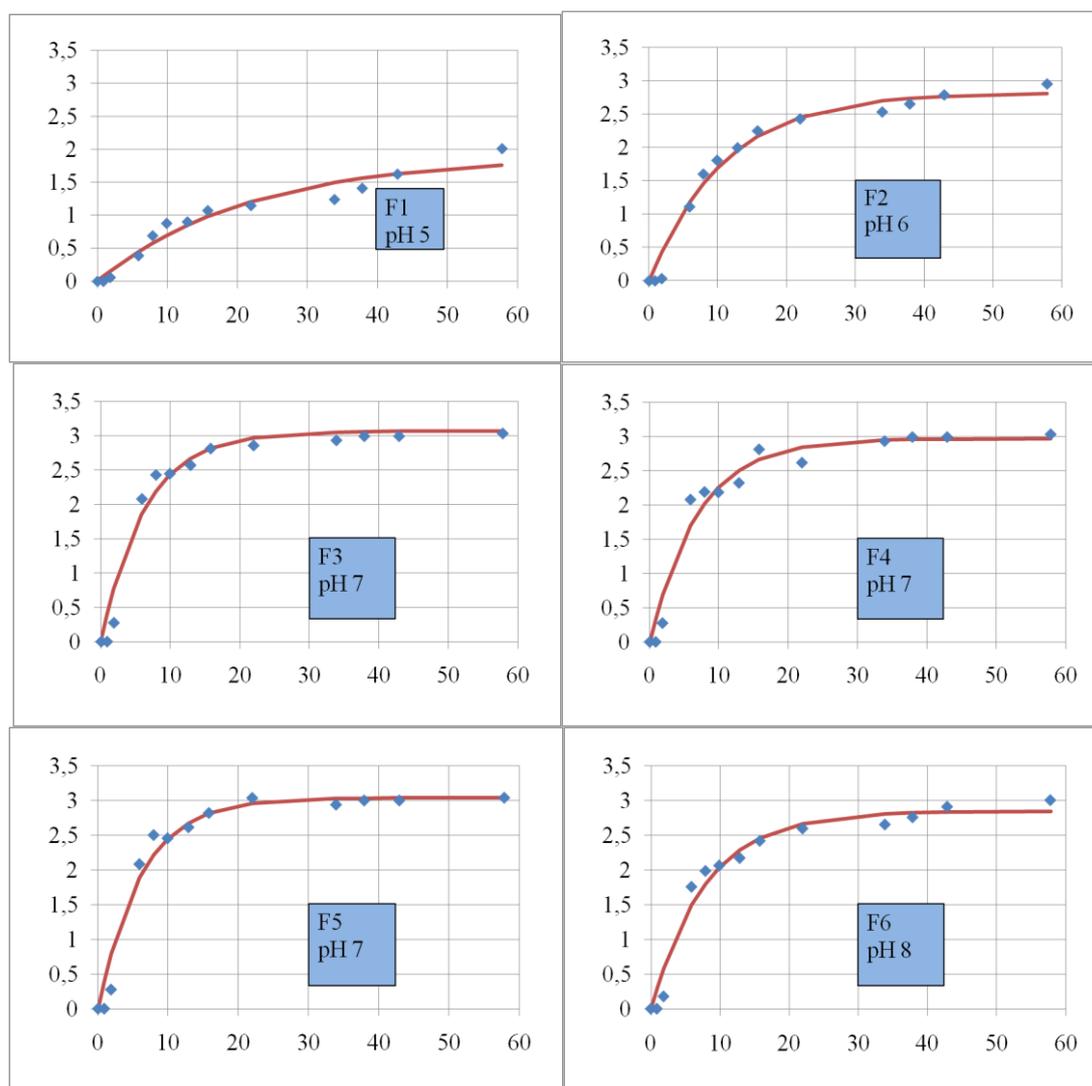


Figure 54 : Hydrolyse de la DCO à différentes valeurs du pH, et cinétique du premier ordre associée en rouge (ordonnée : DCO hydrolysée en g/L, abscisse : temps en j).

D'après les résultats obtenus reportés sur la Figure 52, le pH a une forte influence sur la valeur de la constante d'hydrolyse. Un graphique représentant la valeur de cette constante en fonction du pH est reporté ci-dessous :

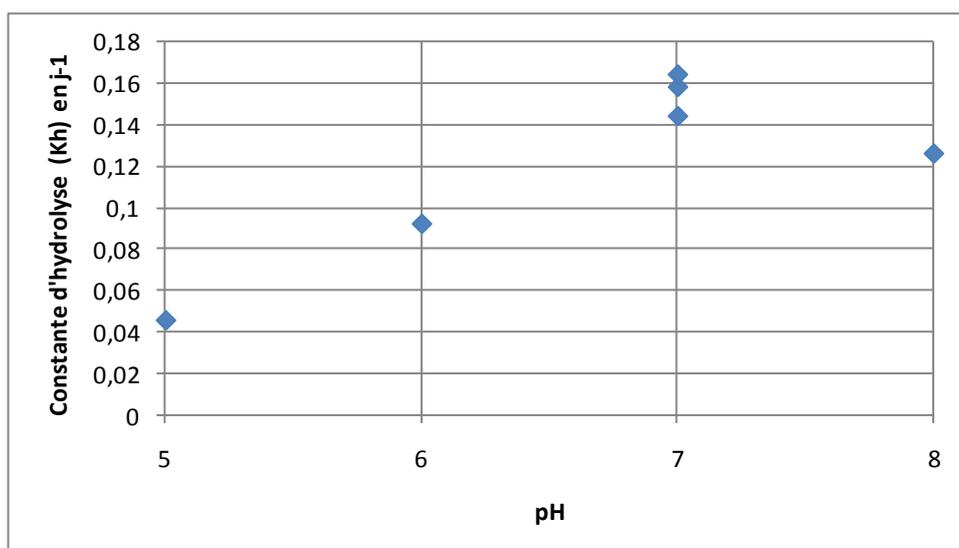


Figure 55 : Constante d'hydrolyse Kh en j⁻¹ en fonction du pH.

Cette tendance sur l'influence du pH est confirmée par les données de la littérature. Il est reporté par P.-J He et *coll.* en 2007 que la séquence pH 7 > pH 8 > pH9 > pH6 > pH5 est trouvée pour avoir un optimum d'activité hydrolytique. Elefsiniotis et *coll.* en 1996 a montré que l'augmentation du pH de 5,1 à 6,1 augmentait également le taux d'hydrolyse.

Pour la plage de pH entre 5 et 7, la relation entre le pH et la constante d'hydrolyse semble linéaire :

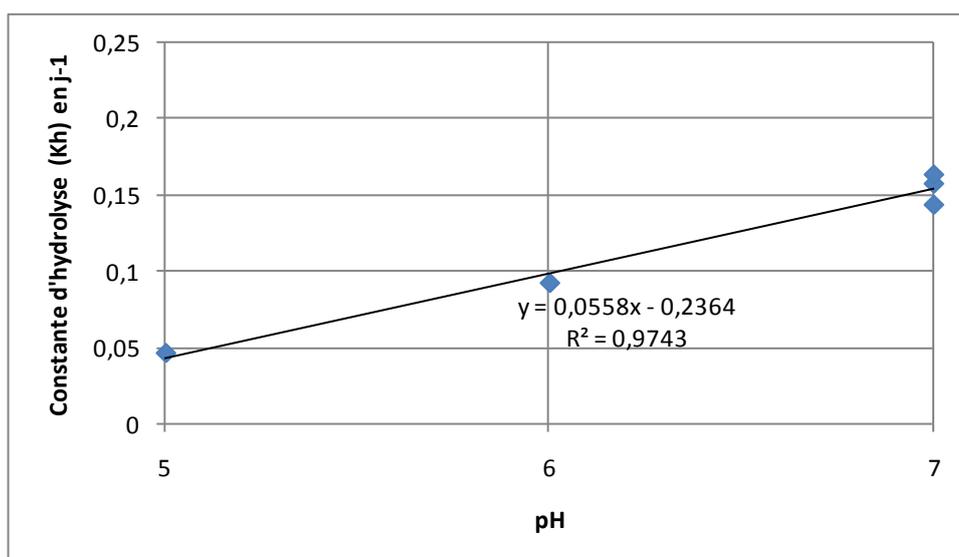


Figure 56 : Relation entre le pH et la constante d'hydrolyse avec la courbe de tendance associée, l'équation correspondante et le coefficient de corrélation.

Dans la gamme de pH 5 à 7, nous pouvons donc écrire la relation suivante :

$$k_h = k_{h,7} \times f(pH)$$

$$\text{Avec } f(pH) = 0,360 pH - 1,525$$

$$\text{Et } k_{h,7} = 0,155 \text{ j}^{-1}.$$

Soit

$$k_h = 0,0558 pH - 0,236$$

Ces résultats de l'influence du pH (de 5 à 7) sont confirmés par la littérature notamment par une relation similaire trouvée par Veeken et *coll.* en 2000 :

$$k_h = 0,0048 pH - 0,172$$

III.2.2.3 Influence des AGV

Dans cette série d'expériences, nous étudions l'influence des AGV et tout particulièrement de l'acide acétique et propionique sur la vitesse d'hydrolyse.

Une première série d'expérience a été conduite sur une gamme de concentration d'acide acétique de 0 à 50g/L. La solution où se déroule la réaction est tamponnée à 7. Les conditions expérimentales pour chaque test, ainsi que les taux ultimes d'hydrolyse et la constante de vitesse apparente sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 54). Les allures des courbes d'hydrolyse sont reportées sur la Figure 57.

Tableau 54 : Résumé des essais sur l'influence de l'acide acétique

Réacteur	Volume des réacteurs mL	[X] gMV/L	Drèches (FNSOL)		HAc g/L	kh j ⁻¹	Smax	
			gMV/L	gDCO/L			gDCO/L	%BD
F1	571	4,01	4,10	6,39	0	0,231	3,00	46,9%
F2	569	4,01	4,10	6,39	2	0,218	2,975	46,5%
F3	571	4,01	4,10	6,39	3	0,225	3,097	48,4%
F4	571	4,01	4,10	6,39	4	0,227	3,114	48,7%
F5	571	4,01	4,10	6,39	6	0,225	3,203	50,1%
F6	572	4,01	4,10	6,39	10	ND	ND	ND
F7	571	4,01	3,77	5,86	5	0,245	2,92	49,8%
F8	567	4,01	3,77	5,86	15	ND	ND	ND
F9	566	4,01	3,77	5,86	25	ND	ND	ND
F10	567	4,01	3,77	5,86	50	ND	ND	ND

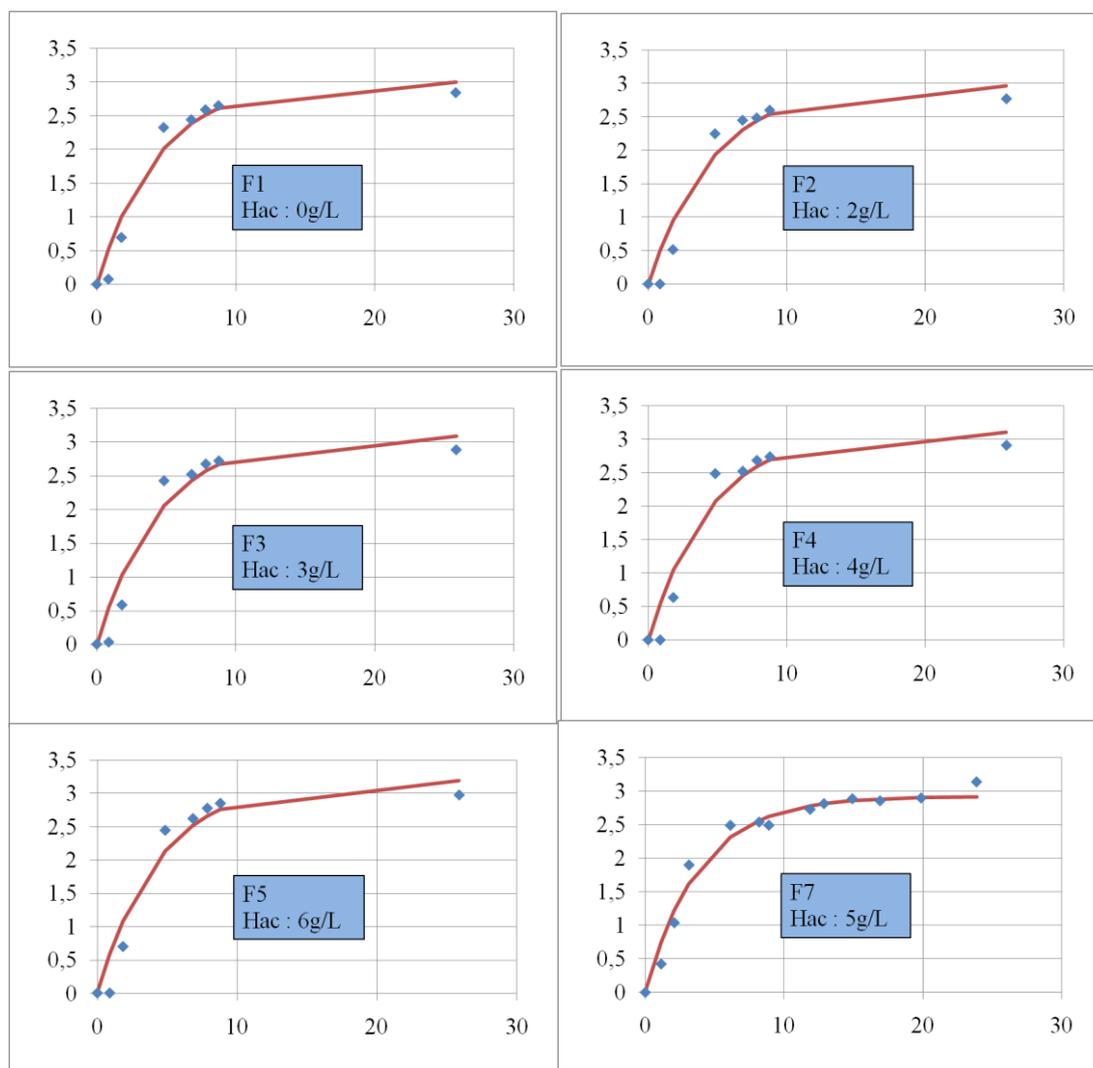


Figure 57 : Hydrolyse de la DCO à différentes valeurs d'acide acétique, et cinétique du premier ordre associée (ordonnée : DCO hydrolysée en g/L, abscisse : temps en j).

D'après les résultats obtenus, entre 2 et 6g/L d'acide acétique, les valeurs des constantes d'hydrolyse ont une valeur comprise entre 0,218 à 0,245 j^{-1} et semblent être similaires. Le triplica réalisé à pH 7, dans l'expérience précédente nous indique des écarts-type concernant la vitesse d'hydrolyse de 8,3% soit des différences non significatives pour ces valeurs de constantes d'hydrolyse. Nous pouvons donc conclure sur la non influence des AGV sur la vitesse d'hydrolyse entre 2 et 6 g/L d'acide acétique à pH 7. Ces résultats sont confirmés par la littérature notamment par Veeken et *coll.* en 2000 qui démontra dans une gamme de concentration pour les AGV (avec un rapport acétate:propionate:butyrate:valerate

de 0,51:0,21:0,22:0,06) entre 3 et 30g_{DCO}.L⁻¹ la non influence significative sur la vitesse d'hydrolyse.

A partir de 10g/L d'acide acétique, nous observons des valeurs de constantes d'hydrolyse inhabituelles et des biodégradabilités du substrat aberrantes de plus de 100%. Ces données sont, à priori, dues principalement à l'imprécision induite par la méthode de calcul employée ici pour quantifier la DCO hydrolysée. En effet, une erreur de ±3% sur la DCO et de ±3% sur le biogaz mesuré entraîne pour des valeurs supérieures à 10g/L d'AGV des erreurs potentiels cumulées de 600mgO₂/L sur une seule mesure de DCO ; or les mesures effectuées sur la DCO hydrolysées sont dans cette gamme de mesure (entre 0,1 et 2g/L de DCO hydrolysée). Nous trouvons ici une limite de cette méthode de détermination de la DCO hydrolysée.

Cette limite à la détermination de la DCO hydrolysée pour des fortes valeurs de concentration d'AGV est d'autant plus dommageable que la méthanogénèse semble n'être inhibée qu'à partir d'une concentration de 15g/L d'acide acétique (Figure 58).

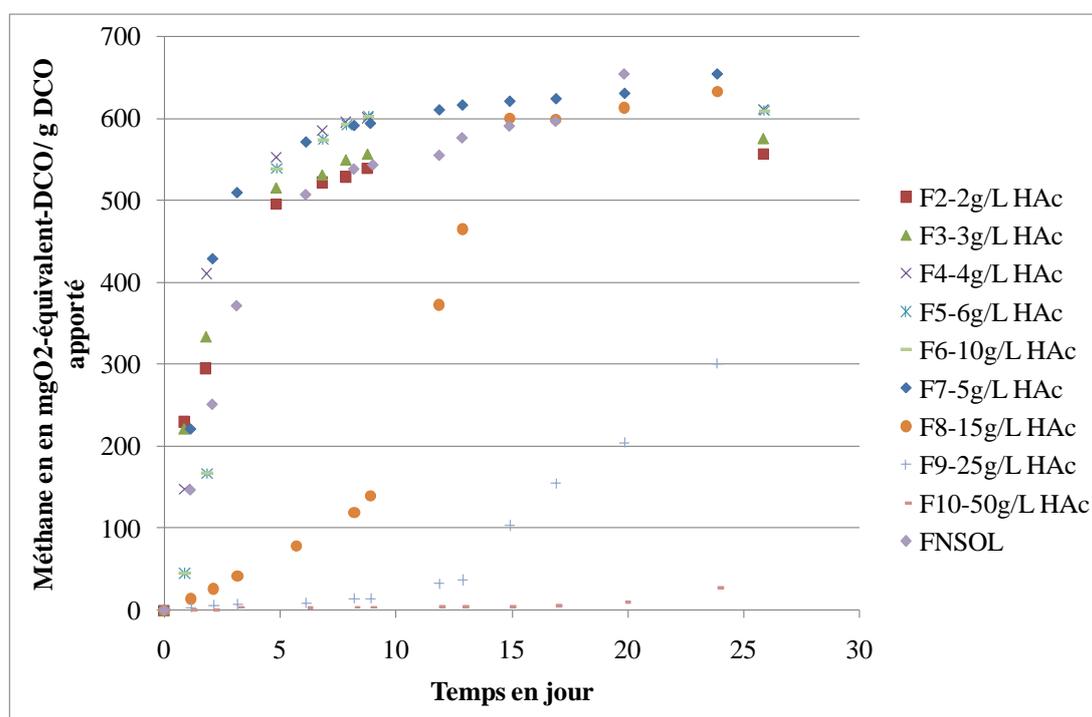


Figure 58 : Production de méthane par gramme de DCO apporté pour différentes concentrations d'acide acétique.

Le même type d'expériences ont été menées pour l'acide propionique dans une gamme de concentration de 1 à 10g/L.

Tableau 55 : Résumé des essais sur l'influence de l'acide propionique

Réacteur	Volume des réacteurs mL	[X] gMV/L	Drèches (FNSOL) gMV/L gDCO/L		Hpr g/L	kh j ⁻¹	Smax gDCO/L	%BD
F0	569	4,01	3,77	5,86	0	0,209	3,134	53,4%
F1	571	4,01	3,77	5,86	1	0,212	2,542	43,3%
F2	567	4,01	3,77	5,86	3	0,285	2,225	37,4%
F3	566	4,01	3,77	5,86	5	0,253	2,728	46,5%
F4	567	4,01	3,77	5,86	10	ND	ND	-

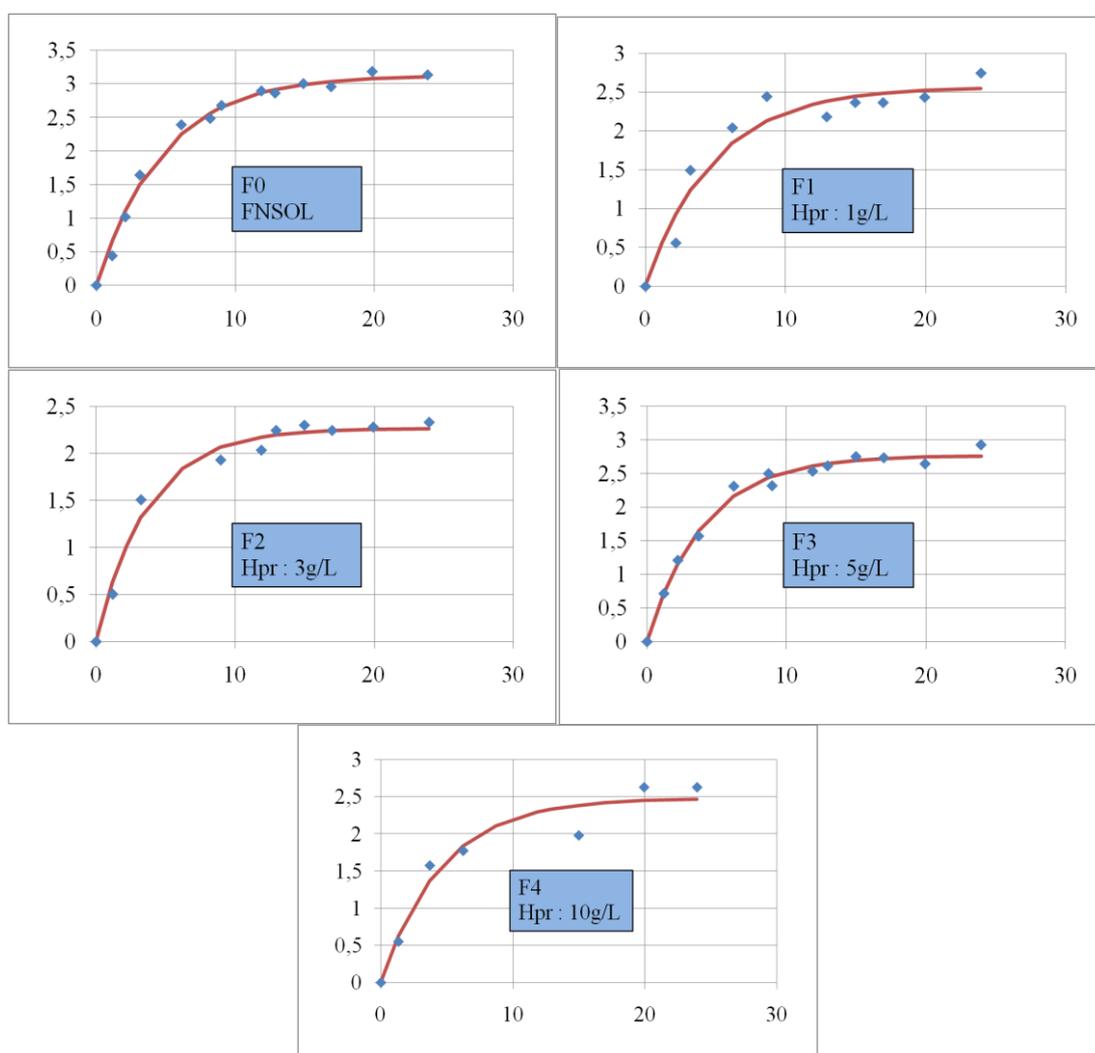


Figure 59 Hydrolyse de la DCO à différentes valeurs d'acide propionique, et cinétique du premier ordre associée (ordonnée : DCO hydrolysée en g/L, abscisse : temps en j).

D'après les résultats obtenus, il est difficile de percevoir une influence quelconque de l'acide propionique sur la vitesse d'hydrolyse. En effet les valeurs des constantes d'hydrolyse entre 0,209 et 0,285 j^{-1} sans qu'une tendance claire puisse s'établir entre ces valeurs et l'ajout de d'acide propionique. A l'inverse pour ces mêmes concentrations, nous observons clairement une inhibition de la méthanogénèse (Figure 60).

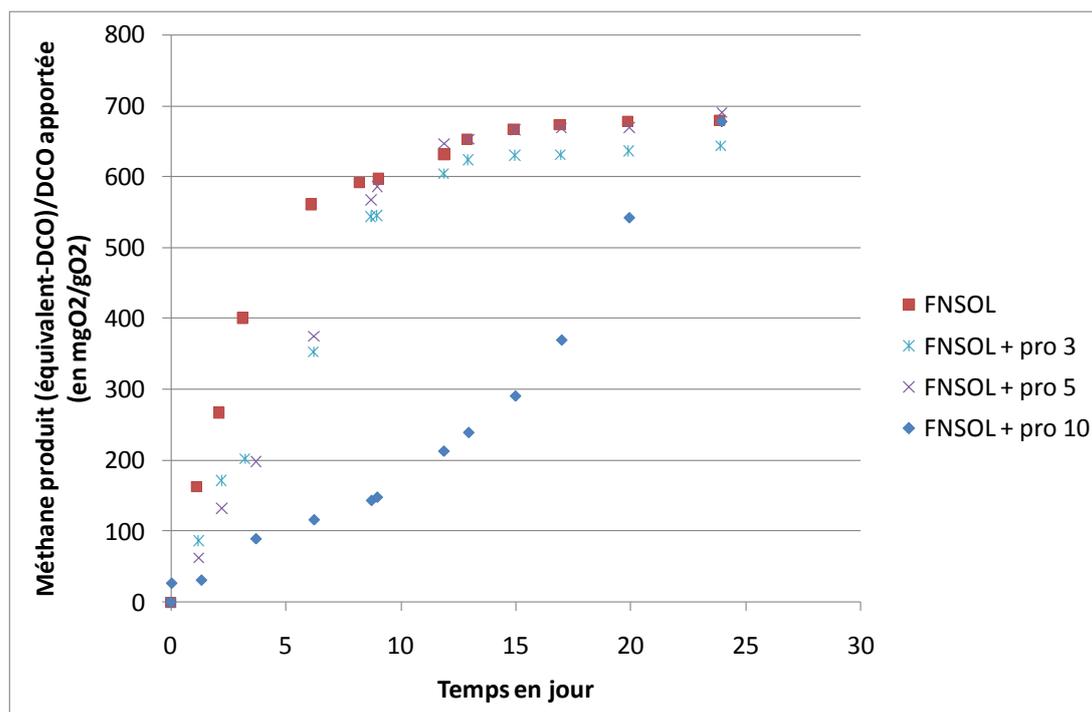


Figure 60 : Méthane produit pour différente concentration d'acide propionique

Malgré une inhibition de la méthanogénèse, il semble que l'hydrolyse ne soit pas inhibée par l'acide propionique. Cela montre, a priori, une inhibition différentielle entre la méthanogénèse et l'hydrolyse et d'autre part, l'indépendance entre la mesure de la DCO hydrolysée et la production de méthane.

III.2.2.4 Influence de la viscosité/teneur en matière sèche

Le principe du test est d'estimer l'influence de la viscosité sur la vitesse d'hydrolyse. L'hydrolyse étant réalisée au moyen d'enzymes. Il a été démontré que la viscosité entre 1mPa.s et 3mPa pouvait influencer sur l'activité enzymatique (Uribe S. et Sampedro J., 2003⁴).

⁴ Measuring Solution Viscosity and its Effect on Enzyme Activity. Biol. Proced. Online 2003;5(1): 108-115.

Le polyacrylamide a permis d'augmenter la teneur en matière sèche et la viscosité du milieu. La teneur en matière sèche et la viscosité ont été mesurées une fois l'ensemble des constituants du milieu réactionnel ajouté. Un témoin sans drèche a été mis en œuvre pour s'assurer de la non influence du polyacrylamide sur le témoin froid.

Tableau 56 : Résumé des essais sur l'influence de la viscosité/teneur en

Réacteur	Volume des réacteurs	[X]	Drèches (FNSOL)		Poly-acrylamide	Taux de matière sèche	Viscosité du milieu réactionnel	kh	Smax	BD
	mL	gMV/L	gMV/L	gDCO/L	g/L	gMS/kgMF	mPa.s	j ⁻¹	gDCO/L	%BD
F1	568	2,01	1,98	2,97	0	11,2	1,23	0,112	2,19	73%
F2	567	2,01	1,98	2,97	1	11,9	1,40	0,124	1,85	62%
F3	570	2,01	1,98	2,97	5	16,7	6,67	0,114	2,10	70%
F4	575	2,01	1,98	2,97	10	20,2	13,2	0,110	2,12	71%
F5	571	2,01	1,98	2,97	20	30,0	26,4	0,119	2,13	71%

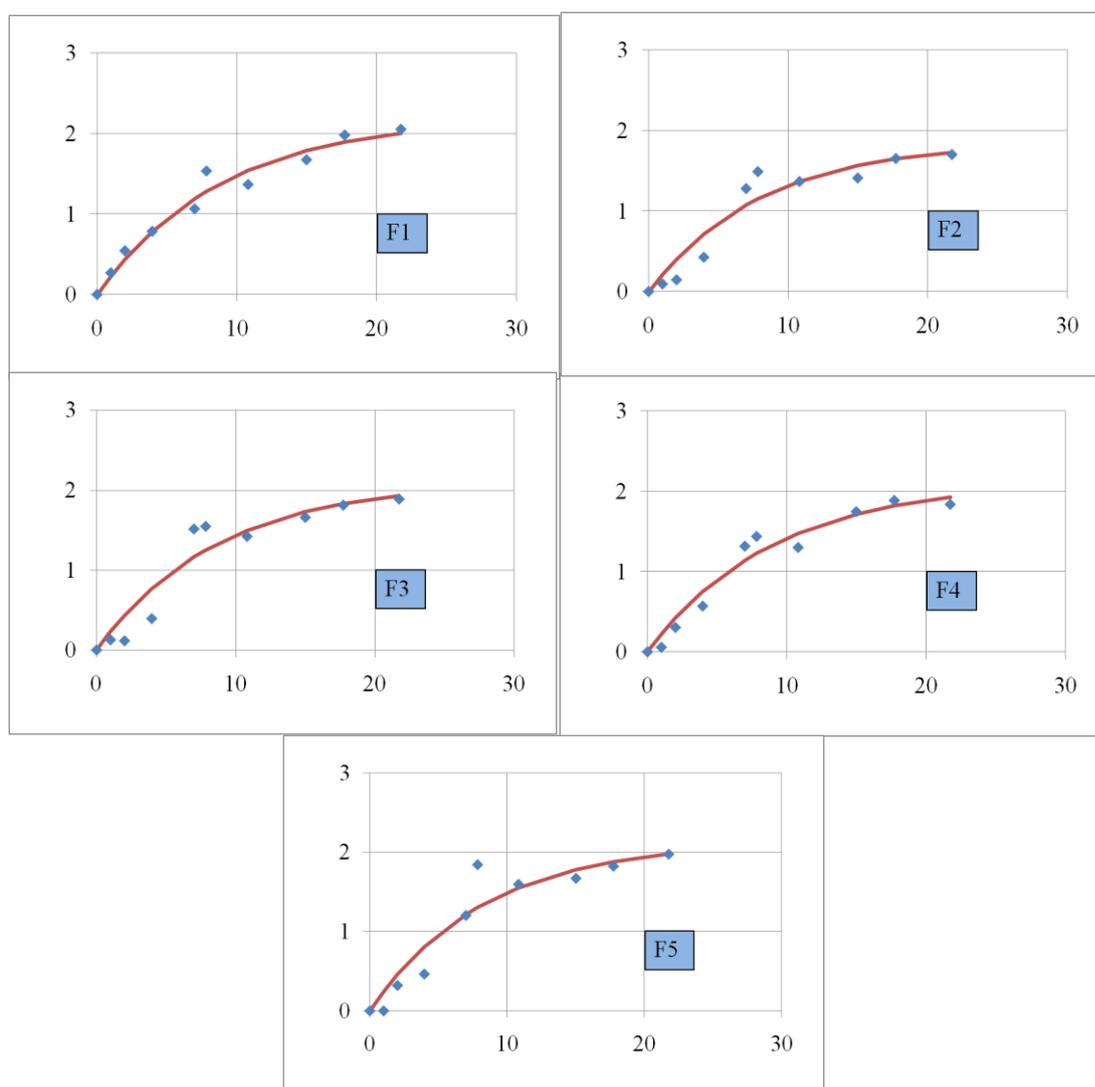


Figure 61 : Hydrolyse de la DCO à différentes valeurs de viscosité et teneur en matière sèche, et cinétique du premier ordre associée (ordonnée : DCO hydrolysée en g/L, abscisse : temps en j).

D'après les résultats obtenus, nous n'observons pas d'influence évidente de la viscosité (de 1mPa à 26mPa) et de la teneur en matière sèche (de 11,2 gMS/kgMF à 30,0 gMS/kgMF) sur les constantes d'hydrolyse dont les valeurs vont de 0,110 à 0,124 j⁻¹.

III.2.2.5 Modèle cinétique pour l'hydrolyse

A partir des données expérimentales, nous avons pu observer l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la vitesse d'hydrolyse. Dans tous les cas, la vitesse de dégradation dans des conditions données s'apparente à une cinétique d'ordre 1 dont nous avons pu calculer la valeur de la constante de vitesse apparente.

Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité d'inoculum peut avoir une influence sur la constante de vitesse apparente ;
- La teneur en AGV, en deçà d'une certaine concentration, ne semble pas avoir d'effet sur la vitesse d'hydrolyse ;
- Le pH a un effet qu'il est possible de représenter par une fonction linéaire entre 5 et 7.
- La viscosité, dans la gamme étudiée, ne semble pas avoir une influence sur la vitesse d'hydrolyse.

L'objectif de cette partie est de conduire une réflexion autour de l'influence de la concentration en biomasse sur la vitesse d'hydrolyse à pH=7. Nous avons vu en effet que cette influence était difficile à établir dans la gamme étudiée compte-tenu des écarts expérimentaux. Nous reprenons donc dans cette partie l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à pH=7 et à des quantités variables de teneur en substrat et en biomasse.

III.2.2.5.1 Modélisation de la vitesse d'hydrolyse à pH=7

L'ensemble des résultats obtenus à pH=7 à des concentrations variables en substrat biodégradable S_{max} et en biomasse X sont repris ci-dessous (Tableau 57).

Tableau 57 : Résumé des conditions et des valeurs de vitesses d'hydrolyse initiales observées et calculées.

Réacteur	$[X]$	S_{max}	k_h	V_{ini} apparente	V_{ini} Contois ^A
	gMV/L	gDCO/L	j ⁻¹	gDCO/(L.j ⁻¹)	gDCO/(L.j ⁻¹)
R1	2,00	2,187	0,207	0,453	0,338
R2	2,00	0,952	0,284	0,270	0,147
R3	2,00	0,198	0,146	0,029	0,031
F1*	2,01	0,648	0,161	0,104	0,100
F2*	2,01	1,288	0,150	0,193	0,199
F3*	3,99	0,547	0,122	0,067	0,085
F4*	3,99	1,175	0,247	0,290	0,182
F5*	3,99	2,52	0,207	0,522	0,389
F6*	8,00	0,619	0,388	0,240	0,096
F7*	8,00	1,161	0,277	0,322	0,179
F8*	8,00	2,5	0,191	0,478	0,386
F3**	4,00	2,972	0,158	0,470	0,459
F4**	4,00	3,037	0,144	0,437	0,469
F5**	4,00	2,844	0,164	0,466	0,439
F1***	4,01	3,00	0,231	0,693	0,464
F0****	4,01	3,134	0,209	0,655	0,484

*Expériences sur réalisées sur le rapport S/X. **Expériences réalisées à pH7. ***Témoin pour l'influence de l'acide acétique. **** Témoin pour l'influence de l'acide propionique.

$$^A V_{h,Contois} = 1342 \frac{S_{max}}{6457 + (S_{max}/X)}$$

A partir de ces données, la question est de savoir si la quantité de biomasse (X) a une influence sur la constante de vitesse apparente de premier ordre k_h .

Dans premier temps, un test d'analyse de la variance à un facteur (ANOVA) a été réalisé à partir des différents essais à des concentrations de 2, 4 et 8 g/L de biomasse. Un premier test, effectué avec l'ensemble des données, ne permet pas de conclure ($F_{obs} = F_{critique}$ pour un seuil de risque de 0,05, ce qui est le cas où il n'est pas possible de trancher).

Néanmoins, nous avons réalisé un second calcul en omettant d'inclure la valeur obtenue sur l'essai F6 ($k_h=0,388 \text{ j}^{-1}$) en raison de la valeur anormalement élevée de ce résultat. Le test ANOVA révèle alors une valeur de $F_{\text{obs}}=0,69$, très inférieure à $F_{\text{critique}}=3,59$. Nous en concluons que la teneur en biomasse X n'a pas d'influence significative sur la valeur de la constante de vitesse apparente.

Dans un second temps, nous avons cherché à savoir si le rapport S_{max}/X pouvait avoir un effet sur la vitesse d'hydrolyse V_h , via l'utilisation d'un modèle de Contois :

$$V_{h,\text{Contois}} = V_{\text{max}} \frac{S_{\text{max}}X}{k_X + (S_{\text{max}}/X)}$$

Nous avons donc cherché les paramètres du modèle de Contois qui nous permettrait de représenter au mieux les vitesses initiales observées ($V_{\text{ini,obs}} = k_h S_{\text{max}}$) au modèle. Ces paramètres ont été obtenus par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le modèle et les valeurs observées. Les résultats (également repris dans le Tableau 57) indiquent que le modèle de Contois correspondant le mieux est le suivant :

$$V_{h,\text{Contois}} = 1342 \frac{S_{\text{max}}}{6457 + (S_{\text{max}}/X)}$$

Ce modèle permet d'obtenir une assez bonne corrélation avec les vitesses observées (voir Figure 62). Cependant, si le résultat semble satisfaisant d'un point de vue numérique, les paramètres obtenus pour V_{max} et k_X présentent des valeurs telles que dans le cas de nos essais, $S_{\text{max}}/X \ll k_X$ et donc :

$$V_{h,\text{Contois}} = 1342 \frac{S_{\text{max}}}{6457 + (S_{\text{max}}/X)} \approx 1342 \frac{S_{\text{max}}}{6457} \approx 0,208 S_{\text{max}}$$

En d'autres termes, le modèle de Contois dans le cas présent s'apparente à un cas de figure où l'on se trouve en excès de biomasse, et donc à tout moment dans une cinétique apparente d'ordre 1 par rapport au substrat : il apporte donc assez peu d'informations par rapport à un modèle d'ordre 1.

En conclusion, il semble que pour un pH donné, un modèle d'ordre 1 soit suffisant pour rendre compte de la valeur de la vitesse. La variabilité observée sur la valeur de la constante de vitesse est apparemment liée à la variabilité entre les essais expérimentaux.

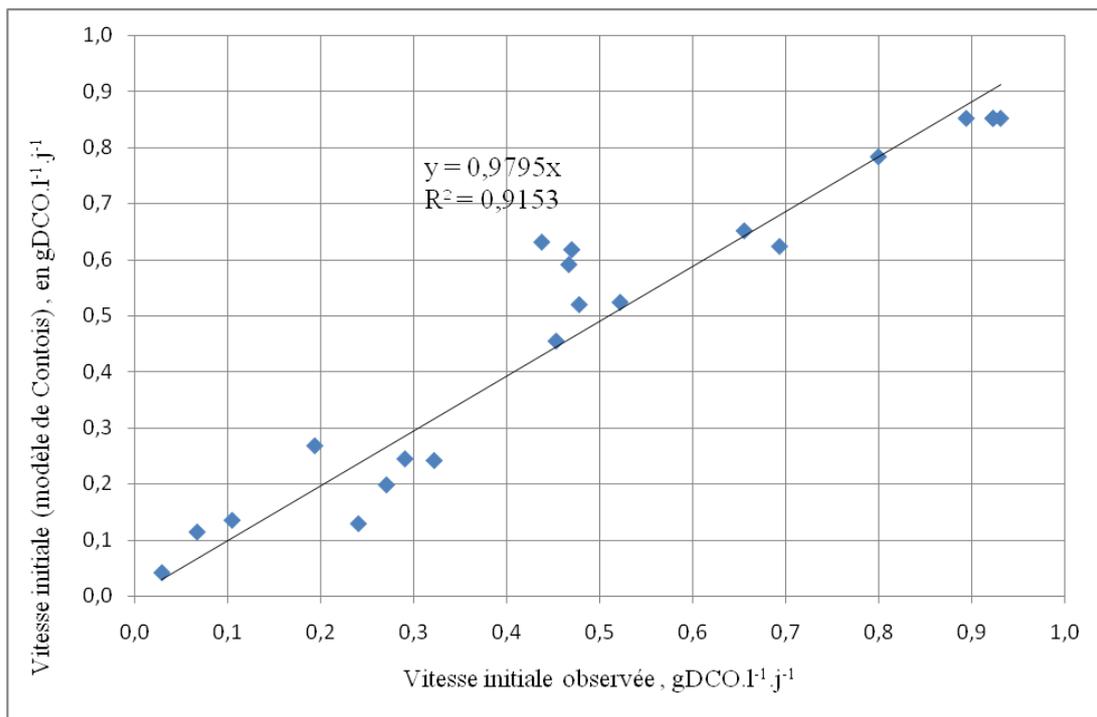


Figure 62 : Corrélation entre les vitesses initiales calculées avec le modèle de Contois et les vitesses initiales observées.

Nous pouvons donc considérer à partir de ces différents tests que la teneur en biomasse n'influence pas la valeur de la constante de vitesse apparente, et que l'on peut considérer qu'à pH=7, $k_{h,7}$ est égale à la moyenne des vitesses mesurées :

$$k_{h,7} = 0,209 \pm 0,058 \text{ j}^{-1}$$

III.2.2.5.2 Conclusions et modèle retenu pour le dimensionnement

L'analyse des résultats globaux permet de retenir que parmi l'ensemble des paramètres étudiés, seuls la concentration en substrat biodégradable initiale X_b et le pH ont une influence sur la vitesse d'hydrolyse.

Les autres paramètres (teneur en différents acides organiques, concentration en biomasse, viscosité) ne permettent pas d'obtenir des écarts significatifs.

Par conséquent, nous proposons d'utiliser une cinétique d'ordre 1 par rapport à la quantité de substrat biodégradable :

$$V_h = k_h X_b$$

Dans laquelle k_h est la constante d'hydrolyse, qui dépend du pH selon l'expression établie plus haut entre pH=5 et pH=7 :

$$k_h = k_{h,7} \times f(pH)$$

Avec $f(pH) = 0,360pH - 1,525$

III.2.3 Mesure du rendement en biomasse

Dans la présente étude, nous avons concentré nos essais sur l'analyse de l'influence des principaux paramètres environnementaux sur la vitesse d'hydrolyse de la matière organique en conditions anaérobies. La plupart de ces essais ont été réalisés en réacteur discontinu, et avec une quantité de substrat conduisant à une faible productivité de biomasse, ce qui nous a conduits implicitement à considérer la concentration en biomasse comme une constante.

Le dimensionnement d'une installation industrielle nécessite cependant de prendre également en compte d'un point de vue global qu'une certaine fraction de ce substrat est convertie en biomasse. Le rendement en biomasse Y lors d'une réaction biologique faisant intervenir un substrat S consommé par une biomasse X est défini par la relation suivante :

$$Y = \frac{dX}{dS}$$

Le but de cette expérience est de déterminer ce rendement. Pour cela, nous avons travaillé dans un réacteur fermé (voir conditions expérimentales, Tableau 58) contenant initialement une quantité connue de biomasse. Une quantité connue de substrat (ici, du glucose) est alors ajoutée. Lorsque ce substrat est dégradé, des mesures de la DCO soluble, de la DCO totale et des matières volatiles sont alors réalisées. Cette expérience est répétée 5 fois afin d'obtenir une croissance significative de biomasse.

Tableau 58 : Conditions initiales pour l'expérience sur la détermination du rendement en biomasse.

	Unité	Valeur
Volume	L	5
Solution nutriments	mL	775
Solution oligo-éléments	mL	50
Tampon bicarbonate	mL	260
Inoculum	g _{DCO}	20
Glucose ajouté (par ajout)	g _{DCO}	20

A partir de ces mesures, nous pouvons estimer entre chaque ajout :

- La quantité de DCO soluble qui a été dégradée ;
- La quantité de DCO particulaire qui s'est accumulée dans le réacteur ;
- La quantité de matières volatiles (MV) qui s'est accumulée.

Nous mesurons par ailleurs la production de biogaz et de méthane, ce qui nous permet d'avoir accès à un bilan global sur la DCO dans le réacteur. L'ensemble des résultats est repris ci-dessous (Tableau 59). La DCO particulière est calculée comme étant la différence entre le DCO totale et la DCO soluble.

Tableau 59 : Mesures de la quantité de MV, MS et DCO du réacteur au cours des différents ajouts du substrat (données corrigées des volumes de prélèvements et d'ajouts).

Ajout	MV (g)	MS (g)	DCO totale (g)	DCO soluble (g)	DCO dégradée (g) pour chaque ajout	DCO particulière (g)	Méthane (gDCO)
initial	23,2	51,0	29,8	5,2	-	24,6	-
1	26,2	56,9	32,9	5,5	19,7	27,4	17,9
2	29,0	58,6	35,2	5,2	20,3	30	17,3
3	32,1	60,5	36,8	4,1	21,1	32,7	16,8
4	34,4	61,9	38,9	5,0	19,1	33,9	ND*
5	36,5	58,5	42,2	4,8	20,2	37,4	18,2

*suite à un problème expérimental, la production de biogaz n'a pas été mesurée lors de cet ajout.

Afin d'estimer le rendement en biomasse sur l'ensemble des essais, nous avons tracé l'accroissement de la DCO particulière, ainsi que celui des matières volatiles, en fonction de la DCO dégradée (Figure 63). Nous avons pour cela considéré que la DCO dégradée correspond à la quantité de glucose ajoutée corrigée de la variation de DCO soluble entre le début et la fin de l'essai. Les courbes obtenues indiquent qu'une relation linéaire claire est obtenue.

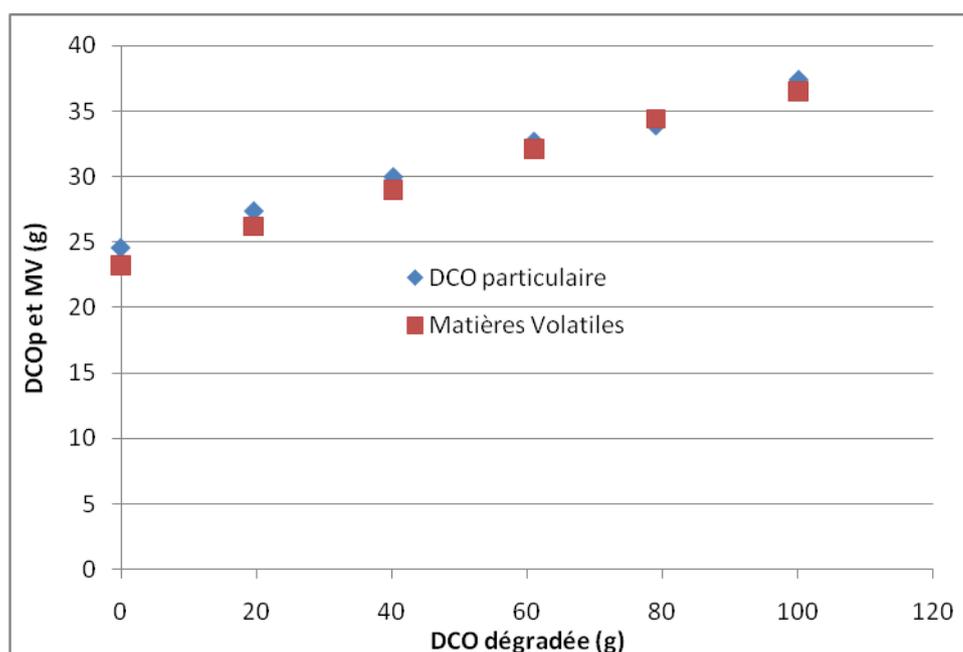


Figure 63 : Détermination du rendement en biomasse par rapport à la DCO dégradée.

Dans l'hypothèse où l'accroissement de la DCO particulaire correspond à de la croissance de biomasse, nous pouvons obtenir la valeur du rendement par interpolation linéaire :

$$Y = 0,123 \text{ gDCO/gDCO}$$

$$Y = 0,135 \text{ gMV/gDCO.}$$

Le bilan global établi sur la DCO n'est possible que pour les ajouts 1, 2, 3, et 5, car la mesure du biogaz n'a pas pu être réalisée pour le cinquième essai. Pour ces 4 ajouts, la quantité de DCO dégradée est de 81,3 g, la quantité de méthane produit correspond (en DCO) à 70,2 g et la quantité de DCO particulaire produite correspond à 11,0 g, soit un bilan global de 81,2 g (perte non significative de 0,12%).

III.3 Eléments de dimensionnement pour la technologie ErgeniumTM

III.3.1 La technologie : concept

La Figure 64 représente de manière schématique une chaîne de traitement de produits organiques solides conforme au procédé ErgeniumTM, dans laquelle, de manière concomitante, des rejets liquides annexes peuvent être traités.

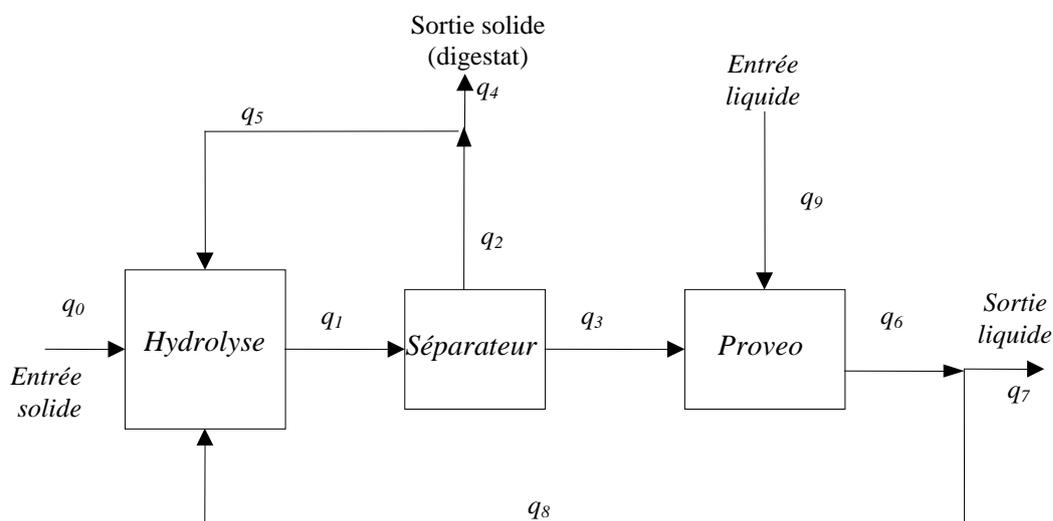


Figure 64 : Représentation schématique de la technologie ErgeniumTM

ErgeniumTM comporte un réacteur d'hydrolyse apte à recevoir des produits organiques solides q_0 à traiter. Le réacteur de méthanisation « Proveo » traite des liquides provenant directement de rejets liquides q_9 , et/ou de la phase liquide q_3 récupérée à la sortie du réacteur d'hydrolyse.

Le séparateur liquide-solide récupère le flux sortant du réacteur d'hydrolyse q_1 au moins partiellement traités à la sortie du réacteur d'hydrolyse, et permet d'obtenir deux flux : l'un plutôt liquide (q_3), l'autre plutôt riche en solides (q_2). La phase liquide q_3 est acheminée en direction du réacteur de méthanisation, où elle est traitée en même temps que les rejets liquides. La phase solide q_2 peut être partiellement réinjectée dans le réacteur (q_5), tandis que les solides traités sont évacués (q_4). La réinjection des solides traités q_5 peut être modulée en

fonction des besoins. Ainsi le réglage des flux de solides traités q_4 , q_5 permet-il d'ajuster le temps de séjour des solides (TSS) dans le réacteur d'hydrolyse.

Le liquide traité q_6 dans le réacteur de méthanisation est caractérisé par une faible teneur en substance organique résiduelle et une alcalinité élevée, dues aux différentes réactions biochimiques qui se sont déroulées lors de la transformation en méthane des composés organiques solubles. Une fraction de liquide traité q_8 issue du liquide traité q_6 à la sortie du réacteur de méthanisation est utilisée pour alimenter le réacteur d'hydrolyse, dans le but d'entraîner les éléments solubilisés issus de l'hydrolyse et de l'acidogénèse. Le niveau d'évacuation des composés organiques acides solubles est ainsi ajusté. Cette réutilisation d'eau traitée permet également de faire remonter le pH dans le réacteur d'hydrolyse. L'alcalinité élevée de la fraction de liquide traité q_8 permet de contrer la baisse d'alcalinité due à l'acidogénèse au sein de la masse de produits organiques solides, et donc de maintenir la vitesse de solubilisation et d'acidogénèse desdits produits organiques solides à un niveau élevé. Le reste de la phase liquide traitée q_7 est évacué hors du système de traitement. Le réglage des flux de liquides traités q_7 , q_8 permet d'ajuster le temps des séjours des liquides (TSL) dans le réacteur d'hydrolyse.

L'utilisation d'un séparateur solide/liquide comme une centrifugeuse permet non seulement de maîtriser le temps de séjour des solides, mais également d'ajuster, via la fraction de solide traité réinjectée q_5 , la teneur en matière sèche dans le réacteur d'hydrolyse, matière sèche parmi laquelle se trouve une densité importante de micro-organismes, ce qui permet d'assurer le l'ensemencement du réacteur.

Cette méthode de traitement permet donc, d'une part, de traiter conjointement des rejets liquides q_9 et solides q_0 par digestion anaérobie, et d'optimiser la phase de traitement des solides en ajustant à la fois le temps de séjour des solides et le temps de séjour des liquides.

Cette technique de traitement concomitante de déchets solides et de rejet liquide fait l'objet d'un dépôt de brevet prioritaire déposée en France le 11 septembre 2007 aux noms conjoints de l'INRA et de NASKEO ENVIRONNEMENT sous le n°FR0757492 intitulée : « *Procédé de traitement en continu de produits organiques solides et installation pour le traitement en continu de produits organiques solides* ».

L'objectif de ce chapitre est de développer, sur la base de nos analyses de la cinétique d'hydrolyse de la matière organique particulaire, un modèle pour la simulation et le

dimensionnement de cette technologie. Ce modèle concerne principalement l'étape d'hydrolyse. D'un point de vue opérationnel, ce modèle permet d'analyser l'influence des différents paramètres de fonctionnement du système, en particulier les taux de recyclage en solide et/ou en liquide, ainsi que la charge appliquée, sur les performances du procédé. Nous présenterons tout d'abord la structure globale du modèle, puis nous déclinons son utilisation pour simuler le fonctionnement du système.

III.3.2 Présentation d'un modèle général du procédé

III.3.2.1 Description du modèle

Le système de traitement se compose d'un réacteur d'hydrolyse, supposé homogène et parfaitement agité, d'un système de séparation liquide-solide, et d'un réacteur de méthanisation de la fraction aqueuse séparée.

Le modèle porte sur le réacteur d'hydrolyse. Ce réacteur est alimenté par un flux d'entrée (noté q_0) contenant le déchet à traiter. Il reçoit également :

- Un recyclage de solide séparé (flux noté q_5) ;
- Un recyclage d'eau traitée (flux noté q_8).

Le flux q_1 sortant du réacteur d'hydrolyse est acheminé vers le séparateur, qui génère un flux majoritairement particulaire (q_2) et un flux majoritairement aqueux (q_3), qui est acheminé vers le réacteur de méthanisation. Notons que le recyclage de solide est caractérisé par un taux de recyclage R_d , défini comme le rapport q_5/q_2 .

Nous notons q_6 le flux sortant du réacteur de méthanisation, dont une fraction est recyclée en tête (flux q_8). Le modèle présenté a pour but de représenter l'étape d'hydrolyse, c'est pourquoi nous ne détaillerons pas le fonctionnement du réacteur de méthanisation de la fraction liquide, qui sera supposé connu.

III.3.2.1.1 Variables et paramètres

III.3.2.1.1.1 Les variables du modèle

- **Les débits (ou flux) massiques q_i .** Ils sont exprimés en kg/j.
- **Les variables d'état** représentant la composition dans chacun de ces flux, à savoir :
Les formes solubles : SD (DCO biodégradable) et SI (DCO inerte) ;
Les formes particulières : XD (DCO particulaire biodégradable), XI (fraction particulaire inerte, exprimée sous forme de matières sèches MS) et XB (biomasse active, exprimée en DCO).

Dans la suite, nous noterons \mathbf{y} le vecteur des variables d'état :

$$\mathbf{y} = [XD, XB, XI, SD, SI]$$

III.3.2.1.1.2 Précisions sur la structure de la matière organique

La matière se compose de deux fractions : l'une particulaire, l'autre soluble. La fraction particulaire se compose de matière organique biodégradable XD , de biomasse active XB , et de matière volatile ou minérale inerte XI . Les unités utilisées pour XD et XB sont la DCO, tandis que pour XI il s'agit de la matière sèche MS.

Il est nécessaire dans le cadre du modèle global de disposer de facteurs de conversion DCO-MS pour les fractions XD et XB . Ainsi, nous pouvons, pour chaque flux, calculer les MS totales X_i avec la formule :

$$X_i = XI_i + a_{XD} XD_i + a_{XB} XB_i \text{ (en } \text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

La fraction soluble se compose de matière biodégradable SD et de matière non biodégradable SI (toutes exprimées en DCO).

Notons que cette représentation de la matière organique provient de la procédure de caractérisation décrite dans le chapitre III.1 et de quantification de la matière organique biodégradable ou non dans le chapitre III.2. En effet, nous avons mis en évidence grâce à la méthode de caractérisation développée que les drèches pouvaient être fractionnées en matière organique soluble (FSOL) et matière organique particulaire (FNSOL). Ce nouveau fractionnement de la matière organique permet de déterminer les valeurs de X , XI , XD , SI , SD , ainsi que de a_{XD} et a_{XB} .

Tableau 60 : Détermination et valeurs des paramètres du modèle grâce à la caractérisation de la FNSOL et FSOL des drèches

Paramètres	Fraction	Description	Unité	Valeur
	FNSOL	DCO particulaire	gO ₂ /kg drèche brute	102,8
	FNSOL	Biodégradabilité	%	62,7
XD_0	FNSOL	DCO particulaire biodégradable	gO ₂ /kg drèche brute	64,4
PNB	FNSOL	DCO particulaire non biodégradable	gO ₂ /kg de drèche brute	38,4
	FSOL	DCO soluble	gO ₂ /kg de drèche brute	128,7
	FSOL	Biodégradabilité	%	97,2
SD_0	FSOL	DCO soluble biodégradable	gO ₂ /kg de drèche brute	125
SI_0	FSOL	DCO soluble inerte	gO ₂ /kg de drèche brute	3,7
	FNSOL	DCO particulaire	gO ₂ /kg FNSOL	106,3
	FNSOL	Matière Sèche du substrat particulaire	gMS/kg FNSOL	71,3
a_{XD}	FNSOL	Rapport MS/DCO du substrat particulaire	gMS/gO ₂	0,67
a_{XB}	Inoculum	Rapport MS/DCO des bactéries	gMS/gO ₂	0,89
XI_0	FNSOL	Matière minérale particulaire + matière organique particulaire non biodégradable (soit 0,85+38,4*0,67)	gMS/kg de drèche brute	26,5

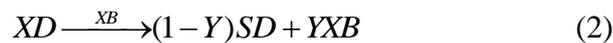
III.3.2.1.1.3 Caractéristiques du séparateur

Les performances du séparateur liquide-solide sont exprimées à partir de deux critères :

- Le taux de captage en solide (τ_c), c'est-à-dire la fraction des MS de q_1 qui se retrouve dans q_2 .
- Le rapport en X_1/X_3 , c'est-à-dire la performance du séparateur pour concentrer.

III.3.2.1.2 Réactions biologiques associées

Dans le réacteur d'hydrolyse, la matière particulaire biodégradable est dégradée de manière à donner de la matière biodégradable soluble XD ainsi que de la biomasse active XB .



Y représente le rendement en biomasse de cette réaction, exprimé en $\text{kg}_{\text{DCOXB}} \cdot \text{kg}_{\text{DCOXD}}^{-1}$.

Les cinétiques associées à cette réaction sont :

- Disparition de XD : r_{XD} (négatif)
- Croissance de XB : $r_{XB} = -Yr_{XD}$
- Apparition de SD : $r_{SD} = -(1-Y)r_{XD}$

L'hypothèse associée est que la croissance est proportionnelle à la disparition du substrat.

La valeur de Y choisie est de 0,123 étant donné les résultats obtenus dans le chapitre III.2.3 « Mesure du rendement en biomasse ».

III.3.2.1.3 Objectifs du modèle

Le modèle par bilan matière a pour objectif de décrire complètement les différents flux de matière dans le dispositif, c'est-à-dire la valeur de chacun des flux q_i , ainsi que leur composition (valeur des variables d'état). Le modèle peut ainsi être exprimé sous forme statique, dans le but de proposer une simulation ou un dimensionnement, mais aussi sous forme dynamique (ce cas ne sera pas abordé ici).

Dans le cas de la simulation, nous observerons, à partir de données d'entrée (débits, taille de l'installation, caractéristique de séparation, taux de recyclage) les performances du réacteur d'hydrolyse. Dans le cas du dimensionnement, nous établirons à partir de critères spécifiques les caractéristiques de l'installation.

III.3.2.1.4 Tableau général des variables et paramètres

Tableau 61 : Récapitulation des données du modèle : définitions et unités

Nom	Définition	Unité
a_{XD}	Facteur de conversion MS/DCO de XD	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XD}}^{-1}$
a_{XB}	Facteur de conversion MS/DCO de XB	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XB}}^{-1}$
M_H	Masse du réacteur d'hydrolyse ($=M_R$)	kg
q_i	Débit massique ligne i	$\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$
r_{SD}	Vitesse de production de SD	$\text{kg}_{\text{DCO_SD}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$
r_{XD}	Vitesse de production de XD	$\text{kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$
r_{XB}	Vitesse de production de XB	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$
R_d	Taux de recyclage du digestat	Sans dimension
SD_i	DCO soluble dégradable	$\text{kg}_{\text{DCO_SD}} \cdot \text{kg}^{-1}$
SI_i	DCO soluble inerte	$\text{kg}_{\text{DCO_SI}} \cdot \text{kg}^{-1}$
X_i	Concentration en MS particulaire ligne i	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$
X_3	Concentration en MS sortie séparateur	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$
XD_i	DCO particulaire biodégradable ligne i	$\text{kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1}$
XB_i	Biomasse active ligne i	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1}$
XI_i	MS particulaire inerte (organique + minérale) i	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$
y_i	Vecteur des variables d'état	$\mathbf{y} = [XD, XB, XI, SD, SI]$
Y	Rendement de croissance	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XD}}^{-1}$
τ_C	Taux de captage du solide séparateur	Sans dimension

III.3.2.2 Expression générale des bilans matières

III.3.2.2.1 Hypothèses générales

- Les flux massiques sont constants (fonctionnement en mode continu).
- La masse de matière dans le réacteur d'hydrolyse est constante.
- Le fonctionnement du réacteur de méthanisation est supposé indépendant du reste du système. Le flux d'entrée q_8 est donc supposé parfaitement déterminé : ce flux est en effet issu du recyclage de la phase aqueuse traitée par le réacteur de méthanisation.
- Le flux d'entrée q_0 est parfaitement déterminé.
- Les performances de la séparation de phase sont connues.
- Le réacteur d'hydrolyse est parfaitement mélangé.
- Il n'y a pas de dégradation des composés solubles dans le réacteur d'hydrolyse.

III.3.2.2.2 Bilan sur le réacteur d'hydrolyse

Nous exprimons tout d'abord le bilan matière dans le réacteur d'hydrolyse pour chaque variable d'état selon la relation de bilan générale :

$$\text{Accumulation} = \text{Entrée} - \text{Sortie} + \text{Génération}$$

Le terme de génération est représentatif de la production ou de la disparition de l'élément considéré (par exemple : négatif pour XD , positif pour XB). Comme le réacteur est supposé être parfaitement agité, les concentrations dans le réacteur sont égales à celles du flux q_1 , soit :

$$M_R \frac{dy_I}{dt} = q_0 y_0 + q_5 y_5 + q_8 y_8 - q_1 y_1 + M_R r_y \quad (3)$$

Dans lequel r_y représente le vecteur des vitesses de génération :

$$r_y = [r_{XD}, r_{XB}, r_{XI}, r_{SD}, r_{SI}]$$

Nous pouvons considérer que les vitesses de génération des composés inertes sont nulles, soit $r_{XI}=0$ et $r_{SI}=0$.

III.3.2.2.3 Bilan de masse

Nous pouvons exprimer le bilan des débits massiques dans les différents organes de l'installation :

- Au niveau du réacteur d'hydrolyse :

$$q_1 = q_0 + q_5 + q_8 \quad (4)$$

- Au niveau du séparateur solide – liquide

$$q_1 = q_2 + q_3 \quad (5)$$

- Au niveau du recyclage du digestat

$$q_2 = q_4 + q_5 \quad (6)$$

$$\text{Taux de recyclage du digestat } R_d = \frac{q_5}{q_2} \quad (7)$$

Relations entre les compositions des différents flux

- On peut écrire dans tous les cas : $y_2=y_4=y_5$ (8)

- Par ailleurs, un bilan entre l'entrée et la sortie du séparateur permet d'écrire :

$$q_1 y_1 = q_2 y_2 + q_3 y_3$$

et en particulier :

$$q_1 X_1 = q_2 X_2 + q_3 X_3 \quad (9)$$

$$q_1 XD_1 = q_2 XD_2 + q_3 XD_3 \quad (10)$$

$$q_1 XB_1 = q_2 XB_2 + q_3 XB_3 \quad (11)$$

$$q_1 XI_1 = q_2 XI_2 + q_3 XI_3 \quad (12)$$

Description du séparateur

L'efficacité du séparateur est définie à partir d'un rapport de concentration entre le flux en entrée et le flux de lixiviat sortant soit le rapport X_1/X_3 . Nous nommons ce rapport *sep*.

Nous définissons le taux de captage du solide comme le rapport entre la quantité de solide (*MES*) récupérée dans le flux q_2 sur le flux entrant dans le séparateur. Nous supposons que ce taux de captage est le même qu'il s'agisse de n'importe quel type de substance particulière :

$$\tau_c = \frac{q_2 X_2}{q_1 X_1} = \frac{q_2 XB_2}{q_1 XB_1} = \frac{q_2 XD_2}{q_1 XD_1} = \frac{q_2 XI_2}{q_1 XI_1} \quad (14)$$

Par ailleurs, le séparateur liquide-solide ne sépare pas préférentiellement les composés solubles dans l'une ou l'autre des phases, d'où :

$$SD_3 = SD_2 = SD_1 \quad (15)$$

Et :

$$SI_3 = SI_2 = SI_1 \quad (16)$$

Deux descriptions du séparateur seront étudiées dans la suite du manuscrit. La première description est un séparateur parfait. Le séparateur parfait est défini comme ayant un taux de captage (τ_c) de 100%, une concentration en X_3 égal à 0 et une concentration en X_2 égal à 0,35. La deuxième description est un séparateur réel avec un taux de captage de 70% et un rapport X_1/X_3 de 3.

III.3.2.3 Réduction du modèle

III.3.2.3.1 Expression des flux de matières

Les relations entre les flux de matière sont représentées par les équations (4) à (7), ainsi que par les équations associées au séparateur liquide solide (13) et (14). Nous rappelons également que les flux q_0 et q_8 sont supposés connus. Nous pouvons ainsi écrire à partir des relations (9-12) et (14) que :

$$1 - \tau_c = \frac{q_3 X_3}{q_1 X_1} = \frac{q_3 X B_3}{q_1 X B_1} = \frac{q_3 X D_3}{q_1 X D_1} = \frac{q_3 X I_3}{q_1 X I_1}$$

Et, à partir de l'équation (5) :

$$1 - \tau_c = \frac{(q_1 - q_2) X_3}{q_1 X_1}$$

D'où la relation entre q_2 et q_1 :

$$\frac{q_2}{q_1} = 1 - (1 - \tau_c) sep$$

Cette relation peut être ré-injectée dans l'équation (4) pour obtenir l'expression de q_1 :

$$q_1 = q_0 + q_5 + q_8 = q_0 + q_8 + R q_2 = q_0 + q_8 + R_d q_1 [1 - (1 - \tau_c) sep]$$

D'où :

$$q_1 = \frac{q_0 + q_8}{1 - R_d [1 - (1 - \tau_c) sep]} \quad (17)$$

Les autres flux de matière peuvent donc être calculés à partir de q_1 :

$$q_2 = (q_0 + q_8) \frac{1 - (1 - \tau_c) sep}{1 - R_d [1 - (1 - \tau_c) sep]} \quad (18)$$

$$q_3 = q_1 - q_2 = (q_0 + q_8) \frac{(1 - \tau_c) sep}{1 - R_d [1 - (1 - \tau_c) sep]} \quad (19)$$

De même pour :

$$q_5 = R_d q_2 \text{ et } q_4 = (1 - R_d) q_2$$

III.3.2.3.2 Expression générale des équations différentielles

Nous savons en effet à partir de (7) que $q_5 = R_d q_2$

Et par ailleurs nous avons vu en (8) que $y_5 = y_2$;

Il vient donc :

$$q_5 y_5 = R_d q_2 y_2$$

III.3.2.3.2.1 Expression pour les composés particuliers

Pour tous les composés particuliers, nous pouvons utiliser la définition du taux de captage, les équations différentielles deviennent alors :

$$M_R \frac{dXD_1}{dt} = q_0 XD_0 + q_8 XD_8 + R_d \tau_c q_1 XD_1 - q_1 XD_1 + M_R r_{XD}$$

$$M_R \frac{dXB_1}{dt} = q_0 XB_0 + q_8 XB_8 + R_d \tau_c q_1 XB_1 - q_1 XB_1 + M_R r_{XB}$$

$$M_R \frac{dXI_1}{dt} = q_0 XI_0 + q_8 XI_8 + R_d \tau_c q_1 XI_1 - q_1 XI_1$$

Soit, en utilisant l'expression (17) :

$$M_R \frac{dXD_1}{dt} = q_0 XD_0 + q_8 XD_8 + (R_d \tau_c - 1) \frac{q_0 + q_8}{1 - R[1 - (1 - \tau_c) sep]} XD_1 + M_R r_{XD} \quad (20)$$

$$M_R \frac{dXB_1}{dt} = q_0 XB_0 + q_8 XB_8 + (R_d \tau_c - 1) \frac{q_0 + q_8}{1 - R[1 - (1 - \tau_c) sep]} XB_1 + M_R r_{XB} \quad (21)$$

$$M_R \frac{dXI_1}{dt} = q_0 XI_0 + q_8 XI_8 + (R_d \tau_c - 1) \frac{q_0 + q_8}{1 - R[1 - (1 - \tau_c) sep]} XI_1 \quad (22)$$

III.3.2.3.2.2 Expression pour les composés solubles

Pour les composés solubles, nous avons vu qu'ils ne sont pas séparés préférentiellement dans l'un ou l'autre flux de sortie du séparateur, donc nous pouvons écrire à partir des relations (15) et (16) :

$$q_5 SD_5 = q_5 SD_2 = q_5 SD_1$$

Et $q_5 SI_5 = q_5 SI_2 = q_5 SI_1$

D'où l'expression des équations différentielles pour SD et SI :

$$M_R \frac{dSD_1}{dt} = q_0 SD_0 + q_8 SD_8 + q_5 SD_1 - q_1 SD_1 + M_R r_{SD} \quad (23)$$

Sachant que $q_1 = q_0 + q_5 + q_8$

Il vient donc :

$$M_R \frac{dSD_1}{dt} = q_0SD_0 + q_8SD_8 - (q_0 + q_8)SD_1 + M_R r_{SD}$$

D'où (24)

$$M_R \frac{dSI_1}{dt} = q_0SI_0 + q_8SI_8 - (q_0 + q_8)SI_1$$

III.3.2.3.2.3 Expressions des compositions des autres flux à partir de y_1

Nous avons vu que les flux q_2 à q_5 peuvent être obtenus une fois que q_1 est connu. De manière analogue, si la composition y_1 est connue, alors il est alors possible de reconstruire la composition des autres flux.

- **Pour y_2** , nous utilisons la relation (14) pour les composés particuliers, ainsi que l'expression établie au paragraphe précédent pour les composés solubles :

- $\tau_c = \frac{q_2 X_2}{q_1 X_1} = \frac{q_2 XB_2}{q_1 XB_1} = \frac{q_2 XD_2}{q_1 XD_1} = \frac{q_2 XI_2}{q_1 XI_1}$
- $SD_2 = SD_1$ et $SI_2 = SI_1$

- **Pour y_3** , nous utilisons le bilan global sur le séparateur :

- $q_1 y_1 = q_2 y_2 + q_3 y_3$

- Nous savons par ailleurs que $y_4 = y_5 = y_2$.

III.3.2.3.3 Intégration du modèle

III.3.2.3.3.1 Termes cinétiques

A partir du chapitre précédent, nous choisissons pour la dégradation de la matière organique un modèle d'ordre 1 par rapport à la DCO particulière biodégradable, ainsi :

$$r_{XD} = -k_h XD \text{ (en } \text{kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{milieu}} \cdot \text{j}^{-1}\text{)}$$

Ce modèle comporte un seul paramètre, la constante de vitesse k_h (j^{-1}). Sur cette base, la vitesse de croissance de la biomasse est alors :

$$r_{XB} = Yk_h XD \text{ (en kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{milieu}} \cdot \text{j}^{-1}\text{)}$$

Dans cette expression, Y représente le rendement de croissance exprimé en $\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{DCO_XD}}$. Notons que le terme de décès n'est pas pris en compte.

Sur la base d'un bilan conservatif en DCO, nous pouvons exprimer la vitesse de production de DCO soluble SD :

$$r_{SD} = (I - Y)k_h XD \text{ (en kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{milieu}} \cdot \text{j}^{-1}\text{)}$$

Il s'agit donc de dire que la DCO biodégradable est scindée en deux parties :

- la biomasse, avec un rendement Y ;
- des composés solubles acidifiés (AGV) avec un rendement $(I - Y)$.

Cette expression suppose que toute la DCO soluble formée lors de l'hydrolyse / acidogenèse est biodégradable. Il s'agit d'une hypothèse forte.

III.3.2.3.3.2 Limitations

1. Les paramètres du modèle sont identifiés à partir des essais réalisés en discontinu.
2. Le terme cinétique utilisé ici ne prend pas en compte le pH. Un modèle plus détaillé pourrait être proposé à partir de l'alcalinité et de l'équilibre du CO_2 . Ce modèle impliquerait également de prendre en compte un terme de dégagement de biogaz.

III.3.2.3.4 Formulation détaillée du modèle

A partir des relations établies pour la cinétique et en réarrangeant, les relations (20) à (24) conduisent à la formulation suivante :

$$\frac{dXD_1}{dt} = d_0XD_0 + d_8XD_8 + (R_d\tau_c - 1)(d_0 + d_8)f(R_d, \tau_c, sep, y_1)XD_1 - k_hXD_1 \quad (25)$$

$$\frac{dXB_1}{dt} = d_0XB_0 + d_8XB_8 + (R_d\tau_c - 1)(d_0 + d_8)f(R_d, \tau_c, sep, y_1)XB_1 + Yk_hXD_1 \quad (26)$$

$$\frac{dXI_1}{dt} = d_0XI_0 + d_8XI_8 + (R_d\tau_c - 1)(d_0 + d_8)f(R_d, \tau_c, sep, y_1)XI_1 \quad (27)$$

$$\frac{dSD_1}{dt} = d_0SD_0 + d_8SD_8 - (d_0 + d_8)SD_1 + (1 - Y)k_hXD_1 \quad (28)$$

$$\frac{dSI_1}{dt} = d_0SI_0 + d_8SI_8 - (d_0 + d_8)SI_1 \quad (29)$$

Dans lesquelles :

$$f(R_d, \tau_c, sep, y_1) = \frac{1}{1 - R_d[1 - (1 - \tau_c)sep]}$$

$$d_i = q_i/M_R$$

III.3.3 Utilisation du modèle en simulation

En régime permanent, toutes les variables sont supposées être non-évolutives. Le système constitué par les équations (25) à (29) est donc un système de 5 équations à 5 inconnues de type :

$$F(y_i)=0$$

L'obtention de y_i permet de retrouver l'ensemble des variables inconnues et des flux.

La résolution du modèle en régime permanent permet de tester différents types de configuration de procédé, ainsi que différentes variables de dimensionnement.

L'objectif des différentes simulations présentées dans la suite du mémoire réalisé à partir du modèle ci-dessus est de déterminer et de quantifier l'influence des différents paramètres suivants :

- Charges organiques appliquées : $q_0*(SD_0+XD_0)/Mh$,
- Taux de recyclage des déchets solides : Rd ,
- Taux de recyclage des liquides traités définit par le rapport q_8/q_0

sur des critères de dimensionnement et/ou de performance du méthaniseur suivants:

- Perte en matière biodégradable : la vocation de la méthanisation, dans le contexte actuel, étant la production d'énergie, nous allons nous intéresser aux paramètres influant sur la perte de matière biodégradable donc sur la perte d'énergie. Cette perte est exprimée par la formule suivante :

$$P = \frac{q_4(SD_4 + XD_4)}{q_0(SD_0 + XD_0)} * 100$$

- Concentration en matière sèche dans le réacteur d'hydrolyse : le suivi de la concentration en matière sèche particulaire dans le réacteur d'hydrolyse est important pour plusieurs raisons. Premièrement, les équipements techniques d'agitation ne peuvent supporter des siccités supérieures à 20%. D'autre part, plus la concentration en matière sèche est importante plus la concentration en bactéries est importante donc plus le rendement épuratoire par m^3 de réacteur est important. La concentration en matière sèche particulaire est donnée par la valeur de X_1 .

- Rendement de solubilisation dans le réacteur d'hydrolyse : ce rendement est un indicateur de la performance épuratoire du réacteur pour un volume donné. Le rendement est calculé selon la formule suivante :

$$\text{rendement} = \left(1 - \frac{(q_1 XD_1)}{q_0 XD_0 + q_5 XD_5 + q_8 XD_8}\right) * 100$$

- Concentration en substance soluble et particulaire inerte : le recyclage des déchets ou des liquides traités peut entraîner une accumulation de substance soluble et particulaire inerte potentiellement inhibitrice. Cette concentration est approchée par la valeur de SI_1 .

III.3.3.1 Variables d'entrées et valeur des paramètres

Dans une première série d'expérience le séparateur de phase est considéré comme parfait c'est-à-dire que le taux de captage des MES est de 100% : $\tau_c=1$ et la concentration en matière sèche de la fraction particulaire X_2 est égale à 0,35 étant donnée les performances moyennes d'un séparateur.

Tableau 62 : Valeurs des variables d'entrée par défaut du système. En fond bleu les variables que nous allons faire varier.

Nom	Définition	Unité	Valeur
a_{XD}	Facteur de conversion MS/DCO de XD	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XD}}^{-1}$	0,67
a_{XB}	Facteur de conversion MS/DCO de XB	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XB}}^{-1}$	0,89
M_H	Masse du réacteur d'hydrolyse	kg	1000
q_0	Débit massique ligne 0	$\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$	15,8*
q_8	Débit massique ligne 8	$\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$	15,8**
k_h	Constante de vitesse	j^{-1}	0,2
R_d	Taux de recyclage du digestat	Sans dimension	0,8
SD_0	DCO soluble dégradable ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO_SD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,125
SD_8	DCO soluble dégradable ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO_SD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,002
SI_0	DCO soluble inerte ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO_SI}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,0037
SI_8	DCO soluble inerte ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO_SI}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,005
XD_0	DCO particulaire biodégradable ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,064
XD_8	DCO particulaire biodégradable ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO_XD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XB_0	Biomasse active ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XB_8	Biomasse active ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XI_0	MS particulaire inerte (organique + minérale) 0	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,0265
XI_8	MS particulaire inerte (organique + minérale) 8	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
Y	Rendement de croissance	$\text{kg}_{\text{DCO_XB}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO_XD}}^{-1}$	0,012
τ_c	Taux de captage du solide séparateur	Sans dimension	1 (pour le séparateur parfait 0,7 (pour le séparateur réel)
sep	Concentration du séparateur (X_1/X_3)	Sans dimension	3

*La charge organique appliquée semble être en moyenne pour les méthaniseurs en voie humide traitant des déchets solides en fonctionnement de $3 \text{ gDCO}/(\text{j} \cdot \text{m}^3)$. C'est pourquoi nous prenons cette valeur comme valeur par défaut. Elle correspond à une valeur de Q_0 , pour les drèches, égale à $15,8 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$.

**Par défaut, nous prenons la valeur de q_8 égal à q_0 .

III.3.3.2 Simulation avec un séparateur parfait

Le séparateur parfait est une hypothèse de travail pour apprécier les conséquences de certains facteurs sur les critères de dimensionnement. Le modèle de ce séparateur est une simplification du modèle reproduisant le séparateur réel du fait que le taux de captage est égal à 1, que X_2 est égal à 0,35 et X_3 égal à 0. Suite à ces postulats les équations 25 à 29 peuvent se simplifier de la manière suivante :

$$\frac{dXD_1}{dt} = d_0XD_0 + d_8XD_8 + \frac{(R_d - 1)(d_0 + d_8)XD_1}{(1 - R_d)} - k_hXD_1 \quad (30)$$

$$\frac{dXB_1}{dt} = d_0XB_0 + d_8XB_8 + \frac{(R_d - 1)(d_0 + d_8)XB_1}{(1 - R_d)} + Yk_hXD_1 \quad (31)$$

$$\frac{dXI_1}{dt} = d_0XI_0 + d_8XI_8 + \frac{(R_d - 1)(d_0 + d_8)XI_1}{(1 - R_d)} \quad (32)$$

$$\frac{dSD_1}{dt} = d_0SD_0 + d_8SD_8 - (d_0 + d_8)SD_1 + (1 - Y)k_hXD_1 \quad (33)$$

$$\frac{dSI_1}{dt} = d_0SI_0 + d_8SI_8 - (d_0 + d_8)SI_1 \quad (34)$$

Avec

$$d_i = q_i / M_H$$

III.3.3.2.1 Influence de la charge organique appliquée q_0

Le premier paramètre à être testé est la charge organique appliquée en $\text{kg}_{\text{O}_2}/(\text{j}.\text{m}^3)$. Pour cela la valeur de q_0 a été modifiée de 0,158 à 500 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$. Les valeurs des quatre critères de performance du réacteur susmentionnés et des concentrations en XD_1 , XB_1 , XI_1 , SD_1 , SI_1 ont été disposées côte à côte sur la même page en fonction de q_0 (Figure 65).

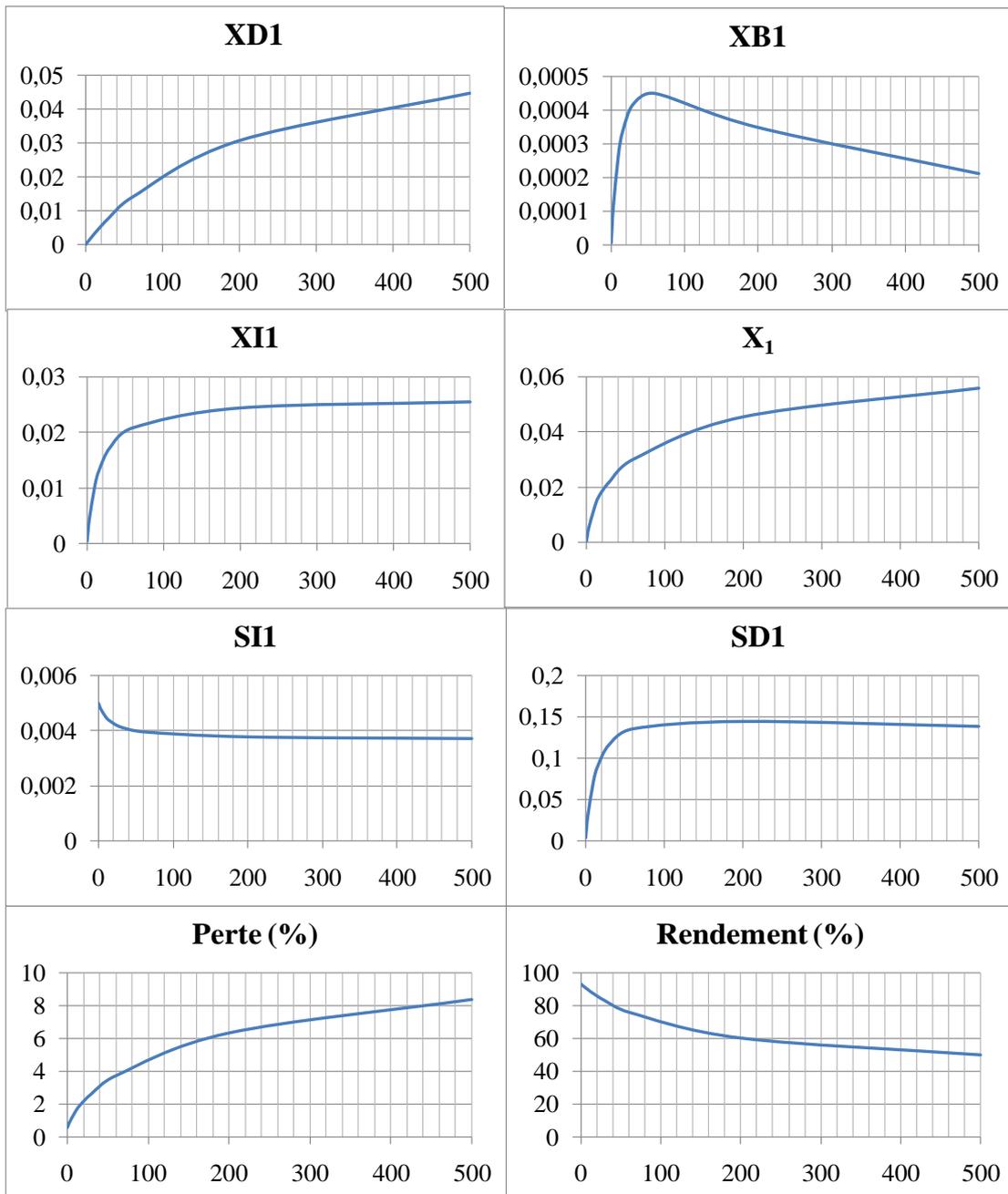


Figure 65 : Concentration en XD_1 , XB_1 , SI_1 , SD_1 (en $\text{kg}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$) XI_1 , X_1 (en $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en %) en fonction de q_0 de 0,158 à 500 en $\text{kg}.\text{j}^{-1}$.

Cette simulation nous montre une corrélation forte entre le rendement de solubilisation, la concentration en matière sèche X_I , les pertes en matière organique et le flux q_0 . Plus q_0 est important, plus la concentration en matière sèche de la fraction particulaire X_I augmente de 0,0003 à 0,0558 $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$ alors que la concentration en DCO soluble inerte (SI_I) baisse de 0,0049 à 0,0037 $\text{kg}_{\text{O}_2}.\text{kg}^{-1}$. Dans cette même gamme de charge organique, la perte augmente de 0,5 à 8,35 % et le rendement chute de 93 à 50,2%. Le rendement de solubilisation même à une charge organique très faible de 0,03 $\text{kg}_{\text{O}_2}.\text{j}^{-1}.\text{m}^{-3}$ est de 93%, du fait de la production de biomasse épuratoire particulaire dans le réacteur d'hydrolyse. Cette concentration XB_I , s'accroît au départ avec l'augmentation du débit q_0 , passe par un maximum à un débit q_0 de 60 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$ et redescend après.

Cette simulation nous suggère donc de piloter les réacteurs de méthanisation avec les charges organiques appliquées les plus faibles possibles. Cependant en appliquant de faibles charges nous augmentons d'autant le volume du méthaniseur pour un même volume de déchets organiques à traiter. Le dimensionnement, dans ce cas là, sera un compromis entre la perte d'énergie due à la perte de matière organique biodégradable et l'investissement inhérent à l'infrastructure de méthanisation.

III.3.3.2.2 Influence du taux de recyclage des produits solides

Le second paramètre à être testé est le taux de recyclage des solides traités (Rd). Pour cela, nous avons fait varier la valeur de Rd de 0 à 0,99. De la même façon qu'au chapitre précédent, les quatre critères et les concentrations en XD_I , XB_I , XI_I , SD_I , SI_I ont été disposés sur la même page en fonction de Rd (Figure 66).

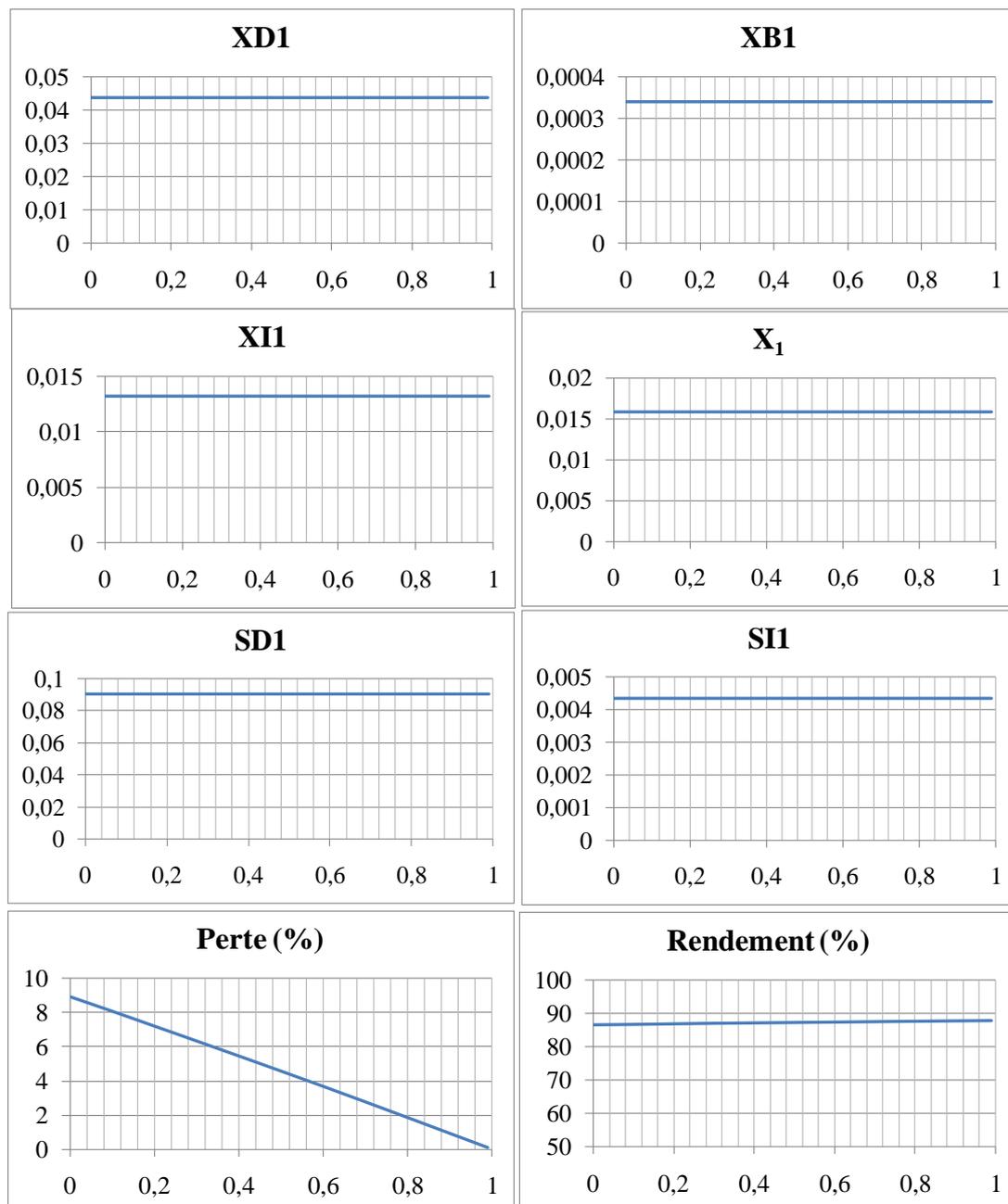


Figure 66 : Concentration en XD_I , XB_I , SI_I , SD_I , (en kg_{DCO}.kg⁻¹) XI_I , X_I (en kg_{MS}.kg⁻¹) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en%) en fonction de Rd de 0 à 0,99.

Nous observons que la concentration de toutes les substances n'est pas influencée par le taux de recyclage (Rd) ceci induit par la simplification du modèle (cf. équation 30 à 34). Par contre, la perte de matière organique biodégradable (P) est inversement proportionnelle au taux de recyclage (Rd) et varie de 8,9 à 0,09%. Enfin, le rendement de solubilisation semble peu affecté par le taux de recyclage et augmente légèrement avec ce dernier de 86,6 à 87,7%.

Cette simulation nous suggère de recycler le maximum de déchets solides traités car dans les hypothèses retenues du séparateur parfait, ni la concentration en matière sèche ni la DCO soluble inerte ne semble être influencé. De plus la perte d'énergie est moindre pour des taux de recyclage important. Cette conclusion est à contrebalancer par le surcoût lié à l'énergie et à la maintenance pour avoir un recyclage important des déchets solides.

III.3.3.2.3 Influence du taux de recyclage des liquides traités

Le troisième paramètre que nous avons fait varier est le taux de recyclage des liquides représenté par le rapport q_8/q_0 . Les quatre critères ont été disposés sur la même page ainsi que les concentrations en XD_1 , XB_1 , XI_1 , SD_1 , SI_1 (Figure 67) en fonction de ce rapport q_8/q_0 pour des valeurs comprises entre 0 et 10.

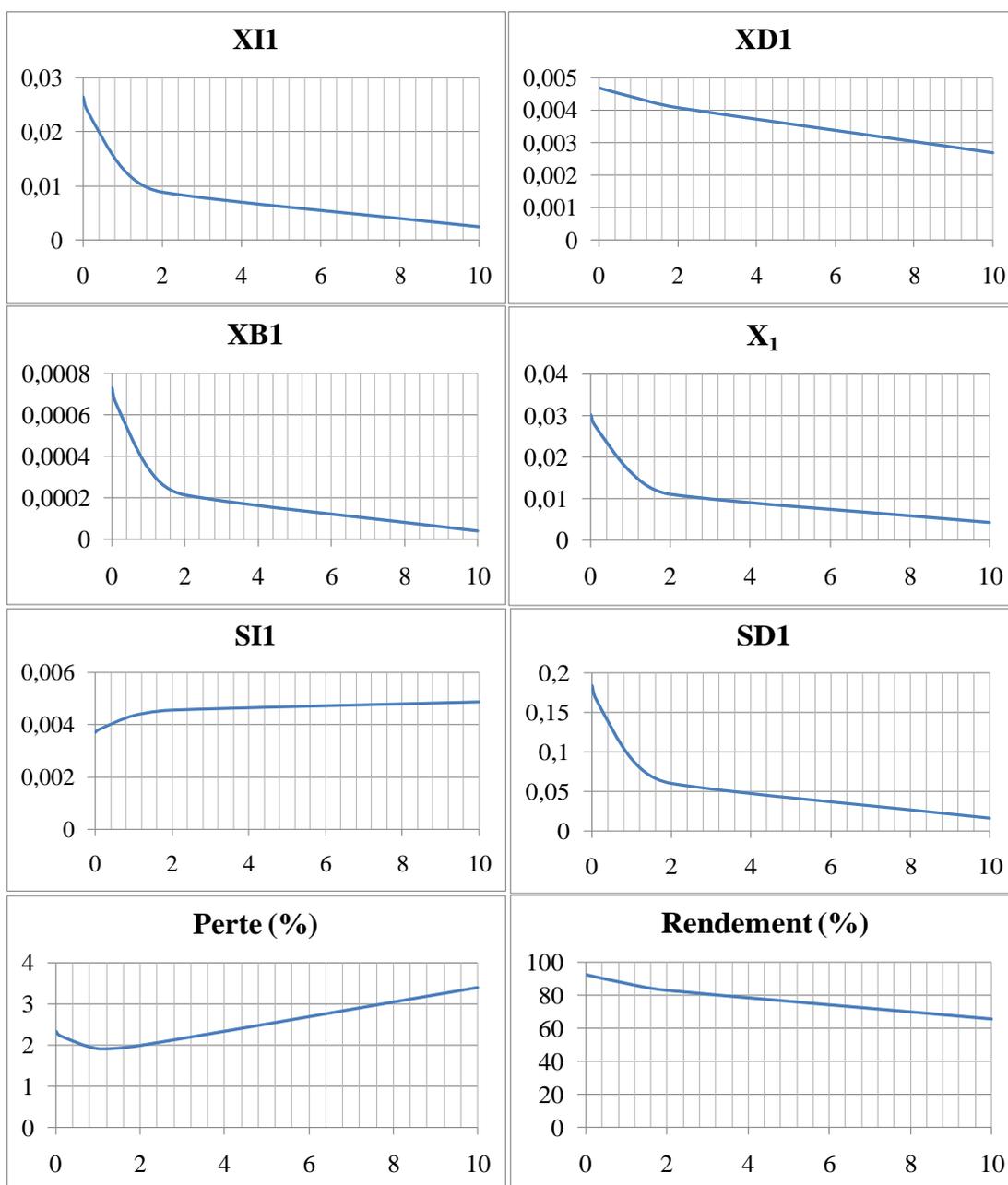


Figure 67 : Concentration en XD_1 , XB_1 , SI_1 , SD_1 (en $kg_{DCO}.kg^{-1}$), XI_1 et X_1 (en $kg_{MS}.kg^{-1}$) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en%) en fonction du rapport q_8/q_0 de 0 à 10.

Les quatre indicateurs semblent être influencés par le rapport q_8/q_0 . La perte de matière organique baisse de 2,33 à 1,9 % pour un rapport de q_8/q_0 compris entre 0 à 1 puis augmente de 1,9 à 3,4% pour un rapport q_8/q_0 compris entre 1 et 10. La concentration en matière sèche de la fraction particulaire X_I baisse de façon logique de 0,03 à 0,004 $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$ avec l'augmentation du rapport q_8/q_0 .

q_8 s'avère donc être un bon levier d'action pour « diluer » le réacteur d'hydrolyse et donc abaisser la concentration en matière sèche.

III.3.3.3 Simulation avec un séparateur réel

Dans le but de reproduire plus fidèlement un séparateur (telle une centrifugeuse ou une presse à vis) sans toutefois pouvoir reproduire exactement le comportement de ces séparateurs, un modèle de séparateur avec un taux de captage τ_C de 0,7 et un rapport de concentration entre X_I et X_3 de 0,3 est testé dans la suite des travaux.

III.3.3.3.1 Influence de la charge organique appliquée q_0

Le paramètre q_0 a été modifié de 0,158 à 500 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$. Les valeurs des quatre critères de performance du réacteur et des concentrations en XD_I , XB_I , XI_I , SD_I , SI_I ont été disposées côte à côte sur la même page en fonction de q_0 (Figure 68).

La concentration en particule biodégradable dans le réacteur d'hydrolyse XD_I augmente de façon quasi linéaire avec la charge organique. La concentration en bactérie XB_I et le soluble dégradé SD_I semble atteindre un plateau à partir d'un débit q_0 aux alentours de 100 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$ (10 jours de temps de séjour). L'augmentation de la charge augmente aussi de façon conséquente la concentration en matière sèche de la fraction particulaire X_I . En augmentant la charge, le rendement baisse et les pertes augmentent. Globalement, le comportement des variables calculées par la simulation induite par ce modèle de séparateur ne diffère de celle induite par le séparateur parfait excepté par le comportement de XB_I qui baisse à partir de 60 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$ dans le cas du séparateur parfait (Figure 65) et qui stagne à partir de 100 $\text{kg}.\text{j}^{-1}$ pour le séparateur réel.

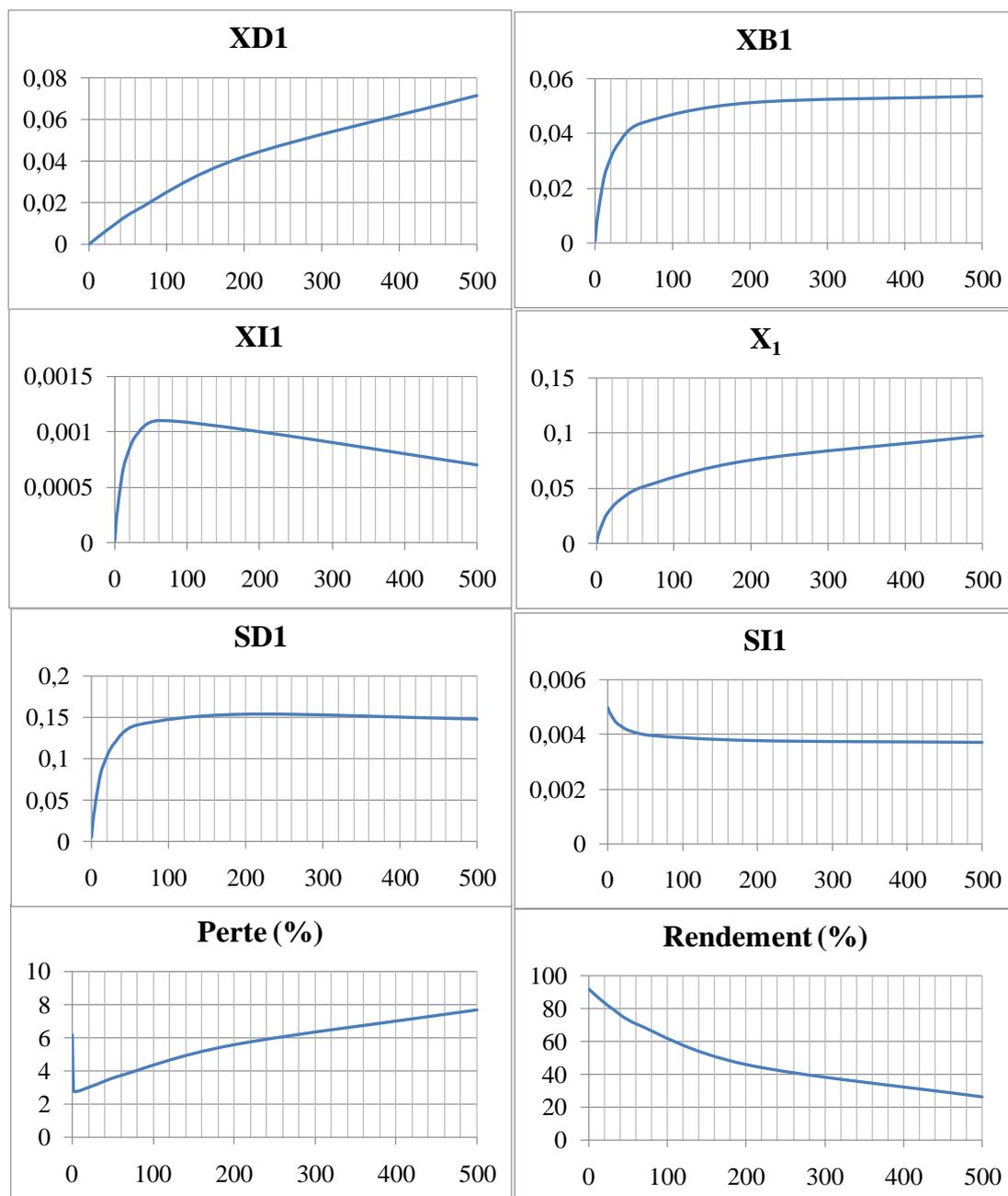


Figure 68 : Concentration en XD_I , XB_I , SI_I , SD_I (en $\text{kg}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$), XI_I et X_I (en $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en%) en fonction de Q_0 de 0,158 à 500 kg.j^{-1} .

III.3.3.3.2 Influence du taux de recyclage des produits solides

Le second paramètre testé est le taux de recyclage des solides traités (Rd). Pour cela, nous avons fait varier la valeur de Rd de 0 à 0,99. De la même façon qu'au chapitre précédent, les quatre critères et les concentrations en XD_I , XB_I , XI_I , SD_I , SI_I ont été disposés sur la même page en fonction de Rd (Figure 69). A la différence du modèle avec le séparateur parfait, la simulation réalisée avec un séparateur réel, donne des concentrations corrélées avec le taux de recyclage Rd . De plus, de façon surprenante, le rendement de solubilisation chute avec l'augmentation du taux de recyclage. Par contre, à l'instar du modèle avec le séparateur parfait la perte en matière biodégradable est de moins en moins importante avec un taux de recyclage des déchets plus important.

Ce paramètre du taux de recyclage des déchets traités s'avère donc être un bon levier pour abaisser la perte en matière biodégradable.

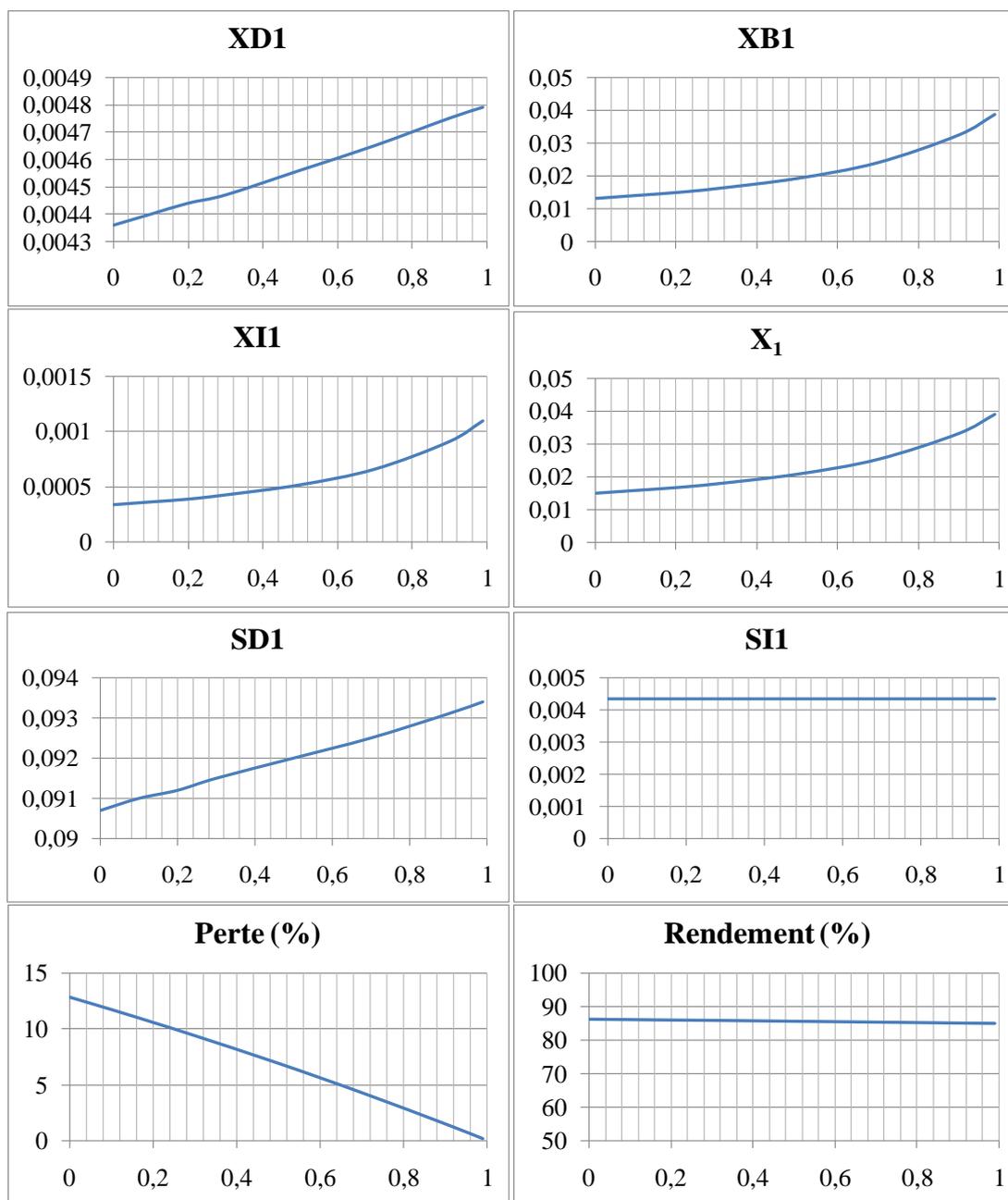


Figure 69 : Concentration en XD_I , XB_I , SI_I , SD_I (en $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$) XI_I , X_I (en $\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en %) en fonction de Rd de 0 à 0,99.

III.3.3.3 Influence du taux de recyclage des liquides traitées

Le troisième paramètre que nous avons fait varier est le taux de recyclage des liquides représenté par le rapport q_8/q_0 . Les quatre critères ont été disposés sur la même page ainsi que les concentrations en XD_1 , XB_1 , XI_1 , SD_1 , SI_1 (Figure 70) en fonction de ce rapport q_8/q_0 pour des valeurs comprises entre 0 et 10.

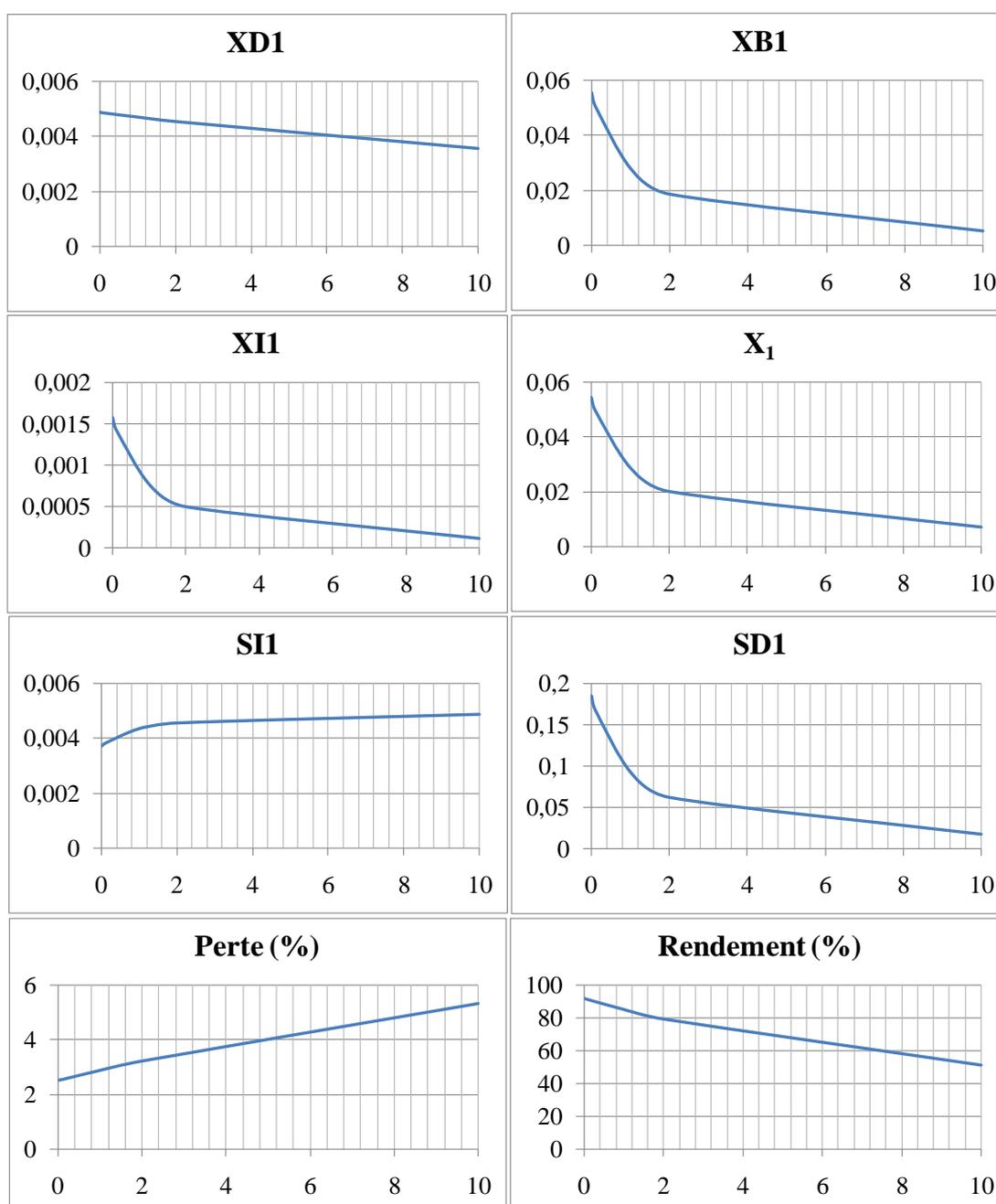


Figure 70 : Concentration en XD_1 , XB_1 , SI_1 , SD_1 en $\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1}$ XI_1 , XI (en $\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$) et valeur de la perte en matière biodégradable et du rendement de solubilisation (en %) en fonction du rapport q_8/q_0 de 0 à 10.

Le comportement global des concentrations et des critères de dimensionnement est équivalent à celle du modèle avec le séparateur parfait. De la même façon, ce paramètre q_8 paraît être un bon levier d'action pour le dimensionnement dans le cas d'une siccité trop importante du réacteur d'hydrolyse.

III.3.4 Le site pilote ErgeniumTM

III.3.4.1 Contexte

La thèse cofinancée par la société Naskeo Environnement avait également comme objectif de donner des éléments de dimensionnement de la technologie pour son implantation sur un site « industriel » pilote. Cette implantation a deux buts ; d'une part, faire la preuve du concept avec la possibilité de tester différents paramètres (comme le taux de lixiviat recyclé) que la technologie ErgeniumTM permet et d'autre part, en faire une vitrine technologique et commerciale de la méthanisation. Ce site se trouve à 5km de l'INRA de Bressonvilliers, station expérimentale sur les bovins et partenaire du projet pour l'implantation du méthaniseur, à côté de la commune de Vert-le-Grand dans l'Essonne (91). L'alimentation du méthaniseur reste encore à ajuster mais nous pouvons déjà compter sur 9000t/an de co-produits de fruits et légumes et 3000t/an de fumier provenant de la station expérimentale de l'INRA.

La valorisation du biogaz produit par la méthanisation s'effectuera en méthane carburant à destination d'une flotte captive. Pour cela, le biogaz sera purifié au moyen d'un lavage à l'eau. Sous pression, le CO₂ ayant une plus grande solubilité à l'eau que le CH₄, le CO₂ sera solubilisé dans l'eau et le biogaz sera alors purifié entre 95 à 97% de méthane, suffisant pour alimenter une flotte de véhicules. Une synthèse des flux en entrée et sortie de cette installation est illustrée sur la Figure 71. Le projet est dénommé « ErgeO » en référence aux noms de la technologie ErgeniumTM et de la société Naskeo.

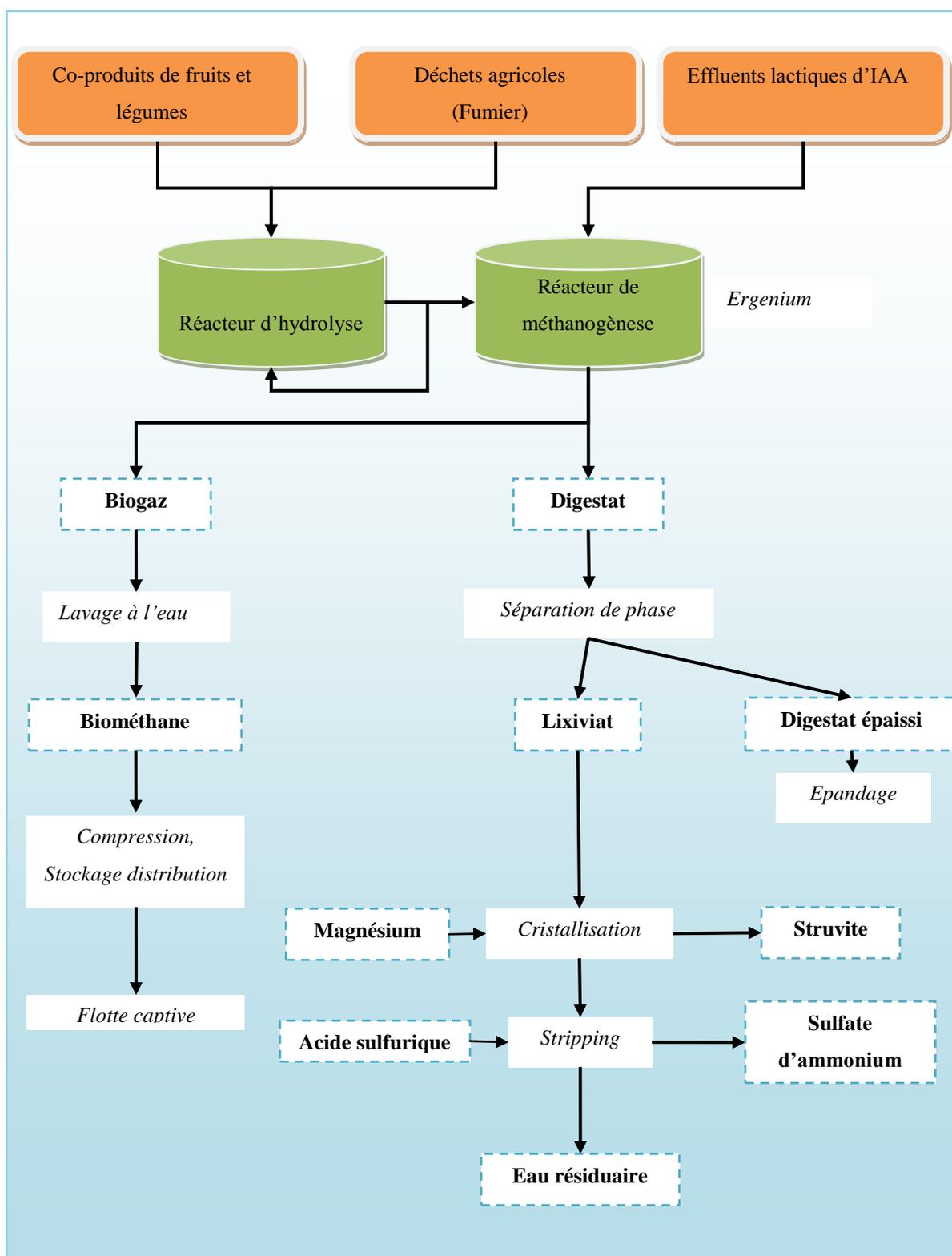


Figure 71 : Synthèse des flux en entrée et sortie du réacteur Ergenium™ dans le cadre de son implantation à Vert-Le-Grand.

III.3.4.2 Démarche pour dimensionner

En fonction du modèle décrivant les flux dans le réacteur d'hydrolyse de la technologie Ergenium™ développé avant, les étapes suivantes sont nécessaires pour fournir des éléments de dimensionnement du réacteur d'hydrolyse Ergenium™:

- 1) Caractérisation de la MOS et de la MOP des déchets ou effluents à méthaniser
- 2) Détermination de la biodégradabilité pour chacune des fractions du déchet
- 3) Détermination de la vitesse d'hydrolyse de la MOP de ces déchets
- 4) Choix des paramètres du système :
 - performance du séparateur solide/liquide : taux de captage et rapport des concentrations X_1/X_3 en fonction de la technologie de séparation de phase choisie,
 - taux de croissance de la biomasse bactérienne,
 - ratio DCO/MES des déchets et de la biomasse épuratrice.
- 5) Détermination des paramètres suivants :
 - charge organique appliquée (= volume de la cuve d'hydrolyse) COA,
 - taux de recyclage des déchets Rd ,
 - taux de recyclage du lixiviat représenté par le rapport q_8/q_0 .

En fonction des critères suivants :

- Maximisation de la production d'énergie versus les coûts liés à l'investissement et à la maintenance du méthaniseur. Pour cela, l'équation suivante exprime ce critère pécuniaire :

G (en €) = Gain lié à la production d'énergie – coût lié à l'investissement et à la maintenance d'un méthaniseur.

Soit :

$$G = V(CH_4)_{\text{sup}} * R - (M_h * C + M_h * E * 15)$$

Avec :

V = Production de méthane sur 15 ans (durée de « vie » du méthaniseur) en Nm^3

R = Revenu lié à la vente de méthane en $\text{€} \cdot \text{Nm}^{-3} \text{CH}_4$

M_h = Volume du réacteur d'hydrolyse en m^3

C = Coût du réacteur d'hydrolyse en $\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$

E = Coût d'exploitation en $\text{€}\cdot\text{an}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant 15 ans

- Maximisation du rendement de solubilisation du réacteur d'hydrolyse
- Non dépassement d'une siccité de 15% dans le réacteur d'hydrolyse

III.3.4.2.1 *Caractérisation, biodégradabilité et vitesse d'hydrolyse*

Les co-produits de fruits et légumes peuvent, dans une première approximation que nous faisons, être assimilés aux drèches de pommes que nous avons étudiées lors de nos travaux sur la mise en place d'une méthode de caractérisation. Cette approximation peut s'effectuer étant donnée leurs provenances (rebuts de marché) et le mode d'alimentation selon lequel ils seront incorporés dans le méthaniseur (vis sans fin comprimant les substrats organiques à l'instar de l'appareil pour presser les pommes). Le fumier bovin a été caractérisé dans la partie résultats chapitre III.1.3.3. Dans une première approche, nous pouvons prendre comme vitesse d'hydrolyse pour le fumier celle du lisier, le fumier étant majoritairement constitué de lisier soit $0,13\text{j}^{-1}$ (Vavilin et *coll.*, 2008). De plus des études réalisées par Naskeo ont montré une biodégradabilité de 82% pour la fraction soluble et de 57% pour la fraction non soluble des fumiers.

Dans un premier temps, nous pouvons faire l'hypothèse de la composition pour l'alimentation en ces deux substrats organiques que sont le fumier bovin et les drèches de pomme. Si cette hypothèse est faite, nous pouvons en déduire un mélange moyen d'alimentation constitué d'une fraction de $\frac{1}{4}$ de fumier et de $\frac{3}{4}$ de drèches. Les paramètres calculés dans le tableau 63 découlent de cette fraction entre les deux types de déchets. Les valeurs pour SD_8 , SI_8 sont des valeurs pouvant être retrouvées en sortie de réacteur haute performance.

Tableau 63 : Valeurs de la DCO de FNSOL et FSOL et pour les paramètres du modèle pour le fumier

Paramètres	Unité	Valeur
FNSOL	gO ₂ /kg fumier	189,3±6,1
FSOL	gO ₂ /kg fumier	45,2±1,2
Total DCO (FNSOL+ FSOL)	gO ₂ /kg fumier	234,4±6,4
MS	g _{MS} /kg _{MF}	161,0±1,8
MV	g _{MV} /kg _{MF}	140,8±1,8
MS/DCO	g _{MS} /g _{MV}	0,68
SD (DCO soluble dégradable)	kgO ₂ .kg ⁻¹	0,037
SI (DCO soluble inerte)	kgO ₂ .kg ⁻¹	0,008
XD (DCO particulaire dégradable)	kg _{MS} .kg ⁻¹	0,107
XI (DCO particulaire inerte)	kg _{MS} .kg ⁻¹	0,101

Tableau 64 : Valeurs des variables d'entrée pour ErgeO

Nom	Définition	Unité	Valeur
a_{XD}	Facteur de conversion MS/DCO de XD	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO}_{XD}}^{-1}$	0,672
a_{XB}	Facteur de conversion MS/DCO de XB	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO}_{XB}}^{-1}$	0,89
M_H	Masse du réacteur d'hydrolyse	t	<i>A déterminer</i>
q_0	Débit massique ligne 0	$\text{t} \cdot \text{j}^{-1}$	32,8
q_8	Débit massique ligne 8	$\text{t} \cdot \text{j}^{-1}$	<i>A déterminer</i>
k_h	Constante de vitesse	j^{-1}	0,182
R_d	Taux de recyclage du digestat	Sans dimension	<i>A déterminer</i>
SD_0	DCO soluble dégradable ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO}_{SD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,103
SD_8	DCO soluble dégradable ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO}_{SD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,002
SI_0	DCO soluble inerte ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO}_{SI}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,0048
SI_8	DCO soluble inerte ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO}_{SI}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,005
XD_0	DCO particulaire biodégradable ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO}_{XD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,128
XD_8	DCO particulaire biodégradable ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO}_{XD}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XB_0	Biomasse active ligne 0	$\text{kg}_{\text{DCO}_{XB}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XB_8	Biomasse active ligne 8	$\text{kg}_{\text{DCO}_{XB}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
XI_0	MS particulaire inerte (organique + minérale) 0	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,0451
XI_8	MS particulaire inerte (organique + minérale) 8	$\text{kg}_{\text{MS}} \cdot \text{kg}^{-1}$	0
Y	Rendement de croissance	$\text{kg}_{\text{DCO}_{XB}} \cdot \text{kg}_{\text{DCO}_{XD}}^{-1}$	0,012
τ_c	Taux de captage du solide séparateur	Sans dimension	0,7
sep	Concentration du séparateur (X_1/X_3)	Sans dimension	3
C	Coût d'un réacteur	$\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$	500
R	Revenu lié à la vente de méthane	$\text{€} \cdot \text{Nm}^{-3} \text{CH}_4$	0,45
E	Coût d'exploitation	$\text{€} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$	100

III.3.4.2.2 Modélisation

III.3.4.2.2.1 Détermination du volume du réacteur d'hydrolyse

Dans le but de déterminer le volume du réacteur d'hydrolyse, différentes simulations ont été réalisées en faisant varier ce dernier. La simulation a consisté à savoir si la réduction en perte de matière biodégradable était rentable vis-à-vis de l'investissement et du coût de maintenance. Pour cela, le volume du réacteur a varié de 1000m^3 à 4000m^3 c'est-à-dire une charge organique appliquée entre $7,57$ et $1,89\text{kgO}_2 \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, gamme de charges organiques usuelle appliquée pour des réacteurs industriels. La concentration en X_1 a également été

regardée en fonction de la valeur du volume du réacteur. La valeur par défaut de q_8 est de 0 (pour nous laisser un levier d'action de dilution au cas où la concentration en X_1 serait trop élevée) et la valeur de Rd de 0,8.

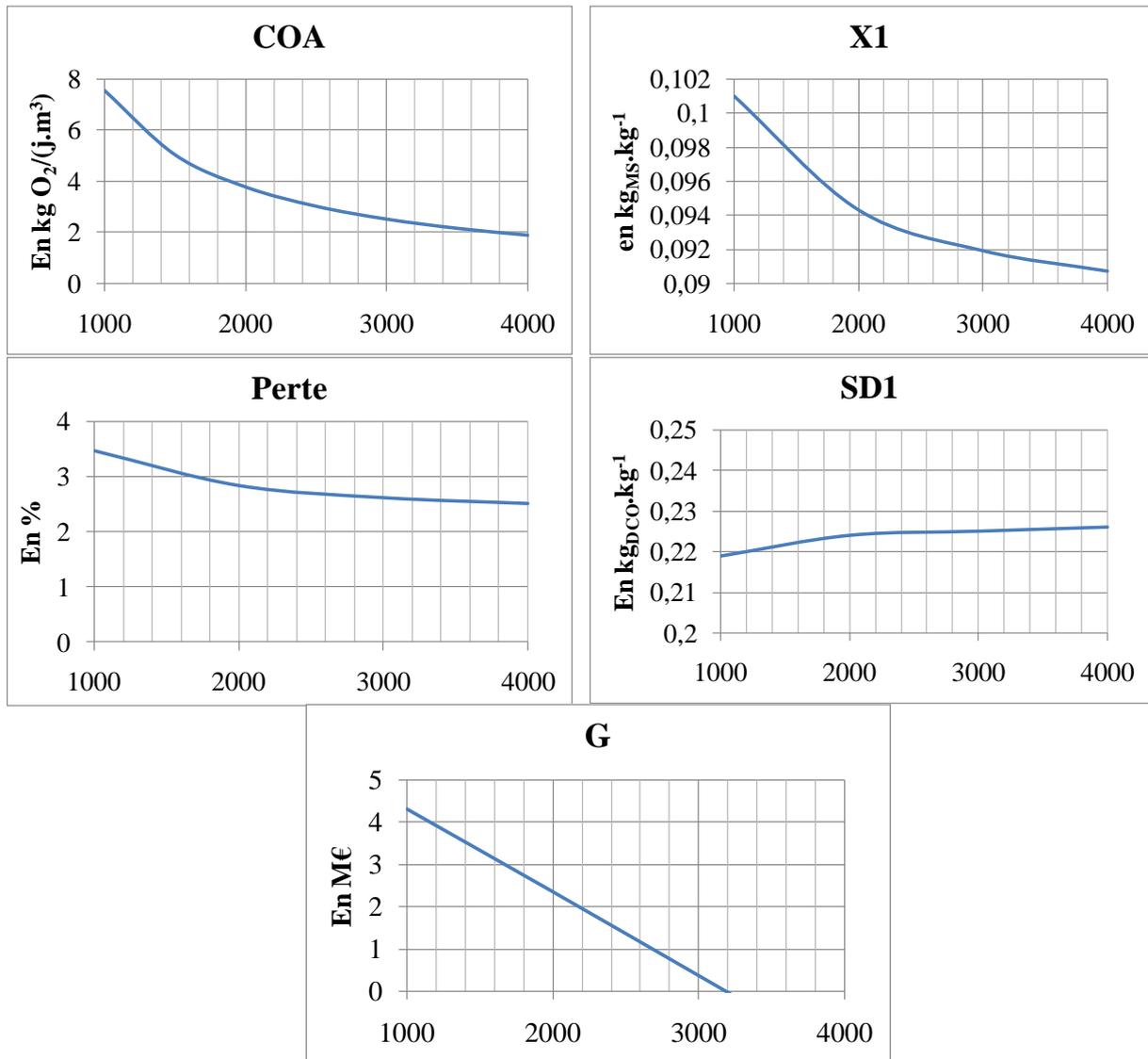


Figure 72 : COA, Perte, Concentration en X_1 , en SD_1 et valeur de la fonction G en fonction du volume du réacteur d'hydrolyse Mh (en t).

Cette simulation via la valeur de G qui baisse linéairement avec le volume du réacteur démontre clairement que le dimensionnement doit se faire non pas en fonction de la réduction de la perte de matière organique (Perte) mais en fonction de la charge organique pouvant être « supportée » par le réacteur sans que celui-ci soit en « surcharge organique ». La valeur de X_1

de 0,101 à 0,09 $\text{kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$ pour la gamme de COA étudiée et pour les valeurs par défaut de Rd et de $q\delta$ est compatible avec les équipements permettant l'agitation des méthaniseurs.

Etant donné ce résultat et la marge de sécurité que nous souhaitons prendre pour éviter toute surcharge organique, nous prenons comme COA $5\text{kg}_{\text{DCO}}.\text{j}^{-1}.\text{m}^{-3}$, ce qui correspond à un volume de réacteur d'environ 1500m^3 .

III.3.4.2.2 Détermination du taux de recyclage des déchets solides traités (Rd)

Nous avons fait varier le taux de recyclage des déchets traités (Rd) de 0 à 0,99. Les conséquences sur les paramètres : concentration en X_I , en SD_I , Perte en matière dégradable, rendement de solubilisation, valeur de G sont illustrées sur la Figure 73.

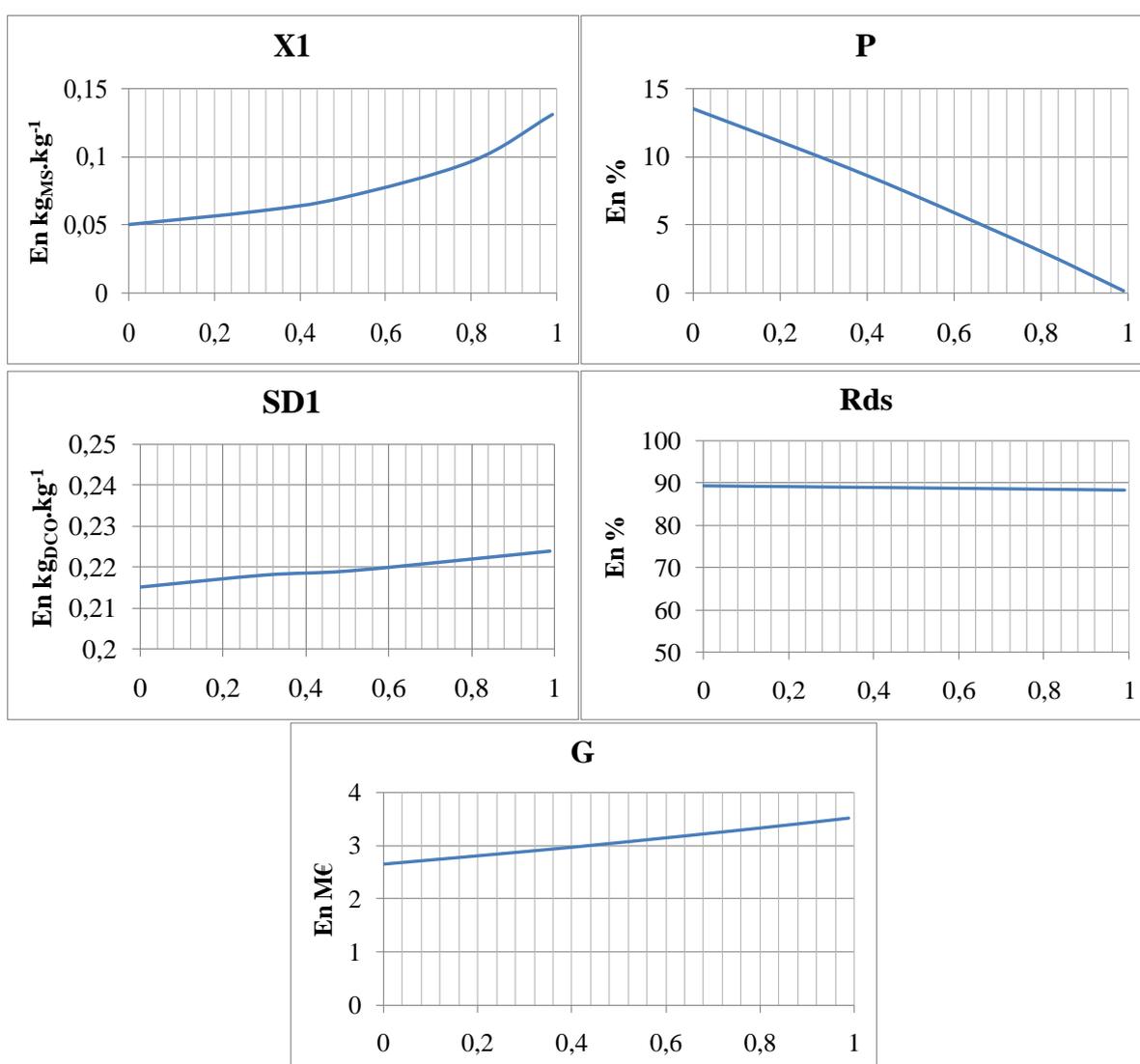


Figure 73 : Perte en matière organique (P), concentration en X_I , en SD_I , G et rendement de solubilisation en fonction de Rd de la valeur 0 à 0,99.

A l'instar des simulations avec le séparateur réel, nous observons les mêmes comportements du système en fonction de Rd . La perte en matière organique (P) baisse de façon linéaire avec un recyclage de plus en plus important. Nous pouvons noter que la concentration X_I s'approche des 15% de siccité pour des valeurs de Rd proche 1. La valeur de SI_I , représentant le soluble inerte donc potentiellement les composées organiques pouvant s'accumuler est seulement de $0,0048\text{kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour une valeur de Rd à 0,99.

Etant donnée ces résultats et en l'absence de coût lié au recyclage en termes d'énergie dépensé et de maintenance, nous pouvons établir une valeur de Rd proche de 0,9.

III.3.4.2.2.3 Détermination du rapport q_8/q_0

Le rapport q_8/q_0 peut principalement agir en diluant le réacteur d'hydrolyse. Cette dilution peut jouer sur deux paramètres qui nous intéressent : la concentration en matière organique soluble dégradable SD_I , susceptible d'inhiber l'hydrolyse, et la concentration en particulaire dégradable X_I . Cette simulation s'est effectuée avec un volume de 1500m^3 et une valeur de Rd de 0,9.

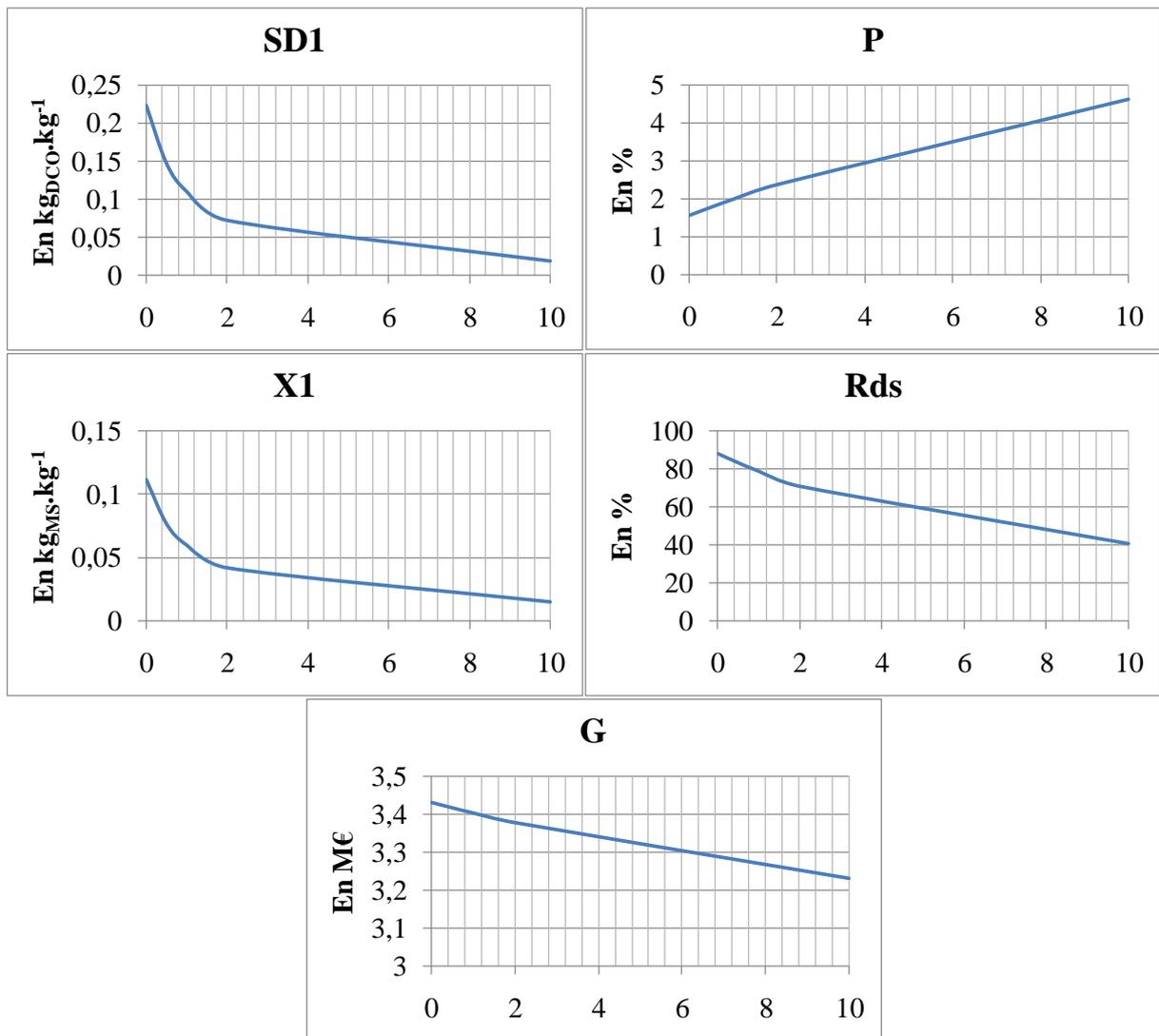


Figure 74 : Concentration en SD_1 , X_1 , perte en matière dégradée, rendement de solubilisation et valeur de G en fonction du rapport q_8/q_0 de 0 à 10.

Le rapport q_8/q_0 s'avère être un levier d'action très pertinent pour des valeurs de q_8/q_0 comprises entre 0 à 2 car la concentration en SD_1 varie très rapidement (de 0,223 à 0,072 kg_{DCO}.kg⁻¹) avec des pertes qui augmentent très faiblement (de 1,55 à 2,37%). Il faut toutefois noter que cette dilution ne doit être « actionnée » qu'en cas de nécessité car l'augmentation du taux de recyclage des lixiviats fait baisser le revenu dû aux pertes de matière dégradée.

IV. Conclusions et perspectives

Conclusions

Nous avons fait le constat dans la partie « contexte et synthèse bibliographique » des avantages en termes de performances et de stabilité des réacteurs de méthanisation bi-étapes avec percolation. De ce fait et de notre volonté de concevoir un méthaniseur basé sur cette configuration, nous avons inventé et breveté un nouveau réacteur baptisé ErgeniumTM. La configuration de cette technologie est conçue de telle façon à pouvoir découpler les temps de séjour des liquides par rapport aux solides, à pouvoir diluer et abaisser la concentration en matière sèche dans le réacteur d'hydrolyse et de « lessiver » les intermédiaires de réaction de la méthanisation, susceptibles d'inhiber le processus d'hydrolyse.

Dans le but de disposer d'éléments de dimensionnement de cette technologie, nous avons entrepris de travailler sur trois axes de travail lors de cette thèse. D'une part, nous avons étudié des protocoles pour obtenir la valeur de la DCO de la matière organique solide complexe. D'autre part, nous avons mis au point une méthode permettant la mesure de la vitesse d'hydrolyse et l'influence de différents facteurs sur celle-ci. Enfin, nous avons développé un modèle pour calculer les flux et les concentrations de la matière organique prenant en compte les résultats des deux premiers axes de recherche et la configuration induite par la technologie ErgeniumTM.

Dans la première partie de la section « Résultats », nous avons testé des méthodes de caractérisation par la DCO de la matière organique solide complexe, basées sur le fractionnement d'un substrat organique à l'eau. Nous avons notamment testé la quantité de parts d'eau ajoutés aux déchets, le mode de séparation et le nombre de séparation. Une fois déterminée les paramètres optimaux, nous avons appliqué cette méthode aux drèches de pommes. Nous avons alors constaté des différences importantes avec la mesure de la DCO sur l'échantillon lyophilisé de drèches de pomme démontrant l'intérêt de cette méthode. Sur d'autres déchets, il semble que le niveau de broyage et/ou de malaxage d'un déchet détermine la part de fraction soluble à l'eau.

Dans une deuxième partie, le comportement (notamment la biodégradabilité et la vitesse de méthanogénèse) de ces fractions solubles ou non solubles à l'eau, obtenues par le fractionnement mis au point dans la première partie, a été étudié. Cette étude a conclu sur des

Conclusions et perspectives

comportements significativement différents en termes de biodégradabilité et de vitesse de méthanisation entre les deux fractions. La fraction soluble étant plus rapidement et plus dégradée que la fraction non soluble. D'autre part, sur la fraction non soluble une méthode de mesure de la vitesse d'hydrolyse et de modélisation de celle-ci a été mise au point. Cette méthode a permis la détermination de l'influence de différents paramètres (S, X, pH, AGV, viscosité) sur la vitesse d'hydrolyse. Nous avons conclu que seule la concentration en substrat dégradé et le pH avaient une influence significative sur la vitesse d'hydrolyse et que ni les AGV, ni la viscosité n'avaient d'influence significative sur la vitesse d'hydrolyse.

Dans une troisième partie, un modèle reproduisant la configuration d'ErgeumTM est proposé prenant en compte : la fraction soluble, la fraction non soluble d'un déchet, la part dégradée et inerte de chaque fraction et le taux de recyclage des déchets traités (R_d) et des lixiviats (q_8/q_0). Le cœur du système apparaît être le séparateur de phase et sa modélisation. Les influences de la COA, du taux de recyclage des déchets ou des lixiviats ont été testées sur des critères de dimensionnement et de performances du réacteur. Ils font apparaître que le taux de recyclage du lixiviat et le taux de recyclage des déchets peuvent être des leviers importants pour réguler la concentration en matière sèche ou matière soluble dégradée du réacteur d'hydrolyse. Dans le cas du dimensionnement du projet « ErgeO », nous avons conclu que la COA doit être ajustée en fonction de la charge « supportable » par le réacteur d'hydrolyse et que le rapport q_8/q_0 permettrait d'ajuster la concentration en matière sèche au cas où la concentration en matière sèche serait supérieure à $0,15 \text{ kg}_{\text{MS}}.\text{kg}^{-1}$.

Perspectives

Aujourd'hui, le pilotage et le dimensionnement des réacteurs industriels de méthanisation sur les déchets solides industriels s'effectuent principalement sur la charge organique appliquée en $\text{kg}_{\text{MV}} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. D'une part, la MV ne rend pas forcément compte de la quantité de matière organique totale et d'autre part aucune indication n'est donnée sur la matière organique réellement dégradable. Une conséquence directe, avec probablement des répercussions industrielles importantes, que peut avoir les résultats issus de ces trois axes de travail est une meilleure prise en compte de la « vraie » charge organique appliquée au consortium bactérien de digestion anaérobie. En effet, la prise en compte de la fraction dégradable aussi bien de la matière organique particulaire (*XD*) et que de la matière organique soluble (*SD*) qui représente la matière réellement digestible est la seule susceptible de provoquer une « surcharge organique ».

Le fractionnement a été appliqué dans cette thèse à quatre types de déchets, il serait opportun d'appliquer cette méthode à d'autres types de déchets et de pouvoir éventuellement corréler l'importance de la fraction soluble de ces déchets, au niveau de « déstructuration » de leur matière organique. Par exemple, de réaliser pour un même substrat organique, tel que des pommes, différents niveaux de broyage plus ou moins forts, de mesurer la DCO de la FSOL puis d'étudier la corrélation entre le niveau de broyage plus ou moins important et la valeur de la DCO de la FSOL par rapport à la DCO totale de ces déchets.

Le fractionnement par centrifugation présente le désavantage d'engendrer des pertes de poids significatives et par conséquent de précisions sur la mesure de la fraction non soluble. Une idée pour remédier à cela serait d'obtenir par percolation la FSOL ; par exemple, en disposant le substrat organique brute dans le filtre d'une cafetière et en faisant percoler la vapeur d'eau dans celui-ci. Le « jus percolé » serait alors constitué de la FSOL et le marc de la FNSOL.

Nous pouvons noter que, dans la majorité des publications scientifiques sur l'hydrolyse dans la digestion anaérobie, la matière organique soluble est assimilée à une matière organique hydrolysée, hypothèse que nous avons également faite lors de nos travaux.

Conclusions et perspectives

Or une matière organique comme l'amidon, par exemple, peut être soluble à l'eau sans pour autant avoir été hydrolysée. Il serait intéressant, dans le but d'améliorer la précision des mesures de la vitesse d'hydrolyse, de connaître la concentration au cours du temps au lieu de la DCO soluble, en monomères des principales molécules organiques telles que les protéines, les sucres ou les lipides.

Enfin la plus belle perspective sera la possibilité de tester, « faire la preuve du concept » et comparer les performances de la configuration du méthaniseur ErgeniumTM sur un site industriel avec les prédictions du modèle.

Quoi de plus beau que de voir ses rêves réalisés !

"Faites que le rêve dévore votre vie afin que la vie ne dévore pas votre rêve."

Antoine de Saint-Exupéry

Références

Publications

1. Angeladiki, I. and Sanders W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **3**, 117-129.
2. Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (1992). Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **37**, 808-812.
3. Akin D.E, Burdick d., Michaels G.E. (1974). Rumen bacterial relationship with plant tissue during degradation revealed by transmission electron microscopy. *Appl. Microbiology*, **27**, 1149-1156.
4. Argelier S., Delgenes J.-Ph. and Moletta R. (1998). Design of acidogenic reactors for the anaerobic treatment of the organic fraction of solid food waste, *Bioprocess Engineering* **18**, pp. 309–315.
5. Banks C.J. and Wang Z., Development of a two-stage anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. *Water Science and Technology* **40** 1 (1999), pp. 69–76.
6. Batstone, D. J., Keller, J. et al. (2000). Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I : Model development. *Bioresource Technology* **75**: 67-74.
7. Batstone, D. J., 2000. High-rate anaerobic treatment of complex wastewater. Ph.D. Thesis, University of Queensland, Brisbane.
8. Batstone, D.J; Keller, J; Angelidaki, I, et al. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Conference Information: 9th World Congress on Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, **45**(10), 65-73.
9. Breure, A.M.; Mooijman, K.A.; Vanandel, J.G. (1986). Protein-degradation in anaerobic digestion - Influence of volatile fatty-acids and carbohydrates on hydrolysis and acidogenic fermentation of gelatin. *Appl. Microbiology Biotechnol.*, **24**(5), 426-431.
10. Bolzonella D., Fatone F., Pavan P. and Cecchi F., Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (10) (2005), pp. 3412–3418.

11. Brons Hans J., Field Jim A., Lexmond Wim A. C., Lettinga Gatzte. Influence of humic acids on the hydrolysis of potato protein during anaerobic digestion *Agricultural Wastes*, Volume 13, Issue 2, 1985, pp. 105-114.
12. Bryant MP, Wolin EA, Wolin MJ, Wolff RS. (1967). *Methanobacillus omelianskii*, a symbiotic association of two species of bacteria. *Arch. Microbiol.*, 59, 20-31.
13. Buffière, P., Bergeon, J-P., Moletta, R. (2000). The inverse turbulent bed: a novel bioreactor: for anaerobic treatment. *Water Research*, **34**(2), 673-677
14. Buffière P., Loisel D., Bernet N. and Delgenes J.-P. (2005). Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*, **53**(8), 233-241.
15. Buswell and Tarvin (1934), The methane fermentation of organic acids and carbohydrates. *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934), 1751–1755.
16. Capela, I.F., Azeiteiro, C., Arroja, L. and Duarte, A.C. (1999) Effects of pre-treatment (composting) on the anaerobic digestion of primary sludges from a bleached kraft pulp mill. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 113-120, Int. Assoc. Wat. Qual.
17. Chandler, J. A., W. J. Jewell, et al. (1980). Predicting methane fermentation biodegradability. *Biotechnology and Bioengineering Symposium Series* **10**: 93-107.
18. Chen Y.R. and Hashimoto A.G. (1980). Substrate Utilization Kinetic Model for biological Treatment Processes. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol XXII, 2081-2095.
19. Chen, L., W. Z. Jiang, et al. (2007). "Enhancement of hydrolysis and acidification of solid organic waste by a rotational drum fermentation system with methanogenic leachate recirculation." *Bioresource Technology* 98: 2194-2200.
20. Christ O., Wilderer P.A., Angerhofer R. and Faulstich M., Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes, *Water Sci. Technol.* **41** (3) (2000), pp. 61–65.
21. Chugh S., Chynoweth D.P., Clarke W., Pullammanappallil P. and Rudolph V., Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process, *Bioresource Technology* **69** (1999), pp. 103–115.
22. Chyi, Y.T., Dague, R.R. (1994). Effect of particulate size in anaerobic acidogenesis using cellulose as a sole carbon source. *Water environment research.* **66**(5), 670-678.

23. Cohen et al., 1979 A. Cohen, R.J. Zoetemeyer, A. Van Deursen and J.G. Van Andel, Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation, *Water Research* **13** (1979), pp. 571–580.
24. Confer, D.R.; Logan, B.E. (1997). Molecular weight distribution of hydrolysis products during biodegradation of model macromolecules in suspended and biofilm cultures .1. Bovine serum albumin. *Water research*. **31**(9) 2127-2136.
25. Confer, D.R.; Logan, B.E. (1997). Molecular weight distribution of hydrolysis products during the biodegradation of model macromolecules in suspended and biofilm cultures .2. Dextran and dextrin. *Water research*. **31**(9) 2137-2145.
26. Creuzet N., Cattaneo J., Forget P. Ait N., (1980). Cellulase et glucosidase d'une bactérie anaérobie thermophile *Clostridium thermocellum*. Coll. Cellulolyse microbienne. CNRS Marseille.
27. De Baere, L. (1999) Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the art. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 290-299, Int. Assoc. Wat. Qual.
28. De Baere L. (2000). Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art. *Water Science and Technology*, **41**(3), 283-290.
29. Dearman, B. and R. H. Bentham (2007). "Anaerobic digestion of food waste: comparing leachate exchange rates in sequential batch systems digesting food waste and biosolids." *Waste Management* **27**: 1792-1799.
30. Dehority (1973). Hemicellulose degradation by rumen bacteria. *Fed. Proc.*, **32**, 1819-1825.
31. Dinsdale R.M., Premier G.C., Hawkes F.R. and Hawkes D.L. Two-phase anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters, *Bioresource Technology* **72** (2000), pp. 159–168.
32. Eastman, J. A. and Fergusson, J. F. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during acid phase of anaerobic digestion. *J. Water Poll. Control Fed.*, **53**, 352-366.
33. Elefsiniotis (1996)
34. Fahy E., Subramaniam S., Brown H.A., Glass C.K., Merrill A.H. Jr., Murphy R.C., Raetz C.R., Russell D.W., Seyama Y., Shaw W., Shimizu T., Spener F., van Meer G., VanNieuwenhze M.S., White S.H., Witztum J.L., Dennis E.A. (2005) A comprehensive classification system for lipids, *J Lipid Res.*, vol. 46(5):839-861.

35. Flotats X., Palatsi J., Ahring B.K. and Angelidaki I. Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments, *Water Sci. Technol.* **54** (4) (2006), pp. 31–39.
36. Garcia, J.L. and Schalk, P. (1999) Biopercolat-procedure. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 2, pp. 298-301, Int. Assoc. Wat. Qual.
37. Garcia-Heras J.L., Reactor sizing, process kinetics and modelling of anaerobic digestion of complex wastes. In: J. Mata-Alvarez, Editor, *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, IWA Publishing, TJ International Ltd., Padstow, Cornwall, UK (2003), pp. 21–62.
38. Ghosh, S., Henry, M.P., Sajjad, A., Mensinger, M.C. and Arora, J.L. (1999) Pilot-scale gasification of MSW by high-rate and two-phase anaerobic digestion. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 83-90, Int. Assoc. Wat. Qual.
39. Ghosh, 1981 S. Ghosh, Kinetics of acid-phase fermentation in anaerobic digestion, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **11** (1981), pp. 301–313.
40. Gijzen H.J., Lubberding, H. Verhagen, F., Zwart, K., Vogels, G. (1987). Application of rumen microorganisms for an enhanced anaerobic degradation of solid organic waste material. *Biological Wastes*, **22**, 81-95.
41. Glenn, A.R. (1976). Production of extracellular proteins by bacteria. *Annual review of microbiology*, **30**, 41-62.
42. Goel, R; Mino, T; Satoh, H. (1988). Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions inactivated sludge sequencing batch reactor. *Water research.* **32**, 7, 2081-2088.
43. Gonzales
44. Gujer, W. and Zehnder A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology* **15**: 127-167.
45. Gunaseelan, V. N. (2007). Regression models of ultimate methane yields of fruit and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresource Technology* **98**: 1270-1277.
46. Groleau D., Forsberg C.W. (1981). Cellulolytic activity of the rumen bacterium. *Bacteroides succinogenes*. *Can. J. of Microbiol.*, **27**, 517-530.
47. Hartmann and Ahring B.K, Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction

- of municipal solid waste: an overview. *Water Sci. Technol.* **53** (8) (2006), 7–22.
48. He, R., D.-S. Shen, et al. (2005). "Biological degradation of MSW in a methanogenic reactor using treated leachate recirculation." *Process Biochemistry* 40: 3660-3666.
49. Lü Fan, He Pin-Jing, Shao Li-Ming, Lee Duu-Jong, (2008). Lactate inhibits hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste, *Bioresource Technology*, 99, 7, 2476-2482.
50. He Pin-Jing, Lü Fan, Shao Li-Ming, Pan Xiu-Jiang, Lee Duu-Jong (2006). Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste. *Biotechnology and Bioengineering*. 93, 6, 1145-1151.
51. Henze M, Harremoës P, (1983). The characteristics of anaerobic filter observed from carbon mass balance. Proc. of the European Symp. Anaerobic Waste Water treatment, 23-24-25 nov. 1983, Noordwijkerhout, Netherlands.
52. Henze M, Harremoës P, Jansen JIC, Arvin E. (1995). Wastewater treatment: Biological and chemical processes. Berlin: Springer-Verlag.
53. Henze M. (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Water research*. **25**, 1, 61-64.
54. Hills David J., Nakano Kouichi. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes. *Agricultural Wastes*, **10**, 4, 285-295.
55. Hobson P.N. (1985). A model of anaerobic bacterial degradation of solid substrates in a batch digester. *Agricultural Wastes*, **14**, 4, 255-274.
56. Hobson P. N., Shaw B. G. (1974). The bacterial population of piggery-waste anaerobic digesters. *Water Research*, **8**, 8, 507-516.
57. Hobson P. N., Shaw B. G. (1973). The anaerobic digestion of waste from an intensive pig unit. *Water Research*, **7**, 3, 437-449.
58. Hungate R.E. (1950). The anaerobic mesophilic cellulolytic bacteria. *Bact. Review*. 14, 1.
59. Jain, (1992) Modeling of hydrolysis controlled anaerobic-digestion. *Journal of chemical technology and biotechnology*, **53**, 4, 337-344.
60. Jeris JS., Mc Carty PL. (1965). The biochemistry of methane fermentation using ¹⁴C tracers. *J. of water Pollution Control Fed.*, **37**, 178-192.
61. Kalyuzhnyi, S. (2000). Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. *Water science and technology*, **41**, 3, 43-50.
62. Kübler, H. and Wild, M. (1992) The BTA-process high rate biomethanisation of biogenous solid wastes. In Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste, held

- in Venice, 14-17 April, 1992, (eds. F. Cecchi, J. Mata-Alvarez and F.G. Pohland), pp. 535-538, Int. Assoc. on Wat. Poll. Res. and Control.
63. Lai, T. E., A. Nopharatana, et al. (2001). "Cellulolytic activity in leachate during leach-bed anaerobic digestion of municipal solid waste." *Bioresource Technology* 80: 205-210.
64. Leatherwood J.M. (1973). Cellulose degradation by ruminococcus. *Fed. Proc.*, **32**, 1814-1818.
65. Lehtomaki, A., Vavilin, V.A., Rintala, J.A., 2005. Kinetic analysis of methane production from energy crops. In: Ahring, B.K., Hartmann, H. (Eds.), Proceedings of the Fourth International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, vol. 2. Copenhagen, Denmark, pp. 67-72.
66. Lettinga G. ; Hulshoff Pol L. W. ; Koster I. W. ; Wiegant W. M. ; De Zeeuw W. J. ; Rinzema A. ; Grin P. C. ; Roersma R. E. ; Hobma S. W. ; High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. Agricultural univ., dep. water pollution control. *Biotechnology & genetic engineering reviews* 1984, vol. 2, pp. 253-284 (5 p.)
67. Liebetrau, J., Kraft, E., Bidlingmaier, W. 2004. The influence of the hydrolysis rate of co-substrates on process behaviour. In: Guiot, S.G. (Ed.), Proceedings of the Tenth World Congress on Anaerobic. Canadian Association on Water Quality, Montreal, pp. 1296-1300.
68. Liu, T. and Ghosh, S. (1997) Phase separation during anaerobic fermentation of solid substrates in an innovative plug-flow reactor. In Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobic Dig., held in Sendai, May 25-29, 1997, vol. 2, pp. 17-24, Int. Assoc. Wat. Qual.
69. Lokshina L.Y. and Vavilin V.A., (1999) Kinetic analysis of the key stages of low temperature methanogenesis, *Ecol. Model.* **117**, pp. 285-303.
70. Lokshina L.Y., Vavilin V.A., Salminen E. and Rintala J., Modeling of anaerobic degradation of solid slaughterhouse waste (2003), *Appl. Biochem. Biotechnol.* **109** (1-3), pp. 15-32.
71. Madokoro, T., Ueno, M., Moro, M., Yamamoto, T. and Shibata, T. (1999) Anaerobic digestion system with micro-filtration membrane for kitchen refuse. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 2, pp. 105-108, Int. Assoc. Wat. Qual.
72. Mah R.A., Ward D.M., Baresi L., Glass TL, (1977) Biogenesis of methane. *Annu. Rev.*

- Microbiol., 31, 309.
73. Maki L.W. (1954). Experiments on the microbiology of cellulose decomposition in a municipal sewage plant. *Antonie van Leeuwenhoek*, **20**, 185.
74. Mata-Alvarez, J. (2003). Fundamentals of the anaerobic digestion process. In biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, IWA Publishing, 1-18.
75. Masse L., Masse D.I., Kennedy K.J. and Chou S.P., Neutral fat hydrolysis and long-chain fatty acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater, *Biotechnol. Bioeng.* **79** (2002), pp. 43–52.
76. Meink F., Stooff H., Kohlschütter H. Les eaux résiduaires industrielles. 2^{ème} édition. Ed. Masson.
77. Münch Elisabeth v., Keller Jürg, Lant Paul, Newell Robert. Mathematical modelling of fermenters—I. Model development and verification. *Water Research*, Volume 33, Issue 12, August 1999, Pages 2757-2768
78. Mc-Inerney MJ, Bryant MP, (1981) Basic principles of bioconversions in anaerobic digestion and methanogenesis, in biomass conversion processes for energy and fuels, S.S. Sofar and O. Zaborsky, Eds., Plenum Publishing Corp., New York
79. Moller, H. B., S. G. Sommer, et al. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy* **26**: 485-495.
80. Meadows Donella H., Meadows Dennis L., Randers Jørgen, William W. (1972), Universe Books Publication. ISBN 0-87663-165-0.
81. Moletta R. (2006). Gestion des problèmes environnementaux dans les IAA. Coll. STAA, 2ème édition). Ed. Technique et Documentation.
82. Myint M., Nirmalakhandan N., Speece R.E. (2007). Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research*, **41**, 2, 323-332.
83. Negri E.D., Mata-Alvarez J., Sans C. and Cecchi F., (1993). A Mathematical Model of Volatile Fatty Acids (VFA) Production in a Plug-Flow Reactor Treating the Organic Fraction of the Municipal Solid Waste (MSW), *Water Sci. Technol.* **27**, 201.
84. Nordberg, A., A. Jarvis, et al. (2007). "Anaerobic digestion of alfalfa silage with recirculation of process liquid." *Bioresource Technology* 98: 104-111.
85. Ng T.K, Weimer P.J, Zeikus J.G. (1977). Cellulolytic and physiological properties of *Clostridium thermocellum*. *Arc. Microbio.*, **114**, 1-7.
86. O'Rourke, J.R., 1968. Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures. Ph.D.

- Thesis, Stanford University, Stanford, CA, USA.
87. Odier E., (1980). Lignin degradation by non cellulolytic bacteria. Colloque cellulolytique microbienne. CNRS Marseille.
 88. Owen W. F., D. C. Stuckey, et al. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, **13** (6), 485-492.
 89. Palenzuela-Rollon A. (1999) Anaerobic digestion of fish wastewater with emphasis on hydrolysis of suspended solids. PhD thesis, Department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
 90. Palmowski, L. and Müller, J. (1999) Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 137-144, Int. Assoc. Wat. Qual.
 91. Pavan, P., Battistoni, P., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. (1999a) Two-phase anaerobic digestion of source-sorted OFMSW: performance and kinetic study. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 91-98, Int. Assoc. Wat. Qual.
 92. Pavlostathis, S. and E. Giraldo-Gomez (1991). Kinetics anaerobic treatment. *Water Science & Technology*, **24**, (8), 35-59.
 93. Patel, Khan, Agnew, Colvin (1980). Isolation and characterisation of an anaerobic cellulolytic microorganism, *Actetovibrio cellulolyticus*. Gen. Nov., sp. Nov. International. *J. of Systematic Bact.*, **30**(1), 179-185.
 94. Petroff. (1983). Fermentation méthanique de polysubstrat – Aspects cinétiques et microbiologiques. Thèse.
 95. Racault (1986). Contribution à l'étude du procédé de méthanisation par filtre anaérobie à flux ascendant : application au traitement des effluents d'établissement vinicoles. Thèse.
 96. Raynal J., Delgenes J.P. and Moletta R., Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process, *Bioresource Technology* **65** (1998), pp. 97–103.
 97. Ristow N.E., Sotemann S.W., Wentzel M.C., Loewental R.E. and Ekama G.A., The effects of hydrolysis retention time and feed COD concentration on the rate of hydrolysis of primary sewage sludge under methanogenic conditions, *Water Sci. Technol.* **54** (5) (2006), pp. 91–100.

98. Rozzi A. and Verstraete W., (1981). Calculation of Active Biomass and Sludge Production vs. Waste Composition in Anaerobic Contact Processes, *Trib. Cebedeau*, **34**; 421.
99. Sanders W.T.M, Geering M., Zeeman G., Lettinga G., (2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, **41**(3):17-24.
100. Sanders, W.T.M., (2001). Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates. Ph.D. Thesis, Wageningen Universiteit, Wageningen, The Netherland.
101. Sans C., Mata-Alvarez J., Cecchi F., Pavan P. and Bassetti A., Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanical-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor, *Bioresource Technology* **51** (1995), pp. 89–96.
102. Sarada, R., Joseph, R. (1993) Profile of hydrolases acting on major macromolecules of tomato processing waste during anaerobic digestion. *Enzyme and microbial technology*. **15**, 4, 339-342.
103. Shapiro S., Wolfe R.S., (1980). Methyl coenzyme M, an intermediate in methanogenic dissimilation of C1 compounds by *Methanosarcina barkeri*,. *J. of bact.*, 141(2), 728-734.
104. Shaw B.G (1971). A practical and bacteriological study of the anaerobic digestion of waste from an intensive pig unit. Thèse. Université de Aberdeen. Ecosse.
105. Shimizu T., Kudo K. and Nasu Y., Anaerobic waste activated sludge digestion – a bioconversion mechanism and kinetic model, *Biotechnol. Bioeng.* **41** (1993), pp. 1082–1091.
106. Thauer R.K. Jungermann K., Decker, K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bact. Rev.*, 41(1), 100-180.
107. Toeiren D.F., Siebert M.L. (1967). A method for the enumeration and cultivation of anaerobic acid forming bacteria present in digesting sludge. *Water Research*, 1, 397-404.
108. Toeiren D.F. (1967) Enrichment culture studies on anaerobic and facultative anaerobic bacteria found in anaerobic digesters. *Water Research*, **1**, 147-155.
109. Tong Xingang, Smith L.H., Mccarty P.L. (1990). Methane fermentation of selected lignocellulosic materials, 21, 4, 239-255.
110. Traverso P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L., Cecchi F. and Mata-Alvarez J., Acidogenic fermentation of source separated mixtures of vegetables and fruits wasted from supermarkets, *Biodegradation* **11** (2000), pp. 407–414.
111. Trinet, F., Heim, R., Amar, D., Chang, H.T., Rittmann, B.E. (1991). Study of biofilm and

- fluidization of bioparticles in three-phase liquid fluidized bed reactor. *Water Science and Technology*, 23(Kyoto), 1347-1354.
- 112.Trösch, W. and Niemann, V. (1999) Biological waste treatment using the thermophilic schwarting-Uhde process. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 2, pp. 338-341, Int. Assoc. Wat. Qual.
- 113.Uribe S. et Sampetro J., 2003. Measuring Solution Viscosity and its Effect on Enzyme Activity. *Biol. Proced. Online* 2003; 5(1): 108-115.
- 114.van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1996). Biofilm processes. in immobilised living cell systems, R.G. Willaert, G.V. Baron and L. De Backer Eds, Wiley, 255-271.
- 115.van Soest P.J. (1963). Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *J. Asso. Anal. Chem.* 46(5), 829-835.
- 116.van Soest P.J., Wine, R.H. (1967). Use of detergent in the analysis of fibrous feeds IV. Determination of plant cell wall constituents. *J. Asso. Anal. Chem.* 50(1), 50-55.
- 117.Vandevivere P., De Baere L. and Verstraete W., Types of anaerobic digester for solid wastes. In: J. Mata-Alvarez, Editor, *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, IWA Publishing, Department of Chemical Engineering, University of Barcelona, Spain (2002), pp. 111–137.
- 118.Valentini, A., G. Garuti, et al. (1997). Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter : a new approach. *Water Science and Technology* **36**(6-7): 239-246.
- 119.Vavilin, V. A., S. V. Rytov, et al. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* **56**(2-3): 229-237.
- 120.Vavilin V.A., Lokshina L.Y., Rytov S.V., Kotsyurbenko O.R., Nozhevnikova A.N. and Parshina S.N., Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures, *Water Sci. Technol.* **36** (6-7) (1997), pp. 531–538.
- 121.Vavilin V.A., and Angelidaki I., Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model, *Biotechnol. Bioeng.* **89** (1) (2005), pp. 113–122.
- 122.Veeken, A., Hamelers B., (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, 69, 3, 249-254.
- 123.Veeken A. Kalyuzhnyi S., Scharff H. Hamelers B.,(2000) Effect of pH and VFA

- Concentrations on Anaerobic Hydrolysis of Organic Solid Waste. *Journal of Environmental Engineering*, 126, 12, 1076-1081.
124. Verger, R., Rietsch, J. Desnuelle, P. (1977). Effects of colipase on hydrolysis of monomolecular films by lipase. *Journal of biological chemistry*. **252**, 12, 4319-4325.
125. Verger, R. (1980). Enzyme kinetics of lipolysis. *Methods Enzymol.* 64, 340-92.
126. Vieitez, E. R. and S. Ghosh (1999). "Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation." *Biomass and Bioenergy* 16: 299-309.
127. Vogels GD, Keltjens JT, Hutten TJ, (1982) Coenzymes of methanogenic bacteria. *Zbl Bakt. Hyg., I. abt. Orig.* C3, 258-264.
128. Wang, J. Y., H. Zhang, et al. (2005). "A hybrid anaerobic solid-liquid system for food waste digestion." *Water Science and Technology* 51(1-2): 223-228.
129. Wang, J. Y., H. Zhang, et al. (2005). "Comparison of lab-scale and pilot-scale hybrid anaerobic solid-liquid systems operated in batch and semi-continuous modes." *Process Biochemistry* 40: 3580-3586.
130. Wackernagel M. (2005). *Notre empreinte écologique. Essai (broché)*.
131. Weiland, P., 1992. One and two step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues. In: Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., Pohland, F. (Eds.), 1992 International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, April 14–17, 1992. Venice, pp. 193–199.
132. Wellinger, A., Widmer, C. and Schalk, P. (1999) Percolation - a new process to treat MSW. In II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste, held in Barcelona, June 15-17, 1999 (eds. J. Mata-Alvarez, A. Tilche and F. Cecchi), vol. 1, pp. 315-322, Int. Assoc. Wat. Qual.
133. Williams A.G, Withers S.E. (1981). Hemicellulose-degrading enzymes synthesised by rumen bacteria. *J. of Appl. Bact.*, 51, 375-385.
134. Yu H. Q., Fang H.P. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, Volume 37, Issue 1, January 2003, Pages 55-66.
135. Zehnder A.J.B., Ingvorsen K. and Marti T. (1982). Microbiology of methane bacteria. In: D.E. Hughes, D.A. Stafford, B.I. Wheatley, W. Baader, G. Lettinga, E.J. Nyns, W. Verstraete and R.L. Wentworth, Editors, *Anaerobic Digestion 1981*, Elsevier, Amsterdam (1982), pp. 45–68.
136. Zeikus, J.G. (1980). Chemical and fuel production by anaerobic-bacteria. *Annual review*

of microbiology. 34, 423-464.

137. Zeikus, J.G. (1982). Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. In: D.E. Hughes, D.A. Stafford, B.I. Wheatley, W. Baader, G. Lettinga, E.J. Nyns, W. Verstraete and R.L. Wentworth, Editors, *Anaerobic Digestion 1981*, Elsevier, Amsterdam (1982), pp. 23–35.

Conférences

Unesco, 1971. Programme “Man and biosphere” de l’Unesco:

http://www.unesco.org/mab/mabProg_fr.shtml

Nations Unies, 1972

<http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=97>

Nations Unies, 1992

<http://www.un.org/french/events/rio92/>

Protocole de kyoto, 1997

<http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/changement-climatique/index.shtml>

Nations unies, 1987

http://fr.wikisource.org/wiki/Rapport_Brundtland

Loi

Loi n° 75-633 du 15 juillet 1975. Article 1

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000006068529&dateTexte=20080824>

LOI n° 92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement.

<http://admi.net/jo/ENVX9200049L.html>

Site Internet

Production d'énergie en France

<http://www.industrie.gouv.fr/energie/politiqu/politique-energetique.htm>

AND international, 2002, Le marché de la *méthanisation* en France – hypothèses d'évolution à 5 et 10 ans.

http://www.solagro.org/site/im_user/136etude_marche_and.pdf

Journal Officiel de la République Française du 26 juillet 2006. Arrêté du 10 juillet 2006 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz.

<http://www.industrie.gouv.fr/energie/electric/pdf/tarif-achat-biogaz.pdf>

Site Internet de l'entreprise Naskeo Environnement

<http://www.naskeo.com>

Rapport Juniper

http://www.juniper.co.uk/services/Our_services/mbt_report.html

Bekon

<http://www.bekon-energy.de/france/produits.htm>

Paroi cellulaire

<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/architecture.htm>

RESUME

Cette thèse porte sur le développement d'éléments de dimensionnements d'une technologie de méthanisation baptisée ErgeniumTM en se focalisant notamment sur la description, la caractérisation et l'hydrolyse de la matière organique solide complexe. La mise au point d'une méthode de caractérisation basée sur le fractionnement d'un substrat organique à l'eau a permis de déterminer deux fractions, une soluble et une autre non soluble à l'eau. La biodégradabilité et la vitesse de méthanisation de ces deux fractions sont apparues significativement différentes. A partir de la fraction non soluble à l'eau du substrat organique, une méthode de mesure de la vitesse d'hydrolyse a été mise au point permettant de connaître la valeur de la vitesse d'hydrolyse, de modéliser celle-ci et enfin de tester l'influence de différents paramètres (concentration en inoculum, pH, acide gras volatil, viscosité) sur cette vitesse hydrolyse. Finalement, à partir de cette caractérisation de la matière organique en deux fractions, des valeurs de biodégradabilité de ces mêmes fractions, de la vitesse d'hydrolyse et des fonctionnalités induites par la technologie ErgeniumTM, un modèle a été mis au point pour déterminer l'influence de différents paramètres (charge organique appliquée, taux de recyclage des déchets, taux de recyclage des liquides) sur différentes concentrations et critères de dimensionnement. Ce travail servira de base pour l'implantation et le dimensionnement d'un pilote industriel ErgeniumTM où les différents paramètres de recyclage et les mesures de concentrations et de performances pourront être comparés aux résultats théoriques issus du modèle.

TITLE : Hydrolysis study in the anaerobic digestion and element design for the development of the technology ErgeniumTM.

This work deals with the development of elements design for a new technology of anaerobic digestion, ErgeniumTM, in particular by the description, the characterization and the hydrolysis of solid organic matter. The development of a method of characterization based on separation of organic substrate in the water has determined two different fractions, one soluble and the other insoluble in water. Biodegradability and the duration of anaerobic digestion for the two fractions appeared significantly different. With non water-soluble of organic substrate, a method for measuring the speed of hydrolysis has been developed to know the value hydrolysis rate, test the influence of various parameters (inoculum concentration, pH, volatil fatty acids, viscosity) on the hydrolysis rate. Finally, from this characterization of organic matter in two fractions, the values of degradability of these fractions, the rate of hydrolysis and the configuration of the technology ErgeniumTM, a model was developed to determine the influence of various parameters (organic loading rate, rate of recycling of waste and liquids) in different concentrations and design criteria. This work will form the basis for the design and implementation of a pilot industrial ErgeniumTM where recycling parameters and measures of concentration and performance will be compared with theoretical results from the model.

DISCIPLINE

Génie des procédés

MOTS-CLES

Digestion Anaérobie, Méthanisation, Caractérisation, Solubilité à l'eau, Biodégradabilité, DCO déchets solides, Hydrolyse, Modèle, ErgeniumTM.

Thèse préparée au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRA Narbonne.

Soutenance : 1^{er} septembre 2009, Montpellier.